

Interner Bericht
DESY F41-74/2
Februar 1974

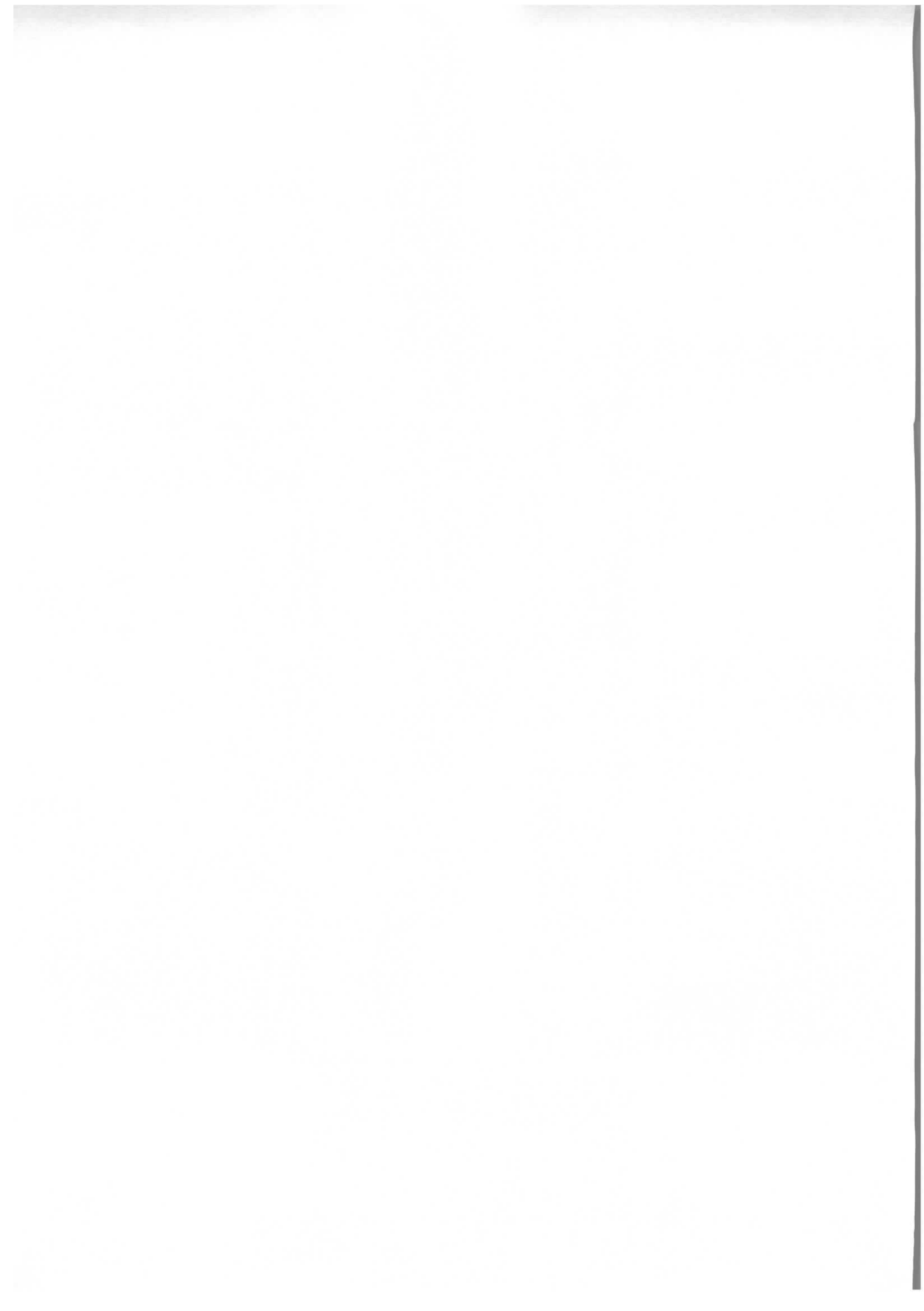
DESY-Bibliothek

= 4. APR. 1974

Die optische Anregung der Elektronen innerer Schalen in
Mg-, Ca-, Sr-, Ba- und La-Halogeniden, metallischem Ba
und La und atomarem Ba im Energiebereich
von 50 eV bis 160 eV

by

P. Rabe



Die optische Anregung der Elektronen innerer Schalen in
Mg-, Ca-, Sr-, Ba- und La-Halogeniden, metallischem Ba
und La und atomarem Ba im Energiebereich
von 50 eV bis 160 eV

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt
von
Peter Rabe
aus Neumünster

Hamburg

1974

Gutachter: Prof. Dr. R. Haensel

Mitgutachter: Prof. Dr. F. Lanzl

Tag der mündlichen Prüfung: 8. 2. 1974

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
1. Einleitung	1
2. Betrachtungen zur Spektralverteilung der Absorption	4
2.1 Absorption an freien Atomen	4
2.2 Absorption an Festkörpern	10
2.3 Zusammenhang der Absorption mit optischen Konstanten	12
3. Durchführung des Experiments	14
3.1 Lichtquelle und Monochromatoren	14
3.2 Elektronik, Aufzeichnung und Auswertung der Daten	16
3.3 Probenpräparation, Eigenschaften und Herstellung der Materialien	17
3.3.1 Aufdampfschichten	17
3.3.2 Ba-Dampf	19
4. Meßergebnisse und ihre Deutung	21
4.1 Mg ²⁺ 2p Absorption	21
4.1.1 Meßergebnisse	21
4.1.2 Vergleich mit anderen Messungen	22
4.1.3 Deutung	23
4.1.3.1 Grobverlauf	23
4.1.3.2 Exzitonen am Einsatz	24
4.1.3.3 Strukturen bei höheren Energien	28
4.2 Sr ³⁺ 3d Absorption	30
4.2.1 Meßergebnisse	30
4.2.2 Andere Untersuchungen an Sr-Halogeniden	31
4.2.3 Deutung	32
4.3 Ba ²⁺ und La ³⁺ 4d Absorption	36
4.3.1 Ba ²⁺ 4d Anregung, Meßergebnisse	36
4.3.2 Andere Untersuchungen an Ba und Ba-Halogeniden	38
4.3.3 La ³⁺ 4d Anregung, Meßergebnisse	39
4.3.4 Andere Untersuchungen an La und La-Halogeniden	39
4.3.5 Deutung der Ba ²⁺ und La ³⁺ 4d Anregung	41

	<u>Seite</u>
4.4 Br^- 3d und J^- 4d Absorption	50
4.4.1 Br^- 3d Anregung, Meßergebnisse	50
4.4.2 J^- 4d Anregung, Meßergebnisse	51
4.4.3 Deutung der Br^- 3d und J^- 4d Anregung	51
5. Anregungen für weiterführende Untersuchungen	53
6. Zusammenfassung	54
Danksagung	
Literaturverzeichnis	
Verzeichnis der Tabellen	
Tabellen	
Verzeichnis der Abbildungen	
Abbildungen	

1. Einleitung

Die Untersuchung des Verhaltens von Elektronen in Atomen, Molekülen und Festkörpern unter dem Einfluß von elektromagnetischer Strahlung stellt eine bedeutende Methode für die Ermittlung der elektronischen Struktur von Materie dar. Seit langem liegen Ergebnisse von Messungen im Röntgengebiet und im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich ($h\omega < 10$ eV) vor, die gemeinsam mit ihrer quantenmechanischen Interpretation wesentliche Beiträge zum Verständnis des Aufbaus von Mehrelektronensystemen geliefert haben.

Erst die Entwicklung von Elektronenbeschleunigern, durch die mit ihrer kontinuierlichen Synchrotronstrahlung in dem sonst nur schwer zugänglichen vakuumultravioletten Spektralbereich ($h\omega > 10$ eV) eine intensive Lichtquelle zur Verfügung steht, hat das systematische Studium der Anregung von Elektronen aus inneren Schalen im Bereich von 40 eV bis 500 eV sehr erleichtert. Ergebnisse solcher Untersuchungen liegen für viele Substanzen in gasförmiger und fester Phase vor (Br 73, Co 73). Dabei konnte gezeigt werden, daß nur in wenigen Fällen die für das Röntgengebiet typischen Absorptionskanten zu beobachten sind.

Im allgemeinen äußert sich der Einsatz der Übergänge von Elektronen aus inneren Schalen in einer Feinstruktur, die sich über einen Bereich von wenigen Elektronenvolt erstreckt. Zu höheren Energien schließt sich ein allmählicher Anstieg der Absorption an. Maximale Wirkungsquerschnitte werden erst bei sehr viel höheren Energien erreicht (z.B. $J^- 4d$: 40 eV oberhalb des Einsatzes, $Br^- 3d$: 80 eV oberhalb des Einsatzes). Der grobe Verlauf, der unabhängig vom Aggregatzustand beobachtet wird, konnte durch Vergleiche mit Rechnungen der Wirkungsquerschnitte für freie Atome geklärt werden (FC 68).

Dagegen kann sich die Feinstruktur in den Spektren beim Übergang vom Gas zum Festkörper sowie beim Übergang vom Element zu Verbindungen stark ändern. Als Beispiele

werden hier die Spektren von Cs ($Z = 55$) und den Cs-Halogeniden am Einsatz der Cs 4d Absorption ($h\omega = 78$ eV) genannt (Pe 72, CHLS 70).

Eine Ausnahme bilden die Seltenen Erden ($Z \geq 57$), bei denen eine ausgeprägte Feinstruktur im Bereich der Übergänge aus dem 4d Niveau nur wenig von der Umgebung der absorbierenden Atome beeinflusst wird. Dieses Verhalten konnte durch Übergänge von Elektronen aus der 4d Schale in unbesetzte 4f Zustände, die innerhalb der äußeren 5s und 5p Schalen gebunden und daher von der Umgebung nahezu vollständig abgeschirmt sind, gedeutet werden. In diesem Zusammenhang nimmt Barium ($Z = 56$) im Periodensystem eine Grenzstellung ein.

Eine weitere Ausnahme wurde bei ersten Untersuchungen der Absorption an Mg-Halogeniden gefunden (RSSH 72). Im Bereich des Einsatzes der Br^- 3d Absorption zeigen sich im MgBr_2 Strukturen, die nahezu vollständig in den energetischen Lagen und dem relativen Verlauf mit dem Absorptionsspektrum des RbBr im gleichen Spektralgebiet übereinstimmen, obwohl die Kristalle beider Substanzen verschiedene Strukturen und Symmetrien besitzen (RbBr : kubisch flächenzentriert, Raumgruppe O_h^5 ; MgBr_2 : hexagonal, Raumgruppe D_{3d}^3).

Die oben genannten Fälle führen zu der Frage, inwieweit die Lokalisierung des angeregten Zustandes den spektralen Verlauf der Absorption beeinflusst. Die an Mg-Halogeniden und einigen Seltenen Erden begonnenen Untersuchungen wurden daher an Erdalkalihalogeniden, Lanthanhalogeniden und elementarem Ba und La fortgesetzt.

Die chemische Bindung der untersuchten Substanzen wird vorwiegend durch einen ionischen Charakter bestimmt. In den Verbindungen besitzen die Elemente abgeschlossene Schalen mit Edelgaskonfigurationen. Nur wenige der Materialien kondensieren in einfach aufgebauten Kristallstrukturen. So bilden SrF_2 , SrCl_2 und BaF_2 Gitter mit kubischer CaF_2 Struktur, Ba und La kubisch bzw. hexagonal dichteste Kugelpackungen. Die übrigen Halogenide besitzen kompliziertere Strukturen. Daher

sind bisher nur wenige theoretische Untersuchungen der elektronischen Eigenschaften der festen Substanzen durchgeführt worden (HW 71, JG 72, St 69, SCZ 72). Optische Experimente haben sich bisher vorwiegend auf Energien bis etwa 50 eV beschränkt. Dagegen sind einige Ergebnisse von Elektronenenergieverlustmessungen an den Fluoriden bekannt geworden, die auch den Bereich der energetisch tiefer liegenden Rumpfanregungen erfassen (GLP 67, Ve 71, FLP 72).

Im folgenden Kapitel wird ein Überblick über theoretische Modelle gegeben, die für die Deutung der gemessenen Spektren herangezogen werden sollen. Dabei wird insbesondere auf die Grenzen dieser Modelle hingewiesen. Die für die Messung benutzten Apparaturen, die Durchführung der Experimente sowie die Probenpräparation wird in Kapitel 3 beschrieben. In Kapitel 4 werden die Meßergebnisse vorgestellt und diskutiert. Weitergehende Untersuchungen, die zur Klärung von Fragen, die durch die vorliegenden Messungen nicht beantwortet werden konnten, beitragen können, sollen in Kapitel 5 vorgeschlagen werden.

2. Betrachtungen zur Spektralverteilung der Absorption

Theoretische und experimentelle Untersuchungen der optischen Eigenschaften von Festkörpern und Atomen bei der Anregung von inneren Schalen haben gezeigt, daß das Absorptionsverhalten über weite Spektralbereiche durch atomare Modelle gut zu beschreiben ist (FC 68). Andererseits wird in der Regel der Spektralverlauf insbesondere am Einsatz der Absorption aus inneren Niveaus stark von der Matrix, in der die absorbierenden Atome untergebracht sind, beeinflusst. In den folgenden Kapiteln sollen daher Atom- und Festkörpermodelle getrennt beschrieben und deren Grenzen bei der Deutung der experimentellen Ergebnisse aufgezeigt werden.

2.1 Absorption an freien Atomen

Die Eigenzustände eines Mehrelektronenatoms werden durch die stationäre Schrödingergleichung beschrieben. Diese Eigenwertgleichung ist bekanntlich nur für das Wasserstoffatom und für wasserstoffähnliche Ionen exakt zu lösen, so daß man auf Näherungsverfahren angewiesen ist, die zu mit dem Experiment vergleichbaren Ergebnissen führen. Seit langem werden Eielektronennäherungen für die Berechnung der Energieeigenwerte benutzt. Darunter sollen alle Näherungen verstanden werden, bei denen die Wellenfunktion des Gesamtsystems als Produkt oder als Summe von Produkten von Einteilchenwellenfunktionen dargestellt wird (Hartree-, Hartree-Fock-, Hartree-Fock-Slater-Näherungen) (FC 68, S1 60).

Eine weit verbreitete Methode aus der Reihe der Eielektronennäherungen ist die der Zentralfeldnäherung, in der man annimmt, daß sich ein Elektron unabhängig von allen anderen in einem sphärisch symmetrischen Potential $V(r)$ bewegt, das durch die Ladung des Kerns und die in geeigneter Weise gemittelte Ladungsdichteverteilung aller Elektronen gebildet wird. Die Austauschwechselwirkung wird häufig durch den von Slater in Anlehnung an die Austauschenergie eines freien Elektronengases eingeführten Terms $\rho^{1/3}$ (ρ = Ladungsdichteverteilung) berücksichtigt (Hartree-Flock-

Slater-Näherung) (HS 63). Das spektrale Verhalten der Absorption wird bestimmt durch das effektive Potential

$$V_{\text{eff}} = V(r) + \frac{l(l+1)}{r^2}$$

Der letzte Term stellt das abstoßende Zentrifugalpotential dar. Diese Methode ist mit großem Erfolg für die Vorhersage des Absorptionsverhaltens von Atomen, d.h. für die Berechnung von Energieeigenwerten und Matrixelementen angewendet worden (FC 68). Zwei Grenzfälle lassen sich bei der Betrachtung des in dieser Näherung berechneten Potentials unterscheiden, die beide als wasserstoffähnliche Näherungen bekannt geworden sind.

- a) Im Bereich der unmittelbaren Umgebung des Kernortes zeigt das Potential einen Verlauf, der dem Coulomb-Potential des Kerns weitgehend gleicht ($V \sim \frac{Ze^2}{r}$). In diesem Bereich besitzen die inneren Elektronen, zu deren optischer Anregung im allgemeinen Photonen aus dem Röntgengebiet nötig sind, große Aufenthaltswahrscheinlichkeiten. Die Spektren im Röntgengebiet zeigen den bekannter Verlauf der sprunghaft einsetzenden Absorption beim Überschreiten der Energie, die notwendig ist, um ein Elektron aus einem Rumpfniveau in das Kontinuum anzuregen. Zu höheren Energien fallen die Spektren exponentiell ab.
- b) Auch für einzelne, sich räumlich weit außerhalb des Atomrumpfes befindliche Elektronen, nimmt das Potential in guter Näherung einen Verlauf an, der dem Coulomb-Potential ähnlich ist ($V \sim \frac{e^2}{r}$). Eine Folge davon ist z.B. die Tatsache, daß die Übergangsenergien für die Anregung der äußeren "Leuchtelektronen" der Alkaliatome gut durch eine der Rydbergformel ähnliche Form darzustellen ist.

Im Bereich zwischen diesen Grenzen nimmt das Potential im Innern des Atoms einen Verlauf an, der stark vom Coulomb-Potential abweicht. Hier besitzen Elektronen, deren Bindungsenergien in den Bereich der Photonenenergien der Vakuumultraviolett-Strahlung (6 eV - 6 keV) (Sa 67) fallen, große Aufenthaltswahrscheinlichkeiten, so daß die Anregung dieser Elektronen zu einem von den oben diskutierten Fällen abweichenden Verlauf der Absorption führt. Als Beispiele sind in Abbildung 1 die effektiven Potentiale von Magnesium ($\ell=2$) und Lanthan ($\ell=3$) dargestellt (HS 63). Die Verläufe für Brom und Strontium bzw. Jod und Barium ($\ell=3$), deren Anregungen ebenfalls in dieser Arbeit untersucht wurden, ähneln qualitativ den Potentialen von Mg bzw. La. Dieses sind die Potentiale für Elektronen in d- bzw. f-symmetrischen Endniveaus, unter der Bedingung, daß sich $V(r)$ bei der Anregung nicht ändert. Auf diesen Punkt wird später ausführlich eingegangen.

Für Mg zeigt das Potential über einen großen Bereich einen abstoßenden Verlauf. Erst bei großen Kernabständen ($r \sim 2,5$ bis 3 \AA) durchläuft V_{eff} ein flaches Minimum. Dagegen erhält man für das Potential von La zwei Minima, die durch eine positive Potentialbarriere voneinander getrennt sind. Diese Verläufe führen zu unterschiedlichen Spektralverteilungen der Übergangswahrscheinlichkeit. Übergänge von 2p Elektronen im Mg in d-symmetrische Endzustände werden zunächst am Einsatz der Absorption unterdrückt. Erst zu höheren Energien können die Wellenfunktionen der 2p Elektronen mit den Wellenfunktionen der Endzustände stärker überlappen (Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der 2p Elektronen bei $0,46 \text{ \AA}$), d.h. das Übergangsmatrixelement wächst langsam mit steigender Photonenenergie. Diesem verzögerten Einsatz folgt ein allmählicher Abfall der Absorption, der wieder durch den wasserstoffähnlichen Verlauf des Potentials am Kernort bestimmt wird.

Zeigt das Potential wie beim La eine Barriere, so muß man zwei Fälle unterscheiden:

- a) Elektronen in den optisch erreichbaren Endzuständen besitzen am Einsatz der Absorption ($\epsilon=0$) nur außerhalb der Potentialbarriere eine nicht verschwindende

Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Dieser Fall ist typisch für die Anregung $4d \rightarrow \epsilon f$ (ϵ = Energieeigenwert des Kontinuums), die ausführlich an Substanzen mit gefüllter 4d Schale untersucht worden ist (STZ 73, CNS 73, HKSK 69, Sc 70, Pe 72). Übergänge aus einem im Bereich innerhalb der Barriere lokalisierten Zustand sind auf Grund des verschwindenden Überlappens der Ausgangs- mit der Endwellenfunktion unterdrückt. Erst beim Überschreiten der Potentialbarriere führt das Eindringen der Endzustandswellenfunktion in das Atom zu einem steilen Anstieg der Absorption. Zu höheren Energien wird bei diesen Übergängen im Vergleich zu einem wasserstoffähnlichen Modell ein steiler Abfall der Absorption beobachtet. Dieses Verhalten kann durch einen Nulldurchgang des Matrixelementes erklärt werden. Die Zentralfeldnäherung führt jedoch für die Übergänge in das Kontinuum auf Grund der Vernachlässigung eines Teiles der Elektron-Elektron-Wechselwirkung zu Wirkungsquerschnitten, deren Anstieg und späterer Abfall im Vergleich zu gemessenen Wirkungsquerschnitten zu steil ist, und deren Maximalwerte im Vergleich zum Experiment bei zu niedrigen Energien erreicht werden.

- b) Sowohl Ausgangs- als auch Endzustandswellenfunktion sind innerhalb der Potentialbarriere lokalisiert, der angeregte Zustand ist ein diskreter Eigenzustand des betrachteten Atoms. Als Beispiel hierfür sei die Anregung $4d^{10} \rightarrow 4d^9 4f$ genannt, die den spektralen Verlauf der Absorption der Seltenen Erden bestimmt. Die große Austauschwechselwirkung, die aus der Überlappung der Wellenfunktion herrührt, führt zu einer energetischen Aufspaltung der Konfiguration $4d^9 4f$, die bis zu 25 eV betragen kann (FZGZ 67, ZFGZ 67, HRS 70). Dabei werden die energetisch höchsten Terme in den Bereich der kontinuierlichen Anregung $4d \rightarrow \epsilon f$ geschoben, wo sie durch Autoionisation zerfallen können.

Es muß betont werden, daß, obwohl es sich im ersten Fall um die Anregung in das Kontinuum, im letzten Fall um die Anregung in einen diskreten Eigenzustand handelt,

beide besprochenen Fälle qualitativ zu dem gleichen Verlauf der Absorption führen.

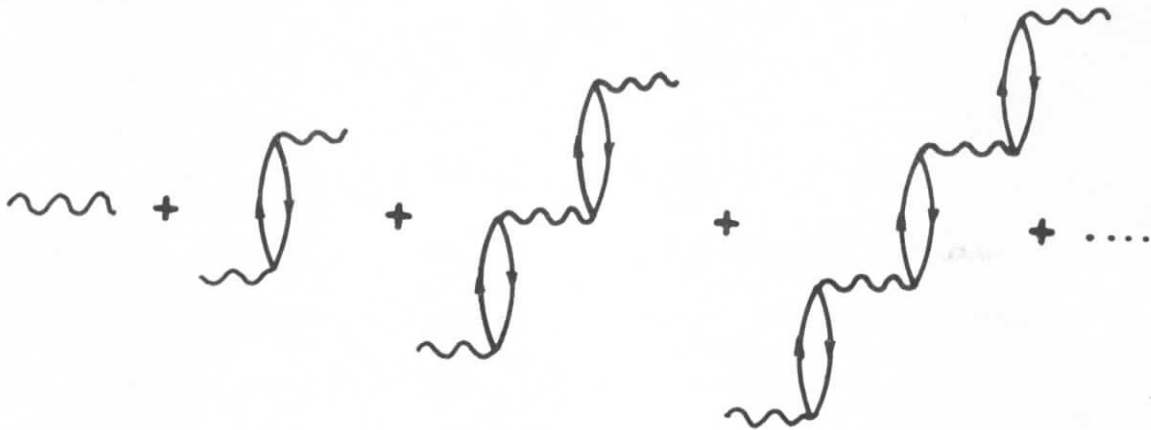
Bei der Zentralfeldnäherung werden einige sehr vereinfachende Annahmen gemacht, die die Spektralverteilung der Wirkungsquerschnitte stark beeinflussen können. Die Wechselwirkung der Elektronen untereinander wird nur in unvollkommener Weise berücksichtigt. In den oben genannten Fällen wurde der Verlauf der Absorption an Hand von Potentialen beschrieben, die aus dem Grundzustand der Atome gewonnen wurden (HS 63) ("frozen core"). Die Potentiale können jedoch für angeregte Zustände gegenüber dem Grundzustand sehr verschiedene Verläufe zeigen. Der Anregungsprozeß führt zu einer Umordnung der Elektronen. Die Berücksichtigung dieser geänderten Ladungsdichteverteilung erfolgt in vielen Fällen für alle einer Konfiguration angehörenden Terme gemeinsam (Sl 60). Bei der Berechnung führt dieses jedoch häufig zu großen Fehlern in der Vorhersage von Energielagen einzelner Terme einer Konfiguration. So sind die theoretisch berechneten Abstände der Terme bei den Seltenen Erden im allgemeinen zu groß (Wy 65a). Diese Ungenauigkeiten konnten zum großen Teil beseitigt werden, indem die Abhängigkeit der Ladungsverteilung und damit des Potentials von den Drehimpulsen der einzelnen Terme einer Konfiguration berücksichtigt wurde (Ha 72b). Die gesamte Umverteilung der Elektronen nach der Anregung soll im folgenden als Relaxation bezeichnet werden.

Neben der Relaxation spielt die Konfigurationswechselwirkung eine wesentliche Rolle. Zwei Entwicklungen, diesen Effekt bei der Berechnung der Oszillatorstärken zu berücksichtigen, kennzeichnen den heutigen Stand der Theorie:

- a) Die Konfigurationswechselwirkung wird durch Störungsrechnungen höherer Ordnungen ermittelt. Dabei werden hoch angeregte Konfigurationen explizit in die Rechnungen eingebracht. Diese Untersuchungen sind bisher nicht für die Anregung innerer Schalen der hier betrachteten Materialien durchgeführt worden.

Es konnte jedoch gezeigt werden, daß die großen Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment, die bei der Anregung äußerer 4f Elektronen in den Seltenen Erden beobachtet werden, mit Hilfe solcher Rechnungen beseitigt werden können (MR 71, NT 71).

- b) Die Konfigurationswechselwirkung wird in der sogenannten "random phase approximation" (RPA) berechnet. Dabei wird eine Klasse von Wechselwirkungen aus allen möglichen herausgegriffen, deren Beiträge allerdings im Gegensatz zu (a) für Störungen aller Ordnungen aufsummiert werden. Wesentlich an der RPA ist die Tatsache, daß sie sich ausschließlich auf die Wechselwirkung von Elektron-Loch-Paaren beschränkt (Ma 67). Die Polarisierbarkeit kann in der RPA graphisch einfach dargestellt werden.



Darin bedeuten  die Erzeugung und  die Vernichtung eines Elektron-Loch-Paares.

Gemeinsam ist beiden Näherungen, daß sie den Effekt virtuell angeregter Elektronen zeigen, d.h. die Energie dieses Systems im angeregten und im Grundzustand wird nicht nur durch die reine Konfiguration bestimmt. Elektronen halten sich zeitweise in höher liegenden Konfigurationen auf, für die die Elektron-Loch-Wechselwirkung in der Regel kleiner ist als bei der reinen Konfiguration. Die Notwendigkeit, in die Berechnung der Spektralverteilung von Wirkungsquerschnitten für Atome grundsätzlich alle Elektronen einzubeziehen, hat in Analogie zu den in der Kernphysik beobachteten

kollektiven Anregungen der Kerne zu den Begriffen der kollektiven Resonanz oder auch der Riesenresonanz in Atomen geführt (We 73a, We 73d).

Bisher war ausschließlich von der Anregung isolierter Atome die Rede. Die betrachteten Übergänge der Elektronen finden in Kernnähe statt. Durch die starke Abschirmung der inneren Niveaus durch in den Atomen räumlich außen liegende Elektronen, wird der grobe Verlauf über große Energiebereiche auch im Festkörper durch das atomare Potential bestimmt.

2.2 Absorption an Festkörpern

Kondensiert ein Gas in einem Maße, daß die atomaren Wellenfunktionen beginnen, sich merklich zu überlappen, so erweitert sich das Problem der Berechnung von Absorptionsquerschnitten durch die zusätzliche Wechselwirkung von Elektronen verschiedener Atome. Ähnlich wie im vorhergehenden Kapitel beschrieben, ist natürlich auch die Theorie der elektronischen Eigenschaften des Festkörpers nur in stark vereinfachenden Näherungen einer numerischen Lösung zugänglich. Auch hier wird die Ein-Elektronennäherung benutzt, die zu dem Bändermodell der Energiezustände des Festkörpers führt. Die Elektronen bewegen sich in einem gitterperiodischen Potential. In unmittelbarer Umgebung der Kernorte weicht dieses Potential praktisch nicht von dem der freien Atome ab, d.h. innere Niveaus behalten ihre energetische Lage und Schärfe. (Feinere Effekte, wie die chemische Verschiebung von Rumpfniveaus, sollen hier nicht betrachtet werden.) Zwischen den Kernen jedoch wird die Abweichung von einem rein atomaren Potential durch die Überlagerung der Beiträge verschiedener Atome groß. Hier besitzen die äußeren Elektronen hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeiten, so daß deren Niveaus auf Grund des hohen Entartungsgrades zu Energiebändern aufspalten. Die geeignete Annäherung des Potentials bzw. der Wellenfunktionen hat zu einer Reihe von Methoden für die Bandstrukturberechnungen geführt, die die Überlappung und Art der atomaren Wellenfunktionen in unterschiedlicher Weise berück-

sichtigen (Ca 64). Die gerechneten Energieeigenwerte werden im allgemeinen in Abhängigkeit vom Wellenzahlvektor k für bestimmte ausgezeichnete Richtungen der Brillouin-Zone aufgetragen. Als Beispiel ist in Abbildung 2 die Bandstruktur von RbCl dargestellt (Ku 68b), deren weitere Diskussion im Zusammenhang mit der Deutung der Strontiumhalogenidspektren erfolgen soll.

Im Rahmen der Einelektronennäherung kann die Absorption eines Photons durch den Übergang eines Elektrons aus einem besetzten Ausgangszustand in einen Leitungsbandzustand beschrieben werden. Im folgenden werden nur die Anregungen aus inneren Schalen betrachtet. Dabei wird für den angeregten Zustand die Gültigkeit der für den Grundzustand berechneten Bandstruktur angenommen, d.h. der Einfluß des erzeugten Loches bleibt unberücksichtigt. Vernachlässigt man die Abhängigkeit des Dipolmatrixelementes M_{if} in dem betrachteten Spektralbereich von der Energie und dem k -Vektor, so kann die Übergangswahrscheinlichkeit W_{if} für den Übergang vom Ausgangszustand i zum Endzustand f beschrieben werden durch

$$W_{if} \sim I_{if} \cdot |M_{if}|^2$$

Darin bedeutet I_{if} die kombinierte Zustandsdichte

$$I_{if} \sim \int \frac{dS}{|\nabla_k(E_i - E_f)|}$$

Die Integration erfolgt über Flächen konstanter Energiedifferenz im k -Raum. Wegen des flachen Verlaufes, d.h. von k nur schwach abhängigen Verlaufes der inneren Niveaus, liefern nur flach verlaufende Bänder große Beiträge zu I_{if} (Abbildung 2). Beim Vergleich der Zustandsdichte müssen allerdings die durch das Matrixelement bestimmten Auswahlregeln beachtet werden. Unabhängig von der genauen Kenntnis der Größe von M_{if} liefert bereits die Symmetrie der Wellenfunktion an hochsymmetrischen Punkten der Brillouin-Zone gemeinsam mit der des Ausgangszustandes Informationen, bei welchen Übergängen $M_{if} \neq 0$ ist. Außerhalb der hochsymmetrischen Punkte ent-

halten die Wellenfunktionen gewöhnlich Beiträge verschiedener Symmetrien, so daß Übergänge aus Rumpfniveaus in diese Bereiche erlaubt sein können, auch wenn sie an den benachbarten Punkten hoher Symmetrie verboten sind.

Die bisherigen Betrachtungen für die Übergangswahrscheinlichkeiten bei der Festkörperabsorption entsprechen der "frozen-core"-Näherung der Atome. Diese Näherung wird problematisch, wenn man bedenkt, daß die an das Atom gebundene Ladung des Loches zu einer starken lokalen Verzerrung des Potentials und somit zu einer Störung der Periodizität des Gitters führt. Hier seien zwei Ansätze, das Modell der Wannier-Exzitonen und die Ligandenfeld-Theorie, genannt. Beide Modelle sind für die Interpretation der optischen Spektren von Festkörpern angewendet worden (Kn 63, SG 67, SS 73, AD 73). Im Wannier-Modell wird die Wechselwirkung des Elektrons mit dem Loch in dem sonst ungestörten Kristall behandelt. Das Bändermodell wird aufrecht erhalten. In der Ligandenfeld-Theorie dagegen wird die Aufspaltung von angeregten Zuständen im Feld der nächsten Nachbarn untersucht. Der Einfluß der übrigen Gitterbausteine bleibt unberücksichtigt.

