

- [11] J. A. Pople, D. P. Santry, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* 43, 129 (1965); J. A. Pople, G. A. Segal, *ibid.* 43, 136 (1965); J. A. Pople, D. L. Beveridge, P. A. Dobosh, *ibid.* 47, 2026 (1967).
- [12] R. Moccia, *J. Chem. Phys.* 37, 910 (1962).
- [13] P. Coffey, C. S. Ewig, J. R. Van Wazer, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 1656 (1975).
- [14] C. S. Ewig, P. Coffey, J. R. Van Wazer, *Inorg. Chem.* 14, 1848 (1975).
- [15] C. S. Ewig, J. R. Van Wazer, *J. Chem. Phys.* 63, 4035 (1975).
- [16] C. S. Ewig, persönliche Mitteilung.
- [17] J. B. Robert, H. Marsmann, I. Absar, J. R. Van Wazer, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 3320 (1971).
- [18] J. R. Van Wazer, I. Absar, *Adv. Chem. Ser.* 110, 20 (1972).
- [19] J. R. Van Wazer et al., unveröffentlichte Untersuchungen.
- [20] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S. E. Karlsson, I. Lindgren, B. Lindberg, *Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsal.* 4, 20 (1967).
- [21] C. S. Fadley, S. B. M. Hagstrom, M. P. Klein, D. A. Shirley, *J. Chem. Phys.* 48, 3779 (1968).
- [22] W. J. Stec, W. E. Morgan, R. G. Albridge, J. R. Van Wazer, *Inorg. Chem.* 10, 926 (1971).
- [23] J. E. Lennard Jones, *Proc. Roy. Soc. Ser. A* 198, 1, 14 (1949); G. G. Hall, J. E. Lennard Jones, *ibid.* 202, 155 (1950); J. E. Lennard Jones, J. A. Pople, *ibid.* 202, 166 (1950); 210, 190 (1951).
- [24] C. Edmiston, K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.* 35, 457 (1963); *J. Chem. Phys.* 43, 597 (1965).
- [25] R. M. Pitzer, *J. Chem. Phys.* 41, 2216 (1964).
- [26] R. Polak, *Theor. Chim. Acta (Berlin)* 14, 163 (1969).
- [27] I. Absar, J. R. Van Wazer, *J. Chem. Phys.* 56, 1284 (1972); I. Absar, J. R. Van Wazer, *Chem. Commun.* 1971, 611.
- [28] I. Absar, J. R. Van Wazer, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 2382 (1972).
- [29] I. Absar, J. R. Van Wazer, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 6294 (1972).
- [30] I. Absar, J. B. Robert, J. R. Van Wazer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 68, 1055 (1972); J. B. Robert, H. Marsmann, J. R. Van Wazer, *Chem. Commun.* 1970, 356.
- [31] J. M. Howell, J. R. Van Wazer, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 3064 (1974).

Festkörperphotochemie – eine Methode zur Erzeugung ungewöhnlicher Wertigkeitsstufen

Von Gerhard Lehmann^[*]

Durch Übertragung von Elektronen zwischen verschiedenartigen Atomen kann energiereiche Strahlung in einem nichtmetallischen Festkörper Paare komplementärer Defekte bilden. Diese im allgemeinen paramagnetischen „Farbzentren“ lassen sich meist als ungewöhnliche Wertigkeitsstufen eines Elements beschreiben. Erhitzen zerstört die Farbzentren, erneute Bestrahlung bildet sie meist wieder zurück. In einem heteropolaren Festkörper führt die Bildung der Farbzentren in den meisten Fällen zum Ausgleich von Punktladungen, die durch anderswertige Fremdionen oder durch Leerstellen verursacht sind. Dies wird am Beispiel von Kunzit, Brasilianit sowie Rauchquarz und Citrin gezeigt; die wichtigsten Methoden zur Strukturaufklärung der Farbzentren werden ebenfalls vorgestellt. Die Anwendung des Prinzips des Ladungsausgleichs eröffnet präparative Möglichkeiten zur Erzeugung ungewöhnlicher Wertigkeitsstufen, z. B. Al^{2+} , F^{2-} , $\text{Fe}-\text{O}^-$. Darüber hinaus erlaubt die Art der Farbzentren in vielen Fällen weitreichende Schlüsse auf die Defektstruktur realer Kristalle, die auf anderem Wege kaum aufzuklären ist.

1. Grundlagen der Methode

Ionisierende Strahlung kann in einem Festkörper drei Arten bleibender Veränderungen hervorrufen.

a) Die drastischste Art ist eine Photo- oder Radiolyse, also vollständige und irreversible Zersetzung. Sie ist für bestimmte Stoffklassen, vor allem viele organische Verbindungen, charakteristisch. Diese erfahren zuweilen auch charakteristische Umwandlungen, die präparativ genutzt werden können^[1].

b) Eine weitere Möglichkeit ist die Verschiebung einzelner Atome aus ihren Gleichgewichtslagen, z. B. unter Bildung von Leerstellen und Zwischengitteratomen. Abgesehen von den Alkalimetallhalogeniden, bei denen schon die Energie ultravioletter Strahlung dazu ausreicht^[2], ist bei anderen Stoffklassen Partikelstrahlung hoher Energie erforderlich.

c) Schließlich kann ein Elektron von einem Donor $\text{D}^{(-)}$ auf einen Acceptor $\text{A}^{(+)}$ übertragen werden. Nach der formalen Reaktionsgleichung (1)^[*]



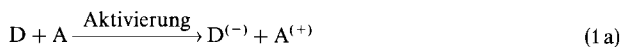
führt dieser Prozeß in den meisten Fällen zur Bildung zweier paramagnetischer Defekte, von denen D als Defektelektronenzentrum und A als Elektronenzentrum bezeichnet wird. Während b) ein überwiegend physikalisch-mechanischer Prozeß ist, der weitgehend den Gesetzen der klassischen Mechanik gehorcht, liegt in c) ein photochemischer Redox-Prozeß vor, bei dem $\text{D}^{(-)}$ oxidiert und $\text{A}^{(+)}$ reduziert wird. Seit den bahnbrechenden Arbeiten von Pohl und seiner Schule werden diese Farbzentren in Deutschland als eine Domäne der Physiker

[*] Prof. Dr. G. Lehmann
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Schloßplatz 4, D-4400 Münster

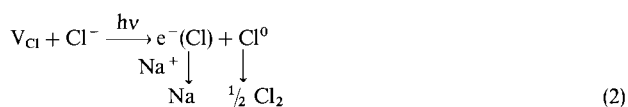
[*] Die eingeklammerten Ladungen auf der linken Seite der Gleichung (1) sollen effektive Ladungen gegenüber dem neutral gedachten Gitter symbolisieren, deren Bedeutung später deutlich wird.

angesehen, und vielfach wird angenommen, ihre Bildung sei auf die Alkalimetallhalogenide als die klassischen Vertreter der Ionenkristalle beschränkt. Tatsächlich aber können Farbzentren in praktisch allen kristallinen oder amorphen Isolatoren erzeugt werden. Viele Farben von Mineralien gehen auf Farbzentren zurück. Im Quarz sind es allein drei: die violette Farbe des Amethysts, die schwarzbraune des Rauchquarzes und die gelbbraune des natürlichen Citrins. Die braune Farbe des gebrannten Amethysts^[3,4] hat andere Ursachen.

