

Interner Bericht
DESY F41-73/9
Oktober 1973

Die optischen Eigenschaften der Xenonfluoride
im Photonenenergiebereich zwischen 6 eV und 160 eV

von

DESY-Bibliothek
6. DEZ. 1973

Ulrich Nielsen

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Theoretische Aspekte	5
2.1 Zusammenhang zwischen Meßgrößen und optischen Konstanten	5
2.1.1 Meßgrößen	5
2.1.2 Optische Konstanten der Festkörper	6
2.2 Schematische Klassifizierung der Gasabsorptionsspektren	8
2.3 Schematische Darstellung der Festkörperspektren	9
2.4 Verzögerter Einsatz der 4d-ef-Übergänge	14
2.5 Potentialbarriere im Molekül	16
3. Durchführung der Experimente	18
3.1 Meßanordnung	19
3.1.1 Wadsworth-Monochromator	19
3.1.2 Rowlandspektrograph	20
3.1.3 Eichung	22
3.2 Herstellung und Beschaffenheit der Proben	22
3.3 Meßverfahren und -genauigkeit	24
3.3.1 Meßverfahren	24
3.3.2 Meßfehler	25
4. Ergebnisse und Diskussion	28
4.1 Meßergebnisse und Vergleich mit bisherigen Messungen	28
4.1.1 XeF ₂	28
4.1.2 XeF ₄	30
4.1.3 XeF ₆ -Gas	32
4.1.4 Vergleich mit bisherigen Messungen	33
4.2 Diskussion	34
4.2.1 VUV-Bereich	35
4.2.2 XUV-Bereich	43
4.2.3 Festkörperspektren	58
4.2.4 Zusammenfassende Diskussion	61
5. Zusammenfassung	63

1. Einleitung

Seit der Entdeckung der Xenonfluoride als stabiler Edelgasverbindungen im Jahre 1962¹⁻⁵, wurden die Eigenschaften dieser Moleküle in zahlreichen Arbeiten beschrieben. Die zur Zeit bekannten experimentellen und theoretischen Daten sind in den von H.H. Hyman⁶ und J.H. Holloway⁷ herausgegebenen Büchern über Edelgasverbindungen und in dem Übersichtsartikel von J.G. Malm et al.⁸ zusammenfassend dargestellt. Einige Eigenschaften der Moleküle bzw. Molekülkristalle konnten inzwischen genau bestimmt werden, wie z.B.

- die Molekülstruktur, dargestellt in Abb. 1 (dies gilt nur für XeF_2 und XeF_4 , bei XeF_6 ist sie noch nicht vollständig geklärt^{9,10})
- die Natur ihrer chemischen Bindung
- die Fundamentalschwingungen und Kraftkonstanten
- die Ionisationspotentiale der Moleküle im Vakuumultraviolett und im weichen Röntgengebiet.

Eine Reihe von Autoren hat versucht, die Anordnung der Molekülorbitale (MO) und die elektronische Struktur der Verbindungen zu berechnen^{8,11-16}. Nach vielen MO-Berechnungen, die nur die äußersten Elektronenschalen der Molekülonen in Betracht gezogen haben und eine Anpassung der theoretischen Spektren mit Hilfe experimenteller Daten vollzogen, ist vor kurzem eine ab initio self-consistent-field (SCF) Rechnung für die Reihe von XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 veröffentlicht worden¹⁷. Die Ergebnisse dieser verschiedenen Arbeiten weichen stark voneinander ab, weder die energetische Reihenfolge der Orbitale noch ihre absolute Lage stimmen überein¹⁸. Dafür gibt es im wesentlichen zwei Gründe:

1. Die benutzten Einelektronenmodelle sind für Moleküle mit einer derartig großen Anzahl von Elektronen nur recht grobe Näherungen, speziell zur Beschreibung der MO's der Valenzelektronen - XeF_2 hat 72, XeF_4 90 und XeF_6 108 Elektronen. Für

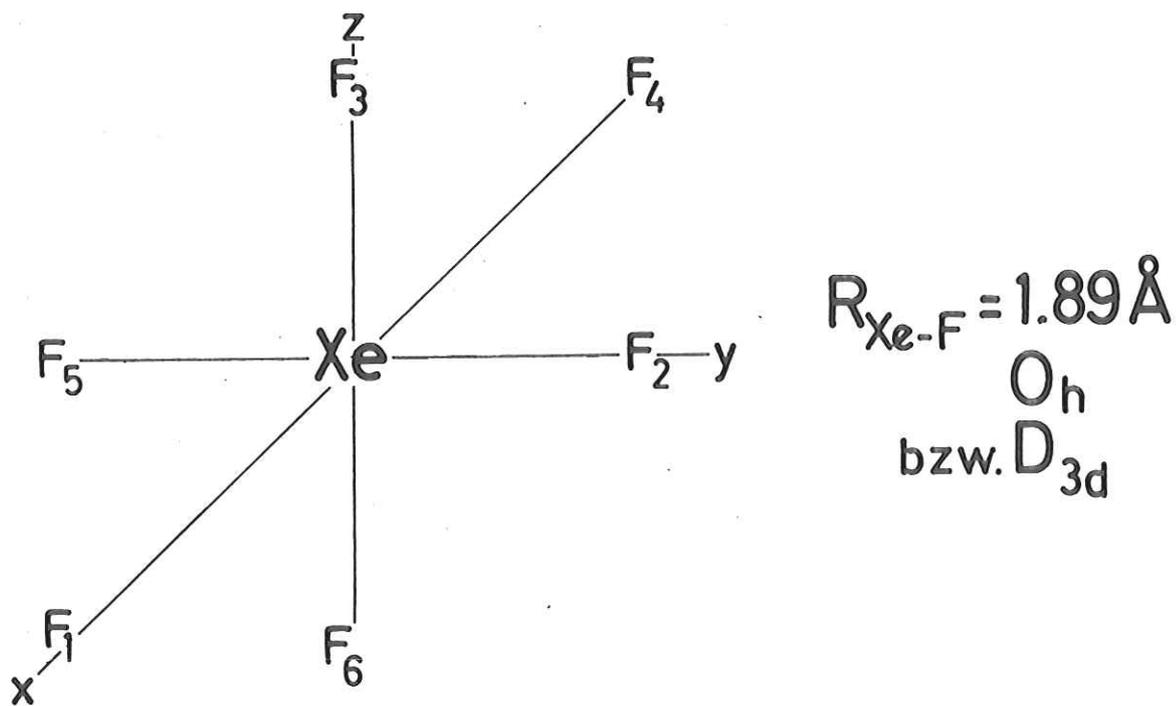
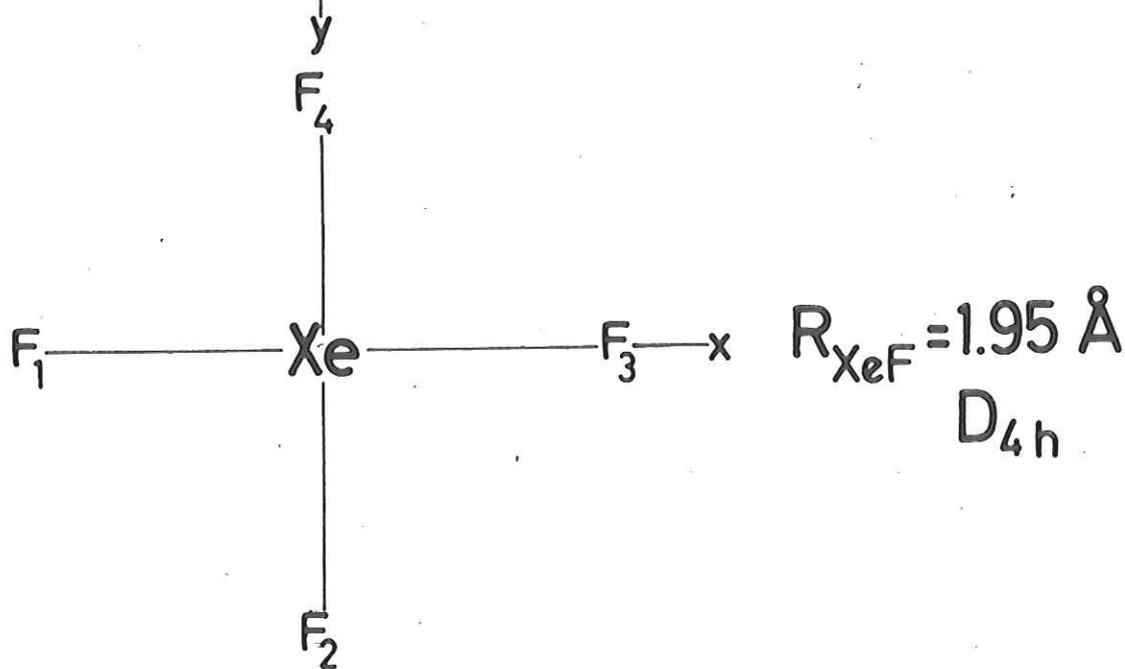
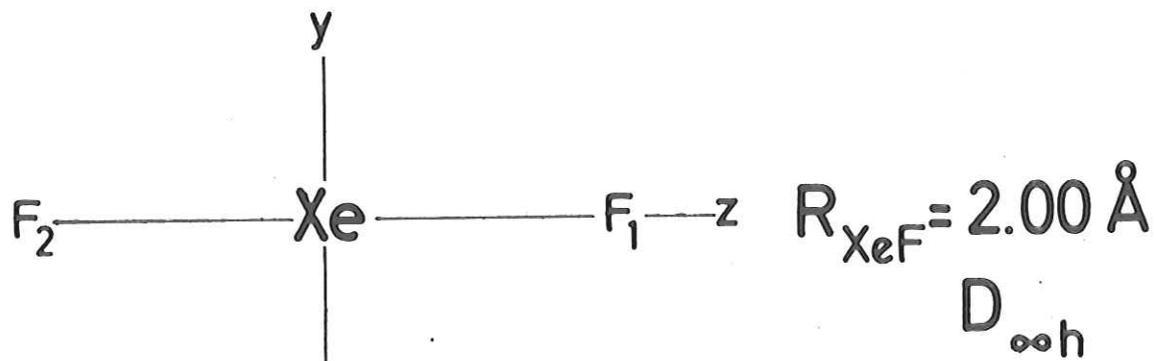


Abb. 1: Schematische Darstellung der Xenonfluoride $\text{XeF}_2^{6,51}$, XeF_4^6 und XeF_6^{17}

die äußeren Elektronen müßten also sicherlich weitere Effekte wie die Austauschwechselwirkung, Zweielektronenanregungen u.ä. berücksichtigt werden.

2. Zur Klärung derartiger Fragen stellen Absorptionsmessungen an den Gasen bzw. Messungen zur Bestimmung der optischen Festkörpereigenschaften entscheidende Grundexperimente dar. Diese Messungen erfordern aber bei den Xenonfluoriden einen hohen apparativen Aufwand. Die äußeren Elektronen sind so stark an die Atome gebunden, daß die erste starke Absorption erst bei Photonenenergien größer 7 eV einsetzt. Die ersten Ionisationsgrenzen findet man zwischen 12 eV und 14 eV. In diesem Energiebereich kann aber mit konventionellen Gasentladungslampen nur sehr schwer gearbeitet werden, so daß bisher nur die folgenden bruchstückhaften experimentellen Untersuchungen durchgeführt werden konnten:

Wilson, Jortner und Rice haben die Absorption von molekularem XeF_2 ¹⁹ und XeF_4 ²⁰ zwischen 5 eV und 12 eV mit sehr geringer Auflösung untersucht. Die Absorptionsspektren für gasförmiges XeF_6 im Sichtbaren und nahen Ultraviolett (UV) (2,7 bis 6,2 eV) bei verschiedenen Temperaturen haben H. Claasen et al.²¹ veröffentlicht.

Zusammen mit dem Photoelektronenspektrum von XeF_2 wird von Brundle et al.^{44b} eine Beschreibung der optischen Schwingungsspektren bei 8,6 eV und 9,1 eV gegeben.

An XeF_2 -Einkristallen ist die Reflektivität in Abhängigkeit von der Polarisation des einfallenden Lichtes von C.J. Eckhardt und G.D. Sturgeon zwischen 3 eV und 5 eV gemessen worden.⁴⁶

In der vorliegenden Arbeit wird über hochaufgelöste optische Messungen im Photonenenergiebereich zwischen 7 eV und 160 eV an den gasförmigen und festen Xenonfluoriden XeF_2 , XeF_4 und XeF_6 berichtet, die mit Hilfe der kontinuierlichen Synchrotronstrahlung durchgeführt worden sind.

Im Vakuumultraviolett-Bereich (VUV) bis ca. 30 eV werden die Valenzelektronen der Moleküle angeregt, deren Orbitale aus den 5s und 5p Niveaus des zentralen Xenonions und den 2p Niveaus der Fluorliganden gebildet sind. Die Absorptionsstrukturen bei höheren Energien - im weichen Röntgengebiet (XUV) - sind auf Anregungen von Rumpfelektronen des Xenonions (4d bei ca. 60 eV, 4p bei 140 eV^{22,23}) zurückzuführen.

Die Messungen hatten folgende Ziele:

- a) Aus den Spektren, die einen so großen Energiebereich umfassen, kann eher die Reihenfolge der elektronischen Molekülorbitale bestimmt werden, als aus den Spektren im VUV allein. Im VUV erhält man Informationen über Übergänge von dem höchsten besetzten Molekülorbital in die niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale. Die aus diesen Übergängen resultierenden Absorptionsbanden sind wegen ihrer Vielfalt sehr schwierig zu interpretieren. Eine Hilfe dabei können die Photoelektronenspektren sein, die die Übergänge aus den besetzten Molekülorbitalen in das Ionisationskontinuum beschreiben. Die Erklärung der Spektren wird einfacher, regt man aus den tieferen Niveaus an. Es handelt sich dann um Übergänge aus quasi Atomorbitalen in Molekülorbitale. Die Wechselwirkung zwischen dem Anfangs- und Endzustand ist wegen des großen Energieabstandes geringer als bei niederenergetischer Anregung. Außerdem ist bei den Rumpfelektronenanregungen die Zahl der Ausgangsniveaus kleiner bzw. diese sind - da es sich um Atomniveaus handelt - mathematisch leichter beschreibbar als die Molekülorbitale, die sich aus vielen Atomorbitalen zusammensetzen können. Man sollte also - sieht man von Term aufspaltungen ab - klarere Aussagen über die niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale und über die Rydbergzustände gewinnen. Insbesondere ermöglichen die Übergänge unter Beachtung der Auswahlregeln bei bekannter Symmetrien der Orbitale einen Vergleich der Valenz- und Rumpfanregungen.

b) Aus dem Vergleich der Reihe XeF_2 , XeF_4 und XeF_6 wird der Einfluß der Fluorliganden auf das zentrale Xenonatom untersucht, dessen optisches Verhalten in diesem Photonenenergiebereich für die gasförmige und feste Phase genau bekannt ist²²⁻²⁸. Für die Xenonfluoride wird mit steigender Koordinationszahl ein zunehmender Einfluß der von den Liganden aufgebauten Potentialbarriere (siehe Kap. 2.5) erwartet:

Diese sollte beim Übergang von XeF_2 zu XeF_6 das immer stärkere Ausbleiben von Rydbergserien bewirken.

Ebenso sollte die Veränderung der Spektren beim Übergang von der gasförmigen zur festen Phase mit steigender Zahl der Fluorliganden geringer werden. Bei atomarem Xe ist diese Veränderung bei der Feinstruktur in beiden Energiebereichen drastisch^{22,27}. Bei den Xenonfluoriden wird dagegen erwartet, daß der Potentialwall den Einfluß der nächsten Nachbarn auf die lokalisierten Zustände abschwächt.

Im folgenden Kapitel werden einige Aspekte erläutert, die zum Verständnis der Messungen nötig erscheinen. Kapitel 3 beschreibt die benutzten Meßverfahren. In Kapitel 4 werden die Meßergebnisse beschrieben und diskutiert und Kapitel 5 gibt einen kurzen Überblick.

2. Theoretische Aspekte

2.1 Zusammenhang zwischen Meßgrößen und optischen Konstanten

2.1.1 Meßgrößen

Gasabsorption

Die totale Absorptionsquerschnitt bei optischen Messungen an Gasen hängt folgendermaßen mit den Meßgrößen zusammen:

$$\sigma = \frac{1}{n \cdot \ell} \cdot \ln(I/I_0) \quad (1)$$

Dabei ist $I_0 = I_0(\hbar\omega)$ die einfallende, $I = I(\hbar\omega)$ die transmittierte Intensität als Funktion der Photonenenergie, ℓ die Länge der absorbierenden Gassäule in cm und n die Zahl der absorbierenden Teilchen pro cm^3 . Die letzte Größe ist mit dem Druck verknüpft über Gl. (2):

$$p = n \cdot k \cdot T \quad (2)$$

mit p = Druck in Torr, k = Boltzmannkonstante und T = Temperatur in K. Es müssen also die Länge der absorbierenden Gassäule und der Druck in dieser Säule bekannt sein, um den totalen Wirkungsquerschnitt aus den gemessenen Spektren berechnen zu können. Andererseits kann σ aber auch als Summe von partiellen Querschnitten beschrieben werden, wenn nach dem Ergebnis der Anregung gegliedert wird (Photonenanregungsquerschnitt, Ionisationsquerschnitt, Dissoziationsquerschnitt etc.).

Festkörperabsorption

Für Photonenenergien oberhalb von 30 eV ist das Reflexionsvermögen R von festen Körpern bei senkrechtem Lichteinfall im allgemeinen kleiner als 2 %. Deswegen werden in diesem Bereich bevorzugt Transmissionsmessungen durchgeführt. Die Intensität des durchgelassenen Lichtes ist nach Gleichung (3) gegeben:

$$I = I_0(1-R)\exp(-\mu d) \quad (3)$$

Da $R \ll 1$ ist, wird aus Gleichung (3)

$$I = I_0 \cdot \exp(-\mu d)$$
$$\text{bzw. } \mu = -\frac{1}{d} \cdot \ln(I/I_0) \quad (4)$$

d ist die Dicke der durchstrahlten Schicht in \AA und μ der Absorptionskoeffizient.

μ ist mit dem atomaren Absorptionsquerschnitt σ über Gleichung (5) verknüpft

(n_a ist die Atomzahldichte)

$$\mu = \sigma \cdot n_a \quad (5)$$

Festkörperreflexion

Wegen der sehr starken Absorption der meisten Substanzen im UV und VUV bis ca. 30 eV findet man keine geeigneten Trägerfolien, um dünne Aufdampfschichten in diesem Gebiet in Absorption zu messen. Man mißt deswegen im allgemeinen die Reflexion

$$R = I_r / I_0 \quad (6)$$

der z.B. auf Einkristalle aufgedampften Schichten^{27,34a,57}, um die optischen Konstanten der untersuchten Substanz zu bestimmen.

2.1.2 Optische Konstanten der Festkörper

Das Ziel der optischen Messungen besteht darin, aus der Wechselwirkung der Strahlung mit der Materie Kenntnisse über die elektronische Struktur der untersuchten Materie zu gewinnen. Die Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung mit fester Materie läßt sich durch die komplexe Dielektrizitätskonstante $\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ bzw. den komplexen Brechungsindex $\tilde{N}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$ beschreiben, die über die Maxwellbeziehung

$$\tilde{N}^2 = (n+ik)^2 = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (7)$$

miteinander verbunden sind.

Real- und Imaginärteil dieser Größen sind über die Kramers-Kronig-Beziehung miteinander verknüpft:

$$f_1(\omega_0) = f_1(\infty) + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega f_2(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad (8)$$

$$f_2(\omega_0) = - \frac{2\omega_0}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{f_1(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega$$

Die Gleichungen (8) gelten auch für die Verknüpfung des Reflexionsvermögens R mit der Phase θ der komplexen Reflektivität $\tilde{r} = \sqrt{R} \cdot \exp(i\theta)$.

$$\theta(\omega_0) = - \frac{\omega_0}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln R}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad (9)$$

Man kann also bei Kenntnis der gemessenen Reflektivität $R(\omega)$ über einen möglichst großen Spektralbereich (mit einer geeigneten Extrapolation) die Phase θ berechnen. Daraus lassen sich dann mit den Fresnelschen Formeln $n(\omega)$ und $k(\omega)$ bzw.

$$\epsilon_1(\omega) = n^2(\omega) - k^2(\omega)$$

$$\epsilon_2(\omega) = 2 \cdot n(\omega) \cdot k(\omega)$$

bestimmen³⁰.

Ebenfalls auf ϵ_2 lassen sich die Festkörperabsorptionswerte zurückrechnen.

$$\mu = \frac{2 \cdot \omega \cdot k}{C} = \frac{\omega \cdot \epsilon_2}{C \cdot n} \quad (10)$$

Damit kann nach Gleichungen (8) der Realteil des komplexen Brechungsindex bestimmt werden. Diesen benötigt man für Gleichung (11):

$$N_{\text{eff}} = \frac{m \cdot C}{\pi \cdot e^2 \cdot L \cdot \eta} \cdot \frac{A}{\rho} \int_{E_a}^{E_b} n \cdot \mu \cdot dE \quad (11)$$

Gleichung (11) soll nach der Regel von Thomas-Reiche-Kuhn für $E_a = 0$ und $E_b = \infty$ die Gesamtzahl der Elektronen des untersuchten Atoms bzw. Moleküls ergeben²⁹. Hierbei ist L die Loschmidtsche Zahl, A das Atomgewicht, ρ die Dichte des Materials und n der Realteil des komplexen Brechungsindex. Für $E_a > 0$ und $E_b < \infty$ wird N_{eff} als Zahl der Elektronen definiert, die pro Atom in dem angegebenen Energieintervall effektiv zur Absorption beitragen.

2.2 Schematische Klassifizierung der Gasabsorptionsspektren

In dem schematischen Termschema in Abb. 2a sind die Elektronenübergänge in der Gasphase dargestellt. Die Übergänge vom Singulettgrundzustand N zu niedrigen angeregten Singulettzuständen V ($V \leftarrow N$, "normal to valence"), bei denen ein Elektron in eines der ersten unbesetzten nicht- oder antibindenden Orbitale gebracht wird, führen meist zu breiten intensiven Absorptionsbanden. Im allgemeinen zeigen Übergänge $T \leftarrow N$ zu Triplettzuständen ($\Delta S=1$) schwächere Intensität. Sie sind wegen der Spinauswahlregel ($\Delta S=0$) verboten, können aber durch Spin-Bahn-Wechselwirkung erlaubt werden.

Abbildung 2b zeigt den Potentialverlauf eines Moleküls im Grund- und einem angeregten Zustand als Funktion des Abstandes der Molekülbausteine. Mögliche Schwingungszustände sind in beiden Kurven angedeutet. Im Grundzustand können bei hinreichend großen thermischen Energien auch Niveaus mit Schwingungsquantenzahlen $n > 0$ merklich besetzt sein ("hot band"). Das theoretische Intensitätsverhältnis zweier um die Schwingungsenergie ΔE getrennter Absorptionsbanden mit den Quantenzahlen n und $n+1$ ($n \geq 0$) ist dann $I_n/I_{n+1} = 1/\exp(-\Delta E/kT)$. Wenn die beiden Potentialkurven ihren Gleichgewichtsabstand r_0 bei demselben Abstand der Molekülpartner haben, ist der $v_1'=0 \rightarrow v_2'=0$ -Übergang der intensivste im Linienspektrum der zugehörigen elektronischen Absorptionsbande. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist dann wegen der guten Überlappung der Wellenfunktionen des Grund- und angeregten Zustands

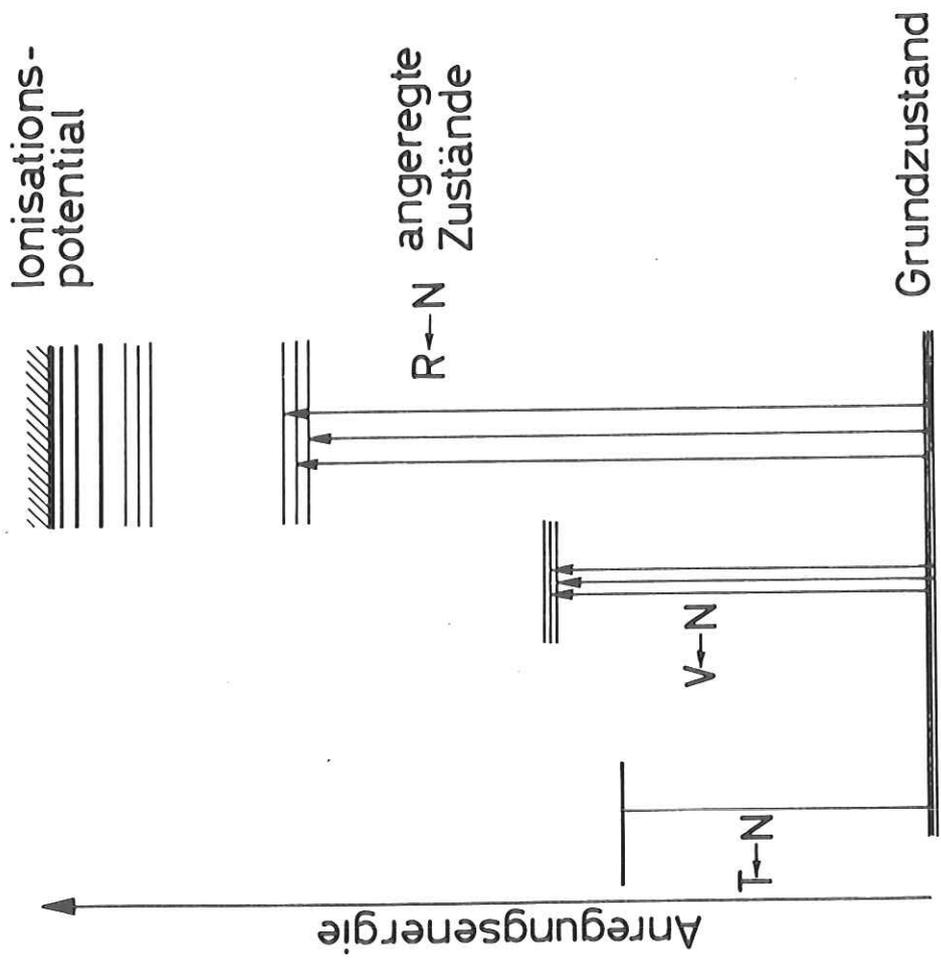
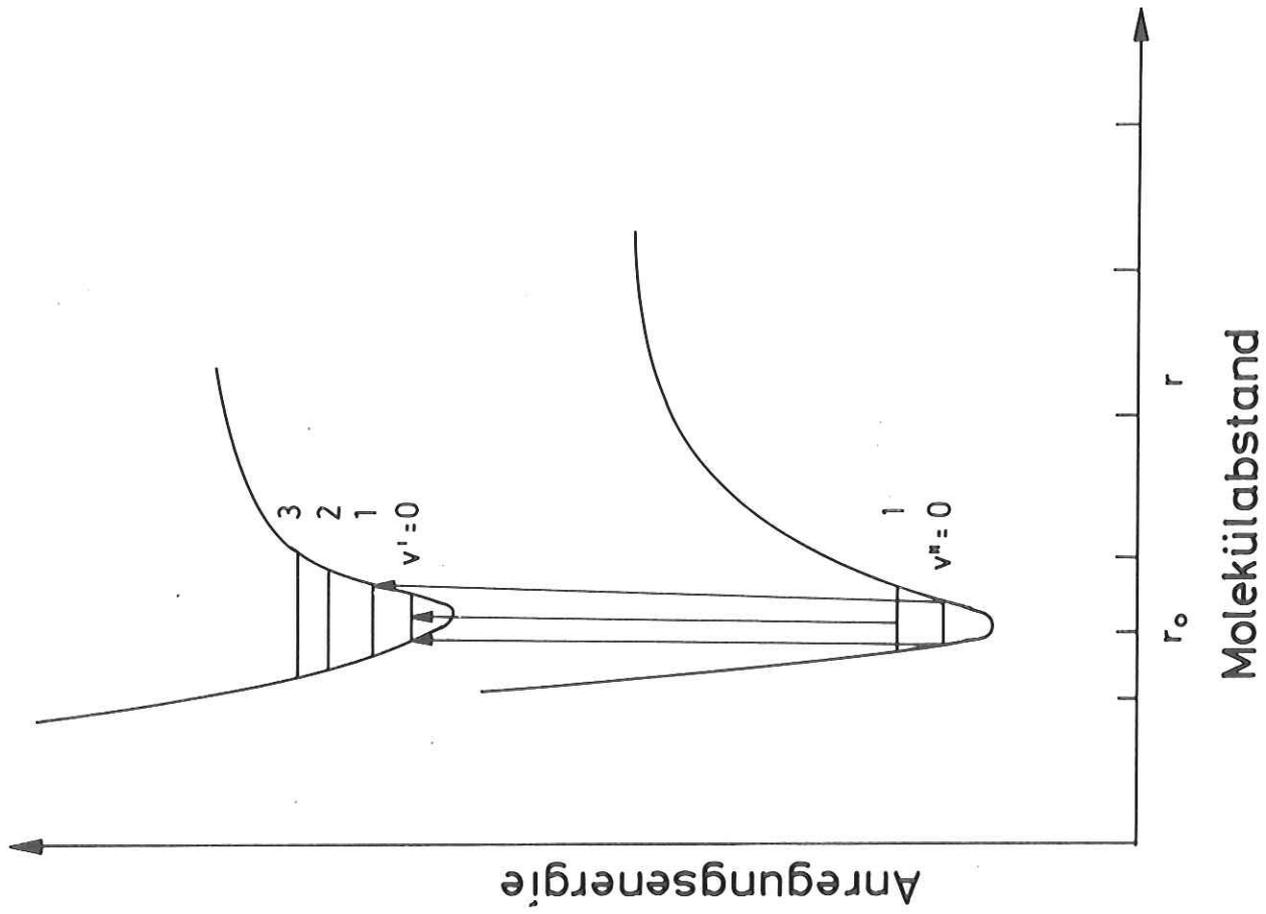


Abb. 2: Schematische Darstellung möglicher Elektronenanregungen (links) mehratomiger Moleküle und schematische Darstellung eines Elektronenübergangs mit Schwingungszuständen im Konfigurationskoordinatenmodell (rechts)

größer als bei den anderen Schwingungsübergängen. Dieses Modell ist streng für zweiatomige Moleküle zu berechnen. Es kann aber auch zur Beschreibung der Spektren mehratomiger Moleküle benutzt werden, indem man das Potential als Funktion generalisierter Koordinaten angibt (Konfigurationskoordinatenmodell).

Ähnlich wie in Atomspektren können auch bei Molekülen Rydbergübergänge ($R \leftarrow N$) auftreten³¹. Es werden hierbei Elektronen in wasserstoffatomähnliche Orbitale mit steigender Hauptquantenzahl n gebracht. Wie bei den Atomspektren ist es möglich, diese Linien zu Serien zusammenzufassen und durch eine Rydbergformel zu beschreiben (Gl. 12).

$$E_n = E_\infty - R/(n-\delta)^2 \quad (12)$$

Dabei ist:

- E_n die Übergangsenergie
- E_∞ das Ionisationspotential (Seriengrenze)
- R die Rydbergkonstante (13,605 eV)
- n die Hauptquantenzahl des angeregten Elektrons
- δ der Quantendefekt

Für kleine n weichen die experimentellen Werte im allgemeinen von den nach Gl. (12) berechneten Werten ab. Wasserstoffatomähnliche Bahnen treten nur dann auf, wenn für das angeregte Elektron das Rumpfpotential eine $1/r$ -Abhängigkeit besitzt. Dies ist aber nur für große Abstände vom Molekülzentrum der Fall.

