Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 48 (1975)

Heft: 5-6

Artikel: Optische Eigenschaften und Elektronische Struktur von Alkali-Hyperoxid-Kristallen

Autor: Bösch, M. / Känzig, W.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-114697

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 03.10.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Optische Eigenschaften und Elektronische Struktur von Alkali–Hyperoxid–Kristallen

von **M. Bösch**[1]) und **W. Känzig**

Laboratorium für Festkörperphysik der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich
(Hönggerberg, CH-8049 Zürich)

(7. VIII. 75)

Abstract. The optical properties of alkali-hyperoxides have been investigated in the energy range from 0.004 to 11 eV and in the temperature range from 5 K to 300 K using single crystals grown in liquid ammonia.

The Raman- and far infrared spectra of NaO_2 can be understood on the basis of large anharmonicity and the rigid ion model. For the Marcasite phase of NaO_2 the phonon dispersion has been determined for the Σ- and Λ-direction in the first Brillouin zone.

An investigation of the refractive indices permitted the determination of the polarizability tensor of the O_2^- molecule-ion.

The reflection spectrum of NaO_2 from visible to vacuum ultraviolet was measured using as-grown crystal faces and surfaces produced by cleavage in high vacuum. A simple electronic energy level scheme is proposed for the interpretation of the results.

1. Einleitung

Die Alkalihyperoxide, NaO_2, KO_2, RbO_2 und CsO_2 sind von verschiedenen Standpunkten aus interessant:

1. Es sind einfache Ionenkristalle, bei denen das magnetische Molekül-ion O_2^- [1–3] die Rolle des Anions spielt.
2. Sie erleiden Phasenumwandlungen, bei denen sich die Orientierungsordnung und zum Teil auch die Spin-Ordnung der O_2^--Molekül-Ionen ändert.
3. Sie sind ein Beispiel für magnetische Ordnungserscheinungen in einem *p*-Elektronen-System.

Die magnetischen und kalorischen Eigenschaften sind in einer früheren Publikation ausführlich beschrieben worden [4], und auf die interessanten Strukturprobleme wird in einer folgenden Arbeit eingegangen. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit den *optischen Eigenschaften* der Alkalihyperoxide im Hinblick auf die Gitter- und Molekülschwingungen und die elektronischen Anregungszustände.

Raman- und Infrarotspektren von NaO_2 zeigen, dass zwischen den Reststrahlbanden der Alkalihyperoxide und denjenigen der Alkalihologenide wesentliche Unterschiede bestehen, deren Ursprung in der anharmonischen Kopplung der

---

[1]) Jetzige Adresse: Cornell University, Laboratory of Atomic and Solid State Physics, Clark Hall, Ithaca, N.Y. 14853/USA.

Librationsschwingungen des O_2^--Moleküls mit den Translationsschwingungen des Gitters zu suchen ist.

Die *elektronischen Spektren* der Alkalihyperoxide sind geprägt durch Interbandübergänge einerseits und intramolekulare Uebergänge des O_2^--Molekül-Ions anderseits. Die Konfiguration des Grundzustandes von O_2^- ist KK $2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^3$; $(^2\Pi_g)$ [5]. Bei der Interpretation der Spektren spielen die Anregungszustände der aus $2p$-Atomfunktionen aufgebauten Molekülorbitale eine wesentliche Rolle, nämlich die Zustände mit den Konfigurationen:

$$3\sigma_g^1 1\pi_u^4 1\pi_g^4 \rightarrow {}^2\Sigma_g^+,$$

$$3\sigma_g^2 1\pi_u^3 1\pi_g^4 \rightarrow {}^2\Pi_u,$$

$$3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2 3\sigma_u^1 \rightarrow {}^4\Sigma_u^-,\ {}^2\Delta_u,\ {}^2\Sigma_u^+,\ {}^2\Sigma_u^-.$$

Potentialkurven wurden schon 1943 von Bates und Massey [6] berechnet. Für den Grundzustand geben diese Autoren den Gleichgewichtskernabstand von 1,34 Å an, was in guter Uebereinstimmung ist mit der Röntgenanalyse von NaO_2 (1,33 Å). Die angeregten Zustände $^4\Sigma_u^-$ $^2\Delta_u$ und $^2\Pi_u$ liegen 2 eV, 3,2 eV und 5,2 eV über dem Grundzustand $^2\Pi_g$. Neuere Berechnungen der Anregungsenergien [7] sind nur für Kernabstände durchgeführt, die wesentlich grösser sind als 1,33 Å. Zur Interpretation der elektronischen Spektren der Hyperoxide kann man indessen die spektroskopischen Daten des gut untersuchten O_2^--Zentrums in Alkalihalogeniden herbeiziehen [1–3]. Trotzdem müssen einige Lücken durch gewisse Annahmen überbrückt werden.

2. Kristallzucht der Hyperoxide

2.1. Synthese (Aufoxidation) der Alkalimetall-Hyperoxide

Die Elemente aus der Gruppe IA können Oxide mit grossem Sauerstoffüberschuss bilden wie z.B. Hyperoxide und Ozonide. Die Verbindungen AO_2, AO_3 sind für den Magnetismus von besonderem Interesse, da der Sauerstoff als paramagnetisches Ion O_2^- und O_3^- vorliegt.

Die Existenz des O_2^--Molekülions wurde 1933 von Neumann [8] auf Anregung von Pauling [9] durch Messung der magnetischen Suszeptibilität am KO_2 gefunden. Erst die Röntgenstrukturanalyse [10] an Kaliumsuperoxid (hyperoxid) ergab den Beweis für die von Pauling vorgeschlagene Dreielektronen-Bindung des Hyperoxidions in einem $^2\Pi$-Zustand. Neben den Alkalimetallhyperoxiden existieren sicher Erdalkalihyperoxide und das Tetramethylammoniumhyperoxid $[(CH_3)_4N]O_2$. Die Chemie der Hyperoxide und Ozonide ist in den Arbeiten von Vannerberg [11] und Vol'nov [12] ausführlich beschrieben.

Die Synthese der Hyperoxide erfolgt hauptsächlich durch Verbrennen der Alkalimetalle in reinem Sauerstoff oder durch Oxidation einer Metall-Ammoniak-Lösung. Kristallines Li-Hyperoxid ist bis heute nicht dargestellt worden, und NaO_2 unterscheidet sich in der Herstellung von den K-, Rb- und Cs-Hyperoxiden. Wird Natrium nach den genannten Methoden oxidiert, resultiert ein Peroxid-Hyperoxid-Gemisch. Die Oxidation des Metalls in flüssigem Ammoniak liefert eine Substanz mit der Bruttoformel $NaO_{1,67}$ [13]. NaO_2 wird erhalten bei der weiteren Oxidation des Verbrennungsproduktes unter hohem Druck und Temperatur entsprechend $Na_2O_2 + O_2 \xrightarrow{T,P} 2NaO_2$. Kleinberg et al. [14] erreichten durch langsame Oxidation

(100 h) bei 450°C und 280 atm eine Ausbeute von 92% NaO_2. Läuft der Oxidationsprozess schnell ab (6h), kann fast hundertprozentiges NaO_2 bei 400°C und 122 atm [15] erhalten werden.

Weniger aufwendig ist die Herstellung von K-, Rb-, CsO_2. Die Verbrennung von K, Rb, Cs mit Sauerstoff bei 300–400°C geschieht äusserst schnell, kann aber durch Verdünnung des Sauerstoffes mit einem Edelgas velangsamt werden. Die so erhaltenen Hyperoxide sind satt gelb und haben glasiges Aussehen. Diese Produkte enthalten 95–98 gew.% AO_2 falls ein beständiges Tiegelmaterial (Degussit SP23) verwendet wird. Ob aber das nach dieser Methode hergestellte KO_2 einen 99,2% Hyperoxid-Gehalt ergibt, wie in [16] angegeben, muss bezweifelt werden. Zur Darstellung der K-, Rb- und CsO_2 eignet sich am besten die Oxidation von Lösungen der betreffenden Alkalimetalle im flüssigen Ammoniak bei −33 bis −50°C. Schnelles Durchleiten von Sauerstoff durch eine tiefblaue Alkali-Ammoniak-Lösung führt meistens über ein hellgefärbtes Zwischenprodukt auf das gelbe Endprodukt. Der Gehalt an Hyperoxid wird hauptsächlich durch die Reinheit des Ammoniaks und die Dauer des Aufoxidationsprozesses bestimmt. Der durchschnittliche Gehalt der Reaktionsprodukte an Hyperoxiden liegt für KO_2 bei 95 gew.% und für RbO_2 und CsO_2 bei 98 gew.% [11, 12].

2.2. Einkristallzucht

2.2.1. Das NaO_2*-System*

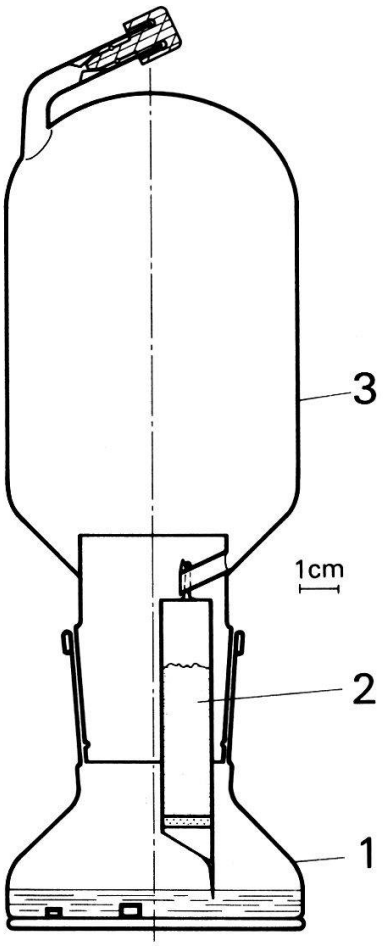
Das Züchten von Einkristallen der Alkalihyperoxide ist recht schwierig. Thermische Zuchtverfahren führen zur Zersetzung und die Zucht aus der Lösung ist erschwert, da kein gut geeignetes Lösungsmittel bekannt ist. NaO_2 löst sich in flüssigem Ammoniak zu 60 mg/l, wobei keine Temperaturabhängigkeit von −33°C bis −50°C [16] gefunden wurde.

Carter und Templeton [17] konnten durch langsames Verdampfen einer NaO_2-Ammoniak-Lösung kleine NaO_2-Einkristalle bis 0,3 mm Kantenlänge erhalten. Offensichtlich kann bei einer so geringen Löslichkeit von NaO_2 im Ammoniak nur ein kontinuiertliches Verfahren zu grösseren Kristallen führen. Wir haben ein Anreicherungsverfahren über die Lösungsmitteldampfphase entwickelt, womit homogene Einkristalle von einigen mm Kantenlänge innerhalb einiger Wochen gezüchtet werden konnten.

Figur 1 zeigt ein typisches dreiteiliges Kristallzuchgefäss. In das in einem Butanolbad stehende Gefäss wird getrockneter Ammoniak einkondensiert. Bei einer Temperatur von −32,5°C (Dampfdruck ca. 1,1 bar) wird thermostatisiert und eine Temperaturdifferenz zwischen Unter- und Oberteil des Gefässes erzeugt. Vom Kondensor fliesst Ammoniak über das Hyperoxidpulver und löst etwas NaO_2. Diese Lösung reichert das Ammoniakbad kontinuierlich an bis spontanes Keimwachstum eintritt. NaO_2-Kristalle können nur bei Temperaturen über −35°C erhalten werden. Unterhalb −35°C lagert sich Kristallammoniak ein, wobei zentimetergrosse Kristalle der Zusammensetzung $NaO_2 \cdot 2NH_3$ gebildet werden. Diese haben Schichtstruktur und sind in Schichtrichtung leicht spaltbar.

2.2.2. Einkristallzucht von K-, Rb- *und* CsO_2

Die Löslichkeit von K-, Rb- und CsO_2 in flüssigem Ammoniak ist mindestens eine Grössenordnung kleiner als diejenige von NaO_2. Die Kristallzucht ist nur



Figur 1
Dreiteiliges Kristallzuchtgefäss: 1 Anreicherungs- und Kristallisier-Gefäss, 2 NH_3-Kondensor, 3 Alkalihyperoxid-Vorratsbehälter.

möglich, weil diese Verbindungen sehr stabil im Ammoniak sind. Infolge der überaus geringen Wachstumsgeschwindigkeit ist die Bildung von Amiden [19] als Konkurrenzreaktion denkbar. Um dies abzuklären, haben wir das Kristallzuchtverfahren auf die Alkalimetallamide ANH_2 angewendet und Einkristalle mit Kantenlängen von einigen mm erhalten.

Bei stabilen Zuchtbedingungen bildeten sich in ca. 3 Monaten K-, Rb- und CsO_2-Einkristalle bis 0,8 mm Kantenlänge. Es wird später gezeigt, dass grössere Kristalle wachsen, falls ein geeigneter Lösungspartner vorhanden ist. Bei der Handhabung dieser Kristalle fällt auf, dass sie im Vergleich zu NaO_2 viel empfindlicher sind gegen Spuren von Wasserdampf und CO_2.

2.2.3. Tetramethylammonium-Hyperoxid ($TMAO_2$)

Die Synthese von Tetramethylammoniumhyperoxid [20] wird über eine Festkörperreaktion

$$[(CH_3)_4N]OH \cdot 5H_2O + 11KO_2 \rightarrow [(CH_3)_4N]O_2 + 11KOH + 7{,}5O_2$$

erreicht. $TMAO_2$ hat in Ammoniak bei $-35°C$ eine Löslichkeit von 70 g/l, lässt sich also leicht mit flüssigem Ammoniak extrahieren. Trotz der hohen Löslichkeit von

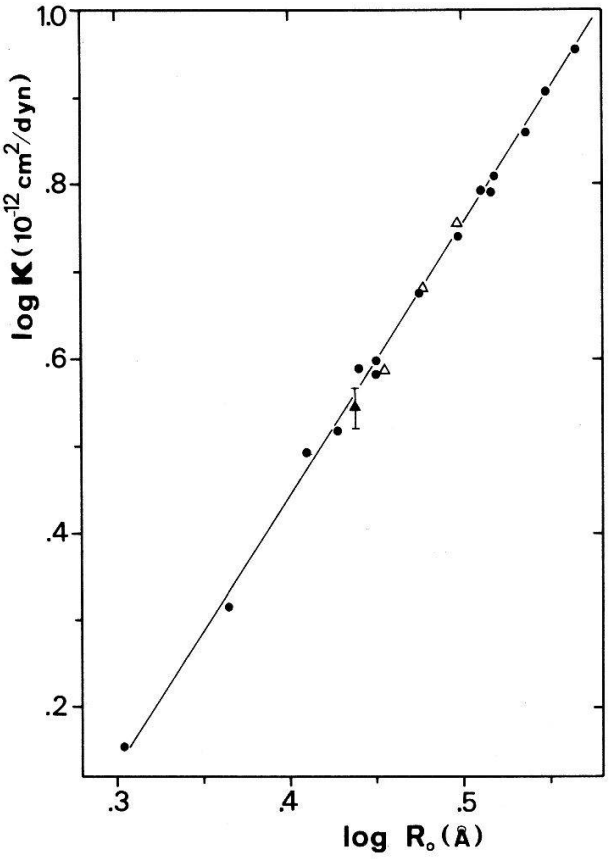
$TMAO_2$ ist es nicht gelungen Einkristalle zu züchten. Wir haben aber gefunden, dass KO_2 mit $TMAO_2$ als Lösungspartner viel schneller auskristallisiert. KO_2-Plättchen von $4 \times 3 \times 0{,}1$ mm³ Grösse konnten mit viel geringerem Zeitaufwand gezüchtet werden.

2.3. Thermodynamische Daten der Alkalihyperoxide

2.3.1. Messung der Kompressibilität

Die isotherme Kompressibilität wurde mit Hilfe eines Röntgendiffraktometers bestimmt [21]. Ausgemessen wurde die Verschiebung der Flanke der (100)-Reflexion als Funktion des hydrostatischen Druckes. Diese niedrig indizierte Interferenz musste wegen des günstigen Verhältnisses Signal/Rauschen gewählt werden. Reiner, wasserfreier Aceton diente als Druckflüssigkeit und erlaubte das Anlegen eines hydrostatischen Druckes bis 2 kbar.

Die Kompressibilität von NaO_2 bei Zimmertemperatur (ungeordnete Pyritstruktur) beträgt $\kappa = 3{,}5 \cdot 10^{-12}$ cm²/dyn $\pm$ 6%. Empirisch gilt [22] für die Kompressibilität der Alkalihalogenide κ prop $R_0{}^n$, wobei R_0 = Abstand nächster Ionen und $n \approx 3$. In Figur 2 ist ersichtlich, dass NaO_2 gut in die Reihe der Alkalihalogenide passt. Für die 2.Gruppe der Hyperoxide wurde in Figur 2 die von andern Autoren berechnete Kompressibilität [24] gegen den Abstand von nächsten Nachbarionen aufgetragen.



Figur 2
Kompressibilität in Abhängigkeit vom Abstand nächster Nachbarionen. ●: Alkalihalogenide, ▲: Natriumhyperoxid, △: K-, Rb- und CsO_2.

2.3.2. Gitterenergie der Hyperoxide

Unter der Annahme einer rein ionogenen Bindung kann man die Gitterenergie U für: $A^+(g) + O_2^-(g) \rightarrow MO_2$(Kristall), nach der Born-Mayer-Methode [23] mit Hilfe der Kompressibilitätsdaten berechnen, (N: Anzahl Ionenpaare)

$$\frac{U}{N} = -\frac{\alpha q^2}{R_0}\left(1 - \frac{1}{(18R_0/\alpha q^2\kappa) + 2}\right).$$

Die Ionenladung wurde mit q bezeichnet und α steht für die Madelungkonstante. Für NaO_2 erhält man 8,2 eV. Der Repulsionsparameter ergibt sich daraus, als $\rho = 0{,}3$ Å, ein Wert, wie er für Alkalihalogenide üblich ist. Van der Waals- und Multipolwechselwirkungen, sowie die Dispersionsenergie (London) wurden vernachlässigt, da die Beiträge klein sind und verschiedenes Vorzeichen haben. Die Hauptunsicherheit liegt in der Kompressibilitätsbestimmung.

K-, Rb- und CsO_2 sind bei Zimmertemperatur tetragonal, die Anisotropie muss in der Gitterenergie berücksichtigt werden und führt zu komplizierten Gitterpotentialen [24].

Die Werte für die berechneten Gitterenergien lassen sich experimentell nur indirekt über den thermochemischen Born-Haber-Kreisprozess kontrollieren. Die Bildungsentalpien für die Hyperoxide sind bekannt und von mehreren Autoren gemessen [24]. Für die Elektronen-Affinität des O_2^--Moleküls werden Werte von 0,15–1,3 eV angegeben, neuere Photodetachment-Messungen [25] liefern 0,440 ± 0,008 eV, und aus thermochemischen Daten [24] ergibt sich 0,65 ± 0,22 eV. Es ist nicht gesichert, ob die Photodetachment-Resultate mit den thermochemischen Daten konsistent sein müssen. Aus diesem Grund wird der Wert von 0,65 eV für die Elektronen-Affinität zur Bestimmung der Gitterenergie aus dem thermochemischen Kreisprozess benutzt. Die Gitterenergien sind für die Alkalihyperoxide in Tabelle I zusammengefasst.

Tabelle I
Gemessene und berechnete Kompressibilität κ, Bildungsenthalpie ΔH_f und Gitterenergie der Alkalihyperoxide.
Thermodynamische Daten der Hyperoxide

	NaO_2	KO_2	RbO_2	CsO_2
κ_{exp} in 10^{-12} cm²/dyn	3,50			
κ_{th} in 10^{-12} cm²/dyn		3,86	4,80	5,70
ΔH_f kcal/Mol	−62,1	−67,9	−68,0	−69,2
$-U_{tot}/N$ exp eV	8,33	7,58	7,37	7,06
$-U_{tot}/N$ ber eV	8,2	7,68	7,32	7,04

3. Optische Eigenschaften im sichtbaren Spektralbereich

3.1. Brechungsindex und Doppelbrechung der Alkalihyperoxide

Das O_2^--Molekülion ist optisch stark anisotrop und es ist zu erwarten, dass die Alkalihyperoxide bei geeigneter geordneter Orientierung der Molekülachsen eine grosse optische Anisotropie zeigen können. Die Methoden zur Messung des

Brechungsindexes sind durch die extrem schwierige Handhabung der Hyperoxide sehr eingeschränkt. Mit einem Zweistrahl-Interferenz-Mikroskop war die Messung der Brechungsindizes aller Alkalihyperoxide zugänglich. Durch Immersion der Kristalle in zwei verschiedene Flüssigkeiten und Ausmessen des Gangunterschiedes zwischen dem Strahl durch den Kristall und dem Strahl durch das Immersionsmedium gelang die Bestimmung von Brechungsindizes und Dicke der Kristalle. Der Gangunterschied zwischen den aufeinander senkrecht polarisierten Strahlen wurde mit einem Ehringhauskompensator gemessen. Zur Kontrolle wurde die Dicke der Kristalle, die von 100 bis 200 μm varierte, mit einem Mikrometer nachgemessen. Als Immersionsflüssigkeiten dienten verschiedene Alkane, die mit einem geeigneten Molekularsieb getrocknet wurden.

Die Doppelbrechung $\Delta n = n_e - n_o$ von K-, Rb- und CsO_2 liess sich zusätslich direkt mit einem Wild M21-Polarisationsmikroskop in Subtraktionsstellung messen.