Der Grund für die photochemische Redoxreaktion (1) ist kinetischer Natur: Elektromagnetische Strahlung genügend hoher Energie setzt aus allen Atomarten Elektronen frei. Sie können den Festkörper verlassen, wenn sie genügend nahe an der Oberfläche erzeugt werden. Durch Photoelektronenspektroskopie (XPS oder ESCA = Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)^[5-8] läßt sich die Bindungsenergie der Elektronen sowie deren Änderung mit Wertigkeit und chemischer Umgebung bestimmen. Werden die Elektronen im Innern des Festkörpers erzeugt, so können sie ihn nicht verlassen, sondern nur ein Stück weit darin wandern, bevor sie wieder von einem unter Umständen andersartigen Atom eingefangen werden. Sobald $D^{(-)}$ sein Elektron abgegeben hat, muß es also mit $A^{(+)}$ darum konkurrieren. Diese Zustände lassen sich an einem Brett mit zweierlei Arten von Mulden (tief, aber eng sowie flach, aber breit) veranschaulichen. Läßt man auf dieses Brett Kugeln fallen, deren Durchmesser kleiner als der der engen Mulden ist, so werden anschließend mehr Kugeln in den flachen Mulden zu finden sein als in den tiefen. Dieses Verhältnis kehrt sich erst um, wenn das Brett so kräftig gerüttelt wird, daß die Kugeln aus den flachen Mulden immer wieder ausgeschleudert werden. Übertragen auf Photoelektronen im Festkörper können wir also sagen, daß $A^{(+)}$ eine breitere Potentialmulde (oder anders ausgedrückt: einen höheren Einfangquerschnitt für Elektronen) haben muß als D. Da aber $A^{(+)}$ das eingefangene Elektron nur locker bindet, ist die Potentialmulde von $A^{(+)}$ stets flacher als die von D. Daher kann Reaktion (1) in den meisten Fällen durch Erhitzen (das dem Rütteln des Brettes entspricht) und oft auch selektiv durch Belichten wieder rückgängig gemacht werden:



Irreversible Folgereaktionen treten vor allem dann ein, wenn bei der Elektronenübertragung neutrale Atome entstehen (also bei Elektronenabgabe aus einem Anion X^- oder bei Elektroneneinfang durch ein einwertiges Kation M^+). Das kolloide Natrium im blauen Steinsalz ist ein bekanntes Beispiel derartiger Folgereaktionen: Primär sind Elektronen in Anionenleerstellen, die bekannten F-Zentren, und neutrale Cl-Atome (die sich an Cl^- im Gitter anlagern) entstanden. In geologischen Zeiten ist das Chlor in Form von molekularem Cl_2 verlorengegangen, und die Elektronen haben sich mit Na^+ -Ionen zu kolloiden Metallpartikeln vereinigt:



(V_{Cl} = Anionenleerstelle und $e^-(Cl)$ = F-Zentrum)

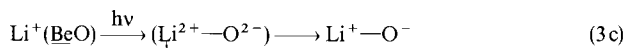
Das vorherrschende Prinzip der Bildung von Farbzentren durch ionisierende Strahlung ist in heteropolar aufgebauten Festkörpern der Ausgleich von Punktladungen; daher sind auf der linken Seite von Gl. (1) effektive Ladungen angegeben. Die Bildung der F-Zentren in NaCl ist ein Beispiel für diesen Ladungsausgleich, da eine Anionenleerstelle eine positive Punktladung ist (und die Cl-Atome benachbart zu einer negativ geladenen Kationenleerstelle gebildet werden). In Oxiden sind anderswertige Fremdatome als Träger dieser Punktladungen wichtiger als die intrinsischen Fehlstellen.

Die weitaus überwiegende Zahl der bei Raumtemperatur metastabilen Farbzentren entsteht nach diesem Prinzip, für das es zahllose Beispiele gibt. So bildet sich in mit dreiwertigem Aluminium dotiertem Berylliumoxid bei Bestrahlung zweiwertiges Aluminium^[9], bei Dotierung mit Fluorid entsteht das sonst nicht stabile Fluor-Dianion F^{2-} ^[10]:



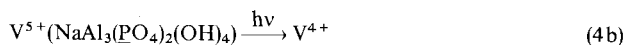
(Man bedenke, daß gasförmiges O^{2-} ebenfalls nicht stabil ist, sondern spontan ein Elektron verliert!) Das Fremdatom muß sich auf dem Gitterplatz des (unterstrichenen) Wirtsions befinden und nicht auf einem Zwischengitterplatz, wenn es in dieser Weise photochemisch wirksam sein soll.

Es ist nicht möglich, durch Dotierung mit Lithium zweiwertiges Lithium zu erzeugen; stattdessen bildet sich einwertig negativer Sauerstoff benachbart zum Li^+ -Ion (physikalisch gesprochen also ein Defektelektron an einem Sauerstoff-Ion)^[11,12].



Man darf annehmen, daß primär zweiwertiges Lithium gebildet wird, das durch einen sehr schnellen Elektronenübergang vom Sauerstoff zum Lithium, bei dem etwa 50 eV Energie^[*] frei werden, in Li^+ übergeht. Die eingeklammerte Zwischenstufe ist also als ein sehr hoch angeregter Zustand des Defektelektronenzentrums D anzusehen. Durch derartige nachgeschaltete Relaxationsprozesse kann das Prinzip des Ladungsausgleichs weitgehend verschleiert werden. Der Ladungsausgleich für den Einbau der anderswertigen Ionen kann auf verschiedene Weise erfolgen, beim Einbau niederwertiger Kationen oder höherwertiger Anionen z. B. durch Anionenleerstellen, durch Wasserstoff in Form von OH-Gruppen statt O^{2-} oder durch gleichzeitigen Einbau eines höherwertigen Kations oder niederwertigen Anions. In natürlichen Kristallen dürfte vielfach eine Kombination dieser Möglichkeiten vorliegen; in vielen Fällen ist die Art des Ladungsausgleichs aber noch unbekannt.

Ionen mit leerer d- oder f-Schale wie Ti^{4+} ^[13], V^{5+} ^[14] und La^{3+} haben offenbar unabhängig von ihrer Umgebung stets einen großen Einfangquerschnitt für Elektronen (d. h. sie sind gute photochemische Oxidationsmittel). Daher entstehen bei ihrem Einbau vielfach Farbzentren, deren Bildung dem Prinzip des Ladungsausgleichs widerspricht, wie die folgenden Beispiele zeigen:



[*] 1 eV \approx 23 kcal/mol oder etwa 100 kJ/mol.

Kenntnis und gezielte Anwendung dieser Prinzipien erlauben die Erzeugung ungewöhnlicher Wertigkeitsstufen, die oft auf anderem Wege nicht zugänglich sind. Von diesen Reaktionen ist bisher kaum Gebrauch gemacht worden. Über die präparativen Anwendungen hinaus können aus der Struktur der Farbzentren Rückschlüsse auf die Fehlordnung realer Kristalle gezogen werden.

2. Grenzen der Methode

So eindrucksvoll Beispiele wie die oben gezeigten sein mögen – es gibt außer der schon in Reaktion (3c) auftretenden Relaxation zu einem energetisch günstigeren Zustand noch weitere Einschränkungen, denen die Methode unterworfen ist. Um eine ausreichende Lebensdauer der Farbzentren sicherzustellen, muß die Potentialmulde von A tief genug gegenüber der thermischen Energie kT sein, ebenso muß der Boden der Potentialmulde von D einen genügend großen Abstand vom Valenzband haben. Andernfalls findet eine Zerstörung der Farbzentren durch Rekombination von Elektron und Defektelektron statt. Diese Rekombination kann durch Anregung des Elektrons aus dem Elektronenzentrum A ins Leitfähigkeitsband oder Anregung eines Elektrons aus dem Valenzband ins Defektelektronenzentrum D und anschließende Wanderung des Elektrons (oder Loches im Valenzband) zum komplementären Zentrum erfolgen. Diese energetischen Verhältnisse sind schematisch in Abbildung 1 gezeigt. An der Struktur von Farbzentren, die nur bei sehr tiefen Temperaturen stabil sind, ist das Prinzip des Ladungsausgleichs dagegen kaum noch erkennbar, weil hier schon Potentialmulden sehr geringer Tiefe wirksam sind.

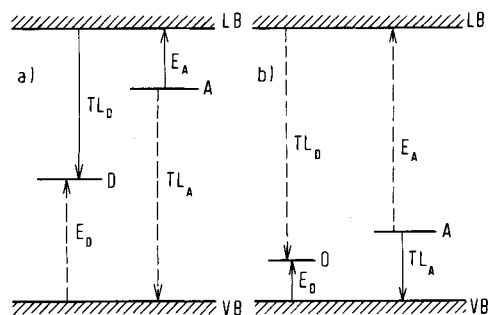


Abb. 1. Schematische Darstellung der energetischen Lage von Defektelektronenzentren D und Elektronenzentren A zwischen Valenzband VB und Leitfähigkeitsband LB. a) Bei der thermischen Zerstörung der Farbzentren (Rekombination) werden Elektronen von A ins Leitfähigkeitsband angeregt, da für die Aktivierungsenergien gilt: $E_A < E_D$. Dabei ist Thermolumineszenz TL_D möglich. b) Bei der Rekombination werden Elektronen aus dem Valenzband angeregt, da $E_D < E_A$. Eine Thermolumineszenz entspricht TL_A . Fall b) liegt bei Farbzentren in Rauchquarz und Citrin vor (siehe Abschnitt 5).