2.3 Zusammenhang der Absorption mit optischen Konstanten

Die optischen Eigenschaften von Materie werden im allgemeinen durch den komplexen Dielektrizitätstensor $\hat{\epsilon}$ beschrieben, der für isotrope oder kubisch symmetrische Systeme in eine Konstante übergeht

$$\hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$$

Der Zusammenhang mit der oben diskutierten Polarisierbarkeit $\hat{\alpha}$ wird hergestellt durch

$$\hat{\epsilon} = 1 + 4\pi N\hat{\alpha}$$

(N Anzahl der Atome/Volumeneinheit)

Sowohl ϵ_1 als auch ϵ_2 sind frequenzabhängig. Beide hängen kausal miteinander zusammen. Bei Kenntnis der einen Größe über den gesamten Spektralbereich kann die andere mit Hilfe der Kramers-Kronig-Relationen berechnet werden (GH 68).

Der Zusammenhang mit der Meßgröße, dem Absorptionskoeffizienten, wird unmittelbar über den komplexen Brechungsindex hergestellt

$$\hat{\epsilon} = N^2$$

$$N = n+ik$$

Daraus folgt

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2, \quad \epsilon_2 = 2nk$$

Der Imaginärteil des Brechungsindexes ist dem Absorptionskoeffizienten proportional

$$\mu = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

Dabei ist λ die Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes. Im untersuchten Spektralbereich ist

$$n \approx 1$$

Somit ist der Absorptionskoeffizient abgesehen von einem der Photonenenergie proportionalen Faktor identisch mit dem Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten

$$\mu \approx 2 \frac{\omega}{c} \epsilon_2$$

Für die Beschreibung des Absorptionsverhaltens ist es häufig zweckmäßig, den totalen Wirkungsquerschnitt σ anzugeben.

$$\mu = \sigma \cdot n$$

n ist die Teilchenzahldichte im untersuchten Material. Die Abhängigkeit der transmittierten Intensität μ bzw. σ, n und der Absorptionslänge d wird durch das Exponentialgesetz

$$I = I_0 e^{-\mu d}$$

beschrieben. Bei Untersuchungen am Festkörper muß grundsätzlich die Reflexion an den Probenoberflächen berücksichtigt werden. Im untersuchten Spektralbereich sind jedoch bei senkrechtem Einfall des Lichtes auf die Probe die Reflektivitäten kleiner als 1 %, so daß deren Vernachlässigung zu hinreichend genauen Ergebnissen führt (Sa 6

3. Durchführung des Experiments

3.1 Lichtquelle und Monochromatoren

Als Lichtquelle wurde das Deutsche Elektronen-Synchrotron (DESY) verwendet. Die stark gebündelte, kontinuierliche Synchrotronstrahlung (HK 67, Go 69), die bei DESY mit einer Frequenz von 50 Hz und einer Pulslänge von 10 ns gepulst ist, gelangt durch ein auf 10^{-6} bis 10^{-7} Torr evakuiertes Vakuumrohr in den Experimentierraum. Der Strahlengang ist in Abbildung 3 dargestellt.

Die spektrale Zerlegung der Synchrotronstrahlung erfolgte mit zwei Spektrographen, die beide bei streifendem Einfall des Lichtes auf das Gitter arbeiteten. Die Daten dieser Geräte sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. In beiden Fällen wurde die einfallende Strahlung zur Erhöhung der Intensität zunächst auf den Eintrittsspalt der Spektrographen fokussiert. Bei den Messungen an festen Aufdampfschichten wurde ein Rowlandspektrograph mit einem Gitter, das einen Radius von 1 m und eine Teilung von 2400 Strichen/mm besaß, benutzt. Der Einfallswinkel auf das Gitter betrug $77^{\circ}30'$ und $78^{\circ}20'$. Der Austrittsspalt war beweglich auf dem Rowlandkreis angeordnet. Die Registrierung der Strahlung erfolgte photoelektrisch mit einem offenen Photomultiplier vom Typ "Bendix M306", der unmittelbar hinter dem Austrittsspalt angebracht war. Im zweiten Spektrographen, ebenfalls eine Rowlandmontierung, wurde ein Gitter mit einem Krümmungsradius von 2,2 m und einer Teilung von 600 Strichen/mm bei einem Einfallswinkel von $82^{\circ}30'$ verwendet. Die Registrierung der Strahlung erfolgte in diesem Falle photographisch. Dieser Spektrograph wurde für die Untersuchungen an Ba-Dampf eingesetzt. Die Eichung beider Spektrographen erfolgte mit den bekannten Absorptionslinien der Edelgase Kr und Xe sowie den $L_{II,III}$ -Absorptionskanten von Mg und Al (Tabelle 2). Die Abweichung der nach der Eichung in erster Ordnung aus der Gittergleichung berechneten Wellenlängenwerte von den Literaturwerten (CME 67, MEC 69) betrug im Falle der Messungen mit dem 1m-Spektrographen maximal $0,1 \text{ \AA}$ im gesamten Spektralbereich. Über kleine Bereiche

($\Delta\lambda = \pm 5 \text{ \AA}$) wurde eine Übereinstimmung von $\pm 0,02 \text{ \AA}$ erzielt. Bei den Messungen an Ba-Dampf erwies es sich als besonders vorteilhaft, daß sich bei der Verwendung von Kr als Schutzgas die Absorptionslinien der Kr 3d Anregung mit der Feinstruktur der Ba 4d Anregung überlagerten. Dadurch konnte bei der Vermessung dieser Linien eine Genauigkeit von $\pm 0,02 \text{ \AA}$ erreicht werden. Das Auflösungsvermögen betrug bei allen Festkörperuntersuchungen 0,1 bis 0,4 \AA , bei den Messungen an Ba-Dampf 0,1 \AA .

Die Intensitätsverteilung wird im kurzwelligen Bereich des Spektrums begrenzt durch die Grenzwellenlänge der Totalreflexion, die durch den Einfallswinkel auf das Gitter bzw. den Vorspiegel vorgegeben ist. In beiden Spektrographen wurde die Synchrotronstrahlung bis zu einer kürzesten Wellenlänge von 75 \AA ausgenutzt. Das Abschneiden der hochenergetischen Komponente liefert bis zu einer Wellenlänge von etwa 150 \AA ein von höheren Ordnungen freies Spektrum. Oberhalb von 170 \AA bis etwa 270 \AA , der Grenze des betrachteten Spektralbereiches konnte der Beitrag der 2. Ordnung durch Verwendung von Al-Filtern (Al $L_{II,III}$ 170 \AA) gut unterdrückt werden. Zwischen 150 \AA und 170 \AA konnte der Anteil höherer Ordnungen aus dem Beitrag in den Nachbargebieten abgeschätzt und bei der Ermittlung der Absorptionskoeffizienten berücksichtigt werden.

Über den gesamten Spektralbereich wurde die Güte der Meßergebnisse durch den Beitrag von Streulicht an der gemessenen Intensität beeinflusst. Dieser am Gitter diffus gestreute Anteil wirkt sich insbesondere in der Umgebung der direkten Reflexion des Gitters, also bei kurzen Wellenlängen aus. Er beträgt bei 100 \AA etwa 5 % und nimmt zu größeren Wellenlängen ab. Weiterhin kann durch Inhomogenitäten der Schichtdicke und durch Löcher in den Aufdampfschichten das Meßsignal verfälscht werden. Durch die Untersuchung der Schichtdickenabhängigkeit der Absorption können diese Fehlerquellen kontrolliert werden (HKSS 68b). Daher

wurden die Messungen bei allen untersuchten Materialien an bis zu 10 Aufdampfschichten mit Dicken zwischen 50 \AA und 4500 \AA durchgeführt. Für die Berechnung der Absolutwerte der Absorptionskoeffizienten wurden die Messungen bevorzugt, bei denen das Verhältnis von transmittierter zu einfallender Intensität $I/I_0 = 0,1 \dots 0,5$ betrug.

3.2 Elektronik, Aufzeichnung und Auswertung der Daten

Die bei den Festkörperuntersuchungen benutzte Elektronik ist in Abbildung 4 schematisch dargestellt. Das Anodensignal des offenen Photomultipliers (Bendix M306) wird von einem phasenempfindlichen Verstärker verstärkt. Um Intensitätsschwankungen der Synchrotronstrahlung, die im wesentlichen auf Schwankungen der Zahl der im Synchrotron beschleunigten Elektronen zurückzuführen sind, auszugleichen, wurde das Multipliersignal in einem Rechenverstärker durch ein der Gesamtintensität proportionales Referenzsignal dividiert. Als Signal diente der Photostrom eines CuBe-Blechtes, das von einem Teil der Synchrotronstrahlung getroffen wird. Bei Änderungen des Elektronenstroms im Synchrotron um 100 % konnten mit dieser Referenz etwa 90 % der Intensitätsänderungen der Synchrotronstrahlung kompensiert werden.

Eine mit einer Frequenz von 25 Hz rotierende Scheibe unterdrückte jeden zweiten Puls der Strahlung. Die Verstärker wurden mit der gleichen Frequenz getriggert, so daß Meßfehler durch den Einfluß von Netzbrummspannungen vermieden wurden. Das auf diese Weise normierte Meßsignal wurde in den Y-Eingang eines XY-Schreibers gegeben. Der X-Eingang war mit dem Abgriff eines Potentiometers verbunden, das mit der Bewegung des Austrittsspaltens gekoppelt war. Die abgegriffene Spannung ist der am Spektrographen eingestellten Wellenlänge proportional. Die analog aufgezeichneten Daten wurden auf einer Digitalisierungseinrichtung (Haropen)

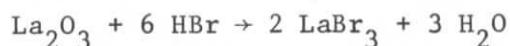
digitalisiert und in den Kernspeicher einer Rechenmaschine (PDP 8/e) eingelesen. Von dort konnten die Rohdaten über eine direkte Verbindung zu einer Großrechenanlage (IBM 360/75) weiter verarbeitet werden. Die endgültigen Daten wurden auf einem rechnergesteuerten XY-Schreiber aufgezeichnet.

Die Aufzeichnung der Spektren bei den Messungen am Ba-Dampf erfolgte auf Photoplaten vom Typ Kodak SWR. Die Auswertung wurde mit Hilfe eines Doppelstrahl-Mikrodensitometers (Joyce) vorgenommen.

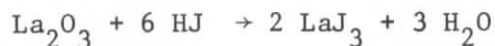
3.3 Probenpräparation, Eigenschaften und Herstellung der Materialien

3.3.1 Aufdampfschichten

Die Herstellung der Aufdampfschichten wird weitgehend durch die chemischen Eigenschaften der Materialien bestimmt. Die Substanzen wurden, außer LaBr_3 und LaJ_3 , von den Firmen Merck, Riedel-de Haën und Schuchardt geliefert. Eine Übersicht über die Lieferformen und chemischen Zusammensetzungen der Materialien gibt Tabelle 3. Ausgangsmaterial für die Herstellung von LaBr_3 und LaJ_3 bildete Lanthan-III-oxid, das in 47 %iger Bromwasserstoffsäure bzw. 57 %iger Jodwasserstoffsäure nach der Reaktionsgleichung

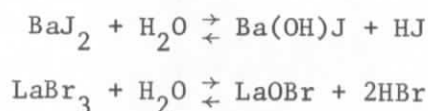


bzw.



gelöst wurde (Br 60). Aus den wässrigen Lösungen kristallisieren die Lanthanhalogenide beim Eindampfen in der kristallwasserhaltigen Form $\text{LaBr}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{LaJ}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ aus. Die Metalle Ba und La sowie die nicht kristallwasserhaltigen Fluoride konnten unmittelbar in Wolfram- und Tantalschiffchen eingeschmolzen werden. Die kristallwasserhaltigen Halogenide müssen zunächst entwässert werden.

Bei den Substanzen MgCl_2 , MgBr_2 , CaBr_2 , SrCl_2 , SrBr_2 , BaCl_2 , BaBr_2 und LaCl_3 führt vorsichtiges Erhitzen im Vakuum zum vollständigen Abspalten des Wassers (BM 62, HW 64). Die übrigen Substanzen reagieren im allgemeinen mit dem eigenen Kristallwasser gemäß



Um das Gleichgewicht dieser Reaktionen nach links zu verschieben, müssen die Substanzen in einer Halogenwasserstoffatmosphäre entwässert werden. Daher wurden die Verbindungen gemeinsam mit den entsprechenden Ammoniumhalogeniden erhitzt, z.B.



Die so gewonnenen wasserfreien Substanzen konnten in W- und Ta-Schiffchen eingeschmolzen werden.

Auf Grund der leichten Oxidierbarkeit der Metalle Ba und La sowie der starken Hygroskopizität der Chloride, Bromide und Jodide wurden sämtliche Substanzen unmittelbar vor den Messungen in situ verdampft. Als Substrate fanden Kohlenstofffolien mit Dicken zwischen 500 Å und 1500 Å (Yissum) sowie 500 Å und 1000 Å dicke Aluminiumfolien Verwendung. Bei den bei Zimmertemperatur durchgeführten Untersuchungen an aufgedampften Ba-Schichten wurde eine Veränderung des Transmissionsspektrums im Bereich der Feinstruktur einige Stunden nach dem Aufdampfen beobachtet. Da ein wesentlicher Teil dieser Änderungen auf die Reaktion mit dem im Restgas befindlichen Wasser und Kohlendioxid zurückzuführen ist (Rö 62), wurden in diesem Falle die Substratfolien in einer mit flüssigem Stickstoff gefüllten Kühlfalle untergebracht, die in Strahlrichtung mit 20 cm langen gekühlten Rohren versehen war, so daß der Raumwinkel, aus dem die Folie mit H_2O und CO_2 bedampft werden konnte, auf etwa 1 % eingeschränkt war. Die Substanz wurde durch ein weiteres Rohr auf die gekühlte Unterlage aufgedampft. Eine zeitliche Ver-

änderung des Spektrums wurde bei diesen Messungen nicht beobachtet. Ebenso wurden die Untersuchungen an den Mg-Halogeniden im Bereich der Exzitonenstruktur bei 77 K durchgeführt. Der Druck im Vakuumsystem stieg im allgemeinen während des Aufdampfprozesses auf $5 \cdot 10^{-6}$ bis 10^{-5} Torr. Während der Messungen betrug der Druck 10^{-6} bis $5 \cdot 10^{-7}$ Torr.

Die Dicken der aufgedampften Schichten wurden mit Hilfe eines geeichten Schwingquarzes bestimmt. Die Eichung erfolgte durch Silberbedampfung von Glasträgern, die sich am Ort der später eingebauten Substratfolien befanden. Die Dicken der Silberschichten konnten interferometrisch mit einer absoluten Genauigkeit von $\pm 40 \text{ \AA}$ ausgemessen werden. Diese Art der Schichtdickenbestimmung setzt voraus, daß für alle Materialien die in Tabelle 3 angegebenen makroskopischen Dichten gleich den Dichten der Substanzen in den Aufdampfschichten sind. Weiterhin muß angenommen werden, daß der Haftkoeffizient, d.h. die Wahrscheinlichkeit, mit der ein auf eine Unterlage treffendes Atom oder Molekül haften bleibt, für Trägerfolie und Quarz gleich ist. Der Fehler der absoluten Absorptionskoeffizienten beträgt $\pm 20 \%$.

3.3.2 Dampf

Zur Herstellung einer stabilen Dampfsäule für die Messung der Absorption an Ba-Dampf wurde ein Absorptionsofen verwendet, dessen Eigenschaften an anderer Stelle ausführlich beschrieben worden sind (Wo 72). Das mit einer Widerstandsheizung beheizbare Vakuumrohr war mit einer V2A-Folie ausgekleidet, in dem sich das Ba befand. Durch Kohlenstofffenster einer Dicke von 250 \AA war die Apparatur vom übrigen Hochvakuumssystem getrennt. Als Puffergase wurden He, Ar und Kr verwendet. Argon ist wegen seiner über den gesamten betrachteten Spektralbereich strukturlosen Eigenabsorption besonders für die Bestimmung des relativen Verlaufes der Absorption von Ba geeignet. Für die Untersuchungen stand Ba mit einer Reinheit von 99,5 % zur Verfügung. Die Temperatur in der Dampfsäule wurde zwischen $600 \text{ }^\circ\text{C}$ und $940 \text{ }^\circ\text{C}$ variiert.

Das führt nach der Dampfdruckkurve (Abb. 5) zu Drucken zwischen 0,07 Torr und 3 Torr. Hinweise auf Beiträge von molekularem Barium konnten nicht gefunden werden (Ne 63). Da eine genaue Messung der Teilchendichten in der Dampfsäule nicht möglich war, können absolute Wirkungsquerschnitte für die Ba-Absorption nicht angegeben werden.

4. Meßergebnisse und ihre Deutung

In Tabelle 4 sind die Bindungsenergien der Elektronen, deren Anregung im gemessenen Spektralbereich den Verlauf der Absorption bestimmen, für die verschiedenen Elemente der untersuchten Materialien zusammengefaßt. Die Absorptionsspektren sollen in den folgenden Kapiteln getrennt nach den Beiträgen der verschiedenen Unterschalen vorgestellt und diskutiert werden.

4.1 Mg²⁺ 2p Absorption

4.1.1 Meßergebnisse

Der Verlauf der Absorption der Mg-Halogenide im Bereich von 50 eV bis 150 eV ist in den Abbildungen 6 - 8 dargestellt. Die Absorptionskoeffizienten sind in willkürlichen Einheiten angegeben, da die Schichtdicken der untersuchten Aufdampfschichten nicht bestimmt wurden. Die energetischen Lagen der beobachteten Strukturen können aus der Tabelle 5 entnommen werden.

Der Einsatz der Mg²⁺ 2p Absorption ist bei allen Mg-Halogeniden im Bereich von 53 eV bis 54 eV durch das Auftreten von im Vergleich zu den sich zu höheren Energien anschließenden Strukturen scharfen Linien (A_p^+ , B_p^+) gekennzeichnet (Abb. 9). Die Aufspaltung der Maxima A_p^+ und B_p^+ beträgt 0,38 eV im MgBr₂ und 0,41 eV im MgCl₂. In der Reihenfolge MgBr₂, MgCl₂, MgF₂ wird eine Zunahme der Halbwertsbreite dieser Feinstruktur und eine Verschiebung der Maxima zu höheren Energien beobachtet. Im Falle des MgF₂ konnte nur eine Asymmetrie einer Linie, jedoch keine Aufspaltung beobachtet werden. Die Asymmetrie deutet darauf hin, daß es sich in diesem Falle um zwei nicht aufgelöste Linien handelt.

Zu höheren Energien steigt die Absorption und erreicht bei 73 eV im MgF₂ und im MgCl₂ ein Maximum N_p^+ . Dabei erscheinen zwischen 54 eV und 73 eV ausgeprägte Feinstrukturen (E_p^+ , F_p^+ , K_p^+ , M_p^+), die beim MgCl₂ und beim MgBr₂ einen ähnlichen Verlauf zeigen. Oberhalb von 90 eV äußert sich in den Spektren des MgCl₂ und

des MgBr_2 der Einsatz der Mg^{2+} 2s Absorption durch die Maxima A_s^+ und B_s^+ . Im Spektrum des MgF_2 sind diese Maxima nicht zu beobachten. Andererseits erscheinen im MgF_2 etwa 30 eV oberhalb des Einsatzes scharfe Strukturen (O,P,Q), zu denen analoge Partner bei den übrigen Halogeniden nicht gefunden werden konnten. Oberhalb von 73 eV sinkt die Absorption von MgF_2 und MgCl_2 . Im Falle des MgBr_2 setzen bei etwa 70 eV die Übergänge aus dem Br^- 3d Niveau ein, die zu einem weiteren Anstieg der Absorption zu höheren Energien führt. Gegenüber den übrigen Mg-Halogeniden wurde beim MgF_2 ein relativ hoher Anteil einer Untergrundabsorption beobachtet, der im wesentlichen durch die Anregung von Elektronen aus den F^- 2s und 2p Niveaus verursacht wird. Während beim MgCl_2 das Verhältnis der Absorptionskoeffizienten im Maximum N_p^+ zum Minimum vor dem Einsatz der 2p Übergänge etwa 5:1 beträgt, entnimmt man aus dem MgF_2 Spektrum für dieses Verhältnis 1,5:1. Die bei der Mg 2p Absorption im MgF_2 auftretenden Strukturen erscheinen gegenüber vergleichbaren Strukturen im MgCl_2 und im MgBr_2 wesentlich verbreitert. Die Ursache dieses Verhaltens, das auch bei Untersuchungen an anderen Fluoriden beobachtet wurde (CHLS 70), ist unklar. Mögliche Ursachen für die Verbreiterung sind die Wechselwirkung mit dem hohen Untergrund der F^- 2s und 2p Absorption, unterschiedliche Übergangswahrscheinlichkeiten auf Grund der verschiedenen Kristallstrukturen (Tabelle 13) sowie ein geringer kristalliner Ordnungszustand der MgF_2 -Folien. Der letzte Punkt wird gestützt durch die Tatsache, daß die aufgedampften Schichten starken mechanischen Belastungen ausgesetzt waren, die insbesondere bei größeren Schichtdicken zur Zerstörung der Substratfolien führte.

4.1.2 Vergleich mit anderen Messungen

Untersuchungen der optischen Absorption und Reflexion wurden bisher ausschließlich am MgF_2 im Energiebereich von 3 eV bis 48 eV durchgeführt (SCLR 69, TSLNR 73, WMcRA 67). Darüber hinaus sind Elektronenenergieverlustmessungen am MgF_2 bis 80 eV bekannt geworden (GLP 67, Ve 71). Die bei diesen Messungen gefundenen Strukturen

stimmen in ihren Lagen gut mit den in der Absorption gefundenen Maxima überein, jedoch konnten die schwächeren Maxima E_p^+ , G_p^+ , 0 nicht gefunden werden.

4.1.3 Deutung

4.1.3.1 Grobverlauf der Absorption

In Abbildung 11 sind gemeinsam mit den vorliegenden Ergebnissen an $MgCl_2$ der von Haensel et al. gemessene spektrale Verlauf der Absorption von metallischem Mg (HKSKS 70) sowie die von McGuire berechneten Wirkungsquerschnitte (McG 68, McG 70) für das atomare Mg zusammengestellt. In allen Fällen zeigt der grobe Verlauf zunächst einen Anstieg der Absorption, um dann zu höheren Energien allmählich wieder abzufallen. Die Rechnungen wurden durchgeführt in der Zentralfeldnäherung für Übergänge von Elektronen aus dem Mg 2p Niveau in d-symmetrische Kontinuumszustände. Dabei wurde das Potential durch einen Polygonzug angenähert. Der grobe Verlauf der Absorptionskoeffizienten stimmt mit den Rechnungen überein, jedoch werden erwartungsgemäß Einzelheiten auf Grund der vereinfachenden Annahmen des Modells nicht wiedergegeben. Ähnliche Verläufe werden auch für das MgF_2 und das $MgBr_2$ beobachtet, wenn die Beiträge der zusätzlichen Übergänge aus den F^- 2s und 2p Niveaus und dem Br^- 3d Niveau berücksichtigt werden. Der im Vergleich zu den übrigen Halogeniden relativ hohe Beitrag durch das Fluor am Einsatz der Mg^{2+} 2p Absorption ist in Übereinstimmung mit den Rechnungen von McGuire (McG 68). Während der theoretische Wirkungsquerschnitt für das Mg-Atom vor dem Einsatz 0,15 Mb beträgt, wird für Fluor etwa 8 Mb und für Chlor und Brom etwa 1 Mb angegeben. In den Abbildungen 10 und 12 sind gemeinsam mit den experimentellen Ergebnissen die relativen Verläufe der totalen Wirkungsquerschnitte von MgF_2 und $MgBr_2$ dargestellt. Letztere wurden unter der vereinfachenden Annahme gewonnen, daß sich die Wirkungsquerschnitte der Verbindungen als Summe der Wirkungsquerschnitte der Atome darstellen lassen

$$\sigma(MgF_2) = \sigma(Mg) + 2\sigma(F)$$

$$\sigma(MgBr_2) = \sigma(Mg) + 2\sigma(Br)$$

Ebenso wie beim MgCl_2 , bei dem der Beitrag vom Chlor praktisch konstant ist und daher nicht berücksichtigt wurde, wird der grobe Verlauf der Absorption durch diese Rechnungen gut wiedergegeben.

4.1.3.2 Exzitonen am Einsatz

Für die untersuchten Mg-Halogenide liegt bisher nur eine Berechnung der Valenzbänder des MgF_2 vor (JG 72). Sie zeigt ein etwa 6 eV breites Band, das aus den F^- 2p Zuständen gebildet wird. Das Maximum liegt im Zentrum Γ der Brillouin-Zone. Die zu diesen Zuständen gehörenden Wellenfunktionen besitzen p-symmetrischen Charakter. Ähnlich kann man für die übrigen Halogenide ein Valenzband erwarten, das aus den 3p- bzw. 4p-Zuständen der Cl^- und Br^- Ionen gebildet wird. Die energetisch niedrigsten unbesetzten Zustände im Leitungsband entstehen aus den 3s-Zuständen des Mg^{2+} Ions. Nimmt man in Analogie zu den Bandstrukturen der Alkali-halogenide (siehe z.B. RbCl , Abb. 2) an, daß das Minimum des Leitungsbandes bei Γ und daß die zugehörigen Wellenfunktionen s-symmetrischen Charakter besitzen, so sind Übergänge von der Oberkante des Valenzbandes zur Unterkante des Leitungsbandes optisch erlaubt. Eine solche Bandstruktur wurde bereits bei der Deutung der Ergebnisse von Reflexionsmessungen von Stephan et al. vorgeschlagen (SCLR 69). Diese Untersuchungen haben bei 11,7 eV ein scharfes Maximum im Verlauf von ϵ_2 gezeigt, das als Übergang eines Elektrons von der Oberkante des Valenzbandes in einen exzitonischen Zustand, der unterhalb des Leitungsbandminimums gebunden ist, interpretiert wird. Der Einsatz der Interbandübergänge wird mit 12,2 eV angegeben. In gleicher Weise sind Übergänge aus dem flachen Mg^{2+} 2p Niveau an die Leitungsbandunterkante optisch erlaubt. Wir interpretieren daher die beiden Maxima A_p^+ und B_p^+ als Übergänge aus den $2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$ Niveaus in Exzitonenzustände unterhalb des Leitungsbandes. Diesen Übergängen entsprechen im freien Ion die Übergänge $2p^6 \rightarrow 2p^5 3s$ mit den Energien 53,50 eV ($^1S_0 \rightarrow ^1P_1$) und 52,92 eV ($^1S_0 \rightarrow ^3P_1$) (Mo 49). Die Konfiguration $p^5 s$ befindet sich bezüglich der Addition der Drehimpulse nahe an

der reinen LS-Kopplung (CS 70), so daß der überwiegende Anteil der Oszillatorstärke in dem Übergang ${}^1S_0 \rightarrow {}^1P_1$ konzentriert ist. Der Vergleich mit den in den Mg-Halogeniden gefundenen Verhältnissen der Oszillatorstärken der Maxima A_P^+ und B_P^+ führt zu dem Schluß, daß B_P^+ dem Übergang ${}^1S_0 \rightarrow {}^1P_1$ zuzuordnen ist, während A_P^+ einer schwachen Interkombinationslinie ${}^1S_0 \rightarrow {}^1P_1$ entspricht, die bei reiner LS-Kopplung verboten wäre.

Im freien Mg^{2+} Ion beträgt der Spin Bahn Abstand 0,58 eV. Dagegen werden in den Halogeniden kleinere Abstände der Maxima A_P^+ und B_P^+ beobachtet. Dieses kann nach Onodera et al. durch eine im Vergleich zum Ion geringere Austauschwechselwirkung zwischen Elektron und Loch erklärt werden (OT 67). Für Γ -Exzitonen hängen die Austauschenergien Δ zwischen Elektron und Loch und die Spin-Bahnaufspaltung λ des Zustandes im Kristall mit dem Verhältnis der Intensitäten I_B/I_A und dem beobachteten Abstand der Partner ΔE folgendermaßen zusammen

$$\Delta E = \sqrt{\left(\Delta - \frac{\lambda}{3}\right)^2 + \frac{8}{9} \lambda^2}$$

$$\tan 2(\gamma - \phi) = \frac{2\sqrt{2}\lambda}{3\Delta - \lambda}$$

$$\frac{I_B}{I_A} = \frac{1}{\tan^2(\gamma - \theta)}$$

$$\gamma = \arctan\sqrt{2}$$

Zur Berechnung der relativen Oszillatorstärken mußte der Absorptionsverlauf im Exzitonenbereich in zwei Anteile getrennt werden. Hierzu wurden die bei 77 K aufgenommenen Spektren herangezogen. Toyozawa gibt zwei Grenzfälle für den theoretischen Verlauf von Absorptionsbändern von Exzitonen an (To 58). Im Falle einer schwachen Kopplung der Exzitonen an das Kristallgitter, kleiner effektiver Masse des Exzitons und tiefer Temperatur sollte die Absorption eine asymmetrische Lorentz-Verteilung zeigen. Der andere Grenzfall der starken Kopplung, großen effektiven Massen und hohen Temperaturen führt zu einer Gauss-Verteilung. Darüber hinaus kann durch die Wechselwirkung von diskreten mit kontinuierlichen Anregungs-

zuständen im Festkörper eine Asymmetrie in der Form des Absorptionskoeffizienten verursacht werden (TIIOH 67). Auf Grund der großen effektiven Masse des 2p Loches im Mg-Ion sollten die Exzitonenzonenbänder auch bei tiefen Temperaturen zu einer Gauss-Verteilung führen. Daher wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die experimentellen Absorptionskoeffizienten die folgende Funktion angepaßt:

$$\mu(E) = \sum_{i=1,2} \mu_i \cdot \exp\{-(E-E_i)^2/2B_i^2\} + \mu_3 E^k$$

Darin bedeuten E_i Energieschwerpunkt des i-ten Exzitons

B_i Halbwertsbreite des i-ten Exzitons.

Der letzte Term in der Summe diente zur Abtrennung des Untergrundes. Die Ergebnisse der aus der Anpassung erhaltenen Verläufe für die einzelnen Exzitonenzonen sind in Abbildung 9 gemeinsam mit den experimentellen Daten dargestellt. Zusätzlich wurde eine Anpassung mit Hilfe einer asymmetrischen Lorentz-Verteilung versucht, die jedoch zu starken Abweichungen vom experimentellen Verlauf führte. Im Gegensatz zu dem Temperaturverhalten der Mg-Halogenide wurde für den Absorptionsverlauf der Exzitonenzonen am Einsatz der Na^+ 2p Absorption bei Zimmertemperatur eine Gauss-Verteilung, bei 77 K jedoch eine Lorentz-Verteilung gefunden, die auf die Interferenz zwischen den lokalen Anregungszuständen der Exzitonenzonen und den kontinuierlichen Bandübergängen zurückgeführt wird (NIS 71, TIIOH 67).

Die Verzerrung von Absorptionslinien durch die Wechselwirkung mit einem kontinuierlichen Spektrum zu asymmetrischen Linienprofilen ist in atomaren Spektren bereits seit langem bekannt und theoretisch beschrieben (Fa 61, FC 68). Experimentelle Beispiele sind die Antiresonanzlinien der Übergänge $2s^2 \rightarrow 2snp$ ($n \geq 3$) im Neon und $3s^2 \rightarrow 3snp$ ($n \geq 4$) im Argon (CME 67, MEC 69). Gleiche Linienformen wurden auch bei den 2s- und 3s-Übergängen in festem Ne und Ar gefunden (HKKS 70).