Zur Beschreibung der Dispersion des Brechungsindexes im Wellenlängenbereich von 0,45–0,7 μm genügt ein Einoszillatormodell:

$$n^2 = n_\infty^2 + \frac{B}{\lambda^2 - \lambda_0^2}\,. \tag{3.1}$$

Die Formel beschreibt nur den langwelligen Teil des Spektrums, wobei die Parameter, vor allem λ_0, nur beschränkt physikalische Aussagekraft haben. Die Brechungsindexdaten und die Einoszillatorparameter sind in Tabelle II zusammengefasst.

K-, Rb- und CsO_2 (mittlere Struktur bei Zimmertemperatur I4/mmm) sind positiv einachsig doppelbrechend, d.h. der ausserordentliche Brechungsindex wird in der c-Richtung (die parallel ist zur Achse des O_2^--Moleküls) gemessen. Aus den Daten der Tabelle II ist weiter ersichtlich, dass Dispersion der Doppelbrechung auftritt, bedingt durch die im Abschnitt 1. erklärten intramolekularen Anregungen des O_2^--Moleküls.

Tabelle II

Brechungsindex und Doppelbrechung von Na-, K-, Rb- und CsO_2, n_D gemessene Daten für $\lambda_D = 5893$ Å λ_0, B, n_∞: Parameter für das Ein-Oszillator-Modell. Δn gemessene und $\Delta n = n_e - n_o$ berechnete Doppelbrechung.

Brechungsindex und Doppelbrechung der Alkalihyperoxide

$n^2 = n_\infty^2 + B/(\lambda^2 - \lambda_0^2)$		n_D	λ_0 [μ]	B	n_∞
NaO_2	n	1,470	0,41	0,0025	1,465
KO_2	n_o	1,412	0,35	0,0042	1,405
	Δn	0,174			0,17
	n_e	1,583	0,39	0,0051	1,575
RbO_2	n_o	1,428	0,34	0,0034	1,423
	Δn	0,153			0,145
	n_e	1,575	0,39	0,0052	1,568
CsO_2	n_o	1,493	0,28	0,0082	1,483
	Δn	0,079			0,08
	n_e	1,570	0,39	0,0053	1,563

3.2. Polarisierbarkeit des O_2^--Molekülions

Die Kenntnis der Elektronenpolarisierbarkeit des O_2^--Moleküls ist eine Voraussetzung zu einem quantitativen Verständnis der Gitterdynamik und der Energiebänder.

Ausgehend von den gemessenen Brechungsdaten kann man mit Hilfe der Punktdipolapproximation den elektronischen Polarisierbarkeitstensor des O_2^--Molekülions [26] berechnen. KO_2, RbO_2 und CsO_2 sind bei Zimmertemperatur tetragonal. Die Lorentz-korrekturen ergeben sich aus den bekannten mittleren Strukturen. Man erhält für diese drei Hyperoxide denselben O_2^--Polarisierbarkeitstensor, nämlich

$$\alpha_{O_2^-} = \begin{pmatrix} 1{,}84 & 0 & 0 \\ 0 & 1{,}84 & 0 \\ 0 & 0 & 3{,}73 \end{pmatrix} \text{Å}^3.$$

Die strukturellen Unterschiede zwischen den einzelnen Alkalihyperoxiden haben offenbar keine deutliche Auswirkung auf die Polarisierbarkeit des O_2^--Moleküls. Der Tensor ist eine Eigenschaft des Moleküls.

3.3 Absorptionsspektrum für intramolekulare Uebergänge

Bei den meisten ionogenen Substanzen nimmt die Absorptionskonstante α für elektronische Uebergänge derart hohe Werte an (10^6 cm), dass nur noch extrem dünne Materialschichten durchstrahlt werden können. Die Probleme bei der Auswertung von Durchlässigkeitsmessungen wurden von Kessler [27] ausführlich beschrieben. Dünne stöchiometrische Schichten von Alkalihyperoxiden sind bis dahin nicht hergestellt worden. Einkristalle von NaO_2 und KO_2 sind nicht bearbeitbar und gestatten deshalb die Messung von α nur in einem kleinem Bereich. Nach Tabelle II sind die Brechungsindizes der Hyperoxide sehr niedrig: Man erwartet demnach eine grosse Energielücke (wie z.B. für die Alkalihalogenide). Trotzdem weisen die Hyperoxide eine charakteristische gelbe Farbe auf, absorbieren somit bereits blaues Licht.

Die gemessene Temperaturabhängigkeit der Absorptionskoeffizienten von NaO_2- und KO_2-Einkristallen in der Nähe der Absorptionskante kann durch die Urbach-Regel[2]) beschrieben werden:

$$\alpha(h\nu, T) = \alpha_0 \exp[\sigma(h\nu - h\nu_0)/k_B T], \tag{3.2}$$

$$\sigma = \sigma_0(T/T^*). \tag{3.3}$$

T^* bedeutet eine effektive Temperatur, die für ionogene Substanzen gegeben ist durch [29]

$$\frac{1}{T^*} = \frac{2k_B}{\hbar\Omega} \tanh \frac{\hbar\Omega}{2k_B T}, \tag{3.4}$$

$\hbar\Omega$ entspricht der Energie eines longitudinal optischen Phonons. Falls $kT \ll \hbar\Omega$ wird σ prop T, und damit wird die Absorptionskonstante temperaturunabhängig.

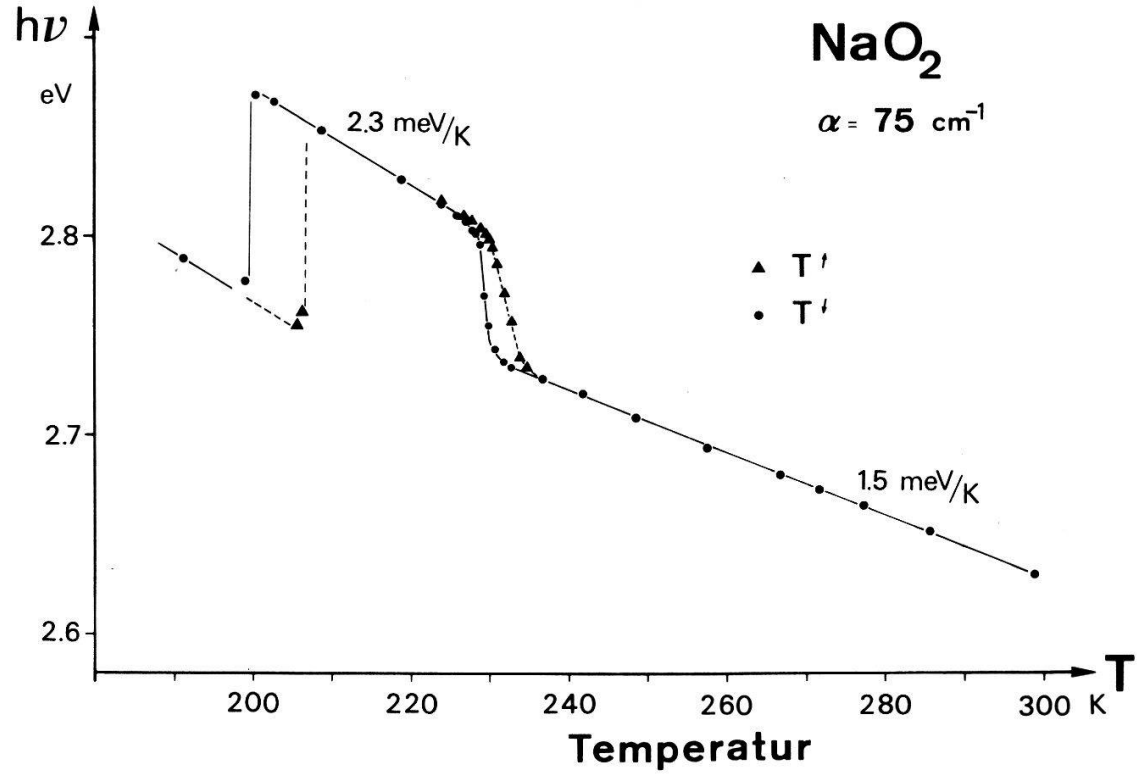
Für NaO_2 erwartet man für $T \ll 350$ K (die Frequenz Ω kann den Infrarotspektren entnommen werden) eine temperaturunabhängige Absorptionskante. Ob NaO_2 bei *tiefen* Temperaturen ein Verhalten entsprechend (3.4) zeigt, ist nicht nachweisbar, da die Phasenumwandlung bei 200 K mit einer feinen Verzwillingung verbunden ist, was eine genau Absorptionsmessung verunmöglicht.

Es ist eine Eigenart der Hyperoxide, dass sie eine Reihe von Phasenumwandlungen durchlaufen, die mit der Orientierung und Bewegung der O_2^--Moleküle im

---

[2]) Eine theoretische Fundierung dieser Formeln ist in neueren Arbeiten [28] versucht worden.

Zusammenhang stehen. Die Temperaturabhängigkeit der Absorptionskante ist deshalb nicht monoton. Die Darstellung $\alpha(h\nu, T)$ mit T als Scharparameter ist ungeeignet zur Sichtbarmachung der Phasenumwandlungen [30]. In Figur 3 ist deshalb die Temperaturabhängigkeit von NaO_2 für konstanten Absorptionskoeffizienten $\alpha = 75\ cm^{-1}$ aufgetragen. (Dieser Wert entspricht bei den zur Verfügung stehenden Kristallen der grössten Messgenauigkeit.) Bei 230 K findet die Umwandlung von der geordneten in die ungeordnete Pyrit-Struktur statt. Die Absorptionskante wird dabei



Figur 3
Temperaturabhängigkeit der Absorptionskante von NaO_2 für konstanten Absorptionskoeffizient $\alpha = 75\ cm^{-1}$.

mit sinkender Temperatur um 63 meV zu höherer Energie verschoben. In der ungeordneten Pyritstruktur beträgt die Verschiebung der Absorptionskante (bei $\alpha = 75\ cm^{-1}$) $-1{,}5$ meV/K und in der geordneten Pyritstruktur $-2{,}3$ meV/K. Diese Werte dürften zu hoch liegen, da bei viel grösserer Absorptionskonstante die Steigung der Urbachkante etwas ändert. Beim Uebergang von Pyrit- zur Markasitphase bei 200 K verschiebt sich die Absorptionskante zu kleinerer Photonenergie. Infolge der Verzwillingung, die der Kristall bei dieser Phasenumwandlung erleidet, tritt Streuung auf, was die Messgenauigkeit reduziert. Die Analyse der Kantenform vor und nach der Umwandlung zeigt nur eine schwache Wellenlängenabhängigkeit des Streulichtes; vor allem kann keine ω^4 – Abhängigkeit nachgewiesen werden.

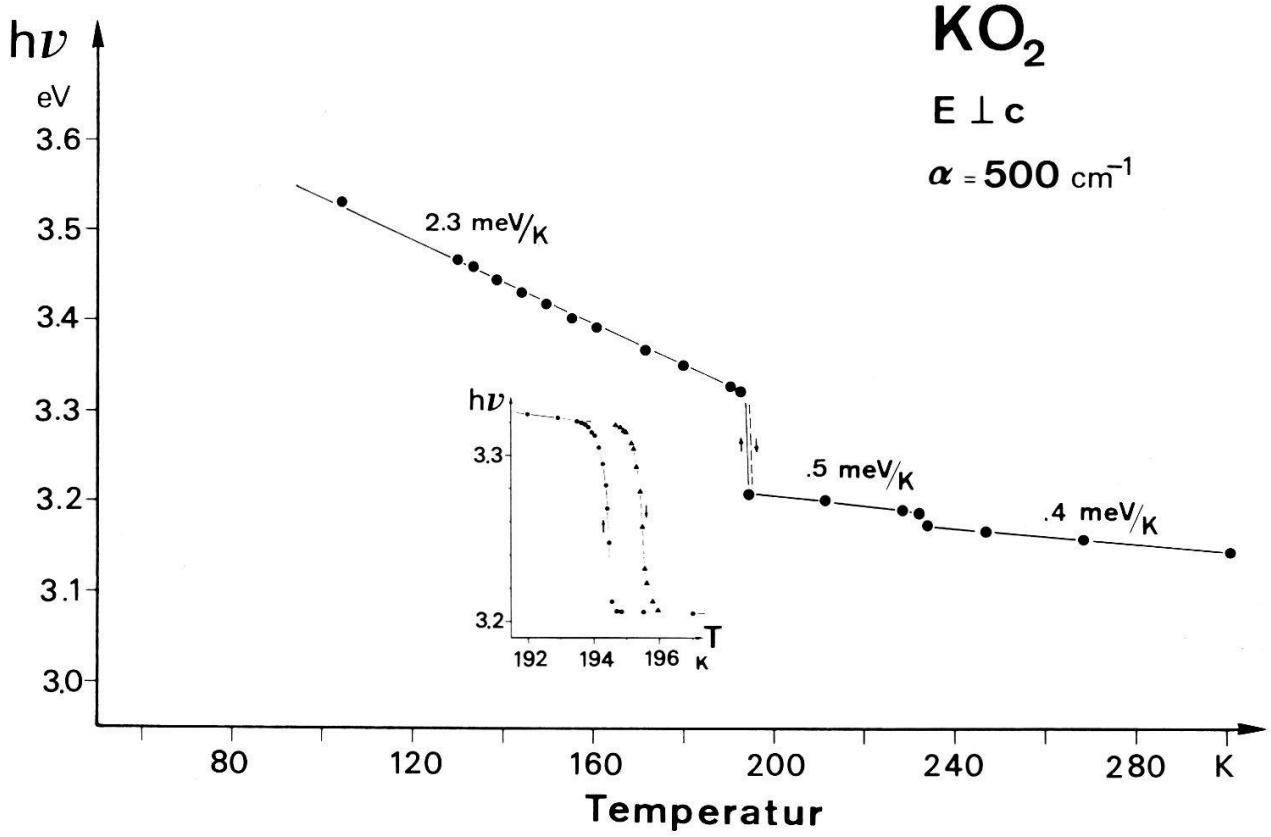
Der Phasenübergang von der kubischen Pyritstruktur in die orthorhombische Markasitstruktur bewirkt eine drastische Aenderung des Kristallfeldes. Der Grundzustand $^2\Pi_g$ des Moleküls wird aufspalten, weil die x- und y-Achsen nicht mehr gleichwertig sind. Zur Diskussion dieses Effektes kann man sich am gut untersuchten O_1^--Zentrum in Alkalihalogeniden orientieren [2]. Der Kristallfeldparameter, welcher

der Aufspaltung $^2\Gamma_2^+ - {}^2\Gamma_4^+$ entspricht, ist bei den Alkalihalogeniden von der Grössenordnung 100 meV. In der Markasitstruktur wird eine starke orthorhombische Verzerrung beobachtet. Der Grundzustand $^2\Pi_g$ des O_2^--Moleküls ist wahrscheinlich noch mehr aufgespalten als beim O_2^--Zentrum in NaCl, und könnte sehr wohl einige 100 meV betragen.

Die Reflexion an gespaltenen NaO_2-Kristallen wurde von 1–5 eV mit einem Mikroreflektometer [31] in der Pyrit- und Markasitphase gemessen [32]. Das Maximum der Aufspaltung $^2\Gamma_2^+ - {}^2\Gamma_4^+$ entspricht, ist bei den Alkalihalogeniden von der Maxima auf. Weiter ist aus optischen Absorptionsmessungen in O_2^--haltigen Kristallen [33] eine ausgeprägte Bande bei 5,1 eV gemessen worden. Durch Messung der Anisotropie des O_2^--Zentrums unter einachsigem Druck haben Zeller und Känzig [2] der Bande bei 5,1 eV den Σ-polarisierten Uebergang $^2\Pi_g - {}^2\Pi_u$ zugeordnet.

Dieser Σ-polarisierte Uebergang wird durch das orthorhombische Kristallfeld vermutlich nur schwach aufgespalten, da sich Grundniveau und angeregtes Niveau in derselben Richtung um Beträge von derselben Grössenordnung verschieben. Hingegen spaltet der Π-polarisierte Uebergang $^2\Pi_g - {}^2\Delta_u$ im orthorhombischen Kristallfeld auf, was die oben erwähnte Trennung um 300 meV erklären könnte.

Bei KO_2 standen Einkristallplättchen bis 50 μm Dicke zur Verfügung, was die Messung des Urbach-Verhaltens bis zu grossen Absorptionskoeffizienten ermöglichte. Figur 4 stellt die Verschiebung der Absorptionskante bei $\alpha = 500\ \mathrm{cm}^{-1}$ als Funktion der Temperatur dar. Wiederum sind die Phasenumwandlungen stark ausgeprägt zu erkennen. Die Steigung der Absorptionskante $dh\nu_0/dT$ ist repräsentativ für die betrachtete hohe Absorptionskonstante $\alpha = 500\ \mathrm{cm}^{-1}$. Bei 234 K springt die



Figur 4
Temperaturabhängigkeit der Absorptionskante von KO_2 bei konstanter Absorption ($\alpha_\perp = 500\ \mathrm{cm}^{-1}$); Polarisationsrichtung senkrecht zur c-Richtung.

Kante um 15 meV und bei 194,5 K sogar um 115 meV. Der Uebergang von der orthorhombischen Phase III in die monokline Phase IV zeigt eine thermische Hysterese von 1,1 K und bestätigt damit, dass die Umwandlung erster Ordnung ist. Bei den in Figur 4 dargestellten Messungen liegt der *E*-Vektor senkrecht zur Molekülachse, sodass nur ein Π-polarisierter Uebergang in Frage kommt; wiederum handelt es sich um den Uebergang $^2\Pi_g - {}^2\Delta_u$. Das O_2^--Molekül trägt ein ungepaartes Elektron und muss somit in einem Kristallfeld 4/mmm Anlass zu einer Jahn-Teller-Aufspaltung geben [34]. Doch erst Absorptionsmessungen an sehr dünnen Schichten oder Reflexionsdaten können Angaben über die feinere Struktur des Ueberganges $^2\Pi_g - {}^2\Delta_u$ im KO_2 liefern.

4. Ramanstreuung

4.1. Symmetrieüberlegungen

Die Beschreibung und Klassifizierung der Schwingungszustände eines Gitters richtet sich nach der Kristallsymmetrie. Gruppentheoretische Hilfsmittel erleichtern die Bestimmung der Normalschwingungen eines Systems. Die Anwendung der Gruppentheorie auf die Raumgruppe des Festkörpers ist mühsam, da es sich um eine unendliche Gruppe handelt. Beschränkt man sich auf die Behandlung von Raman-Effekt 1.Ordnung [35] und Absorption oder Emission von Infrarotstrahlung, so genügt die Betrachtung der *Punktgruppe* (Rotationsgruppe). Unsere Ueberlegungen beschränken sich auf das Zentrum der Brillouinzone Γ.

In einem harmonischen System lässt sich jede Schwingungsbewegung auf eine Ueberlagerung unabhängiger Normalschwingungen zurückführen. Sind x_i die infinitesimalen Auslenkungen aus den Gleichgewichtslagen, so können die Normalkoordinaten Q_i einer Normalschwingung als Linearkombination $Q_i = \sum_k c_{ik} x_k$ geschrieben werden. Die Schwingungsenergie des Systems ist in den Normalkoordinaten eine rein quadratische Form. Mit Hilfe der Darstellungstheorie kann man die Symmetrie der Normalschwingungen finden. Die Normalkoordinaten Q_i transformieren bei einer Symmetrieoperation R aequivalent, die Transformationsmatrix (T_{ik}) ist immer eine irreduzible Darstellung von R. Eine Normalschwingung ist somit durch eine irreduzible Darstellung der Symmetriegruppe bestimmt. Die Zerlegung einer Schwingungsbewegung in die Normalschwingungen entspricht daher der Zerlegung der reduziblen Darstellungen Γ in irreduzible Darstellungen $\Gamma^{(\gamma)}$. Dazu genügt es, den Charakter $\chi^{(\gamma)}(R) = \text{Spur}\, \Gamma^{(\gamma)}(R)$ der Darstellung zu kennen. Die Charaktere der irreduziblen Darstellungen $\Gamma^{(\gamma)}$ der 32-Punktgruppen sind tabelliert [36]. Die Anzahl der Normalschwingungen eines bestimmten Symmetrietyps $\Gamma^{(\gamma)}$ ergibt sich aus der Beziehung

$$n^{(\gamma)} = \frac{1}{h_G} \sum_j^r h_j \chi^{(\gamma)}(R_j)^* \chi(R_j). \qquad (4.1)^{3)}$$

Es bedeuten

$n^{(\gamma)}$ = die irreduzible Darstellung $\Gamma^{(\gamma)}$ ist $n^{(\gamma)}$-mal in der reduziblen Darstellung Γ enthalten,

---

3) Im weitern betrachten wir nur die reellen irreduziblen Darstellungen, die komplexe Schreibweise entfällt dann.

h_G = Ordnung der Symmetriegruppe,
r = Anzahl verschiedener Klassen,
h_j = Zahl der Elemente in der j-ten Klasse,
$\chi(R_j)$ = Charakter der Eelmente der j-ten Klasse in der reduziblen Darstellung Γ,
$\chi^{(\gamma)}(R_j)$ = Charakter der Elemente der j-ten Klasse in der γ-ten irreduziblen Darstellung $\Gamma^{(\gamma)}$.

Für die Rotationsgruppe genügt es, den Charakter einer Drehung um eine Achse zu kennen [37].

$$\chi^{(\gamma)}(R) = n_R(\pm 1 + 2\cos\varphi_R) \tag{4.2}$$

φ_R ist der Drehwinkel von R um eine Achse, Plus- und Minuszeichen gelten für eigentliche und uneigentliche Drehung. n_R bezeichnet die Anzahl der Atome, die durch die Symmetrieoperation R unverändert bleiben.