Da sich anderswertige Fremdionen nicht in beliebig hohen Konzentrationen einbauen lassen, kann man Farbzentren stets nur in verdünntem Zustand herstellen. Die erreichbaren Konzentrationen anderswertiger Fremdionen liegen meist bei oder unter 0.1 Mol-%, bei Kristallzüchtung aus Lösungen oftmals noch wesentlich tiefer. Nur in seltenen Fällen, wie bei den Ammoniumhalogeniden, lassen sich Konzentrationen im Prozentbereich erreichen. In den Modifikationen von Ammoniumhalogeniden mit CsCl-Struktur besetzen Ionen wie Mn^{2+} und Cu^{2+} einen Zwischengitterplatz zwischen zwei NH_4^+ -Plätzen, so daß sie planar-quadratisch von vier Halogenid-Ionen umge-

ben sind. Anstelle der fehlenden Ammonium-Ionen können neutrale Wassermoleküle eingebaut werden, so daß die Übergangsmetall-Ionen eine gestauchte oktaedrische Koordination haben, wie Untersuchungen der Elektronenspinresonanz^[15–17] und der optischen Absorption^[18–20] gezeigt haben.

Elektronen- und Defektelektronenzentren müssen mindestens etwa 50 Å voneinander entfernt sein, denn andernfalls kann durch den quantenmechanischen Prozeß der Tunnelung eine unter Umständen sehr langsame spontane Rekombination stattfinden. Dieser Tunnelprozeß ist im Gegensatz zur Wanderung der Elektronen über Leitfähigkeits- oder Valenzband nicht thermisch aktiviert, er läßt sich also nicht durch Abkühlen des Kristalls verhindern.

Ein Beispiel einer Tunnelrekombination bietet der Halbedelstein Kunzit, ein Lithiumaluminiumsilicat der Zusammensetzung $LiAlSi_2O_6$ (Spodumen) mit höchstens 1 % Mangan (siehe Abschnitt 3). Ein Teil des zunächst zweiwertig eingebauten Mangans geht offenbar bei Bestrahlung über die dreiwertige Stufe (rosaviolett), die meist in natürlichen Kristallen vorliegt, in die vierwertige Stufe (grün) über^[21], die in der Natur nur selten beobachtet wird. Ein Teil des vierwertigen Mangans (5 % wurden an einem Kristall gemessen)^[22] zerfällt im Verlauf von Tagen zur dreiwertigen Stufe unter Aussendung einer intensiven gelblichen Lumineszenz, die für Mn^{3+} in oktaedrischer Koordination charakteristisch ist. Die Intensität dieser Emission nimmt nur langsam mit der Zeit ab (umgekehrt proportional der Wurzel aus der Zeit); auch nach Abkühlen des Kristalls auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs leuchtet er mit fast unverminderter Intensität^[21]. Nach Abbildung 2 ist zwischen 16 und 86 °C kein systematischer Gang der Zerfallsgeschwindigkeit mit der Temperatur zu erkennen.

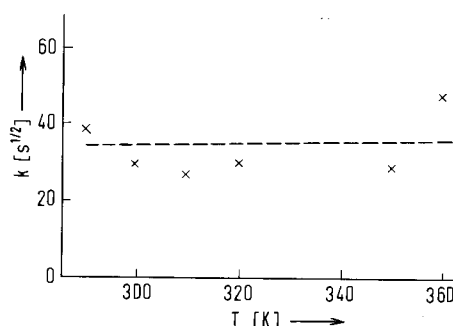


Abb. 2. Geschwindigkeitskonstanten k für den spontanen Zerfall der grünen Farbzentren (Mn^{4+}) in Kunzit. Der Zerfall folgt dem Zeitgesetz

$$I = I_0 \cdot k / (k^2 + t)^{1/2}$$

mit I = Intensität der Lumineszenz als Maß der Geschwindigkeit. Innerhalb der Fehlergrenzen ist keine Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten festzustellen.

Selbst wenn Fremdionen wie in diesem Beispiel in höheren Konzentrationen eingebaut werden können, so ist wegen des erforderlichen räumlichen Abstands von Elektronen- und Defektelektronenzentren deren Konzentration auf verhältnismäßig kleine Werte, typisch um 100 ppm, beschränkt. Mit dem anderswertigen Fremdion müssen zur Wahrung der Neutralität weitere Defekte eingebaut werden, die im Normalfall ebenfalls Punktladungen im Gitter sind. Daher können an ihnen die komplementären Zentren gebildet werden, wie dies z. B. bei den Alkalimetallhalogeniden der Fall ist: Die Anionenleer-

stellen nehmen Elektronen auf und bilden F-Zentren als die Elektronenzentren, direkt neben den Kationenleerstellen entstehen die Defektelektronenzentren (Cl^0). Voraussetzung dafür ist wieder der räumliche Mindestabstand. Entweder muß der Ladungsausgleich also an einer weiter entfernten Stelle stattfinden, nicht benachbart zum Fremdion, oder der Defekt muß unmittelbar nach der Elektronenübertragung aus der Nähe des Fremdions abwandern können, wozu der Fortfall der elektrostatischen Anziehung durch den Ladungsausgleich eine günstige Voraussetzung bietet. So können Alkalimetall-Ionen, die benachbart zu Aluminium in Quarz eingebaut werden, bei der Bildung von Rauchquarzzentren am Aluminium bei Raumtemperatur abdifferenzieren^[23]. Wasserstoff in Form von OH-Gruppen in der Nachbarschaft von Aluminium kann dies nicht, und wahrscheinlich ist das der Grund, weshalb diese Al-H-Defekte nicht in Rauchquarzzentren umgewandelt werden können^[24]. Dieser räumliche Mindestabstand ist dafür verantwortlich, daß der Einbau anderswertiger Fremdionen nicht in jedem Fall zur Bildung von Farbzentren an diesen Fremdionen führt.

In den Abschnitten 3 bis 5 soll anhand ausgewählter Beispiele etwas ausführlicher gezeigt werden, wie die Festkörperphotochemie genutzt werden kann, um ungewöhnliche Wertigkeitsstufen zu erzeugen, und wie sich aus der Struktur der gebildeten Farbzentren Rückschlüsse auf die Defektstrukturen realer Kristalle ziehen lassen. Da diese Möglichkeiten bisher kaum bekannt und damit noch weitgehend ungenutzt sind, müssen die Beispiele aus dem Schatz genommen werden, den die Natur uns zur Verfügung stellt. Sie sind auch so gewählt, daß jedes schwerpunktmäßig die Vorteile und Beschränkungen einer Untersuchungsmethode hervorhebt.

3. Farbzentren in Kunzit

Da die rosavioletten oder grünen Farbzentren in Kunzit (Spodumen, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) nur bei Anwesenheit von Mangan (das zweiwertig eingebaut wird) gebildet werden, muß Mangan an ihrer Bildung beteiligt sein. Schon frühzeitig hat man Farbtiefen und Spurenelementgehalte in den allochromatischen, also durch Fremdatome verschieden gefärbten Mineralien miteinander korreliert. Oft haben aber bei Farbzentren als Ursache der Färbungen gerade die genauesten Messungen keine gute Proportionalität zwischen dem Gehalt an Fremdatomen, ohne deren Anwesenheit die Färbung nicht auftritt, und der Farbtiefe ergeben. Mögliche Ursachen für diese mangelnde Korrelation lassen sich heute leicht angeben: Zum einen sind zur Bildung von Farbzentren die komplementären Defekte $\text{D}^{(-)}$ und $\text{A}^{(+)}$ notwendig, und es ist möglich, daß nur eine Art von Defektelektronenzentren, aber mehrere Arten von Elektronenzentren in von Kristall zu Kristall wechselnden Verhältnissen vorhanden sind und umgekehrt. Zum anderen liegt oft ein Fremdatom in verschiedenen Anordnungen vor, von denen nur eine zur Bildung von Farbzentren befähigt ist.

Im Kunzit findet eine stufenweise Übertragung von insgesamt zwei Elektronen statt^[21]; daher ist die Annahme der Bildung von höheren Wertigkeitsstufen des Mangans naheliegend. Diese Möglichkeit kann an den optischen Spektren der rosavioletten und der grünen Farbzentren geprüft werden. Da die Ligandenfeldtheorie Zahl und Lage der Banden für diese Wertigkeitsstufen als Funktion der Geometrie der umge-

benden Anionen in engen Grenzen vorhersagt und man auch die Intensitäten aus der Fülle des Erfahrungsmaterials abschätzen kann, läßt sich auch entscheiden, welche Positionen im Gitter vom Farbzentren bildenden Mangan besetzt sein können. Das Mangan könnte Gitterplätze des Lithiums, des Aluminiums oder des Siliciums einnehmen. Lithium und Aluminium sind im Spodumen sechsfach koordiniert in einer verzerrt oktaedrischen Symmetrie, während Silicium verzerrt tetraedrisch von Sauerstoff umgeben ist. Absorptionsspektren der grünen Farbzentren sind in Abbildung 3 gezeigt. Diese Spektren wurden mit linear polarisiertem Licht aufgenommen. Die ausgeprägte Anisotropie der Intensität beweist, daß wir es mit orientierten, also atomar verteilten Absorptionszentren niedriger Symmetrie zu tun haben.