Jeder der in Abb. 2a schematisch angegebenen Übergänge kann noch aus zahlreichen Einzelbahnen - in denen die Rotationslinien im allgemeinen nicht mehr aufgelöst werden können - bestehen, die auf die Schwingungszustände (Abb. 2b) zurückzuführen sind. Das lineare Molekül XeF_2 besitzt die in Tabelle 1 und Abb. 7 angeführten drei Normalschwingungen. Bei den planaren XeF_4 bzw. dem oktaedrischen XeF_6 können wesentlich mehr kompliziertere Moden angeregt werden (Tabelle 1, Abb. 7).

Tabelle 1: Vibrationsschwingungen von XeF_n ($n=2,4,6$)

Molekül	Energie		Bezeichnung nach Ref. 32	Referenz
	meV	cm^{-1}		
XeF_2	63,8	514,5	$\nu_1(\sigma_g)$	4,50a
	26,4	213,2	$\nu_{2a,b}(\pi)$	8
	68,8	555	$\nu_3(\sigma_u)$	8,51
XeF_4	68,7	554,3	$\nu_1(a_{1g})$	50b
	36,1	291	$\nu_2(a_{2u})$	50a
	27,0	218	$\nu_3(b_{1g})$	50b
	26,8	216	$\nu_4(b_{1u})$	50b
	65,0	524	$\nu_5(b_{2g})$	50b
	72,7	586	$\nu_6(e_u)$	50a
	20,0	161	$\nu_7(e_u)$	50b
XeF_6	76	613	$\nu_1(a_{1g})$	
	63,1	509	$\nu_2(e_g)$	
	31,2	252	$\nu_3(f_{1u})$	
	76,7	619	$\nu_4(f_{1u})$	10
	8,6	69	$\nu_5(f_{2g})$	
	?	?	$\nu_6(f_{2u})$	

a: in fester Matrix

Aus der Form und Intensität der Rydbergbanden erhält man allgemeine Informationen über die Struktur der Moleküle:

Längere, intensive Serien sind bei der Anregung von nicht oder nur schwach bindenden Elektronen zu erwarten^{31,32}. Das Fehlen von ausgeprägten Rydbergserien bei mehratomigen Molekülen mit tetraedrischer oder oktaedrischer Symmetrie, wie

z.B. CH_4 ³³ oder SF_6 ³⁴ wird auf eine Potentialbarriere um das zentrale Ion zurückgeführt³⁵. Für XeF_6 wird ein Fehlen von Rydberglinien von Dehmer³⁵ mit der gleichen Argumentation vorausgesagt. Innerhalb dieser Potentialbarriere bilden sich keine Rydbergserien aus; für die Rydbergzustände mit großen Radien, die außerhalb des Walls liegen, ist die Überlappung der Wellenfunktion des Grundzustands mit der des Endzustands gering. Wegen der daraus resultierenden kleinen Übergangswahrscheinlichkeit werden auch für diesen Bereich keine Serien beobachtet.

In Abb. 2a ist das Ionisationspotential eingezeichnet, zu dem die $R \leftarrow N$ -Übergänge konvergieren. Die Lage dieser Potentiale wird mit Hilfe von Photoelektronenmessungen bestimmt (bei Anregung mit Röntgenstrahlung ESCA-Messungen genannt). Die dabei beobachteten Ionisationspotentiale können deutlich Schwingungsstruktur zeigen, die dadurch entsteht, daß das bei der Elektronenemission zurückbleibende Ion zusätzlich zu Schwingungen angeregt wird. Diese Schwingungsstruktur ist oft der der Rydbergübergänge ähnlich, die gegen das zugehörige Potential konvergieren^{59,60}. Aus den Photoelektronenspektren kann man unter der Annahme, daß Koopmans Theorem gültig ist, die absolute Energielage der besetzten Molekülorbitale bestimmen. Keine Aussage erhält man jedoch über die unbesetzten Orbitale. Diese Information kann man einzig aus den Absorptionsspektren gewinnen, mit deren Hilfe auch oft eine eindeutige Zuordnung der berechneten zu den experimentell gefundenen Ionisationspotentialen möglich wird, da hierbei die Symmetrieeigenschaften der Orbitale eingehen.

2.3 Schematische Darstellung der Festkörperspektren

Beim Übergang vom gasförmigen in den festen Aggregatzustand treten die diskreten Atom- oder Molekülniveaus miteinander in Wechselwirkung. Sie spalten dadurch in dreidimensionalen Energieflächen im k -Raum (Impulsraum) des Festkörpers auf. Die aus den unterschiedlichen Orbitalen entstehenden Energieflächen können im k -Raum überlappen. Es entstehen dann innerhalb der einzelnen Energiebänder energetisch kontinuierliche Folgen von Eigenzuständen, die bis zu einer gewissen Energie mit Elektronen besetzt sind. Die besetzten Bänder werden Valenz-, die unbesetzten Leitungsbänder genannt. Eine exakte Berechnung der Energieeigenzustände ist nicht möglich. Es werden daher Ein-Elektronennäherungen benutzt, die die Wechselwirkung der Elektronen untereinander und die Wechselwirkung der Elektronen mit den Atomrümpfen mit einem geeigneten Potentialansatz pauschal berücksichtigen. Die Rechnungen werden dann durchgeführt für den Fall, daß ein Elektron sich im Kristall, d.h. einem periodischen Potential bewegt. Diese Rechnungen benutzen von Material zu Material wegen der Unterschiede der Kristallfelder und Überlappungsgrade von Atomeigenfunktionen unterschiedliche Methoden⁶¹. Die Ergebnisse - Energieeigenwerte in Abhängigkeit von Impulsvektor k - werden durch Energiebänder als Funktion von k längs ausgezeichneter Richtungen des Kristalls dargestellt. Allgemein läßt sich sagen, daß die Breite der Energiebänder im k -Raum von der Mischung der zugehörigen atomaren bzw. molekularen Wellenfunktionen abhängt. Daher werden z.B. die Rumpfniveaus, deren Wellenfunktionen eng um den Atomkern konzentriert sind, im Festkörper nicht wesentlich aufgespalten, sondern bilden extrem flache Bänder, die wenig von k abhängig sind und deren Breite durch die natürliche Breite der Ausgangsniveaus bestimmt wird. Dies ist auch bei den Valenzelektronen der Fall, die wegen der abgeschlossenen äußeren Schale relativ stark an den Kern gebunden sind und wenig im Festkörper aufspalten.

Man versucht, die Strukturen in den Absorptionsspektren sogenannten kritischen Punkten der kombinierten Zustandsdichte $I_{\nu\ell}$ zuzuordnen, wobei die sehr einschränkende Annahme gemacht wird, daß gilt:

$$\epsilon_2 \sim \int_S \frac{dS |M_{\nu\ell}|^2}{|\nabla(E_\nu - E_\ell)|}$$

$M_{\nu\ell}$ ist das Matrixelement des Übergangs, die Integration ist über Flächen gleicher Energie S auszuführen. Kritisch Punkte sind Punkte, bei denen ϵ_2 maximal wird, d.h. bei denen $|\nabla(E_\nu - E_\ell)| = 0$ ist. Die Energieflächen E_ν und E_ℓ sind an diesen Stellen also parallel.

Bei Halbleitern führt dieses Verfahren zu recht guten Ergebnissen. Bei Isolatoren wie z.B. den Edelgasen ist es nicht sehr genau, da die Coulombwechselwirkung zwischen angeregtem Elektron und zurückgelassenem Loch nicht vollständig abgeschirmt wird. Trotzdem sind für eine Reihe von Substanzen wie z.B. Edelgase³⁶ oder Alkalihalogenide Verfahren entwickelt worden, die eine ungefähre Übereinstimmung der gerechneten Bandstruktur mit experimentellen Werten erkennen lassen³⁶. Für die Molekulkristalle der Xenonfluoride liegen jedoch keine Festkörperrechnungen vor, es muß also versucht werden, die Festkörperspektren durch Vergleich mit den Gasspektren qualitativ zu erklären. Dabei wird bei den Rumpfelektronenanregungen davon ausgegangen, daß das 4d-Valenzband der Xenonverbindungen ungefähr gleich breit ist wie das im Atom bzw. im freien Molekül. Dies gilt jedoch nur sehr eingeschränkt für die Valenzbänder, die durch die Überlappung der Molekülorbitale entstehen:

Je mehr sich die Orbitale auch in den Außenraum des Moleküls erstrecken können, um so mehr werden sie von ihren nächsten Nachbarn beim Einbau in den Festkörper modifiziert. Ähnliches gilt für die Leitungsbänder:

Zustände, die von den Molekülorbitalen innerhalb des Moleküls gebildet werden, sind dem Einfluß der nächsten Kristallpartner weniger ausgesetzt und können ihren molekularen Charakter behalten. Die Rydbergzustände dagegen sind weit ausgedehnt und werden im Festkörper durch die Nachbarmoleküle stark gestört⁶², wobei ihr molekularer Charakter aufgehoben wird.

2.4 Verzögerter Einsatz der 4d-ef-Übergänge

Im Bereich der Anregung von Xe-4d Elektronen (60 eV bis 150 eV) ist die Absorption der Xenonverbindungen der des atomaren Xe sehr ähnlich:

Am Einsatz der 4d-Übergänge tritt keine starke Absorptionskante auf wie bei den meisten Röntgenspektren ("Sägezahnverlauf" der Absorption). Der Absorptionsquerschnitt zeigt zunächst ein ausgeprägtes Linienspektrum der 4d→np-Übergänge im reinen Xe bzw. der 4d→MO-Übergänge und 4d→np-Rydbergübergänge der Xenonverbindungen und nimmt dann allmählich mit größer werdender Photonenenergie bis zu einem Maximum ca. 40 eV oberhalb des Einsatzes²² zu. Dies läßt sich nach Cooper, Fano und Manson³⁷ qualitativ folgendermaßen beschreiben:

Für ein Elektron in der Nähe des Atomkerns wird der Potentialverlauf durch

$$V(r) = Z \cdot e^2 / r \quad (13)$$

$r \rightarrow 0$

beschrieben (keine Abschirmung der Kernladung). Z ist die Kernladungszahl. Für sehr große Abstände vom Atomkern sieht das Elektron nur noch das anziehende Potential

$$V(r) = e^2 / r \quad (14)$$

In dem Zwischenbereich für mittlere Abstände r muß das Potential also von einem Coulombverlauf abweichen (es geht etwa mit $1/r^3$). Zusätzlich wird das Elektron (mit Bahndrehimpuls ℓ) durch das abstoßende Zentrifugalpotential $\hbar^2 \ell(\ell+1) / 2mr^2$

beeinflusst. Es ergibt sich ein Gesamtpotential von:

$$\phi(r) = -V(r) + \hbar^2 \cdot \ell(\ell+1) / 2mr^2 \quad (15)$$

Dies führt zu dem in Abb. 3 gezeigten Potentialverlauf der f-Elektronen ($\ell=3$) des Xe:

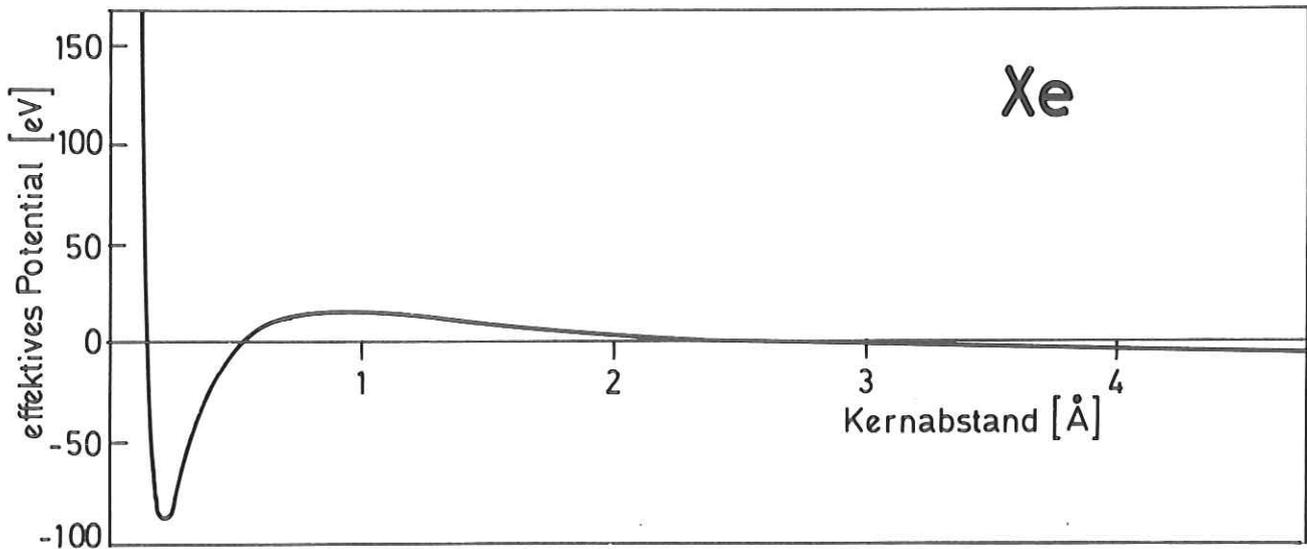


Abb. 3: Effektives Potential für die f-symmetrischen Zustände in Xe nach Manson et al.^{37b}

Das Potential ist in Kernnähe positiv, fällt mit wachsendem r steil ab und wird stark negativ. Bei mittleren Abständen überwiegt das Zentrifugalpotential, so daß $\phi(r)$ bei $\sim 0,5 \text{ \AA}$ erneut positiv wird. Es durchläuft daraufhin ein Maximum bei $r \sim 1 \text{ \AA}$ (die sogenannte Zentrifugalbarriere) und nähert sich nach einem weiteren Nulldurchgang bei $\sim 3 \text{ \AA}$ für $r \rightarrow \infty$ dem Wert Null. Dies zeigt, daß bei niedrigen Energien die f-symmetrischen Elektronen weiter vom Kern entfernt lokalisiert sind als die d-symmetrischen Elektronen. Da sich deswegen die Wellenfunktionen wenig überlappen, ist das Matrixelement für die d-f-Übergänge am Einsatz der 4d-Absorption sehr gering. Erst mit steigender Energie - wenn die Barriere im Potentialverlauf gegen die kinetische Energie vernachlässigbar ist - nimmt die Überlappung der Wellenfunktionen und damit die Absorption zu.

Dieses für Xe gültige Bild wird auf die Xenonverbindungen übertragen. Obwohl dort die Anfangs- und Endzustände des beobachteten Übergangs Molekülorbitale sind, haben die Übergänge selber atomaren Charakter. Die Ausgangsniveaus sind weitgehend die reinen 4d-Atomorbitale, die mit den Endzuständen im Zentrum des Moleküls überlappen. Hier werden aber die Molekülorbitale in erster Näherung durch die ϵf -Atom-Wellenfunktionen beschrieben.

2.5 Potentialbarriere im Molekül

Zusätzlich zu der Zentrifugalbarriere ist um das zentrale Xenonion nach Nefedov^{35b} und Dehmer^{35a} eine weitere Potentialbarriere aufgebaut:

In den Röntgenabsorptionsspektren einiger Moleküle mit einem Zentralatom, das zwei oder mehrere polare Bindungen mit elektronegativen Atomen eingegangen ist (z.B. BF_3 , SF_6) treten neben intensiven Absorptionslinien sehr schwache Rydberglinien auf³⁴. Bei BF_3 ^{34d} ist eine intensive Linienstruktur den Rydbergübergängen superponiert, bei SF_6 sind Rydberglinien in der Nähe der Schwefel L-Kante (ca. 180 eV) nur photographisch nachgewiesen^{34c}. Dies Verhalten deutet auf eine sehr geringe räumliche Überlappung der Wellenfunktion der L-Schale mit denen der Rydbergzustände hin.

Eine größere Überlappung der Wellenfunktionen wird durch eine effektive räumliche Potentialbarriere verhindert. Man kann zwei Bereiche mit anziehendem Potential unterscheiden:

Ein Elektron in der Nähe des positiv geladenen Zentralions innerhalb der Barriere (die einen Durchmesser von einigen Bohrschen Radien haben kann) erfährt eine anziehende Kraft durch den nur unvollständig abgeschirmten Kern.

Bei großen Abständen vom Kern sieht ein Elektron dagegen nur das anziehende Coulombpotential des Molekülions.

Bei mittleren Abständen ist das Potential wegen der hier lokalisierten elektronegativen Ionen abstoßend, es bildet sich eine Pseudopotentialbarriere aus, die von der geometrischen Anordnung der Liganden abhängt. In einem planaren Molekül wie dem XeF_4 können Orbitale, die in der Ebene des Moleküls liegen, beeinflusst werden, im Gegensatz zu Orbitalen, die senkrecht dazu stehen. Bei XeF_6 oder SF_6 sollte die Potentialbarriere, die hier im wesentlichen aus den F-2p-Orbitalen gebildet wird, einer Kugelschale ähnlich sein.

Für die Absorptionsübergänge im XUV bedeutet das zweierlei:

- a) Übergänge in Zustände, die in dem Inneren der Potentialbarriere lokalisiert sind, - "inner-well states" nach Dehmer^{35a} -, zeigen große Wirkungsquerschnitte wegen der starken Überlappung des Anfangs- und Endzustands der Wellenfunktionen. Äußere Parameter wie Einbau in ein Kristallgitter haben keinen starken Einfluß auf diese Zustände^{34a}.
- b) Übergänge von Rumpforbitalen zu solchen, deren Wellenfunktionen ihren Maximalwert auf der Außenseite des Potentialwalls haben - "outer-well states" - wie z.B. Rydbergzustände, zeigen einen geringen Wirkungsquerschnitt, da der Überlappungsgrad zwischen Anfangs- und Endzustand minimal ist. Diese Übergänge werden durch den Festkörper stark beeinflusst, da die Endzustände nicht abgeschirmt werden.

3. Durchführung der Experimente

Optische Messungen in dem hier untersuchten Photonenbereich von 6 eV bis 160 eV lassen sich nur schwer mit einer einzigen Meßapparatur durchführen, obwohl mit der Synchrotronstrahlung des Deutschen Elektronen-Synchrotrons DESY eine intensive kontinuierliche Lichtquelle für den gesamten Photoenenenergiebereich zur Verfügung steht³⁸. Es wurden deswegen für das VUV (5 eV bis 30eV) und XUV (40 eV bis 160 eV) zwei verschiedene Apparaturen benutzt:

- a) ein Monochromator mit senkrechtem Lichteinfall (modifizierter Wadsworth-Monochromator) im niederenergetischen Teil des untersuchten Photonenbereichs
- b) ein Rowlandspektrograph mit streifendem Lichteinfall im hochenergetischen Teil des Spektralgebietes.

Die Vorteile der einzelnen Meßanordnungen in den beiden Energiebereichen werden in Kapitel 3.1 beschrieben, ihre Anordnung, einschließlich der der Probenkammer, ist schematisch in Abb. 4 gezeigt. Die von den im Beschleuniger umlaufenden Elektronen abgestrahlte elektromagnetische Strahlung (Synchrotronstrahlung), wird in einem Vakuumrohr bis zu den in ca. 40 m Entfernung vom Tangentialpunkt stehenden Apparaturen geführt. Auf der Hälfte des Weges wird sie unter streifendem Einfall an dem Planspiegel PS in den abgelenkten Strahl der unteren Experimentierfläche des Synchrotronstrahlungslabors gespiegelt. Die Schlitzscheibe RS blendet jeden zweiten Puls der Strahlung aus, so daß das Licht mit einer Pulsfrequenz von 25 Hz auf die Probe fällt. Der Photoelektronenstrom eines von der Strahlung getroffenen Cu-Be-Blechs (MO) dient als Monitor für die Strahlintensität.

Für Messungen im VUV wurde das Gitter G1 des Wadsworth-Monochromators in den Strahl geklappt, um die Strahlung auf den Austrittsspalt AS zu fokussieren. Hinter diesem Spalt war die Probenkammer PR1 aufgebaut. Bei den Messungen im XUV war das Gitter (G1) herausgeklappt. Die Strahlung durchsetzte erst die Probe - es wurden in diesem Energiebereich nur Transmissionsmessungen durchgeführt - wurde dann von einem

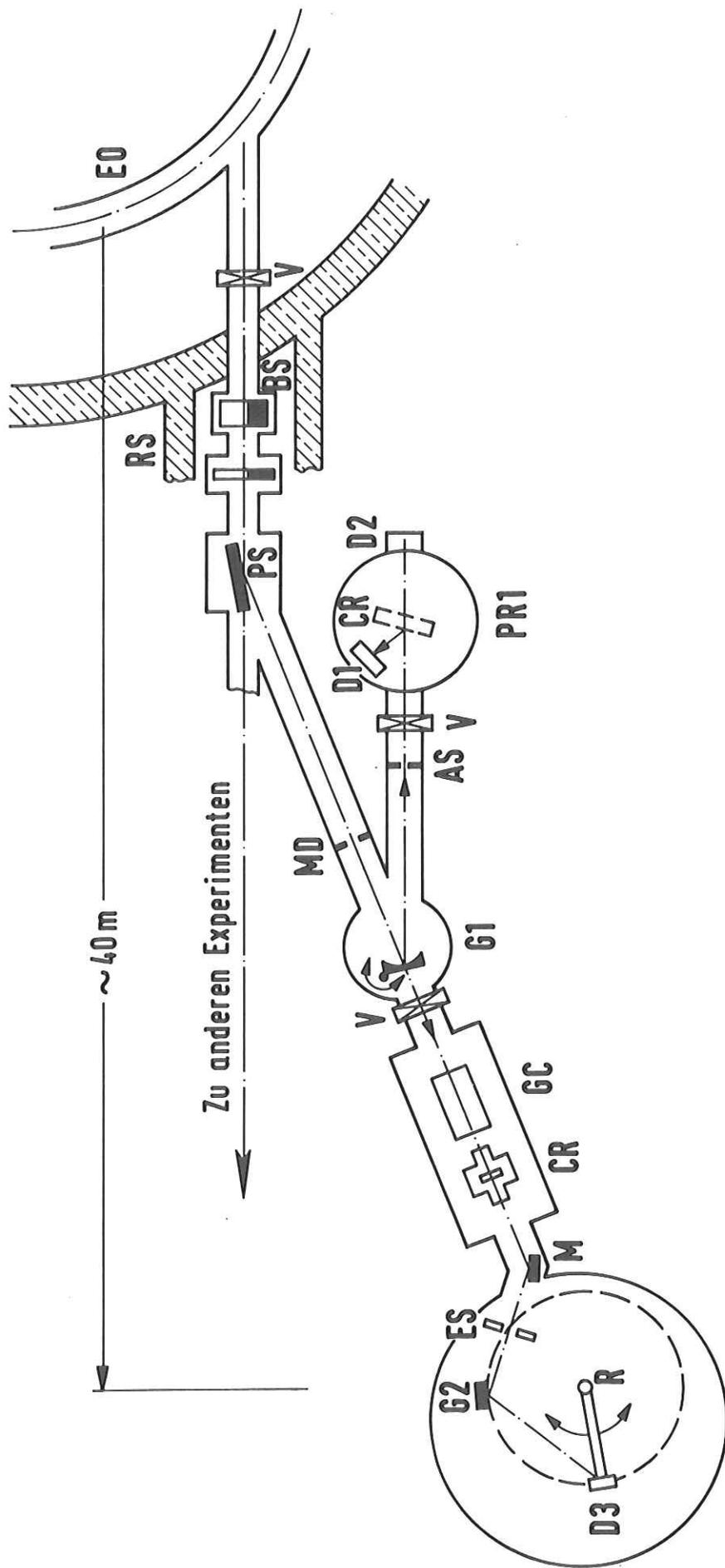


Abb. 4: Experimenteller Aufbau
 (EO = Elektronenbahn im Synchrotron, V = Ventil, BS = Strahlverschluss)

Spiegel M auf den Eintrittsspalt des Rowlandspektrographen fokussiert, in diesem vom Gitter G2 spektralzerlegt und photoelektrisch nachgewiesen. Die gesamte Meßanordnung stand unter Hochvakuum (10^{-6} Torr). Bei den Messungen im VUV wurde für die Gas- bzw. Reflexionsmessungen in der Probenkammer PR1 durch differentiell Pumpen ein Druck von einigen 10^{-2} Torr bzw. 10^{-8} Torr aufrecht erhalten.

3.1 Meßanordnung

3.1.1 Wadsworth-Monochromator

Zur spektralen Zerlegung der Synchrotronstrahlung im VUV wurde ein Monochromator in modifizierter Wadsworthmontierung^{39a} ohne Eintrittsspalt benutzt, der im Gegensatz zum Rowlandspektrographen in diesem Energiegebiet frei von Licht höherer als der ersten Ordnung ist. Dieser besteht aus einem Konkavgitter (G1) mit 2 m Krümmungsradius, das um eine exzentrische Achse senkrecht zur Synchrotronebene geschwenkt wird und einem feststehenden Austrittsspalt AS. Die Synchrotronstrahlung trifft annähernd senkrecht auf das Gitter und wird von diesem spektral zerlegt. Der Austrittsspalt (15 mm lang, 0,2 mm breit) trennt als Druckstufe die Probenkammer (modifiziertes Ultrahochvakuumsystem VT 102 der Fa. Varian)^{39b} vakuummäßig von dem Monochromator. Dies war sowohl für die Absorptions- wie auch die Reflexionsmessungen nötig. Es mußte einerseits ein Gasdruck von einigen 10^{-2} Torr in der Kammer eingestellt werden (die dann als 105 cm lange Absorptionskammer diente), andererseits (Festkörperreflexion) war ein Druck besser 10^{-7} nötig, um ein zu schnelles Verunreinigen der ausgefrorenen Aufdampfschichten zu verhindern. Bei den Messungen wurden 2 Gitter verwendet:

Ein goldbedampftes Replicagitter mit 1200 1/mm und der Blazewellenlänge bei 600 \AA . Die erreichte Bandbreite lag bei $1,5 \text{ \AA}$ in dem ganzen Spektralbereich.

Ein Al-bedampftes Gitter mit 600 1/mm und Blazewellenlänge bei 1200 Å (Bandbreite 4 Å). Mit diesem Gitter konnte ab etwa 11 eV ohne höhere Ordnung gemessen werden. Als Detektor diente bei den Reflexionsmessungen ein offener magnetischer Photomultiplier Bendix M 306 (D1). Bei den Absorptionsmessungen wurde das Licht über ein mit Natriumsalizylat beschichtetes Fenster in sichtbares Licht umgewandelt und mit einem geschlossenen Multiplier Typ EMI 9426S (D2) nachgewiesen.

3.1.2 Rowlandspektrograph

Im XUV wurde ein Rowlandspektrograph benutzt (Abb. 4)²⁶. Die Synchrotronstrahlung wird zur Intensitätserhöhung mit einem goldbedampften sphärischen Vorspiegel (Krümmungsradius 12 m, Einfallswinkel 85 Grad) auf den Eintrittsspalt ES fokussiert fällt auf das Gitter G2 (2400 1/mm, Blazewinkel 4 Min. 16 Sek., goldbedampft), wird spektral zerlegt und gelangt durch den Austrittsspalt auf die Kathode des Photomultipliers D3. Zum Registrieren eines Spektrums wird der Schwenkarm R, an dem der Austrittsspalt und Multiplier befestigt sind, auf dem Rowlandkreis (1 m Durchmesser) entlang geführt. Simultan zu der Drehung um den Rowlandkreismittelpunkt werden der Austrittsspalt und Photomultiplier so um ihre eigene Achse gedreht, daß der Spalt immer senkrecht zur Strahlrichtung steht. Damit erreicht man, daß die Kathode des Photomultipliers immer an derselben Stelle getroffen wird, bei Spaltbreiten von ca. 15 µ wurde eine Bandbreite von 0,1 Å über den gesamten Spektralbereich erreicht. Durch die geeignete Wahl des effektiven Einfallswinkels auf das Gitter konnte der Wellenlängenbereich zwischen 75 und 150 Å frei von höheren Ordnungen gehalten werden, da für Licht mit kleineren Wellenlängen die Reflexion sehr gering ist. Bei den Messungen bei größeren Wellenlängen wurden Al-Filter in den Strahlengang gebracht, die in dem Wellenlängenbereich von ca. 100 Å bis 170 Å ($L_{II,III}$ -Kante)⁴⁰ hohe Absorption, zwischen 170 Å und 340 Å aber eine relativ niedrige Absorption haben, so daß in diesem

Wellenlängenbereich das Spektrum weitgehend frei von Licht höherer Ordnungen ist. Vor dem Spektrographen war in der Probenkammer PR2 eine Gaszelle und ein Kryostat montiert (Abb. 5).

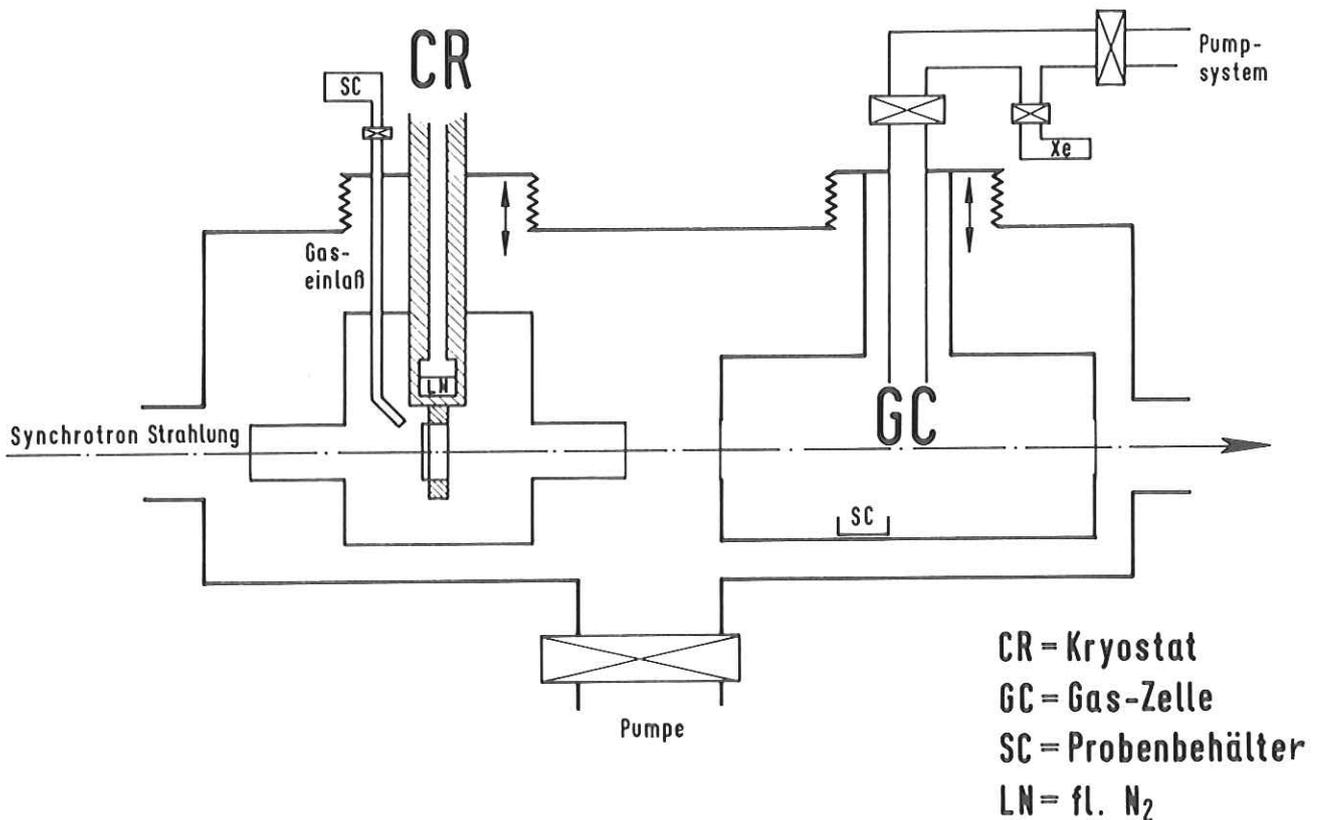


Abb. 5: Probenkammer für die Messungen im XUV mit Gaszelle und Kryostat

Die Gaszelle GC konnte für die Absorptionsmessungen an den Xenonfluoriden bzw. für Eichmessungen (s. Kapitel 3.1.3) in den Strahl gefahren werden. Sie bestand im wesentlichen aus einem V₂A-Strahlrohr mit Al- oder Kohlefenstern (ca. 1000 Å dick) an beiden Seiten. Die Länge der Zelle betrug im allgemeinen 100 mm, sie war aber durch spezielle Ansatzstücke zwischen 20 mm und 500 mm variierbar. Zusätzlich zur Gaszelle konnte ein Verdampferkryostat (CR) in die Probenkammer eingebaut werden, um die Absorption dünner Aufdampfschichten zu messen. Als Trägerfolien für die Schichten dienten auch hier dünne Aluminium- bzw. Kohlefolien. Der Kryostat

war von einem Kühlschild umgeben, an dem Cu-Rohre angebracht waren. Dadurch wurde der Raumwinkel, aus dem Restgasmoleküle auf die Schicht gelangen konnten, so verkleinert, daß an einer Probe bei 10^{-6} Torr länger als 30 Minuten gemessen werden konnte, ohne daß die Transmission sich durch Verunreinigungen merklich veränderte.