Die gruppentheoretische Analyse der Gitterschwingungen in den Alkalihyperoxiden wird dadurch kompliziert, dass das O_2-Molekül als mehr oder weniger starres Gebilde behandelt werden sollte, da die intramolekularen Bindungskräfte beträchtlich stärker als die zwischenmolekularen Bindungen sind. Die Zerlegung in Normalschwingungen muss unter Berücksichtigung der entsprechend eingeschränkten Freitheitsgrade der Punktlagen durchgeführt werden [38, 39]. Man unterscheidet zwischen den hochfrequenten 'innern Schwingungen' der Molekülionen und den niederfrequenten 'äussern' oder eigentlichen Gitterschwingungen, bei denen sich die Moleküle als Ganzes gegeneinander bewegen. Mit (4.1) und (4.2) erhalten wir unter Berücksichtigung der Symmetrie der Punktlage die Ausreduktion in Normalschwingungen. Für die akustischen Schwingungen ist $n_R = 1$. Die Anzahl der äussern translatorischen Normalschwingungen T' beträgt [37]

$$\chi_{T'}^{(\gamma)}(R) = (n_R(s) - 1)(\pm 1 + 2\cos\varphi_R). \tag{4.3}$$

In der Einheitszelle treten s verschiedene Struktureinheiten (Kationen und O_2-Anionen) auf. $n_R(s)$ ist die Anzahl der Struktureinheiten, die bei der Anwendung von R invariant bleiben.

Bei der Behandlung der äusseren rotatorischen Normalschwingungen R' berücksichtigen wir, dass das zweiatomige O_2^--Molekül nur zwei rotatorische Freiheitsgrade haben kann. Die Transformationsmatrix für $C(\varphi_R)$ und $S(\varphi_R)$ um die Molekülachse ist

$$\begin{pmatrix} \pm\cos\varphi_R & \pm\sin\varphi_R \\ \mp\sin\varphi_R & \pm\cos\varphi_R \end{pmatrix}.$$

Der Charakter beträgt $\pm 2\cos\varphi_R$ für Drehung und Drehspiegelung um φ_R. Der Charakter der Spiegelung an der Mittelnormalebene und der Rotation senkrecht zur Molekülachse beträgt 0.

$$\chi_{R'}^{(\gamma)}(R) = n_R(m)\chi^{(\rho)}(R), \tag{4.4}$$

$$\chi^{(\rho)}(R) = \begin{Bmatrix} \pm 2\cos\varphi_R;\ C(\varphi_R),\ S(\varphi_R) \\ 0;\ C_2(\vartheta_R),\ \sigma_v \end{Bmatrix}. \tag{4.5}$$

ϑ_R = Rotation um eine Achse senkrecht zur Molekülachse,
m = Anzahl der mehratomigen Einheiten in der Einheitszelle,

$n_R(m)$ = Anzahl der Moleküle, die unter den Symmetrieoperationen R unverändert bleiben.

Mit (4.1) kann unter Berücksichtigung der verschiedenen Charaktere für die verschiedenen Normalschwingungen die totale Anzahl n_i und die Anzahl der äusseren Schwingungen (T, T' und R') berechnet werden. Die Anzahl der inneren Schwingungen ist $n_V = n_i - n_T - n_{T'} - n_{R'}$.

Zu den oben bestimmten Normalschwingungen können nun noch die Auswahlregeln angegeben werden [40]. Ob eine Normalschwingung Ramanaktiv ist, kann nach (4.1) berechnet werden, wenn die Darstellung des Polarisierbarkeitstensors α_{ij} bekannt ist. Für die Symmetrieoperation R ist der Charakter der Darstellung von α_{xy}

$$\chi_\alpha(R) = 2\cos\varphi_R(\pm 1 + 2\cos\varphi_R) \tag{4.6}$$

Plus- und Minuszeichen bedeuten reine Drehung bzw. Drehspiegelung.

Die Auswahlregel für Raman-aktive Schwingungen ist

$$\sum_j^r h_j\chi^{(\gamma)}(R_j)\chi_\alpha(R_j) \begin{cases} = 0 & \text{Raman verboten,} \\ \neq 0 & \text{Raman erlaubt.} \end{cases} \tag{4.7}$$

Die Auswahlregel für IR-aktive Schwingungen ist unter Berücksichtigung des Charakters $\chi_T(R)$ des elektrischen Dipolmomentes (Charakter der akustischen Schwingungen):

$$\sum_j^r h_j\chi^{(\gamma)}(R_j)\chi_T(R_j) \begin{cases} = 0 & \text{IR verboten,} \\ \neq 0 & \text{IR erlaubt.} \end{cases} \tag{4.8}$$

Hat die Punktgruppe ein Inversionszentrum, so sind die total antisymmetrischen Normalschwingungen IR-aktiv und die total symmetrischen Normalschwingungen Raman-aktiv.

Die Symmetrieanalyse ist für die Pyrit- und Markasitstruktur des NaO_2 in Tabelle III angegeben.

4.2. Ramanspektren der Hyperoxide

Figur 5 zeigt eine Uebersicht des Ramanspektrums [41]. In allen Phasen findet man eine hochfrequente Linie mit einer Ramanverschiebung von etwa 1156 cm^{-1}. In der Pyritphase kommt noch eine niederfrequente Linie bei 114 cm^{-1} hinzu und in der Markasitphase werden zwei Gitterschwingungen bei 126 und 217 cm^{-1} beobachtet.

Da die Ramanverschiebung von 1156 cm^{-1} in allen Phasen (insbesondere in ungeordneter Pyrit-Phase) beobachtet wird, und sich bei den Phasenumwandlungen nur sehr wenig ändert, muss sie der Streckschwingung des O_2^--Molekül-Ions zugeordnet werden. Tatsächlich erwartet man eine Frequenz in dieser Nähe: Die Schwingungsfrequenz des freien O_2^+ beträgt 1843 cm^{-1} und diejenige des freien O_2 1555 cm^{-1} [5]. Die Vibrationsfrequenz des freien O_2^- ist nie gemessen worden. Sie muss wegen der grösseren Anzahl lockernder Elektronen tiefer sein als diejenige von O_2. Eine Abschätzung der Vibrationsfrequenz des freien O_2^--Ions lässt sich mit Hilfe der Clarkschen Regel durchführen, wobei der röntgenographisch bestimmte Kernabstand [42] von O_2^- im NaO_2, nämlich 1,33 Å, einzusetzen ist. Man erhält so 1085 cm^{-1}

Tabelle III
Ausreduktion der Normalschwingungen der Punktgruppen m3 und mmm unter Berücksichtigung der Symmetrie der O_2^--Punktlagen in der Pyrit- bezw. Markasitstruktur. Angabe der Raman-(α) und Infrarot-(T) Aktivität entsprechend Auswahlregeln. T = äussere akustische Normalschwingung, T' = äussere translatorische Normalschwingung, R' = äussere rotatorische Normalschwingung (Libration), V = innere Normalschwingung (Vibration).

Pyrit Pa3

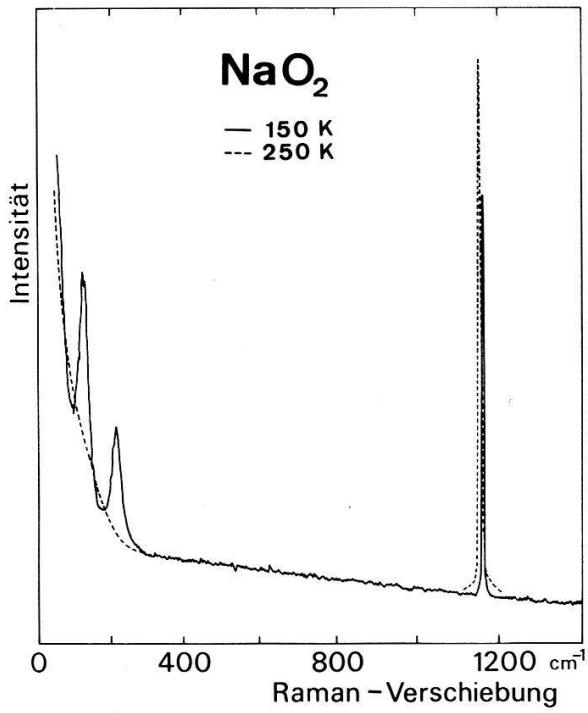
m3	(T_h)	T	T'	R'	V	Aktivität
Γ_1^+	(A_g)	0	0	0	1	$\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{zz}$
Γ_1^-	(A_u)	0	2	0	0	inaktiv
Γ_2^+	(E_g)	0	0	1	0	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
Γ_2^-	(E_u)	0	2	0	0	inaktiv
Γ_3^+	(E_g)	0	0	1	0	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
Γ_3^-	(E_u)	0	2	0	0	inaktiv
Γ_4^+	(F_g)	0	0	2	1	$\alpha_{xy}, \alpha_{yz}, \alpha_{xz}$
Γ_4^-	(F_u)	1	5	0	0	T_x, T_y, T_z

Markasit Pnnm

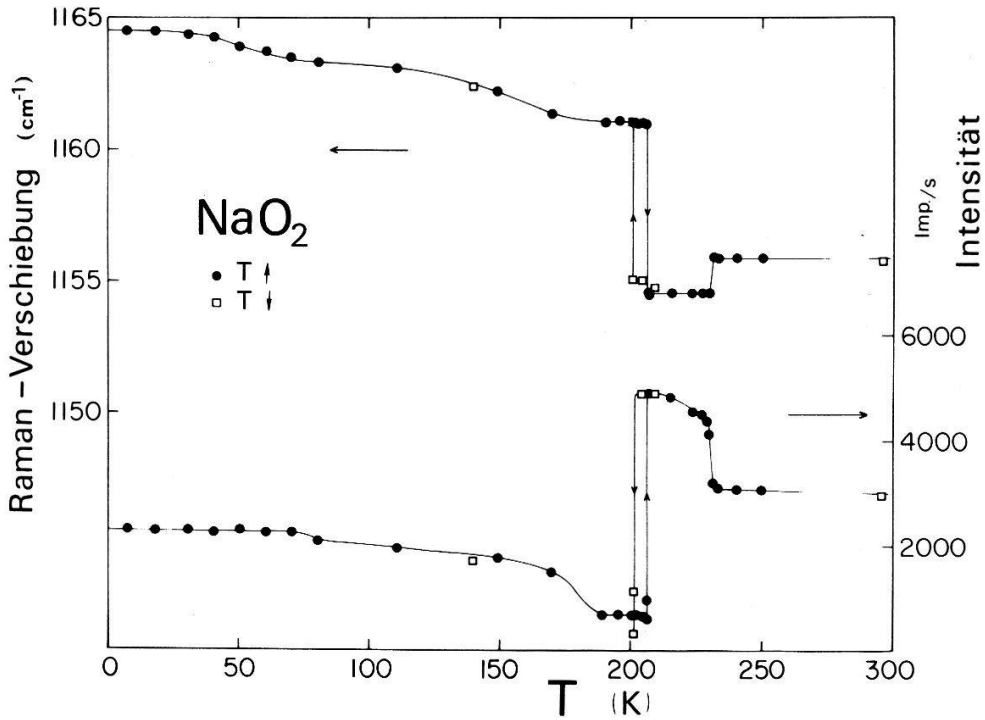
mmm	(D_{2h})	T	T'	R'	V	Aktivität
Γ_1^+	(A_g)	0	0	1	1	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
Γ_1^-	(A_u)	0	2	0	0	inaktiv
Γ_2^+	(B_{2g})	0	0	1	0	α_{xz}
Γ_2^-	(B_{2u})	1	3	0	0	T_y
Γ_3^+	(B_{1g})	0	0	1	1	α_{xy}
Γ_3^-	(B_{1u})	1	1	0	0	T_z
Γ_4^+	(B_{3g})	0	0	1	0	α_{yz}
Γ_4^-	(B_{3u})	1	3	0	0	T_x

Rolfe et al. [43] untersuchten das O_2^--Molekül-Ion in verschiedenen Alkalihalogenid-Wirtgittern und fanden durch Extrapolation auf das freie O_2^- eine Streckfrequenz von 1090 cm^{-1}. Die höhere Frequenz von 1156 cm^{-1}, die in NaO_2 beobachtet wird, kommt durch die Kopplungen im Gitter zustande. Es ist interessant festzustellen, dass diese Frequenz mit derjenigen von O_2^- im NaCl-Wirtsgitter (1144 cm^{-1}) [43] übereinstimmt. Dies weist darauf hin, dass NaO_2 ein den Alkalihalogeniden verwandter Ionenkristall ist. Eine weitere Bestätigung hierfür liefert die Kompressibilität, welche zwischen derjenigen von NaF und NaCl liegt (siehe Fig. 2).

Die beiden Phasenumwandlungen manifestieren sich auch in der Temperaturabhängigkeit der Streckschwingung vom O_2^- (Fig. 6). In der ungeordneten Pyritphase beträgt die Ramanverschiebung 1156 cm^{-1}. Beim Uebergang in die geordnete Pyritstruktur sinkt die Frequenz auf 1155 cm^{-1}, und bei der Umwandlung in die Markasitphase springt sie auf 1161 cm^{-1}. Offenbar steigt die Streckfrequenz bei Erniedrigung der Punktsymmetrie des Anionplatzes. (In der ungeordneten Pyritstruktur ist die instantane Punktsymmetrie der Anionenplätze wegen der statistischen Verteilung der Molekülachsen auf die Raumdiagonalen tiefer als in der geordneten Pyritstruktur. In der Markasitphase ist die niedrigere Symmetrie offensichtlich). Die Temperaturabhängigkeit der Streckfrequenz in der Markasitphase lässt vermuten, dass mit sinkender Temperatur noch weitere Veränderungen im Kristallgitter eintreten. Wie Figur 6 zeigt, äussern sich die Phasenumwandlungen auch in der Intensität der



Figur 5
Uebersicht über das Ramanspektrum (Stokes'sche Komponente) in der ungeordneten Pyrit- und in der Markasit-Phase. Die Konfiguration ist $z(xx)y$ für die Pyritphase [41].



Figur 6
Temperaturabhängigkeit der Frequenz und der Intensität der O_2^--Streckschwingung in NaO_2.

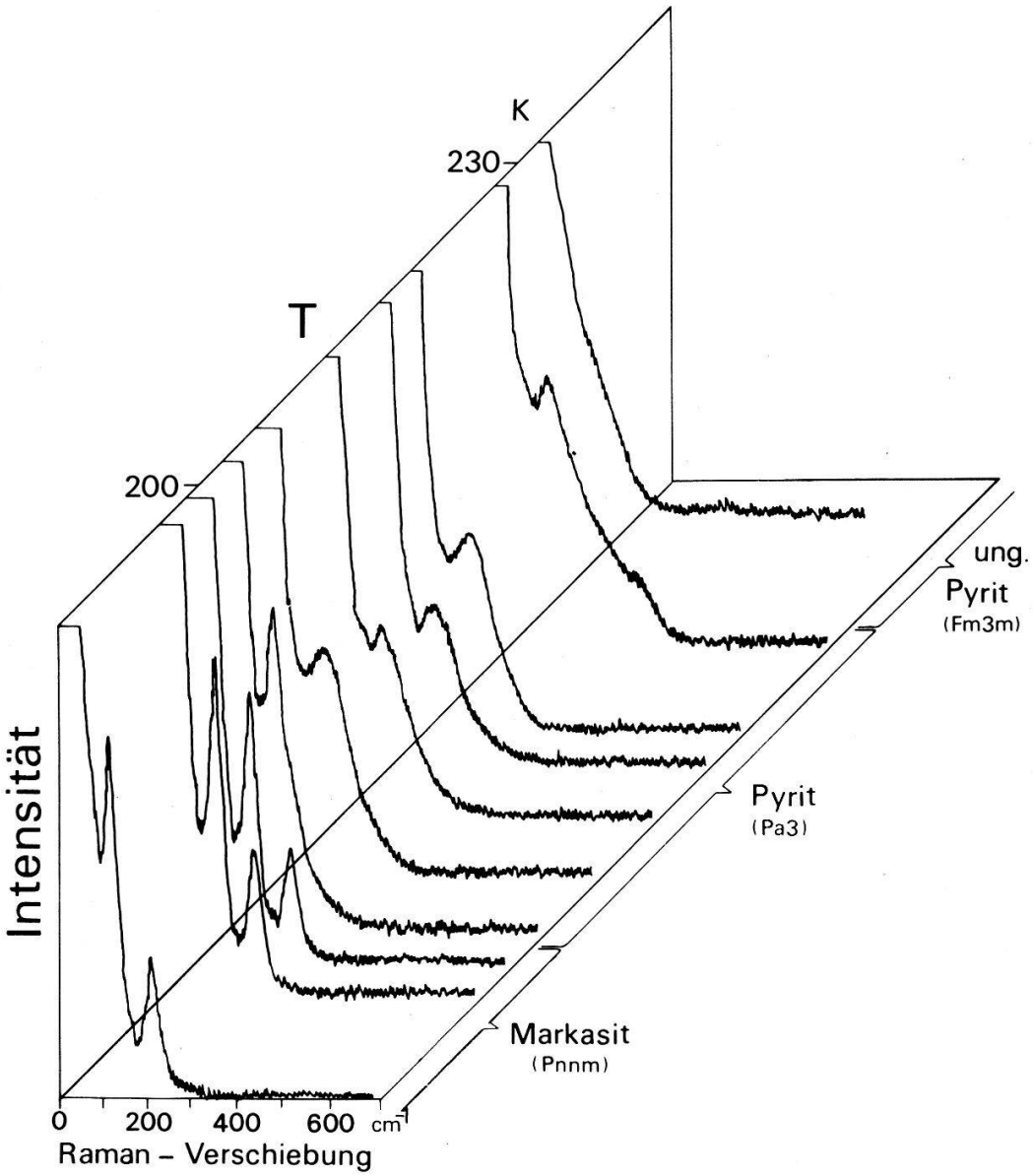
Tabelle IV
O_2^--Streckschwingung in cm^{-1} der Alkalihyperoxide in den verschiedenen Phasen. Zusätzlich ist die Punktgruppe und die Symmetrie der Normalschwingung angegeben.
O_2^- *Streckschwingung in den verschiedenen Phasen*

O_2^--Streck-schwingung cm^{-1}	NaO_2	KO_2	RbO_2	CsO_2
Phase I	1156 m3m: Γ_1^+, Γ_5^+			
Phase II	1155 m3: Γ_1^+, Γ_4^+	1146 4/mmm: Γ_1^+, Γ_5^+	1141 4/mmm: Γ_1^+, Γ_5^+	1135,5 4/mmm: Γ_1^+, Γ_5^+
Phase III	1161 mmm: Γ_1^+, Γ_3^+			
Phase IV	1164			

Ramanstreuung. Die durch die Phasenumwandlung bedingte Lichtstreuung bei 230 K wird später behandelt. Die O_2^--Streckfrequenz wurde für K-, Rb- und CsO_2 ebenfalls an Einkristallen bei Zimmertemperatur gemessen. (Kristalle von der Grösse $(0{,}5\ mm)^3$ wurden möglichst spannungsfrei in dünne Kapillarröhrchen eingeschmolzen). Die mittlere Kristallstruktur für diese Hyperoxide ist I4/mmm. Die Frequenzen und die Symmetrien der O_2^--Streckschwingungen sind in Tabelle IV zusammengestellt.

Die äusseren Normalschwingungen von K-, Rb- und CsO_2 wurden ebenfalls gemessen; aber infolge des geringen Streuvolumens (KO_2-Plättchen: $1 \times 1 \times 0{,}1\ mm^3$) können keine vollständigen Angaben gemacht werden. Ramanstreuung an KO_2 ergab zwei Librationslinien bei 139 und 186 cm^{-1} und eine Schulter bei 61 cm^{-1}. Ramanstreumessungen anderer Autoren an Hyperoxidpulver [44, 45] zeigen im Gegensatz zu unseren Messungen bei Zimmertemperatur keine Librationsschwingungen. Das Ramanspektrum der reinen Gitterschwingungen des NaO_2 ist in Figur 7 dargestellt. In der ungeordneten Pyritphase (mittlere Struktur F m3m) treten keine Raman-aktiven Gitterschwingungen 1.Ordnung auf. In der Pyritphase wird eine Linie bei 114 cm^{-1} und in der Markasitphase werden zwei Linien bei 126 cm^{-1} und 217 cm^{-1} beobachtet. Eine Zuordnung der Kristallschwingungen ist schwierig, weil durch die Phasenübergänge der Kristall sich mit kleiner Domänengrösse verzwillingt. Die Symmetriebetrachtung für die Markasitstruktur und die Gitterdynamikrechnungen, die später beschrieben werden, ermöglichen aber die Charakterisierung der beiden Linien. Die Linie von 126 cm^{-1} ist entartet und entspricht den Librationsschwinggungen Γ_2^+ und Γ_4^+. Ebenfalls entartet ist die Linie von 217 cm^{-1}; der symmetrischen Librationsschwingung wird Γ_1^+ zugeordnet und Γ_3^+ entsprechend der antisymmetrischen Librationsschwingung. Offenbar ist die O_2^-–O_2^--Wechselwirkung klein, da weder die Librationsschwingungen noch die Vibrationsschwingungen aufgespalten sind.

An der Umwandlung von der ungeordneten in die geordnete Pyritstruktur (230 K) wurde ein interessanter Effekt beobachtet: Die Intensität des quasi-elastisch gestreuten Lichtes ist in unmittelbarer Nähe des Umwandlungspunktes stark erhöht. In Figur 7 erkennt man dies deutlich am Spektrum für 228 K. Weiterhin ist in Figur 6 zu ersehen, dass bei dieser Umwandlung die Intensität der O_2^--Streckschwingung infolge von quasielastischer Lichtstreuung vermindert wird.