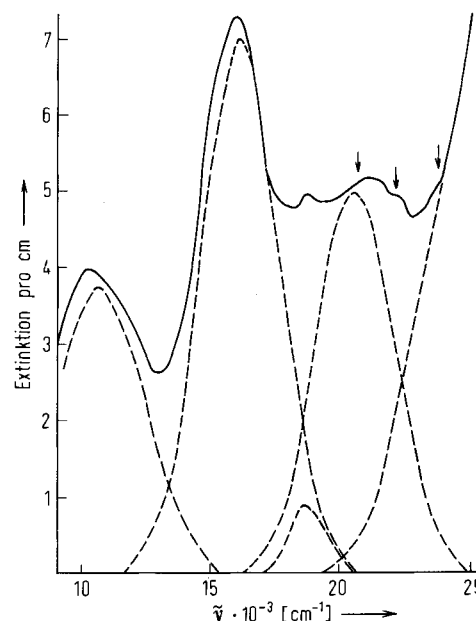


Abb. 3. Optische Absorption der grünen Farbzentren (Mn^{4+}) in Kunzit, gemessen bei 78 K mit linear polarisiertem Licht, dessen elektrischer Vektor parallel zur a-Achse des Kristalls orientiert ist. Für andere Orientierungen erhält man andere Intensitätsverhältnisse der Banden. Die Pfeile deuten auf Mn^{2+} -Absorptionen.

Das Spektrum in Abbildung 3 läßt sich nicht mit vierwertigem Mangan in einer angenähert oktaedrischen Koordination erklären, denn da Mn^{4+} isoelektronisch mit Cr^{3+} ist, sollte das Mn^{4+} -Spektrum dem Cr^{3+} -Spektrum analog sein, nur sollten die Banden entsprechend dem größeren Ligandenfeldstärkeparameter des Mangans(IV) gegenüber Chrom(III) bei höheren Wellenzahlen liegen. Damit dürfte für eine oktaedrische Koordination die erste intensivere (da spinerlaubte) Bande erst bei etwa $23\,000\text{ cm}^{-1}$ auftreten^[25]. Das Spektrum kann aber sehr gut mit einer verzerrt tetraedrischen Koordination von Mn^{IV} erklärt werden^[21]. Das würde also bedeuten, daß zumindest ein Teil des zweiwertigen Mangans auf Gitterplätzen des Siliciums eingebaut wird. Wegen der Unterschiede in den Ionenradien und Wertigkeitsstufen erscheint dies zunächst überraschend, aber für Granate ist durch Mößbauer-Untersuchungen nachgewiesen, daß zweiwertiges Eisen zum Teil die Tetraederplätze des Siliciums besetzt^[26]. Dann müßte das dreiwertige Mangan (rosaviolett) ebenfalls in einer verzerrt tetraedrischen Koordination vorliegen. Das in Abbildung 4 gezeigte Spektrum, das mit einer annähernd oktaedrischen wie einer verzerrt tetraedrischen Anordnung von Mn^{III} zu erklären

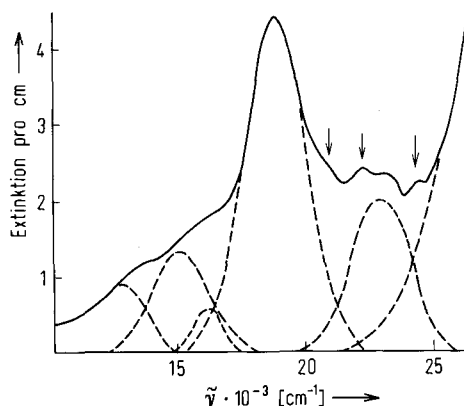


Abb. 4. Optische Absorption der rosavioletten Farbzentren (Mn^{3+}) in Kunzit. Meßbedingungen wie in Abb. 3. Die Pfeile deuten auf Mn^{2+} -Absorptionen.

ist, wurde von Recker et al.^[27] als Hinweis auf Mangan(III) auf Gitterplätzen des Aluminiums gewertet. Diese mangelnde Eindeutigkeit hat ihre Ursache in den Eigenheiten der d^4 -Konfiguration, die (wie die d^9 -Konfiguration des zweiwertigen Kupfers) in oktaedrischer wie tetraedrischer Koordination zu einem bahnentarteten Grundzustand führt. Abweichungen von der kubischen Symmetrie heben diese Entartung mindestens teilweise auf; der damit verbundene Energiegewinn sollte eine spontane Verzerrung verursachen. Dieser Jahn-Teller-Effekt^[28, 29] ist an einer erheblichen Zahl von Verbindungen nachgewiesen worden^[30]. Er äußert sich auch darin, daß Verbindungen wie $\text{Cu}^{II}\text{M}_2^{\text{III}}\text{O}_4$ und $\text{M}^{\text{III}}\text{Mn}_2^{\text{III}}\text{O}_4$ bei tiefen Temperaturen nicht in der kubischen Spinell-Struktur kristallisieren.

Wie Abbildung 5 zeigt, führt die Aufspaltung des Grundzustands zu einer mittleren Energie der Übergänge, die höher ist als die Größe des Ligandenfeldstärkeparameters Dq erwarten läßt. Das Verhältnis der Anregungsenergien für verzerrt tetraedrische und für oktaedrische Komplexe dieser Ionen ist daher deutlich höher als das Verhältnis der Dq -Werte von etwa 0,6, das sich aus elektrostatischen Berechnungen bei Berücksichtigung der um ca. 6 % kleineren Bindungsabstände im tetraedrischen Fall ergibt.

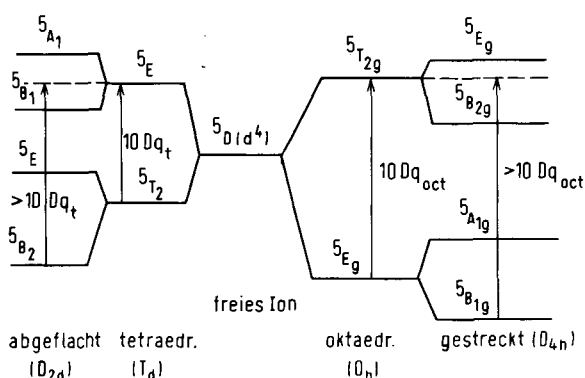


Abb. 5. Energieniveaus von Mn^{3+} in oktaedrischer und tetraedrischer Symmetrie sowie bei zusätzlicher (tetragonaler) Verzerrung.

Auch die Lage der intensiveren Elektronenüberführungsbanden bei höheren Energien läßt sich mit dem Konzept der optischen Elektronegativitäten^[31] in engen Grenzen abschätzen. Die Lage der Absorptionskanten für die rosavioletten und grünen Farbzentren ist in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten für Mn^{III} und Mn^{IV} ^[21].

Aus Intensitätsgründen werden die Ligandenfeldspektren von niederwertigen Übergangsmetallen als Farbzentren meist nicht erfaßt. Die optischen Spektren dürfen auch nie als Beweis für eine bestimmte Struktur der Farbzentren angesehen werden, allenfalls können Strukturen ausgeschlossen und andere wahrscheinlich gemacht werden.