3.1.3 Eichung

Zur genauen Bestimmung der energetischen Lage der Absorptionsstrukturen sind die Spektrographen vor den Messungen mit Hilfe der bekannten Edelgaslinien neu geeicht worden²⁴⁻²⁶. Die maximale Wellenlängenunsicherheit betrug für den Normalinzidenz-Monochromator 1 \AA und für den "Grazingincidence"-Spektrographen $0,1 \text{ \AA}$ über den gesamten Bereich. Die Wellenlängeneichung war im hochenergetischen Bereich in der Nähe der scharfen Strukturen (um 60 eV und 140 eV) genauer, nämlich $0,05 \text{ \AA}$, da dort die Xenonverbindungen gleichzeitig mit Xe gemessen wurden.

3.2 Herstellung und Beschaffenheit der Proben

XeF_2 und XeF_4 wurden von der Firma Peninsular Chemical Research bezogen. XeF_6 erhielten wir in geringer Menge (ca. 10 g) von Prof. Slivnik, Universität Laibach.

Einige Gramm der jeweiligen Substanz wurden vor der Messung in Teflonbehälter umgefüllt, die über ein Dosierventil mit der Probenkammer verbunden waren. Bei den Gasmessungen im XUV wurde das Material in einem kleinen Teflonbehälter in die Gaszelle gelegt und zusammen mit dieser abgepumpt. Vor den Messungen wurde der beschickte Vorratsbehälter ca. 30 Minuten abgepumpt. Bei kürzeren Abpumpzeiten waren Absorptionsspuren von Zerfallsprodukten (XeF_2 , Xe, F_2) bzw. Wasser in den Spektren zu finden. Dieses Problem war geringer bei den Absorptionsmessungen an den ausgefrorenen Schichten: Bei der gewählten Temperatur von 77 K

frieren die Edelgasverbindungen zwar schon aus, die Gase, aus denen sie zusammengesetzt sind, aber noch nicht.

Bei den Reflexionsmessungen an kondensierten Aufdampfschichten von XeF_2 und XeF_4 (im Photonenenergiebereich zwischen 7 eV und 30 eV) konnten die Spektren bei verschiedenen Aufdampfbedingungen nicht gut reproduziert werden. Neben einer merklichen Änderung der Absolutreflektivitäten war zum Teil auch der spektrale Verlauf der Reflektivität zwischen den einzelnen Messungen verschieden. Durch Variation der Aufdampfbedingungen (Temperatur, Geschwindigkeit des Aufdampfens, Schichtdicke und Aufdampfunterlage) wurde versucht, reproduzierbare Verhältnisse zu schaffen. Als bestes Verfahren erwies sich ein langsames Aufdampfen bei gleichzeitigem Abpumpen des Vorratsbehälters. Die Spektren waren dann in ihrem Spektralverlauf reproduzierbar, jedoch nicht immer in der Absolutintensität. Dieses führen wir wie Koch bei C_6H_6 ^{59a} auf die unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit der Aufdampfschichten zurück. Ein Teil des auftretenden Lichtes wird diffus gestreut, und zwar je mehr, je dicker die Schicht und damit je größer die Oberflächenrauigkeit ist.

Durch die verschiedenen Drucke wurde für die Teile des Spektrums mit stark unterschiedlichen Absorptionswerten ein jeweils optimaler Wert eingestellt. Große Absorption, d.h. hoher Druck und niedrige Transmission, führt durch den dann prozentual höheren Anteil von Streulicht und Licht höherer Ordnungen zu Fehlern im relativen Verlauf, läßt aber schwach absorbierende Strukturen deutlich hervortreten. Dagegen ist nur bei niedrigen Drucken über den Kontinuumsverlauf bzw. das Intensitätsverhalten stark absorbierender Bereiche des Spektrums eine genaue Messung möglich. Durch Anpassen der verschiedenen auf Normalbedingungen reduzierten Spektren kann man dann den endgültigen Gesamtverlauf der Absorption erhalten. Die Genauigkeit dieses Verfahrens wird im folgenden Kapitel beschrieben.

Ähnlich wurde bei den Transmissionsmessungen an den festen Xenonfluoriden im XUV verfahren. Es wurden Schichten mit unterschiedlicher Schichtdicke durch Ausfrieren des jeweiligen Gases auf den Trägerfolien hergestellt. Die Schichtdicke konnte direkt nicht gemessen werden, da sich die bekannten in-situ-Meßmethoden⁴¹ nur mit großem apparativen Aufwand durchführen lassen (gekühlter Schwingquarz etc.). Sie wurden vielmehr nach dem in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Verfahren abgeschätzt. Die Schichtdicke betrug zwischen 500 und 10000 Å.

Für die Reflexionsmessungen im niederenergetischen Bereich wurden die Gase solange auf der Unterlage aufgefroren, bis bei einer festen Wellenlänge des auftreffenden Lichtes (an Stellen mit geringer Reflektivität) keine Veränderung der Reflektivität mehr festgestellt wurde. Aus der Anzahl der Reflektivitätssoszillationen, die durch die Interferenz des an der Vorder- und Rückseite der Schicht reflektierten Lichtes entstanden, konnte die Schichtdicke der Meßprobe abgeschätzt werden. Sie betrug jeweils einige Tausend Å, nimmt man für den Brechungsindex in diesem Gebiet (ca. 11 eV) einen plausiblen Wert von $n = 1,5$ an.

3.3 Meßverfahren und -genauigkeit

3.3.1 Meßverfahren

Für sämtliche Messungen wurde die in Abb. 6 gezeigte Elektronik benutzt. Die vom Photomultiplier (Signal) und von dem Cu-Be-Blech (Referenz) kommenden 25 Hz Signale werden je in einem phasenempfindlichen Verstärker (Princeton Applied Research, Modell 120) verstärkt, elektronisch durcheinander dividiert (um Strahlstromschwankungen im Synchrotron auszugleichen) und auf den Y-Eingang eines X-Y-Schreibers (Hewlett und Packard, Modell 7001 AR) gegeben. An dem X-Eingang dieses Schreibers lag eine zu der Wellenlänge des Spektrums proportionale Spannung, so daß die Intensität als Funktion der eingestrahlten Wellenlänge aufgezeichnet wurde. Die Meßspektren werden anschließend mit einer elektronischen Digitali-

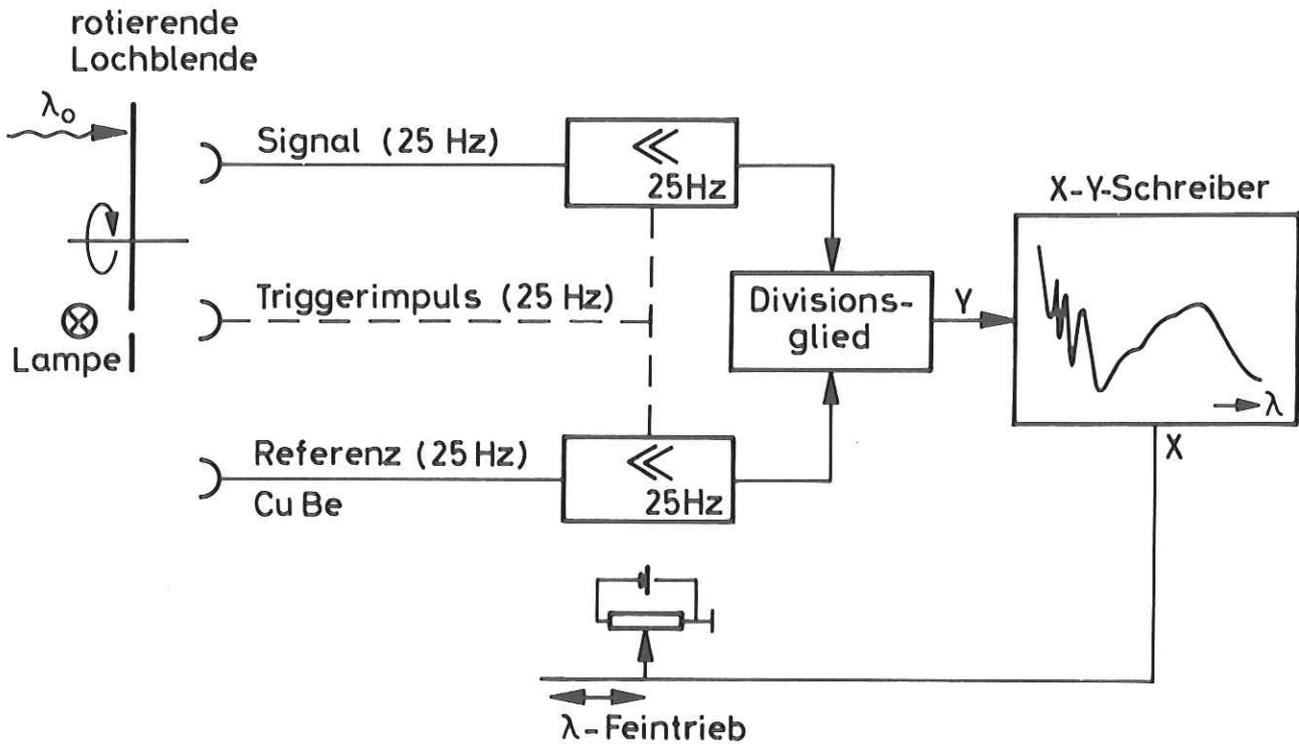


Abb. 6: Meßelektronik

sierungseinrichtung digitalisiert und in der Großrechenanlage des DESY (IBM 360/65) ausgewertet: Dabei rechnet man zuerst die Spektren in direkt von $h\nu$ abhängige Intensitätsfunktionen um, die dann noch zur Normierung auf einfallende Intensität I_0 durch das Spektrum der einfallenden Strahlung dividiert werden müssen. Das Endergebnis - Transmission, Absorptions- bzw. Reflexionskurven - wird als Funktion der einfallenden Photonenenergie aufgezeichnet⁴².

3.3.2 Meßfehler

Mit den vorstehend beschriebenen Anordnungen haben wir den relativen Verlauf der Transmission bzw. Reflexion gemessen. Vor und nach den Messungen, die im allgemeinen aus vielen Teilmessungen bestanden, wurde ein Leerspektrum (einfallende Intensität I_0 bei leerer Gaszelle bzw. Kryostat ohne Aufdampfschicht) aufgenommen. Ähnlich wurde bei den Reflexionsmessungen verfahren. Die Einzelmessungen (z.B. verschiedene Drucke) wurden nach der Auswertung zusammengefaßt, aufeinander

normiert und der relative Verlauf der Reflexion bzw. des Absorptionskoeffizienten als Mittelwert über alle Messungen bestimmt, um die Meßstatistik zu verbessern.

Vier Größen beeinflussen wesentlich den relativen Fehler des Absorptionsverlaufs:

- a) das Verhältnis Streulicht zu Nutzlicht in dem jeweiligen Wellenlängenbereich wegen der kombinierten Eigenschaften der Lichtquelle und des Monochromators
- b) die Gesamtintensität und Stabilität der Synchrotronstrahlung
- c) die Druckkonstanz in der Gaszelle bzw. der Schnelligkeit der Kontamination der Aufdampfschicht
- d) der Verlauf der zu messenden Absorption (in Energiebereichen starker Absorptionsänderungen muß mit verschiedenen Drücken gemessen werden).

Daraus folgt, daß Strukturen über kleine Energieintervalle mit recht geringem relativem Fehler (ca. 5 %) zu messen sind. Der Fehler über den gesamten Energiebereich kann dagegen beträchtliche Werte (ca. 20 %) annehmen.

Die Gaszelle war im XUV und bei Energien kleiner 12 eV im VUV ein beidseitig abgeschlossenes System:

Im XUV wie oben beschrieben durch Kohle- oder Aluminiumfolien, im VUV durch ein LiF-Plättchen, das den Austrittsspalt des Monochromators vakuumdicht verschloß. Für diese beiden Energiebereiche konnte aus den Meßdaten der Absorptionsquerschnitt in absoluten Einheiten errechnet werden (Gl. 11). Die Länge der absorbierenden Gaszelle und der Druck in der Zelle waren bekannt. Der absolute Fehler, berechnet aus dem Mittelwert der einzelnen Kurven beträgt etwa 25 %. Dieses war bei den Messungen zwischen 10 eV und 30 eV wegen des differentiellen Pumpsystems nicht der Fall. Die Absolutwerte sind hier durch Anpassen der Spektren an die niederenergetischen Daten gewonnen worden.

Aus den Transmissionsmessungen der Aufdampfschichten wurde nur das Produkt $\mu \cdot d$ ermittelt, da die Schichtdicke d nicht direkt bestimmt war. Nimmt man aber an, daß die nach Gl. (11) berechneten Osziallatorsummen über große Energiebereiche unabhängig vom Aggregatzustand sind^{22,23}, läßt sich der Absorptionsquerschnitt μ für den Festkörper bestimmen. Man berechnet dazu die effektive Anzahl der Elektronen, die in der Gasphase zur Absorption beitragen. Die Festkörperabsorptionswerte werden so angepaßt, daß N_{eff} so groß wie in der gasförmigen Substanz ist. Obwohl dieses Verfahren relativ genau ist, muß ein Gesamtfehler für diesen Teil der Messungen von ca. 50 % angenommen werden.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Meßergebnisse und Vergleich mit bisherigen Messungen

Im folgenden Abschnitt werden die experimentellen Ergebnisse der Untersuchungen im Photonenenergiebereich von 7 eV bis 160 eV beschrieben, und zwar für

XeF₂ im gasförmigen und festen Aggregatzustand,

XeF₄ im gasförmigen und festen Aggregatzustand und

XeF₆ im gasförmigen Aggregatzustand.

4.1.1 XeF₂

XeF₂-Gas

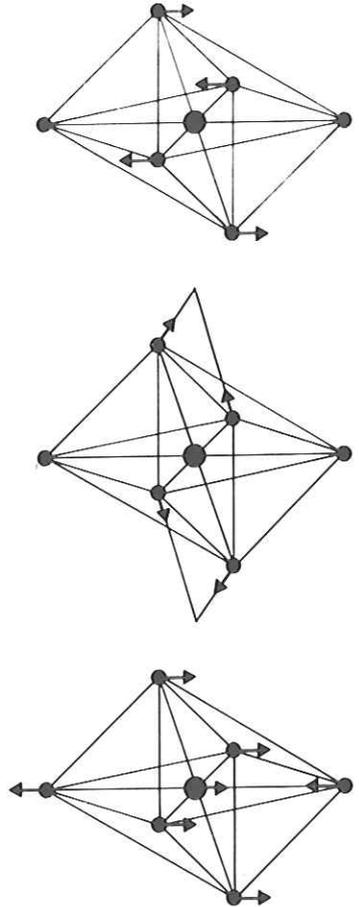
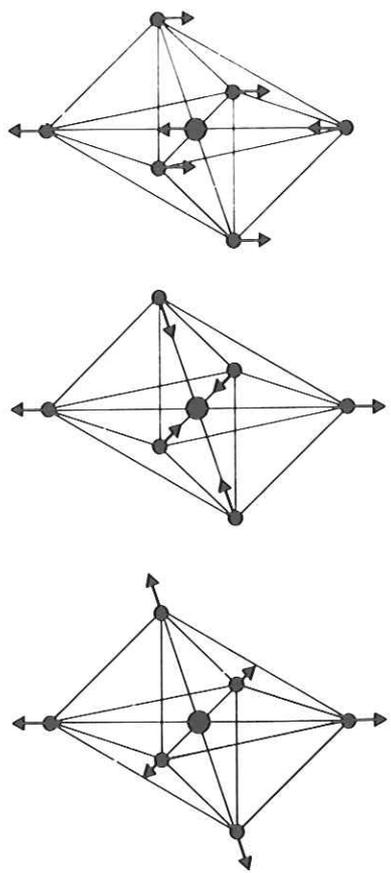
Abbildung 9 zeigt den Absorptionsquerschnitt von gasförmigem XeF₂ im Bereich der Valenzanregungen zwischen 7 eV und 30 eV. Es können deutlich zwei Gebiete unterschieden werden:

- zwischen 7 eV und 13,5 eV (Abb. 10) ist eine große Anzahl scharfer Strukturen zu beobachten,
- zwischen 13,5 eV und 30 eV wird das Spektrum von zwei breiten intensiven Absorptionsbanden bei 14 eV und ca. 24 eV beherrscht, denen einige kleinere Strukturen überlagert sind. Das erste Teilgebiet, das auch den gesamten bisher untersuchten Spektralbereich umfaßt, kann noch weiter gegliedert werden:

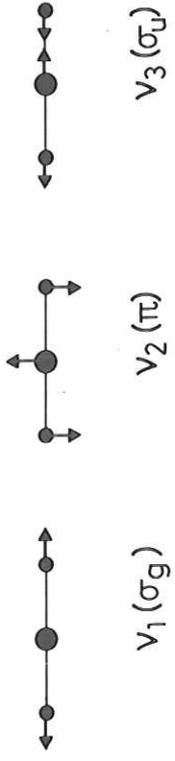
Einem breiten Absorptionsmaximum bei 7,85 eV folgen intensive Absorptionsbanden (A₁-D₂) bei 8,7 eV, 9,1 eV und 10,1 eV (Abb. 11a-c) und zwischen 10,5 eV und 12,5 eV (Abb. 12) mit ausgeprägter Feinstruktur. Die ersten dieser Banden (A₁ bis D₁) (Abb. 10) können in Gruppen geordnet werden, die energetisch um ca. 0,5 eV von einander getrennt sind.

Den sich an diese Banden anschließenden Linien zwischen 12,4 eV und 13,3 eV (Abb. 10) folgen breite Absorptionsstrukturen mit großen Wirkungsquerschnitten bis ca. 30 eV.

XeF₆



XeF₂



XeF₄

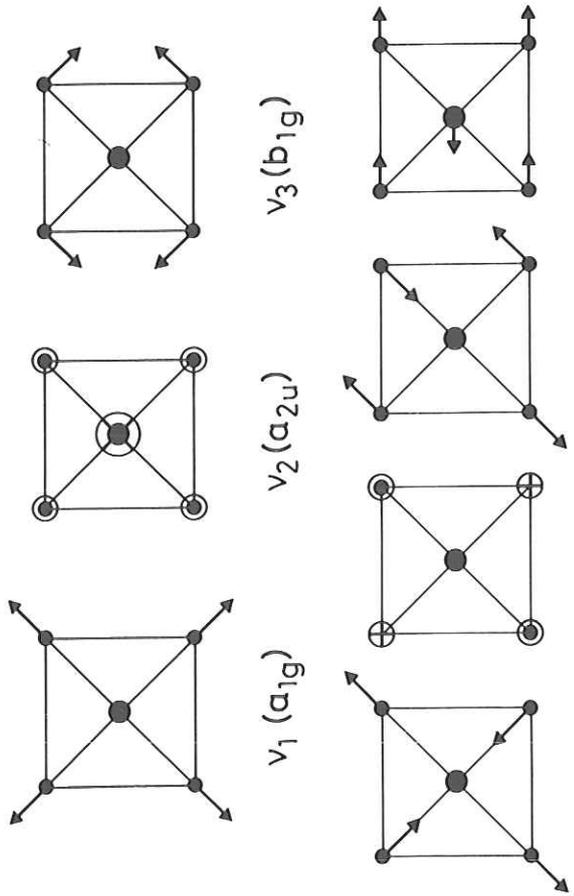


Abb. 7: Grundschnwingungen der Xenonfluoride nach Ref. 32

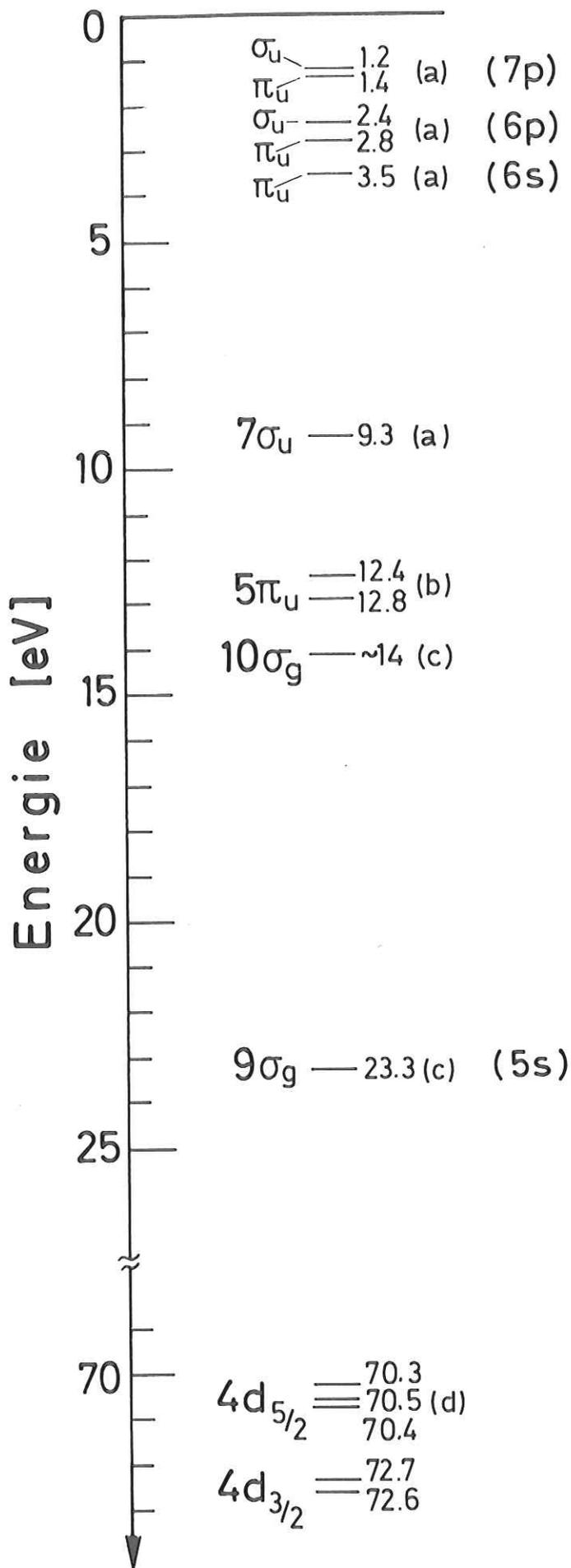


Abb. 8:

Termschema von XeF_2

- a) Diese Arbeit und Ref.49
- b) Daten aus Photoelektronenspektren⁴⁴
- c) Diese Arbeit und Ref.44
- d) Diese Arbeit und ESCA-Messungen⁴⁶

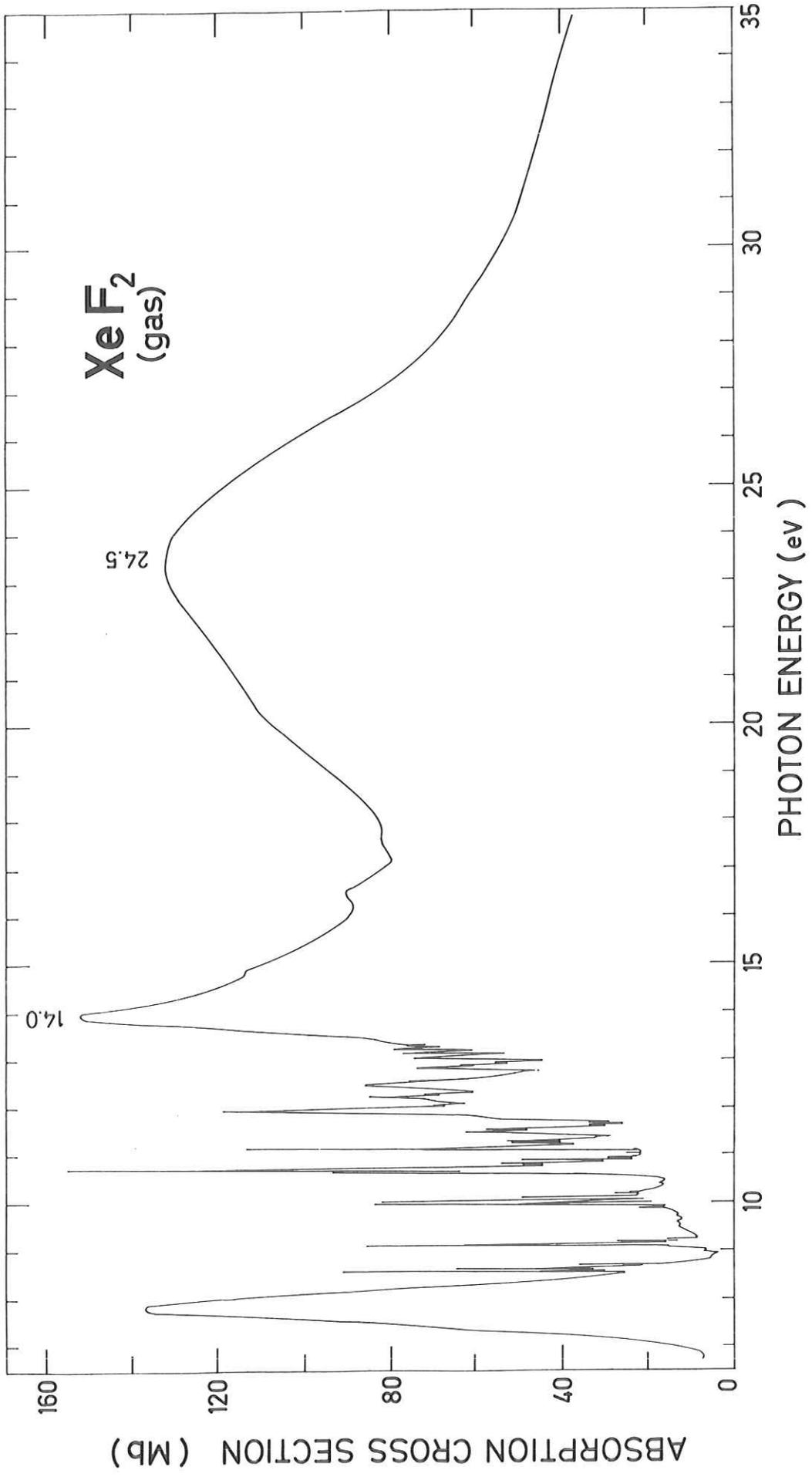


Abb. 9: Absorptionsspektrum von gasförmigem XeF₂ im VUV

Bis ca. 60 eV fällt dann mit steigender Photonenenergie der Absorptionsquerschnitt stetig ab. Von da an reicht die Anregungsenergie aus, Elektronen aus dem inneren Xe-4d-Niveau anzuregen (Abb. 16, Tab. 4). Es werden zwei intensive breite Absorptionsbanden O_{23} , O_{45} (Abb. 19) und eine Reihe von Absorptionslinien (A_{123} -F) mit geringer Halbwertsbreite (Abb. 23) zwischen 60 eV und 71 eV beobachtet. Das Absorptionsspektrum von XeF_2 hat in dem anschließenden Energiebereich bis 170 eV große Ähnlichkeit mit dem Spektrum des atomaren Xe: Die Absorption steigt mit zunehmender Photonenenergie allmählich an, bis sie bei ca. 100 eV maximal wird. Danach fällt der Absorptionsquerschnitt mit steigender Photonenenergie wieder ab, bis er bei 170 eV etwa 7 Mb erreicht. Bei 144 eV reicht die Photonenenergie aus, um Elektronen aus der Xe-4p Schale anzuregen (α in Abb. 16).

XeF₂-Fest

Bei dem Vergleich der Spektren von gasförmigem und festem XeF_2 kann zwischen den beiden Bereichen VUV und XUV unterschieden werden:

Das Reflexionsspektrum der Aufdampfschicht im VUV zeigt Abbildung 25. Eine Umrechnung der Spektren in ϵ_2 -Spektren wurde wegen der Unsicherheit in den Absolutwerten der Reflektivität nicht durchgeführt. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß bei Reflektivitäten bis zu 20 % der Charakter der Kurven, besonders wenn sie keine scharfen Strukturen besitzen, unverändert bleibt. Dies gilt sowohl für die energetische Lage dieser Strukturen, als auch die relativen Oszillatorstärken.

Aus dem gleichen Grund sind auch die Reflexionsspektren von XeF_4 und die Absorptionsspektren von XeF_2 und XeF_4 nicht auf ϵ_2 umgerechnet worden.

Bei 14,1 eV hat das Reflexionsspektrum von XeF_2 ein ausgeprägtes Maximum (Abb. 25). Es liegt nahezu an derselben Stelle - nur um 0,2 eV zu höheren Energien verschoben - an der die Absorption im gasförmigen XeF_2 ihr Maximum hat. An Stelle der Absorptionsbanden im Molekül vor dem Einsatz der intensiven Absorption im Gas sind im

Festkörper nur breite schwache Maxima im Reflexionsvermögen zu erkennen. Mit steigender Photonenenergie fällt dann das Reflexionsspektrum nahezu kontinuierlich mit schwachen Maxima bei 18,8 eV und 20 eV ab. Bei 30 eV beträgt die Reflektivität dann weniger als 2 % des Maximalwertes.

Im XUV dagegen sind die Absorptionsspektren des festen und gasförmigen XeF_2 in ihrer Grobstruktur nahezu identisch (Abb. 16). Die Doppelstruktur O_{23}, O_{45} ist gegenüber der im Gas geringfügig zu niedrigen Energien verschoben, Intensitätsverhältnis und Kurvenform bleiben aber erhalten:

- die Absorptionsbanden zwischen 67 eV und 72 eV sind zu drei breiten, wenig intensiven Maxima verschmiert und beträchtlich zu höheren Energien gegenüber dem Gas verschoben.
- das breite Absorptionskontinuum mit dem Einsatz bei 70 eV und seinem Maximum bei ca. 100 eV ist mit dem des Gases identisch.
- die Anregung des Xe-4p-Elektrons erfolgt bei nahezu derselben Energie wie im Gas.