Figur 7
Raman-Spektren der Gitterschwingungen in Abhängigkeit der Temperatur in NaO_2.

Untersuchungen mit unpolarisierter Strahlung und Messungen der Depolarisation haben ergeben, dass das Streulicht bei der Umwandlungstemperatur ein Maximum durchläuft. Da die Phasenumwandlung erster Ordnung ist, unterscheidet sich diese Streuung von der kritischen Rayleigh-Streuung bei Phasenumwandlungen 2.Ordnung.

4.3. Brillouinstreuung

Um abzuklären, ob die gehinderte O_2^--Rotation an die akustischen Schwingungen ankoppelt, wurde auch das Brillouinspektrum von NaO_2 gemessen. Ein klar gewachsener Kristall ($2 \times 2 \times 1$ mm^3) wurde in 180°-Rückstreuanordnung untersucht. Bis auf einen unerklärlich hohen Untergrund zeigt das Spektrum keine Besonderheiten. Die aus der Brillouin-Linie bestimmte Schallgeschwindigkeit v_L beträgt $3{,}87 \cdot 10^5$ cm/s entsprechend einer elastischen Konstanten $c_{11} = 3{,}3 \cdot 10^{11}$ dyn/cm^2.

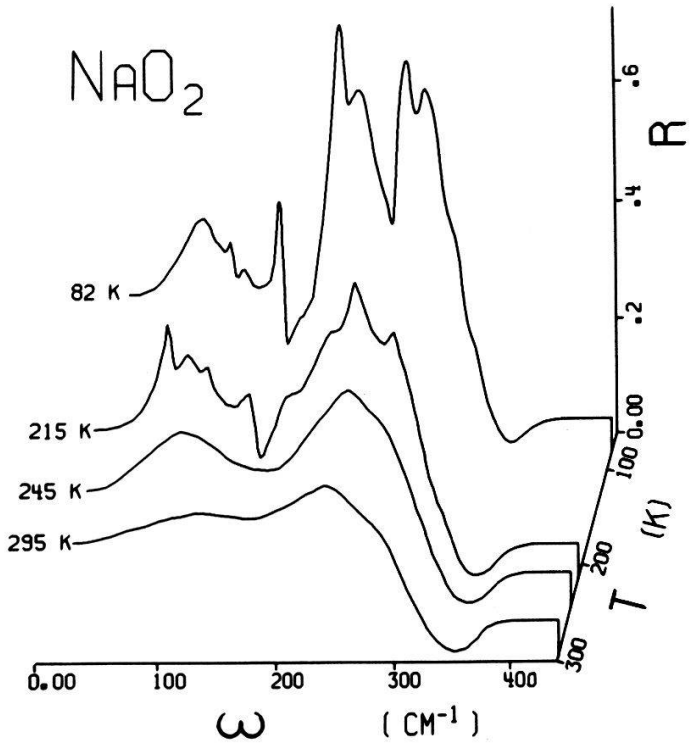
5. Optische Eigenschaften von NaO_2 im Fernen Infra-Rot

NaO_2 ist in mancher Hinsicht dem NaCl ähnlich. Es ist deshalb von Interesse, die Reststrahlenbande der beiden Substanzen zu vergleichen.

5.1. FIR-Reflektivität von NaO_2

Die Reflektivität von NaO_2 wurde unter senkrechter Inzidenz im Spektralbereich von 30 bis 400 cm^{-1} mit einem Fourierspektrometer (Beckmann FS 720) untersucht. NaO_2-Einkristalle bis $5 \times 5 \times 3\ mm^3$ Grösse standen zur Verfügung und wurden zusammen mit einem Trocknungsmittel (NaO_2-Pulver) unter reiner He-Atmosphäre in verschiedene Küvetten eingebaut. Für Tieftemperaturmessungen mussten Fenster aus 12μ-dicker Mylarfolie verwendet werden. Testmessungen zeigten im untersuchten Spektralgebiet keine störenden Interferenzen. (Die Folien wölbten sich unter dem Differenzdruck von ca. 720 torr). Zudem wurde die Küvette, die die Probe und einen Goldspiegel enthält, mit einem im Vakuum entfernbaren Schutzzylinder in den Kryostaten eingebaut. Nach der Messung der Reflektivität wurde die Küvette um 180° gedreht und bei denselben Bendingungen das Referenzspektrum des Goldspiegels (oder Al-Spiegels) ermittelt. Probe und Spiegel wurden mit He-Gas gekühlt und die Temperatur mit einem geeichten Au (0,07 at % Fe)-Chromel-(P)-Thermoelement gemessen.

In Figur 8 ist das Reflexionsspektrum von NaO_2 in der ungeordneten Pyritphase (295 K, 245 K) in der geordneten Pyritphase (215 K) und in der Markasitphase (82 K) dargestellt. In der ungeordneten Pyritphase erwartet man eine einzige Reststrahlenbande für die Struktur F m3m, die den TO- oder LO-Schwingungen der Na^+-Kationen

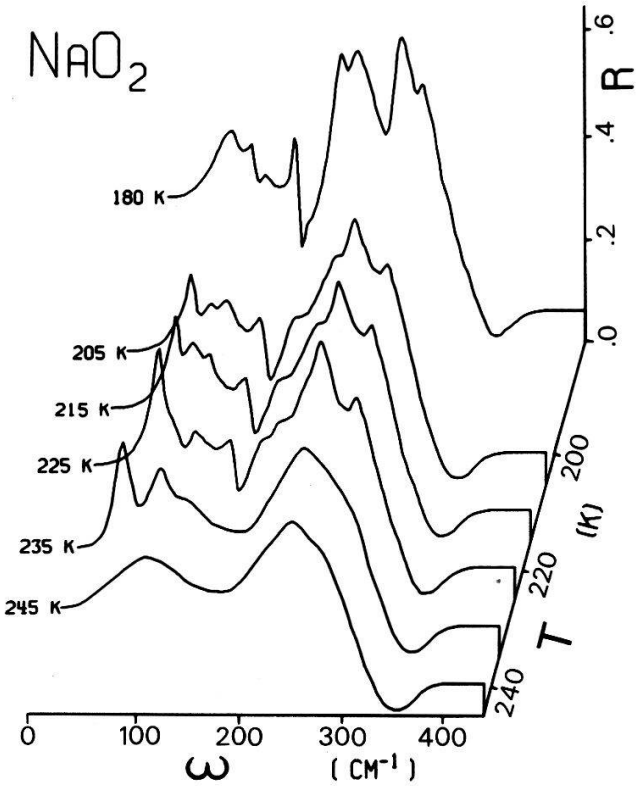


Figur 8
FIR-Reflektivität von NaO_2 in der ungeordneten Pyritphase (295 K, 245 K), in der geordneten Pyritphase (215 K) und in der Markasitphase (82 K).

gegen die O_2^--Anionen entspricht. Das Reflexionsspektrum in Figur 8 ist in zweifacher Hinsicht vom NaCl-Spektrum verschieden:

1. Die Bande bei 245 cm^{-1} ist sehr breit, hat geringe Reflektivität und entspricht wahrscheinlich der Reststrahlenbande. Die maximale Reflektivität ist bei 295 K nur 30%, während NaCl im Maximum der Reststrahlenbande (bei 189 cm^{-1}) eine Reflektivität von fast 90% aufweist [46].
2. Bei 110 cm^{-1} tritt eine zweite breite Bande auf, deren Analogon bei NaCl nicht vorhanden ist. Wir nennen sie O_2^--Bande.

Durch die Bewegung der O_2^--Moleküle wird die 3-fach entartete translatorische Normalschwingung stark gedämpft. Diese Dämpfung dürfte durch die starke anharmonische Kopplung an die Rotationsbewegung der O_2^--Anionen hervorgerufen werden. Mit abnehmender Temperatur wird die Rotationsbewegung stärker gehindert und die Reflektivität nimmt stark zu, wie Figur 9 zeigt.



Figur 9
Reflexionsspektren von NaO_2 in der Nähe der Phasenumwandlungstemperaturen von 230 K und 200 K.

Zunahme der Reflektivität bei sinkender Temperatur wird aber auch für die O_2^--Bande festgestellt. Diese Tatsache ist nicht im Widerspruch zum vorgeschlagenen Dämpfungsmechanismus, sondern liefert eine mögliche Erklärung für die O_2^--Bande: Die O_2^--Moleküle führen um die [111]-Gleichgewichtslagen Librationsschwingungen mit grosser Amplitude aus und erzeugen so durch die starke anharmonische Kopplung an die translatorischen Normalschwingungen die O_2^--Bande.

In Figur 9 erkennt man, dass im Gebiet von 30 bis 150 cm^{-1}:

1. Die O_2^--Bande in allen Phasen vorhanden ist.

2. Die Reflektivität besonders beim Uebergang von der ungeordneten in die geordnete Pyritstruktur hohe Werte annimmt. (Bei 225 K beträgt die Reflektivität bei 90 cm^{-1} fast 50%, gleichviel wie für die Reststrahlenbande).

3. Die Reflektivität bei weiter sinkender Temperatur wieder geringer wird.

Diese Tatsachen bekräftigen die Interpretation der O_2^--Bande durch eine starke anharmonische Kopplung zwischen den Librations- und Translationsschwingungen.

Durch die Phasenumwandlungen bei 230 K und 200 K nimmt die Symmetrie der Punktlagen ab (m3m → m3 → mmm), was sich in den Reflexionsspektren auswirkt. Die Symmetrie der Normalschwingungen in den verschiedenen Phasen wurde für $k \approx 0$ bereits in Kap.4.1. betrachtet.

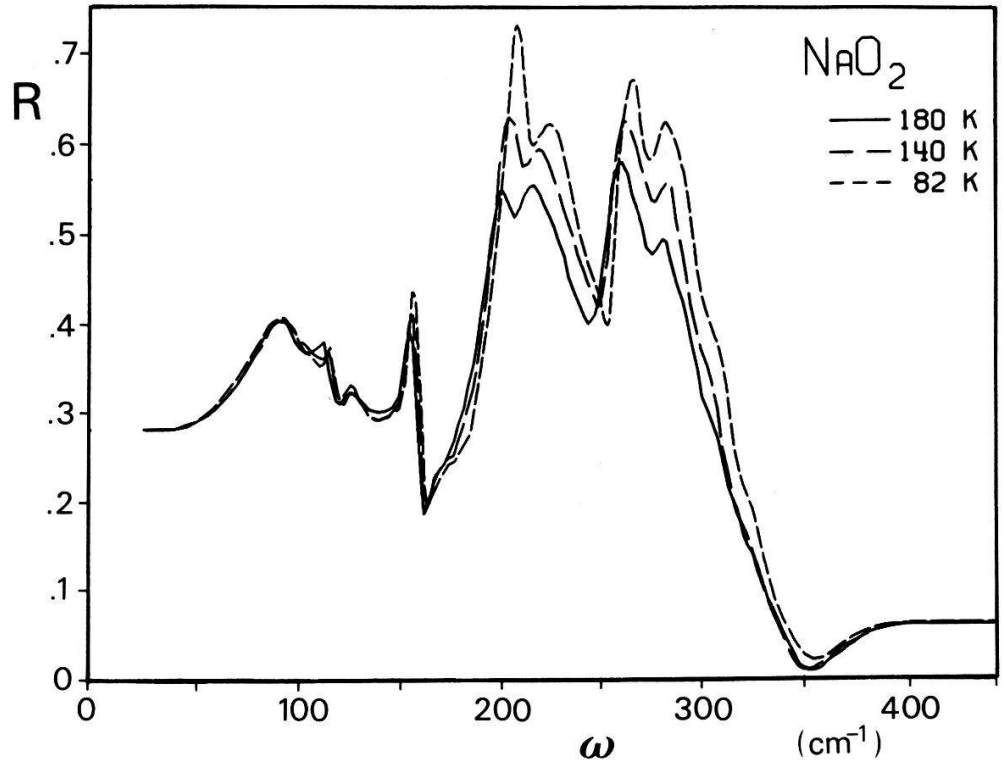
Für die *geordnete Pyritphase* werden 5 dreifach entartete infrarot-aktive Normalschwingungen erwartet und zwar je 2 TO- und eine LO-Schwingung.[4]) Betrachten wir in Figur 8 das Spektrum bei 215 K, so sind oberhalb 150 cm^{-1} 5 Linien zu erkennen, diese müssen nicht unbedingt den 5 von der Symmetrie her erlaubten Normalschwingungen entsprechen (in Pyrit, FeS_2, wurden nur 4 Normalschwingungen gefunden [47]. Unterhalb von 150 cm^{-1} erscheinen zusätzlich 3 Spitzen, die aber, wie schon aus früheren Ueberlegungen hervorgeht, Kombinationsschwingungen zugeordnet werden können.

Beim Uebergang in die *Markasitphase* verändert sich das Reflexionsspektrum grundlegend. Wir müssen wieder zwischen der O_2^--Bande und dem Spektrum oberhalb 150 cm^{-1} unterscheiden. Die O_2^--Bande enthält 3 Maxima. Die Zuordnung zu bestimmten Kombinationsschwingungen zwischen Raman-aktiven und IR-aktiven Normalschwingungen ist nicht gelungen. Die Hauptschwierigkeiten sind die folgenden:

- Der Kristall ist in der Markasitphase fein verzwillingt. Polarisationsmessungen sind nicht durchführbar.
- Die Folgen einer möglichen regelmässigen Verzwillingung auf die Gitterdynamik (diskontinuierliches Spektrum in der Brillouinzone) sind nicht abgeklärt.
- Das Problem der anharmonischen Kopplung von Librations- und Translationsschwingungen ist bei NaO_2 nicht gelöst.

Das Reflexionsspektrum oberhalb 150 cm^{-1} wird Fundamentalschwingungen zugeordnet. Mit sinkender Temperatur steigt die Reflektivität der 5 Linien stark an wie in Figur 10 dargestellt ist. Die Symmetrieanalyse wurde in Kap.4.1. durchgeführt. Für die Punktsymmetrie mmm sind 7 translatorisch optische Normalschwingungen erlaubt (siehe Tabelle III). 3 NS transformieren entsprechend der irreduziblen Darstellung Γ_2^- (y-polarisiert), 3 NS entsprechend Γ_4^- (x-polarisiert) und 1 NS hat die Symmetrie Γ_3^- mit der Basis z. Die irreduziblen Darstellungen Γ_2^-, Γ_3^- und Γ_4^- sind eindimensional; die NS sind nicht entartet. Die Zerlegung in LO- und TO-Schwingungen ist nicht mehr so einfach wie in der Pyritphase. Ein weiteres Symmetrieargument folgt noch aus der Markasitstruktur, Raumgruppe Pnnm, in dem die Zentren der Na-Kationen und der O_2^--Anionen verschiedene Inversionssymmetrien besitzen. Betrachten wir eine Normalschwingung mit gerader irreduzibler Darstellung (Raman-aktive Schwingungen), so müssen sich Atome, die durch das Inversionszentrum verbunden sind (O_2^--Moleküle) in entgegengesetzter Richtung mit gleicher Amplitude bewegen, und Atome im Inversionszentrum bleiben in Ruhe. In Normal-

[4]) Infolge der Lydane-Teller-Sachs-Relation liegen die Frequenzen der LO-Phononen höher als für die TO-Phononen. Die Unterscheidung in TO- und LO-Schwingungen ist allerdings nur für spezielle k-Werte möglich.



Figur 10
Reflexionsspektren von NaO_2 in der Markasitphase zur Darstellung des Verhaltens der Reflektivität der O_2^--Bande (unterhalb 150 cm^{-1}) und der Fundamentalschwingungen (oberhalb 150 cm^{-1}).

schwingungen mit Γ^+-Symmetrie bewegen sich grundsätzlich nur die O_2^--Moleküle (Libration und Streckschwingung). Trotz den vielen Symmetrieeigenschaften ist eine eindeutige Zuordnung der NS schwierig infolge der Verzwillingung, welche Polarisationsmessungen verunmöglicht.

Um mehr Einsicht in die gemessenen Spektren zu erhalten, wurden die optischen und dielektrischen Konstanten mit Hilfe der Kramers-Kronig-Beziehungen [48] für die Markasitphase berechnet: (n, k; Fig. 11), (ϵ_1, ϵ_2; Fig. 12). Da diese Transformation spektral stark lokalen Charakter aufweist, wurden nur die Daten im FIR-Energiebereich zur Berechnung des Integrals verwendet. Für die Integrationsanteile unterhalb und oberhalb des gemessenen Spektrums wurde die Reflektivität als konstant angenommen, wobei die obere Integrationsschranke so gewählt wurde, dass ϵ_2 möglichst nicht negative Werte annahm. Die dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$ ist direkt mit der Oszillatortheorie[5]) verknüpft und erlabut die Abschätzung der Oszillatorstärken anhand von $\epsilon_2(\omega)$. In Figur 12 ersieht man die Verteilung der Oszillatoren anhand der ϵ_2-Kurve. Die Fundamentalschwingungen bei 156 cm^{-1}, 207 cm^{-1} und 259 cm^{-1} haben eine grosse Oszillatorstärke, hingegen sind die Linien bei 216 cm^{-1} und 278 cm^{-1} nur schwach. Die Frequenz der Oszillatoren wurde aus den Maxima der

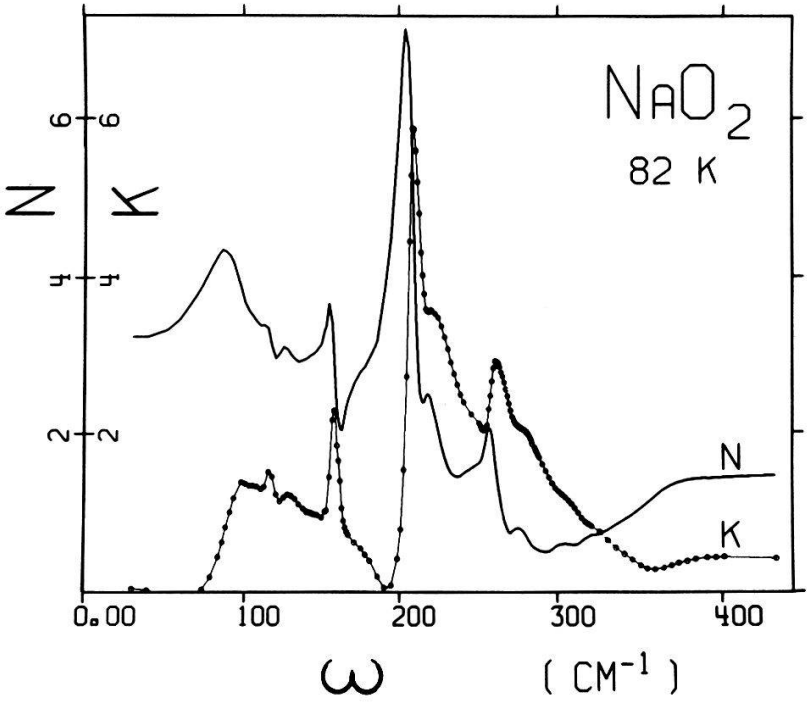
---

[5]) Vieloszillatormodell

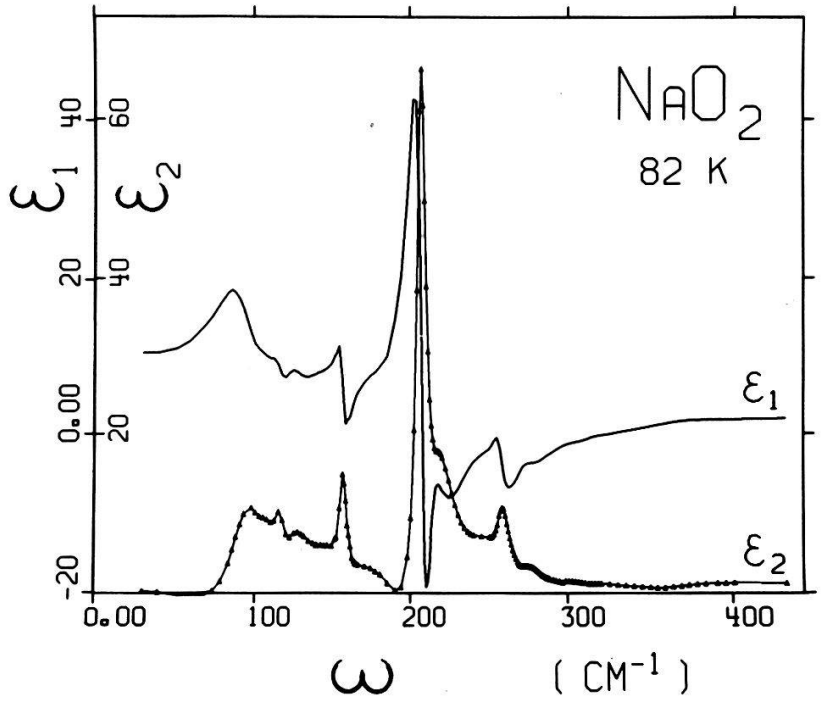
$$\epsilon_1 = \epsilon_\infty + 4\pi \sum_i \frac{\rho_i(\omega_i^2 - \omega^2)}{(\omega_i^2 - \omega^2)^2 + (\gamma_i\omega)^2},$$

$$\epsilon_2 = 4\pi \sum_i \frac{\rho_i\gamma_i\omega}{(\omega_i^2 - \omega^2)^2 + (\gamma_i\omega)^2}.$$

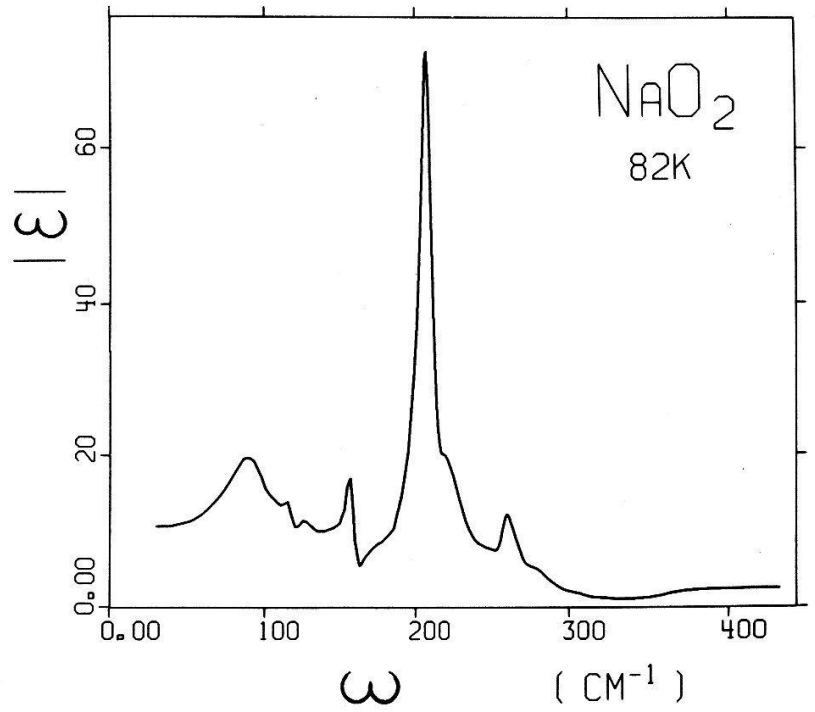
ω_i = Oszillatorfrequenz; γ_i = Dämpfungskonstante; ρ_i = Oszillatorstärke.