Überragende Bedeutung für die Strukturaufklärung von Farbzentren hat die Elektronenspinresonanz. Aus den Abweichungen der g -Werte vom Wert des freien Ions erhält man nach

$$\Delta g = n \cdot \lambda / \Delta E \quad (5)$$

(n =kleine ganze Zahl) Auskunft über die Lage angeregter Zustände. Diese Information kann mit dem optischen Spektrum verglichen werden. Der Spin-Bahn-Kopplungsparameter λ ist in engen Grenzen bekannt. Da er gemäß der dritten Hundschen Regel bei halbgefüllter Schale sein Vorzeichen wechselt, gibt die Richtung der Abweichung an, ob ein Elektronenzentrum mit $g < g_{\text{frei}}$ oder ein Defektelektronenzentrum mit $g > g_{\text{frei}}$ vorliegt. Weitere Information kann eine Hyper- bzw. Superhyperfeinaufspaltung^[*] der Signale liefern, die durch Wechselwirkung des Elektronenspins mit dem Kerndrehimpuls I am paramagnetischen Atom bzw. in seiner Umgebung zustandekommt. Die Zahl m der Linien gibt nach $m = 2I + 1$ die Größe des Kerndrehimpulses an; bei mehreren äquivalenten Kernen erhält man die dem Gesamtdrehimpuls entsprechende Zahl von Linien in Intensitätsverhältnissen, die durch Binomialkoeffizienten gegeben sind, wie dies für organische Radikale bekannt ist^[32]. Die Größe der Aufspaltung schließlich ist durch die Elektronenverteilung bestimmt, z. B. ist der isotrope Anteil der s -Elektronendichte am Kern dem Drehimpuls I proportional. In einem Einkristall sind diese Meßgrößen im allgemeinen anisotrop, so daß man auch über die Orientierung der Zentren im Gitter Auskunft erhält. Einen sehr guten Überblick über die bis etwa 1966 gewonnenen Erkenntnisse über Farbzentren in anorganischen Substanzen geben Atkins und Symons^[33], die auch die Grundlagen der ESR-Spektroskopie behandeln.

Im Spodumen konnte bisher weder drei- noch vierwertiges Mangan durch ESR nachgewiesen werden, doch gelang es, die Beteiligung von Mn^{II} an der Bildung der grünen Farbzentren nachzuweisen: Bei Umwandlung der grünen in die rosavioletten Farbzentren nahmen die Intensitäten von ESR-Spektren des Mn^{II} um einige Prozent zu, für Fe^{III} wurde sogar eine Zunahme um 20% beobachtet^[22]. Dies läßt sich am einfachsten in der Weise deuten, daß sowohl zweiwertiges Mangan als auch dreiwertiges Eisen als Acceptoren $A^{(-)}$ wirken können, also teilweise in einwertiges Mangan bzw. zweiwertiges Eisen übergehen (die ESR-spektroskopisch allenfalls bei tiefen Temperaturen nachweisbar wären).

Im Fall des Eisens in der violetten Quarzvarietät Amethyst wurde schon früher aus den optischen Spektren und den Änderungen in den ESR-Spektren des dreiwertigen Eisens auf vierwertiges Eisen auf Siliciumpätzen (neben zweiwertigem auf Zwischengitterplätzen) als Ursache der Färbung geschlossen^[3]. Kürzlich konnte ein ESR-Signal von einem Zentrum mit dem Gesamtspin $S=2$ beobachtet werden^[34], das von zwei- oder vierwertigem Eisen stammen könnte. Aufgrund

[*] Kurz hf- bzw. shf-Struktur.

der geringen Linienbreite bei Raumtemperatur erscheint zweiwertiges Eisen als Ursache wenig wahrscheinlich.

Ein direkter Nachweis von vierwertigem Mangan im Kunzit wäre sehr interessant, weil hier ein tetraedrischer „low spin“-Komplex mit $S=1/2$ vorzuliegen scheint^[21] und weil Mn^{IV} bisher noch nicht sicher in einer tetraedrischen Koordination nachgewiesen werden konnte^[35]. Wegen des höheren Parameters Dq begünstigt die Ligandenfeldstabilisierungsenergie noch stärker als beim Cr^{III} die oktaedrische Koordination um einen Betrag von etwa 50 kcal/mol gegenüber einer tetraedrischen. Wird Mn^{II} eingebaut und photochemisch in Mn^{IV} umgewandelt, so ist die Frage gegenstandslos, welche Koordination Mn^{IV} während des Kristallwachstums bevorzugt; ob die Natur den skizzierten Weg über Mn^{II} wählt, muß noch gezeigt werden.

4. Farbzentren in Brasilianit

Brasilianit ist ein Natriumaluminiumhydroxyphosphat der Zusammensetzung $NaAl_3(OH)_4(PO_4)_2$, das in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisiert^[36]. Er kommt in der Natur in gut ausgebildeten grünen bis braunen Kristallen vor, die Färbungen sind zumindest indirekt durch Farbzentren verursacht. Brasilianit ist aus Elementen aufgebaut, die praktisch nur aus einem Isotop mit – abgesehen vom Sauerstoff – von Null verschiedenen Kerndrehimpulsen I bestehen: 1H und ^{31}P mit $I=1/2$, ^{23}Na mit $I=3/2$ und ^{27}Al mit $I=5/2$. Daher ist bei den ESR-Signalen in jedem Fall mit Superhyperfeinaufspaltungen zu rechnen, die die Strukturaufklärung von Farbzentren erleichtern. Abbildung 6 zeigt einen Ausschnitt aus

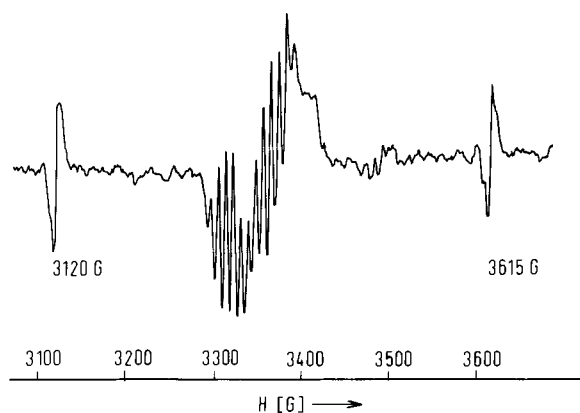


Abb. 6. Ausschnitt des ESR-Spektrums eines bestrahlten Brasilianits. Das Multiplett in der Mitte stammt vom Defektelektronenzentrum $Al^{3+}-O^- - P^{5+}$, die beiden äußeren Signale vom atomaren Wasserstoff. Mikrowellenfrequenz 9.6 GHz, c- und b-Achse des Kristalls senkrecht zum Magnetfeld.

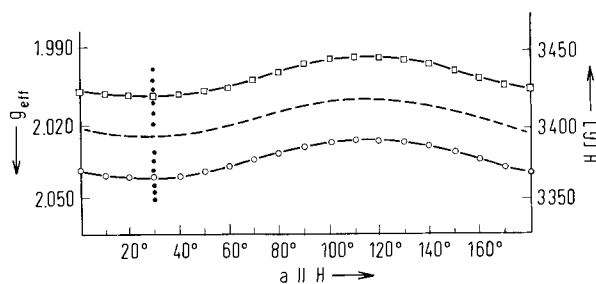


Abb. 7. ESR-Spektren der Defektelektronenzentren in Brasilianit bei Drehung um die b-Achse. Nur für eine Orientierung sind alle shf-Linien eingezeichnet (●), sonst nur die Schwerpunkte der Sextetts (□ und ○); gestrichelt: Schwerpunkte der Dublettaufspaltung.

einem Übersichtsspektrum; man erkennt ein Signal mit insgesamt zwölf Linien in der Mitte. In Abbildung 7 ist gezeigt, wie die Lage dieses Signals sich mit der Drehung um die zweizählige Achse des Kristalls ändert. Es besteht aus zwei Sextetts im Abstand von etwa 50 Gauss, der Schwerpunkt liegt bei g-Werten über dem Wert des freien Elektrons (2.0023). Da die Sextett-Aufspaltung nur von Aluminium stammen kann (andere Atome mit $I=5/2$ sind nach Spurenanalysen nicht in ausreichendem Maße vorhanden), muß also ein $O^- - Al^{3+}$ -Zentrum vorliegen, bei dem das ungepaarte Elektron nur eine geringe Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Aluminium hat. Die zusätzliche Dublettaufspaltung könnte von einem Phosphoratom oder einem Proton stammen. Aus zwei Gründen kann ein Proton praktisch ausgeschlossen werden: Zum einen wäre wegen der größeren Elektronegativität von OH gegenüber O^- ein Defektelektron an einer OH-Gruppe nicht stabil, zum anderen dürfte die Aufspaltung nur etwa 20 Gauss betragen. Also muß ein $Al^{3+} - O^- - P^{5+}$ -Zentrum vorliegen. Letzte Zweifel könnte der Austausch von Wasserstoff durch Deuterium beseitigen, das mit $I=1$ eine Triplettaufspaltung liefern müßte.