Die durch Integration über die Gauss-Verteilungen gewonnenen Verhältnisse der Oszillatorstärken sowie die berechneten Spin-Bahnaufspaltungen und Austauschenergien sind in Tabelle 11 zusammengefaßt. Die Art der Berücksichtigung des Untergrundes kann die Separation der Exzitonlinien und damit die Verhältnisse der Oszillatorstärken nicht unerheblich beeinflussen. Diese Fehler werden insbesondere beim MgF_2 , in dessen Spektrum keine Aufspaltung zu erkennen war, zu beachten sein. Die Entfaltung liefert eine Spin-Bahnaufspaltung des Mg^{2+} 2p Niveaus von $\lambda = 0,3$ eV im MgCl_2 und $\lambda = 0,27$ eV im MgBr_2 . Diese Werte stimmen im Rahmen der zu erwartenden Fehler gut mit der theoretischen Aufspaltung im atomaren Magnesium (0,27 eV in MC 72, 0,32 eV in LCMTN 71) sowie dem gemessenen Abstand der L_{II} und L_{III} Kanten im metallischen Mg (0,27 eV in HKSKS 70) überein. Beim MgF_2 wurde eine Spin-Bahnaufspaltung von 0,4 eV gefunden, so daß sich λ in der Reihenfolge MgBr_2 , MgCl_2 , MgF_2 zu vergrößern scheint. Die Elektronennegativität nimmt nach Pauling vom Brom zum Fluor, d.h. der ionische Charakter der Bindung wächst vom MgBr_2 zum MgF_2 (Pa 73). Mit zunehmender Ionizität nähert sich das Potential in unmittelbarer Umgebung des Magnesiumions dem des freien Mg^{2+} -Ions. Damit sollte der Spin-Bahn-Abstand wachsen, was durch das experimentelle Ergebnis bestätigt wird.

Auffallend an der Mg^{2+} 2p Absorption ist die große Oszillatorstärke des Exziton-Dubletts. Ein ähnliches Verhalten in den ersten Exzitonlinien der Na^+ 2p Absorption (NIS 71, NS 69, HKSS 68a, URCD 68) wird auf die starke Lokalisierung des angeregten Zustandes zurückgeführt. Die daraus resultierende große Überlappung der Elektronen- mit der Loch-Wellenfunktion bewirkt eine Konzentration der Oszillatorstärke in die Exziton. Die Austauschenergie Δ besitzt für alle Mg-Halogenide praktisch die gleiche Größe von 0,4 eV. Dieser große Wert und die Tatsache, daß Δ von der Umgebung nicht beeinflusst wird, stützen die Annahme der Lokalisierung der Exzitonenzustände.

4.1.3.3 Strukturen bei höheren Energien

In den Absorptionsspektren schließen sich zu höheren Energien eine Reihe von schwachen Maxima an (E_p^+ , G_p^+ im MgF_2 , D_p^+ , E_p^+ im $MgCl_2$, C_p^+ , E_p^+ im $MgBr_2$), die als Übergänge aus dem Mg^{2+} 2p Niveau in s-symmetrische Endzustände interpretiert werden können. Als erste Anregungen in d-symmetrische Zustände werden die Maxima I_p^+ in MgF_2 und F_p^+ in $MgCl_2$ und $MgBr_2$ gedeutet. Übergänge in höher liegende d-Zustände führen zu einer erhöhten Absorption um 70 eV im MgF_2 und zu den Maxima K_p^+ und M_p^+ im $MgCl_2$ und $MgBr_2$. Diese Interpretation wird gestützt durch einen Vergleich der Mg-Halogenidspektren mit der Na^+ 2p Absorption in den Na-Halogeniden (Abb. 10 - 12). Die Na-Halogenidspektren wurden so verschoben, daß die Maxima B (Na^+) mit den Maxima B_p^+ (Mg^{2+}) zusammenfallen. Bandberechnungen für die Alkali-halogenide zeigen, daß für D (Na^+) und F (Na^+) erhöhte Dichten d-symmetrischer Zustände im Leitungsband verantwortlich sind (Ku 68a, Ku 68b, KMF 70, LK 71). Übereinstimmend verschiebt sich in Theorie und Experiment in der Reihenfolge NaF, NaCl, NaBr, NaJ das d-Band in Richtung auf das Leitungsbandminimum. Eine andere Interpretation für diese Strukturen, die die Lokalisierung des angeregten Zustandes berücksichtigt, wurde von Åberg et al. vorgeschlagen (ÅD 73). Die Maxima D und F werden auf den angeregten Zustand $2p^5 3d$ des Na^+ Ions zurückgeführt, der im Kristallfeld der Halogenionen aufspaltet. Zwei der Zustände können aus dem Grundzustand durch optisch erlaubte Übergänge angeregt werden (D und F). Da die Stärke des Kristallfeldes von NaF zum NaJ abnimmt, verringert sich, wie das Experiment zeigt, der Abstand der Maxima. Das gleiche Verhalten wird auch bei den entsprechenden Maxima der Mg-Halogenide beobachtet.

Oberhalb von 90 eV werden die Maxima A_s^+ und B_s^+ in den Spektren von $MgCl_2$ und $MgBr_2$ beobachtet, die durch Übergänge aus dem Mg^{2+} 2s Niveau in unbesetzte p-symmetrische Zustände des Leitungsbandes hervorgerufen werden. Die Form dieser Strukturen ähnelt stark zwei Maxima, die bei den optischen Untersuchungen an MgF_2 oberhalb von 28 eV gefunden wurden und die von Stephan et al. als Übergänge

aus dem F^- 2s Niveau in p-symmetrische Endzustände gedeutet werden (SCLR 69). Im Bereich der 2s Anregung des Mg^{2+} ist im MgF_2 jedoch nur ein breites Maximum C_s^+ bei 100,57 eV zu beobachten, das durch die erwähnten Übergänge verursacht werden kann.

Die ausschließlich im MgF_2 zwischen 78 eV und 90 eV auftretenden Strukturen O, P und Q auf Übergänge von Mg^{2+} 2p Elektronen in Bereiche erhöhter Zustandsdichte zurückzuführen, erscheint angesichts der Tatsache, daß diese Endzustände 25 eV oberhalb des Leitungsbandminimums liegen sollten, sehr unwahrscheinlich. Da diese Strukturen nur im MgF_2 gefunden wurden, liegt die Vermutung nahe, daß es sich um Übergänge handelt, die mit dem F^- -Ion verbunden sind. Die Bindungsenergie eines 2s Elektrons im F^- beträgt etwa 29 eV (SCLR 69). Die Energie, die notwendig ist, um gleichzeitig ein Mg^{2+} 2p und ein F^- 2p Elektron anzuregen, beträgt etwa 84 eV. Ordnet man einem solchen Prozeß das Maximum O bei 79,36 eV, so bleibt eine Energiedifferenz von 4 bis 5 eV zu erklären. Eine Möglichkeit wäre, diese Verschiebung auf die Coulomb-Wechselwirkung der beiden Löcher zurückzuführen. Der Abstand der Mg^{2+} - und der F^- -Ionen stimmt mit einem Wert von 2 \AA gut mit der Summe der Ionenradien überein (Wy 65b). Nimmt man der Einfachheit halber punktförmige Ladungsverteilungen an, so ergibt sich eine Coulomb-Energie von 7 eV. Der zu große Wert ist verständlich: Eine realistischere Ladungsverteilung würde zu einer teilweisen gegenseitigen Abschirmung führen und den Wert von 7 eV erniedrigen. Bisher liegen keine Rechnungen für die Übergangswahrscheinlichkeit eines solchen Prozesses vor. Berücksichtigt man jedoch die Ergebnisse der von Hermanson durchgeführten Rechnungen für die gleichzeitige Anregung von zwei Exzitonen in Alkalihalogeniden (He 69), so sollte der beschriebene Prozeß gegenüber der Einfachanregung, im Widerspruch zum experimentellen Befund, eine um Größenordnungen geringere Übergangswahrscheinlichkeit besitzen. Eine genauere Abschätzung der Oszillatorstärke aus dem experimentell ermittelten Verlauf der Absorption ist allerdings wegen der Schwierigkeit, die Untergrundabsorption von den betrachteten Strukturen O, P und Q abzutrennen, nicht möglich.

Eine andere mögliche Erklärung ist die gleichzeitige Anregung eines Mg^{2+} 2p Elektrons mit einem Plasmon. Die Plasmaenergie für MgF_2 beträgt nach Venghaus 24,6 eV (Ve 71), der Abstand der Maxima O, P und Q von B_p^+ , E_p^+ und I_p^+ beträgt 25,11 eV, 25,07 eV und 26,28 eV. Die Strukturen O, P und Q können daher als Wiederholung der Maxima B_p^+ , E_p^+ und I_p^+ im Abstand der Plasmaenergie angesehen werden. Ähnliche Effekte wurden bei der Li^+ 1s Anregung beobachtet. In den Absorptionsspektren der Li-Halogenide treten sich wiederholende Strukturen auf, die von Brown et al. als mit einer Plasmonenanregung verbundene Elektronenübergänge gedeutet werden (BGKL 70). In den übrigen Spektren können diese Doppelanregungen nicht identifiziert werden. Dieses kann durch die Tatsache erklärt werden, daß wegen der im Vergleich zum MgF_2 größeren Volumina der Einheitszellen von MgCl_2 und MgBr_2 (Verhältnis der Volumina $\text{MgF}_2:\text{MgCl}_2:\text{MgBr}_2 = 1:2,01:2,40$ (Wy 65b) die Plasmaenergien vom MgF_2 zum MgBr_2 abnehmen. Damit sollten diese Übergänge in Energiebereichen auftreten, wo die bereits diskutierten Eielektronenübergänge den spektralen Verlauf der Absorption bestimmen.

4.2 Sr^{2+} 3d Absorption

4.2.1 Meßergebnisse

Die Sr^{2+} 3d Absorption wurde an den Halogeniden SrF_2 und SrCl_2 untersucht. Der Einsatz der 3d Übergänge äußert sich oberhalb von 130 eV in einem Bereich bis 160 eV durch schwache Strukturen, die in den Abbildungen 13 und 14 dargestellt sind. Die Halbwertsbreiten der beobachteten Maxima betragen 1,2 bis 1,5 eV. Tabelle 6 gibt die gemessenen Lagen der Strukturen wieder. Im Falle des SrBr_2 und des SrJ_2 wird dieser Bereich durch die starke Anregung von Elektronen aus dem Br^- 3d bzw. J^- 4d Niveau in kontinuierliche Endzustände überdeckt. Strukturen, die auf die Strontiumabsorption zurückzuführen sind, konnten nicht gefunden werden. Änderungen des Absorptionskoeffizienten von $1 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ bis $1,5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$, wie sie im SrF_2 und im SrCl_2 auftreten, hätten im Rahmen der Meßgenauigkeit erkannt werden

müssen. Diese Zustände werden vermutlich durch die Wechselwirkung mit den kontinuierlichen Br^- und J^- Zuständen so stark verbreitert, daß sie durch dieses Experiment nicht nachgewiesen werden konnten.

Läßt man eine Verschiebung der Spektren des SrF_2 und des SrCl_2 um 0,3 eV gegeneinander zu, so stimmen die energetischen Lagen der Maxima A_d^+ , C_d^+ , D_d^+ und E_d^+ der beiden Spektren im Rahmen der Meßgenauigkeit überein. Dagegen ist das Maximum B_d^+ im SrF_2 gegenüber der Lage im SrCl_2 um etwa 1 eV zu höheren Energien verschoben. Der leicht angedeuteten Schulter F_d^+ und dem Maximum G_d^+ im SrF_2 Spektrum konnte kein Partner im SrCl_2 Spektrum zugeordnet werden.

Die relativen Höhen der Strukturen im SrF_2 Spektrum weichen jedoch im Feinstrukturbereich von denen des SrCl_2 Spektrums ab. Während die SrF_2 Absorption einen flachen mittleren Verlauf zeigt, wird im SrCl_2 zunächst ein steiler Anstieg, oberhalb von C_d^+ ein Abfall der Absorption gefunden. Zu höheren Energien steigt die Absorption in beiden Fällen an.

4.2.2 Andere Untersuchungen an Sr Halogeniden

Die Untersuchungen des optischen Verhaltens der Sr Halogenide haben sich bisher auf die Sr 4p und die Valenzbandanregung des SrF_2 bis 40 eV beschränkt (HKK 71, Ru 72, RFFM 71, TM 68). Die Messung der Energieverluste mittelschneller Elektronen (20 keV) wurde von Frandon et al. bis zu Verlustenergien von 150 eV ausgedehnt (FLP 72). Hierbei wurde im Spektrum des SrF_2 eine breite Schulter bei 140 eV beobachtet, die auf die Anregung aus dem Sr^{2+} 3d Niveau zurückgeführt wird. Diese Struktur fällt energetisch in den Bereich der in der Absorption beobachteten ersten Maxima.

4.2.3 Deutung

Die Bindungsenergien der Sr^{2+} 3d Elektronen betragen 133 eV für das $3d_{5/2}$ und 135 eV für das $3d_{3/2}$ Niveau. Strukturen in den Absorptionsspektren der Sr Halogenide sollten sich im Abstand von etwa 2 eV, dem Spin-Bahnabstand, wiederholen. Auf diese Weise lassen sich im Spektrum des SrCl_2 die Maxima A_d^+ mit B_d^+ (gemessener Abstand 1,75 eV) und D_d^+ mit E_d^+ (gemessener Abstand 2,04 eV) zusammenfassen. Die Unterschiede in den gemessenen Abständen lassen sich dadurch erklären, daß sich B_d^+ und E_d^+ auf dem steilen Anstieg bzw. Abfall einer breiten Struktur C_d^+ befinden, was zu einer Verfälschung der direkt aus den Spektren entnommenen Energielagen gegenüber den Schwerpunkten der Absorptionslinien führen kann. Eine Entfaltung der Linien erscheint wenig sinnvoll, da man Informationen weder über die Linienformen noch über den Verlauf des abzutrennenden Untergrundes besitzt. Auf Grund der Breite des Maximums C_d^+ kann der zugehörige Spin-Bahn-Partner nicht beobachtet werden. Die oben beschriebene Ähnlichkeit der Lagen der Maxima in den beiden Sr Halogeniden erlaubt im SrF_2 die Zusammenfassung der Strukturen zu Paaren in ähnlicher Weise, wie sie im SrCl_2 durchgeführt wurde: (A_d^+, B_d^+) , (B_d^+, C_d^+) , (D_d^+, E_d^+) und (G_d^+, H_d^+) . Gegen diese Zusammenfassung spricht die Tatsache, daß das aus den Spin-Bahn-Partnern von A_d^+ und C_d^+ zusammengesetzte Maximum B_d^+ um 0,5 eV bis 0,8 eV von dem erwarteten Wert abweicht.

Die beobachteten Maxima sollten durch Übergänge von Sr^{2+} 3d Elektronen in exzitatorische Anregungszustände oder in Bereiche hoher Zustandsdichte im Leitungsband zu erklären sein. Eine eindeutige Aussage, welcher dieser Beiträge für die Strukturen verantwortlich ist, erscheint schwierig, da Zustandsdichteberechnungen für diese Materialien bisher nicht vorliegen.

Am Einsatz der Sr^{2+} 3d Absorption werden bevorzugt Übergänge in p-symmetrische Endzustände erwartet ("subgiant bands" nach Toyozawa), während Übergänge in f-

symmetrische Endzustände erst zu höheren Energien den spektralen Verlauf der Absorption bestimmen ("giant bands") (To 71).

Strontiumfluorid und Strontiumchlorid kristallisieren beide im CaF_2 -Gitter (Tabelle 13) das sich vom CsCl-Gitter dadurch ableitet, daß jeder zweite Kationengitterplatz unbesetzt bleibt (Wy 65b). Ein Gitter vom CaF_2 -Typ besitzt eine kubische Symmetrie mit der Raumgruppe O_h^5 (Abb. 15). Die Brillouinzone ist die gleiche wie für das kubisch flächenzentrierte NaCl-Gitter (Abb. 16). Daher zeigen auch die Energiebänder dieser Kristalle einen ähnlichen Verlauf wie die Bandstrukturen der entsprechenden Alkalihalogenide (SCLR 69, Ru 72, St 69, SCZ 72). Abbildung 17 zeigt schematisch den Verlauf der Bandstruktur für einen Alkalihalogenid-Kristall mit NaCl-Struktur gemeinsam mit dem Verlauf der Bänder für ein CaF_2 -Gitter. In beiden Fällen zeigen die Leitungsbänder qualitativ den gleichen Verlauf. Auf Grund der gegenüber den Alkalihalogeniden doppelten Anzahl von Anionen in jeder Einheitszelle erhält man bei den Erdalkalihalogeniden die doppelte Anzahl von Valenzbändern, die aus den äußeren p-Niveaus der Halogenionen gebildet werden. Das unterste Leitungsband entsteht aus s- und d-symmetrischen Zuständen der Kationen. Dabei bleibt die reine s- und d-Symmetrie nur an einigen hochsymmetrischen Punkten der Brillouin-Zone erhalten ($s: \Gamma_1$, $d: \Gamma_{25}^5$, Γ_{12} , X_3). Außerhalb dieser Punkte besitzen die Wellenfunktionen Anteile von p-Symmetrie, so daß Übergänge aus dem Sr^{2+} 3d Niveau in diese Bereiche erlaubt sind. Die Wellenfunktionen von X_4 , X_5 , und L_2 besitzen reine p-Symmetrie. Erst zu höheren Energien schließen sich Bänder, die von hochangeregten p-symmetrischen Zuständen des Kations und d-symmetrischen Zuständen der Halogenionen herrühren, an.

Die Halogenide des im Periodensystem dem Sr benachbarten Rubidium kristallisieren in Gittern mit NaCl-Struktur (Wy 65b). Vor diesem Hintergrund erscheint es sinnvoll, die in der 3d Absorption der Sr Halogenide beobachtete Feinstruktur mit Bandberechnungen für die Rubidiumhalogenide (Ku 68b, KMF 70, Ov 73) zu vergleichen. Für RbCl

wurden von Kunz die Energiebänder nach der Methode der orthogonalisierten ebenen Wellen (OPW-Methode) berechnet (Ku 68b). Durch Interpolation zwischen den hochsymmetrischen Punkten konnte Scheifley die Zustandsdichte für RbCl ermitteln, die in Abbildung 18 gemeinsam mit der Bandstruktur dargestellt ist (entnommen Sc 73). Ausgehend vom Punkt Γ_1 , dem Minimum des Valenzbandes, zeigt sich zunächst ein etwa 4 eV breiter Bereich geringer Zustandsdichte. Daran schließen sich im Abstand von 4,5 eV und 6,5 eV von Γ_1 zwei ausgeprägte Zustandsdichtemaxima an, deren Halbwertsbreite etwa 1 eV beträgt. Das erste Maximum rührt von dem flachen Verlauf der Energiefläche im Bereich des Γ_{25} Punktes her. In der Umgebung des Punktes Γ_{12} zeigen die Energiebänder in Richtung auf X_1 und L_3 ebenfalls einen von k nur wenig abhängigen Verlauf, wodurch das zweite Maximum erzeugt wird. Zu höheren Energien wird ein breiter Bereich (~ 3 eV) erhöhter Zustandsdichte erhalten, der durch höher liegende Leitungsbänder erzeugt wird, bei dem jedoch eine Zuordnung zu bestimmten Bereichen in der Brillouin-Zone nicht möglich ist. Es sei daran erinnert, daß Abb. 18 die individuelle Zustandsdichte zeigt, die noch keinen direkten Vergleich mit den experimentellen Daten zuläßt. Unter der Annahme, daß Übergänge aus den $3d_{3/2}$ und dem $3d_{5/2}$ Niveaus in das Leitungsband jeweils zu dem gleichen spektralen Verlauf der Absorption führen, wurde eine kombinierte Zustandsdichte für das Strontiumchlorid ermittelt. Dazu wurden zwei der in Abb. 18 gezeigten Verteilungen um den Spin-Bahnabstand des Strontium 3d Niveaus (2 eV) gegeneinander verschoben und mit dem statistischen Gewicht von 3:2, den relativen Besetzungszahlen des $3d_{5/2}$ und des $3d_{3/2}$ Niveaus, überlagert. Die absolute Lage des ersten Maximums wurde an die Struktur A_d^+ im Absorptionsspektrum angepaßt. Das Ergebnis (Abb. 19) zeigt eine erstaunlich gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Die Lagen von B_d^+ , C_d^+ und D_d^+ werden im Rahmen der Fehlergrenzen des Experimentes genau wiedergegeben. Auch die Form des Zustandsdichtespektrums gleicht, wenn man von einem in der Absorption nicht beobachteten gleichmäßig ansteigenden Untergrund absieht, dem experimentellen Spektralverlauf im $SrCl_2$. Die Berücksichtigung des unterhalb des Einsatzes der Sr^{2+} 3d Absorption beobachteten abfallenden Untergrundes, der durch Anregungen der äußeren

Schalen des Sr^{2+} und des Cl^- verursacht wird, gleicht zumindest teilweise den im theoretischen Spektrum vorhandenen Anstieg aus. Ein weiterer Grund für die Unterschiede im Grobverlauf kann in der Tatsache gesucht werden, daß die Übergangsmatrixelemente als über den betrachteten Energiebereich konstant angenommen werden.

Für das RbF liegen zwar Bandberechnungen von verschiedenen Autoren vor (KMF 70, Ov 73), jedoch sind uns Rechnungen der individuellen Zustandsdichte des Leitungsbandes, die zum Vergleich mit den experimentellen Daten des SrF_2 herangezogen werden können, nicht bekannt. Auffallend am gemessenen SrF_2 Spektrum ist zunächst, daß sich die Feinstruktur über einen Bereich von 14 eV erstreckt, während im SrCl_2 der Abstand von A_d^+ bis E_d^+ nur etwa 9,5 eV beträgt. Dieses kann qualitativ mit den unterschiedlichen Breiten der Leitungsbänder im SrF_2 und im SrCl_2 erklärt werden. In Abbildung 20 ist die von Kunz et al. berechnete Bandstruktur von RbF dargestellt (KMF 70). Zwar ist diese Bandstruktur der des RbCl ähnlich in der relativen Anordnung der hochsymmetrischen Punkte zueinander, jedoch haben im Vergleich zum RbCl diese Punkte größere energetische Abstände voneinander. Diese Verbreiterung kann dadurch erklärt werden, daß in RbF vom F^- herrührende d-symmetrische Zustände im Leitungsband fehlen. Dieses führt nach Overhof zu einer größeren Aufspaltung der Bänder (Ov 73). Typisch sind Vergrößerungen der Abstände von 40 % bis 50 %, was etwa auch der Verbreiterung des beobachteten Feinstrukturbereiches in den Sr-Halogeniden entspricht. Zu einem weitergehenden Vergleich wurde mit Hilfe der im Energiemaßstab um 45 % gedehnten Zustandsdichte nach dem oben angegebenen Verfahren eine kombinierte Zustandsdichte für das SrF_2 ermittelt, die in Abbildung 21 gemeinsam mit dem experimentellen Ergebnis dargestellt ist. Auch hier stimmen die Lagen der Maxima B_d^+ , C_d^+ , D_d^+ und E_d^+ in Theorie und Experiment überein. Jedoch wird der relative Verlauf schlechter als beim RbCl wiedergegeben. Eine Verbesserung in der Übereinstimmung läßt sich erzielen, wenn die Einzelheiten der RbF Bandstruktur berücksichtigt werden. In Richtung von Γ_{25} , zu L_2 , verlaufen

die RbF Bänder flacher als im RbCl. Das sollte zu einer Erhöhung der Maxima A_d^+ und B_d^+ relativ zu den übrigen Maxima führen und damit den flachen mittleren Verlauf der Absorption besser wiedergeben.

Für sämtliche Absorptionsstrukturen der Sr-Halogenide am Einsatz der 3d Übergänge wird in dieser Arbeit die Zustandsdichte der Leitungsbänder verantwortlich gemacht. Anregungen in Exzitonenzustände scheinen in diesem Spektralbereich keine Rolle zu spielen. Im Gegensatz hierzu werden von Scheifley die ersten beiden bei der Anregung des Rb^+ 3d Niveaus im RbCl beobachteten Maxima als spin-bahn-aufgespaltener Exzitonübergang interpretiert, der am Punkt L_1 , dem ersten Punkt oberhalb von Γ_1 , der durch dipolerlaubte Übergänge zu erreichen ist, ankoppelt (Sc 73). Die ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen Zustandsdichte und experimentell ermitteltem Spektrum bei den Sr Halogeniden sollte daher nicht über die Unsicherheit unserer Interpretation hinwegtäuschen. Für eine sicherere Deutung der Spektren ist die Fortführung der Bandstrukturberechnungen für Festkörper mit CaF_2 -Struktur, die mit Rechnungen für die Valenzbänder begonnen worden sind (St 69, SCZ 72), notwendig.

4.3 Ba^{2+} und La^{3+} 4d Absorption

4.3.1 Ba^{2+} 4d Anregung, Meßergebnisse

Die Untersuchungen der Ba^{2+} 4d Anregung wurde an atomarem Barium, Bariummetall sowie den Halogeniden BaF_2 , $BaCl_2$, $BaBr_2$ und BaJ_2 durchgeführt. In allen Fällen läßt sich ein Bereich linienartiger Feinstruktur mit schwacher Absorption zwischen 90 eV und 100 eV von einem breiten Maximum hoher Absorption unterscheiden (Abb. 22 - 33). Die Lagen der beobachteten Strukturen sind in Tabelle 7 zusammengefaßt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit findet man in allen Spektren bei den gleichen Photonenenergien zwei Maxima (A_d^+ bei 90,5 eV, E_d^+ bei 94,3 eV). Der Abstand der Linien beträgt 3,78 eV im Metall, 3,89 eV im BaF_2 , 3,79 eV im $BaCl_2$ und 3,84 eV

im BaBr_2 . Beim Ba-Metall lieferten Messungen bei Zimmertemperatur und bei 77 K den gleichen Verlauf der Absorption. Auffallend an diesen Linien sind die Unterschiede in den relativen Oszillatorstärken. Während das Verhältnis der Flächen der Maxima E_d^+ zu A_d^+ bei den Halogeniden einen Wert von 8:1 ergibt, erhält man aus dem Spektrum des Metalls ein Verhältnis von 2,6:1. Bei dieser Berechnung mußten sowohl der Untergrund als auch im Falle des BaF_2 und des Ba-Metalls die niederenergetische Schulter der Linie E_d^+ , die in den übrigen Halogeniden nicht beobachtet wird, berücksichtigt werden. Für E_d^+ wurde eine symmetrische Verteilung und die Schulter B_d^+ als Beitrag einer einzelnen, ebenfalls symmetrischen Linie angenommen. Die Abtrennung des Untergrundes unterliegt einer gewissen Willkür. In diesem Falle wurde er durch einen mit der Energie linearen Verlauf angenähert. In den Spektren des BaCl_2 und des BaBr_2 deutet sich eine schwache Erhöhung des Absorptionskoeffizienten zwischen A_d^+ und E_d^+ an.

Wesentlich zahlreichere Linien werden in der Absorption von atomarem Barium beobachtet. Zwar erscheinen etwa bei den gleichen Energien wie bei den Halogeniden ebenfalls zwei Maxima (A_d^+ und E_d^+) mit einem Abstand von 3,72 eV, darüber hinaus treten jedoch eine Reihe von Maxima auf, die kein Analogon in den Spektren der festen Substanzen finden. Eine Ausnahme bildet die Struktur L_d^+ bei 96,36 eV, das an der gleichen Stelle, allerdings wesentlich verbreitert, auch im BaF_2 auftritt. Insgesamt konnten im Feinstrukturbereich des atomaren Ba bis 100 eV 13 Absorptionslinien beobachtet werden.

Der Feinstruktur folgt zu höheren Energien in allen Spektren ein steiler Anstieg der Absorption. Im Ba-Metall erreicht der Absorptionskoeffizient bei 107,2 eV ein Maximum. Oberhalb von 107 eV verläuft die Absorption relativ flach, um dann zu höheren Energien steil abzufallen. Die Halbwertsbreite des Maximums beträgt etwa 29 eV. Im Gegensatz zu dem flachen Verlauf der Absorption zwischen 107 eV und 120 eV im Metall wird in diesem Bereich im Spektrum des Ba-Dampfes eine aus-

geprägte Feinstruktur beobachtet, deren mittlerer Verlauf jedoch dem der Absorption des Metalles gleicht. In den Halogeniden spaltet das Maximum in mehrere Strukturen auf. Dabei zeigen die Spektren von BaCl_2 , BaBr_2 und BaJ_2 einen ähnlichen Verlauf. Die beobachteten Maxima T_d^+ , W_d^+ und Z_d^+ erscheinen in diesen Fällen bei den gleichen Energien. Inwieweit die relativen Höhen dieser Maxima übereinstimmen, läßt sich nur schwer bestimmen, da im BaBr_2 und im BaJ_2 der Beitrag der Br^- 3d Absorption bzw. der J^- 4d Absorption eine Abtrennung des Untergrundes erschwert. So ist Maximum W_d^+ bei 113 eV im Spektrum des BaJ_2 nur noch als schwache Schulter zu erkennen, da die Jod 4d Absorption in diesem Bereich einen steilen Abfall zeigt (CNS 73). Einen von den übrigen Ba-Halogeniden abweichenden Verlauf zeigt in diesem Spektralgebiet das BaF_2 . Die Strukturen lassen sich zwar auch hier in drei Gruppen von Maxima zusammenfassen (R_d^+ und S_d^+ , T und U, \bar{Z}_d^+), jedoch ist die gesamte Aufspaltung (Abstand $R_d^+ \bar{Z}_d^+$ 16,3 eV) größer als bei den anderen Substanzen (Abstand $T_d^+ Z_d^+$ 11 eV).

4.3.2 Andere Untersuchungen an Ba und Ba-Halogeniden

Absorptionsmessungen an dampfförmigem Ba (Lü 72, GC 60, KS 70, Sc 72) sowie Absorptions- und Reflexionsmessungen an festem Ba (FFW 66, Mü 65, Mü 67, ES 70) sind bisher bis zu Photonenenergien von 11 eV durchgeführt worden. Die elektronischen Eigenschaften der Ba-Halogenide wurden bisher ausschließlich an BaF_2 untersucht. Reflexionsmessungen liegen bis zu Energien von 45 eV vor (MT 68a, MT 68b, HKK 71, RFFM 71, Ru 72).

Die ersten Untersuchungen der Ba^{2+} 4d Anregung erfolgte von Frandon et al. durch Elektronenenergieverlustmessungen (FLP 72). Dabei wurden im BaF_2 zwischen 98 eV und 125 eV zwei Gruppen von Maxima beobachtet, die in Abbildung 34 gemeinsam mit unseren Ergebnissen dargestellt sind. Eine Feinstruktur am Einsatz der Übergänge aus dem Ba^{2+} 4d Niveau, wie sie im Absorptionsspektrum beobachtet wird, konnte nicht gefunden werden. Die Lagen der Energieverluststrukturen weichen von den

Strukturen in der Absorption um bis zu 1,6 eV zu niedrigeren Energien ab, so daß eine eindeutige Zuordnung nicht möglich ist.

4.3.3 La³⁺ 4d Anregung, Meßergebnisse

Die Absorptionsspektren von metallischem Lanthan und von den Lanthanhalogeniden im Bereich der La 4d Absorption sind in den Abbildungen 35 - 42 dargestellt. Auffallend ist in den Spektren der sehr ähnliche Verlauf des Absorptionskoeffizienten für La, LaCl₃, LaBr₃ und LaJ₃ (Für die Beiträge der Br⁻ 3d bzw. der J⁻ 4d Absorption gilt entsprechend das bei der Ba²⁺ 4d Anregung gesagte.) Am Einsatz der Anregung von 4d Elektronen sind wie in den Spektren von Ba-Metall und der Ba-Halogenide zwei schwache Absorptionlinien zu erkennen (A_d⁺ bei 97,3 eV, B_d⁺ bei 101,7 eV) deren relative Oszillatorstärke etwa 1:7 und deren Abstand 4,37 eV beträgt. Die hochenergetische Linie erscheint im LaF₃ und im LaCl₂ deutlich asymmetrisch. Oberhalb der Feinstruktur steigt die Absorption steil an und erreicht bei 118 eV ein Maximum E_d⁺. Die Halbwertsbreite des Maximums beträgt etwa 12 eV. Auf der hochenergetischen Flanke H_d⁺ dieses Maximums erscheint bei 131 eV eine Schulter. Zusätzliche Struktur wurde im Spektrum des LaF₃ beobachtet. In der oberhalb von 102 eV zunächst flacher als in den übrigen Halogeniden verlaufenden Absorption treten zwei zusätzliche Strukturen C_d⁺ und D_d⁺ auf. Das Maximum E_d⁺ besitzt nur eine Halbwertsbreite von etwa 7 eV. Auf der hochenergetischen Seite werden zwei weitere Schultern bei 106,3 eV (F_d⁺) und 107,7 eV (G_d⁺) beobachtet. Die Schulter H_d⁺ tritt deutlicher hervor. Die energetischen Lagen aller beobachteten Strukturen sind in Tabelle 8 zusammengefaßt.