Figur 11
Optische Konstanten im FIR-Gebiet von NaO_2 bei 82 K: Brechungsindex n, Absorptionskonstante k. (Kramers–Kronig-Analyse.)



Figur 12
Realteil ϵ_1 und Imaginärteil ϵ_2 der Dielektrizitätsfunktion von NaO_2 bei 82 K.



Figur 13
Absolutbetrag der komplexen dielektrischen Funktion $|\epsilon(\omega)|$ von NaO_2 bei 82 K (KK-Analyse).

Funktion $|\epsilon(\omega)| = \epsilon_1^2 + \epsilon_2^2$, die in Figur 13 dargestellt ist, bestimmt. Die starke IR-Aktivität weist wiederum darauf hin, dass NaO_2 ein Ionen-kristall ist. Die Bindungskräfte sind deshalb vorwiegend Zentralkräfte. Eine Abschätzung der kurzreichweitigen Kräfte anhand der Raumgruppe Pnnm und den bekannten Ionenradien deutet auf die folgende Zuordnung der gemessenen Linien hin:

156 cm^{-1} hat Symmetrie Γ_3^-,

207 cm^{-1} hat Symmetrie Γ_4^-,

259 cm^{-1} hat Symmetrie Γ_2^-.

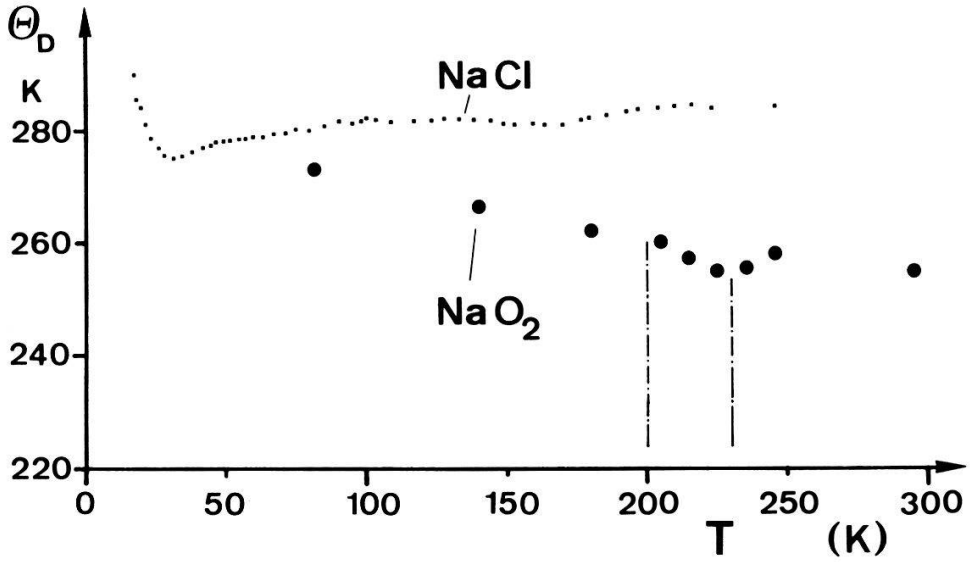
Eine vollständigere Zuordnung wird später durch die Normalkoorinatenanalyse im Zusammenhang mit den Gitterdynamikrechnungen versucht.

5.2. Zusammenhang zwischen FIR-Spektrum und Debye-Temperatur

In [4] wird die Debye-Temperatur $\theta_D = 268$ K für NaO_2 angegeben. Sie kann mit dem Infrarotspektrum in Zusammenhang gebracht werden. Plendl [49] hat das FIR-Spektrum zur Definition einer charakteristischen Frequenz ω_{ctr} (Zentro-Frequenz) benützt, und anhand der verschiedensten Substanzen gezeigt, dass $\hbar\omega_{ctr} = k\theta_D$ gilt. Die Zentro-Frequenz ist definiert durch:

$$\omega_{ctr} = \frac{\int_{\omega_1}^{\omega_2} \omega f(\omega)\, d\omega}{\int_{\omega_1}^{\omega_2} \omega\, d\omega} \tag{5.1}$$

wobei $f(\omega)$ z.B. das Reflektivitätsspektrum sein kann. Das Integral ist über den Spektralbereich der Gitterschwingungen zu erstrecken. Die numerische Integration von ω_{ctr} über die Reflektivitätsspektren von NaO_2 ergibt die in Figur 14 eingezeichneten Debye-Temperaturen. Der Wert von θ_D entsprechend dem Spektrum bei 82 K beträgt 273 K (ω_{ctr} = 190 cm^{-1}) in guter Uebereinstimmung mit dem Wert von 268 K aus der spezifischen Wärme.



Figur 14
Debye Temperatur von NaO_2, berechnet aus den FIR-Spektren, in Abhängigkeit der Temperatur. Vergleichsweise ist die Debye Temperatur von NaCl [50] eingezeichnet.

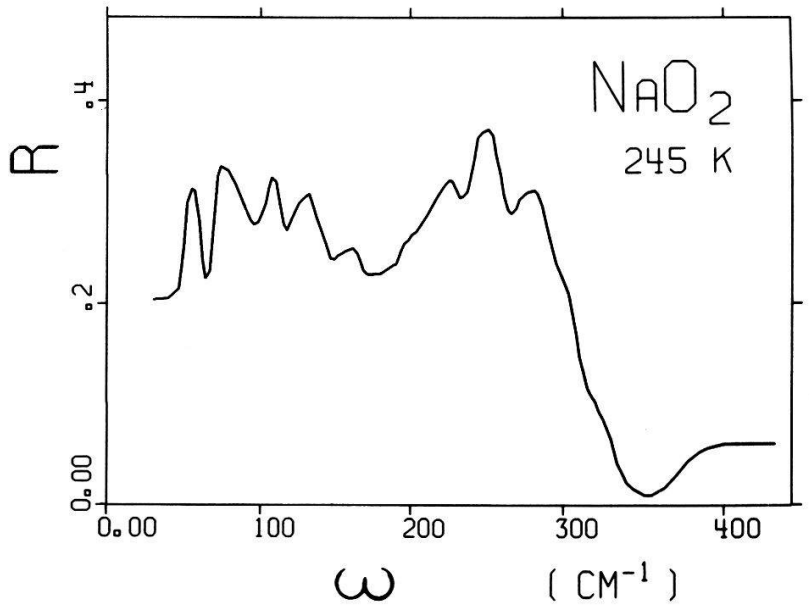
Auf Grund der Lage der Reststrahlenbanden (240 cm^{-1} für NaO_2 und 189 cm^{-1} für NaCl) würde man indessen erwarten, dass die Debyetemperatur von NaO_2 *höher* liegt als diejenige von NaCl [50]. Dass dies nicht zutrifft, kann wie folgt erklärt werden. Die zusätzliche niederfrequente Struktur im NaO_2, hervorgerufen durch die im Abschnitt 5.1. diskutierte anharmonische Kopplung bewirkt eine Erniedrigung von ω_{ctr} und damit auch der Debye-Temperatur. Der Temperaturverlauf von θ_D von NaO_2 widerspiegelt deutlich die Zunahme der O_2^--Bande bei der Umwandlung von der ungeordneten in die geordnete Pyritphase.

5.3. Rotationsspektrum in der ungeordneten Pyritphase?

Die Reflexionsspektren von NaO_2 in der ungeordneten Pyritphase enthalten eine zusätzliche feinere, temperaturabhängige (in Fig. 8, 9 nichtaufgelöste) Struktur. Fensterlose Messung der Reflexion (absprengen einer He-dichten Schutzkappe im Vakuum) ergab ebenso wie bei der Messung mit 12 μm-Mylar-Fenster, dass die zusätzliche Struktur nicht durch apparative Effekte (Interferenz) erzeugt wurde. Figur 15 zeigt die Aufspaltung der beiden Banden in je mindestens 5 Linien. Die Auflösung dieser Aufspaltung hängt empfindlich von der mechanischen Behandlung der sehr weichen NaO_2-Kristalle ab. Sie wird verwischt durch plastische Deformation. Die Frequenzen der 'Linien' betragen etwa:

O_2^--Bande: 55, 79, 108, 132, 160 cm^{-1}
(mittlere Differenz 24 cm^{-1})
Reststrahlenbande: 197, 225, 250, 278, 302, 323 cm^{-1}
(mittlere Differenz 25 cm^{-1})

Ob es sich hier um Vibrations-Rotations-Banden handelt, konnte nicht abgeklärt werden. Die Bewegung der O_2^--Moleküle in der ungeordneten Pyritstruktur wird als gehinderte Rotation angenommen; doch ist über die Dynamik nichts bekannt. Der hohe Streuuntergrund in den Ramanspektren, siehe Figur 5, besonders in der Nähe der Zentrallinie, weist auf eine unvollständig korrelierte Librationsbewegung der O_2^--Ionen hin. Zur Abklärung der Dynamik und der Korrelation der Reorientierung der O_2^--Moleküle sowie der Frage, ob die Phononendispersion durch Kurven oder durch Bänder zu beschreiben ist, sind Messungen der inelastischen Neutronenstreuung notwendig.



Figur 15
Feinstruktur des FIR-Reflexionsspektrums von NaO_2 bei 245 K (ungeordnete Pyritstruktur Fm3m). Aufspaltung der O_2^- - und Reststrahlenbande bei spannungsfreien Einkristallen.

An Natrium-Hydrosulfid [51] wurde auf diese Weise die komplizierte Bewegung der SH^--Moleküle in den verschiedenen Phasen untersucht. Sehr kurze Sprungzeiten 0,2 ps (entsprechend einer Sprungfrequenz von 167 cm^{-1}) und grosse mittlere Librationsamplituden wurden beobachtet.

5.4. Gitterdynamik

NaO_2 verzwillingt bei den Phasenumwandlungen bei 230 K und 200 K, sodass es nicht möglich ist, den Polarisationscharakter der Gitterschwingungen zu bestimmen und somit die Zuordnung der Normalschwingungen zu den gemessenen Frequenzen eindeutig durchzuführen. Mit Hilfe von Modellrechnungen und der Normalkoordinatenanalyse kann man indessen mehr Einblick in die Gitterdynamik erhalten.

5.4.1. *Das Modell*

Da von NaO_2 keine Phonodispersionskurven bekannt sind, beschränken wir uns bei der Berechnung der Gitterdynamik auf das 'Rigid Ion-Modell' mit einer minimalen Anzahl von Parametern. Im allgemeinen beschreibt dieses Modell das qualitative Verhalten der Dispersionskurven von Ionenkristallen recht gut.

An dieser Stelle werden Formeln und Bezeichnungen von Maradudin et al. [52] und Cochran et al. [53] übernommen und den Anforderungen der numerischen Rechnungen angepasst. Ausgehend von der harmonischen Approximation erhält man die Bewegungsgleichungen des Systems als unendlicher Satz von simultanen linearen Differentialgleichungen. Auf Grund der Periodizität und der Symmetrie des Gitters wird das Potentialfeld periodisch gewählt, die Kraftkonstanten erfüllen die Bedingung $\Phi_{\alpha\beta}(lp, l'p') = \Phi_{\alpha\beta}(0p, (l' - l)p')$, wobei l die Nummer der Zelle und p die Nummer des Atoms bedeuten. Der Lösungsansatz

$$u_\alpha(lp|\vec{k}) = M^{-1/2} u_\alpha(p) \exp(i\vec{k}\vec{r}_l) \tag{5.2}$$

reduziert (analog wie der Ansatz einer Blochwelle für das Elektron im periodischen Potential) das Problem auf die Lösung von $3n$ linearen homogenen Gleichungen in $3n$ Unbekannten. Dieses Gleichungssystem hat eine nicht triviale Lösung falls

$$|D_{\alpha\beta}(pp'|\vec{k}) - \omega_k^2 \delta_{\alpha\beta}\delta_{pp'}| = 0 \tag{5.3}$$

$D_{\alpha\beta}(pp'|\vec{k})$ ist die fouriertransformierte dynamische Matrix. Sie ist hermitsch, hat also reelle Eigenwerte. Gleichung (5.3) bedeutet, dass es zu jedem k ein Eigenwertproblem gibt mit den Eigenwerten λ_k, den Eigenfrequenzen ω_k und den Eigenvektoren $\vec{v}_k$.

Im 'Rigid Ion'-Modell betrachtet man starre nicht polarisierbare Ionen. Die Potentialfunktion wird durch das Coulomb-Kohäsionspotential $e_p e_{p'}/r$ und durch ein kurzreichweitiges Born-Mayer-Repulsionspotential $\exp(-r/\rho)$ beschrieben. Für eine 1.Näherung beschränken wir uns auf die kurzreichweitigen Ueberlappungskräfte. Die potentielle Energie $\Phi^{(R)}$ der Repulsionskräfte als Funktion von internen translationssymmetrischen Koordinaten $H(\vec{k})$ in Matrixschreibweise wird

$$2\Phi^{(R)} = H(\vec{k})^\dagger F(\vec{k}) H(\vec{k}) \tag{5.4}$$

Es ist zu bemerken, dass die Matrizen durch die Fouriertransformation im reziproken Raum zu betrachten sind. $F(\vec{k})$ sind die Kraftkonstanten in internen Koordinaten. Eine unitäre Transformation ($U^\dagger = U^{-1}$) erlaubt die internen Koordinaten $H(\vec{k})$ auf translationssymmetrisch angepasste kartesische Normal-Koordinaten $Q(\vec{k})$ umzuwandeln. (Die Spur bleibt bei einer unitären Transformation invariant).

$$H(\vec{k}) = B(\vec{k}) Q(\vec{k}) \tag{5.5}$$

Es gelten die folgenden Beziehungen:

$$B_{tp,\alpha}(\vec{k}) = \sum_l B(^0_t|^0_{p\alpha})\, e^{-i\vec{k}\vec{r}_l}, \tag{5.6}$$

$$F_{tt'}(\vec{k}) = \sum_l F(^0_t|^0_{t'}) e^{-i\vec{k}\vec{r}_l}, \tag{5.7}$$

$$Q(\vec{k}) = \sum_l q(l) e^{-i\vec{k}\vec{r}_l}. \tag{5.8}$$

t entspricht der Nummer der internen Koordinaten, l bezeichnet die Nummer der Zelle und p die Nummer der Atome, die an der internen Koordinate t beteiligt sind. α steht für x, y oder z. Die Summen sind nur über diejenigen l zu erstrecken, die zu einem festen t und p gehören. Mit (5.4) und (5.5) ergibt sich die dynamische Matrix zu

$$D_{\alpha\beta}^{(R)}(\vec{k}) = M^{-1/2}B(\vec{k})^{\dagger}F(\vec{k})B(\vec{k})M^{-1/2}. \tag{5.9}$$

Diagonalisieren von $D_{\alpha\beta}^{(R)}(\vec{k})$ liefert die Eigenwerte und Eigenvektoren.

5.4.2. Numerische Durchrechnung des Modells

Kristalle mit mehreren Molekülen pro Einheitszelle benötigen sehr bald einen beträchtlichen Rechenaufwand und Rechenkapazität. Für Pyrit waren insgesamt 12 Atome pro Einheitszelle und für Markasit 6 Atome zu berücksichtigen. Wir haben versucht, mit möglichst wenigen aber physikalisch bedeutungsvollen Kraftkonstanten eine vernünftige Lösung zu erhalten.

Die Kraftkonstanten für Zentralfelder wurden zuerst roh abgeschätzt und dann so verändert, dass die Eigenfrequenzen mit den gemessenen Schwingungsfrequenzen für $k \approx 0$ übereinstimmten. Die IR-aktiven Frequenzen konnten gut angepasst werden. Im Gegensatz dazu war es nicht möglich, die Raman-aktiven Librationsfrequenzen in Uebereinstimmung mit den gemessenen Frequenzen zu bringen. Mit wenig Erfolg wurde der Kernabstand des O_2^--Moleküls variiert. Erst die Verfeinerung des Modells durch Einführen eines 'Kraftangriffspunktes' im Zentrum der O_2^--Moleküle (in der Rechnung symbolisiert durch eine sehr kleine Zusatzmasse) ergab gute Ergebnisse. Die Annahme einer zusätzlichen an diesem Punkt angreifenden Zentralkraft bietet zwei Vorteile:

1. Librationsfrequenzen können durch Verkleinern der Na-O-Kraftkonstanten angepasst werden, unter simultaner Erhöhung der Kraftkonstanten Na-Molekülzentrum für die angepassten Translationsschwingungen.
2. Gleichzeitig ist das Zentrum des O_2^--Moleküls für die spätere Einführung der Coulombwechselwirkung definiert.

Dieses Vorgehen erhöht die Anzahl der Freiheitsgrade und damit die Anzahl der Eigenwerte der dynamischen Matrix. Dafür muss aber die Bedingung erfüllt werden, dass das virtuell 'dreiatomige O_2^--Molekül' linear bleibt. Dies kann in den Modellrechnungen durch die Einführung einer Biegesteifigkeit berücksichtigt werden. (Diese Steifigkeit entspricht Valenzkräften, die nicht mehr Zentralkräfte sind). Pro Molekül werden zwei senkrecht aufeinander stehende Biegemomente eingeführt. Die internen Koordinaten sind dabei bezüglich des Gitters festzulegen. Die Koeffizienten $B(^{0}_{t}|^{l}_{p\alpha})$ der Transformation wurden bezüglich des nächsten Na-Ions (für Pnnm-Darstellung: c-Richtung) berechnet. Setzt man eine sehr grosse Biegesteifigkeit ein, so sind in Bezug auf die Gitterschwingungen die 'dreiatomigen' O_2^--Moleküle starr, und die Eigenfrequenzen der künstlich eingeführten zusätzlichen innern Normalschwingungen sind von den Streckschwingungen separiert.

5.4.2.1. Daten für die Pyritphase

Die Rechnungen für die Pyritstruktur mit 16 Teilchen pro Einheitszelle und besonders die Normalkoordinatenanalyse sind sehr unübersichtlich. Für 3 Kraft-

konstanten (minimal notwendige Anzahl; F_{O-O}: Kraftkonstante für die O_2^--Streckschwingung; F_{Na-m}: Kraftkonstante Na^+-Ion zum Zentrum der O_2^--Moleküle; F_{Na-O}: Wechselwirkung zwischen Na^+-Ion und nächsten Sauerstoffatomen) wurden die Eigenfrequenzen berechnet. Wie Tabelle V zeigt, ergibt diese rohe Anpassung bereits brauchbare Resultate. Für eine bessere Anpassung an die gemessenen Frequenzen, besonders an die Frequenz von 159 cm^{-1} wäre die Berücksichtigung der O_2^-–O_2^--Wechselwirkung nötig. (Bei der Diskussion der Markasitphase werden die O_2^-–O_2^--Repulsionskräfte explizite eingeführt.)