4.1.2 XeF_4

XeF_4 -Gas

Wie bei XeF_2 unterscheidet sich auch beim XeF_4 das optische Verhalten im dem Bereich, in dem die Valenzelektronen angeregt werden, stark von dem höherenergetischen Gebiet, in dem die Rumpfelektronen zur Absorption beitragen.

In Abb. 13 ist der Absorptionskoeffizient von gasförmigem XeF_4 im VUV als Funktion der einfallenden Photonenenergie dargestellt. Zwei breiten und sehr intensiven Absorptionsbanden ohne Feinstruktur bei 6,65 eV und 9,32 eV (Abb. 14) folgen im Photonenenergiebereich von 10,8 eV bis 13,3 eV zahlreiche Banden, die deutliche Schwingungsstruktur zeigen. Die sich anschließende Absorption mit ihren breiten Maxima wird aus energetischen Gründen auf Elektronenübergänge aus Fluororbitalen zurückgeführt. Sehr

viel einfacher strukturiert sieht auch bei dieser Substanz der Verlauf der Spektren im XUV aus:

In Abb. 17 ist der gesamte Bereich dargestellt. In Tabelle 5 sind die Energiewerte der Absorptionsmaxima zusammengefaßt.

Vor dem Einsatz der kontinuierlichen Absorption bei 70 eV werden zwei Gruppen von Banden beobachtet, die wegen ihrer energetischen Lage der Anregung von Elektronen aus Xe-4d-Orbitalen zugeschrieben werden müssen:

Drei intensive Banden O_{23} , O'_{123} und O_{45} mit der Schulter O'_{45} sind zwischen 62 eV und 66 eV zu erkennen (Abb. 20). Ihnen folgen wie bei XeF_2 zwischen 70 eV und 72 eV einige Banden mit geringer Halbwertsbreite ($B_{23}-C_5$) (Abb. 24), deren Wirkungsquerschnitt gegenüber den ersten Banden um ca. eine Größenordnung geringer ist. Das Absorptionsspektrum von XeF_4 hat dann in dem folgenden Energiebereich bis 170 eV wie das von XeF_2 große Ähnlichkeit mit dem Spektrum des atomaren Xe: Die Absorption steigt mit zunehmender Photonenenergie allmählich an, bis sie bei ca. 100 eV ein Maximum erreicht. Danach fällt der Absorptionsquerschnitt mit steigender Photonenenergie wieder ab, bis bei 144 eV die Energie ausreicht, um Elektronen aus der Xe-4p-Schale anzuregen.

XeF_4 -Fest -----

In Abb. 26 ist der relative Verlauf der Reflektivität im VUV von XeF_4 -Aufdampfschichten bei 77 K in Abhängigkeit von der Photonenenergie aufgetragen. Im Gegensatz zum Spektrum des XeF_2 ist kein scharfer Einsatz der Reflektivität zu erkennen. Das Reflexionsvermögen steigt nach dem ersten Maximum bei 9,0 eV nur noch um den Faktor 2 bis zu dem Maximum bei 17,8 eV. Mit steigender Photonenenergie nimmt es dann von 22,5 eV monoton ab - auf ca. 5 % des Maximalwertes bei 32 eV.

Abbildung 17 zeigt das Absorptionsspektrum von festem XeF_4 im XUV. Im Vergleich zum Gasabsorptionsspektrum sind nur zwei Unterschiede festzustellen:

Die Feinstruktur zwischen 70 eV und 72 eV verschwindet. Bei ca. 145 eV wird keine Struktur beobachtet, die auf die Anregung des Xe-4p Elektrons zurückzuführen ist.

4.1.3 XeF_6 -Gas

Abbildung 15 zeigt den relativen Verlauf des Absorptionsquerschnitts von gasförmigem XeF_6 im VUV. Nach einem steilen Anstieg und einem Maximum bei 10,10 eV fällt der Absorptionsquerschnitt ab und wird bei etwa 12,0 eV minimal. Er erreicht ein zweites sehr breites Maximum bei ca. 24 eV und fällt danach monoton mit steigender Photonenenergie ab. Im Anstieg dieses Maximums sind zwischen 12,55 eV und 15 eV noch einige Strukturen lokalisiert.

In Abb. 18 ist der Absorptionsverlauf von gasförmigem XeF_6 im XUV dargestellt. Neben den beiden (Abb. 21) Absorptionsmaxima A (bei 65,4 eV) und B (bei 66,75 eV) und der Schulter C (bei 68 eV) sind keine weiteren diskreten Strukturen zu finden, die etwa Rydbergübergängen ($4d \rightarrow np$, $4p \rightarrow nf$) zuzuschreiben wären. Dies bedeutet, daß die Übergänge, wenn sie vorhanden sind, einen sehr geringen Wirkungsquerschnitt haben. Sie können dann wegen der hohen Kontinuumsabsorption experimentell kaum nachgewiesen werden. Die Substanzmenge reichte nicht aus, um die experimentellen Bedingungen (z.B. Temperatur) so einzustellen, daß diese Übergänge bei einem höheren Druck eventuell nachzuweisen wären. Erste Testmessungen bei 80 C zeigten jedoch keinen Unterschied gegenüber den Messungen bei Raumtemperatur. Spektren von festem XeF_6 konnten nicht gemessen werden, weil hierfür ebenfalls größere Substanzmengen erforderlich gewesen wären.

4.1.4 Vergleich mit bisherigen Messungen

XeF₂

Bisher ist das optische Verhalten von gasförmigem XeF₂ in zwei Experimenten untersucht worden:

Wilson, Jortner und Rice¹⁹ haben die Absorption zwischen 5 eV und 12 eV mit geringer Auflösung gemessen. Sie finden im wesentlichen die Absorptionsbanden bei 7,85 eV und breite Maxima ohne Feinstruktur zwischen 8,7 eV und 10,83 eV entsprechend den Banden A₁, B₁, C₁ und A₂D₁ (Abb. 10).

Brundle et al.^{44b} haben bei der Untersuchung der Photoelektronenspektren des XeF₂ auch die beiden ersten Banden bei 8,6 eV (A₁) und 9. eV (B₁) in Absorption gemessen und die Feinstruktur beobachtet. Diese Autoren weisen darauf hin, daß die von Wilson angegebenen Energiewerte nicht sehr genau sind.

Weitere Absorptionsmessungen an XeF₂ sind in dem hier untersuchten Energiebereich (VUV und XUV) nicht bekannt.

XeF₄

Als einzige Absorptionsmessungen an XeF₄ sind Untersuchungen von Jortner, Wilson und Rice²⁰ im VUV bis ca. 12 eV bekannt. Wie bei XeF₂ war auch hier die Auflösung so gering, daß nur die beiden breiten Absorptionsmaxima bei 6,65 eV und 9,32 eV (Abb. 13) genau gemessen werden konnten, die zahlreichen Absorptionsbanden zwischen 10,88 eV und 11,50 eV (Abb. 14) dagegen nur als eine breite wenig absorbierende Bande erschien.

XeF₆

XeF₆ ist in diesem Spektralgebiet bisher noch nicht untersucht worden. Nur Claasen et al.¹⁰ haben Absorptionsmessungen im UV und Sichtbaren (6,2 eV bis 2,76 eV) durchgeführt.

Messungen an festen Xe-Verbindungen

Außer den Messungen an festem XeF_2 von Eckhardt und Sturgeon²¹ zwischen 3,1 eV und 5,5 eV sind für die festen Xenonfluoride keine optischen Untersuchungen in dem Energiebereich $h\nu > 1$ eV bekannt.

Ein Teil der hier angeführten Ergebnisse, die Messungen am XeF_2 und XeF_4 im XUV, ist zusammen mit Rechnungen von W.H.E. Schwarz schon veröffentlicht worden⁴⁹.

4.2 Diskussion

In der folgenden Diskussion wird versucht, die beobachteten Spektren mit Einelektronenmodellen mit Hilfe bekannter Berechnungen zu beschreiben. Dabei werden als Grundlage die SCF-Rechnungen von Basch et al.¹⁷ benutzt, die sich auf die Photoelektronenspektren von Brundle et al.^{44b,47} stützen.

Der Aufbau der Xenonfluoride XeF_n ist schematisch folgendermaßen zu verstehen (Abb. 1):

Mit steigendem n wird je eine Achse eines rechtwinkligen Koordinatensystems mit einem gestreckten F_2 -Molekül besetzt. In der Mitte dieses Koordinatensystems sitzt jeweils das Xenonion (Abb. 2). Aus ESCA-Messungen⁴⁶ und SCF-Rechnungen¹⁷ ist bekannt, daß die Bindung dieser Moleküle durch Ladungsabgabe vom Xe an die Fluorliganden bewirkt wird. Jedes F_2 - "Molekül" der Xenonfluoride besitzt eine negative Ladung. Das unbesetzte - antibindende - $2p\sigma_u$ -Orbital des freien F_2 -Moleküls mischt stark mit dem ebenfalls antibindenden $5p_o$ -Xe Atomniveau. Dies ist im Xe-Atom besetzt, aber wegen der starken Elektronennegativität der Fluorliganden nahezu leer im Molekül¹⁷. Das energetisch tiefste leere Molekülorbital hat deswegen im wesentlichen die 5p-Symmetrie des Xenons. Es ist dies im XeF_2 das $7\sigma_u$ (68 % 5p; 1 % 2s; 31 % 2p), im XeF_4 das $8e_u$ (65 % 5p; 2 % 2s; 34 % 2p) und bei XeF_6 das $8t_{1u}$ Orbital (62 % 5p; 1 % 2s; 37 % 2p). Die Zahlen in Klammern geben die ungefähren Xe- bzw. F-Anteile der einzelnen Orbitale an¹⁷. Für die besetzten MO's werden ähnliche Zusammensetzungen in der zitierten Arbeit angegeben.

4.2.1 VUV-Bereich

Im VUV-Energiebereich, in dem die Valenzelektronen der XeF_n angeregt werden, unterscheiden sich die Absorptionsspektren der einzelnen Moleküle sehr voneinander. Dies gilt auch für die Festkörperspektren, die in diesem Energiebereich kaum Ähnlichkeit mit den Gasspektren zeigen. Es werden deshalb die Gas- und Festkörperspektren der einzelnen Substanzen getrennt diskutiert.

XeF_2 -Gas

In Abb. 8 ist für XeF_2 die Anordnung der besetzten und unbesetzten Molekülorbitale, wie sie aus den Photoelektronenspektren und diesem Experiment folgt, wiedergegeben. An Hand dieses Schemas wird im folgenden das Absorptionsspektrum von XeF_2 diskutiert:

Das energetisch höchste, vollständig mit Elektronen besetzte Molekülorbital in XeF_2 ist ein p-Orbital, das sich zu 59 % aus Xe-5p und zu 41 % F-2p AO's zusammensetzt¹⁷. Die scharfen Absorptionsstrukturen zwischen 8,5 eV und 12 eV (Abb. 10) werden Einelektronenanregungen in Rydbergzustände von diesem MO ($5\pi_u$) zugeschrieben^{12,19,44}, ohne daß bisher genaue Serienformeln angegeben werden konnten. Die ersten beiden Serien (mit A_n und B_n bezeichnet) sind Übergängen in Rydbergniveaus mit s-Symmetrie zugeordnet, die beiden höherenergetischen (C_n , D_n) in Niveaus mit d-Symmetrie^{12,19}. Die Energiedifferenz der Serienpaare beträgt untereinander etwa 0,5 eV. Dies ist der Wert, den man aus theoretischen Abschätzungen für die Spin-Bahn-Aufspaltung des $5\pi_u$ -Orbitals erwartet^{44b} und den man in der Photoelektronenspektroskopie findet⁴⁴. Diese Ionisationspotentiale (I.P.) zeigen im Gegensatz zu allen höherenergetischen ausgeprägte Schwingungsstruktur^{44b} (64 meV bzw. 520 cm^{-1} Abstand), und zwar das I.P. der $\Omega=3/2$ -Komponente bei 12,42 eV wesentlich ausgeprägter als das I.P. der $\Omega=1/2$ -Komponente bei 12,89 eV⁴⁴. Benutzen wir die für diese Orbitale gemessenen Ionisationsenergien, können wir beinahe alle Absorptionsbanden in diesem Energiebereich durch die Rydbergformeln (16) beschreiben (Tabelle 2):

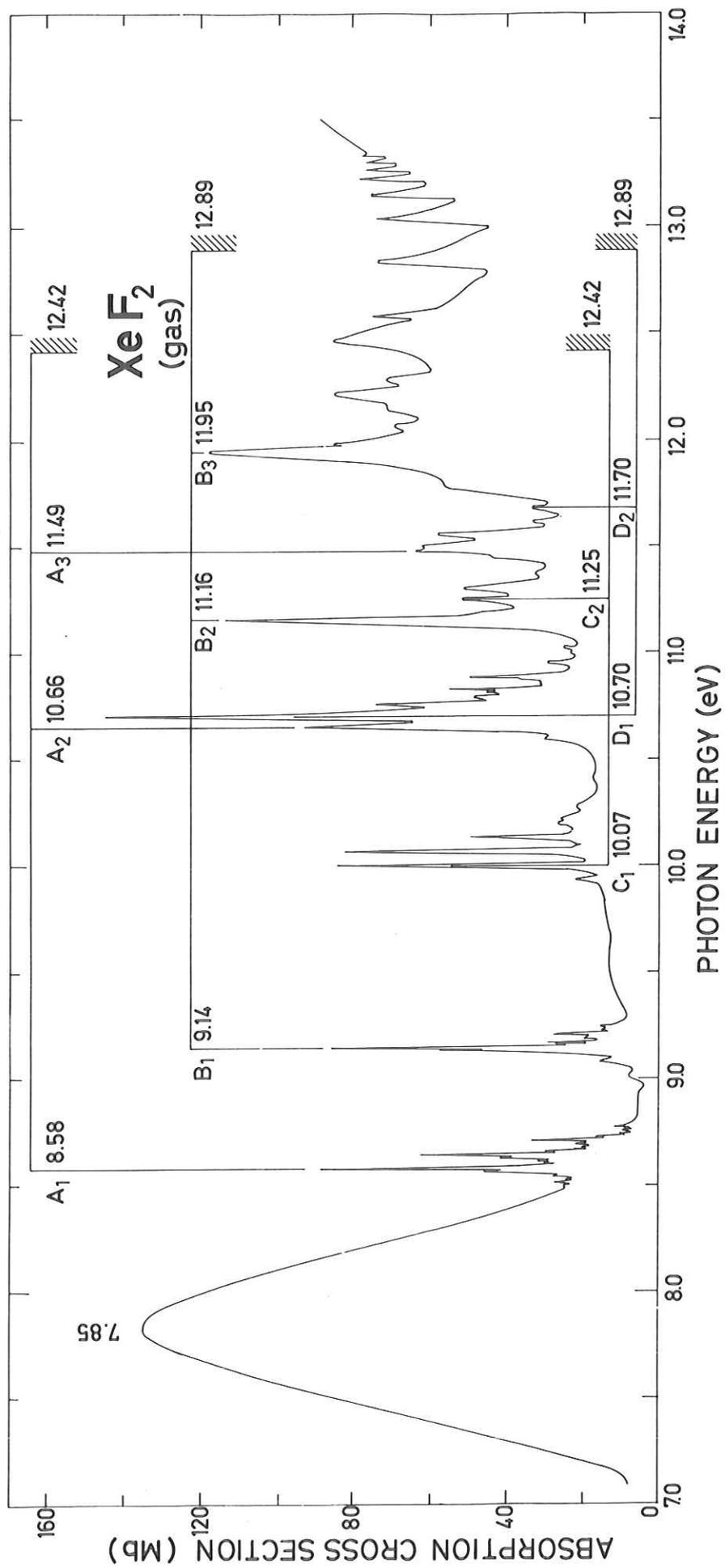


Abb. 10: Absorptionsspektrum von gasförmigem XeF₂. Ausschnitt von 7,0 eV bis 14,0 eV

$$E_{A,B} = \left(\begin{matrix} 12,42 \\ 12,89 \end{matrix} \right) - \frac{13,605}{(n - 0,20)^2} \quad n \geq 2$$

$$E_{C,D} = \left(\begin{matrix} 12,42 \\ 12,89 \end{matrix} \right) - \frac{13,605}{(n - 0,61)^2} \quad n \geq 3$$
(16)

Die Differenz zwischen den aus der Rydbergformel berechneten und den experimentellen Werten ist bei den ersten Mitgliedern der Serien A,B mit ca. 0,4 eV nicht sehr groß. Für C,D läßt sich wegen der Schwierigkeit, höhere Serienmitglieder zu identifizieren, der Quantendefekt nicht so gut wie bei A,B bestimmen.

Tabelle 2: Rydbergübergänge von XeF_2 im VUV

Quantendefekt	Laufindex (Bezeichn.)	Linie exp. (eV)	Linie theor. (eV)
0,20 ± 0,01	2 (A ₁)	8,58	8,22
	3 (A ₂)	10,66	10,68
	4 (A ₃)	11,49	11,48
	5 (A ₄)	?	11,83
	∞		12,42
0,20 ± 0,01	2 (B ₁)	9,14	8,69
	3 (B ₂)	11,16	11,15
	4 (B ₃)	11,95	11,95
	5 (B ₄)	12,29	12,30
	∞		12,89
0,61 ± 0,01	3 (C ₁)	10,01	10,04
	4 (C ₂)	11,25	11,24
	5 (C ₃)	?	11,71
	∞		12,42
0,61 ± 0,01	3 (D ₁)	10,70	10,51
	4 (D ₂)	11,70	11,71
	5 (D ₃)	?	12,18
	∞		12,89

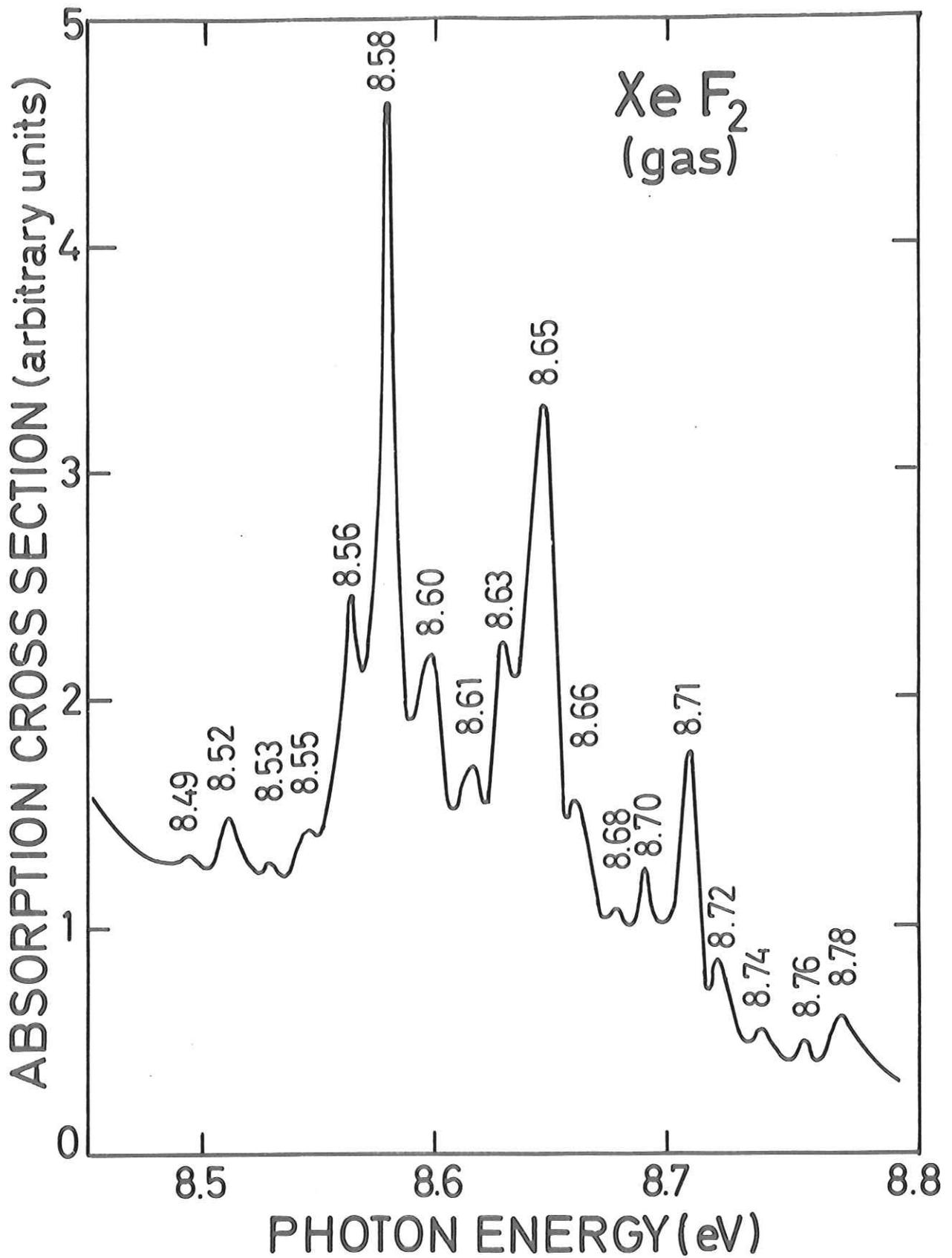


Abb. 11a: Absorptionsspektrum von gasförmigem XeF₂, Rydbergübergang zwischen 8,5 eV und 8,8 eV

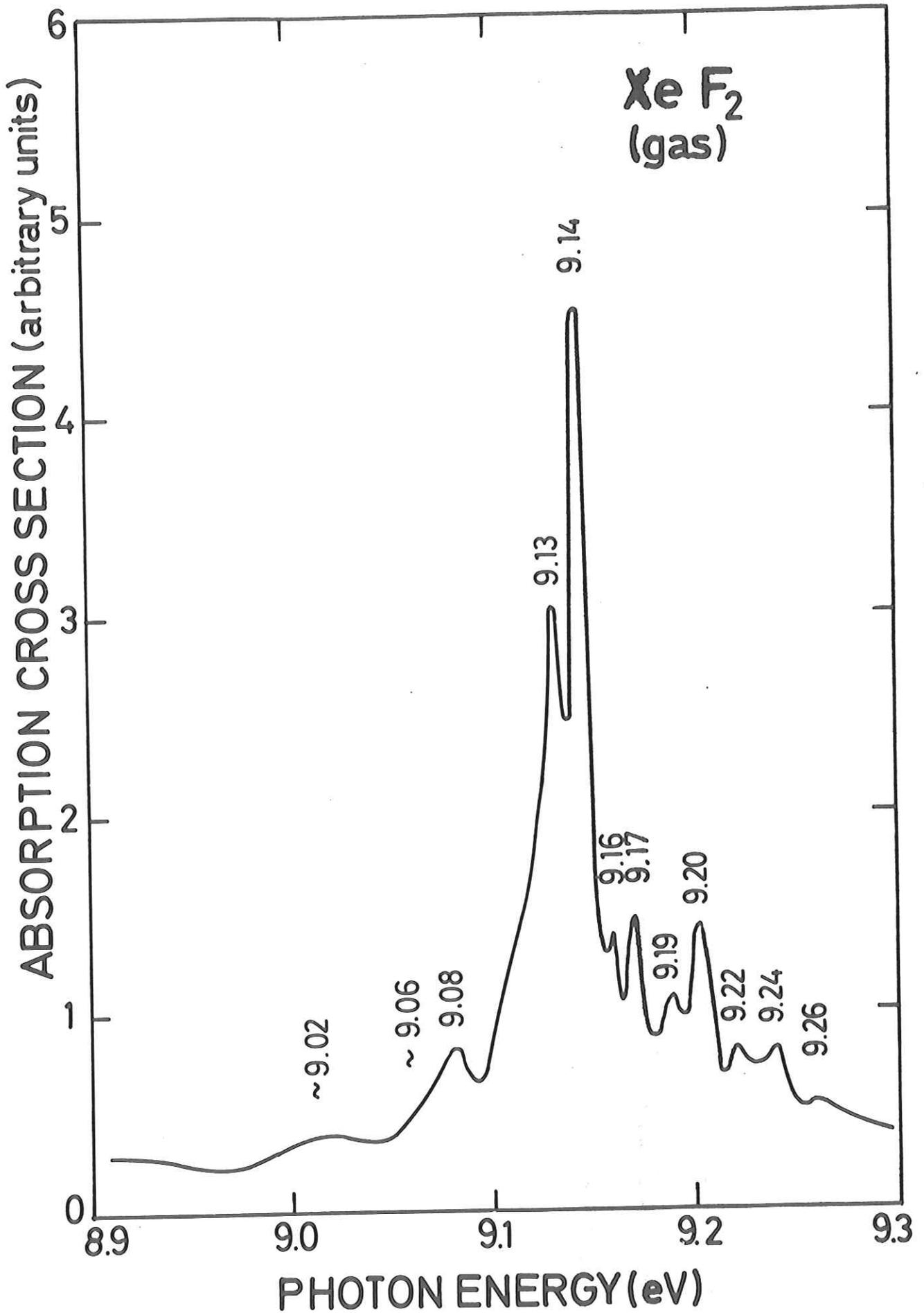


Abb. 11b: Absorptionsspektrum von gasförmigem XeF₂. Rydbergübergang zwischen 9,0 eV und 9,3 eV

Das lineare Molekül XeF_2 führt die in Tabelle 1 und Abb.7 aufgeführten Schwingungen aus. Nimmt man an, daß die Schwingungsfrequenzen im angeregten Zustand nicht zu sehr von denen im Grundzustand abweichen, so lassen sich die Schwingungsbanden der einzelnen Rydbergübergänge (Abb. 11a-c) wie folgt interpretieren: Die Absorptionsbande bei 8,5 eV (Abb. 11a) wird als A_1 der A-Rydbergserie zugeordnet. Die scharf ausgeprägten Schwingungsstrukturen können in fünf Gruppen gegliedert werden. Die Energiedifferenz zwischen den Hauptlinien bei 8,51, 8,58, 8,65, 8,71 und 8,78 eV beträgt 65 meV (522 cm^{-1}). Dieser Wert liegt zwischen den Werten für die symmetrische (ν_1) bzw. antisymmetrische (ν_3) Streckschwingung des neutralen Moleküls (68 meV bzw. 62 meV). Damit ist eine eindeutige Zuordnung zu einer bestimmten der beiden linearen Schwingungen nicht möglich, die Anregung der symmetrischen Schwingung ist aber im allgemeinen wahrscheinlicher. Die erste Bande bei 8,51 eV wird wegen ihrer geringen Intensität dem Übergang $(1,0,0) \rightarrow (0,0,0)$ zugeschrieben. (ℓ, m, n) beschreibt die Besetzung der Schwingungsniveaus ν_1, ν_2, ν_3 (mit den Quantenzahlen $\ell, m, n \geq 0$). Die folgenden sind Übergänge der Serie $(0, m, 0) \rightarrow (n, m, 0)$ mit $n \geq 0$. Die Zuordnung der ersten Bande zu einem "hot band" wird durch das Intensitätsverhältnis dieses Übergangs zu dem $(0,0,0) \rightarrow (0,0,0)$ Übergang bei 8,58 eV gesichert, das unter der Annahme einer Boltzmannverteilung bei der thermischen Besetzung der Schwingungsniveaus wie $\exp(-\Delta E/kT)$ sein soll (Kap. 2.2). Für diese Banden (Abb. 11a) mit einem Abstand von 65 meV wird das theoretische Intensitätsverhältnis von 0,081:1 durch den experimentellen Wert von 0,075:1 reproduziert. Das gleiche gilt auch für alle anderen "hot bands" in XeF_2 .

Den intensiven Hauptbanden sind mit einem Abstand von 16 meV (134 cm^{-1}) scharfe Absorptionslinien vorgelagert. Diese ordnen wir den Übergängen $(0,1,0) \rightarrow (n,1,0)$ zu. Man kann daraus für die ν_2 -Schwingung des angeregten Moleküls einen Wert von 10 meV (81 cm^{-1}) ableiten. Die jeweils zwei Banden auf der hochenergetischen Flanke der Streckschwingung mit 16 meV Abstand gehören dann zur Serie von Übergängen aus dem Grundzustand in höher angeregte Zustände der Biegeschwingung (ν_2).