4.3.4 Andere Untersuchungen an La und La-Halogeniden

Optische Untersuchungen an Lanthanhalogeniden sind bisher nur am LaF₃ bis zu Energien von 35 eV durchgeführt worden (SNR 72, LO 73). Die ersten Untersuchungen des Absorptionsverhaltens von La im Bereich der Übergänge aus dem La 4d Niveau wurden von Zimkina et al. (ZFGZ 67) und Fomichev et al. (FZGZ 67) an dünnen Auf-

dampfschichten durchgeführt. Die Messungen wurden später von Suzuki et al. (SNISS 72) wiederholt. Zur Anregung wurde das Bremskontinuum von Röntgenröhren benutzt. Absolutwerte für die Absorptionskoeffizienten wurden nicht angegeben. Während der grobe Verlauf der Spektren in allen Fällen gut übereinstimmt, wird in den beiden letzten Arbeiten im Bereich der Feinstruktur ein weiteres Maximum bei 103,7 eV gefunden (Abbildung 43). In den am DESY und den von Fomichev et al. durchgeführten Untersuchungen wurden für die Maxima A_d^+ bei 97,3 eV und B_d^+ bei 101,7 eV vergleichbare Halbwertsbreiten von 0,8 eV gefunden. Dagegen erscheint in den von Suzuki et al. angegebenen Spektren das Maximum A_d^+ mit einer Halbwertsbreite von etwa 2 eV.

Bei der Untersuchung der Röntgenemission nach der Anregung durch Elektronenbeschuß werden von Fomichev et al. im Emissionsspektrum ebenfalls zwei mit der Absorption vergleichbare Strukturen bei 97,3 eV und 101,7 eV gefunden (FGZ 73). Die Halbwertsbreite dieser Linien beträgt ebenso wie die der Absorptionslinien 0,8 eV, das relative Verhältnis der Oszillatorstärken 1:2. Der Unterschied zum in der Absorption gefundenen Verhältnis von 1:7 wird durch Selbstabsorptionseffekte erklärt: Durch die Wahl von verschiedenen Beschleunigungsspannungen für die anregenden Elektronen konnte das Verhältnis stark geändert werden. Im allgemeinen werden in der Emission weicher Röntgenstrahlung Übergänge von Niveaus unterhalb der Fermigrenze in das bei der Anregung erzeugte Loch beobachtet, während die Absorption auf Übergängen aus inneren Niveaus in unbesetzte Zustände oberhalb der Fermigrenze beruht. Damit sollten Emissions- und Absorptionsspektren unterschiedliche Verläufe zeigen. Der gleichartige Spektralverlauf von Emission und Absorption beim La zeigt, daß in diesem Fall das angeregte Elektron wieder direkt mit dem Loch rekombiniert. Dieses wiederum spricht für eine überraschend lange Lebensdauer eines Loches in der 4d Schale. Im Bereich des in der Absorption beobachteten einfachen Maximums E_d^+ wird in der Emission eine komplizierte Struktur gefunden, die sich nach Fomichev et al.

auf Grund von Selbstabsorption der in der Probe emittierten Strahlung stark mit der Elektronenenergie ändert.

Der Einfluß der Ionisation der 4d Schale auf die Energieverteilung inelastisch reflektierter Elektronen wurde von Tsveiman et al. an La sowie einer Reihe von Seltenen Erdmetallen untersucht (TZKRTK 72). Die Primärenergie der Elektronen betrug 900 eV. Beim La wird bei 116 eV ein Maximum im Energieverlustspektrum beobachtet, das auf die Ionisation der 4d Schale zurückgeführt wird: Darüber hinaus werden auch hier wie in den Absorptionsspektren auf der niederenergetischen Seite des Maximums drei schwache Strukturen gefunden. Angaben über die energetischen Lagen liegen jedoch nicht vor. Diese Untersuchungen wurden in einem Vakuum von 10^{-6} Torr durchgeführt. Dieser Druck erscheint im Hinblick auf die angewandte Methode sehr hoch, wenn man die typischen mittleren freien Weglängen von 10 \AA bis 20 \AA für Elektronen in diesem Energiebereich berücksichtigt. Obwohl die untersuchten Proben bis unmittelbar unter den Schmelzpunkt erhitzt wurden, ist es nach Angaben der Autoren nicht gelungen, oxidfreie Oberflächen herzustellen. Daher kann nicht zweifelsfrei die gesamte beobachtete Struktur auf elektronische Übergänge in reinem Lanthan zurückgeführt werden. Insbesondere kann für das bei 103,7 eV von Fomichev et al. und Suzuki et al. in der Absorption beobachtete Maximum, das bei den vorliegenden Untersuchungen nicht gefunden wurde, vermutet werden, daß es nur in der Absorption von teilweise oxidierten Proben auftritt.

4.3.5 Deutung der Ba^{2+} und La^{3+} 4d Anregung

Die auffallende Übereinstimmung im Verlauf der Feinstruktur in den Spektren des Ba- und La-Metall und der Halogenide führt zu der Annahme, daß in allen Fällen Ausgangs- und Endzustände durch gleiche Elektronenkonfigurationen und Matrixelemente beschrieben werden können. Im folgenden soll zunächst eine Deutung für die Lanthan-Spektren wiedergegeben werden, die dann insbesondere für den Feinstrukturbereich der Ba^{2+} Absorption übernommen und erweitert wird.

Systematische Untersuchungen der Absorption durch 4d Elektronen in Seltenen Erdmetallen (ZFGZ 67, FZGZ 67, HRS 70, SNISS 72) haben im Bereich des Einsatzes eine ausgeprägte Feinstruktur gezeigt, die beginnend beim Cer mit wachsender Atomzahl weniger Linien zeigt und beim Lu vollständig verschwindet. Diese Strukturen werden auf Übergänge von Elektronen aus dem 4d Niveau in unbesetzte 4f Zustände zurückgeführt. Messungen von Haensel et al. an den Oxiden einiger Seltener Erden (HRS 70) ergaben den Spektren der Metalle sehr ähnliche Verläufe, d.h. die Spektren werden nur wenig von der Art der Matrix beeinflusst, in der die absorbierenden Atome untergebracht sind. Dieses deutet bereits auf eine starke Lokalisierung sowohl des Ausgangs- als auch des Endzustandes hin. Von Herman et al. durchgeführte Rechnungen für die Grundzustände freier Atome (HS 63) haben gezeigt, daß beim Übergang vom Barium zum Lanthan die 4f Wellenfunktion innerhalb der positiven Barriere des effektiven Potentials gebunden wird und stark mit der 4d Wellenfunktion überlappt. Die theoretischen Untersuchungen der räumlichen Verteilungen der Wellenfunktionen und der Potentialverläufe wurden später von Griffith et al. auf einige angeregte Zustände einer Reihe von Atomen ausgedehnt (GAC 69). Die Ergebnisse dieser Rechnungen für Ba und La sind in den Abbildungen 44a und 44b dargestellt. Figur 44a zeigt das effektive Potential $V_{\text{eff}}^{4f}(r)$ gemeinsam mit dem Radialteil der Wellenfunktionen $P_{4f}(r)$ für die Elektronenkonfigurationen (Xe)6s4f des Ba und (Xe)6s5d4f des La. Man erkennt im Potentialverlauf eine deutliche Abnahme der Höhe der positiven Barriere von 4,5 eV beim Ba auf 1 eV beim La. Gleichzeitig findet man das Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des 4f Elektrons beim La innerhalb, beim Ba außerhalb der Barriere. Verschieden hiervon ist das Verhalten der 5f Wellenfunktion, die in Figur 44b gemeinsam mit dem zugehörigen effektiven Potential für die Konfigurationen (Xe)6s5f des Ba und (Xe)6s5d4f des La abgebildet ist. Hier sind die Barrieren für beide Fälle vergleichbar hoch, die 5f Wellenfunktionen sind beide im Minimum des Potentials außerhalb der Potentialbarriere gebunden. Die Wellenfunktion des 4d Ausgangszustandes befindet sich sowohl für Ba als auch für La innerhalb der Potentialbarriere (HS 63).

Man erwartet daher, daß der überwiegende Teil der Oszillatorstärke bei der Absorption durch 4d Elektronen im La in dem Übergang $4d \rightarrow 4f$ konzentriert sein sollte (DSFSC 71, St 72, Su 72, DS 72). Übergänge der Art $4d \rightarrow \epsilon f$ (ϵ ist der Energieeigenwert) in das Kontinuum werden durch das Auftreten einer gebundenen 4f Schale weitgehend unterdrückt (To 71). Dieses äußert sich in einer extrem starken Änderung der theoretischen Wirkungsquerschnitte für die Anregung von 4d Elektronen in das Kontinuum im Bereich der Elemente Xe, Cs, Ba und La. Während von Combet Farnoux für Xe und Cs maximale Wirkungsquerschnitte von 140 bzw. 906 Mb berechnet werden, ergeben sich für Ba und La Werte von 3,5 Mb und 1,7 Mb (CF 67, CF 71). Die gesamte Oszillatorstärke einer Unterschale, hier der 4d Schale, ist für alle Substanzen nach der Thomas-Reiche-Kuhn-Summenregel (St 63) der Anzahl der Elektronen in dieser Schale proportional. Der Anteil der Gesamtoszillatorstärke, der von einem Übergang in eine gebundene Schale, hier die 4f Schale, übernommen wird, ist, wie Starace gezeigt hat (St 72), der Zahl der unbesetzten Niveaus dieser Schale proportional. Caesium besitzt noch keine gebundenen 4f Zustände, d.h. hier sollten $4d \rightarrow 4f$ Übergänge keinen wesentlichen Beitrag zur Oszillatorstärke liefern. Übergänge in f-symmetrische Kontinuumszustände bestimmen den spektralen Verlauf der Absorption über große Bereiche. Dagegen stehen beim La 14 4d Niveaus zur Verfügung, in die 4d Elektronen angeregt werden können. Übergänge in die 4f Schale übernehmen den überwiegenden Anteil der Oszillatorstärke der 4d Anregung. Dieses Verhalten zeigt, daß sich vom Cs zum La nur die relativen Anteile der Oszillatorstärken von diskreter und kontinuierlicher Anregung drastisch ändern, nicht jedoch die Gesamtoszillatorstärke.

Der Grundzustand der Atome der Seltenen Erden kann durch die Elektronenkonfiguration $4d^{10}4f^n 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ beschrieben werden. Nur die äußeren 5d und 6s Elektronen nehmen an der Bindung teil. In Verbindungen wie im Metall liegen die Seltenen Erden in dreifach ionisierter Form vor (Za 61, TD 72). Mit der Konfiguration $4d^{10}4f^n 5s^2 5p^6$ besitzen die Ionen, abgesehen von der teilweise gefüllten 4f Schale die Konfiguration

des Xenon. Lanthan als letztes Element vor den Seltenen Erden besitzt noch kein 4f Elektron, so daß der Ionengrundzustand durch den Term 1S_0 zu beschreiben ist. Optisch erlaubte Übergänge der Art $4d^{10} \rightarrow 4d^9 4f^1$ spalten auf in die Terme 3D_1 , 3P_1 und 1P_1 . (Die im allgemeinen nur bei reiner LS-Kopplung sinnvolle Nomenklatur wird hier aufrecht erhalten, da die Terme 3D_1 und 3P_1 zu 97 % durch diese Kopplung bestimmt werden (Ha 72b). Abgesehen von der Schulter bei 134 eV läßt sich, gestützt durch die noch zu diskutierenden Ergebnisse theoretischer Rechnungen, jedem in der Absorption beobachteten Maximum ein Term zuordnen: 3P_1 bei 97,29 eV, 3D_1 bei 101,66 eV und 1P_1 bei 117,8 eV. Für die Größe der Aufspaltung, bei den Seltenen Erden sind die Terme über Bereiche bis zu 25 eV verteilt, ist die Stärke der Überlappung der 4d mit der 4f Wellenfunktion verantwortlich. Für die Konfiguration $4d^9 4f$ des La-Ions sind ausführliche Rechnungen zur Bestimmung der Energieeigenwerte und der Verteilungen der Wellenfunktionen durchgeführt worden (DSFSC 71, Su 72, DS 72, Ha 72b, GKKSSJ 72, St 72). Da die 4f Wellenfunktion im La innerhalb, die nf ($n \geq 5$) Wellenfunktion außerhalb der Barriere gebunden ist, wurde die Konfiguration $4d 4f$ als vollständig getrennt von den Konfigurationen $4d^9 nf$ ($n \geq 5$) betrachtet. Übergänge in p-symmetrische Endzustände wurden vernachlässigt. Diese Anregungen tragen nur wenig zum totalen Wirkungsquerschnitt bei. Ein maximaler Wert von 0,5 Mb wurde für diese Anregung von Dehmer et al. berechnet (DS 72). Die Ergebnisse der Rechnungen für das Lanthanion sind in Tabelle 14 mit den experimentell gefundenen Energiewerten der Maxima zusammengefaßt. Alle Rechnungen wurden in Einelektronen-näherungen durchgeführt. Die Vernachlässigung eines Teiles der Elektron-Elektron-Wechselwirkung führt zu den zu großen Abständen der Terme 3P_1 , 3D_1 und 1P_1 untereinander. Bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment wurde durch Rechnungen erzielt, die diese Wechselwirkungen berücksichtigen. Dabei wurden die folgenden verschiedenen Verfahren angewendet:

1. Die für die Berechnung der Energieeigenwerte notwendigen Slater-Integrale

wurden, um die Rechnungen an das Experiment anzupassen, um 25 bis 30 % reduziert

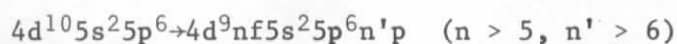
("scaling"), eine Maßnahme, die die vernachlässigten Wechselwirkungen in sehr pauschaler Weise berücksichtigt (Su 72, DS 72). Die so erhaltenen energetischen Lagen zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Die gerechneten relativen Oszillatorstärken sind vergleichbar groß mit den experimentell ermittelten (Tabelle 14). Es erscheint allerdings unklar, ob die Unterschiede die Grenzen der Genauigkeit des theoretischen Modells zeigen, oder ob sie durch die Art der Entfaltung der experimentellen Ergebnisse verursacht wird.

2. Die in gewöhnlichen Hartree-Fock Rechnungen (OHF = Ordinary Hartree-Fock) zu großen Aufspaltungen der Konfiguration $4d^9 4f$ im Lanthan konnten von Hansen durch Hartree-Fock-Rechnungen, bei denen das Potential und die Wellenfunktionen für die Terme 3D_1 , 3P_1 und 1P_1 getrennt berechnet wurden (LSD = LS-Dependent Hartree-Fock), teilweise beseitigt werden (Ha 72b). Untersuchungen der Konfiguration $p^5 d$ der zu Ar und Kr isoelektronischen Serie haben Potentiale geliefert, die stark von den Drehimpulsen der betrachteten Terme 1P und 3P abhängen, d.h. daß Relaxationseffekte einen entscheidenden Einfluß auf die Vorhersage der energetischen Lage von Termen einer Konfiguration haben (Ha 72a). Auch für die Konfiguration $d^9 f$ des La^{3+} liefert die Relaxation einen großen Beitrag zu den Energieeigenwerten. Der Abstand des Terms 3P_1 vom Term 1P_1 wird von 33,08 eV auf 25,97 eV reduziert (Tabelle 14)
3. Rechnungen in der RPA-Näherung für Edelgase haben gegenüber Ein-Elektronennäherungen zu einer besseren Übereinstimmung von Energielagen und Linienprofilen mit experimentellen Daten geführt (ACC 71, AKCC 72, We 71, We 72, We 73a). Diese Untersuchungen wurden kürzlich von Starace auf La^{3+} (St 73) und von Wendin auf Ba (We 73b, We 73c, We 73d) ausgedehnt. Für das La^{3+} wird auch in dieser Näherung eine Verbesserung in der Angabe der Termabstände erreicht ($^3P-^1P$: 22,8 eV). Während in allen Rechnungen relative Aufspaltungen erhalten wurden, haben die Untersuchungen an La^{3+} absolute Energien für die Anregung der drei Terme ergeben, die alle um bis zu 3,4 eV über den experimentellen Ergebnissen liegen.

Der Erfolg der Rechnungen zeigt, daß beide explizit betrachteten Prozesse, die Relaxation und die Konfigurationswechselwirkung, einen nicht unbedeutenden Einfluß auf die theoretische Vorhersage von Termenergien haben. Die gleichzeitige Berücksichtigung beider Prozesse könnte zeigen, ob so die verbleibenden Unterschiede zwischen Theorie und Experiment geklärt werden können.

Ergebnisse von theoretischen Untersuchungen des Linienprofils des 1P_1 Terms im La^{3+} von Dehmer et al. (DS 72) und Wendin (We 73b) sind gemeinsam mit dem Absorptionsspektrum in Abbildung 45 dargestellt. Während die mit Hilfe der Ein-Elektronen-Näherung gewonnene Verteilung mit 20 eV eine gegenüber dem Experiment um 8 eV zu große Halbwertsbreite zeigt (DS 72), stimmt der Verlauf der zweiten Verteilung (We 73b) gut mit dem Experiment überein.

Nicht erklärt wird von den bisherigen Rechnungen die bei 134 eV beobachtete Schulter. Eine mögliche Erklärung ist die simultane Anregung eines 4d und eines 5p Elektrons. Die Bindungsenergie eines 4d Elektrons beträgt 113 eV (We 73e, LCMTN 71). Die Energiedifferenz von 21 eV entspricht etwa der Bindungsenergie eines 5p Elektrons (LCMTM 71), so daß die Struktur auf die Anregung



zurückgeführt werden kann. Durch den Übergang $4d^{10} \rightarrow 4d^9 4f$ wird die Elektronendichteverteilung und damit das Potential nur wenig geändert, da sowohl die 4d als auch die 4f Elektronen in gleichen räumlichen Bereichen ähnliche Aufenthaltswahrscheinlichkeiten besitzen. Eine Doppelanregung der Art



ist daher weniger wahrscheinlich.

Die Ähnlichkeit der Absorptionsspektren von LaCl_3 , LaBr_3 und LaJ_3 mit dem Spektrum des La-Metalles unterstützt die bisherige Interpretation der 4d Anregung. Die

Abweichungen im LaF_3 Spektrum bedürfen einer weitergehenden Deutung, die die Umgebung des Lanthanions mit berücksichtigt.

Zunächst jedoch sollen einige Aspekte der Deutung der Barium 4d Anregung diskutiert werden. Barium liegt in Verbindungen in zweifach ionisierter Form vor. Nur die äußeren 6s Elektronen nehmen an der Bindung teil, d.h. die Elektronenkonfigurationen von Ba^{2+} und La^{3+} sind gleich. Auf Grund der weitgehenden Unabhängigkeit des Spektralverlaufes der Absorption am Einsatz der Ba 4d Anregung von der untersuchten Verbindung, muß die Feinstruktur in gleicher Weise gedeutet werden wie bei der La^{3+} 4d Anregung. Die Maxima A_d^+ und E_d^+ werden den Termen $^3P_1 (A_d^+)$ und $^3D_1 (E_d^+)$ zugeordnet. Diese Deutung scheint zunächst im Widerspruch zu dem radialen Verlauf der von Griffith et al. für die Konfiguration Ba 6s4f berechneten Wellenfunktionen zu sein (GAC 69) (Abb. 44). Die Erzeugung eines Loches in der 4d Schale führt jedoch zu einer Erhöhung der effektiven Kernladungszahl, so daß das Potential für die Konfiguration Ba 4d⁹4f dem des Grundzustandes von La ähnelt. Daraus folgt, daß man eine innerhalb der Potentialbarriere gebundene 4f Wellenfunktion zu erwarten hat, die mit der 4d Wellenfunktion stark überlappt und von der Umgebung durch die weiter außen liegenden 5s und 5p Schalen abgeschirmt ist. Damit kann die Deutung der La-Spektren für die Beschreibung der Ba-Spektren im Feinstrukturbereich übernommen werden.

Bisher wurden ausschließlich Spektren betrachtet, die durch Anregung von in Festkörpern eingebauten Ionen erzeugt werden. Eine weitere Klärung der Stärke der Lokalisierung der angeregten Zustände liefert der Vergleich der Festkörperabsorption mit der Absorption des atomaren Ba. Der Grundzustand des Bariumatoms ist ebenso wie der Grundzustand des Ba^{2+} -Ions ein 1S_0 Term. Auch hier sind nur Anregungen in die Terme 3P_1 , 3D_1 und 1P_1 möglich, d.h. stark lokalisierte angeregte Zustände führen daher zu der gleichen Zahl von Absorptionslinien im Atom wie im Ion. Auch im Atom wurden die zwei Maxima A_d^+ und E_d^+ bei 90,59 eV und 94,31 eV gefunden, die

demzufolge als die Terme 3P_1 und 3D_1 der Konfiguration $4d^94f$ gedeutet werden. Die darüber hinaus beobachtete Feinstruktur wird als Rydbergserie von Übergängen in p-symmetrische Endzustände gedeutet: $4d^{10} \rightarrow 4d^9np$ ($n \geq 6$). Die theoretische Spin-Bahnaufspaltung des Ba $4d$ Niveaus beträgt $2,6$ eV (BB 67). Dieser Wert ist nahezu identisch mit dem Abstand des Maximums L_d^+ von B_d^+ ($2,543$ eV). Diese beiden Maxima werden als die Spin-Bahn-Partner des Übergangs $4d^{10} \rightarrow 4d^9p({}^1P_1)$ interpretiert. Übergänge in höher angeregte p-symmetrische Endzustände ($4d^{10} \rightarrow 4d^9np, n \geq 7$) haben eine wesentlich geringere Oszillatorstärke als die Übergänge in die $4d^96p$ Konfiguration und sollten daher nur einen kleinen Beitrag zu den beobachteten Strukturen liefern. Wendin findet für die Übergänge in die Konfigurationen $4d^96p$ und $4d^97p$ ein Verhältnis der Oszillatorstärken f von $f(4d \rightarrow 6p)/f(4d \rightarrow 7p) \cong 7$ (We 73e). Eine Ordnung der höher angeregten Zustände kann jedoch erst durch Rechnungen geklärt werden. Da diese Übergänge von der Umgebung des Ba-Atoms stark beeinflusst werden, muß für die Wellenfunktionen der angeregten d^9p Zustände eine wesentlich größere räumliche Ausdehnung als für die d^9f Zustände angenommen werden. Ein Rest von allerdings bereits stark unterdrückten $d \rightarrow p$ Anregungen wird im Ba-Metall und im BaF_2 beobachtet (B_d^+, L_d^+, O_d^+).

Theoretische Untersuchungen der Absorption von $4d$ Elektronen im Ba haben sich bisher ausschließlich mit der Lage und dem Verlauf des für den Hauptteil der Absorption verantwortlichen Terms $4d^94f {}^1P_1$ beschäftigt (We 73c, We 73d). Die in der RPA durchgeführten Rechnungen zeigen eine starke Resonanz bei 118 eV. Diese Energie erscheint im Vergleich zum Experiment, wo der Schwerpunkt des Absorptionsmaximums bei 114 eV gefunden wird, zu groß. Nach Wendin wird durch die Art der Rechnungen die Relaxation des Atoms zum Teil vernachlässigt (We 73e). Die Berücksichtigung dieses Effektes in den Rechnungen sollte zeigen, wieweit die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu verbessern ist. Die Linienform der 1P_1 Resonanz im atomaren Ba weicht stark von der theoretisch vorhergesagten Linienform ab (Abb. 46). Diese Tatsache ist nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, daß ausschließlich der Beitrag der Einzelanregung $4d^{10} \rightarrow 4d^94f$ berechnet wurde.

Die Strukturen T_d^+ bis Z_d^+ in dem Spektrum des atomaren Ba werden als Doppelanregungen der Art, wie sie für das Lanthan angenommen wurden ($4d^{10}5s^25p^6 \rightarrow 4d^9nf5s^25p^5n'p$, $n \geq 5$, $n' \geq 6$), gedeutet. Dafür sprechen in diesem Fall die Schärfe der Strukturen und der energetische Abstand von der Einzelanregung $4d^{10} \rightarrow 4d^9nf$. Die Energien für die jeweiligen Einelektronenübergänge betragen etwa 98 eV ($4d \rightarrow 5f$), 24,5 eV ($5p \rightarrow \epsilon=0$) und 4 eV ($6p \rightarrow \epsilon=0$), so daß diese Doppelanregungen im Bereich um 118 eV erwartet werden (We 73e). Ähnlich werden einige Strukturen im Spektrum der 4d Anregung von Xe und Cs-Dampf interpretiert. Dort findet man im Bereich von 78 eV bis 85 eV bzw. 93 eV bis 100 eV scharfe Strukturen. Diese Energien entsprechen auch dort etwa der Summe der Energien der Einzelanregungen von 4d und 5p Elektronen, so daß die Strukturen als Doppelanregungen gedeutet werden (CM 65, Pe 72). Diese Doppelanregungen werden offenbar im Ba-Metall stark gedämpft und liefern den relativ flachen Verlauf der Absorption zwischen 108 eV und 120 eV.

In den Spektren der Ba-Halogenide sowie im LaF_3 werden im Bereich des Maximums des 1p Terms zwischen 107 eV und 118 eV zusätzliche teilweise scharfe Strukturen beobachtet, die nicht auf Doppelanregungen zurückgeführt werden können. Durch den Einfluß des Ligandenfeldes, das von den die Ba^{2+} Ionen umgebenden Halogen-Ionen gebildet wird, spaltet ein Term einer bestimmten Konfiguration auf (SS 73, AD 73). In den Ba-Halogeniden beträgt der Abstand der Strukturen T_d^+ bis Z_d^+ 11 eV (BaJ_2) bis 18 eV (BaF_2). Die Größe der Aufspaltung hängt von der Stärke des Ligandenfeldes ab. Eine Aufspaltung von etwa 12,5 eV wurde in der Schwefel 2p Absorption von SF_6 beobachtet (ZF 66, BKHNS 72), die von Dehmer durch den Einfluß des oktaedrischen Feldes der F^- Ionen erklärt werden kann (De 72).

BaF_2 besitzt eine CaF_2 -Struktur (Tabelle 13). Jedes Ba^{2+} Ion ist im Zentrum eines Würfels, der an den Ecken mit Halogen-Ionen besetzt ist, angeordnet. Andererseits kristallisieren $BaBr_2$ und BaJ_2 in der wesentlich komplizierteren $PbCl_2$ -Struktur. $BaCl_2$ kann nach Wyckoff in beiden Strukturen kristallisieren (Wy 65b). Auf Grund

der Ähnlichkeit der Spektren von BaCl_2 , BaBr_2 und BaJ_2 muß angenommen werden, daß die Aufdampfschichten auch von BaCl_2 in der PbCl_2 -Struktur kristallisiert sind. Bei einer genaueren Betrachtung muß allerdings die Stärke des Ligandenfeldes mit berücksichtigt werden.

Der Einfluß des Ligandenfeldes wirkt sich im Experiment nur auf den ^1P Term aus, die Feinstruktur bleibt weitgehend unbeeinflusst. Dieses Verhalten ist erklärlich, wenn man die von Hansen berechneten La^{3+} Wellenfunktionen der Terme ^3P und ^1P betrachtet (Ha 72b). Während der mittlere Radius der 4f Wellenfunktion für den Term ^3P $0,5 \text{ \AA}$ beträgt, wird für den Term ^1P ein Radius von $1,1 \text{ \AA}$ berechnet. Auf Grund der größeren räumlichen Ausdehnung, d.h. der weniger starken Abschirmung durch äußere Elektronen, kann der Term ^1P leichter durch die Umgebung beeinflusst werden.

4.4 Br^- 3d und J^- 4d Absorption

4.4.1 Br^- 3d Anregung, Meßergebnisse

Die Br^- 3d Absorption wurde an MgBr_2 , CaBr_2 , SrBr_2 , BaBr_2 und LaBr_3 untersucht. Eine Übersicht über die Meßergebnisse geben die Abbildungen 8, 25, 38 sowie 47 bis 52. Oberhalb des Einsatzes der Übergänge von Elektronen aus dem Br^- 3d Niveau wird in den Spektren der Bromide eine sich über 10 eV erstreckende Feinstruktur beobachtet, die zu höheren Energien in einen allmählichen nicht strukturierten Anstieg übergeht. Bei etwa 140 eV wird ein flaches Maximum erreicht. Der mittlere Verlauf der Feinstruktur ist in allen Bromid-Spektren sehr ähnlich. Sie beginnt mit einem steilen Anstieg der Absorption, der im SrBr_2 und im BaBr_2 einen glatten Verlauf zeigt. Dagegen werden beim CaBr_2 und LaBr_3 zusätzliche Strukturen (A_d^- , B_d^-) beobachtet. Auch oberhalb des Maximums C_d^- zeigen SrBr_2 und BaBr_2 ein relativ glattes Spektrum, während sich im CaBr_2 und im LaBr_3 3 bzw. 4 weitere Maxima unterscheiden lassen. Die Spinaufspaltung des Ausgangsniveaus beträgt 1,1 eV (BB 67). Mit diesem Wert lassen

sich nur im CaBr_2 und LaBr_3 Paare zu Spin-Bahn-Partnern zusammenfassen:
 (\bar{A}_d, \bar{B}_d) , (\bar{C}_d, \bar{D}_d) , (\bar{E}_d, \bar{F}_d) im CaBr_2 und (\bar{A}_d, \bar{B}_d) , (\bar{E}_d, \bar{F}_d) im LaBr_3 . Der zu große Abstand von (\bar{E}_d, \bar{F}_d) im LaF_3 kann dadurch erklärt werden, daß sich \bar{F}_d als relativ breite Struktur auf dem Anstieg von \bar{G}_d befindet und daher eine genauere Bestimmung der Lage nicht zuläßt. Der Partner \bar{C}_d muß auf dem steilen Abfall des Spektrums zu höheren Energien gesucht werden.

4.4.2 J^- 4d Anregung, Meßergebnisse

Ein ähnliches Verhalten wie bei den Bromiden wurde auch in der Absorption am Einsatz der Übergänge aus dem J^- 4d Niveau bei CaJ_2 , SrJ_2 , BaJ_2 und LaJ_3 festgestellt, deren Spektren in den Abbildungen 26, 39 sowie 53 bis 58 dargestellt sind. Die Lagen der beobachteten Strukturen sind in Tabelle 10 zusammengefaßt. Zwischen 50 eV und 60 eV werden im CaJ_2 , BaJ_2 und CaJ_3 mehrere Maxima beobachtet, die sich teilweise zu Paaren mit einem Abstand von 1,8 eV, der Spin-Bahnaufspaltung des J^- 4d Ausgangsniveaus, ordnen lassen (Abb. 55 - 58). Beim CaJ_2 konnte keine zu der Schulter \bar{B}_d passende Struktur gefunden werden. Es wird jedoch vermutet, daß diese auf dem steilen Abfall oberhalb des Maximums \bar{D}_d zu suchen ist. Im Gegensatz zu den übrigen Jodiden wird im SrBr_2 nur ein einziges strukturloses Maximum bei 54,9 eV beobachtet. Oberhalb von 60 eV schließt sich ein etwa 40 eV breites Maximum der Absorption an. Im Falle des BaJ_2 und des LaJ_3 überlagert sich ab 90 eV bzw. 97 eV die bereits in dem Abschnitt 4.3 besprochene Ba bzw. La 4d Absorption.

4.4.3 Deutung der Br^- 3d und J^- 4d Anregung

Die Ionen Br^- und J^- besitzen abgeschlossene Edelgasschalen, so daß der Grobverlauf ihrer Spektren denen der benachbarten Edelgase Krypton und Xenon ähneln sollte. Die Untersuchungen an gasförmigen und festen Edelgasen haben für Krypton oberhalb des Einsatzes der 3d Absorption einen langsamen Anstieg der Absorption gezeigt, der bei etwa 200 eV in ein flaches Maximum übergeht und zu höheren Energien wieder

langsam abfällt (Sc 70, HKSK 69). Im Xenon erfolgt der Anstieg oberhalb des 4d Einsatzes wesentlich steiler, das Maximum der Absorption wird bereits 35 eV oberhalb der Schwelle beobachtet. Dieses Verhalten zeigen in gleicher Weise die Wirkungsquerschnitte von Br^- und J^- in den Halogeniden. Der unterschiedliche Verlauf konnte qualitativ durch atomare Rechnungen erklärt werden (McG 68, FC 68, We 71, We 72, We 73a). Xe zeigt für f-symmetrische Endzustände eine positive Potentialbarriere. Der Unterschied zum Lanthan besteht allerdings darin, daß

- a) die Endzustände Eigenzustände des kontinuierlichen Spektrums sind und
- b) sich die f-Wellenfunktion für $\epsilon=0$ außerhalb der Potentialbarriere befindet.