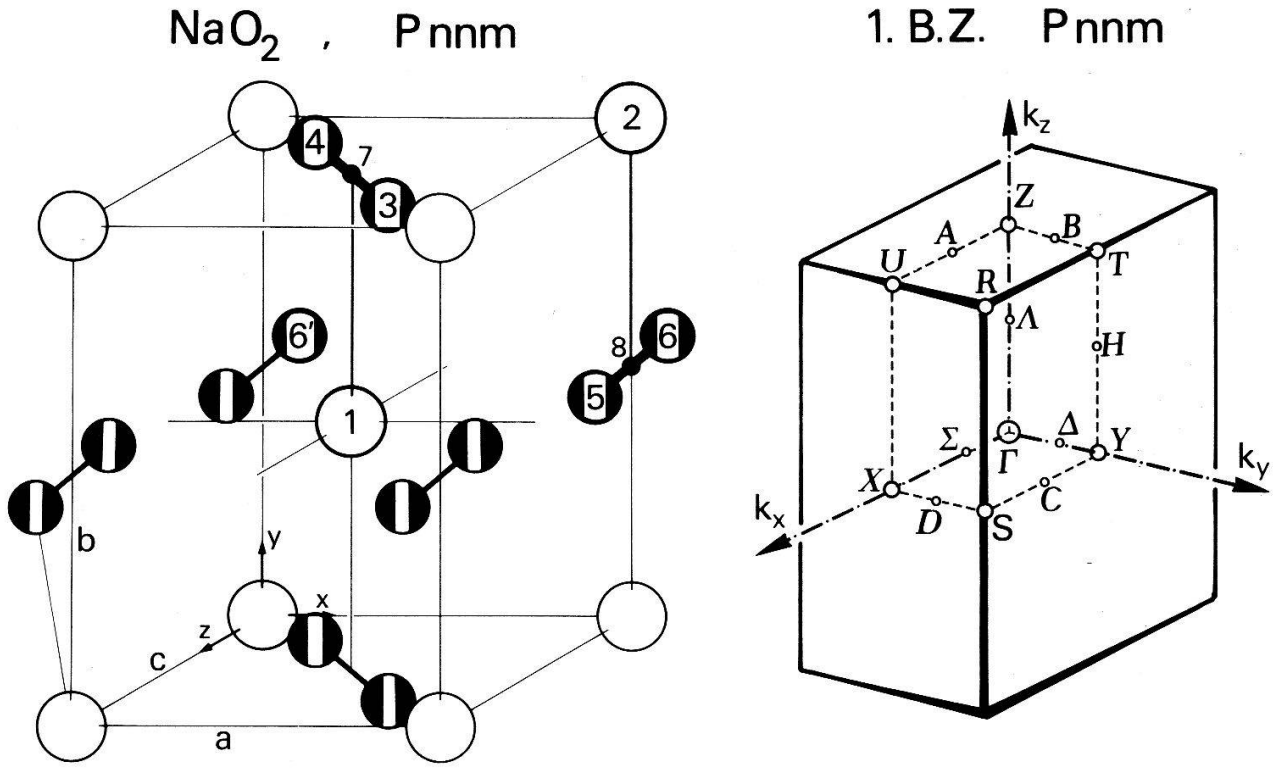
Tabelle V
Gemessene und berechnete Phononfrequenzen in der Pyritphase (215 K), mit der Zuordnung der irreduziblen Darstellungen. Modellrechnung mit 3 Kraftkonstanten F_{O-O} = 6,26, F_{Na-m} = 0,13 und F_{Na-O} = 0,11 mdyn/Å. V = Streckschwingung, T = Translationsschwingung, L = Librationsschwingung, C = Kombinationsschwingung.
Phonondaten der Pyritphase

Frequenzen			
gem. cm^{-1}	ber. cm^{-1}		Symmetrie
1155	1155	(1)	V Γ_1^+
1155	1155	(3)	V Γ_4^+
280	254	(2)	T Γ_4^-
247	254	(3)	T Γ_4^-
230	252	(3)	T Γ_4^-
192	231	(3)	T Γ_4^-
159			T Γ_4^-
114	122	(2)	L Γ_2^+ Γ_3^+
114	122	(6)	L Γ_4^+
124			C
113			C
93			C

5.4.2.2. Phononenspektrum in der Markasitphase. Die Berechnung des Phononenspektrums wurde zweistufig durchgeführt: Zuerst wurde ein Satz von Kraftkonstanten gesucht, der möglichst gute Uebereinstimmung zwischen den gemessenen und den berechneten Frequenzen liefert. Dann wurde die Dispersion für ausgewählte Richtungen des Wellenvektors $\vec{k}$ berechnet.

Für die Modellrechnungen zur Markasitstruktur sind mindestens 6 Kraftkonstanten notwendig. Die Art der Kraftkonstanten wird der Einfachheit halber durch zwei Indizes gekennzeichnet, von denen jeder einem Atom aus der Einheitszelle entspricht (Fig. 16). F_{34} bezeichnet z.B. die Kraftkonstante für die intramolekulare Wechselwirkung. Sie wird durch die Einführung des zusätzlichen Kraftangriffspunktes im Zentrum des O_2^--Moleküls durch F_{37} und F_{47} ersetzt [$F_{34} = F_{37}/2$, $F_{37} = F_{47}$]. Im Rechenprogramm sind die Kraftkonstanten nach Gleichung (5.7) bezeichnet, entsprechend den beteiligten internen Koordinaten, im Minimum sind es 50.

O_2^-–O_2^--Wechselwirkung wird mit zwei verschiedenen Kraftkonstanten berücksichtigt: F_{56}, beeinflusst hauptsächlich Librationsbewegungen und $F_{35} \approx F_{36}$ Translationsbewegungen. Berechnete und gemessene Daten für $k \approx 0$ sind in Tabelle VI



Figur 16
Modell der Markasitstruktur (NaO_2) Pnnm und Bezeichnung der Atome zur Normalkoordinatenanalyse.
1. Brillouinzone der einfach orthorhombischen Einheitszelle mit der Symmetrie Pnnm.

zusammengestellt. Die Kraftkonstante für die Streckschwingung V (Vibron) beträgt $F_{34} = 6.25$ mdyn/Å. Die Werte der Kraftkonstanten für die Gitterschwingungen betragen:

$$F_{13} = 0{,}20,\ F_{15} = 0{,}11,\ F_{17} = 0{,}05,\ F_{56'} = 0{,}15, \text{ und } F_{35} = 0{,}01 \text{ mdyn/Å}.$$

Diese Kraftkonstanten repräsentieren immer eine Klasse von Kräften mit gleicher Symmetrie. Die Uebereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Frequenzen ist nach Tabelle VI gut, mit Aushname von der Normalschwingung mit der Symmetrie Γ_3^-. Mit mehr Kraftkonstanten konnte eine noch bessere Anpassung erreicht werden.

Zur Normalkoordinatenanalyse wurden die berechneten Eigenvektoren benützt. Die Ergebnisse sind in Tabelle VI angegeben. Die berechneten Eigenvektoren ergeben eine gute Kontrolle über die Qualität der Anpassung. Für die Raman-aktiven Γ^+ Schwingungen sind nur O_2^--Moleküle an der Bewegung beteiligt und die Sauerstoffkerne müssen sich bezüglich des Symmetriezentrums in entgegengesetzter Richtung mit gleicher Amplitude bewegen. Für die in Tabelle VI angegebene Anpassung differieren die Beträge der Eigenvektoren für die Sauerstoffkerne um 0,2%. Bei den Librationsschwingungen sollte die Bewegung senkrecht zur Molekülachse erfolgen. Die Anpassung ergibt eine Abweichung von 0,5°. Die innere Konsistenz des Modells kann damit als gut bezeichnet werden. Die Schwingungsformen sind in Figur 17 veranschaulicht.

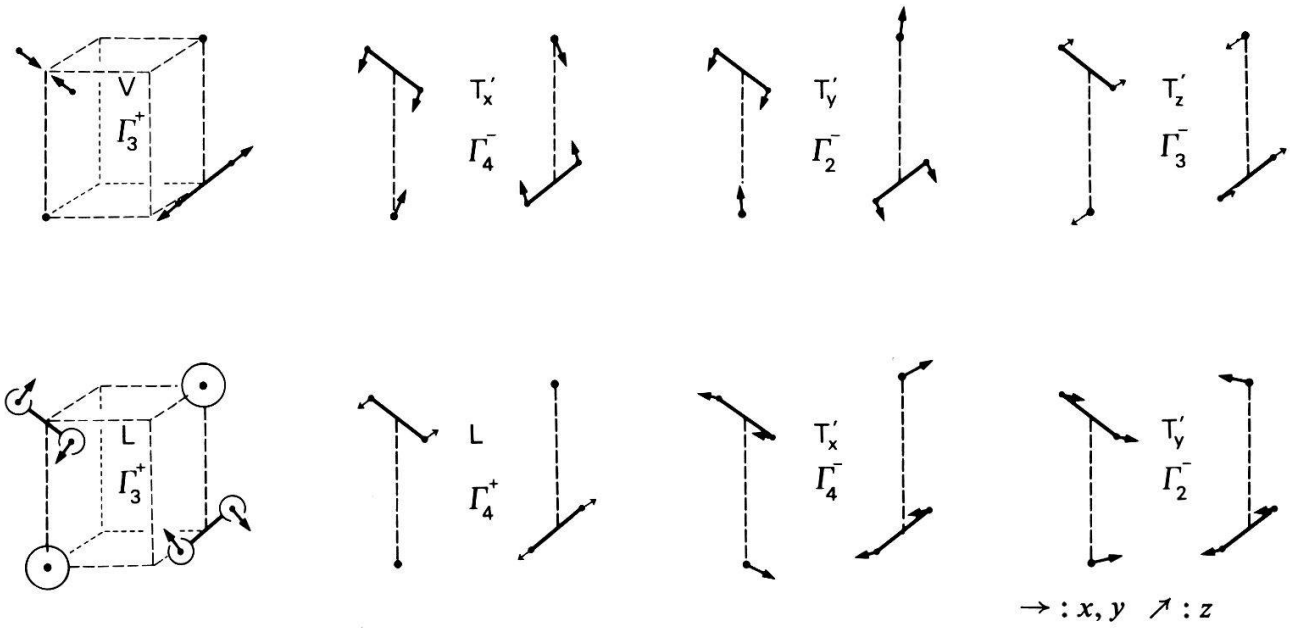
Die Phonondispersionskurven wurden mit den in Tabelle VI angegebenen Kraftkonstanten berechnet. Die 1.Brillouinzone der Markasitphase Pnnm ist in Figur 16 dargestellt [54].

Tabelle VI

Phononendaten für die Markasitphase (82 K). In den letzten 3 Kolonen ist die Zuordnung der irreduziblen Darstellungen zu den beobachteten Raman- und IR-Frequenzen ($k \approx 0$) angegeben. V = Vibrations-, T = Translations-, L = Librations- und C = Kombinationsschwingung. Die Intensitäten entsprechend den Oszillatorstärken sind wie folgt angegeben; *vs* = sehr stark, *s* = stark, *m* = mittel, *w* = schwach und *vw* = sehr schwach. Die 6 Kraftkonstanten für die 'Rigid Ion'-Rechnungen betragen: F_{34} = 6,25, F_{13} = 0,20, F_{15} = 0,11, F_{17} = 0,05, $F_{56'}$ = 0,15 und F_{35} = 0,01 mdyn/Å. (Bezeichnung nach Fig. 16.)

Phononen-Daten der Markasitphase

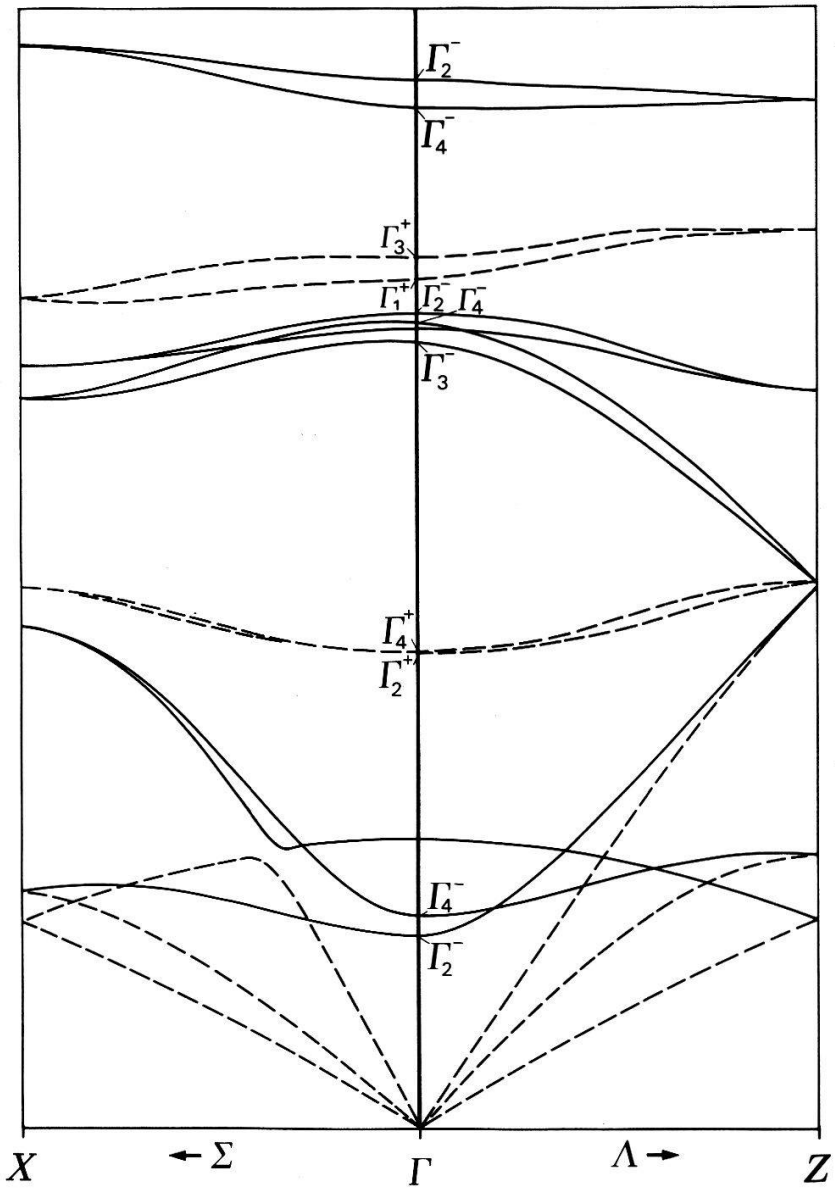
Frequenzen $k \approx 0$		Intensität		Schwingungs-		
gem. cm^{-1}	ber. cm^{-1}	ϵ_2	ber.	Art	Pol.	Symmetrie
1163	1163			V	xy	Γ_3^+
1163	1162			V	xy	Γ_1^+
278	263	*vw*	*w*	T	x	Γ_4^-
259	255	*m*	*s*	T	y	Γ_2^-
217	218			L	xy	Γ_3^+
217	213			L	xy	Γ_1^+
216	204	*w*	*w*	T	y	Γ_2^-
207	200	*vs*	*vs*	T	x	Γ_4^-
	202			inaktiv	z	Γ_1^-
156	197	*m*	*m*	T	z	Γ_3^-
126	120		*m*	L	z	Γ_4^+
126	120		*m*	L	z	Γ_2^+
	73			inaktiv	z	Γ_1^-
	53		*vw*	T	x	Γ_4^-
	49		*vw*	T	y	Γ_2^-
126				C		
114				C		
88				C		



Figur 17

Eigenvektoren der Normalschwingungen entsprechend der 'Rigid Ion'-Modellrechnung für 6 Kraftkonstanten (F_{34} = 6,25, F_{13} = 0,20, F_{15} = 0,11, F_{17} = 0,05, $F_{56,}$ = 0,15 und F_{35} = 0,01 mdyn/Å).

Die Dispersionskurven wurden für die Σ- und Λ-Richtgung berechnet. Mit viel Rechenaufwand könnte man nun die Frequenzverteilung für Markasit berechnen und daraus die Debye-Temperatur erhalten; doch wird diese Arbeit erst sinnvoll, wenn Dispersionsdaten aus inelastischer Neutronenstreuung bekannt sind. Die berechneten Phonondispersionsdaten sind in Figur 18 dargestellt.



Figur 18
Phonondispersionskurven ('Rigid Ion'-Modell mit 6 Kraftkonstanten) von NaO_2-Markasit für Σ- und Λ-Richtung.

6. Vakuum-Ultra-Violett-Spektroskopie

6.1. VUV-Spektrometer

Ein vollkommen ölspurenfreies VUV-Spektrometer wurde um einen McPherson 225-Gittermonochromator [55] aufgebaut. Das Vakuum im Monochromator wird durch eine Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter Oelfalle erzeugt. Unter

Verwendung des McPherson Schwingspiegelsystems wurde eine Doppelstrahl-Messkammer konstruiert, welche folgende Operationen erlaubt:

- Messung der Transmission oder Reflexion mit grossem oder sehr kleinem Strahlquerschnitt.
- Fluoreszenzmessung mit separatem Photomultiplier.
- Spalten von Einkristallen bei tiefer Temperatur.
- Messungen bis auf He-Temperatur.
- Vakuummässig abtrennbare Zusatzkammer zur Präparation und Messung von Schichten bei Temperaturen von 3–550 K.

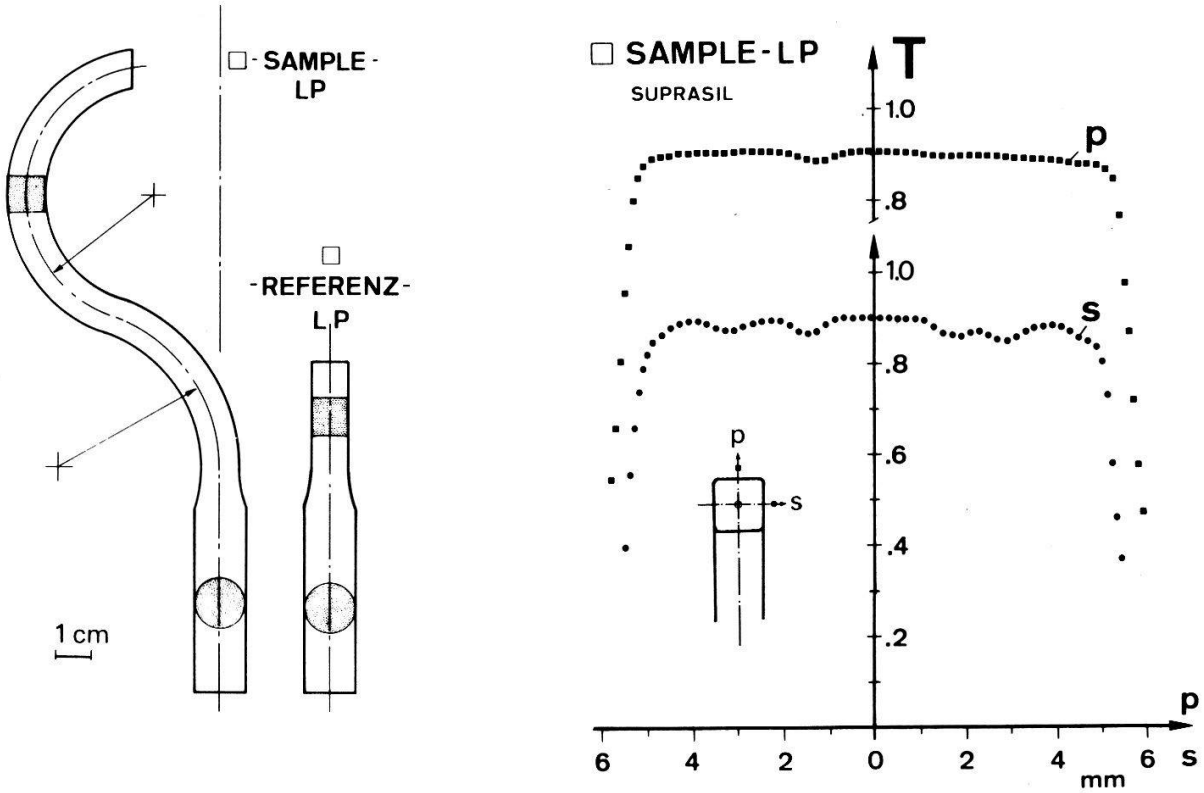
Messungen im VUV-Gebiet bei tiefen Temperaturen erfordern spezielle Vorsichtsmassnahmen, besonders die Kontamination der Oberflächen durch Restgase muss vermieden werden. Das Vakuum in der Kammer wird durch eine Ionengetterpumpe (Varian: 30 l/s VacIon) erzeugt. Während der Messung sorgt eine N_2-Kryopumpe, die konzentrisch den Messraum umgibt, für die Erniedrigung des Dampfdruckes der leicht kondensierbaren Gase. Verhinderung der Kondensation auf die Probe wurde durch sorgfältige Konstruktion des Probenhalters erreicht. Der Raumwinkel, unter dem die Probe einer höheren Temperatur gegenübersteht, muss minimal sein. Dies konnte durch konzentrische Anordnung von gekühlten, polierten und vergoldeten Blenden erreicht werden. Es wurde bei einem Vakuum von $4 \cdot 10^{-8}$ torr gemessen. Testmessungen an $Ca(OH)_2$-Schichtkristallen (leicht und perfekt spaltbar) ergaben keine messbare Aenderung des Reflexionsspektrums innerhalb 30 Minuten nach dem Spalten bei einer am Präparatträger in der Nähe des Kristalls gemessenen Temperatur von 3,0 K. Da die Kristalle gesplaten werden, kann der Temperaturfühler nicht in direkten Kontakt mit der Reflexionsfläche gebracht werden. Simultane Vergleichsmessungen an nicht in situ gespaltenen Kristalloberflächen erlauben aber eine Abschätzung der Fehlerschranken.

Für die Mikro-Reflexions- und Transmissionsmessungen wurde ein sphärischer Hohlspiegel zur Fokussierung benutzt. Der Hohlspiegel kann mit einer selbstzentrierenden Halterung über einen flexiblen Wellenbalg von aussen justiert werden. Der Einfallswinkel des Lichtstrahls auf die Probe ist 12°. Der Strahlquerschnitt beträgt etwa $0{,}6 \times 1{,}4\ mm^2$. Für Messungen im VUV-Gebiet bis 11,8 eV wurde eine Spiegelbeschichtung aus Al–LiF–MgF_2 und für den Bereich von 2–11 eV eine Beschichtung aus Al–MgF_2 verwendet.