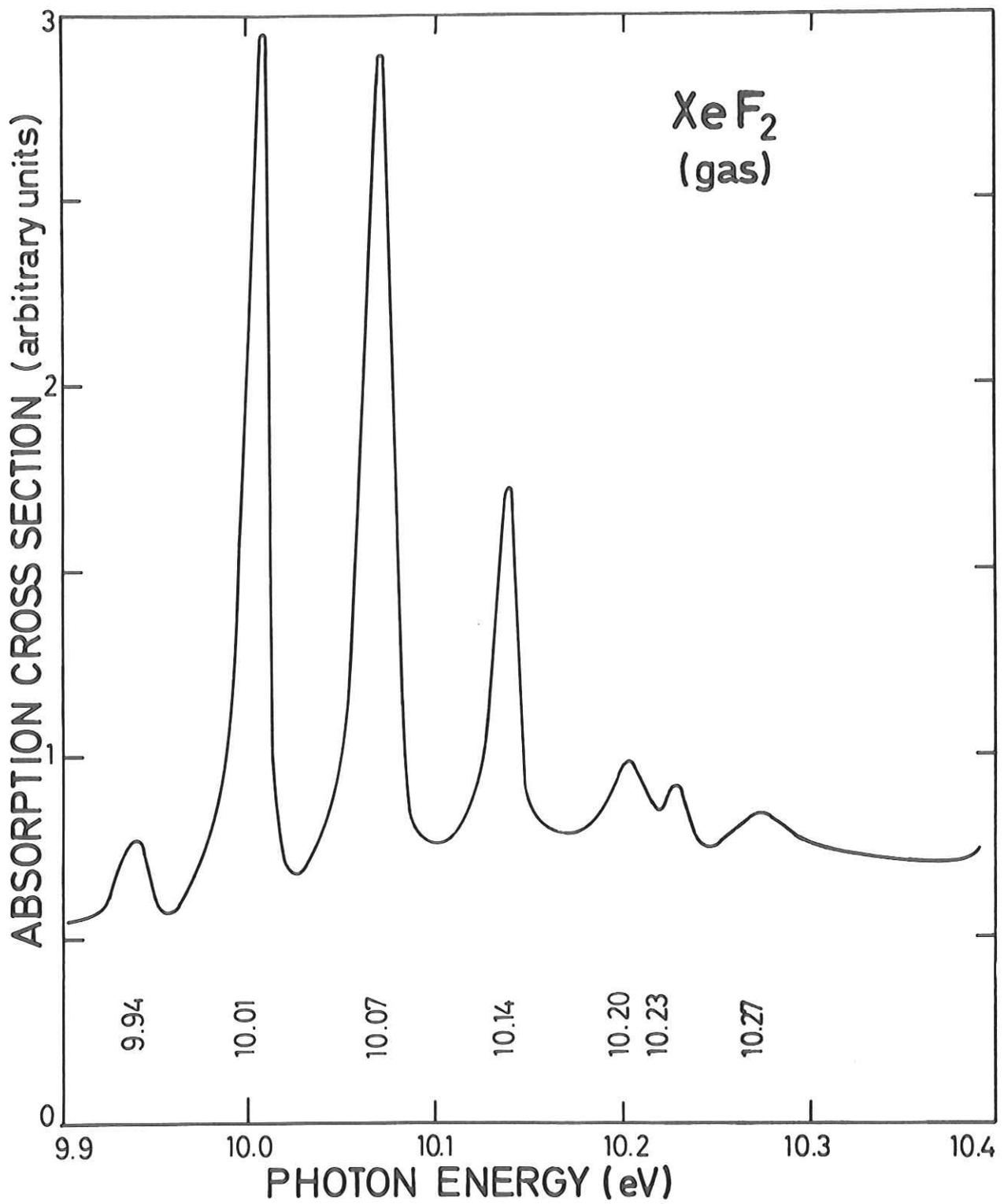


Abb. 11c: Absorptionsspektrum von gasförmigem XeF₂. Rydbergübergang zwischen 9,9 eV und 10,4 eV

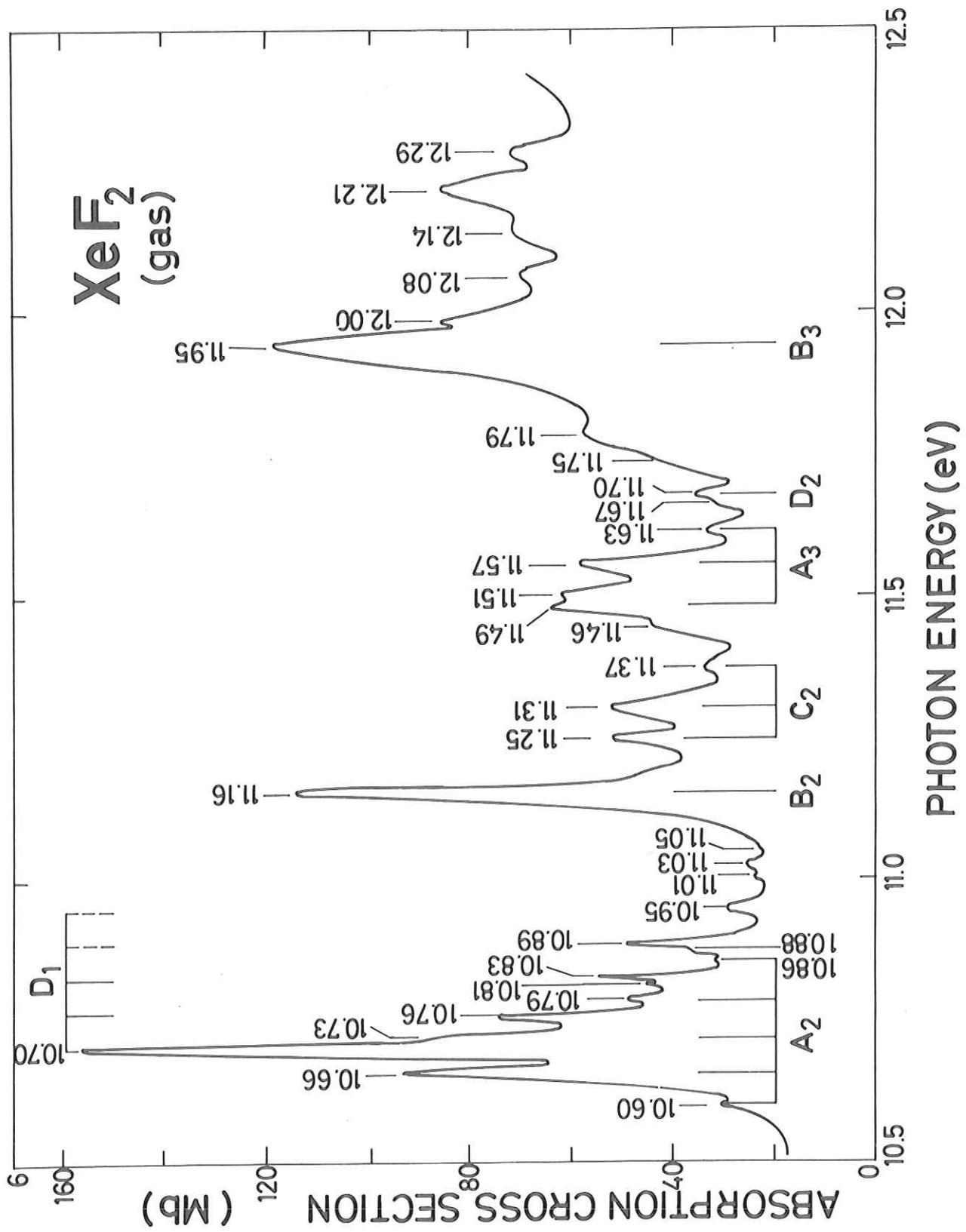


Abb. 12: Absorptionsspektrum von gasförmigem XeF₂. Ausschnitt von 10,5 eV bis 12,5 eV.

Eine ähnliche Zuordnung kann für die Schwingungsstruktur des Rydbergübergangs B_1 bei 9,14 eV (Abb. 11b) gegeben werden. Dem intensiven, rein elektronischen $(0,0,0) \rightarrow (0,0,0)$ Übergang bei 9,14 eV ist eine starke Bande bei 9,13 eV vorgelagert. Sie entspricht einem Übergang, bei dem im Grund- und angeregten Zustand jeweils ein Schwingungsquant ν_2 angeregt ist $(0,1,0) \rightarrow (1,1,0)$. Für den ν_2 -Zustand des angeregten Moleküls berechnet sich daraus eine Schwingungsfrequenz von 13 meV (107 cm^{-1}). Höhere angeregte Serienmitglieder $(0,m,0) \rightarrow (n,m,0)$ ($n=1,2$) sind bei 9,22 eV und bei 9,26 eV zu finden. Diesen Absorptionsbanden jeweils vorgelagert sind Banden, die der Serie $(0,1,0) \rightarrow (n,1,0)$ zugeordnet werden. Die Linien auf der hochenergetischen Seite sind auf Übergänge in angeregte ν_2 -Zustände zu deuten.

Der Rydbergterm C_1 bei 10,01 eV (Abb. 11c) zeigt lediglich eine Serie scharfer Banden (ν_1) mit 65 meV Abstand. Im Gegensatz zu den vorherigen Rydbergübergängen sind keine Biegeschwingungen zu erkennen. Nach dem $(1,0,0) \rightarrow (0,0,0)$ Übergang bei 9,94 eV lassen sich die übrigen Banden mit dem regelmäßigen Abstand von 65 meV als $(0,0,0) \rightarrow (n,0,0)$ Serie mit $n=1, \dots, 4$ beschreiben. Die Bande bei 10,23 eV paßt allerdings nicht in diese Reihe. Ihr Ursprung bleibt ungeklärt.

Auch bei den höheren Mitgliedern der Rydbergserien tritt keine ν_2 Schwingungsstruktur mehr auf.

Die Absorptionsbanden lassen sich wie in den Abbildungen 10 und 12 eingezeichnet und in Tabelle 2 angegeben, mit den Rydbergformeln (16) fitten. In dem Gebiet zwischen 10,5 eV und 10,86 eV fallen der A_2 -Term und der D_1 -Term aufeinander. Bei der gewählten Zuordnung können die Absorptionspeaks zwischen 10,89 eV und 11,05 eV nicht befriedigend erklärt werden. Möglicherweise handelt es sich um den Beginn der elektronisch verbotenen Rydbergserie in die np -Zustände. Die Banden von 12 eV bis zum Auftreten der ersten Linien bei 12,5 eV sind höhere Zustände der vier Rydbergserien, die nicht mehr eindeutig zuzuordnen sind. Die sich an das Rydberggebiet anschließenden Autoionisationslinien zwischen 12,4 eV und 13,3 eV (Abb. 10)

liegen energetisch an derselben Stelle wie bei atomarem Xe²⁶. Wir glauben nicht, daß diese Linien auf Reste von Xe in der Gaszelle zurückzuführen sind. Bei der Untersuchung von XeF₂ im XUV wurden die Proben in gleicher Weise präpariert, und in den Spektren fanden sich sonst keine Hinweise auf reines Xe. Außerdem wurden dieselben Autoionisationslinien auch von Berkowitz et al.⁴⁵ gefunden, die massenspektrometrisch die Photoionisation von XeF₂ gemessen haben. Eine Erklärung für dieses Verhalten kann allerdings nicht gegeben werden. Das sich anschließende Spektrum zeigt nur noch breite, sehr intensive Absorptionsstrukturen, die wegen ihrer energetischen Lage auf die Anregung von Elektronen aus der Xe-5s-, F-2p und 2s Schale zurückgeführt werden, da die Ionisationsenergien für diese Orbitale für die atomaren Gase bei 24,76 eV, 17,1 eV bis 20,4 eV und 40 eV⁶³ zu finden sind. Die Ionisationspotentiale des molekularen F₂ bei 15,63 eV, 17,35 eV und 18,46 eV⁶⁰ haben dagegen zu geringe Energie, so daß die zugehörigen Orbitale als Ausgangsniveaus nicht möglich sind.

Basch et al.¹⁷ geben bis 25 eV eine Zuordnung zwischen gemessenen und errechneten Ionisationspotentialen an, die speziell bei zwei Punkten bei XeF₂ zweifelhaft erscheint:

Die energetische Reihenfolge der beiden obersten besetzten Orbitale ($5\pi_u$ und $10\sigma_g$) (Abb. 8) ist im Vergleich zur Rechnung im Photoelektronenspektrum umgekehrt^{44b}. Wir halten diese Zuordnung für richtig und die Rechnung für nicht ausreichend. Aus den Absorptionswerten im XUV folgt nämlich, daß das erste leere Molekülorbital ($7\sigma_u$) bei 9,3 eV liegt (Ref. 49, Tab. IX) (Abb. 8). Schreibt man dem Absorptionsmaximum bei 7,85 eV einem Übergang aus dem $10\sigma_g$ -Orbital in dieses Orbital zu, muß man das Ausgangsniveau mit einer qualitativen Abschätzung unter Zuhilfenahme plausibler Werte bei ca. 14 eV lokalisieren. Denn neben der Energiedifferenz der Orbitale (13,6 eV bis 9,3 eV), muß noch die Frank-Condon-Verschiebung (bis zu 1 eV), die Austausch- (1 bis 2 eV) und Coulombwechselwirkung (bis zu 2 eV) berücksichtigt werden.

Die Zuordnung des Photoionisationspotentials bei 22,5 eV zu dem $9\sigma_g$ -Orbital (85 % Xe-5s-AO)¹⁷ wird von DeKock¹⁸ mit Überlegungen bezüglich der Ladungsverteilung des Moleküls angezweifelt. Die Lage des breiten intensiven Absorptionsmaximums (160 Mb) bei 14 eV scheint aber die von Basch et al.¹⁷ gegebene Zuordnung des $9\sigma_g$ -Orbitals zu bestätigen und die von DeKock¹⁸ zu widerlegen. Ordnen wir nämlich diese Absorptionsbande dem Übergang $9\sigma_g$ (Ionisationspotential 22,5 eV¹⁷) - $7\sigma_u$ (I.P. 9,3 eV⁴⁹) zu, so stimmen die optischen Daten gut mit denen aus der Photoelektronenspektroskopie gewonnenen überein. Der Unterschied von 0,8 eV ist z.B. mit dem Vernachlässigen der Austauschwechselwirkung bei diesem Prozeß - es handelt sich in erster Näherung um einen Übergang Xe-5s \rightarrow erstes antibindendes MO - zu erklären.

Das Hauptmaximum des kontinuierlichen Absorptionsbereichs bei 23,5 eV läßt sich dagegen nicht direkt Einelektronenübergängen zuordnen. In diesem Spektralgebiet absorbieren zwar die F-2p-Elektronen stark⁶³, da jedoch bei diesen Energien auch weitere Prozesse wie Ionisation, Dissoziation und Prädissoziation³² stärker als bei geringeren Energien zur Absorption beitragen, erscheint es unmöglich, den kontinuumsähnlichen Strukturen mit ihren großen Wirkungsquerschnitten einem bestimmten Absorptionsprozeß zuzuordnen.

XeF₄-Gas -----

Wie XeF₂ fängt XeF₄ erst im VUV an, Licht stark zu absorbieren (Abb. 13). Ausgehend von der ab-initio-Rechnung¹⁷ und mit Hilfe der Photoelektronenspektren⁴⁷ wird die erste der beiden breiten Banden bei 6,65 eV und 9,32 eV dem $^1A_{1g} - ^1E_u$ -Übergang zugeordnet. Zwei weitere Banden mit großer Übergangswahrscheinlichkeit sind nach den Rechnungen in diesem Energiegebiet zu erwarten. Sie werden der breiten asymmetrischen Absorptionsbande bei 9,32 eV (Abb. 14) zugeordnet (1E_u -Endzustände).

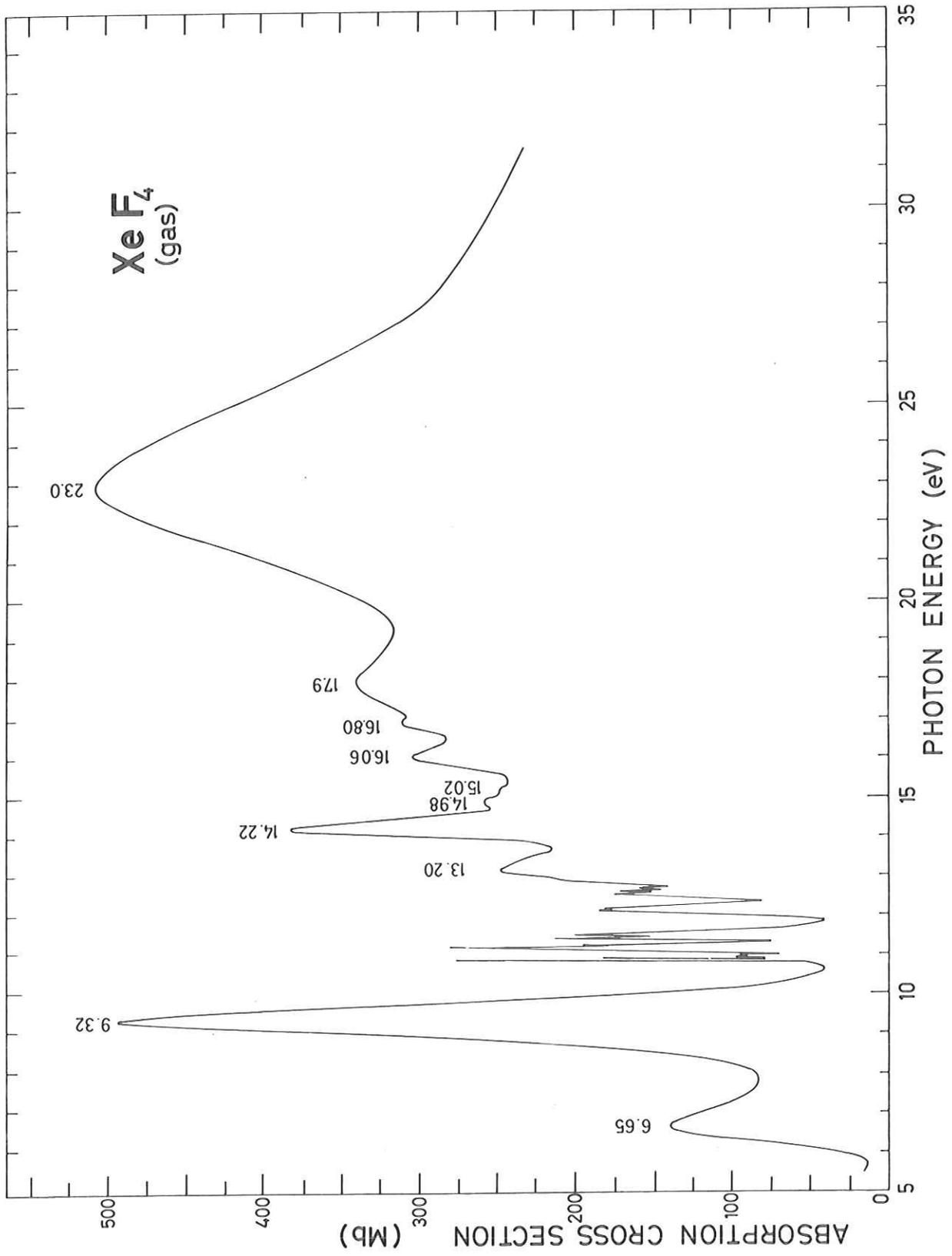


Abb. 13: Absorptionsspektrum von gasförmigem XeF₄ im VUV

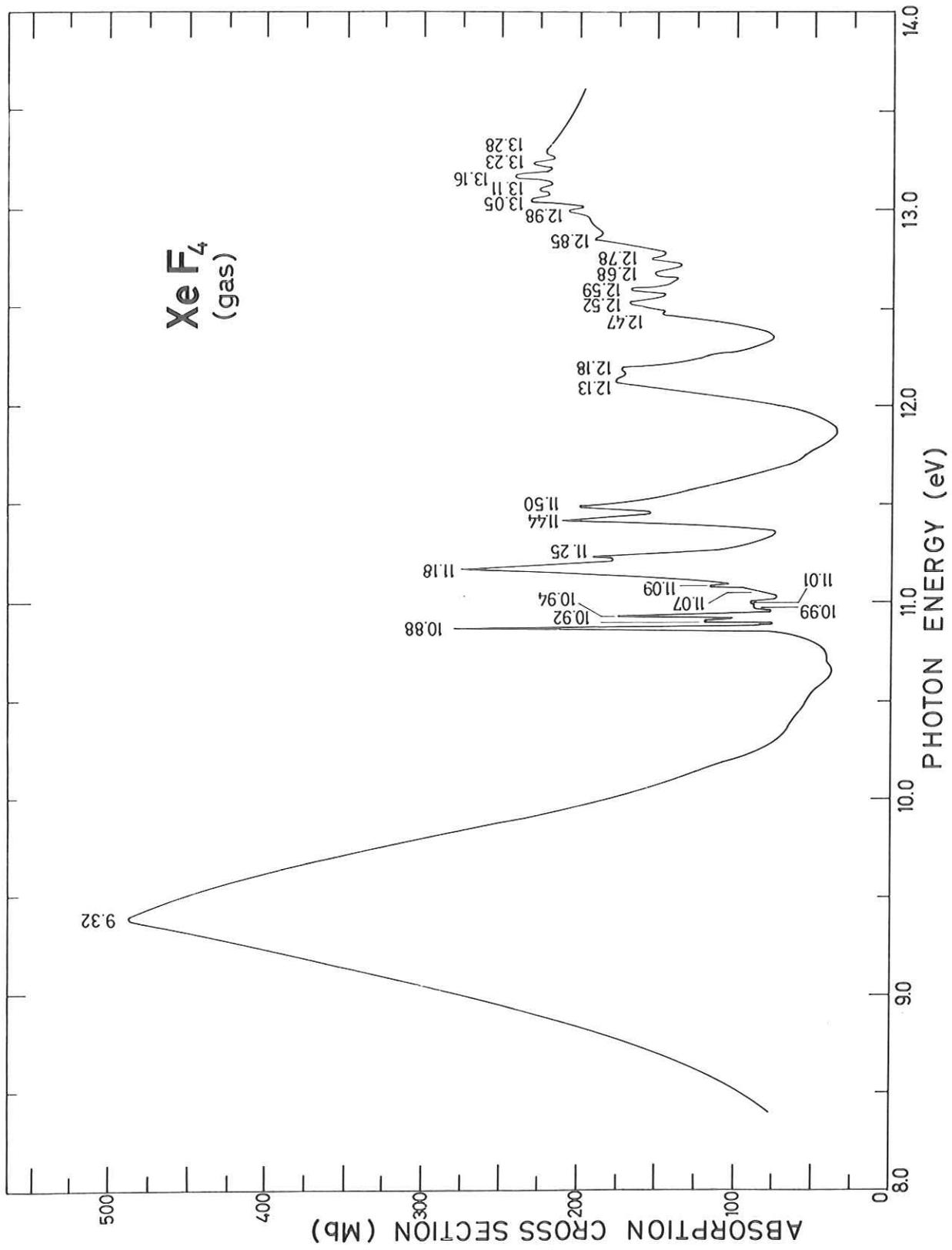


Abb. 14: Absorptionsspektrum von gasförmigem XeF₄ im VUV. Ausschnitt von 8,0 eV bis 14,0 eV.

Im Gegensatz zum XeF_2 sind beim XeF_4 nur wenige Absorptionsmaxima mit Schwingungsstruktur in dem anschließenden Energiebereich zu erkennen, die als Übergänge in Rydbergzustände zu deuten wären (Abb. 14). Dies wird auf das Auftreten einer Potentialbarriere in dem planaren Molekül zurückgeführt, die ein Ausbilden von intensiven Rydbergserien mit vielen Mitgliedern verhindert (Kap. 2.5). Auch die relative Intensität dieser Banden ist im Vergleich zu der der $V \leftarrow N$ -Übergänge geringer als im XeF_2 . Insgesamt ist der Absorptionsquerschnitt von XeF_4 jedoch zweibis dreimal so groß wie beim XeF_2 . Wir halten nur die Banden zwischen 10 eV und 13 eV wegen ihrer Schärfe und des Auftretens der Schwingungsstrukturen für Rydbergzustände, die zu den Ionisationspotentialen bei 13,06 eV, 13,08 eV und 14,46 eV konvergieren⁴⁷.

Tabelle 3: Rydbergübergänge im XeF_4 im VUV

Quantendefekt	Laufindex n	Linie exp. (eV)	Linie ger. (eV)
.02	3	11,18	11,32
	4	12,13	12,12
	5	12,47	12,47
	6	12,68	12,66
	∞		13,06
.68	3	10,88	10,85
	4	12,18	12,15
	5	12,68	12,65
	∞		13,38
.88	3	11,44	11,43
	4	13,06	13,05
	∞		14,46

Durch Vergleich mit den Photoelektronenspektren von Brundle et al.⁴⁷ ordnen wir die Bande zwischen 10,88 eV und 11,09 eV der Anregung eines Elektrons vom a_{1g} -Term zu. In beiden Fällen wird eine ausgeprägte Schwingungsstruktur beobachtet. In dem optischen Spektrum treten zwei Banden mit 67 meV ($= 540 \text{ cm}^{-1}$) Abstand auf, deren niederenergetischen Seite jeweils eine Bande vorgelagert ist ($\Delta E = 30 \text{ meV}$). Das Photoelektronenspektrum zeigt, daß das zugeordnete Potential bei 13,38 eV eine Vibrationsstruktur mit 61 meV ($= 490 \text{ cm}^{-1}$) hat. Diese Schwingungsstrukturen schreiben wir der Anregung der v_1' Schwingung zu. Dabei wird wie bei XeF_2 vorausgesetzt, daß sich der Wert für das Molekül im angeregten Zustand nicht sehr von dem des Grundzustandes unterscheidet (Tab. 1). Zu derselben Rydbergserie mit dem Quantendefekt $\delta=.7$ werden die Absorptionsbanden bei 12,13 eV und 12,59 eV gezählt. Auch die anderen intensiven Absorptionsbanden in diesem Energiebereich werden Rydbergserien zugeordnet (Tab. 3):

Die Bande bei 11,18 eV der Ionisationsgrenze⁴⁷ bei 13,06 eV; die Banden bei 11,44 eV und 13,05 eV der bei 14,46 eV. Diese Zuordnung ist notwendigerweise ungenau, da höhere Serienmitglieder (mit $n > 2$) kaum zu identifizieren sind. Zwischen 12,5 eV und 13,3 eV überlappen höhere Rydbergorbitale mit ersten Ionisationskontinua. Eine Zuordnung der Banden in diesem Gebiet zu Einelektronenübergängen ist nicht möglich. Vielleicht kann ein Teil dieser Banden auf Autoionisation zurückgeführt werden. In dem Photoionisationsspektrum für XeF_4^+ von Berkowitz et al.⁴⁵ wird bei 13,02 eV ein ähnliches Verhalten beobachtet. Im Gegensatz zu XeF_2 ist das Absorptionsspektrum auch bei größeren Photonenenergien strukturiert. Aus den ab initio Rechnungen werden für einen größeren Energiebereich Anregungen von Elektronen aus MO's erwartet, die reinen F-2p Charakter haben¹⁷. Wie beim XeF_2 ist das Maximum der Kontinuumsabsorption bei ca. 24 eV zu finden.

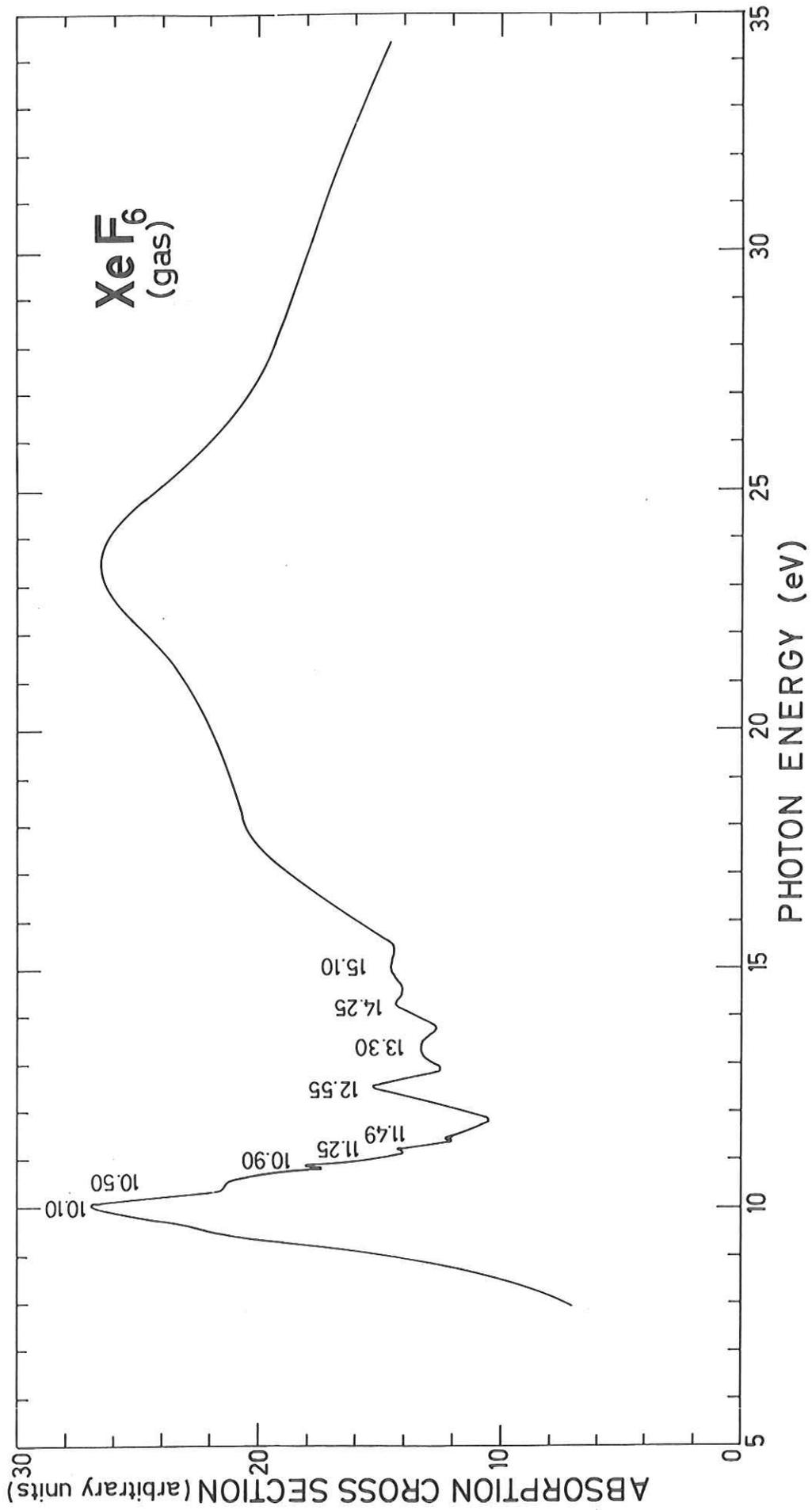


Abb. 15: Absorptionsspektrum von gasförmigem XeF₆ im VUV

XeF₆-Gas

Wenig spektroskopische Daten sind bisher über XeF₆ bekannt. Auch die Geometrie dieses Moleküls ist umstritten^{9,10}. Nach Goodman⁹ soll XeF₆ bei Raumtemperatur ein Isomerengemisch sein, das drei XeF₆-Modifikationen enthält, die der Symmetriegruppe O_h bzw. D_{3d} angehören. Diese drei Isomere sollen unterschiedliche Molekülorbitale haben, deren Besetzung unterschiedlich stark von der Temperatur abhängt.

Von Basch et al.¹⁷ wird der erste intensive optische Übergang bei ca. 6 eV erwartet ($8a_{1g} \rightarrow 8t_{1u}$). Berkowitz et al.⁴⁵ weisen jedoch darauf hin, daß er bei ca. 10,6 eV liegen sollte. Dies ist in guter Übereinstimmung mit unseren experimentellen Daten (Abb. 15). Die folgenden Maxima einschließlich der Schulter bei 10,5 eV sind aber ohne weitere theoretische Rechnungen nicht zu erklären.

4.2.2 XUV-Bereich

Die Spektren im XUV sind untereinander ähnlicher als im VUV. Deswegen werden in einem ersten Abschnitt die gemeinsamen Teile der Spektren zusammen diskutiert.