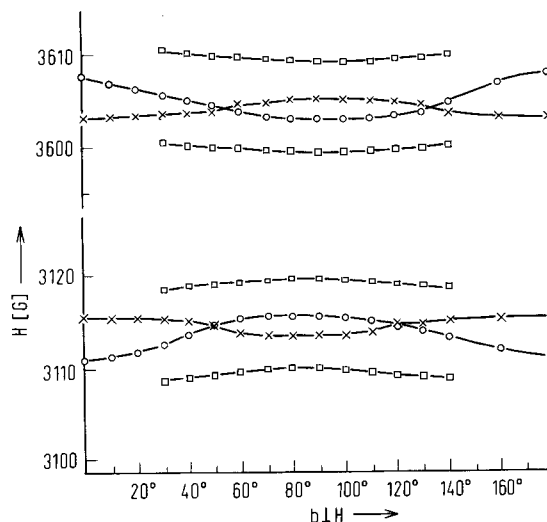


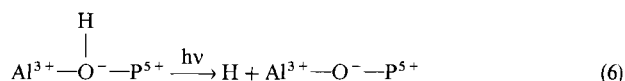
Abb. 8. ESR-Spektren der Wasserstoffatome in Brasilianit bei Drehung um die c-Achse. Der atomare Wasserstoff liegt in drei Anordnungen vor; die zusätzliche Dublettaufspaltung der einen Anordnung (□) deutet auf das Proton einer OH-Gruppe.

In Abbildung 6 sind zwei weitere Signale im Abstand von etwa 500 Gauss zu erkennen. Abbildung 8 zeigt, daß sie von atomarem Wasserstoff in drei Gitterpositionen stammen müssen, für den die hfs-Aufspaltung von etwa 500 Gauss charakteristisch ist.

Die Struktur dieser Farbzentren (und des bereits früher erwähnten V^{4+} , das ein Oktett infolge Aufspaltung durch ^{51}V mit $I=7/2$ liefert) ist demnach in den Grundzügen geklärt. Schwieriger ist die Frage zu beantworten, aus welchen Defekten diese Farbzentren gebildet werden. Der atomare Wasserstoff wird in natürlichen Kristallen nicht gefunden; er entsteht erst durch künstliche Bestrahlung und wird schon bei 160°C zerstört, während das Defektelektronenzentrum $Al^{3+} - O^- - P^{5+}$ bis 190°C stabil ist. Der atomare Wasserstoff kann nicht von den OH-Gruppen des Minerals stammen. Dies zeigen Versuche, bei denen der Wasserstoff mehrmals ausgeheizt und durch Bestrahlen erneut erzeugt wurde. Dabei trat bevorzugt eins der Wasserstoffspektren zunehmend schwächer auf, was nur durch Verarmung des Kristalls an diesem Wasserstoff

erklärt werden kann. Hier liegt also ein Fall vor, in dem Elektronen- und Defektelektronenzentren getrennt und zumindest teilweise irreversibel zerstört werden.

Die zwölf Sauerstoffatome der Formeleinheit haben drei unterschiedliche Koordinationen: 2 Al und 1 H (4 O), 2 Al und 1 P (2 O) und je ein Al, P und Na (6 O)^[36]. Nur die letzten beiden Koordinationen kommen als Träger des Defektelektrons in Frage. So könnte bei der zweiten ein Al durch Mg ersetzt sein (andere zweiwertige Ionen außer Fe²⁺, das aber in Fe³⁺ übergehen würde, scheiden nach Spurenanalysen aus). Dann müßte eine zusätzliche shf-Aufspaltung durch ²⁵Mg mit I=5/2 und 10 % Häufigkeit zu beobachten sein, die nicht gefunden wurde. Außerdem kann das Defektelektronenzentrum auch in (polykristallinem) synthetischem Brasilianit erzeugt werden, der nicht mit Magnesium dotiert wurde. Daher scheint diese Möglichkeit unwahrscheinlich. Dann ist ein teilweiser Ersatz von Natrium durch Wasserstoff in Form von OH-Gruppen und die Bildung der Farbzentren gemäß



naheliegend. Die Bildung von atomarem Wasserstoff in einer Reihe anderer Phosphate^[33] läßt diese Art der Fehlordnung (die einer teilweisen Bildung von saurem Phosphat entspricht) plausibel erscheinen. Ihr Ausmaß sollte mit sinkendem pH-Wert der Wachstumslösung der Kristalle zunehmen. An Modellsubstanzen soll geprüft werden, ob eine derartige Abhängigkeit der Menge an erzeugbarem atomarem Wasserstoff vom pH-Wert besteht.

5. Farbzentren in Rauchquarz und Citrin^[37]

Trotz der unterschiedlichen Farben von Rauchquarz (braunschwarz) und Citrin (gelb) sind ihre Farbzentren eng miteinander verwandt; die Ursache der Unterschiede ist noch nicht geklärt. Vergleichende Untersuchungen ihrer Zerfallskinetik haben aber wesentlich zur Aufklärung beigetragen.

Im Rauchquarz liegen Defektelektronen am Sauerstoff benachbart zu einem substitutionellen Aluminium vor^[23]; das Prinzip des Ladungsausgleichs ist also auch hier erkennbar. Die Defektelektronen können schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen zwischen den Sauerstoff-Ionen des AlO₄-Tetraeders^[*] ausgetauscht werden^[38]. Damit wird verständlich, daß oberhalb 20 K die Linienbreite der ESR-Signale zunimmt; sie sind daher bei Raumtemperaturen nicht mehr beobachtbar. Nur eine der Absorptionsbanden im sichtbaren Spektralbereich („A₃-Bande“ bei 23800 cm⁻¹) stammt von den Rauchquarzzentren^[39], die Ursache der längerwelligen A₁- und A₂-Banden bei 14900 bzw. 20600 cm⁻¹ ist noch ungeklärt. Nach Schirmer^[40] verursacht der lichtinduzierte Platzwechsel des Defektelektrons zwischen zwei äquivalenten Sauerstoff-Ionen die A₃-Bande. Dieses Modell steht mit allen bisherigen Erfahrungen in Einklang: Ist – wie beim Defektelektronenzentrum im Brasilianit – das Defektelektron an einem Sauerstoff lokalisiert (was sich in scharfen ESR-Spektren bei Raumtemperatur zu erkennen gibt), so findet man keine Ab-

sorptionsbanden im sichtbaren Spektralbereich, da Anregungen innerhalb des 2p-Niveaus des Sauerstoffs unter das Laporte-Verbot fallen, also nur schwache Absorption liefern können, andere Anregungen aber bei viel höheren Energien liegen. Kann das Defektelektron dagegen zwischen gleichwertigen Sauerstoff-Ionen ausgetauscht werden wie im O⁻—Li⁺-Zentrum in BeO^[11, 12] und wahrscheinlich auch im Feldspat Sanidin^[41], so finden wir breite und intensive Absorptionsbanden im sichtbaren Spektralbereich.

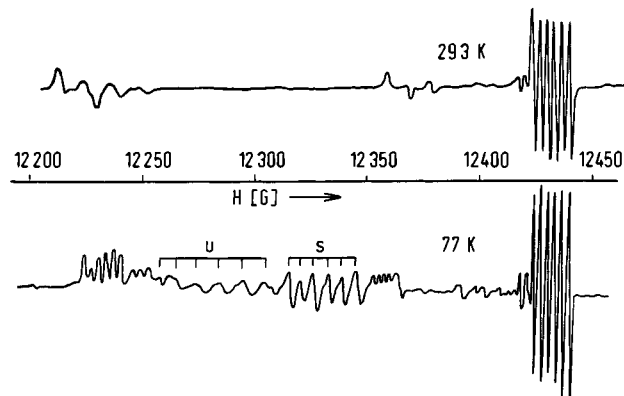


Abb. 9. ESR-Spektren eines natürlichen Citrins bei 34,8 GHz, Magnetfeld etwa parallel zur dreizähligen Achse des Kristalls. Bei 77 K treten zusätzlich je ein Sextett vom Rauchquarzzentrum (S) und von einem Zentrum noch unbekannter Struktur (U) auf. In der gewählten Orientierung ist nur ein Sextett der Rauchquarzzentren vorhanden, aber mehrere der Citrinzentren, die daher in unterschiedlichen Anordnungen vorhanden sein müssen.