6.1.1. Lichtleiter

Der Schwingspiegel (zusätzlich Fokussierspiegel) in der Doppelstrahlmesskammer lenkt den eintretenden Strahl wechselseitig um je 24° mit einer Frequenz von 6,33 Hz ab. Auf diese Weise können das Primär- und das Reflexions-Spektrum gleichzeitig gemessen werden. Das direkte oder das von Natriumsalizilat [55] emittierte Fluoreszenz-Licht wird über ein Lichtleiterpaar (LP, Fig. 19) aus der Kammer auf zwei ausgesuchte Photomultiplier gelenkt. Dieses Lichtleiterpaar beeinflusst entscheidend die Güte des VUV-Spektrometers. Aus diesem Grunde wurde besondere Sorgfalt auf die Entwicklung der Lichtleiter verwendet. Ueblicherweise werden Pyrex- (oder Quarz-) Lichtleiter mit Kreisquerschnitt oder Plexiglaslichtleiter mit quadratischem Querschnitt verwendet.

Rundlichtleiter aus Quarz sind ultrahochvakuumtauglich, haben aber eine ungünstige inhomogene Transmissionscharakteristik [56]. Quadratische Lichtleiter



Figur 19
Probenlichtleiter (S.-LP) und Referenzlichtleiter (R.-LP) aus Suprasil-Quarz. Die Lichtleiter sind ausgehend von Stäben mit 14,5 mmØ gefertigt. Der Rundschaft ist mit konischem Uebergang auf 13,95 mmØ gearbeitet. Die Mikropolitur wurde mit einem Stereomikroskop kontrolliert.

Transmissionscharakteristik des Suprasil-Probenlichtleiters. Die kleine Welligkeit wird durch den beim Biegen leicht verzerrten quadratischen Querschnitt verursacht. (Bei der Herasil-quarz-Ausführung ist diese Welligkeit durch die vorhandenen Schlieren verwischt.)

aus Plexiglas (McPherson) zeigen gute Transmissionseigenschaften, sind aber mechanisch und vakuumtechnisch ungeeignet.

In der Literatur werden Lichtfaseroptiken als 'ideal' vorgeschlagen; die praktische Ausführung zeigt aber, dass infolge der unvollkommenen Packungsdichte und Faserbeschichtung sehr viel Licht verloren geht.

Idealer sind Lichtleiter aus Quarz mit der in Figur 19 gezeichneten Form. Polierte Rundstäbe wurden entsprechend geschliffen, mikropoliert und dann knapp über der Erweichungstemperatur des Quarzes vorsichtig gebogen. Nach der thermischen Behandlung ist eine weitere Feinpolitur erforderlich. Zur Herstellung des Lichtleiterpaares wurden runde schlieren- und blasenfreie Suprasilquarzstäbe, die gegenüber der Herasilqualität zudem bessere spektrale Transmissionseigenschaften besitzen, verwendet. Die Transmissionskurven in Figur 19 demonstrieren die gute Qualität der Suprasillichtleiter. Die Kurven wurden mit einem senkrecht auftreffenden Laserstrahl (0,8 mm Ø, 6328 Å) und grossflächigen Si-Detektoren, die im Vergleich zu Photomultipliern viel geringere örtliche Empfindlichkeitsschwankungen haben, ausgemessen. Die Vergleichsmessung im Spektrometer zwischen Referenzstrahl und auf die Probe einfallenden Primärstrahl ergab, dass der Unterschied zwischen den beiden Kanälen im Spektralgebiet von 1250 bis 6000 Å sehr klein ist. Unterhalb 1250 Å wird der Unterschied vor allem durch die Reflexionsverluste des Fokussierspiegels im Probenstrahl verursacht. Er kann aber durch eine Eichmessung eliminiert werden.

6.1.2. *Verdampferkryostat*

Die Hyperoxide müssen unter Wasserdampf- und CO_2-freier Edelgasatmosphäre in einer Trockenkammer in den Kryostaten eingebaut werden. Aus diesem Grunde wurde ein sehr kleiner Verdampferkryostat (Länge ca. 300 mm, Kryozelle 15,8 mm∅) entwickelt. He_{fl} wird über eine superisolierte Leitung in den Kryostaten geführt, an einem regelbaren Nadelventil [57] teilweise verdampft und über einen Sinterkörper als Wärmetauscher abgepumpt. Infolge der geringen thermischen Masse ist eine Abkühlung auf He-Temperatur in einigen Minuten erreichbar. Durch geeignete Einstellung der He-Saugleistung und des Nadelventils ist eine Stabilität von 0,05 K im Temperaturbereich von 3–300 K möglich. Oberhalb 64 K wird flüssiger oder gasförmiger Stickstoff verwendet. Normalerweise ist eine Temperatur von 3 K erreichbar (Messung mit Allen-Bradley-Kohlewiderstand [58], $\Delta T = 3$ mK).

Zum Spalten, Justieren und Messen der kleinen Hyperoxidkristalle wurde ein *xyz*-φ-Kryostat-Manipulator entwickelt. Die Messung der Reflexion und der Eichkurve erfordert reproduzierbares Einsetzen und Entfernen des Kryostaten in und aus dem Strahlengang. Der fingerförmige Verschiebemechanismus ist gegen Drehung und Verwindung steif und gestattet eine präzise und leichtgängige Höhenverstellung des Kryostaten mit Hilfe eines flexiblen Federbalges.

6.1.3. *Eichung des Spektrometers*

Die Wellenlängenanzeige des Monochromators wurde mit einer Hg-Dampfeichlampe und den hochenergetischen Linien der H_2-Lampe (≈ 1606 Å, $Ly_\alpha = 1215{,}7$ Å) geeicht. Mit dem 1200 Furchen/mm-Gitter ($\lambda_{Blaze} = 1500$ Å) und einer Spaltbreite von 10 μm beträgt die Auflösung 0,09 Å. Wichtiger ist der Test des Spektrometers durch Messung und Vergleich des Reflexionsspektrums einer gut bekannten Substanz. Die Alkalihalogenide sind im VUV-Gebiet sehr gut untersucht [59–61]. Die Messung der Reflexionsspektren von KBr und RbBr zeigte gute Uebereinstimmung mit den Literaturwerten.

6.2. Elektronische Anregungszustände

6.2.1. *Symmetrie der elektronischen Zustände*

Zum Verständnis der optischen Eigenschaften ist die Kenntnis der elektronischen Struktur [62–64] unerlässlich. Im Falle der Hyperoxide sind keine Bandrechnungen bekannt. Trotzdem ist eine teilweise Interpretation der optischen Daten auf Grund der elektronischen Struktur des O_2-Moleküls und von Symmetrieüberlegungen möglich.

Der Imaginärteil der dielektrischen Funktion $\epsilon(\nu)$ ist für Interbandübergänge[6]) mit den mikroskopischen Grössen (Dipolapproximation) verknüpft durch:

$$\epsilon_2(\nu) \propto \left(\frac{eh}{m\nu}\right)^2 \sum_{ij} \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{S(E_i - E_j = h\nu)} |\vec{e}\vec{M}_{ij}(\vec{k})|^2 \frac{dS}{|\nabla_{\vec{k}}(E_j(\vec{k}) - E_i(\vec{k}))|} \tag{6.1}$$

i, j bedeuten Anfangs- bzw. End-Zustand; $\vec{e}$ ist der Polarisationsvektor in Richtung des elektrischen Feldes. Aendert sich $\vec{e}\vec{M}_{ij}(\vec{k}) = \langle j, \vec{k}|\vec{e}\vec{\nabla}|i, \vec{k}\rangle$ mit $\vec{k}$ nur schwach, so

[6]) Gültig für besetzte Zustände im Valenzband und alle Zustände im Leitungsband unbesetzt, andernfalls müssten Besetzungswahrscheinlichkeiten eingeführt werden.

kann das Dipol-Matrixelement vor das Integral gezogen werden. Das verbleibende Integral wird 'Joint density of states' (JDOS; $i = v, j = c$ [63]) genannt und ist eng mit den Symmetriepunkten der Brillouinzone verknüpft. Für bestimmte Werte von j wird der Integrand singulär (kritische Punkte)[7]; JDOS variiert stark mit ν. Die Existenz der meisten kritischen Punkte $\nabla_{\vec{k}} E_j = \nabla_{\vec{k}} E_i = 0$ ist eine Folge der Periodizität der $E(\vec{k})$-Funktionen, und ihre Lage wird durch die Kristallsymmetrie vorausgesagt.

Die Symmetrie des Gitters bestimmt ebenfalls die Auswahlregeln für Interband-Uebergänge, Aufhebung von Entartungen, und Aufspaltung bestimmter Zustände (z.B. infolge relativistischer Effekte). Translations- und Zeitumkehrsymmetrie erlauben bereits die Bestimmung gewisser kritischer Punkte. So ist das Zentrum der Brillouinzone BZ immer eine van Hove-Singularität [65], ebenso ist meistens der Mittelpunkt einer Fläche am Rande der BZ ein kritischer Punkt [66].

Wichtige Auswahlregeln für Interbandübergänge basieren auf den Erhaltungssätzen. Weitere Auswahlregeln können auf Grund der Uebergangswahrscheinlichkeit entsprechend (6.1) gewonnen werden. Obwohl die Wellenfunktionen zur Berechnung der Uebergangsmatrixelemente nicht bekannt sind, kann man auf Grund der Symmetie der Wellenfunktionen, die durch die Gittersymmetrie bestimmt sind, entscheiden, ob $\vec{e}M_{ij}$ verschieden von Null ist oder nicht. Gruppentheoretische Argumente (ähnlich wie in 4.1.) erlauben die Herleitung der Auswahlregeln für Uebergänge zwischen Zuständen der Symmetrie i und j [63]

$$\vec{e}\vec{M}_{ij} \propto \frac{1}{h} \sum_l \chi_j^*(R_l)\chi_{x,y,z}(R_l)\chi_i(R_l) \begin{cases} = 0 & \text{verboten} \\ \neq 0 & \text{erlaubt} \end{cases} \tag{6.2}$$

$\chi_{x,y,z}(R_1)$ ist der Charakter der irreduziblen Darstellung für die Transformation der Koordinaten x, y, z. Für kubische Symmetrie transformieren alle Koordinaten (x, y, z) nach derselben irreduziblen Darstellung; das Matrixelement ist damit richtunsunabhängig. In den nicht kubischen Symmetriegruppen transformieren die Koordinaten wie die verschiedenen irreduziblen Darstellungen, das Matrixelement wird polarisationsabhängig. Die Auswahlregeln sind vom k-Vektor abhängig.

Die irreduziblen Darstellungen der vollen kubischen Gruppen werden für elektronische Zustände meistens nach Bouckaert, Smoluchowski und Wigner (BSW) [67] bezeichnet (siehe [48]). Die Symmetrieanalysen der kubischen und hexagonalen [68] Strukturen sind gut bekannt. Da das Hyperoxidmolekül ein ungepaartes Elektron in einem $^2\Pi_g$-Orbitsl besitzt, ist es notwendig, die Doppelgruppe für die Symmetriebetrachtungen zu benützen.

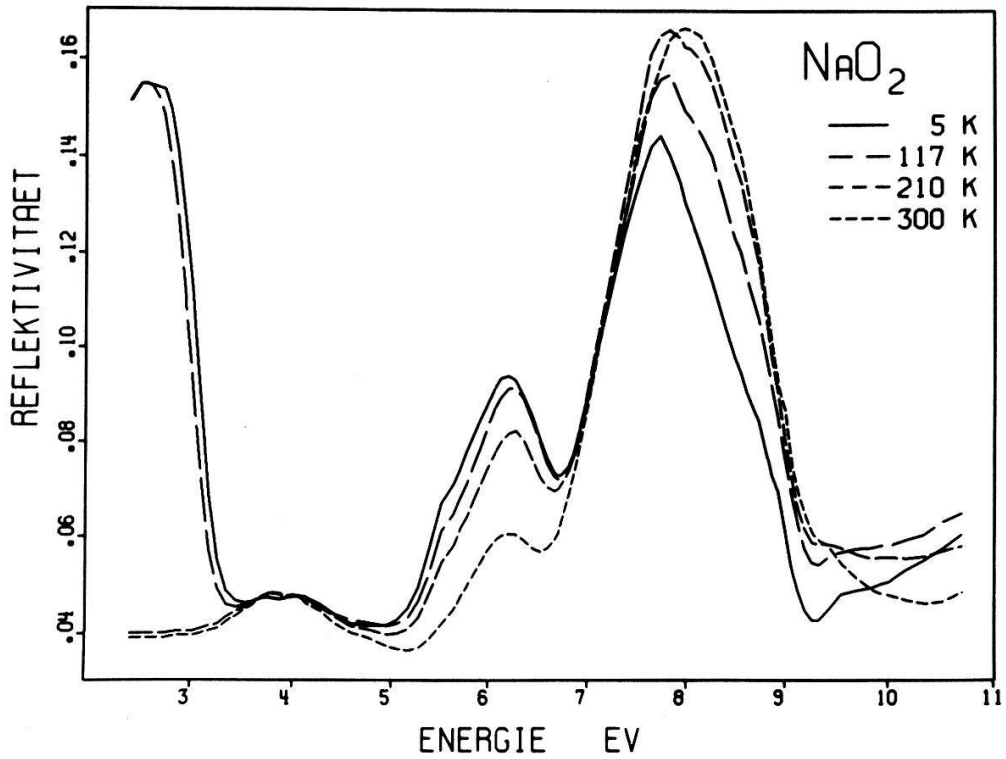
6.2.2. Reflexionsspektren von NaO_2

Nach dem Einbau des Kristalls in den Kryostaten (in der Trockenkammer) wurde er durch eine dichte Transportkappe geschützt, die erst im Hochvakuum des Spektrometers entfernt wurde. Wird NaO_2 bei Zimmertemperatur gesplaten, so sinkt die Reflektivität bei 5 eV unterhalb 1%. Erst das Spalten bei 210 K im Vakuum des Spektrometers ergab reproduzierbare Reflektivität, welche vergleichbar ist mit Messungen an guten natürlich gewachsenen Oberflächen.

---

[7]) Bezeichnung entsprechend der Form der Energiefläche $E_j(\vec{k}) - E_i(\vec{k})$ z.B. M_0: Minimum, M_1: Sattelpunkt.

Die Messresultate für die verschiedenen Phasen sind in Figur 20 dargestellt. Aussergewöhnlich ist der starke Anstieg der Reflektivität unterhalb 3,5 eV beim Uebergang in die Markasitphase. Dieser Anstieg ist reproduzierbar (Hysterese 200 K ↙, 207 K ↗) und hängt mit dem Phasenübergang von der Pyrit- in die Markasitstruktur zusammen. Man würde eher das Gegenteil erwarten, nämlich dass infolge der feinen Verzwillingung (Grössenordnung μm) die Reflektivität infolge der Rayleighstreuung stark abnehmen müsste.



Figur 20
Reflexionsspektren von NaO_2-Einkristallen in den verschiedenen Phasen. Die Reflektivität wurde unter senkrechter Inzidenz gemessen.

Man könnte aber auch versuchen, das Maximum der Reflektivität bei ca. 2 eV als Resonanzerscheinung zu deuten in Analogie zur Mie-Streuung [70, 72]. Die verschiedenen Zwillinge in der Markasitphase könnte man sich als dielektrische Inhomogenitäten von gleicher Grösse vorstellen. Unter Einwirkung des Lichtfeldes ist die Anregung bestimmter elektrischer Eigenschwingungen der dielektrischen Teilchen möglich und könnte eventuell das Verhalten der Reflexion in der Markasitphase erklären. Die Behandlung der Mie-Streuung kleiner dielektrischer Kugeln (Eispartikel) [71] zeigt aber, dass Richtungs- und Polarisationsmessungen notwendig sind zur Untersuchung dieser Hypothese.

6.2.3. Elektronische Struktur von NaO_2

6.2.3.1. Bandstruktur von NaO_2 *in Analogie zu* NaCl. Bei der Behandlung der Gitterschwingungen und der Kompressibilität wurde die Aehnlichkeit von NaO_2 zu NaCl erwähnt. Wir gehen nun von der sehr gut bekannten elektronischen Band-

struktur von NaCl [73] aus und versuchen, ein einfaches Bandschema für NaO_2 zu finden. Dieses Vorgehen wird gestützt durch den Vergleich der Gitterenergien von NaO_2 (8.3 eV) und NaCl (7,9 eV)[8]. Die Erfahrung zeigt, dass bei den meisten Alkalihalogeniden die Γ-Exzitonerengie etwa dem Betrag der Gitterenergie entspricht. Im Reflexionsspektrum von NaO_2 findet man bei 8 eV eine breite Linie, die wir vorläufig einem Γ-Exziton zuordnen. Die Banden unterhalb 8 eV dürften hauptsächlich durch intramolekulare Eigenschaften bedingt sein. Eine eindeutige Zuordnung der lokalisierten Molekülübergänge ist indessen noch nicht möglich, da über die angeregten Elektronenzustände des O_2^--Molekülions nur wenig bekannt ist.

In der Literatur findet man folgende Angaben über die elektronischen Zustände des O_2^--Ions:

(a) Potentialkurven in Funktion des Kernabstandes von Bates und Massey [6] und Bestimmung der Zustände $^2\Pi_g$ und $^2\Pi_u$ durch Zeller und Känzig [2].

(b) Berechnungen der potentiellen Energie als Funktion des Kernabstandes für den Grundzustand und die angeregten Zustände von Krauss et al. [7].

(c) Adiabatische Potentialkurven für den Uebergang $^2\Pi_g - {}^2\Pi_u$ aus Fluoreszenz und Vibrationsspektren von O_2^- [74].

Daraus kann der intramolekulare Uebergang[9] $^2\Pi_g - {}^2\Pi_u$ (5 eV) mit grosser Sicherheit zugeordnet werden. Mit Punkt (a) und den Absorptions- und Brechungsindexmessungen dieser Arbeit liegt der erlaubte Dipolübergang $^2\Pi_g - {}^2\Delta_u$ unterhalb des Ueberganges $^2\Pi_g - {}^2\Pi_u$. Die durch die Auswahlregeln für elektrische Dipole verbotenen Uebergänge ($^2\Pi_g - {}^4\Sigma_u^-$, $^2\Pi_g - {}^2\Sigma_g^-$) dürften mit kleiner Oszillatorstärke als magnetische Dipol übergänge vorhanden sein, wie es für das O_2-Molekül gezeigt wurde [75]. Die Intensität und Frequenz von intramolekularen Einzelanregungen sind meistens temperaturunabhängig [76]. Dieses Verhalten haben die Bänder (Fig. 20) bei 3,8 und 5,5 eV. Wir ordnen sie deshalb den beiden erlaubten intramoleuklaten Anregungen zu. Besondere Schwierigkeiten bei der Zuordnung bereitet das Reflexionsverhalten bei 6,22 eV. In den Arbeiten [33, 3] wird ein Ladungsübergang von O_2^- auf das Kation bei 6,4 eV angenommen. Die Abnahme der Intensität und die Verbreiterung der Linie bei 6,4 eV mit sinkender Temperatur bei der Absorption durch das O_2^--Zentrum in KCl-Wirtgitter [33] ist für ein exzitonisches Verhalten ungewöhnlich. Für den Ladungsübergang in das Alkalileitungsband würde man eine M_0-Kante erwarten [60].

Eine mögliche Erklärung für die Reflexionsbande bei 6,22 eV könnte die Annahme eines Doppelüberganges ($^2\Pi_g + {}^2\Pi_g - {}^2\Delta_u + {}^2\Delta_u$) liefern. Die blaue Farbe von gasförmigem, flüssigem oder festem Sauerstoff wird durch Doppelübergänge bewirkt [75, 76], deren Linienform von der Temperatur und der Kristallstruktur abhängt.

Mit Hilfe des NaCl-Bandschemas und den möglichen intramolekularen Anregungen des O_2^--Moleküls kann man nun ein rohes Energiebandschema vorschlagen (Fig. 21). Nicht eingetragen sind:

- Symmetrie der Molekülzustände im Kristall,
- elektrische Davydovaufspaltung,

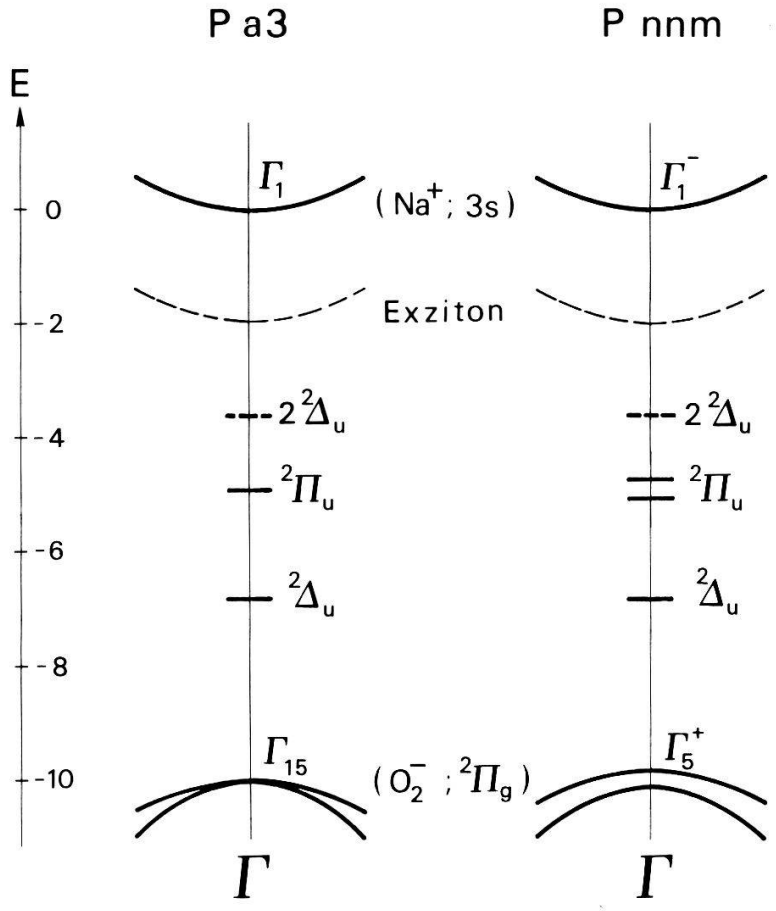
---

[8]) Auf Grund der Elektronenzahl des Anions würde man erwarten, dass die Gitterenergie von NaO_2 zwischen derjenigen von NaF und NaCl [23] liegt. Tatsächlich trifft dies zu.