Beim Lanthan und beim Barium wird der Hauptbeitrag zur Oszillatorstärke von dem Übergang in den diskreten Endzustand ($4d \rightarrow 4f$) übernommen, während bei der J^- Absorption die Übergänge in das Kontinuum den Hauptbeitrag liefern. Für Kr wie für Br^- zeigt das Potential in dem Bereich, wo die Anregung $4d \rightarrow \epsilon f$ stattfindet, einen kontinuierlichen Abfall. Dieses führt, wie in Kapitel 2.1 besprochen, zu dem relativ langsamen Anstieg der Absorption. Die Feinstruktur am Einsatz der 3d bzw. 4d Absorption wird durch Übergänge in unbesetzte Zustände des Leitungsbandes verursacht. Bandberechnungen für diese Materialien liegen bisher nicht vor. Auf Grund der komplizierten Kristallstrukturen der Bromide und Jodide erscheint auch ein einfacher Vergleich mit bereits existierenden Bandberechnungen anderer Materialien nicht sinnvoll.

5. Anregungen für weiterführende Untersuchungen

Unabhängig von der theoretischen oder experimentellen Realisierbarkeit sollen einige Anregungen für Untersuchungen gegeben werden, die zu einem weiteren Verständnis der elektronischen Struktur der untersuchten Materialien führen können.

1. Untersuchungen mit Hilfe der Elektroneninterferenz sollten Hinweise auf den kristallinen Zustand der Aufdampfschichten liefern. Insbesondere kann so geklärt werden, ob der relativ strukturlose Verlauf der Absorption im MgF_2 und im SrJ_2 auf einen amorphen Charakter der Folien zurückzuführen ist.
2. Die Anregung der 3d Schale (Bindungsenergie Ba $3d_{5/2}$ 780,7 eV, Ba $3d_{3/2}$ 796,1 eV (BB 67)) im Ba sollte, der Interpretation der 4d Absorption folgend, eine größere Ähnlichkeit mit einem La 3d Spektrum zeigen. Es wird erwartet, daß auf Grund der gegenüber der 4d Schale stärker lokalisierten 3d Schale die Kristallfeldaufspaltung der hoch angeregten 1P Zustände abnimmt.
3. Die Untersuchung der Endenergie der angeregten Elektronen im Zusammenhang mit Absorptionsmessungen sollte Aufschlüsse über mögliche Doppelanregungen im atomaren und metallischen Ba liefern.
4. Rechnungen für die Konfiguration $4d^9 4f$ des Ba sollten eine innerhalb der Potentialbarriere gebundene 4f Wellenfunktion zeigen. Die räumliche Verteilung macht eine Abschätzung des Einflusses des Kristallfeldes auf den spektralen Verlauf der Absorption möglich.

6. Zusammenfassung

Das Absorptionsverhalten von Mg-, Ca-, Sr-, Ba- und La-Halogeniden, metallischem Ba und La und atomarem Ba wurde im Photonenenergiebereich von 50 eV bis 160 eV mit Hilfe der Synchrotronstrahlung des Deutschen Elektronen-Synchrotrons untersucht. Außer für das atomare Ba und die Mg-Halogenide werden absolute Absorptionskoeffizienten angegeben. Die Spektralzerlegung des Lichtes erfolgte mit zwei Spektrographen in Rowlandmontierung, die beide bei streifendem Einfall des Lichtes auf das Gitter arbeiteten. Das Auflösungsvermögen betrug bei allen Festkörperuntersuchungen 0,1 bis 0,4 Å, bei den Messungen an Ba-Dampf 0,1 Å. Im ersten Fall erfolgte die Registrierung der Strahlung photoelektrisch, im letzten Fall photographisch. Die Untersuchungen an festen Substanzen wurden an dünnen Schichten mit Dicken zwischen 50 Å und 4500 Å durchgeführt, die in situ auf Kohlenstoff- und Aluminiumfolien aufgedampft wurden. Die Schichtdicken konnten mit Hilfe eines geeichten Schwingquarzes gemessen werden. Für die Messungen an atomarem Ba stand ein beheizbarer Absorptionsofen zur Verfügung, in dem eine stabile Säule von dampfförmigem Ba erzeugt werden konnte. Der Druck in der Säule wurde zwischen 0,07 Torr und 3 Torr variiert. Eine Messung der Teilchendichten in der Dampfsäule war nicht möglich.

Der grobe Verlauf der Absorption im MgCl_2 zwischen 50 eV und 150 eV stimmt mit Rechnungen für Übergänge von Elektronen aus dem Mg 2p Niveau in d-symmetrische Endzustände im freien Atom überein. Im MgF_2 und im MgBr_2 wird der beobachtete Verlauf gut durch eine additive Überlagerung der gerechneten atomaren Wirkungsquerschnitte von Mg, F und Br wiedergegeben.

Der Einsatz der Anregung von Elektronen aus dem Mg^{2+} 2p Niveau äußert sich im Bereich von 53 eV bis 54 eV in zwei, beim MgF_2 nicht aufgelöste Absorptionslinien. Diese Maxima werden als Übergänge in Exzitonenzustände gedeutet, die unterhalb der s-symmetrischen Unterkante des Leitungsbandes gebunden sind. Der

gegenüber den entsprechenden Übergängen im freien Mg^{2+} Ion beobachtete kleinere Abstand der Linien in den Halogeniden kann durch eine im Vergleich zum Ion geringere Austauschwechselwirkung erklärt werden. Der große Wert der Austauschenergie von 0,4 eV, der aus den experimentellen Daten berechnet wurde, und die hohen Oszillatorstärken stützen die Annahme einer Lokalisierung der Exzitonenzustände am Ort der Anregung.

Bei höheren Energien werden Strukturen beobachtet, die durch Übergänge aus dem Mg^{2+} 2p Niveau in s- und d-symmetrische Endzustände des Leitungsbandes gedeutet werden. Diese Interpretation wird durch einen Vergleich mit den entsprechenden Übergängen in den Na-Halogeniden bestätigt. Für Strukturen, die zwischen 78 eV und 90 eV im Spektrum des MgF_2 auftreten, wird vermutet, daß sie auf der gleichzeitigen Anregung eines Mg^{2+} 2p und eines F^- 2p Elektrons oder auf einem Übergang eines Mg^{2+} 2p Elektrons beruhen, bei dem gleichzeitig ein Plasmon erzeugt wird.

Am Einsatz der Sr^{2+} 3d Absorption werden im SrF_2 und im SrCl_2 schwache Absorptionsstrukturen gefunden, die als Übergänge in p-symmetrische Endzustände des Leitungsbandes gedeutet werden. Auf Grund der starken Br^- 3d und J^- 4d Absorption konnten diese Übergänge im SrBr_2 und SrJ_2 nicht beobachtet werden. Für SrF_2 und SrCl_2 wird aus einer von Scheifley berechneten Zustandsdichte für RbCl eine kombinierte Zustandsdichte ermittelt. Bei beiden Substanzen wird eine ausgezeichnete Übereinstimmung in den Lagen der Maxima in Theorie und Experiment gefunden. Der relative Verlauf der Absorption wird bei SrCl_2 gut wiedergegeben. Dagegen weicht der Verlauf im SrF_2 von der Zustandsdichte ab. Die genauere Berücksichtigung der Einzelheiten der RbF Bandstruktur führt zu einer besseren Übereinstimmung des gemessenen Absorptionsverlaufes mit der gerechneten Zustandsdichte für SrF_2 .

Oberhalb des Einsatzes der Anregungen aus dem Ba^{2+} und dem La^{3+} 4d Niveau werden in allen Substanzen zwei 0,8 eV breite schwache Absorptionslinien beobachtet, denen

sich zu höheren Energien ein 15 eV bis 25 eV breites Maximum hoher Absorption anschließt. Aus dem spektralen Verlauf der Absorption kann geschlossen werden, daß die 4f Wellenfunktion für die Konfiguration $4d^9 4f$ im Ba wie im La innerhalb der äußeren 5s und 5p Schalen lokalisiert ist. Die starke Abschirmung des angeregten Zustandes durch die äußeren Elektronen führt zu einem Spektralverlauf, der weitgehend unabhängig vom Aggregatzustand und der chemischen Verbindung ist. Die drei genannten Strukturen werden als die Terme 3P_1 , 3D_1 und 1P_1 der Endkonfiguration des Überganges $4d^{10} \rightarrow 4d^9 4f$ gedeutet. Die experimentellen Ergebnisse werden mit theoretischen Rechnungen für das La^{3+} Ion und das Ba-Atom verglichen. Es wird eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment in den energetischen Lagen und den relativen Oszillatorstärken gefunden.

Zusätzliche Linien werden im Bereich der Feinstruktur im atomaren und metallischen Ba und im BaF_2 beobachtet, die auf die Übergänge $4d^{10} \rightarrow 4d^9 np$ ($n \geq 6$) zurückgeführt werden. Durch die stärkere räumliche Ausdehnung sind diese Strukturen in $BaCl_2$, $BaBr_2$ und BaJ_2 stark unterdrückt.

Ein Bereich ausgeprägter Feinstruktur zwischen 107 eV und 120 eV sowie eine Schulter bei 133 eV in den La^{3+} Spektren wird als Doppelanregung der Art



gedeutet. Zusätzliche Strukturen werden im Bereich zwischen 107 eV und 118 eV in den Ba-Halogeniden beobachtet. Es wird angenommen, daß der Übergang $4d^{10} \rightarrow 4d^9 4f$ (1P_1) im Kristallfeld der Halogenionen aufspaltet.

Am Einsatz der Absorption aus dem Br^- 3d Niveau und dem J^- 4d Niveau wird eine Feinstruktur beobachtet, deren Maxima sich teilweise zu Spin-Bahn-Partnern zusammenfassen lassen. Der grobe Verlauf der Absorption kann durch Vergleich mit Rechnungen für freie Atome für Übergänge in f-symmetrische Kontinuumszustände erklärt werden.

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1971 und 1973 am Deutschen Elektronen-Synchrotron in Hamburg durchgeführt.

Durch zahlreiche Diskussionen und Anregungen haben zum Gelingen der Arbeit beigetragen Dr. J.L. Dehmer, Argonne (Illinois, USA), Prof. Dr. R. Haensel, Hamburg, Prof. Dr. U. Rößler, Regensburg, Prof. Dr. T. Sagawa, Sendai (Japan), Dr. M. Skibowski, München, Dr. B. Sonntag, Hamburg, Dr. G. Wendin, Göteborg (Schweden).

Die Untersuchungen an atomarem Barium wurden gemeinsam mit Herrn Dipl.-Phys. K. Radler durchgeführt.

Bei der Herstellung der Proben war die Mitarbeit von Herrn H. Zeiger eine große Hilfe.

Das Schreiben der Arbeit wurde freundlicherweise von Frau E. Thumann übernommen.

Allen möchte ich für ihre Mitarbeit, ihr Interesse und ihre Hilfe herzlich danken.

Literaturverzeichnis

- ACC 71 M.Ya. Amusia, N.A. Cherepkov und L.V. Chernysheva, Sov.Phys. -JETP 33, 90 (1971)
- AD 73 T. Åberg und J.L. Dehmer, J.Phys. C 6, 1450 (1973)
- AKCC 72 M. Ya. Amusia, M.P. Kazachkov, N.A. Cherepkov und L.V. Chernysheva Phys. Letters 39A, 93 (1972)
- BB 67 J.A. Baerden und A.F. Burr, Rev.Mod.Phys. 39, 125 (1967)
- BGKL 70 F.C. Brown, C. Gähwiller, A.B. Kunz und N.O. Lipari, Phys.Rev. Letters 25, 927 (1970)
- BKHNS 72 D. Blechschmidt, E.E. Koch, R. Haensel, U. Nielsen und T. Sagawa, Chem.Phys. Letters 14, 33 (1972)
- BM 62 J. Berkowitz und J.R. Marquart, J.Chem.Phys. 37, 1853 (1962)
- Br 60 G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie (Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1960)
- Br 73 F.C. Brown, Ultraviolet Spectroscopy of Solids with the Use of Synchrotron Radiation (wird veröffentlicht in Solid State Physics, ed. by H. Ehrenreich, F. Seitz und D. Turnbull)
- Ca 64 J. Callaway, Energy Band Theory (Academic Press, New York und London, 1964)
- CF 67 F. Combet Farnoux, Compt.Rend. 246 B , 1728 (1967)
- CF 71 F. Combet Farnoux, J. Physique C4-7 (1971)
- CHLS 70 M. Cardona, R. Haensel, D.W. Lynch und B. Sonntag, Phys.Rev. B 2, 1117 (1970)
- CM 64 K. Codling und R.P. Madden, Phys.Rev. Letters 12, 106 (1964)
- CM 65 K. Codling und R.P. Madden, Appl.Opt. 4, 1431 (1965)
- CME 67 K. Codling, R.P. Madden und D.L. Ederer, Phys.Rev. 155, 26 (1967)
- CNS 73 F.J. Comes, U. Nielsen und W.H.E. Schwarz, J.Chem.Phys. 58, 2230 (1973)
- Co 73 K. Codling, Rep.Progr.Phys. 36, 541 (1973)

- CS 70 E.U. Condon und G.H. Shortley, The Theory of Atomic Spectra (Cambridge University Press, Cambridge, 1970)
- De 72 J.L. Dehmer, J.Chem.Phys. 56, 19 (1972)
- DS 72 J.L. Dehmer und A.F. Starace, Phys.Rev. B 5, 1792 (1972)
- DSFSC 71 J.L. Dehmer, A.F. Starace, U. Fano, J. Sugar und J.W. Cooper, Phys.Rev. Letters 26, 1521 (1971)
- ES 70 J.G. Endriz und W.E. Spicer, Phys.Rev. B 2, 1466 (1970)
- Fa 61 U. Fano, Phys.Rev. 124, 1866 (1961)
- FC 68 U. Fano und J.W. Cooper, Rev.Mod.Phys. 40, 441 (1968)
- FFW 66 E.I. Fischer, I. Fujita und G.L. Weissler, J.Opt.Soc.Am. 56, 1560 (1966)
- FGZ 73 V.A. Fomichev, S.A. Gribovskii und T.M. Zimkina, Sov.Phys. - Solid State 15, 138 (1973)
- FLP 72 J. Frandon, B. Lahaye und F. Pradal, phys.stat.sol. (b) 53, 565 (1972)
- FZGZ 67 V.A. Fomichev, T.M. Zimkina, S.A. Gribovskii und I.I. Zhukova, Sov.Phys. - Solid State 9, 1163 (1967)
- GAC 69 D.C. Griffin, K.L. Andrew und R.D. Cowan, Phys.Rev. 177, 62 (1969)
- GC 60 W.R.I. Garton und K. Codling, Proc.Phys.Soc. (London) 75, 87 (1960)
- GH 68 D.L. Greenaway und G. Harbeke, Optical Properties and Band Structure of Semiconductors, (Pergamon Press, 1968)
- GKKSSJ 72 J.J. Glembockis, A.V. Karosiene, A.A. Kiseliiov, A.J. Savukynas, S.D. Sadziuviene und A.P. Jucys, Litev.Fis. Sb (USSR) 12, 235 (1972)
- GLP 67 G. Gout, B. Lahaye und P. Perrier, Compt.Rend. 265 A, 1460 (1967)
- Go 69 R.P. Godwin, in Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 51 (Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1969)
- Ha 72a J.E. Hansen, J.Phys. B 5, 1083 (1972)
- Ha 72b J.E. Hansen, J.Phys. B 5, 1096 (1972)
- He 69 J.C. Hermanson, Phys.Rev. 177, 1234 (1969)
- HK 67 R. Haensel und C. Kunz, Z.Angew.Phys. 23, 276 (1967)
- HKK 71 W. Hayes, A.B. Kunz und E.E. Koch, J.Phys. C 4, L200 (1971)

- HKKS 70 R. Haensel, G. Keitel, C. Kunz und P. Schreiber, Phys.Rev. Letters 25, 208 (1970)
- HKSK 69 R. Haensel, G. Keitel, P. Schreiber und C. Kunz, Phys.Rev. 188, 1375 (1969)
- HKSKS 70 R. Haensel, G. Keitel, B. Sonntag, C. Kunz und P. Schreiber, phys.stat.sol. (a) 2, 85 (1970)
- HKSS 68a R. Haensel, C. Kunz, T. Sasaki und B. Sonntag, Phys.Rev.Letters 20, 1436 (1968)
- HKSS 68b R. Haensel, C. Kunz, T. Sasaki und B. Sonntag, Appl.Opt. 7, 301 (1968)
- HRS 70 R. Haensel, P. Rabe und B. Sonntag, Solid State Commun. 8, 1845 (1970)
- HS 63 F. Herman und S. Skillman, Atomic Structure Calculations (Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.Y. 1963)
- HW 64 A.F. Holleman und E. Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie (Walter de Gruyter & Co., Berlin 1964)
- HW 71 B. Hoenerlage und H. Wiesner, Z. Physik 242, 406 (1971)
- JB 72a C.K. Jörgensen und H. Berthou, Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat.-Fys, Medd. 38, 15 (1972)
- JB 72b C.K. Jörgensen und H. Berthou, Chem.Phys.Letters 13, 186 (1972)
- JG 72 C. Jouanin und C. Gout, J.Phys. C 5, 1945 (1972)
- KMF 70 A.B. Kunz, T. Miyakawa und W.B. Fowler, Mém.Soc.Roy.Sc.Lg., 5^e Série 20, 263 (1970)
- Kn 63 R.S. Knox, Theory of Excitons (Academic Press, New York und London 1963)
- KS 70 M.G. Kozlov und G.P. Startsev, Opt.Spectrosc. 28, 655 (1970)
- Ku 68a A.B. Kunz, Phys.Rev. 175, 1147 (1968)
- Ku 68b A.B. Kunz, phys.stat.sol. 29, 115 (1968)
- LCMTN 71 C.C. Lu, T.A. Carlson, F.B. Malik, T.C. Tucker und C.W. Nestor, Jr., Atomic Data 3, 1 (1971)
- LK 71 N.O. Lipari und A.B. Kunz, Phys.Rev. B 3, 491 (1973)
- Lo 70 W. Lotz, J.Opt.Soc.Am. 60, 206 (1970)

- LO 73 D.W. Lynch und C.G. Olson, Solid State Commun. 12, 661 (1973)
- Lü 72 P. Lütjens, Dissertation, TU München 1972
- Ma 67 R.D. Mattuck, A Guide to Feynman Diagrams in Many-Body Problems (Mc Graw-Hill, New York, 1967)
- MC 72 M.W.D. Mansfield und J.P. Connerade, Phys.Scripta 6, 191 (1972)
- McG 68 E.J. McGuire, Phys.Rev. 175, 20 (1968)
- McG 70 E.J. McGuire, Research Report Sc-RR-70-721 Sandia Laboratories (1970)
- MEC 69 R.P. Madden, D.L. Ederer und K. Codling, Phys.Rev. 177, 136 (1969)
- Mo 49 C.E. Moore, Natl.Bur.Std. (U.S.) Circ.No. 467 (U.S. GPO, Washington, D.C.) Vol. 1 (1949)
- MR 71 J.C. Morrison und K. Rajnak, Phys.Rev. A 4, 536 (1971)
- MT 68a T. Miyata und T. Tomiki, J.Phys.Soc.Japan 24, 954 (1968)
- MT 68b T. Miyata und T. Tomiki, J.Phys.Soc.Japan 24, 1408 (1968)
- Mü 65 W.E. Müller, Phys.Letters 17, 85 (1965)
- Mü 67 W.E. Müller, Phys.Kondens. Materie 6, 243 (1967)
- Ne 63 A.N. Nesmeyanov, Vapor Pressure of the Chemical Elements (Herausg. R. Gary, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, London, New York, 1963)
- NIS 71 S. Nakai, T. Ishii und T. Sagawa, J.Phys.Soc. Japan 30, 428 (1971)
- NS 69 S.Nakai und T. Sagawa, J.Phys.Soc. Japan 26, 1427 (1969)
- NT 71 D.J. Newman und C.D. Taylor, J.Phys. B 4, 241 (1971)
- OT 67 Y. Onodera und Y. Toyozawa, J.Phys.Soc. Japan 22, 833 (1967)
- Ov 73 H. Overhof, wird veröffentlicht
- Pa 73 L. Pauling, Grundlagen der Chemie (Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1973)
- Pe 72 H. Petersen, Diplomarbeit, Universität Hamburg 1972
- RFFM 71 G.W. Rubloff, F. Freeouf, H. Fritzsche und K. Murase, Phys.Rev. Letters 26, 1317 (1971)
- Rö 62 H. Römpp, Chemie Lexikon, Band 1 (Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart, 1962)

- RSSH 72 P. Rabe, B. Sonntag, T. Sagawa und R. Haensel, phys.stat.sol. (b) 50, 559 (1972)
- Ru 72 G.W. Rubloff, Phys.Rev. B 5, 662 (1972)
- Sa 67 J.A.R. Samson, Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy (John Wiley & Sons, Inc., New York, London, Sidney 1967)
- Sc 70 P. Schreiber, Dissertation, Universität Hamburg, 1970)
- Sc 72 H. Schulte, Dissertation, TU München 1972
- Sc 73 W.C. Scheifley, Dissertation, Urbana (Illinois) 1973
- SCLR 69 G. Stephan, Y. Le Calvez, J.R. Lemonier und S. Robin, J.Phys.Chem.Solids 30, 661 (1969)
- SCZ 72 N.V. Starostin, T.E. Chebotareva und V.K. Zakharov, Opt.Spectrosc. 33, 141 (1972)
- SG 67 H.L. Schläfer und G. Gliemann, Einführung in die Ligandenfeldtheorie (Akad. Verlagsgesellschaft, Frankfurt a.M., 1967)
- SH 73 A.J. Signorelli und R.G. Hayes, Phys.Rev. B 8, 81 (1973)
- SL 60 J.C. Slater, Quantum Theory of Atomic Structure (Mc Graw-Hill, New York, 1960)
- SNFNHHJBKLL 67 K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S.E. Karlsson, J. Lindgren und B. Lindberg, ESCA Atomic, Molecular and Solid State Structure by Means of Electron Spectroscopy, Almqvist & Wiksells Boktryckeri AB, Uppsala (1967)
- SNISS 72 S. Suzuki, I. Nagakura, T. Ishii, T. Satoh und T. Sagawa, Phys. Letters 41 A, 95 (1972)
- SNR 72 G. Stephan, M. Nisar und A. Roth, Compt.Rend. B 274, 807 (1972)
- SS 73 C. Satoko und S. Sugano, J.Phys.Soc. Japan 34, 701 (1973)
- St 63 F. Stern, Solid State Phys. 15, 300 (1963)
- St 69 N.V. Starostin, Sov.Phys. - Solid State 11, 1317 (1969)
- St 72 A.F. Starace, Phys.Rev. B 5, 1773 (1972)
- St 73 A.F. Starace, J.Phys. B (wird veröffentlicht)
- STZ 73 B. Sonntag, T. Tuomi und G. Zimmerer, phys.stat.sol. (b) 58, 101 (1973)

- Su 72 J. Sugar, Phys.Rev. B 5, 1785 (1972)
- TD 72 K.N.R. Taylor und M.I. Darby, Physics of Rare Earth Solids (Chapman and Hall Ltd., London 1972)
- TIIOH 67 Y. Toyozawa, M. Inoue, T. Inui, M. Okazaki und E. Hanamura, J.Phys.Soc. Japan 22, 1337 (1967)
- TM 68 T. Tomiki und T. Miyata, J.Phys.Soc. Japan 25, 635 (1968)
- To 58 Y. Toyozawa, Progr. Theor. Phys. (Kyoto) 20, 53 (1958)
- To 71 Y. Toyozawa, III. Int.Conf. on Vac.Ultrav.Rad., Tokyo, 1971
- TSLNR 73 J. Thomas, G. Stephan, J.C. Lemonier, M. Nisar und S. Robin, phys.stat.sol. (b) 56, 163 (1973)
- TZKRTK 72 E. Tsveiman, V.V. Zashkvara, M.I. Korsunskii, V.S. Red'kin, S. Tashibaeva und S.S. Kiseleva, Sov.Phys. - Solid State 14, 1333 (1972)
- URCD 68 F. Uzan, J.-Y. Roncin, V. Chandrasekharan und N. Damany-Astoin, Compt.Rend. B 267, 708 (1968)
- Ve 71 H. Venghaus, Opt.Comm. 2, 447 (1971)
- We 70 R.C. Weast (ed.), Handbook of Chemistry and Physics 51st Edition (The Chemical Rubber Co., Cleveland, 1970)
- We 71 G. Wendin, J.Phys. B 4, 1080 (1971)
- We 72 G. Wendin, J.Phys. B 5, 110 (1972)
- We 73a G. Wendin, J.Phys. B 6, 42 (1973)
- We 73b G. Wendin, Proc.Int.Symp. Synch.Rad. Users, Daresbury (1973)
- We 73c G. Wendin, Phys.Letters A (wird veröffentlicht)
- We 73d G. Wendin, Phys.Letters A (wird veröffentlicht)
- We 73e G. Wendin, private Mitteilung
- Wo 72 H.W. Wolff, Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1972
- WMcRA 67 M.W. Williams, R.A. Mac Rae und E.T. Arakawa, J.Appl.Phys. 38, 1701 (1967)
- Wy 65a B.G. Wybourne, Spectroscopic Properties of Rare Earths (Interscience, New York, London, Sidney, 1965)
- Wy 65b R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures (Interscience, New York, London, Sidney, 1965)

- Za 61 W.H. Zachariasen, in The Metal Plutonium, Herausgeber:
A.S. Coffinberry, W.R. Miner (University of Chicago Press,
Chicago, 1961)
- ZF 66 T.M. Zimkina und V.A. Fomichev, Sov.Phys. - Dokl. 11, 726 (1966)
- ZFGZ 67 T.M. Zimkina, V.A. Fomichev, S.A. Gribovskii und I.I. Zhukova,
Sov. Phys. - Solid State 9, 1128 (1967)

Verzeichnis der Tabellen

1. Daten der Spektrographen
2. Zur Eichung der Spektrographen benutzte Absorptionslinien der Edelgase Kr und Xe sowie Absorptionskanten von Mg und Al (in Å)
(CME 67, MEC 69, HKSXS 70)
3. Substanzen: Lieferfirmen, chem. Zusammensetzung, Dichten
4. Bindungsenergien der Elektronen (in eV):
Zusammenstellung nach verschiedenen Autoren
5. Absorptionsstrukturen der Mg^{2+} 2p Anregung (in eV)
6. Absorptionsstrukturen der Sr^{2+} 3d Anregung (in eV)
7. Absorptionsstrukturen der Ba^{2+} 4d Anregung (in eV)
8. Absorptionsstrukturen der La^{3+} 4d Anregung (in eV)
9. Absorptionsstrukturen der Br^{-} 3d Anregung (in eV)
10. Absorptionsstrukturen der J^{-} 4d Anregung (in eV)
11. Exzitonen der Mg-Halogenide:
Halbwertsbreiten der Linien Γ , relative Oszillatorstärken I_B/I_A ,
Austauschenergien Δ , Spin-Bahnaufspaltung λ
12. Ionenradien (We 70)
13. Kristallstrukturen, Raumgruppen (Wy 65b)
14. La 4d Anregung: Vergleich der Lagen der Strukturen mit anderen
theoretischen und experimentellen Ergebnissen

		1 m Spektrograph	2 m Spektrograph
Gitter	Krümmungsradius	1 m	2,2 m
	Strichzahl/mm	2400	600
	Blazewinkel	4°16'	2°4'
	Einfallswinkel	77°30' und 78°20'	82°30'
	Oberfläche	Au	Al
Auflösung	0,1 Å - 0,4 Å	0,1 Å	
Registrierung	photoelektrisch	photographisch	

Tabelle 1

Wellenlänge (Å)	Anregung	Referenz
131,01±0,1	Kr 3d→np	CM 64, MEC 69
131,43		
132,12		
132,82		
133,17		
133,90		
134,09		
135,88		
179,53±0,05	Xe 4d→np	
180,14		
181,42		
184,45		
184,94		
185,47		
186,81		
190,41		
169,49±0,25	Al L _{II}	HKSKS 70
170,50	L _{III}	
248,62±0,5	Mg L _{II}	
249,97	L _{III}	

Tabelle 2

Substanz	Lieferer	Lieferform, Reinheit	Dichte (g/cm ³)
MgF ₂	Merck	Patinal	
MgCl ₂	Merck	p.a., min 99 %	
MgBr ₂	Riedel-de Haën	rein, 99 %	
CaBr ₂	Merck	min 84 %	3,353
CaJ ₂	Merck	99 %	3,956
SrF ₂	Merck	Suprapur	4,24
SrCl ₂	Merck	p.a., min 99 %	3,052
SrBr ₂	Merck	reinst, 99 %	4,216
SrJ ₂	Schuchardt	~99 %	4,549
Ba	Fluka	puriss. 99,5 %	3,51
BaF ₂	Merck	Suprapur	4,89
BaCl ₂	Merck	Suprapur	3,856
BaBr ₂	Riedel-de Haën	99,99 %	4,781
BaJ ₂	Schuchardt	~96 %	5,15
La	Fluka	puriss. 99,5 %	6,194
LaF ₂	Fluka	puriss. 99,9 %	4,49
LaCl ₃	Merck	LAB	3,842
LaBr ₃			5,057
LaJ ₃			5,63

Tabelle 3

		BB 67	Lo 70	HS 63 ¹	HS 63 ²	LCMTN 71	SNFNH HJBKLL 67	NIS 72	JB 72a JB 72b	SH 73
Mg	L _I	89,4±0,4	92	89,11	89,62	89,47	89		93,8 ⁴	
	L _{II}	51,4±0,5	54	56,35	56,74	56,55	52		55,0 ⁴	
	L _{III}				56,42	56,23				
Sr	M _{IV}	135,0±0,3	139	146,57	149,39	144,90	135		140,0 ⁵	
	M _V	133,1±0,3	137		147,43	142,94	133		137,7 ⁵	
Ba	N _{IV}	92,5±0,5	94	104,43	109,04	102,15	93		97,0 ⁶	
	N _V	89,9±0,5	92		106,24	99,37	90		94,4 ⁶	
La	N _{IV}	98,9±0,8	105	119,01		116,76	99	112,4 ³	112,4 ⁷	112,4 ⁷
	N _V		103			113,60		108,9 ³	109,6 ⁷	108,9 ⁷
Br	M _{IV}	70,1±0,4	77	80,57		79,55	70			
	M _V	69,0±0,4	76			78,37	69			
J	N _{IV}	49,6±0,3	58	61,48		59,96	50			
	N _V		56			58,12				

Tabelle 4

¹ nichtrelativistisch
² relativistisch
³ Lanthanmetall

⁴ MgF₂
⁵ SrF₂
⁶ BaF₂
⁷ LaF₃

	MgF ₂	MgCl ₂	MgBr ₂	MgF ₂ (Ve 71)	MgF ₂ (GLP 67)
A _P ⁺		53,57±0,02	53,08±0,02		
B _P ⁺	54,25±0,03	53,98±0,02	53,51±0,02	54,7	54,6
C _P ⁺			54,58±0,05		
D _P ⁺		55,32±0,05			
E _P ⁺	55,92±0,1	56,30±0,1	55,73±0,07		
F _P ⁺		57,55±0,05	57,13±0,05		
G _P ⁺	58,53±0,4				
H _P ⁺		60,62±0,3			
I _P ⁺	61,75±0,15			61,8	62
K _P ⁺		63,58±0,1	63,5±0,15		
L _P ⁺		64,74±0,1			
M _P ⁺		66,24±0,1	65,5±0,2		
N _P ⁺	73,65±0,3	72,81±0,9		72,5	73
O	79,36±0,1				
P	80,99±0,2				
Q	88,03±0,3				
A _S ⁺		95,18±0,15	94,53±0,1		
B _S ⁺		97,84±0,2	96,96±0,2		
C _S ⁺	100,57±1,0				
R		107,70±1,0			
S	129,10±2,0				