In den Farbzentren natürlicher Citrine liegen ebenfalls Defektelektronen am Sauerstoff benachbart zu einem Aluminium vor^[42]. Dies geht u. a. aus den in Abbildung 9 gezeigten ESR-Spektren hervor. Man erkennt ein bei Raumtemperatur sehr gut aufgelöstes Sextett neben weniger gut aufgelösten bei etwas kleineren Magnetfeldern. Bei 77 K ist deren Auflösung etwas besser, zusätzlich wird ein Sextett von in geringerer Konzentration vorhandenen Rauchquarzzentren (S) neben dem Signal eines weiteren Zentrums noch unbekannter Struktur (U) sichtbar. Die Citrinzentren ergeben einen uncharakteristischen, leicht anisotropen Anstieg der optischen Absorption zum UV, aber keine Bande im sichtbaren Spektralbereich. Im Unterschied zum Rauchquarzzentrum ist das Defektelektron beim Citrinzentrum also an einem Sauerstoffatom lokalisiert. Eines der vier möglichen Sauerstoffatome muß also als Träger des Defektelektrons energetisch so stark bevorzugt sein, daß bei Raumtemperatur noch kein Austausch des Defektelektrons erkennbar ist. Größere Bindungsabstände führen zu einem Energiegewinn. Für den Unterschied der Si—O-Abstände der Sauerstoffpaare im α-Quarz in der Größenordnung von 0,01 Å^[43] wurde ein Energieunterschied der Rauchquarzzentren von 0,7 kcal/mol gemessen, in guter Übereinstimmung mit dem nach elektrostatischen Überlegungen berechneten Wert^[38].

Nur in günstigen Fällen können Messungen der Zerfallskinetik Auskunft über die Stabilität eines Farbzentruns geben. Wenn Elektronen- und Defektelektronenzentren gleichzeitig zerstört werden, muß zunächst bekannt sein, ob die Rekombination über die Anregung des Elektrons ins Leitfähigkeitsband oder über die Anregung des Defektelektrons ins Valenzband erfolgt (siehe Abb. 1). Mit der Zerstörung der Rauchquarzwie der Citrinzentren ist eine Thermolumineszenz, also Ausstrahlung von Licht, verknüpft. Abbildung 10 zeigt ihre spek-

[*] Tatsächlich ist die Punktsymmetrie des Siliciums im α-Quarz nur C₂, es liegen also zwei Paare von Sauerstoffatomen mit geringfügig verschiedenen Bindungsabständen vor.

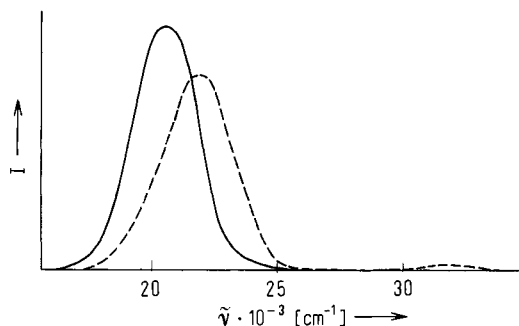


Abb. 10. Thermolumineszenzspektren von Rauchquarz- (—) und Citrinzentren (---). Die Intensitäten I sind nicht auf gleiche Konzentrationen der Zentren normiert.

tralen Verteilungen. In beiden Fällen wird also die bei der Bestrahlung gespeicherte Energie mit hoher Wahrscheinlichkeit^[*] als Licht ausgestrahlt. Die Emissionsmaxima geben den Abstand des Elektronenzentrums zum Valenzband an, wenn Anregung des Defektelektrons vorliegt. Wird das Elektron angeregt, so sind sie mit dem Abstand des Defektelektronenzentrums vom Leitfähigkeitsband gleichzusetzen. Die Hauptbande des Citrins ist zu höheren Energien als die des Rauchquarzes verschoben. Da aber höhere Stabilität von Defektelektronenzentren einen größeren Abstand zum Valenzband und damit einen kleineren zum Leitungsband bedeutet, kann die Emission nur den Abstand der Elektronenzentren zum Valenzband wiedergeben; es muß daher das Defektelektron angeregt worden sein. Ist diese Anregung geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Farbzentrenzerstörung, so kann aus der Aktivierungsenergie der Reaktion der Abstand der Defektelektronenzentren zum Valenzband bestimmt werden. Die Differenz der Aktivierungsenergien liefert dann den Energieunterschied zwischen Rauchquarz- und Citrinzentren. Wie isotherme Messungen der Zerstörung der optischen Absorption beider Zentren gezeigt haben, liegen die Reaktionsordnungen nahe bei eins; damit ist die Anregung des Defektelektrons tatsächlich geschwindigkeitsbestimmend. Die Aktivierungsenergien betragen für Citrin etwa 36 kcal/mol und für Rauchquarz etwa 30 kcal/mol. Diese Werte wurden durch Messung der Temperaturmaxima der Emissionsintensität bei schneller linearer Aufheizung der Proben kontrolliert. Abbildung 11 zeigt die erhaltenen „Glow-Kurven“, aus deren Maxima die Aktivierungsenergien berechnet werden können^[44]. Sie sind in guter Übereinstimmung mit den isotherm gemessenen Werten (für die Rauchquarzzentren ergeben sich wegen der zwei Maxima zwei nahe beieinander liegende Werte). Diese gute

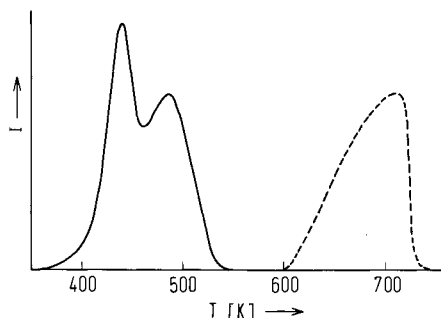


Abb. 11. Glowkurven für Rauchquarz- (—) und Citrinzentren (intensivere Emissionsbande) (---). Aufheizgeschwindigkeit 3.5 bzw. 6 K/min.

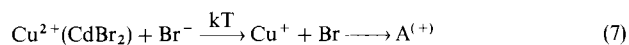
[*] Sie kann quantitativ als Quantenausbeute (= Zahl emittierter Lichtquanten pro zerfallenem Zentrum) ausgedrückt werden.

Übereinstimmung ist ein Beweis dafür, daß der Thermolumineszenz und der Zerstörung der Absorptionsbanden der gleiche Prozeß zugrundeliegt.

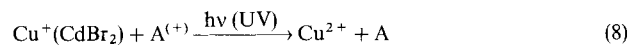
Die zusätzliche Stabilisierung der Citrinzentren beträgt also etwa 6 kcal/mol. Die Ursache dieser Stabilisierung ist noch ungeklärt; es liegt nahe, eine Verlängerung eines Aluminium-Sauerstoff-Abstandes auf einen Wert in der Nähe des normalen Al—O-Abstandes ($1.74 \text{ \AA}^{[45]}$) anzunehmen. (Der normale Si—O-Abstand beträgt nur $1.61 \text{ \AA}^{[43]}$.) Nur das Fehlen eines benachbarten Silicium- oder Sauerstoffatoms könnte eine Verlängerung dieses Ausmaßes verursachen. Da diese Leerstellen nicht thermodynamisch stabil sind, könnten sie allenfalls durch energiereiche Partikelstrahlung entstanden sein. Gesichert ist bisher nur, daß das Rauchquarzzentrum aus einem Defektelektron an einem ungestörten AlO_4 -Tetraeder besteht, während im Citrinzentrum eine zusätzliche, verhältnismäßig starke Störung vorliegt.

6. Ausblick

Alle bisherigen Beispiele stammen aus dem Bereich der natürlichen Mineralien. Es liegt nahe, die Natur nachzuahmen und aus den Ergebnissen Rückschlüsse zu ziehen, z. B. auf die Entstehungsbedingungen natürlicher Kristalle. Teilweise, wie bei Rauchquarz und Amethyst, ist dies schon geschehen, in anderen Fällen, wie bei Citrin, bisher nicht gelungen. Die Kenntnis der Bildungsprinzipien erlaubt, systematisch Synthesepäne für die Erzeugung ungewöhnlicher Wertigkeitsstufen oder ungünstiger Koordinationen bestimmter Ionen aufzustellen und den günstigsten Synthesepan für einen Versuch auszuwählen. Da der Einbau geladener Punktdefekte nahezu stets Voraussetzung für den Erfolg ist, sind Kristallzüchtungen aus der Schmelze im allgemeinen aussichtsreicher als aus Lösungen, bei denen ein Kristall die Aufnahme von Fremdatomen viel leichter verweigern kann. Unerwünschte thermische Reduktionen wie die von Cu^{II} zu Cu^{I} bei Schmelzzüchtung dotierter Cadmiumhalogenid-Kristalle können durch nachträgliche Bestrahlung rückgängig gemacht werden. Im Falle des CdBr_2 entstehen bei der Schmelzzüchtung Defekte ($\text{A}^{(+)}$) mit einer noch nicht bekannten Struktur^[47]:



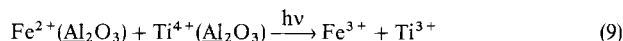
Zur Rückbildung des zweiwertigen Kupfers reicht schon die Energie ultravioletter Strahlung aus^[46]:



Auf diese Weise muß es auch möglich sein, Cu^{2+} in CdI_2 , also ein verdünntes CuI_2 , darzustellen und zu untersuchen.