[9]) Im Gegensatz zur Notation von Herzberg [5] schreiben wir hier den Grundzustand vor den Anregungszustand hin [2].

- magnetische Davydovaufspaltung [77],
- Vibron- und Phonon-Wechselwirkung.

Das Bandschema berücksichtigt nur die Umgebung des Zentrums der Brillouinzone. Die Betrachtung weiterer kritischer Punkte in der Brillouinzone hat aufgrund des Reflexionsspektrums (Fig. 20) wenig Sinn.



Figur 21
Energiebandschema für die Pyrit- und Markasitphase, ausgehend von der NaCl-Bandstruktur und den Potentialkurven für das O_2^--Molekülion.

In Ionenkristallen sind die Energiebänder sehr schmal. Das Γ_{15}-Band von NaO_2 ist ebenfalls lokalisiert, da die kovalente Bindung an die Nachbarionen schwach ist. Die Untersuchung der Superhyperfeinstruktur des O_2^--Zentrums mit paramagnetischer Resonanz führte auch zu diesem Ergebnis. Die angeregten Molekülzustände sind vermutlich stak lokalisiert.

6.2.3.2. Die gelbe Farbe der Hyperoxide. Wie bereits erwähnt, ist die blaue Farbe von festem Sauerstoff verursacht durch kooperative Doppelanregung von O_2-Paaren, entsprechend den folgenden Uebergängen [75–79].

$$\left.\begin{array}{l} 2^3\Sigma_g^- \rightarrow 2^1\Delta_g \\ 2^3\Sigma_g^- \rightarrow {}^1\Delta_g + {}^1\Sigma_g^+ \\ 2^3\Sigma_g^- \rightarrow 2^1\Sigma_g^+ \end{array}\right\} \text{5500–3000 Å [79]}$$

Besonders in der α-O_2-Phase[10]) zeigen die Progressionsbanden eine feine Struktur. Die Absorptionskoeffizienten von α-O_2 sind von der Grössenordnung 10 cm^{-1}.

Absorptionsmessungen an sehr dünnen KO_2-Plättchen (vergleiche dazu Fig. 4) ergaben, dass die Absorptionskoeffizienten der Hyperoxide (für intramolekulare Uebergänge) mindestens von der Grössenordnung 10^4 cm^{-1} sind. Dies rechtfertigt die Annahme, dass die Lichtabsorption im blauen Spektralgebiet durch erlaubte elektrische Dipolübergänge verursacht ist. Es handelt sich vorwiegend um den Π-polarisierten Uebergang $^2\Pi_g - {}^2\Delta_u$. Die Dispersion der Doppelbrechung von KO_2 im sichtbaren Bereich zeigt zudem, dass neben dem diskutierten Π-polarisierten Uebergang noch ein Σ-polarisierter Uebergang bei höherer Energie auftritt. Es muss sich um den Uebergang $^2\Pi_g - {}^2\Pi_u$ handeln. Der Dichroismus ist indessen abgeschwächt infolge der grossen Librationsamplituden der O_2^--Moleküle.

6.3. Kritik

Das aufgestellte Bandschema kann nur als rohes Modell betrachtet werden:

1. NaO_2 erleidet bei den Phasenumwandlungen bei 230 K und 200 K eine starke Verzwillingung; Reflexions- oder Transmissionsmessungen in Abhängigkeit von der Polarisation sind nicht durchführbar.
2. Die grosse Stokes-Verschiebung für die Fluoreszenz des O_2^--Zentrums zeigt, dass die Zustände im Sinne von Figur 21 als Bandensysteme zu betrachten sind.
3. Beim O_2^--Zentrum sind 5,1 eV nötig zur Anregung in den $^2\Pi_u$-Zustand. Entsprechend ist bei NaO_2 der schwachen Linie (Fig. 20) bei 5,5 eV der Uebergang $^2\Pi_g - {}^2\Pi_u$ zugeordnet worden. Die Frequenzverschiebung ist nicht aussergewöhnlich. Für CO_2 wurden Unterschiede in den Anregungsenergien zwischen der gasförmigen und der kondensierten Phase bis zu 0,6 eV beobachtet [80], bei fast vollständiger Verschmierung der Vibrationsstruktur in der festen Phase. Die geringe Oszillatorstärke für den Σ-polarisierten Uebergang im O_2^--Ion ist aber unverständlich.
4. Mit dem Bandschema allein kann die wenig ausgeprägte breite Reflexionsstruktur nicht erklärt werden. (Etwas ähnliches wird bei α-O_2 beobachtet, indem die Schuman-Runge-Bande in den Transmissionsspektren verschmiert und in den Reflexionsspektren kaum mehr erkennbar ist [81]).
5. Spannungen durch das Abkühlen und Spalten der NaO_2-Kristalle können das optische Verhalten verändern.

6.4. Schlussbemerkungen

Experimentell ist es gelungen, das Reflexionsspektrum von NaO_2 bis zu einer Temperatur von 5 K zu bestimmen. Polarisationsmessungen (2–11 eV) an KO_2-Einkristallen, die die eindeutige Zuordnung der $^2\Delta_u$- und $^2\Pi_u$-Zustände ermöglichen würden, konnten wegen der geringen Grösse der KO_2-Kristalle nicht durchgeführt werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde nicht auf die magnetischen Ordnungserscheinungen eingegangen. Am Beispiel des α-O_2 zeigt sich die grosse Aussagekraft optischer Messungen auch inbezug auf magnetische Erscheinungen in nichtleitenden Antiferromagneten [82]. KO_2 ist metamagnetisch unterhalb von 12,1 K. Durch

---

[10]) Die Kristallstruktur der α-O_2-Phase (C 2/a) ist ähnlich zu derjenigen von KO_2 in Phase IV.

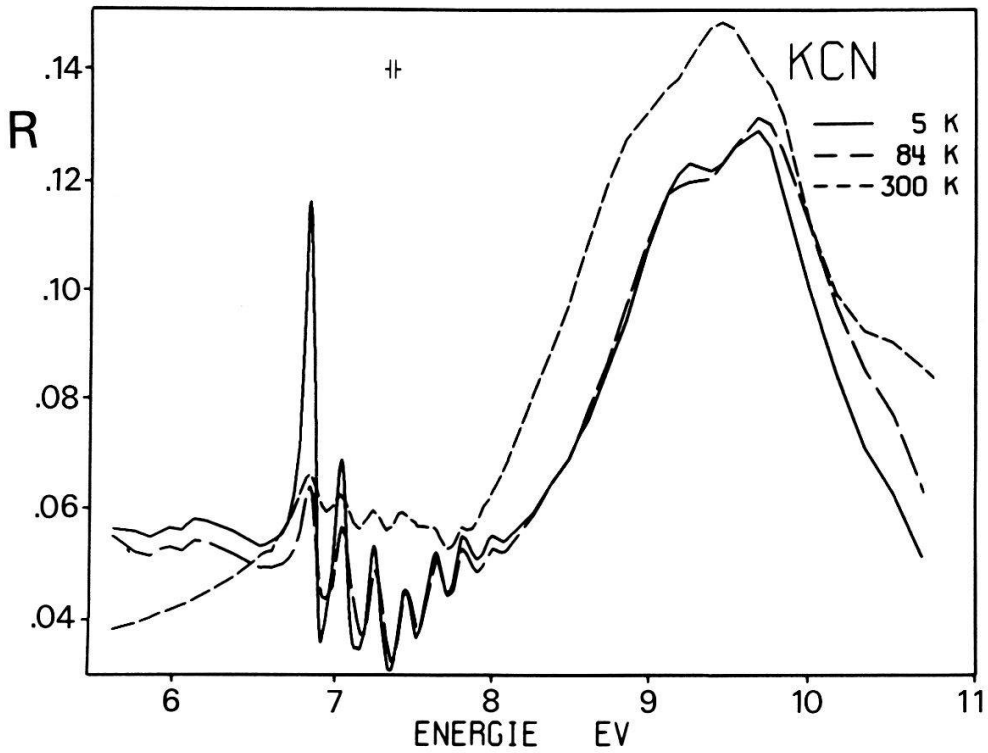
Anlegen eines Magnetfeldes von 70 kOe kann eine ferromagnetische Ordnung induziert werden. Da gleichzeitig auch die Molekülorientierung beeinflusst wird [4], könnte die Magnetooptik Aufschlüsse zur magnetischen Struktur des KO_2 liefern.

Anhang. Optische Eigenschaften von KCN

NaO_2 zeigt eine breite exzitonische Struktur, was für einen Ionenkristall nicht üblich ist. Es stellt sich die Frage, ob man bei einem den Hyperoxiden verwandten Molekülionen-Kristall aufgelöste Exzitonstruktur beobachten könnte. KCN und KO_2 haben verwandte Kristallstrukturen und Phasenumwandlungen[11]). Das Cyan-Molekül CN ist gut untersucht [5]. Durch ein zusätzliches bindendes Elektron entsteht das stabilere Molekül-Ion CN^- mit einem $^1\Sigma^+_{(g)}$-Grundzustand, entsprechend dem isoelektronischen N_2-Molekül (KK $2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^1 : {}^1\Sigma_g^+$).

Da wir uns nur für die exzitonische Struktur interessieren, sind nur hochenergetische Anregungszustände zu betrachten. In Analogie zum N_2 [5, 83] kommt der Uebergang $^1\Sigma^+_{(g)} - {}^1\Pi_{(u)}$ für eine exzitonische Struktur in Betracht.

Die in Figur 22 dargestellten Reflexionsspektren sind besonders wegen der reichen exzitonischen Struktur interessant. In KCN beginnt bei 6,8 eV eine Serie von scharfen fast aequidistanten Exzitonlinien. Ein analoges Verhalten wurde bis anhin nur in reinen Molekülkristallen (z.B. CO [81]) mit Van der Waals-Bindung gefunden. Dieses Verhalten wird mit Exziton-Vibron-Wechselwirkung beschrieben [77]. Die feinere Struktur der Molekül – Exzitonen und die Dayvdov – Aufspaltung unterhalb



Figur 22
Reflexionsspektren von KCN-Einkristallen in den verschiedenen Phasen.

[11]) Das CN^--Molekül ist in einem Singlett-Grundzustand. Der Vergleich mit dem O_2^--Molekül (Dublett-Grundzustand) in den entsprechenden Alkali-Verbindungen könnte eventuell zur Abklärung der Rolle des Jahn-Teller-Effektes in den Hyperoxiden beitragen.

82,9 K werden in einer folgenden Arbeit behandelt. Zusätzlich zur Molekülexzitonstruktur findet man in Figur 22 um 9,5 eV eine breite Band, hervorgerufen durch Charge-Transfer-Exzitonen.

Verdankung

Wir möchten den Herren Dr. E. F. Steigmeier und Dr. J. R. Sandercock für die Ermöglichung der Raman- und Brillouinmessungen, Dr. P. Brüesch und R. Kälin für ihren grossen Einsatz bei den FIR-Messungen danken. Dr. G. Harbeke, Prof. H. C. Siegmann und Prof. P. Wachter haben uns durch anregende Diskussionen geholfen. Die Herren H. Haug, W. Schmid und H. R. Aeschbach haben durch grossen persönlichen Einsatz zur technischen Ausführung des VUV-Spektrometers beigetragen. Ebenso danken wir Dr. H. Arend, W. Huber und M. Wächter für die Hilfe in Belangen der Kristallzucht.

Für die finanzielle Unterstützung sei dem 'Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung' gedankt.

LITERATURVERZEICHNIS

[1] W. Känzig and M. H. Cohen, Phys. Rev. Letters *3*, 509 (1959).
[2] H. R. Zeller und W. Känzig, Helv. phys. Acta *40*, 845 (1967); R. T. Shuey und H. R. Zeller, Helv. phys. Acta *40*, 873 (1967).
[3] H. U. Beyeler, R. Baumann und W. Känzig, Phys. kondens. Materie *11*, 286 (1970).
[4] A. Zumsteg, M. Ziegler, W. Känzig und M. Bösch, Phys. cond. Matter *17*, 267 (1974).
[5] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. I (VanNorstad Reinhold, N.Y. 1950).
[6] L. M. Branscomb, in *Advances in Electronics and Electron Physics*, Vol. IX edited by L. Marton (Academic Press, N.Y. 1957), p. 61.
[7] M. Krauss, D. Neumann, A. C. Wahl, G. Das and W. Zemke, Phys. Rev. *7*, 69 (1973).
[8] E. W. Neuman, J. Chem. Phys. *2*, 31 (1934).
[9] L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. *53*, 3225 (1931).
[10] V. V. Kasatochkin and V. N. Kotov, Zh. Fiz.-Khim. *8*, 320 (1936); A. Helms und W. Klemm, Z. anorg. allg. Chem. *241*, 97 (1939).
[11] N.-G. Vannerberg, *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol. 4 (Interscience Publishers, Inc., New York, 1962), p. 125.
[12] I. I. Vol'nov, *Peroxides, Superoxides and Ozonides of Alkali and Alkaline Earth Metals* (Plenum Press, New York 1966).
[13] W. H. Schechter, J. K. Thompson and J. Kleinberg, J. Am. Chem. Soc. *71*, 1816 (1949).
[14] S. E. Stephanou, W. H. Schechter, W. J. Argersinger and J. Kleinberg, J. Am. Chem. Soc. *71*, 1819 (1949).
[15] W. Schechter and R. Shakely, *Handling and Use of the Alkali Metal*, Advances in Chemistry Ser. 19 (ACS, Washington 1957), p. 124.
[16] S. C. Abrahams and J. Kalnjas, Acta Cryst. *8*, 503 (1955).
[17] S. H. Cohen and J. L. Margrave, J. Inorg. Nucl. Chem. *14*, 301 (1960).
[18] G. F. Carter and D. H. Templeton, J. Am. Chem. Soc. *75*, 5247 (1953).
[19] R. Juza, Z. anorg. allg. Chem. *284*, 73 (1956).
[20] E. N. Cherkasov, S. A. Tokareva and I. I. Vol'nov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. *1*, 152 (1969); ibid *9*, 2074 (1969).
[21] F. Levy and P. Wachter, Solid State Commun. *8*, 183 (1970).
[22] S. S. Mitra and R. Marshall, J. Chem. Phys. *41*, 3158 (1964).
[23] M. P. Tosi, Solid Stete Physics, *16*, 1 (1964).
[24] L. A. D'Orazio and R. H. Wood, J. Phys. Chem. *69*, 2550 (1965).
[25] R. J. Celotta, R. A. Bennett, J. L. Hall, M. W. Siegel and J. Levine, Phys. Rev. *A6*, 631 (1972).
[26] M. Bösch and R. Hofmann, wird veröffentlicht.

[27] F. R. Kessler, *Festkörperprobleme*, Vol. II (Vieweg, Braunschweig 1963).
[28] J. D. Dow and D. Redfield, Phys. Rev. *B5*, 594 (1972); S. Strässler, W. R. Schneider and J. Wullschleger, Physics Letters *42A*, 177 (1972).
[29] H. Mahr, Phys. Rev. *125*, 1510 (1962); T. Tomiki and T. Miyata, J. Phys. Soc. Japan *27*, 658 (1969).
[30] E. Wiesendanger, Ferroelectrics *6*, 263 (1974).
[31] U. Gerhardt and G. W. Rubloff, Appl. Opt. *8*, 305 (1969).
[32] M. Labhart, Diplomarbeit ETH, unveröffentlicht.
[33] F. Fischer, H. Gründig und R. Hilsch, Z. Physik *189*, 79 (1966).
[34] F. Halverson, J. Phys. Chem. Solids. *23*, 207 (1962).
[35] R. Loudon, Advances in Physics *13*, 433 (1964).
[36] G. F. Koster, J. O. Dimmock, R. G. Wheeler and H. Statz, *Properties of the Thirty-Two Point Groups* (M.I.T. Press, Cambridge 1963).
[37] E. Wigner, Nachr. Ges. Wiss Göttingen, *133* (1930).
[38] R. S. Halford, J. Chem. Phys. *14*, 8 (1946).
[39] S. S. Mitra, *Solid State Physics* Vol. 13 (Academic Press, N.Y. 1962).
[40] J. L. Birman, in *Handbuch der Physik*, Vol. XXV/2b edited by S. Flügge (Springer Verlag, Berlin 1974).
[41] M. Bösch, W. Känzig und E. F. Steigmeier, Phys. cond. Matter *16*, 107 (1973).
[42] D. H. Templeton, C. H. Dauben, J. Amer. Chem. Soc. *72*, 2251 (1950); G. F. Carter, D. H. Templeton, J. Amer. Chem. Soc. *75*, 4247 (1953).
[43] J. Rolfe et al., J. molecular Spectrosc. *26*, 543 (1968).
[44] J. A. Creighton, E. R. Lippincott, J. Chem. Phys. *40*, 1779 (1964).
[45] J. B. Bates, M. H. Brooker and G. E. Boyd, Chem. Phys. Letters *16*, 391 (1972).
[46] A. Mitsuishi, Y. Yamada and H. Yoshinaga, J. Opt. Soc. Am. *52*, 14 (1962).
[47] J. L. Verble and R. F. Wallis, Phys. Rev. *182*, 783 (1969).
[48] D. L. Greenaway, G. Harbeke, *Optical Properties and Band Structure of Semiconductors* (Pergamon Press 1968).
[49] J. N. Plendl, Phys. Rev. *119*, 1598 (1960).
[50] A. M. Karo, J. Chem. Phys. *31*, 1489 (1959).
[51] L. A. deGraaf, J. J. Rush and R. C. Livingston, *Neutron Inelastic Scattering*, Proc. Symp. 5th, Grenoble, France (1972); J. M. Rowe, R. C. Livingston and J. J. Rush, J. Chem. Phys. *59*, 6652 (1973).
[52] A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss, I. P. Ipatova, *Solid State Physics*, Suppl. 3 (Academic Press 1971); G. K. Horton, A. A. Maradudin, *Dynamical Properties of Solids* Vol. 1 (North-Holland Publ. Co. 1974).
[53] W. Cochran, R. A. Cowley, in *Handbuch der Physik*, Vol. XXV/2a, edited by S. Flügge (Springer, Berlin 1967), p. 59.
[54] C. J. Bradley and A. P. Cracknell, *The Mathematical Theory of Symmetry in Solids* (Clarendon Press, Oxford 1972).
[55] J. A. R. Samson, *Techniques of Vacuum Ultraviolett Spectroscopy* (Wiley 1967).
[56] J. Endriz, Technical Report No. 5207-3, Solid State Electronics Laboratory, Stanford University, California (1970).
[57] G. Klipping, W. D. Schönherr, W. Schulze, Cryogenics *10*, 501 (1970); A. Elsner, G. Hildebrandt und G. Klipping, Kältetechnik-Klimatisierung *18*, 233 (1966).
[58] J. R. Clement and E. H. Quinnell, Rev. Sci. Instr. *23*, 213 (1952).
[59] H. R. Philipp and H. Ehrenreich, Phys. Rev. *131*, 2016 (1963).
[60] G. Baldini and B. Bosacchi, Phys. Rev. *166*, 863 (1968).
[61] K. Teegarden and G. Baldini, Phys. Rev. *155*, 896 (1967).
[62] H. Ehrenreich and M. H. Cohen, Phys. Rev. *115*, 786 (1959).
[63] G. F. Bassani, *Rendiconti della Scuola Internqtionale 'E. Fermi'*, Corso XXXIV (Academic Press, 1966), p. 33.
[64] S. Freeman, Phys. Rev. *7*, 3960 (1973).
[65] L. VanHove, Phys. Rev. *89*, 1189 (1953).
[66] J. C. Phillips, Phys. Rev. *104*, 1263 (1956).
[67] L. P. Bouchaert, R. Smoluchowski and E. P. Wigner, Phys. Rev. *50*, 58 (1936).
[68] G. Harbeke, Phys. Stat. Sol. *27*, 9 (1968).
[70] M. Born, Optik, Springer, Berlin (1972).
[71] H. Blumer, Z. Physik *38*, 304 (1926); H. Blumer, Z. Physik *38*, 921 (1926).
[72] F. Seitz, Rev. Mod. Phys. *26*, 7 (1954).

[73] N. O. Lipari and A. B. Kunz, Phys. Rev. *3B*, 491 (1971).
[74] K. K. Rebane and L. A. Rebane, Pure and Appl. Chem. *37*, 161 (1974).
[75] A. Landau, E. J. Allin and H. L. Welsh, Spectrochimica Acta *18*, 1 (1962).
[76] S. C. Tsai and G. W. Robinson, J. Chem. Phys. *51*, 3559 (1969).
[77] A. S. Davydov, *Theory of Molecular Excitons* (Plenum Press, N.Y. 1971).
[78] Y. G. Litvinenko, V. V. Eremenko and T. I. Garber, Phys. Stat. Sol. *30*, 49 (1968).
[79] V. V. Eremenko, Y. G. Litvinenko, E. M. Ogneva, Sov. Phys. JETP *21*, 1083 (1965).
[80] K. M. Monahan and W. C. Walker, J. Chem. Phys. *61*, 3886 (1974).
[81] S. R. Scharber and S. E. Webber, J. Chem. Phys. *55*, 3977 (1971).
[82] E. G. Petrov, V. M. Loktev, Y. B. Gaididei, Phys. Stat. Sol. *41*, 117 (1970).
[83] R. A. H. Buxton and W. W. Duley, Phys. Rev. Letters *25*, 801 (1970).