Tabelle 5

	SrF ₂	SrCl ₂
A _d ⁺	138,17±0,15	138,64±0,15
B _d ⁺	141,04±0,15	140,39±0,15
C _d ⁺	142,62±0,2	143,05±0,3
D _d ⁺	145,03±0,2	145,17±0,15
E _d ⁺	147,00±0,2	147,21±0,2
F _d ⁺	148,67±0,2	
G _d ⁺	150,37±0,2	
H _d ⁺	152,00±0,5	152,8 ±1,0

Tabelle 6

	Ba (Atom)	Ba (Metall)	BaF ₂	BaCl ₂	BaBr ₂	BaJ ₂
A _d ⁺	90,59±0,02	90,47±0,03	90,45±0,03	90,48±0,03	90,47±0,03	90,60±0,1
B _d ⁺	93,82±0,02	93,2±0,3	93,26±0,05	92,5±0,5		
C _d ⁺	94,01±0,02					
D _d ⁺	94,13±0,02					
E _d ⁺	94,31±0,02	94,25±0,03	94,34±0,03	94,27±0,03	94,31±0,03	94,34±0,03
F _d ⁺	94,62±0,02					
G _d ⁺	94,74±0,02					
H _d ⁺	95,00±0,02					
I _d ⁺	95,21±0,02					
K _d ⁺	96,15±0,02					
L _d ⁺	96,36±0,02		96,35±0,1			
M _d ⁺	98,11±0,03					
N _d ⁺	99,66±0,03			99,14±0,1	99,05±0,1	
O _d ⁺	100,05±0,03		100,36±0,1			
P _d ⁺	101,4 ±0,03					
Q _d ⁺	102,15±0,03		102,9 ±0,2	103,02±0,1	102,81±0,1	
R _d ⁺			104,5 ±0,2			
S _d ⁺	106,4±0,10		105,9 ±0,1	105,6 ±0,1	105,4±0,1	
T _d ⁺	109,22±0,05	107,5 ±0,6	108,5 ±0,3	107,8 ±0,2	107,3±0,2	107,0 ±0,2
U _d ⁺	110,03±0,05		110,6 ±0,2			
V _d ⁺	111,3 ±0,1					
W _d ⁺	112,32±0,05		113,2 ±0,2	112,8 ±0,2	112,6±0,2	112,4 ±0,4
X _d ⁺	116,0 ±0,1		115,1 ±0,3			
Y _d ⁺	116,9 ±0,1					
Z _d ⁺	118,2 ±0,1	118,0 ±1,5		118,2 ±0,2	118,0±0,2	117,5 ±0,4
Z̄ _d ⁺	120,5 ±0,1		119,7 ±1,0			

Tabelle 7

	La	LaF ₃	LaCl ₃	LaBr ₃	LaJ ₃
A _d ⁺	97,29±0,03	97,39±0,03	97,35±0,03	97,31±0,03	97,34±0,05
B _d ⁺	101,66±0,03	101,78±0,03	101,73±0,03	101,76±0,03	101,63±0,03
C _d ⁺		106,3 ±0,2			
D _d ⁺		109,7 ±0,2			
E _d ⁺	117,8 ±0,5	117,4 ±0,5	118,9 ±0,5	118,4 ±0,5	118,6 ±0,5
F _d ⁺		121,3 ±0,3			
G _d ⁺		123,2 ±0,3			
H _d ⁺	133,8 ±2,0	133,9 ±1,0	130,8 ±2,0	130,2 ±2,0	133,1 ±2,0

Tabelle 8

	MgBr ₂	CaBr ₂	SrBr ₂	BaBr ₂	LaBr ₃	RbBr
A _d ⁻	70,6 ±0,3	72,28±0,04		74,02±0,15	70,46±0,10	71,1
B _d ⁻	72,41±0,05	73,36±0,04			71,60±0,1	72,1
C _d ⁻	72,95±0,05	74,60±0,06	74,71±0,15		72,53±0,15	73,0
D _d ⁻	73,80±0,05	75,60±0,10				73,9
E _d ⁻	74,98±0,1	77,25±0,06			74,91±0,1	75,6
F _d ⁻	76,70±0,2	78,21±0,06		77,60±0,3	76,36±0,2	76,7
G _d ⁻			78,51±0,3	79,83±0,3	77,65±0,2	78,2
H _d ⁻	82,50±0,3					82,9
I _d ⁻	84,8 ±0,5					85,2
K _d ⁻	89,0 ±0,8					

Tabelle 9

	CaJ ₂	SrJ ₂	BaJ ₂	LaJ ₃
A _d ⁻	52,31±0,03		52,08±0,06	51,98±0,05
B _d ⁻	53,42±0,05			53,87±0,05
C _d ⁻	54,09±0,03		53,91±0,06	
D _d ⁻	54,86±0,06	54,86±0,03		
E _d ⁻	57,30±0,15		60,0 ±0,1	56,41±0,15
F _d ⁻				57,67±0,15
G _d ⁻	95,0 ±2	94,0 ±2		

Tabelle 10

Material		Γ (eV)	I_B/I_A	ΔE (eV)	Δ (eV)	λ (eV)
MgF ₂	A ⁺ _P	0,60	3,2	0,44	0,36	0,40
	B ⁺ _P	0,54				
MgCl ₂	A ⁺ _P	0,30	6,1	0,41	0,40	0,30
	B ⁺ _P	0,32				
MgBr ₂	A ⁺ _P	0,18	7,1	0,38	0,37	0,27
	B ⁺ _P	0,21				

Tabelle 11

Kation	Radius (Å)	Anion	Radius (Å)
Mg ²⁺	0,66	F ¹⁻	1,33
Ca ²⁺	0,99	Cl ¹⁻	1,81
Sr ²⁺	1,12	Br ¹⁻	1,96
Ba ²⁺	1,34	J ¹⁻	2,20
La ³⁺	1,02		

Tabelle 12

Substanz	Bravais-Gitter	Zahl der Moleküle/ Einheitszelle	Raumgruppe
MgF ₂	tegragonal	2	D _{4h} ¹⁴ (P4/mmm)
MgCl ₂	rhomboedrisch	1	D _{3d} ⁵ (R $\bar{3}$ m)
MgBr ₂	hexagonal	1	D _{3d} ³ (C $\bar{3}$ m)
CaBr ₂	orthorhombisch	2	V _h ¹² (Pnmm)
CaJ ₂	hexagonal	1	D _{3d} ³ (C $\bar{3}$ m)
SrF ₂	kubisch	4	O _h ⁵ (Fm3m)
SrCl ₂	kubisch	4	O _h ⁵ (Fm3m)
SrBr ₂	orthorhombisch	4	V _h ¹⁶ (Pbnm)
SrJ ₂	nicht bekannt		
BaF ₂	kubisch	4	O _h ⁵ (Fm3m)
	kubisch	4	O _h ⁵ (Fm3m)
BaCl ₂	orthorhombisch	4	V _h ¹⁶ (Pbnm)
BaBr ₂	orthorhombisch	4	V _h ¹⁶ (Pbnm)
BaJ ₂	orthorhombisch	4	V _h ¹⁶ (Pbnm)
LaF ₃	hexagonal	2	D _{6h} ⁴ (P6 ₃ /mmc)
LaCl ₃	hexagonal	2	C _{6h} ² (P6 ₃ /m)
LaBr ₃	hexagonal	2	C _{6h} ² (P6 ₃ /m)
LaJ ₃	orthorhombisch	4	V _h ¹⁷ (Cmmm)

Tabelle 13

	Energielagen								Oszillatorstärken			
	experimentell			theoretisch					experi- mentell	theoretisch		
	DESY	FZGZ 67 ZFGZ 67	SNISS 72	Su 72	DS 72	Ha 72b	GKKSSJ 72	St73	DESY	Su 72	DS 72	GKSSJ 72
$^1S_0 \rightarrow ^3P_1$	97,29	96,9	97,4	97,2	96,9	97,81	98,0	98,4	1	1	1	1
$^1S_0 \rightarrow ^3D_1$	101,66	101,6	101,6	101,3	101,1	102,83	103,1	103,8	7	11,1	9,7	7,6
$^1S_0 \rightarrow ^1P_1$	117,8	117		117,0	119,6	123,78	131,1	121,2	1950	1993	2830	4720

Tabelle 14

Verzeichnis der Abbildungen

1. Effektives Potential für Magnesium ($\ell=2$) und Lanthan ($\ell=3$) (HS 63)
2. Bandstruktur von RbCl (Ku 68b)
3. Experimenteller Aufbau
 - a) Untersuchungen an Ba-Dampf
 - b) Untersuchungen an Aufdampfschichten
(AS Austrittsspalt, ES Eintrittsspalt, F Filterfolie, FH Filterhalter, G Gitter, H Heizung, HVP Hochvakuumpumpe, KF Kühlfalle, M Multiplier, PL Photoplatte, Q Schwingquarz, S Schiffchen, SA Schwenkarm, V Ventil, VP Vorpumpe, VS Vorspiegel)
4. Elektronik
(DV Divisionsverstärker, M Multiplier, MB Multiplier (Bendix M306), Pot Potentiometer, PV phasenempfindlicher Verstärker, R Ableitwiderstand, RB Referenzblech, RS rotierende Scheibe)
5. Dampfdruckdiagramm von Ba (Ne 63)
(—— Dampfdruck für Übergang flüssig - gasförmig;
----- Dampfdruck für Übergang fest - gasförmig)
6. Absorptionsspektrum von MgF_2 , Übersicht
7. Absorptionsspektrum von MgCl_2 , Übersicht
8. Absorptionsspektrum von MgBr_2 , Übersicht
9. Absorption der Mg Halogenide im Exzitonbereich
10. Vergleich der MgF_2 Ergebnisse mit anderen Untersuchungen
— Experiment (HKSS 68a, NS 69), --- Theorie (McG 68, McG 70)
11. Vergleich der MgCl_2 Ergebnisse mit anderen Untersuchungen
(HKS KS 70, HKSS 68a, McG 68, McG 70, NS 69)
12. Vergleich der MgBr_2 Ergebnisse mit anderen Untersuchungen
— Experiment (HKSS 68a, NS 69, CHLS 70), --- Theorie (McG 68, McG 70)
13. Absorptionsspektrum von SrF_2
14. Absorptionsspektrum von SrCl_2
15. CaF_2 Kristallstruktur (Wy 65b)

16. Brillouin-Zone für das kfz Gitter
17. Schematische Bandstruktur des SrCl_2 Gitters
18. Bänder und Zustandsdichte für RbCl (Sc 73)
19. Kombinierte Zustandsdichte für SrCl_2
20. Bänder für RbF (KMF 70)
21. Kombinierte Zustandsdichte für SrF_2
22. Absorptionsspektrum von Ba-Metall, Übersicht
23. Absorptionsspektrum von BaF_2 , Übersicht
24. Absorptionsspektrum von BaCl_2 , Übersicht
25. Absorptionsspektrum von BaBr_2 , Übersicht
26. Absorptionsspektrum von BaJ_2 , Übersicht
27. Absorptionsspektrum von Ba-Dampf , Übersicht
28. Feinstruktur der Ba-Metall-Absorption
29. Feinstruktur der BaF_2 Absorption
30. Feinstruktur der BaCl_2 Absorption
31. Feinstruktur der BaBr_2 Absorption
32. Feinstruktur der BaJ_2 Absorption
33. Feinstruktur der Ba-Dampf Absorption
34. Vergleich der BaF_2 Ergebnisse mit anderen Messungen (FLP 72)
35. Absorptionsspektrum von La-Metall, Übersicht
36. Absorptionsspektrum von LaF_3 , Übersicht
37. Absorptionsspektrum von LaCl_3 , Übersicht
38. Absorptionsspektrum von LaBr_3 , Übersicht
39. Absorptionsspektrum von LaJ_3 , Übersicht
40. Feinstruktur der La Absorption
41. Feinstruktur der LaF_3 Absorption
42. Feinstruktur der LaCl_3 Absorption

43. Vergleich der La-Feinstruktur mit anderen Messungen (FZGZ 67, SNISS 72)
44. Effektives Potential und radiale Wellenfunktion (GAC 69)
 - a) für BaI 6s5f und für La I 6s5d5f
 - b) für BaI 6s4f und für La I 6s5d4f
45. Theoretische Linienprofile für den Term La 1P_1 (DS 72, We 73b)
46. Theoretisches Linienprofil für den Term Ba 1P_1 (We 73d)
47. Absorption von Br^- in $CaBr_2$, Übersicht
48. Absorption von Br^- in $SrBr_2$, Übersicht
49. Absorption von Br^- in $CaBr_2$, Feinstruktur
50. Absorption von Br^- in $SrBr_2$, Feinstruktur
51. Absorption von Br^- in $BaBr_2$, Feinstruktur
52. Absorption von Br^- in $LaBr_3$, Feinstruktur
53. Absorption von J^- in CaJ_2 , Übersicht
54. Absorption von J^- in Sr_2 , Übersicht
55. Absorption von J^- in CaJ_2 , Feinstruktur
56. Absorption von J^- in SrJ_2 , Feinstruktur
57. Absorption von J^- in BaJ_2 , Feinstruktur
58. Absorption von J^- in LaJ_3 , Feinstruktur