Kontinuumsabsorption

Die breite kontinuierliche Absorption zwischen 70 eV und 160 eV mit ihrem Maximum bei 100 eV ist in ihrer Form der entsprechenden des Xe sehr ähnlich. Auf der niederenergetischen Seite der 4d-Absorptionsmaxima ist der Absolutwert des Wirkungsquerschnitts jedoch beträchtlich größer, ca. 22 Mb beim XeF₂ (Abb. 16), 25 Mb beim XeF₄ (Abb. 17) und 50 Mb beim XeF₆ (Abb. 18) im Gegensatz zu 2 Mb beim Xe²² (Abb. 16). Da die Xe-4d-Absorption in diesem Bereich noch nicht eingesetzt hat, muß dieses Verhalten mit der Anregung von Valenzelektronen der Fluorliganden erklärt werden. Dies ist qualitativ einzusehen, untersucht man das Verhalten der Edelgase Ne, Ar⁴³, Kr und Xe²². Für die schwereren Atome Ar, Kr und Xe ebenso wie für die dem Xe im

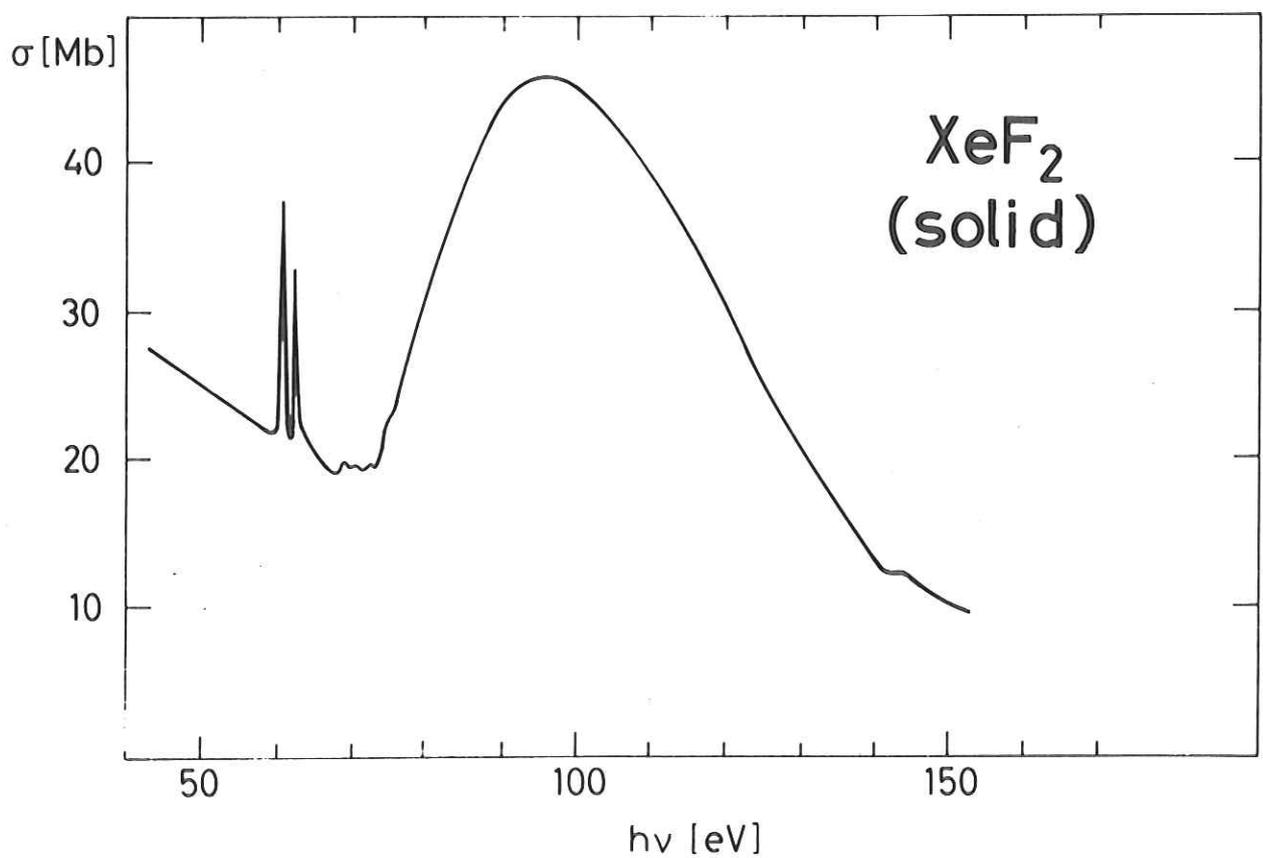
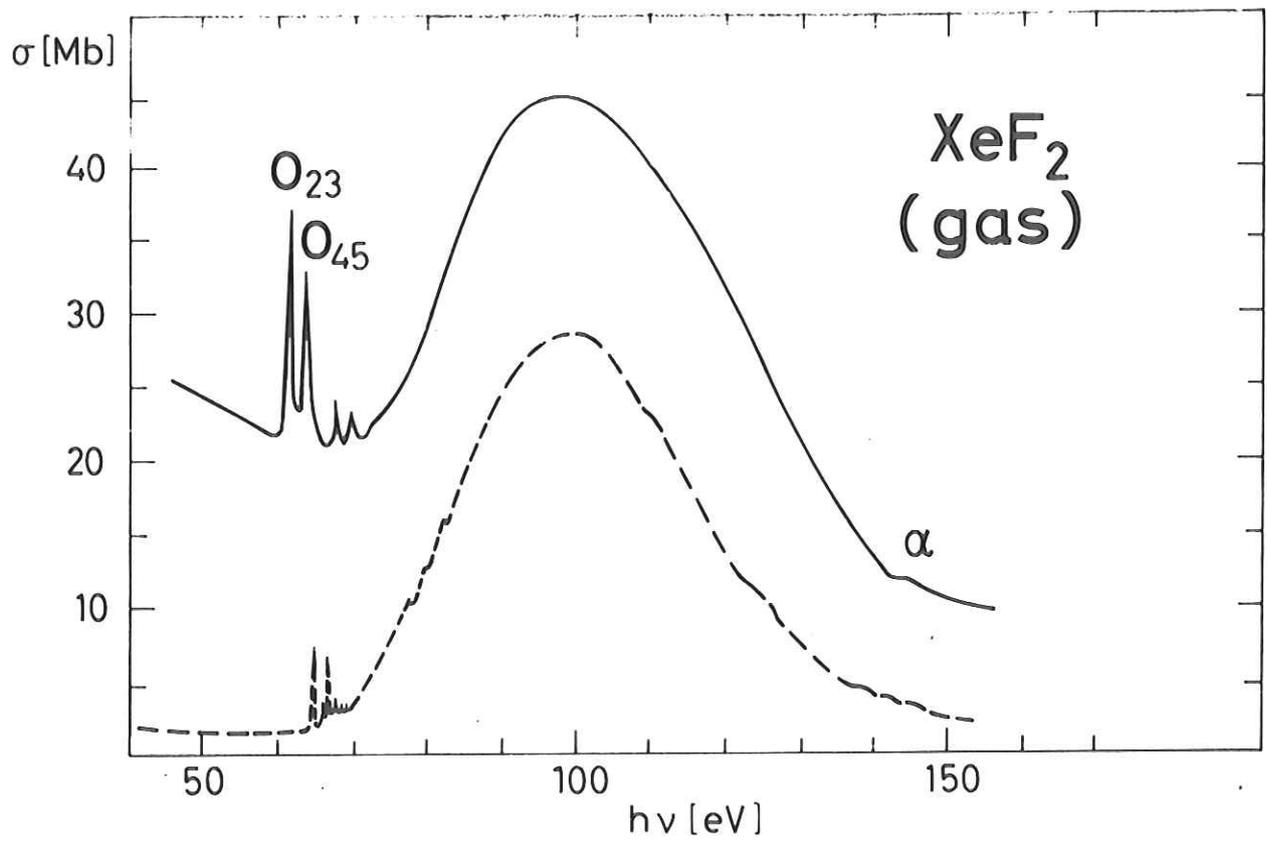


Abb. 16: Absorptionsspektrum von gasförmigem (oben) und festem (unten) XeF₂ im XUV. Die gestrichelte Kurve gibt das Absorptionsspektrum von Xe im XUV wieder.

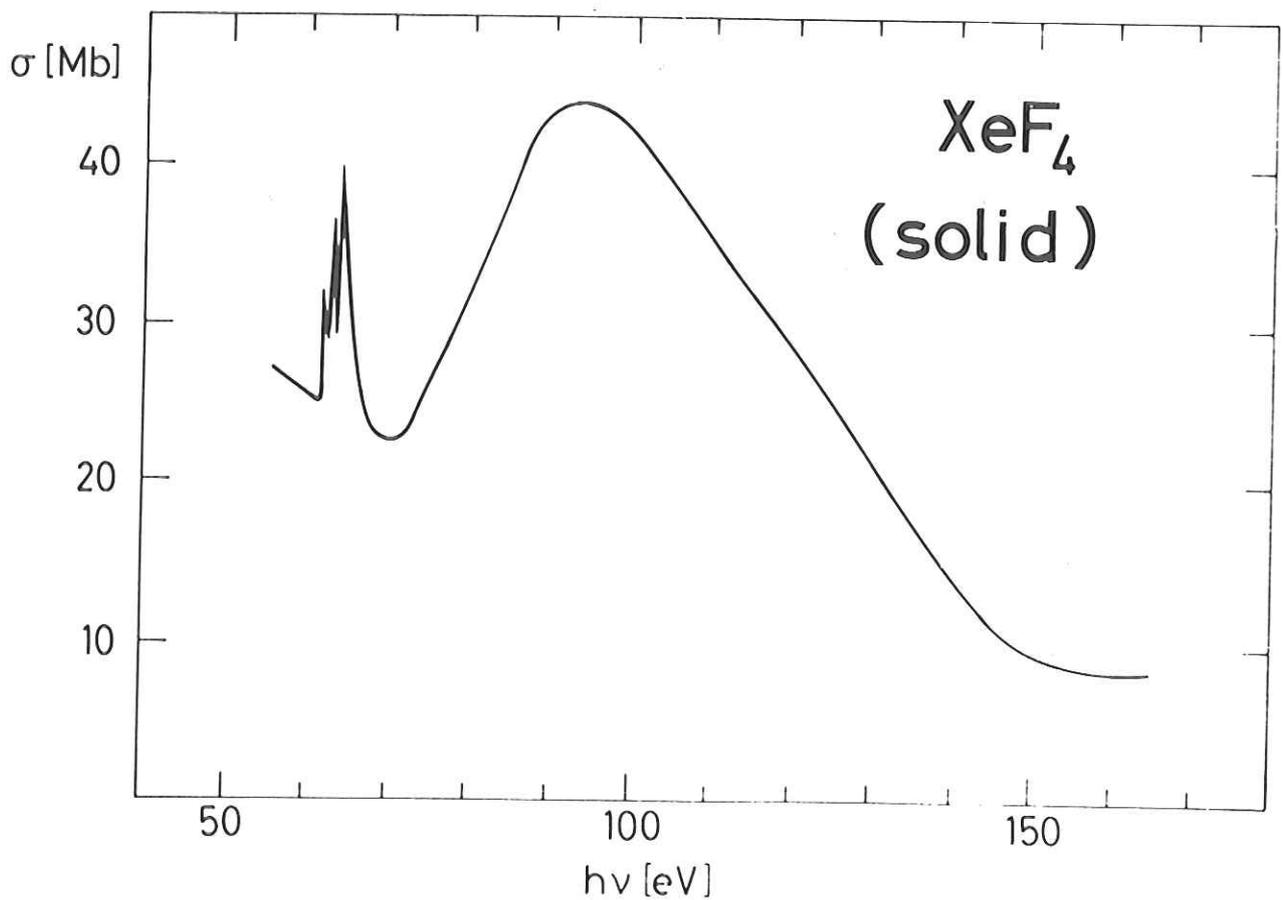
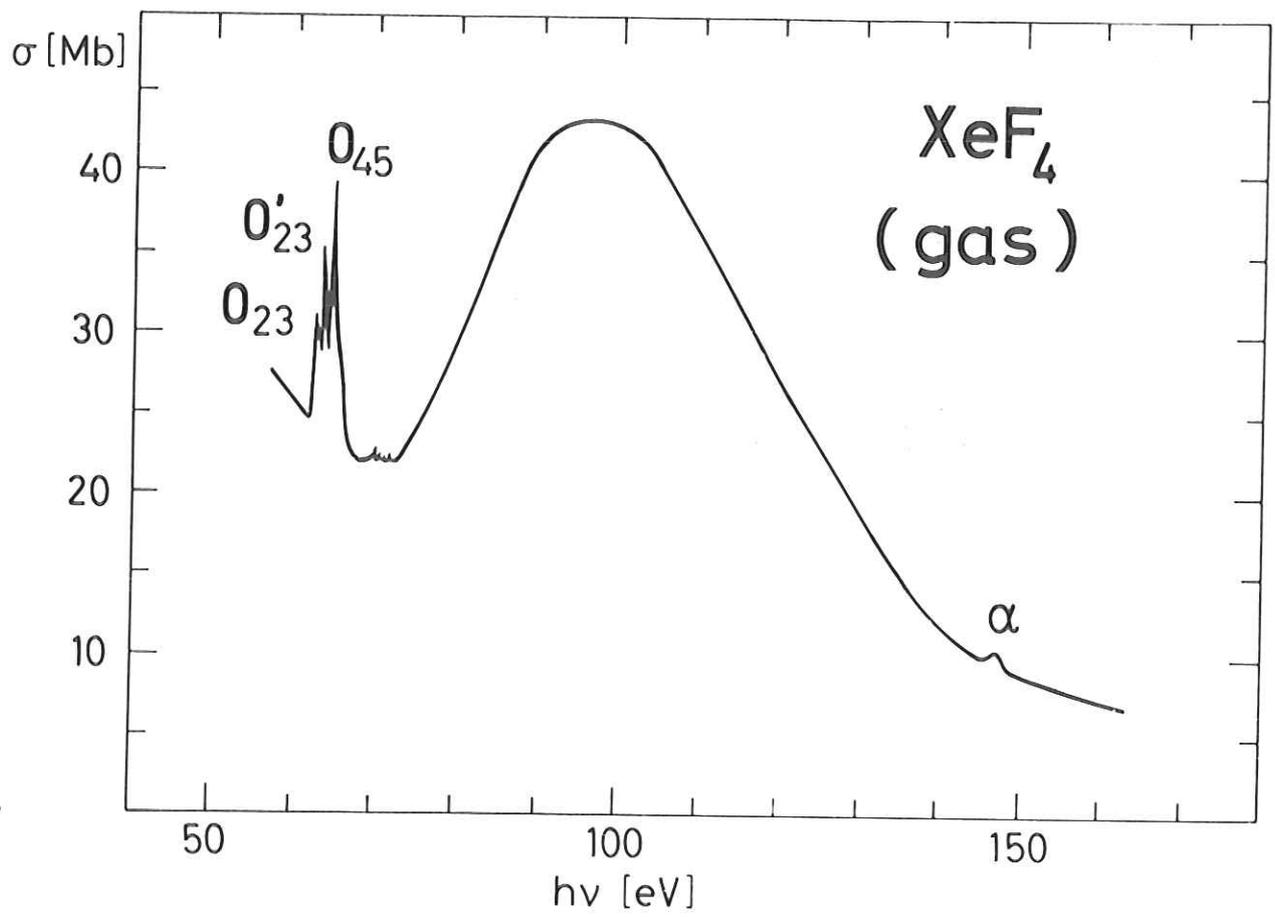


Abb. 17: Absorptionsspektrum von gasförmigem (oben) und festem (unten) XeF_4 im XUV

Periodensystem benachbarten Elemente Te^{54} , I^{55} und Cs^{56} ist die Oszillatorstärke für Übergänge aus der Valenzschale bei 60 eV nahezu erschöpft. Dies trifft bei Ne nicht zu, das mit ungefähr 10 Mb noch etwa denselben Wert wie beim Einsatz zeigt und erst bei ca. 300 eV seine Oszillatorstärke vollständig ausgeschöpft hat. Aus den Rechnungen von McGuire⁵³ folgt, daß das Absorptionsverhalten der benachbarten Elemente Fluor und Neon ähnlich ist. Es kann also angenommen werden, daß Fluor eine wesentlich höhere Absorption vor 60 eV als Xe hat. Ein ähnliches Verhalten wird bei SF_6 ^{34b} in diesem Energiebereich beobachtet. Zieht man diesen kontinuierlichen Untergrund der Fluorabsorption ab, dann sind auch die Absolutwerte für die Xe-4d-Absorption denen des reinen Xe ähnlich.

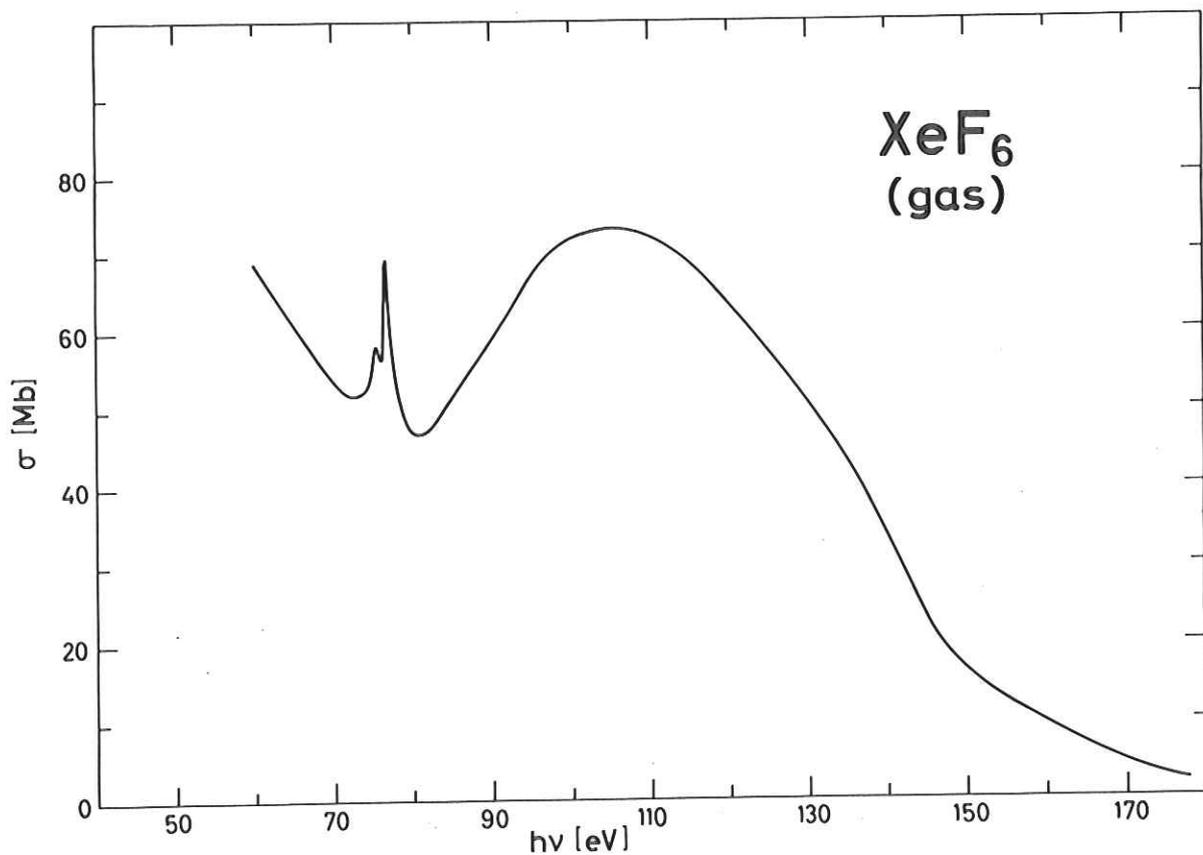


Abb. 18: Absorptionsspektrum von gasförmigem XeF_6 im XUV

Diese gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment gilt aber nicht für den (abgezogenen) Fluorligandenteil, ohne daß dafür eine Erklärung gegeben werden kann. Denn nimmt man an, daß dieser Anteil rein additiv zu den Werten der Xe-Absorption dazugezählt werden muß, sollte der Absorptionsquerschnitt bei XeF_4 doppelt und beim XeF_6 dreimal so groß sein wie beim XeF_2 , sieht man von dem geringen Xe-Anteil vor dem Einsatz der Xe-4d-Übergänge ab. Dies ist jedoch nicht der Fall. Wir glauben nicht, daß dies experimentelle Ursachen hat, obwohl innerhalb der Fehlergrenzen - wenn man für jede Substanz unterschiedliche Fehlerrichtungen annimmt - ein solches Verhalten möglich wäre. Wie beim gasförmigen und festen Xe wird das breite Absorptionskontinuum der Xenonverbindungen zwischen 70 eV und 160 eV auf den verzögerten Einsatz der 4d \rightarrow ef Übergänge zurückgeführt. Dies wird durch die Zahl der effektiv zur Absorption in diesem Energiebereich beitragenden Elektronen N_{eff} gestützt³⁷. Nach Gl. (11) erhält man einen Wert von $N_{\text{eff}} = 11$, wenn $E_a = 70$ eV, $E_b = 160$ eV und $n \approx 1$ gesetzt werden. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Anzahl von 10 Elektronen in der Xe-4d-Schale und dem Wert von $N_{\text{eff}} \approx 10$, der bei atomarem Xe experimentell gefunden ist²².

Molekülübergänge

Im Gegensatz zu den Übergängen im VUV, bei denen sowohl die Ausgangs- wie auch die Endzustände Molekülorbitale sind, - sieht man von den Rydbergniveaus ab - können im XUV die Ausgangsniveaus recht gut durch die Xe-Atomorbitale angenähert werden.

Die 4p- bzw. 4d-Orbitale des Xenon werden durch zwei Effekte aufgespalten:

Die Spin-Bahn-Wechselwirkung und die Wechselwirkung mit dem Ligandenfeld der Fluorionen.

Da nicht angenommen wird, daß sich die 4d- und 4p-Orbitale gegeneinander wesentlich durch die Xe-F-Bindung verschoben haben, gilt für die Spin-Bahn-Aufspaltung in den Molekülen ungefähr derselbe Wert wie im Atom ($\lambda_{4d} = 1,97$ eV²³,

$\lambda_{4p} = 12,5$ eV⁴⁶).

Einen Anhalt über die Größe der Ligandenfeldaufspaltung der 4p- bzw. 4d-Niveaus ist in der Rechnung von Basch et al.¹⁷ zu finden. Die Autoren berechnen auch die chemische Verschiebung für den Schwerpunkt dieser Orbitale. Ihre Werte 4,20 eV für die 4d-Niveaus (4,18 eV für die 4p-Niveaus) des XeF_2 und 8,79 (8,75) eV für XeF_4 weichen von den ESCA Messungen mit 2,95 eV und 5,47 eV ab. Wird mit diesem Faktor (0,7 bzw. 0,625) die errechnete Ligandenfeldaufspaltung korrigiert, erhält man für die Aufspaltung der 4d-Niveaus etwa 0,1 eV, für die der 4p-Niveaus 0,09 eV sowohl für XeF_2 wie für XeF_4 . Mit diesen Werten hat Schwarz⁴⁹ einen effektiven Hamiltonoperator aufgestellt, mit dem, unter Berücksichtigung der Spin-Bahn- und Ligandenfeldwechselwirkung, die relativen Energielagen des Eigenwertproblems des XeF_2 berechnet werden konnten. Durch die Werte von Siegbahn et al.⁴⁶, von denen die Energielagen der beiden dabei auftretenden Gruppen von 4d-Niveaus angegeben werden, lassen sich diese Werte dann absolut festlegen. Das gleiche Verfahren wurde von Schwarz auch für XeF_4 durchgeführt^{49,52}. Man erhält in jedem Fall eine Aufspaltung in fünf 4d-Niveaus (d_i , $i = 1 \dots 5$). Die Indizes bezeichnen bei den beobachteten Banden auch gleichzeitig die Zuordnung der Übergänge von verschiedenen Ausgangs- zu denselben Endzuständen (Ref. 49, Abb. 10-12).

Für die Anregung der 4p-Elektronen ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung so groß (12,5 eV), daß die Ligandenfeldaufspaltung vernachlässigt werden kann. Es tritt eine chemische Verschiebung der Niveaus - aber kaum eine zusätzliche Aufspaltung auf.

Im folgenden werden die diskreten Strukturen der Xenonfluoride im XUV getrennt diskutiert, dabei wird zwischen den zwei Typen von Endniveaus für die Übergänge (MO bzw. Rydbergorbitale) unterschieden.

4d→5p ($7\sigma_u$) Übergänge in XeF_2

Die Übergänge aus dem 4d-Orbital in das antibindende $7\sigma_u$ -Orbital von XeF_2 - das erste unbesetzte MO - (ca. 70 % Xe-5p^{17}) zeigen folgende charakteristische Eigenschaften (Abb. 19, Tab. 4):

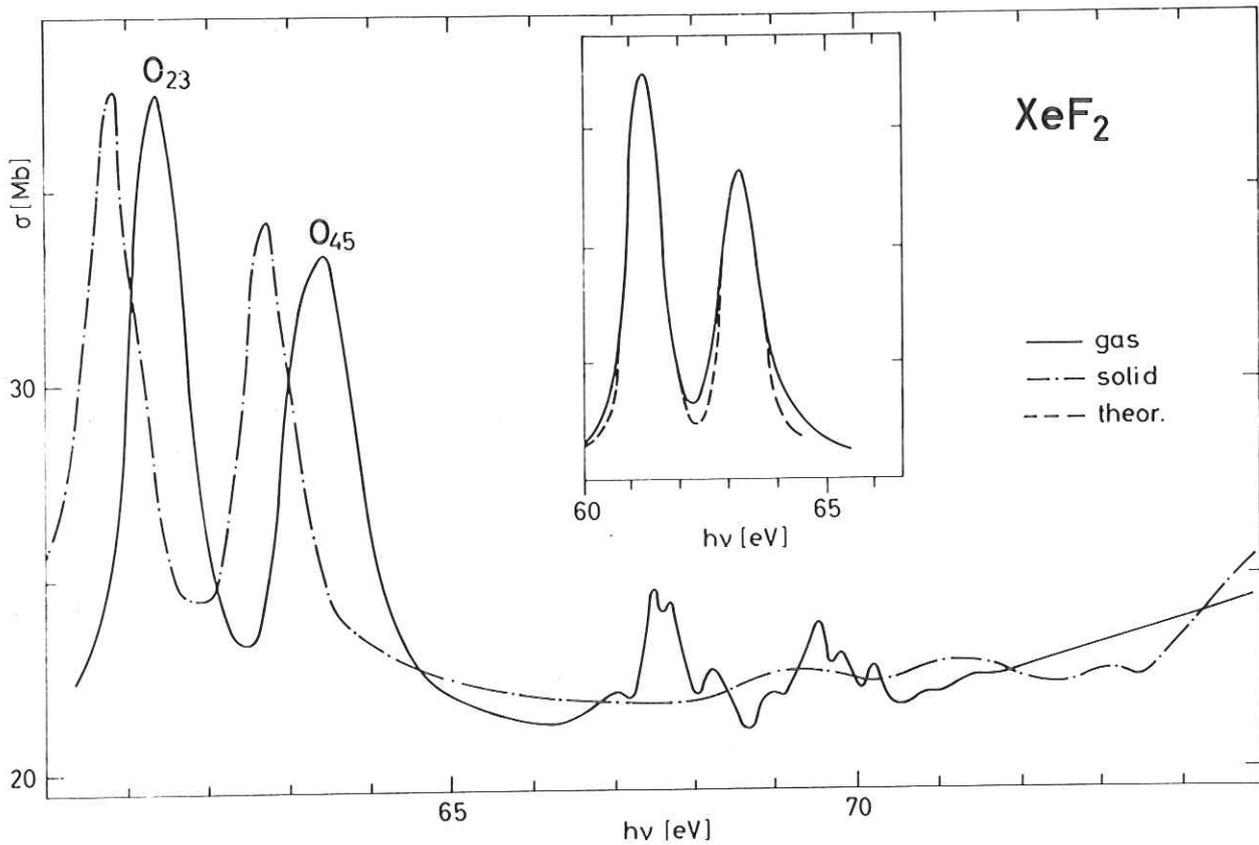


Abb. 19: Absorptionsspektrum von gasförmigem (-) und festem (-·-) XeF_2 zwischen 60 eV und 75 eV
Einschub: Gemessener (-) und berechneter⁴⁹ (---) relativer Absorptionsquerschnitt

Es werden zwei Banden (O_{23} und O_{45}) beobachtet (a).

Diese sind mit einer Halbwertsbreite von 0,8 eV und 1 eV sehr breit (b,c).

Die Bande O_{45} ist auf der niederenergetischen Seite leicht unsymmetrisch (d).

Der Abstand beider Banden ist mit 1,91 eV um 0,06 eV geringer als der Abstand von Spin-Bahn-Partnern des freien Atoms (e).

Das Intensitätsverhältnis der Banden zueinander ist 1,2:1 (f).

Der Schwerpunkt der beiden Banden liegt bei 62,21 eV (h).

Tabelle 4: Übergangsenergien von XeF_2 im XUV (in eV)

Linie	Energie gasförmig	Energie fest	Zuordnung
O_{23}	61.38	60.96	$4d_{5/2} \rightarrow 5p$
O_{45}	63.29	62.94	$4d_{3/2} \rightarrow 5p$
A_{123}	66.94	69.2	$4d_{5/2} \rightarrow 6s$
B_1	67.49		$4d_{5/2}(\delta_{5/2}) \rightarrow 6p\pi$
B_{23}	67.73		$4d_{5/2}(\pi_{3/2}, \sigma_{1/2}) \rightarrow 6p\pi$
C_{23}	68.27		$4d_{5/2} \rightarrow 6p\sigma$
A_{45}	69.00	71.1	$4d_{3/2} \rightarrow 6s$
B_4	69.53		$4d_{3/2}(\delta_{3/2}) \rightarrow 6p\pi$
BC_{54}	69.84		$4d_{3/2}(\pi_{1/2}) \rightarrow 6p\pi$
			$4d_{3/2}(\delta_{3/2}) \rightarrow 6p\sigma$
C_5	70.20		$4d_{3/2}(\pi_{1/2}) \rightarrow 6p\sigma$
D	70.89	72.8	$4d_{3/2}(\delta_{3/2}) \rightarrow 7p\pi$
E	71.47		$4d_{3/2}(\pi_{1/2}) \rightarrow 7p\sigma; 7p\pi$
F	72.30		$4d_{3/2} \rightarrow ?$
α	144.91	145.0	$4p_{3/2} \rightarrow 6s$

Diese sieben Punkte können in der Einelektronennäherung erklärt werden; dabei wird wesentlich die Argumentation von Schwarz benutzt⁴⁹:

a) Die natürliche Breite des d^9 -Lochniveaus wird auf maximal 0,25 eV geschätzt.

Dies wird aus der Breite der Übergänge $4d \rightarrow$ nichtbindende Rydbergzustände abgeleitet. Das $7\sigma_u$ (5p)-Niveau des Moleküls hat einen antibindenden Charakter

(siehe Valenzanregungen). Man erwartet also zwei breite Banden ($4d_{5/2} \rightarrow 5p$ und $4d_{3/2} \rightarrow 5p$), mit nicht aufzulösender Schwingungsstruktur und Ligandenfeldaufspaltung.

- b) Aus den niederenergetischen Spektren ist bekannt, daß die Schwingungsenergien im Grund- wie im angeregten Zustand etwa gleich sind. Daraus läßt sich die Intensitätsverteilung der Banden berechnen. Man erhält etwa eine Gaußverteilung mit 0,75 eV Halbwertsbreite.
- c) Die unterschiedlichen Halbwertsbreiten für die Banden O_{23} und O_{45} , die eigentlich gleich sein sollten, spiegeln die unterschiedliche Ligandenfeldaufspaltung der d_2, d_3 und d_4, d_5 -Niveaus wieder.
- d) Aus der Abschätzung der Übergangsmomente ist in erster Näherung eine schwache Schulter auf der niederenergetischen Flanke der O_{45} -Bande zu erwarten, die auf den Übergang $d_4 \rightarrow 7\sigma_u$ zurückgeführt werden kann.
- e) Schwarz berechnet mit Einschaltung des Ligandenfeldes für den Abstand der Maxima 1,95 eV. Dieser Wert ist zwar um 0,04 eV größer als die gemessene Energiedifferenz, aber doch deutlich kleiner als die Spin-Bahn-Aufspaltung der Niveaus im freien Atom ($V_{\text{lig}} = 0$).
- f) Ebenfalls auf diesen Einfluß läßt sich die Veränderung des Intensitätsverhältnisses von 1:1,5 im Atom zu 1:1,2 im Molekül zurückführen. Eine Intensitätsberechnung, die neben diesem Einfluß auch noch die Wechselwirkung des $4d$ -Loches mit dem $7\sigma_u$ Elektron und die Beimischungen von anderen als $5p$ -Niveaus zum $7\sigma_u$ Orbital berücksichtigt, führt zu dem in Abb. 19 (Einschub) wiedergegebenen theoretischen Intensitätsverlauf.
- h) Die absolute Energielage kann folgendermaßen abgeschätzt werden: Aus den ESCA-Messungen ist bekannt, daß die $4d$ -Niveaus im XeF_2 um ca. 3 eV gegenüber Xe abgesenkt sind, ihre mittlere Lage also bei 71,5 eV haben. Daraus und aus dem Vergleich des $7\sigma_u$ -Orbitals mit dem Xe- $5p$ -Niveau folgt, daß das Ionisations-

potential des $7\sigma_u$ -Niveau bei ca. 10 eV liegen sollte. Es ist also durch die Wechselwirkung der Fluorliganden um etwa 2 eV gegenüber dem Xe-5p Niveau angehoben.