Vielfältig sind die möglichen Anwendungen auf Strukturprobleme. Erwähnt sei hier nur die Frage der blauen Färbung von Korunden durch zweiwertiges Eisen: Bei Kristallzüchtung nach dem Verneuil-Verfahren oder aus Schmelzen erhält man zweiwertiges statt dreiwertigem Eisen, wenn gleichzeitig mit Titan dotiert wird. Die blaue Färbung derartiger Kristalle ist mit einem Intervallenzübergang zwischen Fe^{II} und Ti^{IV} erklärt worden^[48, 49]. Er ist nur möglich, wenn $\text{Fe}^{2+} \text{—} \text{O}^{2-} \text{—} \text{Ti}^{4+}$ -Komplexe vorliegen, wenn also der Ladungsausgleich in der unmittelbaren Nachbarschaft des Fe^{II} erfolgt. Gegen

diese Deutung spricht u. a., daß die natürlichen blauen Saphire kaum Titan enthalten^[50]. Hier wird die Ladung wegen der anderen Wachstumsbedingungen auf andere Weise ausgeglichen, vermutlich durch OH-Gruppen. Die blaue Farbe der natürlichen Saphire ist gut mit einem Ligandenfeldübergang des Fe^{II} zu erklären^[51]. Bei synthetischen Kristallen wird die blaue Farbe durch Röntgenbestrahlung zerstört, weil offenbar die Reaktion



stattfindet. Sie ist aber nur möglich, wenn die beiden Ionen nicht benachbart sind. Obwohl ein direkter Nachweis der Reaktion (9) noch erbracht werden muß, ist das Problem geeignet, die Vielfalt von Fragestellungen zu verdeutlichen, zu deren Lösung die Festkörperphotochemie beitragen kann.

Herrn Dr. A. Räuber, Institut für Angewandte Festkörperphysik der Fraunhofer-Gesellschaft in Freiburg, danke ich für die Aufnahme von Q-Band-ESR-Spektren des Citrins. Die als Beispiele gewählten eigenen Arbeiten wurden und werden teils von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, teils vom Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen gefördert. Dafür sei auch an dieser Stelle gedankt.

Eingegangen am 14. Februar 1977 [A 199]

- [1] G. M. J. Schmid et al.: Solid State Photochemistry. Verlag Chemie, Weinheim 1976.
- [2] P. D. Townsend, J. Phys. C 9, 1871 (1976); zit. Lit.
- [3] G. Lehmann, H. U. Bambauer, Angew. Chem. 85, 281 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 283 (1973).
- [4] H. D. Stock, G. Lehmann, J. Phys. Chem. Solids 38, 243 (1977).
- [5] K. Siegbahn et al.: ESCA – Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy. Almqvist & Wiksell, Stockholm 1967.
- [6] T. A. Carlson: Photoelectron and Auger Spectroscopy. Plenum Press, New York–London 1975.
- [7] C. Nordling, Angew. Chem. 84, 144 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 83 (1972).
- [8] C. K. Jorgensen, Struct. Bonding 24, 1 (1975).
- [9] R. G. Du Varney, A. K. Garrison, S. B. Harem, Phys. Status Solidi B 45, 259 (1971).
- [10] Z. Šronbek, L. Novák, K. Zedánský, Phys. Status Solidi 6, 173 (1964).

- [11] O. F. Schirmer, J. Phys. Chem. Solids 29, 1407 (1968).
- [12] O. F. Schirmer, R. Schnadt, Solid State Commun. 18, 1345 (1976).
- [13] P. M. Wright, J. A. Weil, T. Buch, J. H. Anderson, Nature 197, 246 (1963).
- [14] F. Hill, G. Lehmann, noch unveröffentlicht.
- [15] B. Bechtle, F. Boettcher, J. M. Spaeth, Phys. Status Solidi B 43, K 169 (1971).
- [16] M. D. Sastry, P. Venkateswarlu, Proc. Indian Acad. Sci. A 66, 208 (1967).
- [17] N. Kuroda, A. Kawamori, J. Phys. Chem. Solids 32, 1233 (1970).
- [18] P. A. Narayana, P. Venkateswarlu, J. Chem. Phys. 52, 5159 (1970).
- [19] P. A. Narayana, K. V. L. N. Sastry, J. Chem. Phys. 58, 4381 (1973).
- [20] K. Eppels, G. Lehmann, J. Chem. Res. (S) 1977, 284; (M) 1977, 3169.
- [21] B. Schmitz, G. Lehmann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 79, 1044 (1975).
- [22] B. Schmitz, G. Lehmann, noch unveröffentlicht.
- [23] Siehe J. A. Weil, Radiat. Eff. 26, 261 (1975).
- [24] H. U. Bambauer, Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. 41, 335 (1961).
- [25] C. K. Jorgensen: Oxidation Numbers, Oxidation States. Springer, Berlin 1969, S. 82.
- [26] G. Amthauer, H. Annersten, S. Hafner, Z. Kristallogr., Kristallgeometrie, Kristallphys., Kristallchem. 137, 439 (1973).
- [27] R. Leckebusch, K. Recker, C. Triché, C. R. Acad. Sci. D 278, 1541 (1974).
- [28] H. A. Jahn, E. Teller, Proc. R. Soc. London A 161, 220 (1937).
- [29] R. Englman: The Jahn-Teller Effect in Molecules and Crystals. Wiley, London 1972.
- [30] D. Oelkrug, Struct. Bonding 9, 1 (1971); D. Reinen, Z. Naturforsch. A 23, 521 (1968); A 28, 464 (1973).
- [31] C. K. Jorgensen, Mol. Phys. 2, 309 (1959); 6, 43 (1963).
- [32] Siehe z. B. F. Gerson: Hochauflösende ESR-Spektroskopie. Verlag Chemie, Weinheim 1967.
- [33] P. W. Atkins, M. C. R. Symons: The Structure of Inorganic Radicals. Elsevier, Amsterdam 1967.
- [34] R. T. Cox, J. Phys. C 9, 3355 (1976).
- [35] J. T. R. Weakley, Struct. Bonding 18, 131 (1974).
- [36] B. M. Gatehouse, K. K. Miskin, Acta Crystallogr. B 30, 1311 (1974).
- [37] H. Hake, Diplomarbeit, Universität Münster 1976.
- [38] R. Schnadt, J. Schneider, Phys. Kondens. Mater. 11, 19 (1970).
- [39] K. Nassau, B. E. Prescott, Phys. Status Solidi A 29, 659 (1975).
- [40] O. F. Schirmer, Solid State Commun. 18, 1349 (1976).
- [41] B. Speit, G. Lehmann, Phys. Status Solidi A 36, 471 (1976).
- [42] K. Nieman, Diplomarbeit, Universität Münster 1974.
- [43] R. A. Young, B. Post, Acta Crystallogr. 15, 357 (1962); G. S. Smith, L. E. Alexander, ibid. 16, 462 (1963); W. H. Zachariasen, H. A. Plettinger, ibid. 18, 710 (1965); Y. L. Page, G. Donnay, ibid. B 32, 2456 (1976).
- [44] J. T. Randall, M. H. F. Wilkins, Proc. R. Soc. London A 184, 365 (1945).
- [45] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, Acta Crystallogr. B 25, 925 (1969).
- [46] K. Kan'no, S. Naoe, S. Mukai, Y. Nakai, T. Miyayama, Solid State Commun. 13, 1325 (1973); K. Kan'no, S. Mukai, Y. Nakai, J. Phys. Soc. Jpn. 36, 1492 (1974).
- [47] H. Aust, G. Lehmann, unveröffentlicht.
- [48] M. G. Townsend, Solid State Commun. 6, 81 (1968).
- [49] J. Ferguson, P. E. Fielding, Chem. Phys. Lett. 10, 262 (1971).
- [50] H. Harder, Neues Jahrb. Mineral. Abh. 110, 128 (1968).
- [51] G. Lehmann, H. Harder, Am. Mineral. 55, 98 (1970).