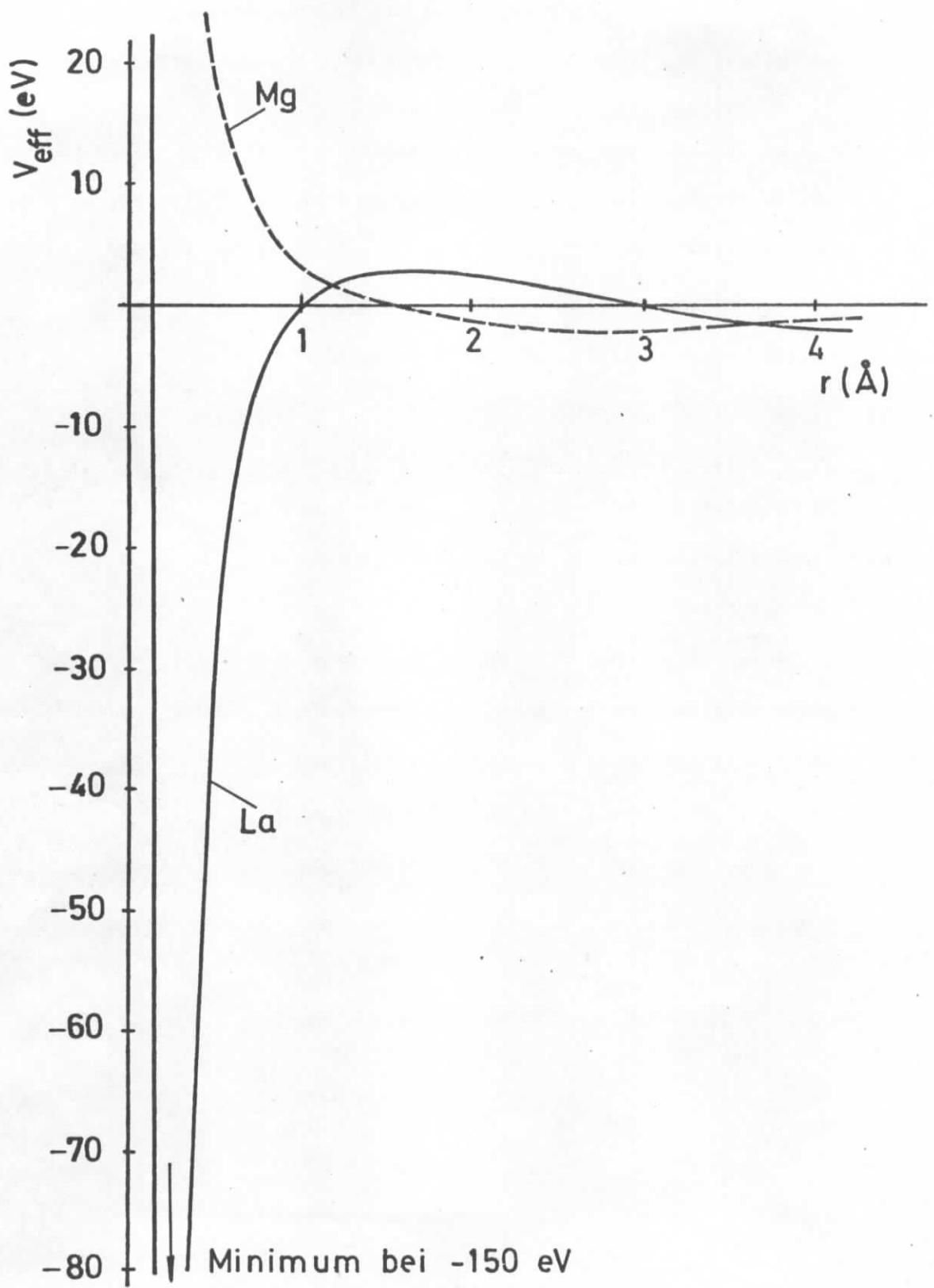


Abb. 1

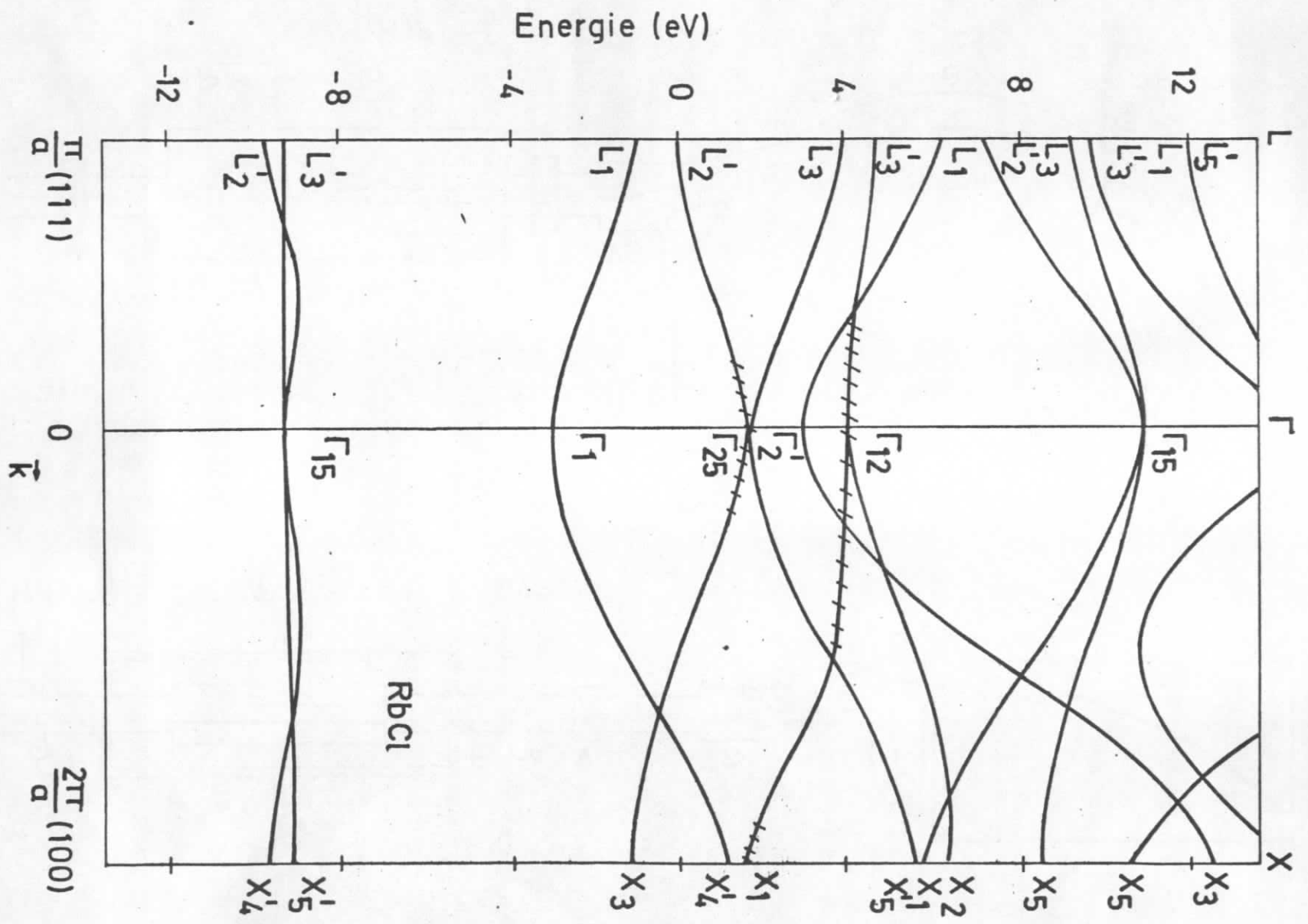


Abb. 2

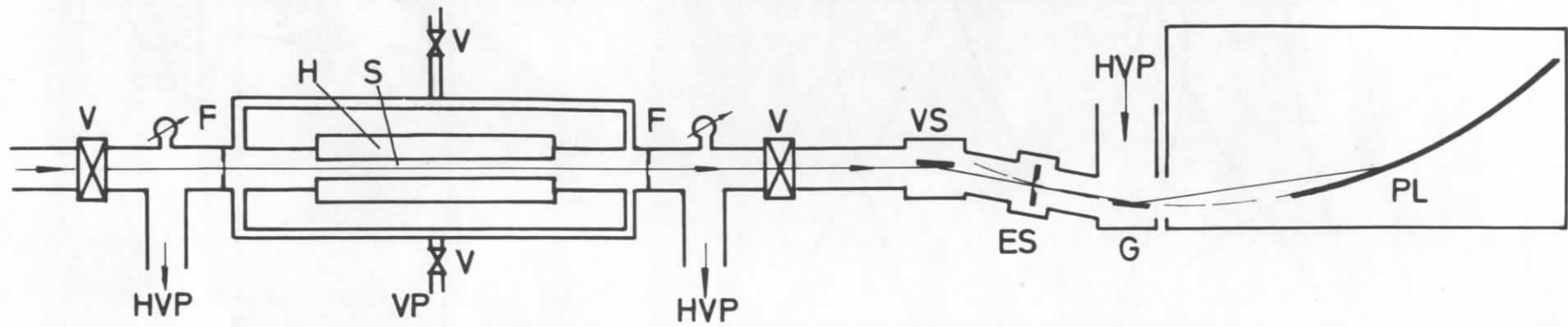


Abb. 3a

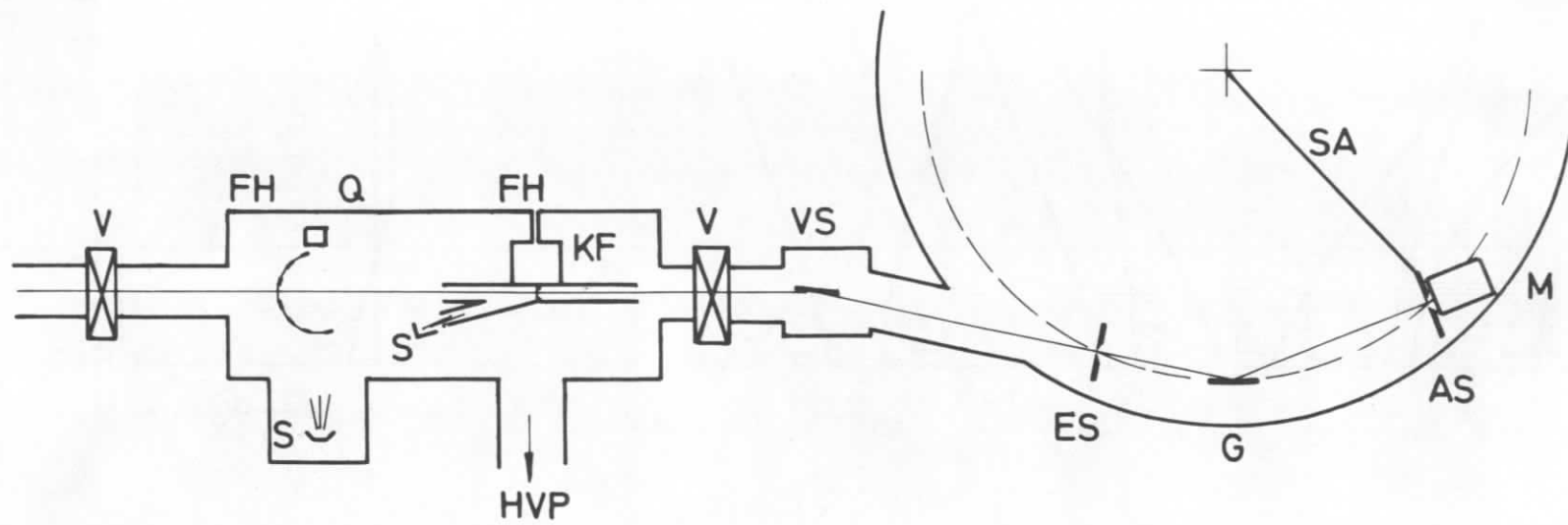


Abb. 3b

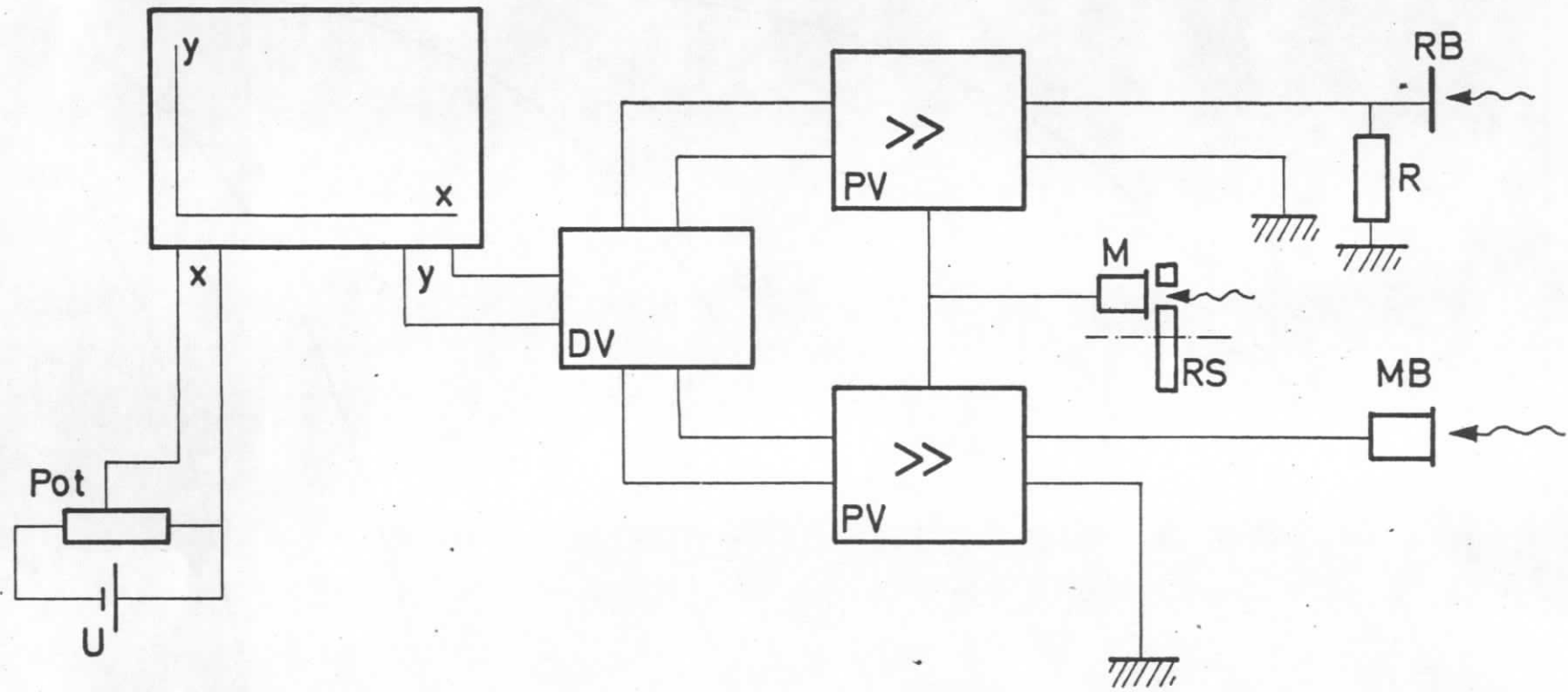


Abb. 4

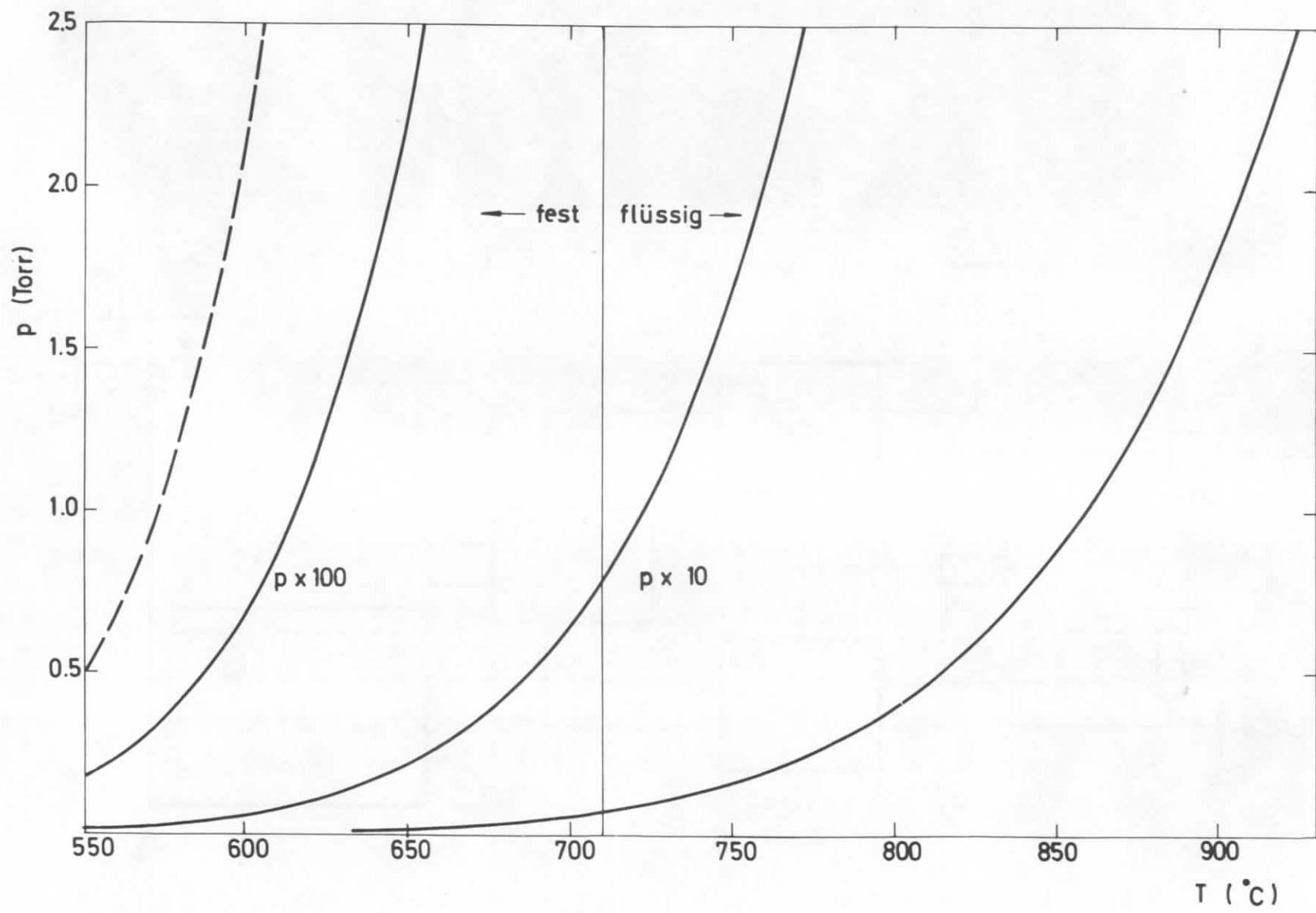


Abb. 5

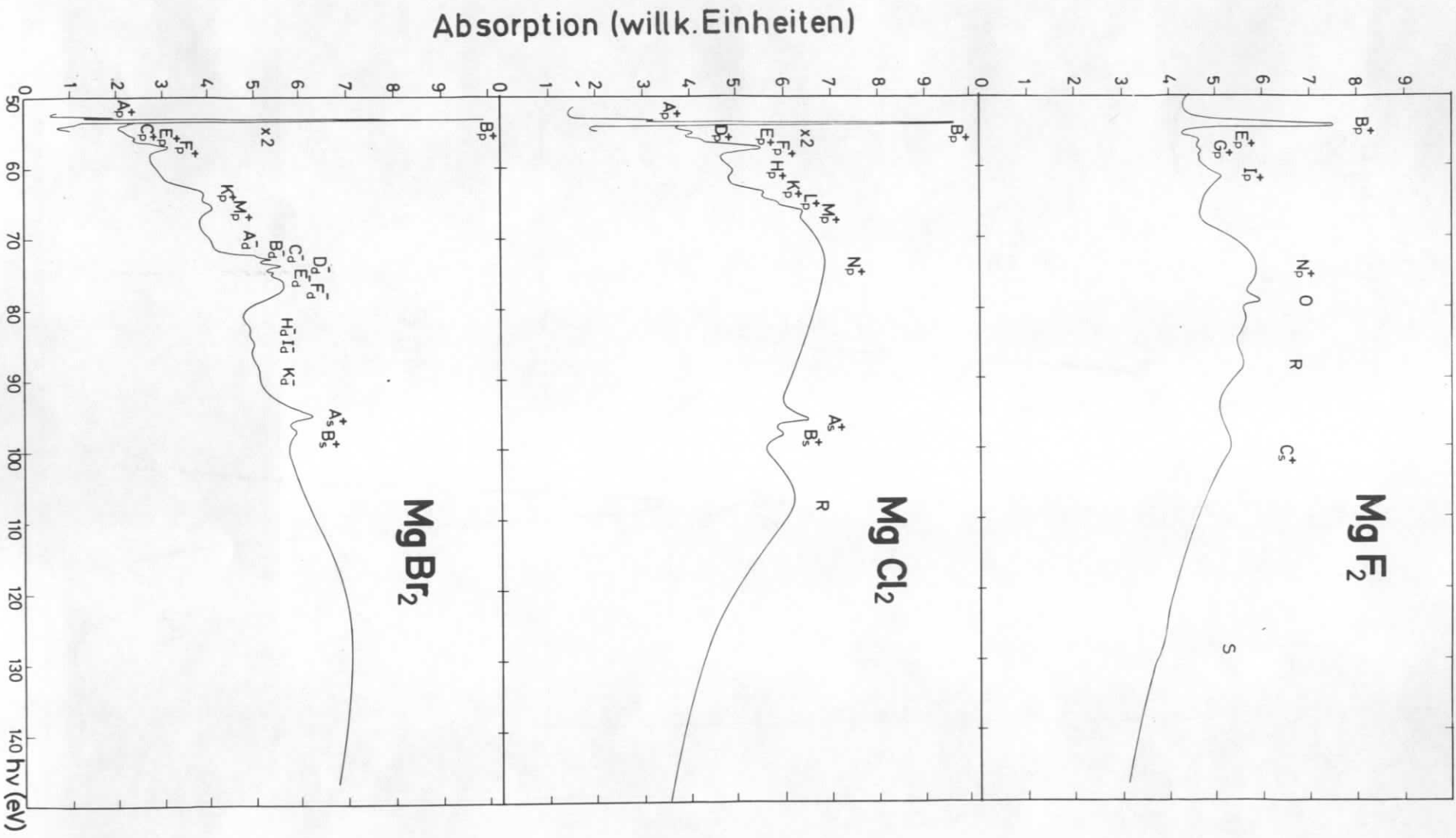


Abb. 6

Abb. 7

Abb. 8

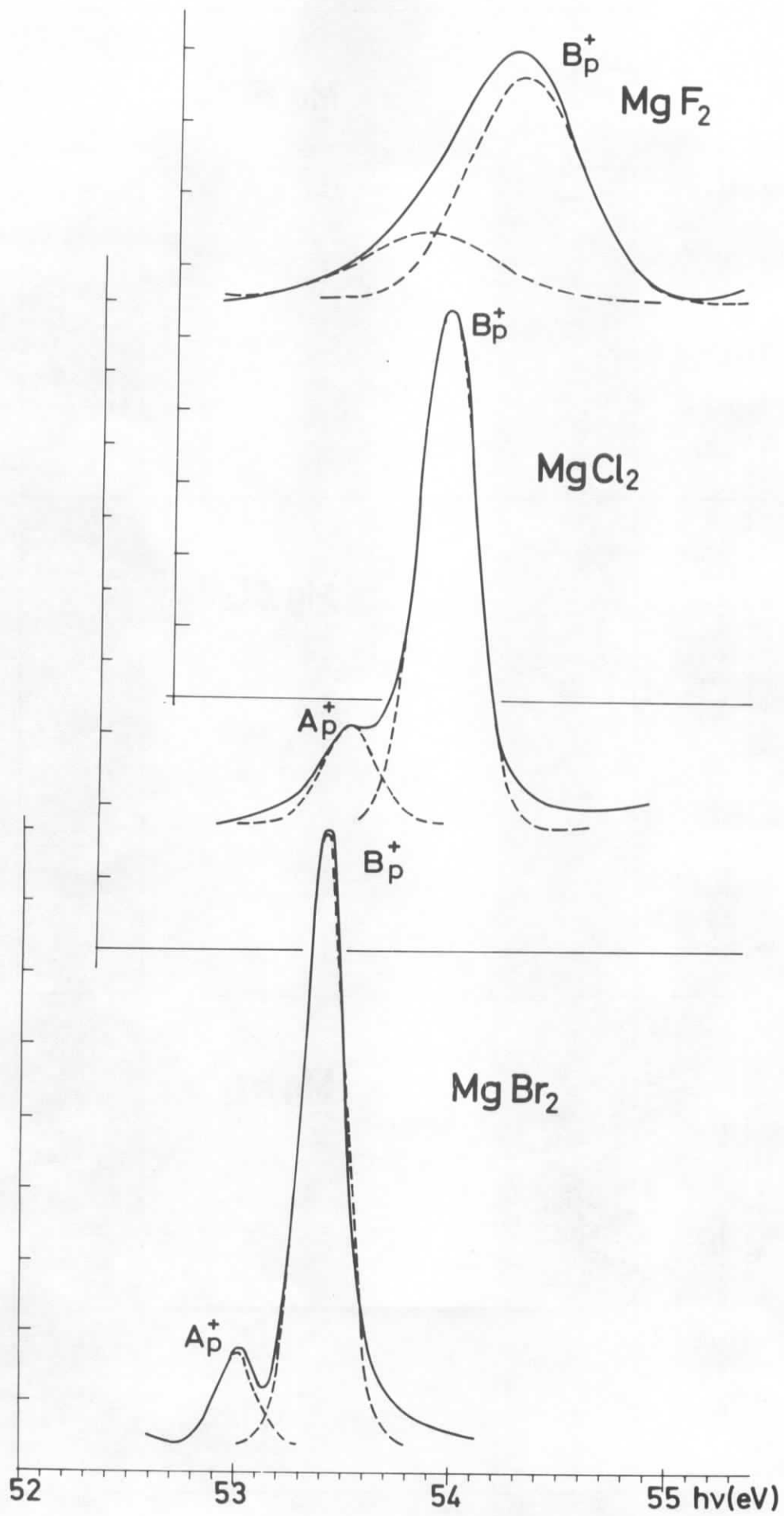


Abb. 9

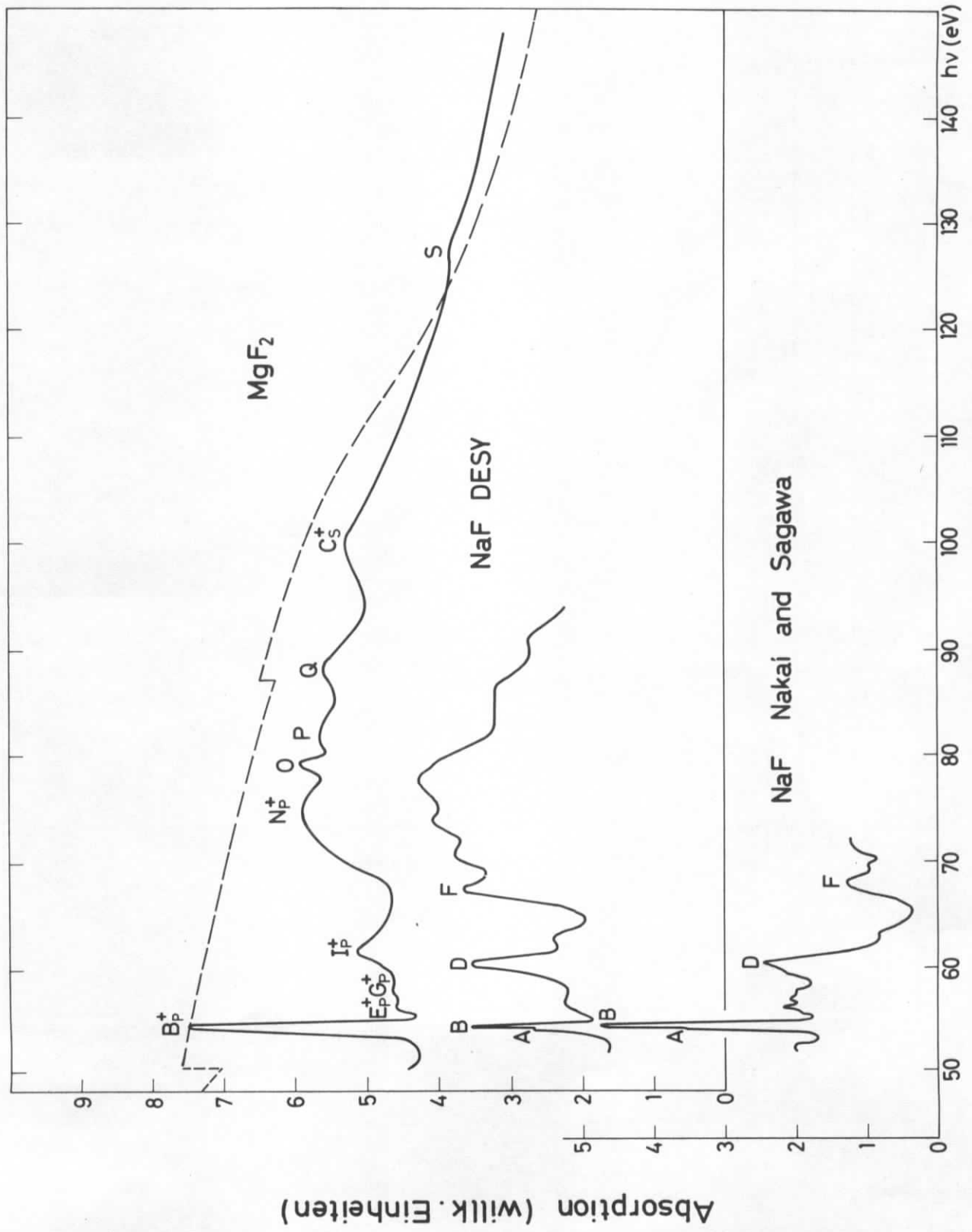


Abb. 10

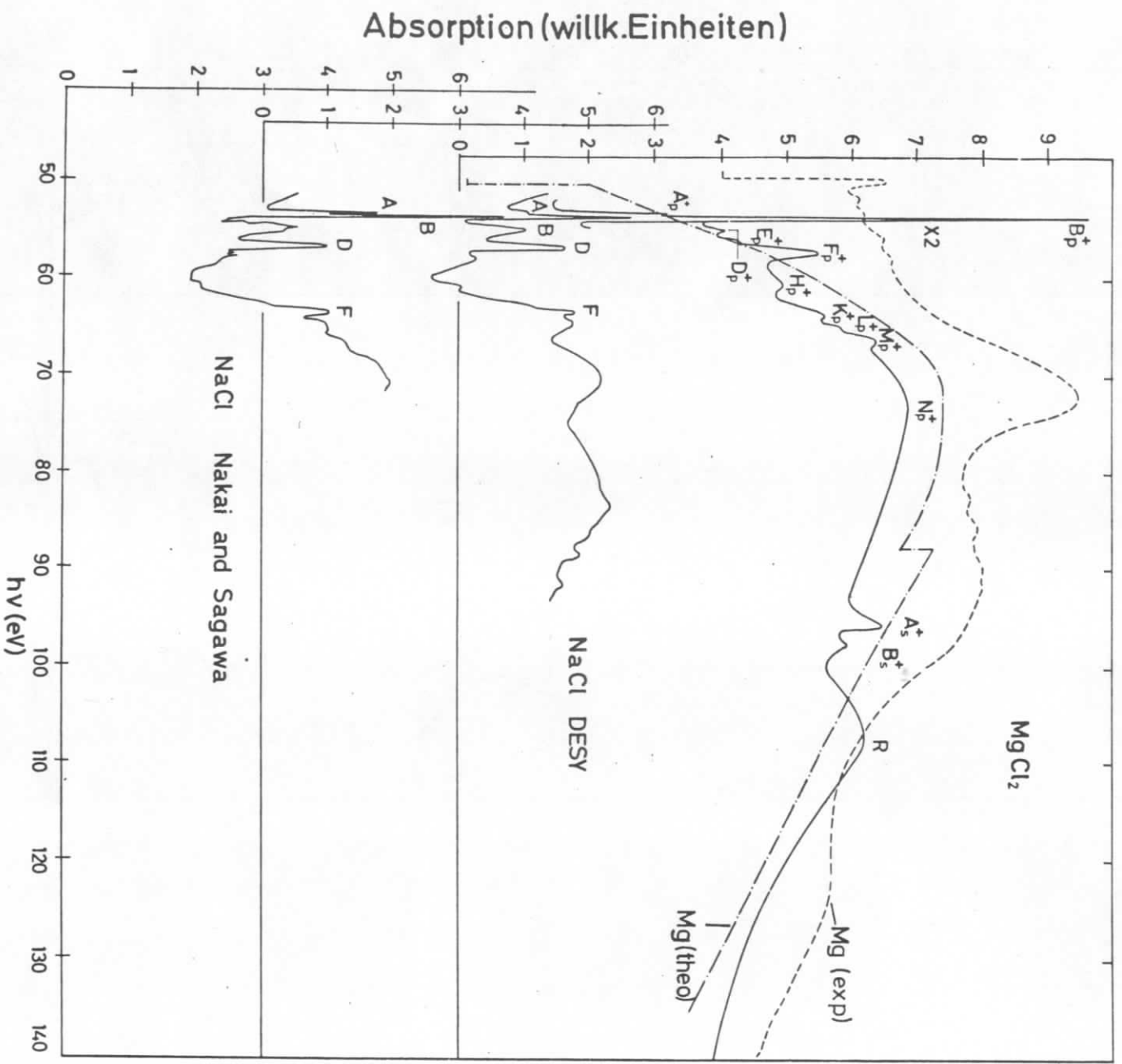


Abb. 11

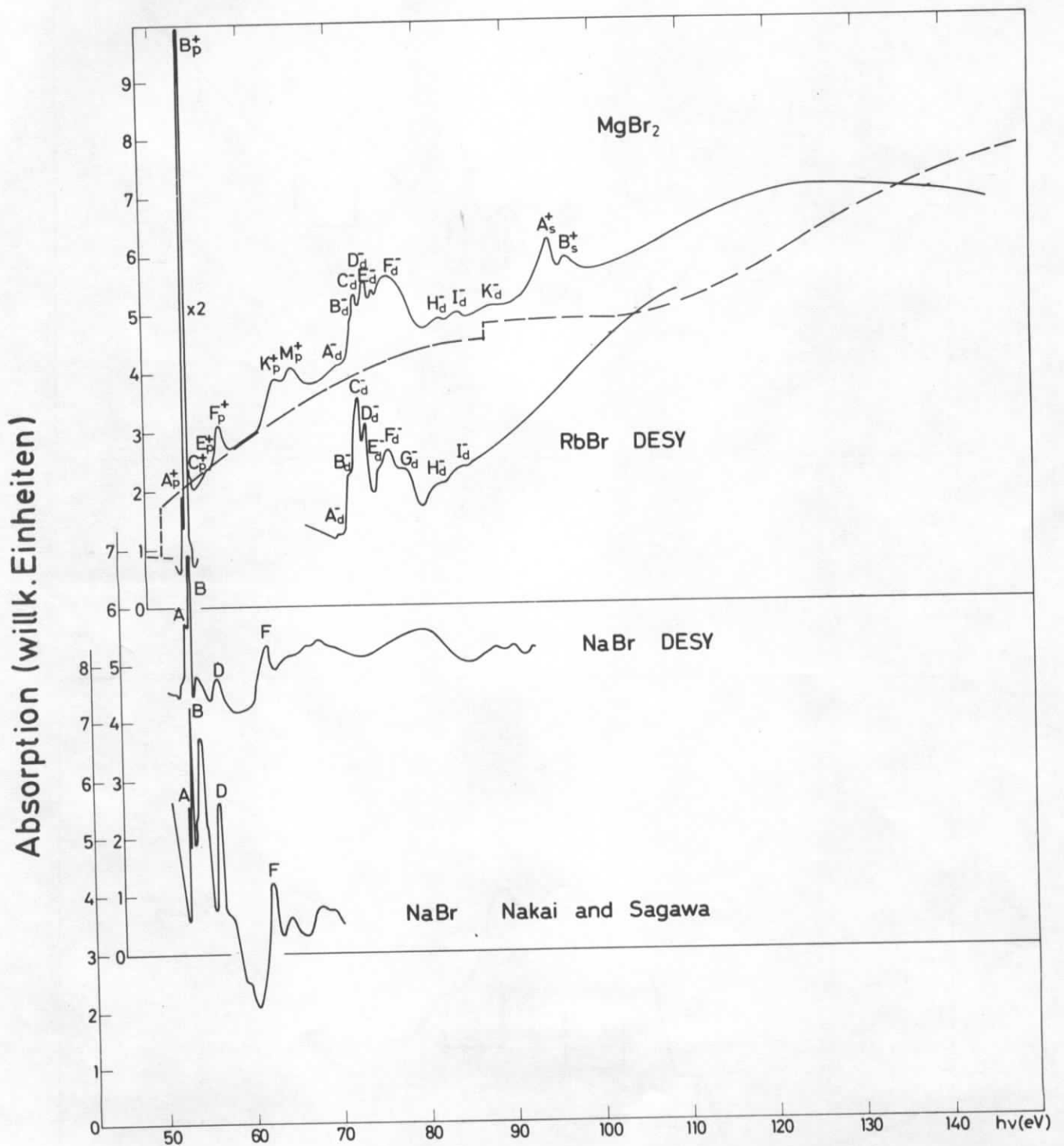


Abb. 12

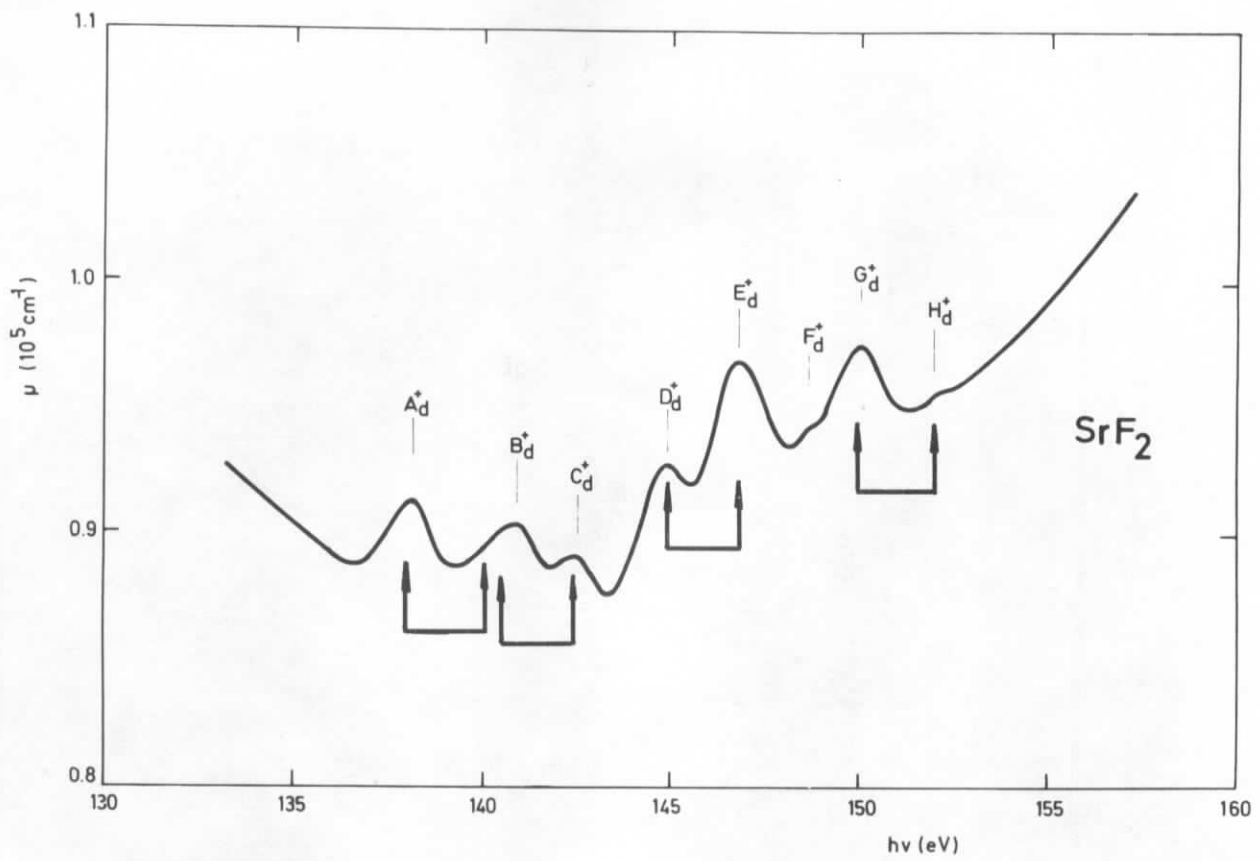


Abb. 13

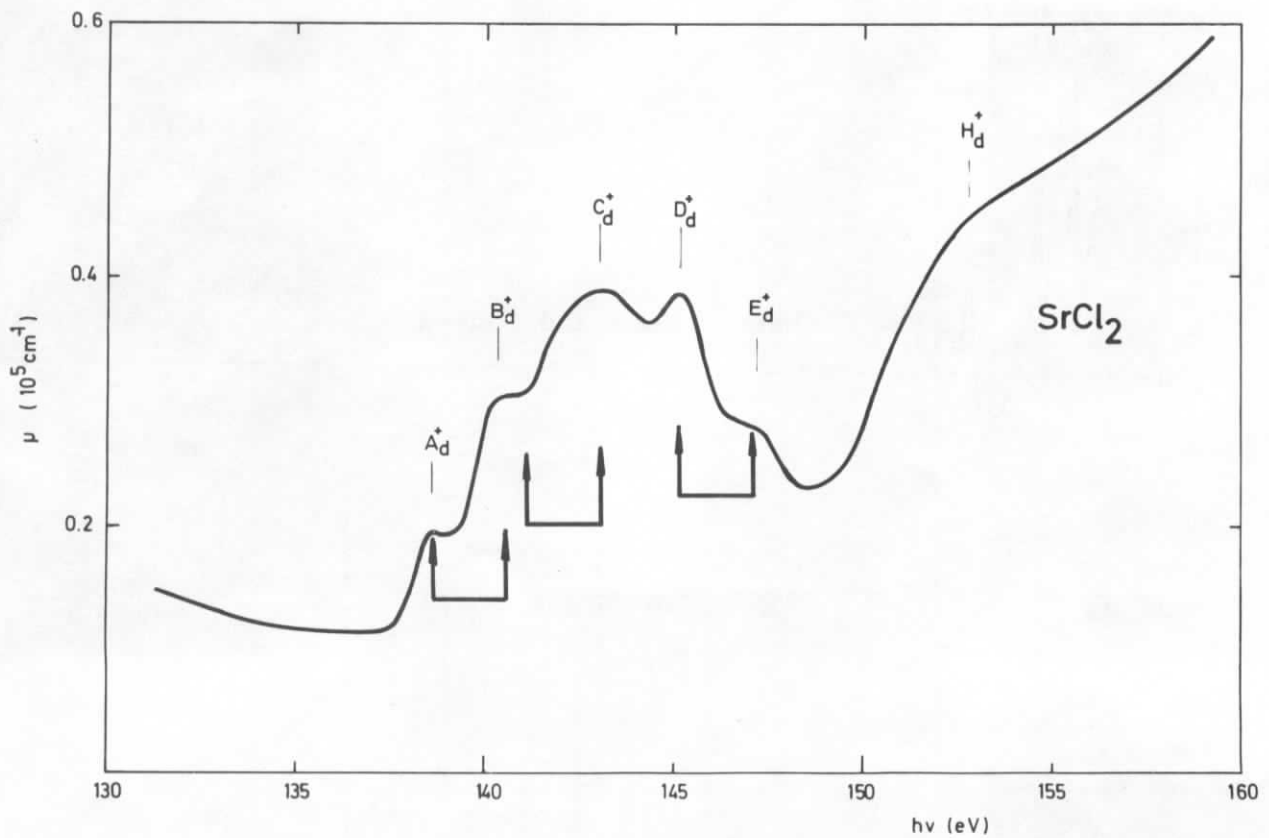
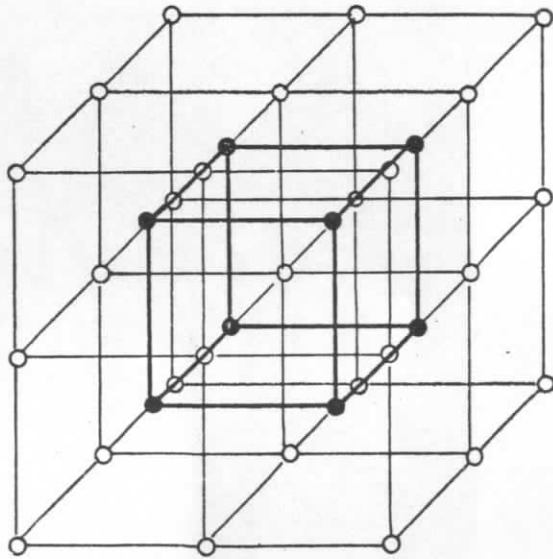
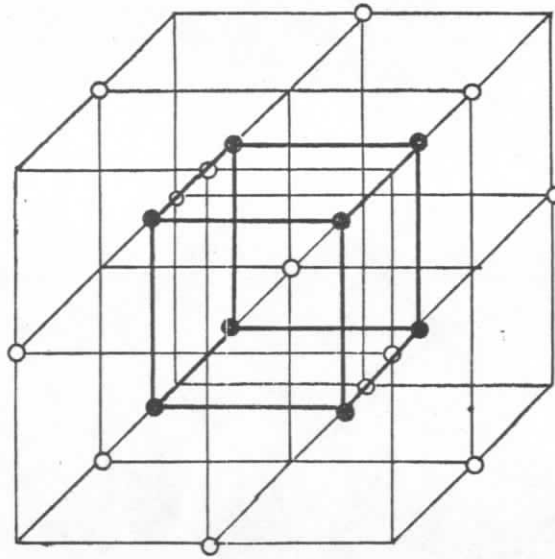