4d→5p ($8e_u$) Übergänge in XeF_4

Wie bei XeF_2 führen wir auch bei XeF_4 die ersten intensiven Absorptionsbanden (O_{23} , O'_{123} , O_{45} und O'_{45}) vor dem Einsatz der 4d→ef-Kontinuumsabsorption auf Übergänge von den Xe-4d-Orbitalen zum ersten unbesetzten MO zurück, das hier im wesentlichen aus dem Xe^+-5p Orbital hervorgegangen ist (Abb. 20, Tab. 5):

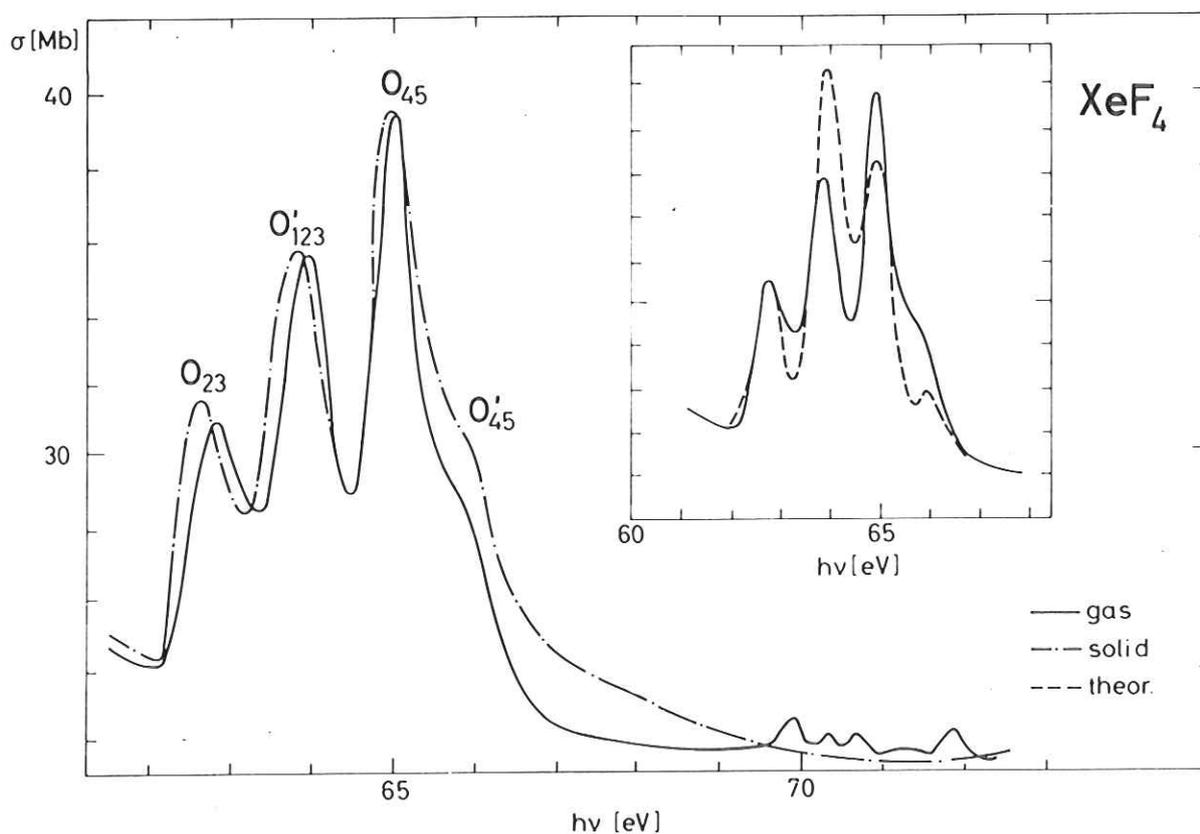


Abb. 20: Absorptionsspektrum von gasförmigem (-) und festem (- - -) XeF_4 zwischen 61 eV und 72 eV.

Einschub: Gemessener (-) und berechneter⁴⁹ (- - -) relativer Absorptionsquerschnitt von gasförmigem XeF_4

Tabelle 5: Übergangsenergien von XeF_4 im XUV (in eV)

Linie	Energie gasförmig	Energie fest	Zuordnung
O_{23}	62.85	62.68	$4d_{5/2} \rightarrow 5p(e_{1/2})$
O'_{123}	64.0	63.85	$4d_{5/2} \rightarrow 5p(e_{3/2})$
O_{45}	65.05	65.07	$4d_{3/2} \rightarrow 5p(e_{1/2})$
O_{45}	65.8	66.	$4d_{3/2} \rightarrow 5p(e_{3/2})$
B_{23}	69.88		$4d_{5/2} \rightarrow 6p(a)$
C_{23}	70.35		$4d_{5/2} (\pi_{3/2}, \sigma_{1/2}) \rightarrow 6p(e)$
C_1	70.74		$4d_{5/2} (\delta_{5/2}) \rightarrow 6p(e)$
D	71.41		$4d_{5/2} \rightarrow 7p(a,e)$
B_{45}	71.91		$4d_{3/2} \rightarrow 6p(a)$
C_5	72.62		$4d_{3/2} \rightarrow 6p(e)$
α	147.79		$4p_{3/2} \rightarrow 6s$

Während aber beim XeF_2 nur das 4d-Ausgangsniveau aufgespalten war, ist bei dem XeF_4 auch der Endzustand $8e_u$ aufgespalten. Die antibindenden σ_u -Orbitale der gekreuzten F_2 -Moleküle formen ein e_u -Orbital, das mit dem $5p_{\pm 1}$ Xe-AO mischt; daraus sollte eine Spin-Bahn- sowie Jahn-Teller-Aufspaltung des entarteten e_u -Orbitals herrühren⁵².

Die Spin-Bahn-Aufspaltung dieses Niveaus wird von Schwarz, unter Berücksichtigung des Wertes für $5p^5 2p \text{Xe}^+$ ($\lambda = 1,31 \text{ eV}$)⁶³, der von Basch et al.¹⁷ angegebenen Anteile des $5p_{\pm 1}$ Xe-AO am $8e_u$ -Orbital und des vergleichbaren Wertes von Cs^{2+} , zu 0,6 eV bis 0,7 eV berechnet^{47,52}. Als bester Wert, um Übereinstimmung zwischen

experimentellen und theoretischen Daten zu erreichen, erwies sich eine Spin-Bahn-Aufspaltung von 0,83 eV für diesen Zustand. Der Wert ist um ca. 0,2 eV größer als der theoretisch zu 0,6 eV abgeschätzte.

Diese Diskrepanz kann behoben werden, wenn der Jahn-Teller-Effekt in Verbindung mit der asymmetrischen b_{2g} -Schwingung (Tab. 1) berücksichtigt wird, der zu einer Vergrößerung des F-F-Abstandes und einer Vergrößerung der Spin-Bahn-Aufspaltung führt⁵².

Unter diesen Voraussetzungen kann die in Tabelle 5 angegebene Zuordnung der Ein-elektronenübergänge zu den experimentellen Daten angegeben werden. Die theoretische Intensitätsverteilung ist in Abb. 20 miteingezeichnet.

Die Intensität der Übergänge ist um den Faktor 2 größer als bei XeF_2 . Dies stimmt mit folgender Tatsache überein: XeF_4 hat zwei Endniveaus mit p-Symmetrie. Die berechneten Intensitäten weichen im Gegensatz zum XeF_2 von den experimentellen ab. Dies ist jedoch kaum noch der Fall, wird ein dynamischer Jahn-Teller-Effekt zugelassen⁵².

4d→5p ($8t_{1u}$)-Übergänge in XeF_6

Das Absorptionsspektrum (Abb. 21) des XeF_6 zeigt zwei intensive Linien ($\Delta E=1,35$ eV A bei 65,4 eV und B bei 66,75 eV) im Gebiet der Xe-4d-Absorption. Die hochenergetische Linie ist deutlich asymmetrisch mit einer Schulter bei 68 eV. Ohne ausführliche theoretische Rechnungen ist das Spektrum quantitativ nicht zu erklären, qualitativ kann es dagegen als Übergang in das erste unbesetzte MO folgendermaßen gedeutet werden (Abb. 22):

Für das Xe-4d-Ausgangsniveau wird eine Spin-Bahn-Aufspaltung von ca. 2 eV angenommen. Dies entspricht etwa dem Wert von Xe, XeF_2 und XeF_4 . Das Endniveau (im wesentlichen Xe^+5p) sollte ebenfalls eine Spin-Bahn-Aufspaltung zeigen. Ihr Wert

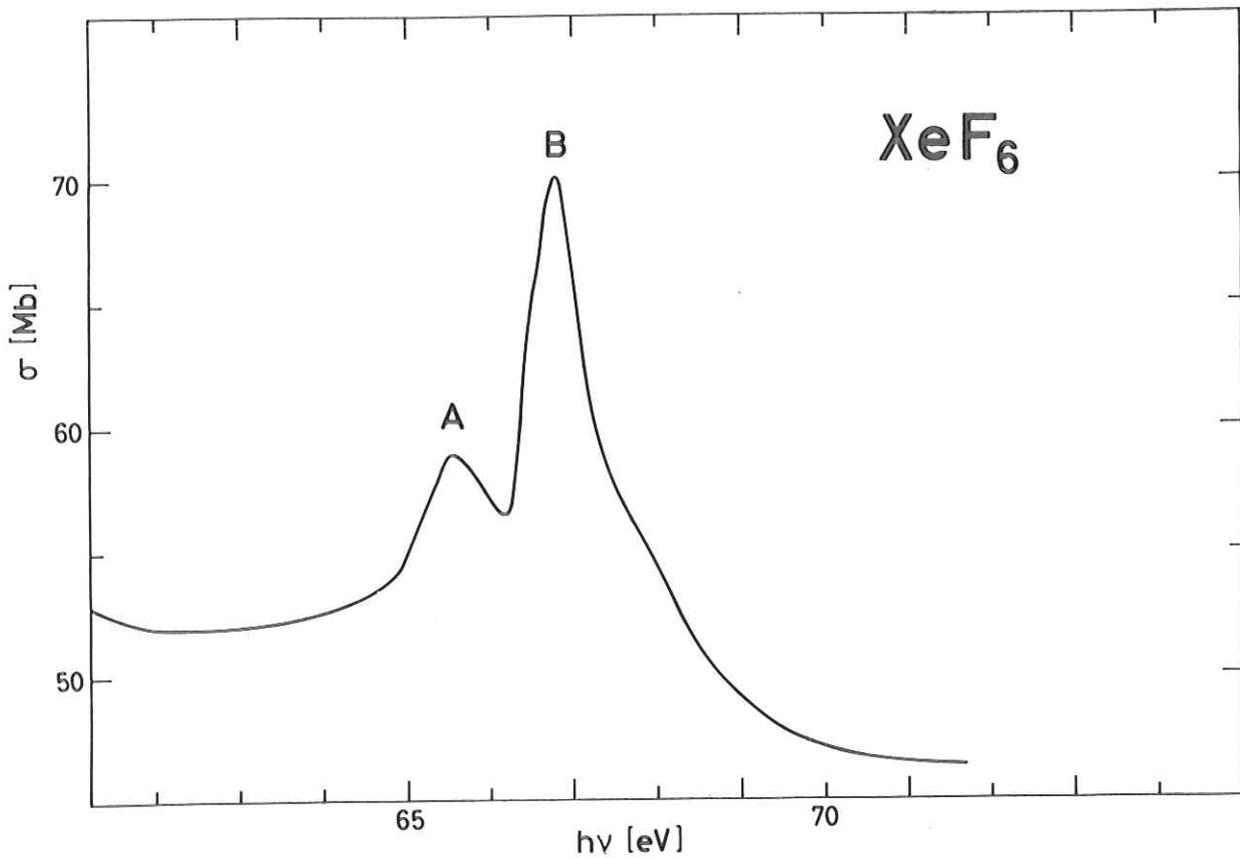


Abb. 21: Absorptionsspektrum von gasförmigem XeF_6 zwischen 61 eV und 72 eV

wird ähnlich wie bei XeF_4 zu $3/4$ der Spin-Bahn-Aufspaltung des atomaren $\text{Xe}^+ 5p$ ($1,31 \text{ eV}^{63}$), also zu ungefähr 1 eV abgeschätzt. Von den vier gezeigten Übergängen (Abb. 22) ist dann der gestrichelt eingetragene wegen $\Delta J=2$ nicht erlaubt. Die Intensitäten der drei anderen Übergänge sollte sich unter Beachtung der Auswahlregeln wie 9:5:1 verhalten. Unter Berücksichtigung des ESCA-Werts⁴⁶ für die Verschiebung des Xe-4d-Niveaus kommt man dann zu dem in Abb. 22 angegebenen Wert für die Energie-lagen der Orbitale. Die Übereinstimmung zwischen gerechneten und beobachteten Werten ist dann mit $(65,9 \text{ bis } 65,4) \text{ eV} = 0,5 \text{ eV}$ für die Bande A, $(66,9 \text{ bis } 66,75) \text{ eV} = 0,15 \text{ eV}$ für die Bande B und $(67,9 \text{ bis ca. } 68) \text{ eV} = \text{ca. } 0,1 \text{ eV}$ für die Schulter auf der hochenergetischen Seite der Bande B recht gut, zumal Effekte wie Elektron-Loch-Wechselwirkung u.ä. nicht berücksichtigt sind. Diese Deutung des Spektrums wird gestützt, wenn man das Intensitätsverhältnis der integrierten $d_{5/2}$ zu $d_{3/2}$ -Anregungen

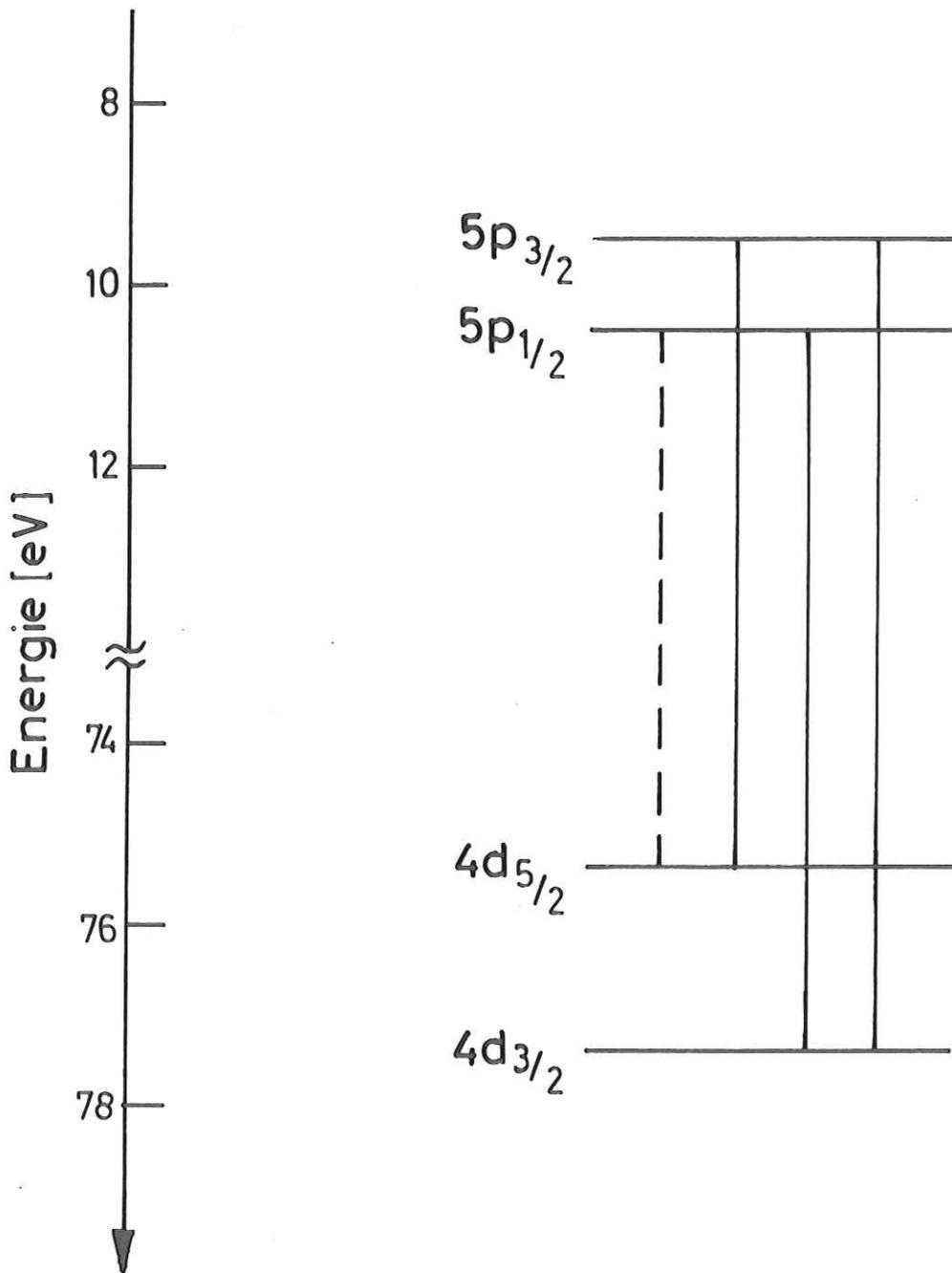


Abb. 22: Qualitatives Termschema von XeF₆

verfolgt:

Xe: 1:1,5
XeF₂: 1:1,2
XeF₄: 1:1,0
XeF₆: 1:0,5

Die bisher diskutierten Absorptionsbanden gehören alle zu Übergängen in das erste unbesetzte MO, das bei den drei Verbindungen im wesentlichen dem 5p-Orbital von atomarem Xe bzw. Xe^+ entspricht¹⁷. Diese Übergänge unterscheiden sich durch Halbwertsbreite und Wirkungsquerschnitt deutlich von den im folgenden diskutierten Übergängen in Rydbergorbitale, deren Halbwertsbreite selten 0,3 eV übersteigt und die einen geringen Wirkungsquerschnitt haben.

Übergänge in die 6s-Rydbergorbitale

Wie bei atomarem Xe^{23} sind auch bei den Xenonverbindungen XeF_2 und XeF_4 Übergänge $4p \rightarrow 6s$ zu beobachten (α in Abb. 16, 17), die gegen den entsprechenden des atomaren Xe um 2,9 eV bzw. 5,8 eV verschoben sind. Dies ist der aus ESCA-Messungen bekannte Wert für die chemische Verschiebung des Xe-4p-Niveaus in den Xenonfluoriden⁴⁶. Im Spektrum des XeF_6 werden in diesem Energiebereich drei intensive Absorptionsbanden vorausgesetzt, falls XeF_6 ein starres Oktaeder ist³⁵. Von dem 4p-Niveau sollten dann Übergänge in drei mögliche Endzustände erlaubt sein. Keiner dieser Übergänge, die bei ca. 125 eV liegen sollten, ist zu beobachten.

Übergänge aus den 4d-Niveaus in 6s Rydbergorbitale sollten verboten sein. Sie werden auch weder bei XeF_6 noch bei XeF_4 beobachtet. Im XeF_2 -Spektrum, das wesentlich intensivere Rydbergübergänge zeigt, ordnen wir die beiden Banden A_{123} und A_{45} (Abb. 23, Tab. 4) diesen Übergängen als vibronisch erlaubt zu.

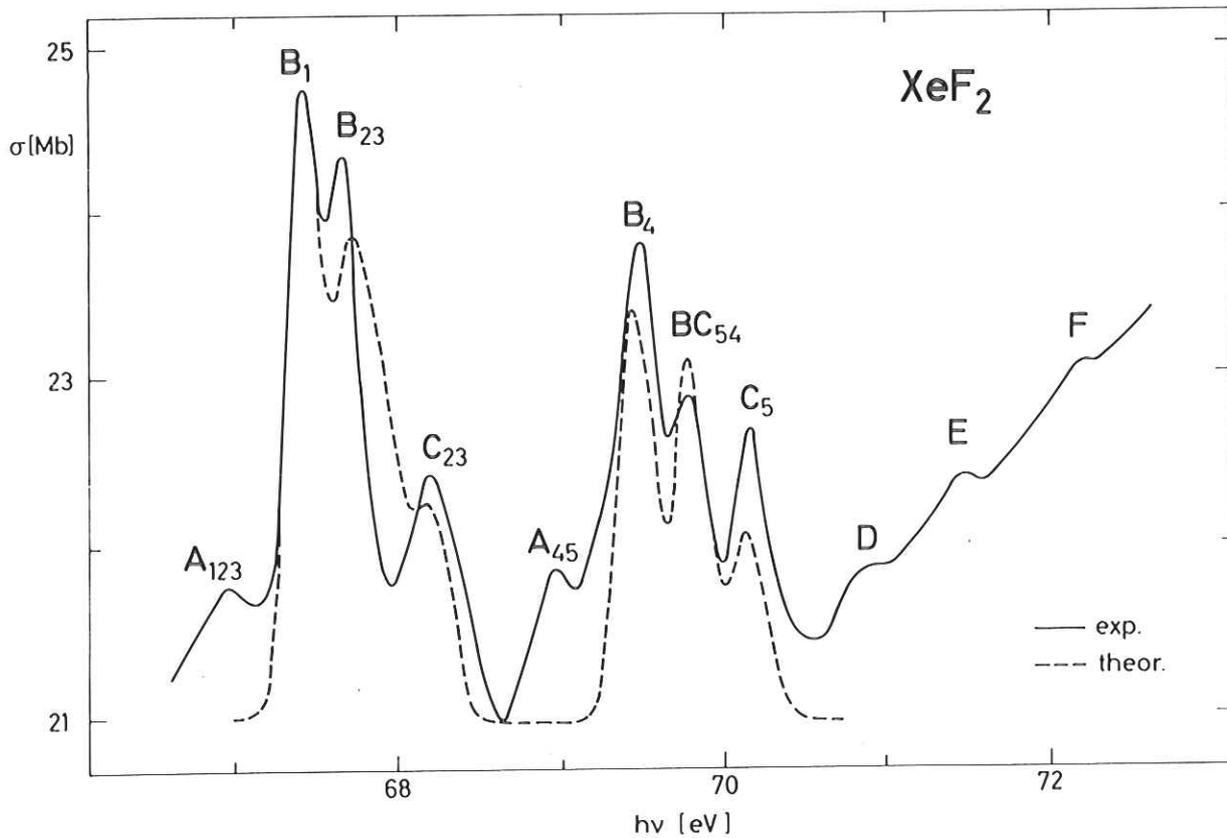


Abb. 23: Gemessener (-) und berechneter⁴⁹ (--) Absorptionsquerschnitt von gasförmigem XeF₂ im Gebiet der Rydbergübergänge (66 eV bis 73 eV)

Übergänge in np-Rydbergorbitale

XeF₂

Die sechs scharfen Absorptionsbanden (B₁, B₂₃, C₂₃, B₄, BC₄₅, C₅) zwischen 68 eV und 70 eV werden Übergängen 4d_{3/2, 5/2} → 6p zugeschrieben (Abb. 23, Tab. 4). Diese 6p-Rydberg-Orbitale werden durch die Fluorliganden aufgespalten: Das p_{±1} Niveau liegt tiefer als das p₀ Niveau (ca. 0,45 eV). Aus dem Vergleich der experimentellen Werte mit dem von Schwarz gerechneten theoretischen Spektrum läßt sich folgender Schluß ziehen:

Die Anfangs- und Endzustände sind nichtbindend; die Übergänge führen also zu scharfen Banden. Wir glauben deshalb, die in Tabelle 4 getroffene Zuordnung geben zu können, wenn man die unterschiedliche Ligandenfeldaufspaltung des d_{3/2}- und d_{5/2}-Niveaus⁴⁹ berücksichtigt:

B_1 ist von B_{23} um 0,24 eV getrennt (Ausgangsniveau $d_{3/2}$, Aufspaltung: 0,25 eV), $B_4, BC_{54} = 0,31$ eV und $BC_{54}, C_5 = 0,36$ eV (Ausgangsniveau $d_{3/2}$).

Neben diesen scharfen Banden werden im XeF_2 noch die breiten Absorptionsstrukturen (D bei 70,89 eV, E bei 71,41 eV, F bei 72,30 eV) (Abb. 23) beobachtet, die in dem Anstieg der $4d_{5/2} \rightarrow \epsilon f$ -Übergänge liegen. Da diese bei der $4d_{5/2}$ Ionisationsenergie von 70,5 eV³⁷ beginnen, muß es sich um Übergänge aus $4d_{3/2}$ Niveaus handeln, deren Spin-Bahn-Partner bei um ca. 2 eV niedrigeren Energien zu suchen sind. Diese fallen dann mit den Maxima A_{45} , B_4 und C_5 zusammen.

Die Intensitätsunterschiede, die diese Banden zwischen theoretischem (zu gering) und experimentellem Spektrum zeigen, lassen sich also erklären. Die Spin-Bahn-Partner der Banden D, E, F tragen zur Oszillatorstärke bei. Die Banden werden Übergängen in 7p bzw. in höhere Rydbergzustände zugeschrieben.

XeF_4

Wie bei XeF_2 sind neben den intensiven Absorptionsbanden, die auf die Anregung von Elektronen aus den $Xe-4d_{3/2,5/2}$ -AO's in das niedrigste unbesetzte MO zurückgeführt werden, einige intensitätsschwache Banden vor dem Einsatz der $4d \rightarrow \epsilon f$ -Kontinuumsübergänge zu beobachten (Abb. 24). Diese Absorptionsmaxima zwischen 70 eV und 73 eV halten wir für Übergänge von den $Xe-4d$ -Orbitalen in Rydberg-orbitale (die ursprünglichen $Xe-6p$ -Orbitale).

Schwarz⁴⁹ konnte mit ähnlichen Annahmen wie bei XeF_2 (natürliche Linienbreite 0,25 eV, Übergänge in nichtbindende Orbitale) das experimentelle Spektrum theoretisch gut reproduzieren. Daß die Maxima C_4 und C_5 experimentell nicht eindeutig gefunden wurden, ist durch den starken Absorptionsanstieg des Al-Filters in diesem Photonenenergiebereich bedingt. Auch hier ist wie beim XeF_2 die Zahl der Banden nur dadurch zu erklären, daß man eine Ligandenfeldaufspaltung für die inneren

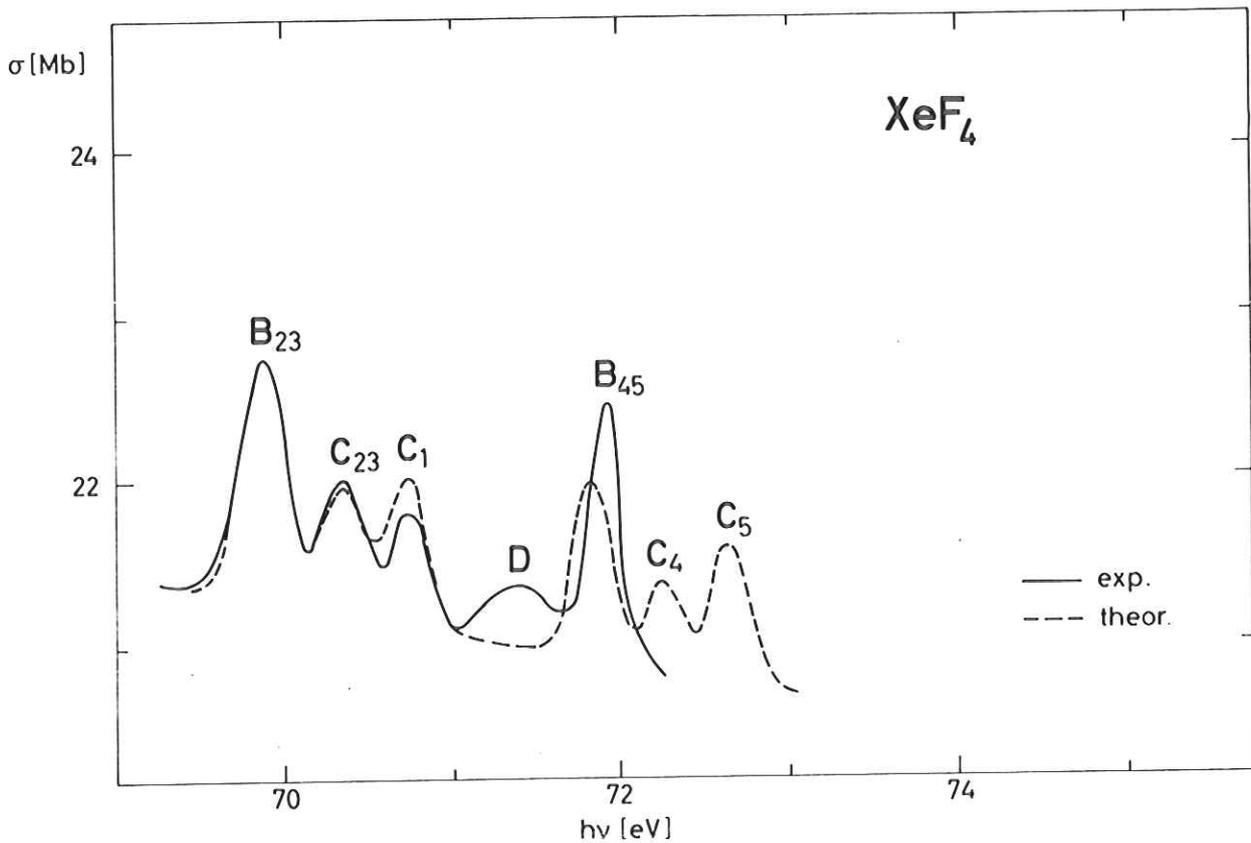


Abb. 24: Gemessener (-) und berechneter⁴⁹ (--) Absorptionsquerschnitt von gasförmigem XeF_2 im Gebiet der Rydbergübergänge im XUV (69 eV bis 73 eV)

Xe-Orbitale annimmt. Diese Überlegungen erklären nicht die im Vergleich zum XeF_2 wesentlich schwächere Intensität der Rydbergübergänge. Dieses Verhalten wird durch die Annahme Dehmers³⁵ erklärt, daß sich um das Zentralion durch die negative Ladung der Fluorliganden eine Potentialbarriere aufbaut, die die Überlappung der Rydbergorbitale mit den Rumpfniveaus des Xe verhindert.

4.2.3 Festkörperspektren

XeF_2

Der unterschiedliche Einfluß, den die nächsten Nachbarn im Festkörper auf die verschiedenen Molekülorbitale im XeF_2 ausüben, ist aus dem Vergleich der Festkörperspektren mit den Gasspektren deutlich zu erkennen (Abb. 16, 25).

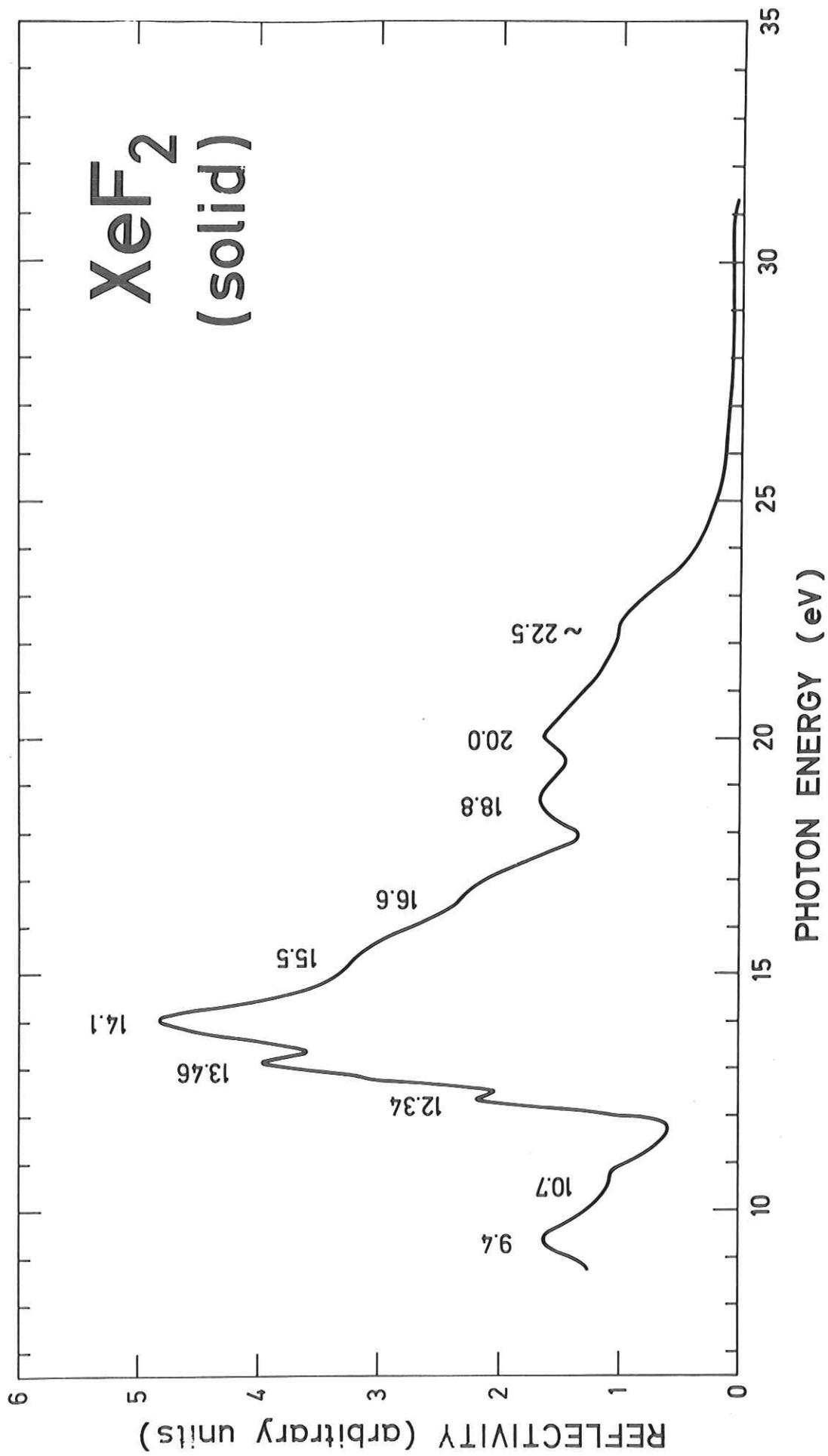


Abb. 25: Reflexionsspektrum von XeF₂-Aufdampfschichten im VUV

Die Spektren der beiden Phasen ähneln sich im VUV nur an einer Stelle (Abb. 9, 25):

Bei 14,1 eV erreicht die Reflektivität der Aufdampfschichten ein Maximum, bei ungefähr der gleichen Energie hat das Gasspektrum eine starke Absorption. Beides wird auf die Anregung von Elektronen aus dem $9\sigma_g$ -MO (weitgehend Xe-5s-AO) in das $7\sigma_u$ -MO bzw. das daraus geformte erste Leitungsband (Xe-5p) zurückgeführt. Die schwächeren Strukturen lassen sich nicht direkt Übergängen der gasförmigen Substanz zuordnen. Sie werden in dem Energiebereich vor 14 eV Übergängen aus dem obersten Valenzband in Leitungsband, die aus den 6s bzw. 6p-Xe-AO's gebildet werden, zugeschrieben. In dem Bereich oberhalb 14 eV muß es sich dagegen um Übergänge aus energetisch tiefer liegenden Valenzbändern handeln. Auch hier ist eine eindeutige Zuordnung nicht möglich, da keine Festkörperrechnungen für diese Substanz bekannt sind.

Der Einfluß des Festkörpers ist im XUV dagegen nur gering (Abb. 16, 19):

Die Potentialbarriere verhindert, daß die innerhalb dieses Walls liegenden MO's von den nächsten Nachbarn gestört werden; die Übergänge behalten ihren "atomaren" Charakter. Die energetische Lage der Übergänge aus den Xe-4d-Orbitalen in das erste unbesetzte Molekülorbital ($7\sigma_u$) (O_{23} und O_{45}) ist im Festkörper im Vergleich zum Gas nur wenig verschieden (Abb. 19), die Energiedifferenz beträgt 0,42 eV bzw. 0,35 eV (Tab. 4). Die Gestalt der Banden hat sich nicht verändert. Dieses Verhalten stützt die Behauptung, daß sowohl das Ausgangs- wie auch das Endniveau dieser Übergänge im Zentrum des Moleküls lokalisiert ist.

Die energetische Lage der Übergänge von den 4d-Orbitalen in die Rydbergorbitale (6s etc.) weicht dagegen stark ab. Diese Übergänge sind gegen das Gasspektrum um ca. 2,1 eV zu höheren Energien verschoben (Tab. 4), ihre Gestalt ist zu drei breiten, schwach absorbierenden Maxima verwischt (Abb. 19). Auch dieses Verhalten glauben wird durch den Einfluß der Potentialbarriere erklären zu können, insbe-

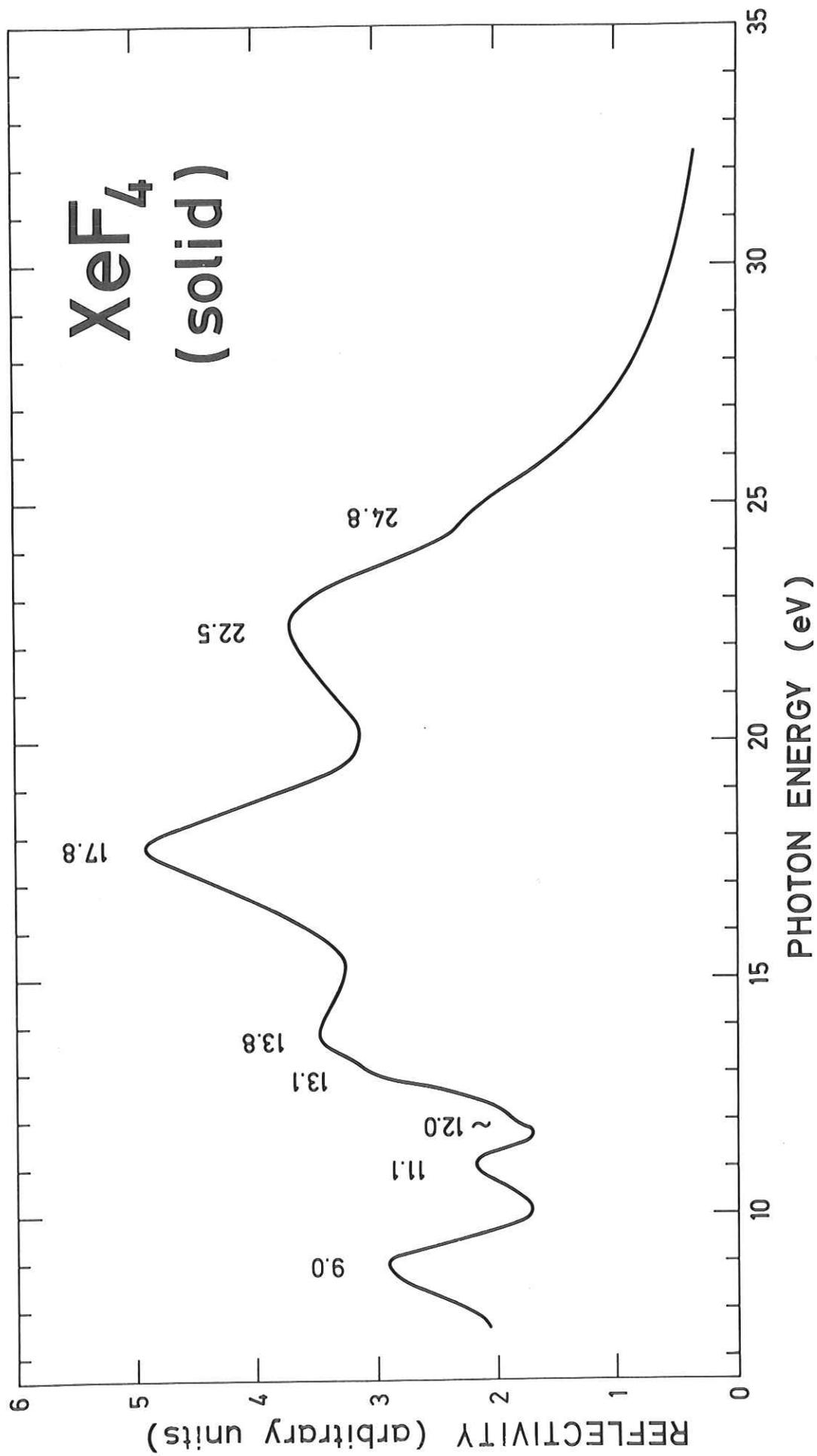


Abb. 26: Reflexionsspektrum von XeF₄-Aufdampfschichten im VUV

sondere, wenn man das analoge Verhalten beim XeF_4 beachtet:

Die Potentialbarriere verhindert wohl eine Überlappung der Wellenfunktionen in der z-Achse (Abb. 1) des Moleküls, aber nicht in den beiden anderen Raumrichtungen. Es existiert also auch im Molekülkristall, in dem die Rydbergorbitale des Moleküls zu Leitungsbändern werden, für diese Anregungen eine gewisse Übergangswahrscheinlichkeit. Auf dieses Verhalten führen wir auch zurück, daß der Übergang $4p_{3/2} \rightarrow 6s$ bei 145 eV im Festkörperspektrum zu beobachten ist.

XeF_4

Ebenfalls dem Einfluß der Potentialbarriere, die bei XeF_4 als Torus in der X-Y-Ebene um das Xe-Ion gedacht wird, schreiben wir das unterschiedliche Verhalten vom Übergang von der gasförmigen zur festen Phase im VUV (Abb. 26) und XUV (Abb. 17, 20) zu. In dem Bereich der Valenzelektronenanregung bis ca. 30 eV ist keine Ähnlichkeit zwischen den Spektren zu erkennen, eine Zuordnung der einzelnen Reflexionsmaxima (Abb. 26) zu bestimmten Übergängen ist nicht möglich, da keine Bandberechnungen vorliegen.

Im XUV (Abb. 17, 20) wird dagegen wegen der Abschirmung der inneren MO's durch die Potentialbarriere das Verhalten der Übergänge $\text{Xe-}4d \rightarrow$ tiefstes unbesetzte MO in XeF_4 noch weniger von Festkörpereffekten beeinflusst als dies bei XeF_2 der Fall war (Abb. 20). Die Form der Maxima ist identisch mit der in der Gasphase, die Energieverschiebung ist mit ca. 0,2 eV sehr gering (Tab. 5). Nur die "Rydberg-übergänge" (Übergang von Zuständen auf der Innenseite des Potentials zu Zuständen im äußeren Gebiet), deren Intensität auch in der Gasphase um eine Größenordnung geringer ist als die der Molekülübergänge, treten nicht mehr auf. Wie bei atomarem Xe und XeF_2 hängt die Gestalt des Absorptionskontinuums der $\text{Xe-}4d\text{-}\epsilon f$ -Übergänge nicht vom Aggregatzustand ab.

4.2.4 Zusammenfassende Diskussion

Die vorliegenden Spektren lassen sich zusammenfassend folgendermaßen diskutieren:

Es können bei allen Spektren deutlich zwei Energiebereiche unterschieden werden:

- a) Das XUV, in dem wegen der diskreten, den Atomorbitalen ähnlichen Ausgangsniveaus mit Einelektronennäherungen das Absorptionsverhalten der Xenonverbindungen theoretisch gut reproduziert werden kann. Der Einfluß der Fluorliganden auf das zentrale Xenonion ist bemerkbar und kann gut beschrieben werden.
- b) Das VUV, in dem die Ausgangsniveaus der Übergänge durch Molekülorbitale beschrieben werden müssen und in dem eine Zuordnung von bestimmten Ausgangsorbitalen zu Absorptionsmaxima nur qualitativ möglich ist, wobei allerdings die aus den XUV-Spektren bekannten Symmetrien der Endorbitale die Zahl der möglichen Übergänge einschränkt.

Die generelle Veränderung der Absorptionsspektren von XeF_2 zu XeF_6 kann mit Hilfe der Dehmerschen Theorie^{35a} einer Potentialbarriere um das zentrale Xenonion erklärt werden. Dabei gehen wir davon aus, daß die Wellenfunktionen der Ausgangsniveaus wie auch der ersten unbesetzten Molekülorbitale zwischen dem Xenonion und den Fluorliganden ihr Maximum haben, also inner-well-states sind, die Rydbergorbitale aber outer-well-states sind.

- a) Bei XeF_2 kann sich eine Potentialbarriere nicht vollständig ausbilden, es werden deshalb zahlreiche Übergänge in Rydbergorbitale im VUV und XUV mit zum Teil sehr ausgeprägter Schwingungsstruktur beobachtet. Die Überlappung der Wellenfunktionen von Anfangs- und Endzustand wird kaum gestört. Im XeF_4 dagegen wird durch die vier Fluorliganden eine geschlossene Potentialbarriere in der X-Y-Ebene aufgebaut, die das Überlappen der entsprechenden Wellenfunktionen weitgehend verhindert. Es werden nur wenige Rydbergübergänge sowohl im VUV wie

XUV beobachtet. Im XeF_6 mit einer kugelschalenähnlichen Potentialbarriere treten überhaupt keine Übergänge in Rydbergzustände auf, die Überlappung der Wellenfunktionen ist minimal geworden.

- b) Im Gegensatz dazu ist der Wirkungsquerschnitt für Übergänge von den Xe-4d-Orbitalen zu den ersten unbesetzten Molekülorbitalen sehr groß, da die Überlappung der Wellenfunktionen optimal ist.
- c) Mit der Einteilung der Wellenfunktionen in zwei verschiedene Gruppen (inner-well und outer-well-states) wird außerdem der Unterschied der Spektren Gas-Fest im VUV und deren Identität im XUV erklärt. Die Übergänge, die wir als Übergänge in Rydbergorbitale interpretiert haben, werden durch Festkörpereffekte stark gestärkt, da die zugehörigen Wellenfunktionen durch die Potentialbarriere gegen den Einfluß der anderen Gitterbausteine nicht abgeschirmt werden. Die Übergänge dagegen, die wir als Übergänge in das erste freie Molekülorbital interpretieren, verändern kaum bzw. gar nicht Linienprofil und energetische Lage, die Potentialbarriere schirmt diese Orbitale gegen äußere Einflüsse ab.

5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das optische Verhalten der Xenonfluoride XeF_2 , XeF_4 und XeF_6 im Photonenenergiebereich 6 eV bis 160 eV untersucht. Neben den Absorptionsmessungen der gasförmigen Substanzen wurden auch Messungen an festem XeF_2 und XeF_4 durchgeführt:

Im Bereich der Anregungen von Valenzelektronen (7 eV bis 35 eV) als Reflexionsmessungen, im Bereich der Anregungen von Elektronen aus den inneren Schalen (40 eV bis 160 eV) als Absorptionsmessungen. Als Lichtquelle diente die Synchrotronstrahlung des Deutschen Elektronen-Synchrotrons DESY, die in dem untersuchten Energiebereich eine kontinuierliche Spektralverteilung hat.

Die Experimente wurden an zwei verschiedenen Apparaturen durchgeführt:

Im VUV wurde ein Monochromator mit fast senkrechtem Lichteinfall in modifizierter Wadsworthmontierung mit nachfolgender Absorptions- bzw. Reflektometerkammer benutzt. Im XUV wurde mit einem bei streifendem Lichteinfall arbeitendem Gitterspektrographen in Rowlandmontierung gearbeitet. Vor den Spektrographen konnte in den Strahlengang sowohl ein Verdampferkryostat wie auch eine beidseitig abgeschlossene Gaszelle gebracht werden.

Der grobe Spektralverlauf weicht bei allen drei Molekülen in der gasförmigen wie in der festen Phase im Bereich der Valenzelektronen stark von einander ab und zeigt keine Ähnlichkeit mit den Spektren von Fluor bzw. Xenon. Im Bereich der Anregung von Elektronen aus der Xe-4d und 4p-Schale in unbesetzte Molekülorbitale ist der Unterschied jedoch gering. Der Spektralverlauf in beiden Aggregatzuständen ist nahezu identisch im Bereich der kontinuierlichen Absorption durch die Fluor- bzw. Xenonkomponenten des Moleküls, insbesondere ist stets der verzögerte Einsatz der 4d \rightarrow ef-Übergänge bei ca. 100 eV zu erkennen, der durch das abstoßende Zentrifugalpotential für die f-symmetrischen Elektronen hervorgerufen wird.

Bei den Absorptionsmessungen konnten für alle drei Moleküle eine Reihe von scharfen bisher noch nicht bekannten Banden beobachtet werden. Die komplizierten Spektren wurden diskutiert, und es konnten für die meisten Banden Zuordnungen zu bestimmten Elektronen- und Schwingungsanregungen gegeben werden. Dies war weniger eindeutig im VUV, da speziell hier die ab initio SCF-MO Rechnungen von Basch et al. wegen ihrer großen Abweichungen von den experimentellen Daten kaum eine Korrelation zwischen beobachteten und theoretischen Übergängen zuließ.

Besser ließ sich die Eielektronennäherung im XUV Bereich der 4d-Xe-Anregung anwenden. Nach Rechnungen von Schwarz konnten in diesem Energiegebiet alle Linien durch Eielektronenübergänge beschrieben werden. Im Rückschluß darauf waren dann Zuordnungen im VUV möglich.

Zur Beschreibung des generellen Verhaltens der Absorptionsbanden und ihrer Veränderung beim Übergang von der gasförmigen zur festen Phase wurde das Dehmersche Modell einer Potentialbarriere um das Zentralion benutzt. Mit dieser Vorstellung - mit steigender Fluorzahl bei gleichen Grundbausteinen sollte die in der Nähe der elektronegativen Liganden lokalisierte Barriere räumlich immer geschlossener werden - konnte das Verhalten der scharfen Absorptionsstrukturen im XUV für die Spektren der beiden Phasen qualitativ beschrieben werden, denn der Potentialwall

- schirmt die gut überlappenden Wellenfunktionen der innerhalb liegenden Ausgangs- und Endniveaus (inner-well-states) gegen Festkörpereinflüsse ab. Die Übergänge von den Xe- $4d_{3/2,5/2}$ -Orbitalen zu den tiefsten unbesetzten Molekülorbitalen sind im Gas und Festkörper gleich.
- verhindert dagegen in zunehmendem Maße die Überlappung der Wellenfunktionen von inneren Ausgangsniveaus mit Rydbergorbitalen (outer-well-states). Diese Zustände werden durch Festkörpereffekte so verändert, daß nur im Spektrum des festen XeF_2 Absorptionsstrukturen beobachtet wurden, die den Rydbergübergängen in der Gasphase entsprechen.

Dies ursprünglich für Röntgenabsorptionsspektren entwickelte Modell wurde auch zur Deutung des generellen Absorptionsverlaufs der Xenonverbindungen im VUV benutzt. Mit ihm kann das Ausbleiben von Rydbergserien mit steigender Ligandenzahl und der große Unterschied im Spektralverlauf der gasförmigen und festen Phase in entsprechender Weise erklärt werden.

Literatur

1. N. Bartlett, Proc.Chem.Soc. London 1962, 218
2. H.H. Claasen, H. Selig und J.G. Malm, J.Am.Chem.Soc. 84, 3593 (1962)
- 3a. C.L. Chernik et al., Science 138, 136 (1962)
- b. J.L. Weeks, C.L. Chernik und M.S. Matheson, J.Am.Chem.Soc. 84, 4612 (1962)
4. D.F. Smith, J.Chem.Phys. 38, 270 (1963)
5. R. Hoppe, W. Dähne, H. Mattauch und K.M. Rödder, Angew.Chem. 74, 903 (1962);
Angew.Chemie (Int.Ed.Engl.) 1, 599 (1962)
6. Noble-Gas-Compounds, Hrsg.: H.H. Hyman, (University of Chicago Press,
Chicago 1963)
7. Noble-Gas Compounds, Hrsg.: J.H. Holloway, (Methuen, London 1968)
8. J.G. Malm, H. Selig, J. Jortner und S.A. Rice, Chem.Rev. 65, 199 (1965)
9. G.L. Goodman, J.Chem.Phys. 56, 5038 (1972)
10. H.H. Claasen, G.L. Goodman und H. Kim, J.Chem.Phys. 56, 5042 (1972)
11. J. Jortner, E.G. Wilson und S.A. Rice in Noble-Gas Compounds,
Hrsg.: H.H. Hyman, (University of Chicago Press, Chicago, Ill. 1963) p. 358
12. E.S. Pysh, J. Jortner und S.A. Rice, J.Chem.Phys. 40, 2018 (1964)
13. C.A. Coulson, J.Chem.Soc. 1964, 1442
14. W.A. Yeranos, Mol.Phys. 11, 85 (1966)
15. E.A. Boudreaux, J.Chem.Phys. 40, 246 (1964)
16. L.L. Lohr und W.N. Lipscomb, J.Am.Chem.Soc. 85, 240 (1963)
17. H. Basch, J.W. Moskowitz, C. Hollister und D. Hankin, J.Chem.Phys. 55,
1922 (1971)
18. R.L. DeKock, J.Chem.Phys. 58, 1267 (1973)
19. E.G. Wilson, J. Jortner und S.A. Rice, J.Am.Chem.Soc. 85, 813 (1963)
20. J. Jortner, E.G. Wilson und S.A. Rice, J.Am.Chem.Soc. 85, 815 (1963)
21. C.J. Eckhardt und G.D. Sturgeon, Chem.Phys.Letters 8, 300 (1971)
22. P. Schreiber, Dissertation Hamburg 1970; Interner Bericht DESY F41-70/5
(1970) und dort angegebene Referenzen

- 23a. K. Codling und R.P. Madden, Phys.Rev. Letters 12, 106 (1964)
- b. K. Codling und R.P. Madden, Appl.Opt. 4, 1431 (1965)
- 24a. A.P. Lukirskii, I.A. Brytov und T.M. Zimkina, Opt.Spektrosk. 17, 438 (1964)
- (Opt.Spectrosc. 17, 234 (1964))
- b. A.P. Lukirskii, I.A. Brytov und S.A. Gribovskii, Opt.Spektrosk. 20, 368 (1966)
- (Opt.Spectrosc. 20, 203 (1966))
- 25a. K. Codling, R.P. Madden und D.L. Ederer, Phys.Rev. 155, 26 (1967)
- b. R.P. Madden, D.L. Ederer und K. Codling, Phys.Rev. 177, 136 (1969)
26. J.A.R. Samson, Techniques of Vacuumultraviolet Spectroscopy, (Wiley, New York, 1967)
27. R. Haensel, G. Keitel, E.E. Koch, M. Skibowski und P. Schreiber, Opt.Comm. 2, 59 (1970)
28. R. Haensel, G. Keitel, P. Schreiber und C. Kunz, Phys.Rev. Letters 22, 398 (1969); Phys.Rev. 188, 1375 (1969)
29. M. Altarelli, D.L. Dexter, H.M. Nussenzveig und D.Y. Smith, Phys.Rev. B 6, 4502 (1972)
30. R. Klucker und U. Nielsen, Comp.Phys.Comm. (im Druck), DESY SR-73/5 (1973); Interner Bericht DESY F41-73/ (im Druck)
31. A.B.F. Duncan, Rydbergseries in Atoms and Molecules, (Academic Press, New York, 1971)
32. G.Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 3 Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules, (Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1966)
33. E.E. Koch und M. Skibowski, Chem.Phys.Letters 9, 429 (1971)
- 34a. D. Blechschmidt, R. Haensel, E.E. Koch, U. Nielsen und T. Sagawa, Chem.Phys.Letters 14, 33 (1972)
- b. T.M. Zimkina und V.A. Fomichev, Dokt.Akad. Nauk SSSR 169, 1304 (1966)
- (Sov.Phys.Dokl. 11, 726 (1966))

- c. H. Nakamura, Y. Marioka, T. Hayaishi, E. Ishiguro und M. Sasanumo,
Conference Digest of the III. Int. Conf. on VUV Radiation Physics, Tokyo,
Sept. 1971, plpA1-6
- d. V.A. Fomichev, *Fiz.Tverd.Tela* 9, 3167 (1971)
(*Sov.Phys.Solid State* 9, 2496 (1968))
- e. W. Hayes und F.C. Brown, *Phys.Rev.* A6, 21 (1972)
- 35a. J.L. Dehmer, *J.Chem.Phys.* 56, 19 (1972)
- b. V.I. Nefedov, *Zh.Strukt.Khim.* 11, 299 (1968)
(*J.Struct.Chem.* 9, 217 (1968))
- 36a. U. Rössler, *phys.stat.sol.* 42, 345 (1970)
- b. N.O. Lipari, A.B. Kunz und W.B. Fowler, *phys.stat.sol.* (b) 45, K43 (1971)
- 37a. J.W. Cooper, *Phys.Rev. Letters* 13, 762 (1964)
- b. S.T. Manson und J.W. Cooper, *Phys.Rev.* 165, 126 (1968)
- c. U. Fano und J.W. Cooper, *Rev.Mod.Phys.* 40, 441 (1968)
- 38a. R. Haensel und C. Kunz, *Z.Angew.Physik* 23, 276 (1967)
- b. R.P. Godwin in Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 51, 5.1
Hrsg.: G. Höhler (Springer Verlag Berlin 1969)
- c. R. Haensel, *Proc.Int.Symp. for Synchrotron Radiation Users*, Daresbury,
4.-7. Jan. 73, p. 3 (1973) und dort angegebene Referenzen;
Interner Bericht DESY F41-73/5
- 39a. M. Skibowski und W. Steinmann, *J.Opt.Soc.Am.* 57, 112 (1967)
- b. B. Feuerbacher, R.P. Godwin und M. Skibowski, *Rev.Sci.Instr.* 40, 305 (1969)
40. K. Codling und R.P. Madden, *Phys.Rev.* 167, 587 (1968)
41. L. Reimers, Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden,
(Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1959)
- 42a. U. Nielsen, *Proc.Int.Symp. for Synchrotron Radiation Users*, Daresbury,
4.-7. Jan. 73, p. 13 (1973)
- b. U. Nielsen, Interner Bericht DESY F41-73/2 (1973)

- 43a. G. Keitel, Dissertation Hamburg 1970
- b. R. Haensel, G. Keitel, N. Kosuch, U. Nielsen und P. Schreiber,
J. de Physique 32-C4, 180 (1971)
- 44a. J.D. Morrison, A.J.C. Nicholson und T.A. O'Donnell, J.Chem.Phys. 51, 52 (1969)
- b. C.R. Brundle, M.B. Robin und G.R. Jones, J.Chem.Phys. 52, 3383 (1970)
- c. B. Brehm, M. Menzinger und Ch. Zorn, Canad.J.Chem. 48, 3193 (1970)
45. J. Berkowitz, W.A. Chupka, P.M. Guyon, J.H. Holloway und R. Spohr,
J.Phys.Chem. 75, 1461 (1971)
46. S.-E. Karlsson, K. Siegbahn, N. Bartlett, J.Am.Chem.Soc. (1969), UCRL-18502
47. C.R. Brundle, G.R. Jones und H. Basch, J.Chem.Phys. 55, 1098 (1971)
48. Y.J. Israeli, Bull.Soc.Chem.Fr. 1964, 649
49. F.J. Comes, R. Haensel, U. Nielsen und W.H.E. Schwarz, 58, 516 (1973)
- 50a. P. Tsao, C.C. Cobb und H.H. Claasen, J.Chem.Phys. 54, 5247 (1971)
- b. H.H. Claasen, C.L. Chernick und J.G. Malm, J.Am.Chem.Soc. 85, 1927 (1963)
51. S. Reichman und F. Schreiner, J.Chem.Phys. 51, 2355 (1969)
52. P. Habitz und W.H.E. Schwarz, Theoret.Chim. Acta (Berlin) 28, 267 (1973)
53. E.J. McGuire, Phys.Rev. 175, 20 (1968)
54. R. Haensel, K. Radler, B. Sonntag und G. Zimmerer, Veröffentlichung
wird vorbereitet
55. F.J. Comes, U. Nielsen und W.H.E. Schwarz, J.Chem.Phys. 58, 2230 (1973)
56. H. Petersen, Diplomarbeit Hamburg 1972; Interner Bericht DESY F41-73/1 (1973)
57. R. Haensel, E.E. Koch, N. Kosuch, U. Nielsen und M. Skibowski,
Chem.Phys.Letters 9, 548 (1971)
58. R. Haensel, P. Rabe und B. Sonntag, Sol.State Comm. 8, 1845 (1970)
- 59a. E.E. Koch, Dissertation München 1972; Interner Bericht DESY F41-72/2
- b. E.E. Koch und A. Otto, Chem.Phys.Letters 12, 476 (1972)
- c. E.E. Koch, A. Otto und K. Radler, Chem.Phys. Letters 16, 131 (1972)

60. J.L. Gole und J.L. Margrave, J.Mol.Spectr. 43, 65 (1972)
61. J. Callaway, Energy Band Theory (Academic Press, New York, 1964)
62. S.A. Rice und J. Jortner, J.Chem.Phys. 44, 4470 (1966)
63. C.E. Moore, U.S. NBS Circular 467, Vol. I-III, (1971, 1952 und 1958)

Die Arbeit entstand in den Jahren 1971 und 1973 innerhalb der Forschungsgruppe F 41 am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY in Hamburg.

Herrn Prof. Dr. R. Haensel, der an einem Teil der Messungen beteiligt war, danke ich für die Ermöglichung und stete Förderung dieser Dissertation.

Mein besonderer Dank gilt den Mitgliedern der Münchener Teilgruppe von F 41, die mir die Untersuchungen im VUV mit dem Wadsworth-Monochromator ermöglichten, Herrn Prof. Dr. F.-J. Comes, der bei den Messungen im XUV beteiligt war und Herrn Dr. W.H.E. Schwarz, der durch seine Diskussionsbeiträge zu dieser Arbeit beigetragen hat.

Aus der Zusammenarbeit mit vielen Mitgliedern der Gruppe F 41 glaube ich sehr gelernt zu haben. Ich möchte ihnen allen für ihre Unterstützung danken. Namentlich danke ich Dr. E.E. Koch, Dr. C. Kunz, Dipl.-Phys. K. Radler, Dipl.-Phys. V. Saile, Dr. M. Skibowski, Dr. B. Sonntag und Dr. G. Zimmerer für ihre Hilfe bei speziellen Problemen.

Weiterhin bedanke ich mich bei den Herren D. Michael und E.-W. Weiner, die bei der technischen Durchführung der Experimente beteiligt waren.

Frau E. Thumann und meine Frau haben die mühevollen Schreibarbeiten übernommen, Herr W. Knaut, Frl. V. Budde, Frl. K. Köhler, Frl. D. Stanusch und Herr J. Schmidt haben die Abbildungen und Photographien angefertigt. Ihnen allen möchte ich herzlich danken.