Abb. 14

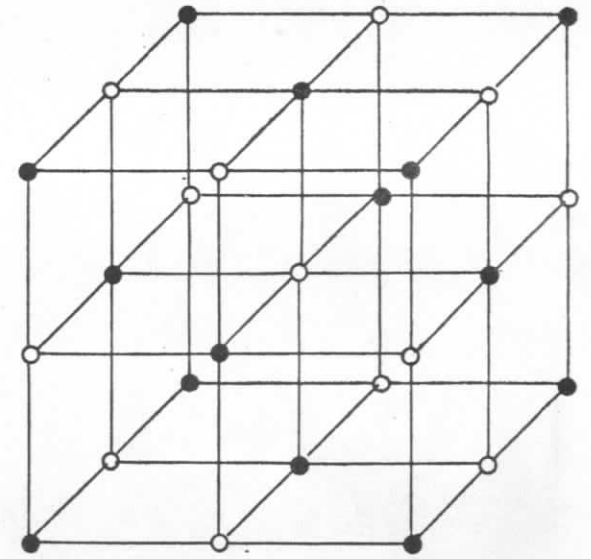
CsCl



CaF₂



NaCl



○ Kation

● Anion

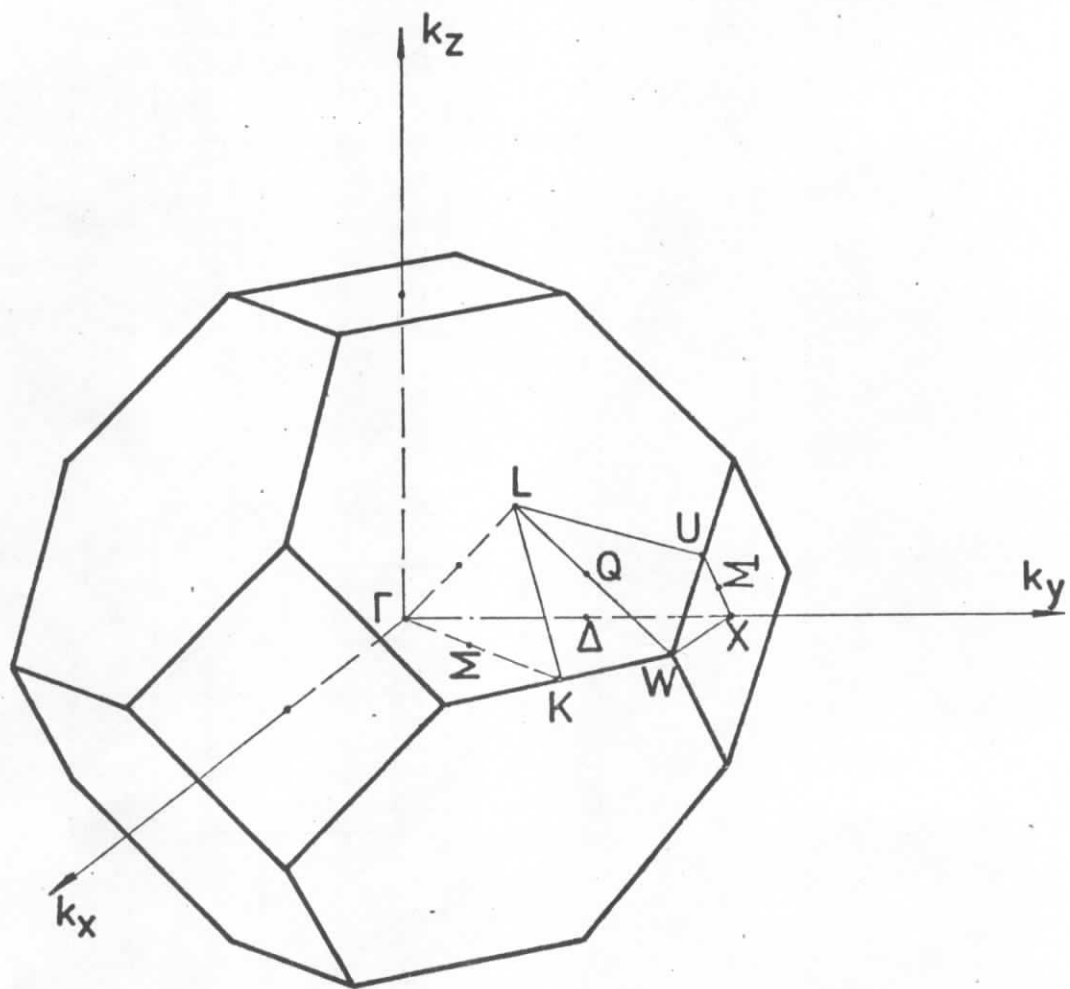


Abb. 16

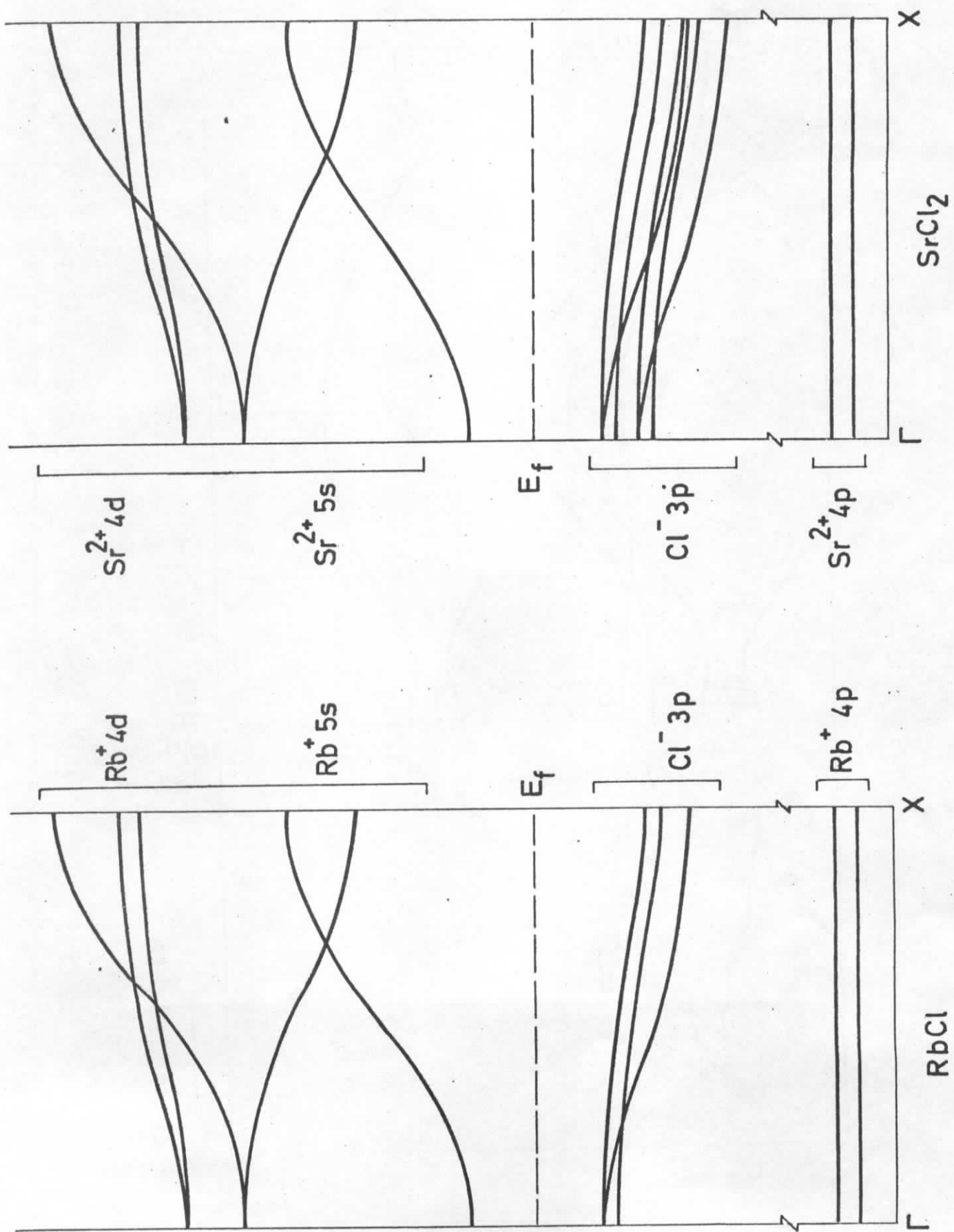


Abb. 17

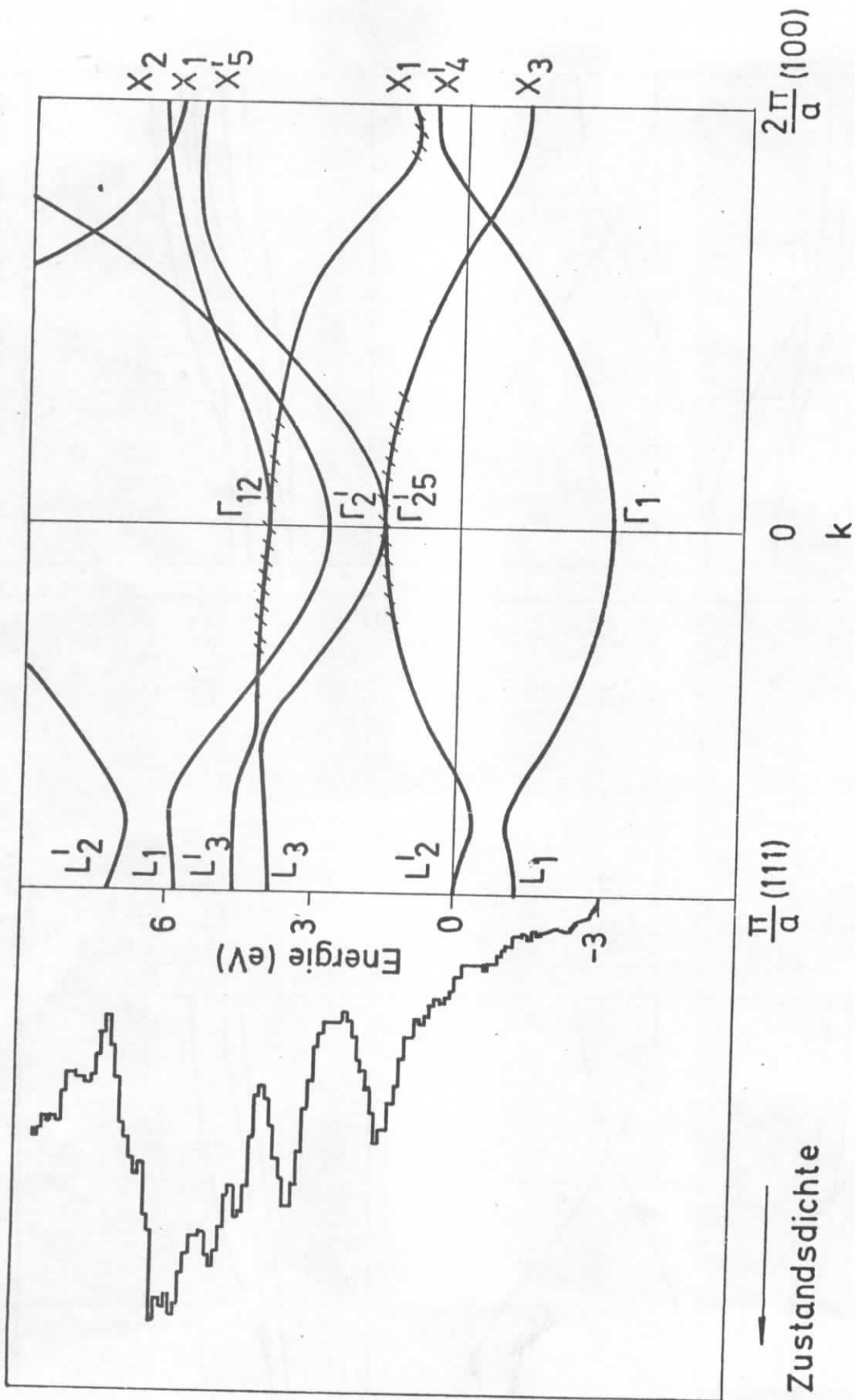


Abb. 18

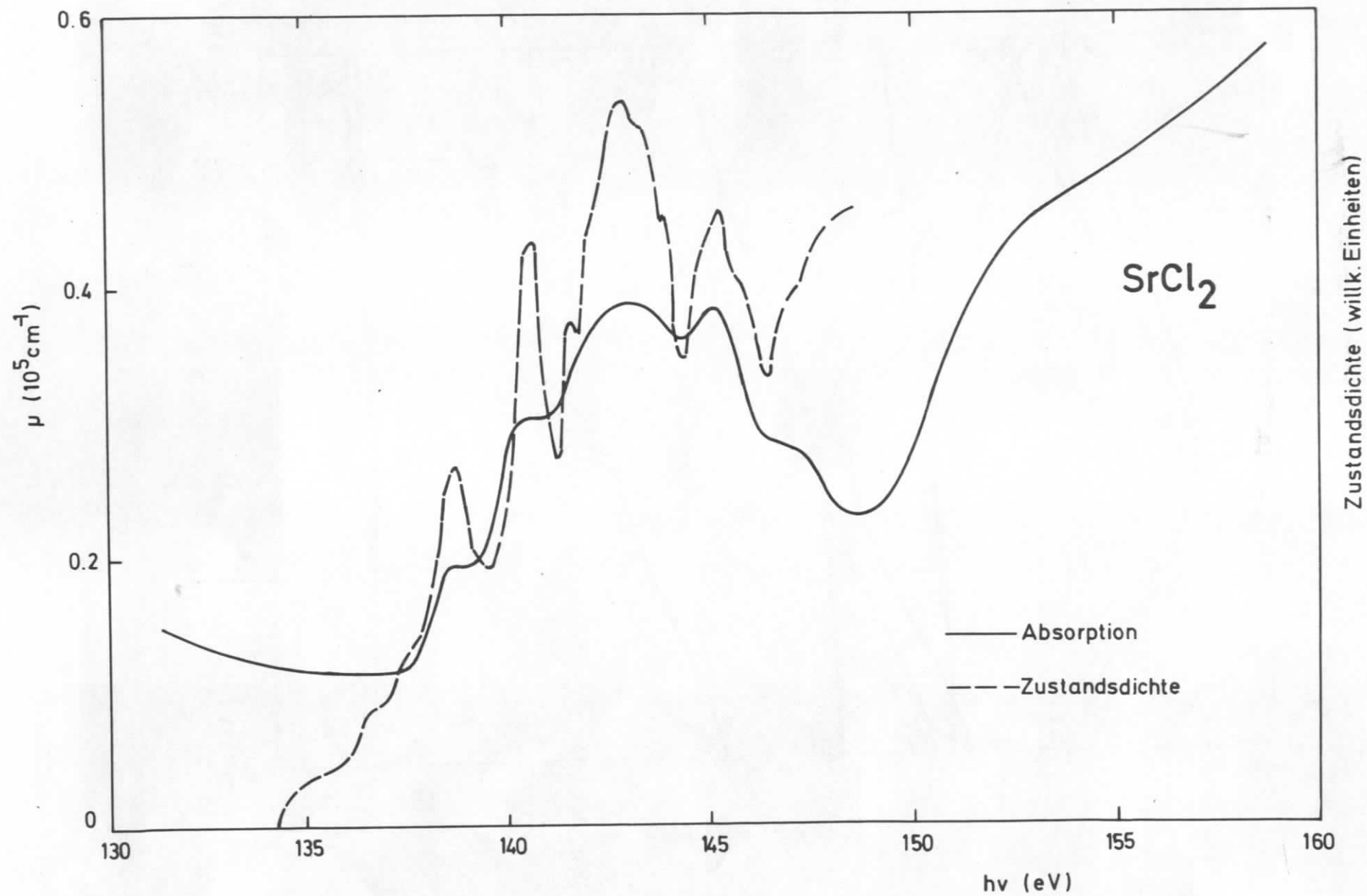


Abb. 19

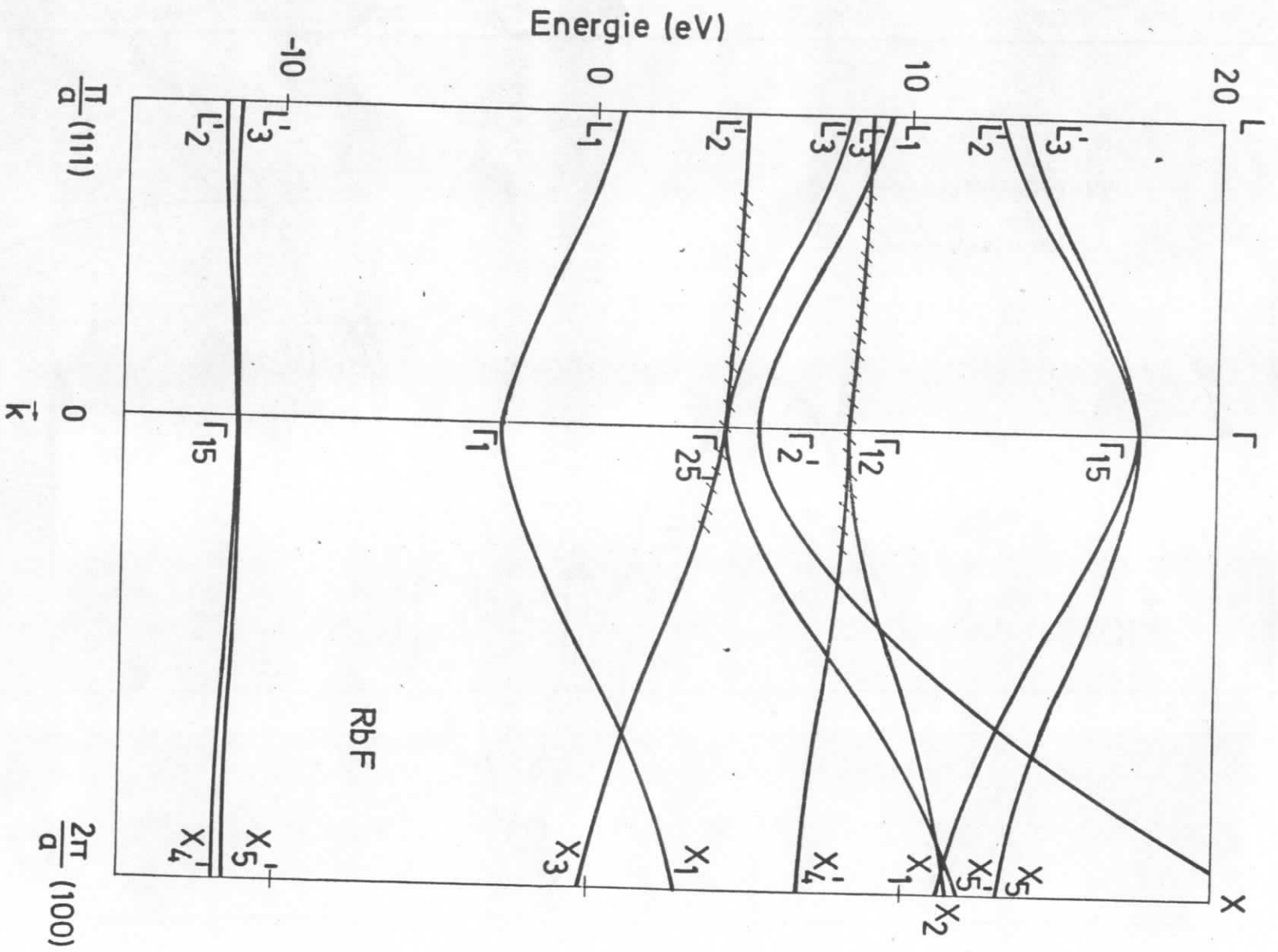


Abb. 20

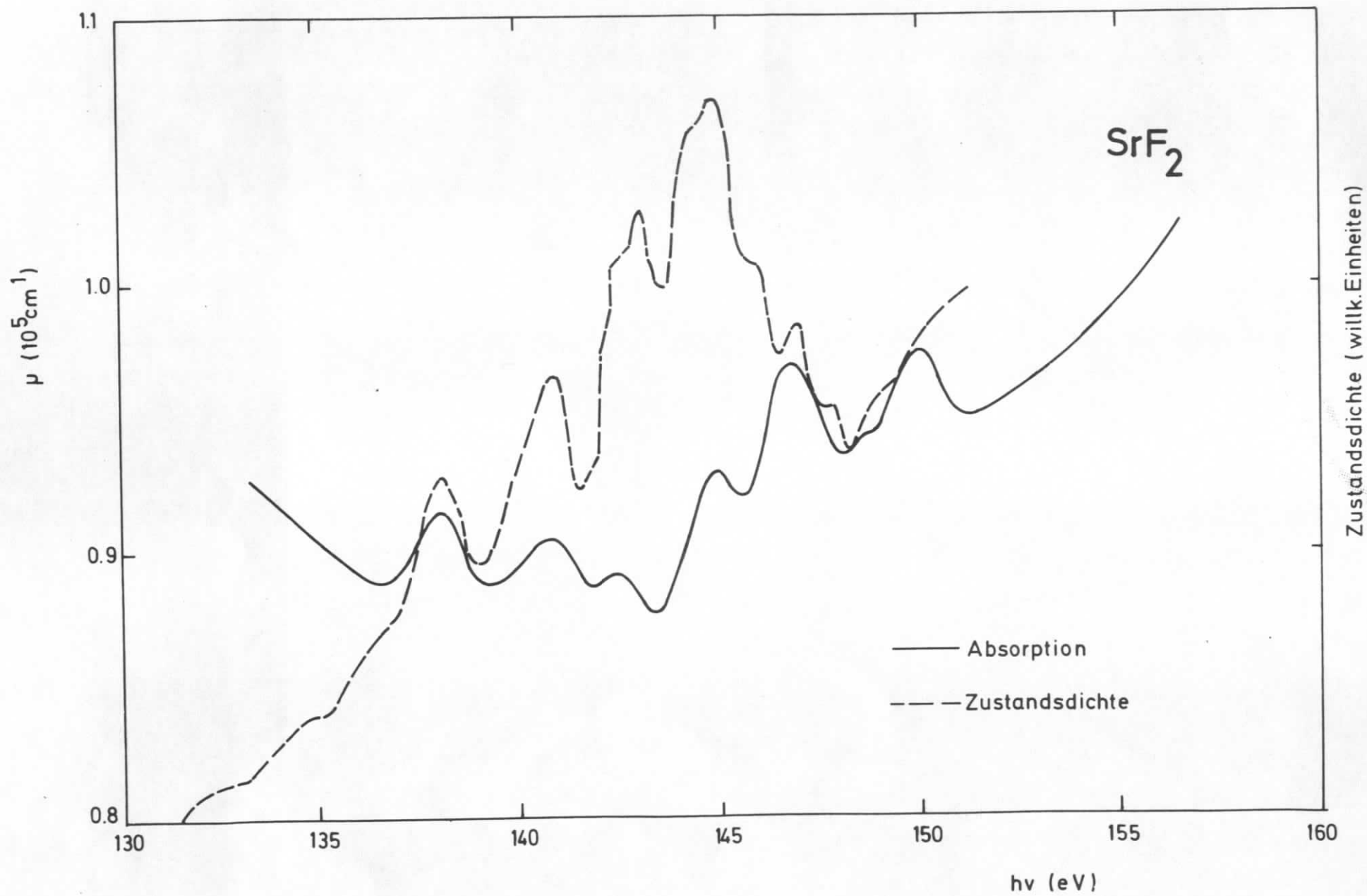


Abb. 21

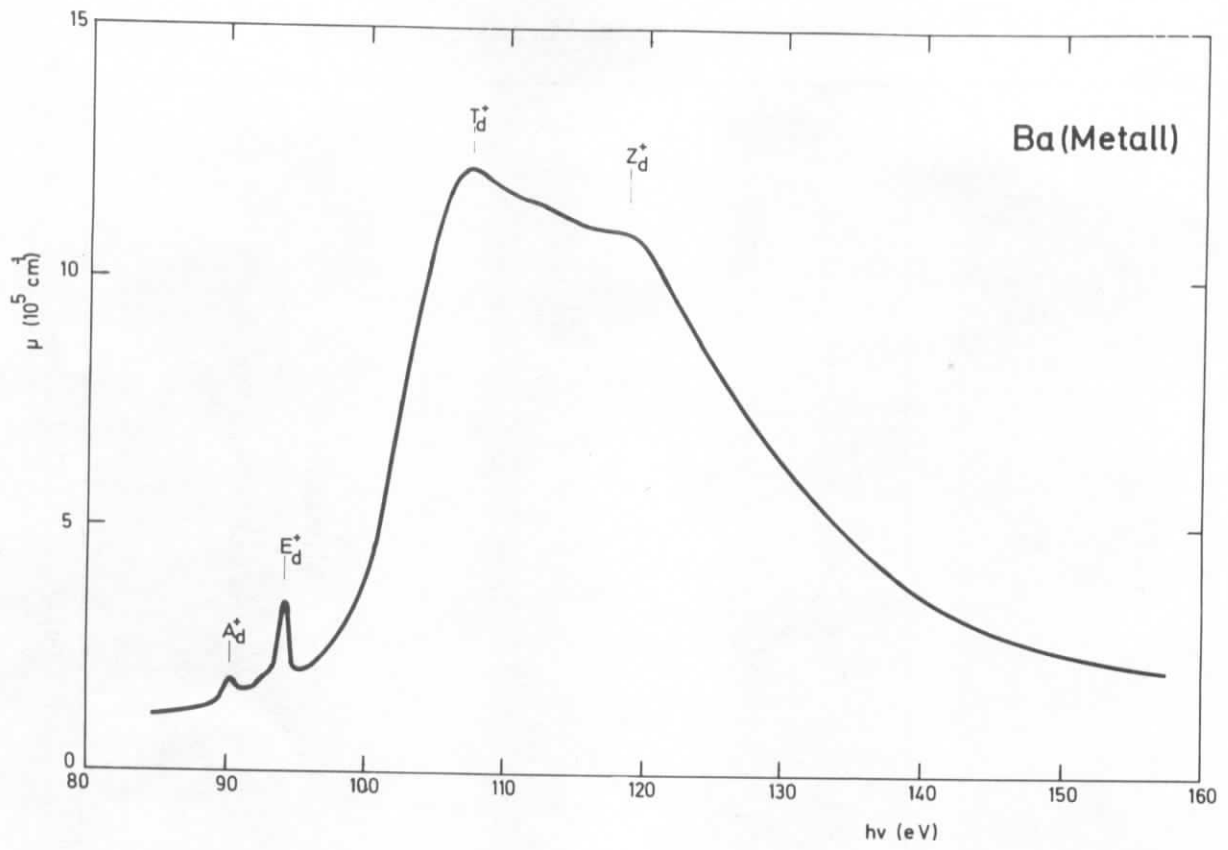


Abb. 22

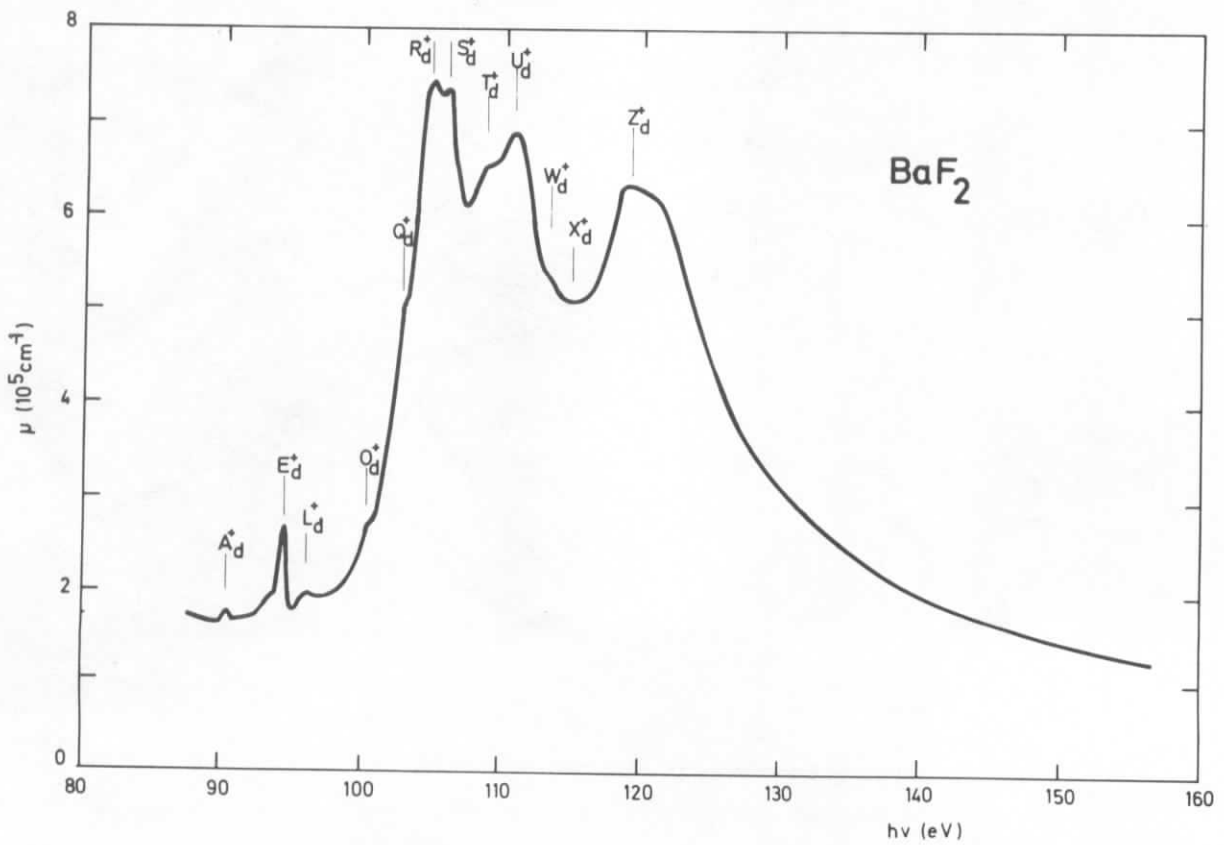


Abb. 23

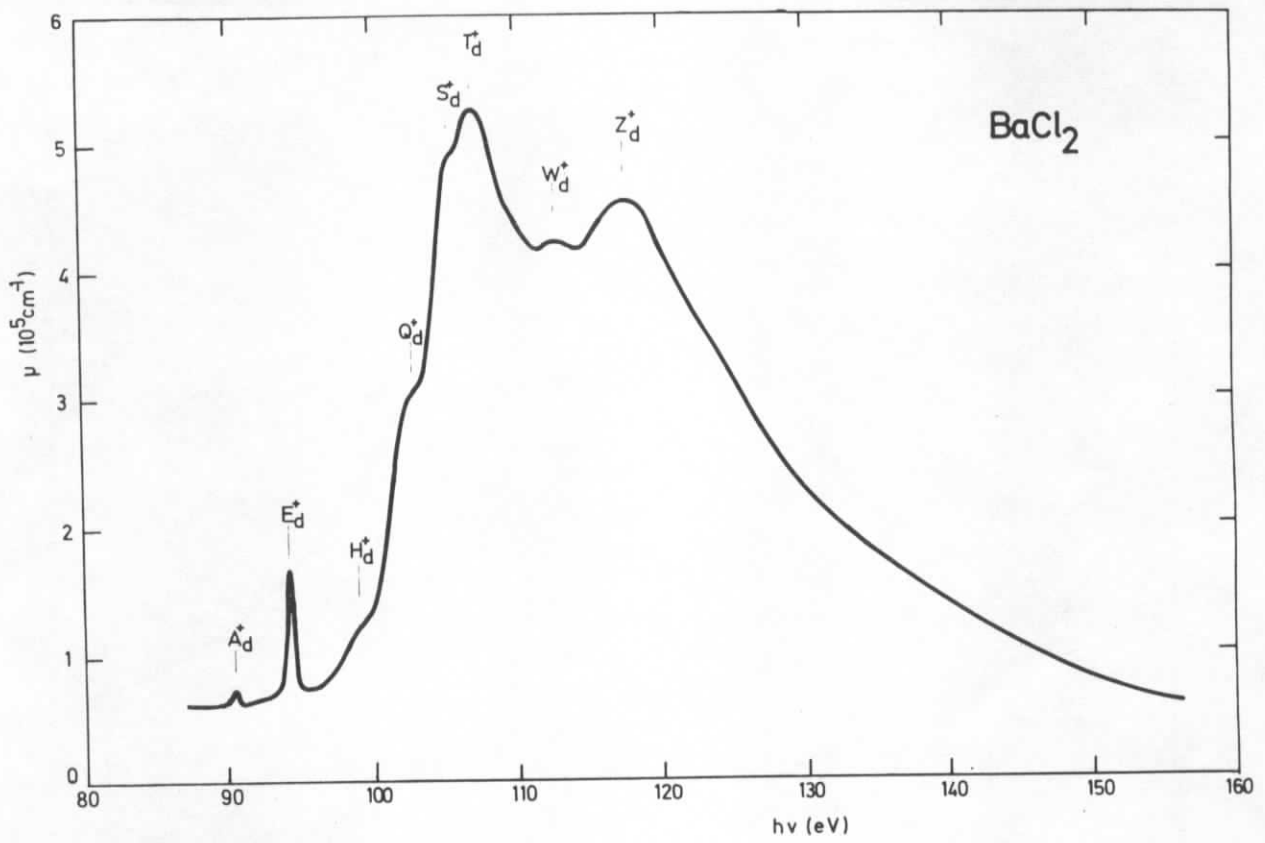


Abb. 24

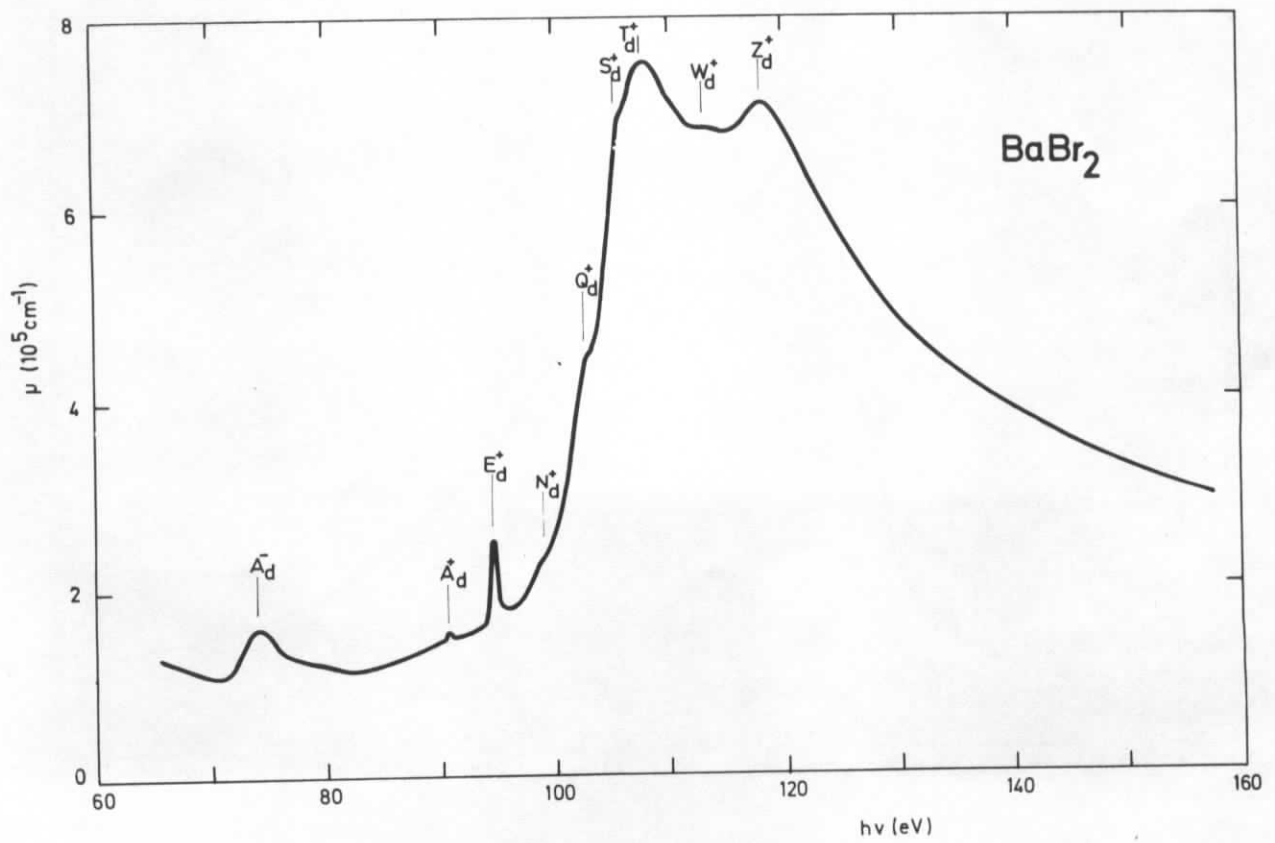


Abb. 25

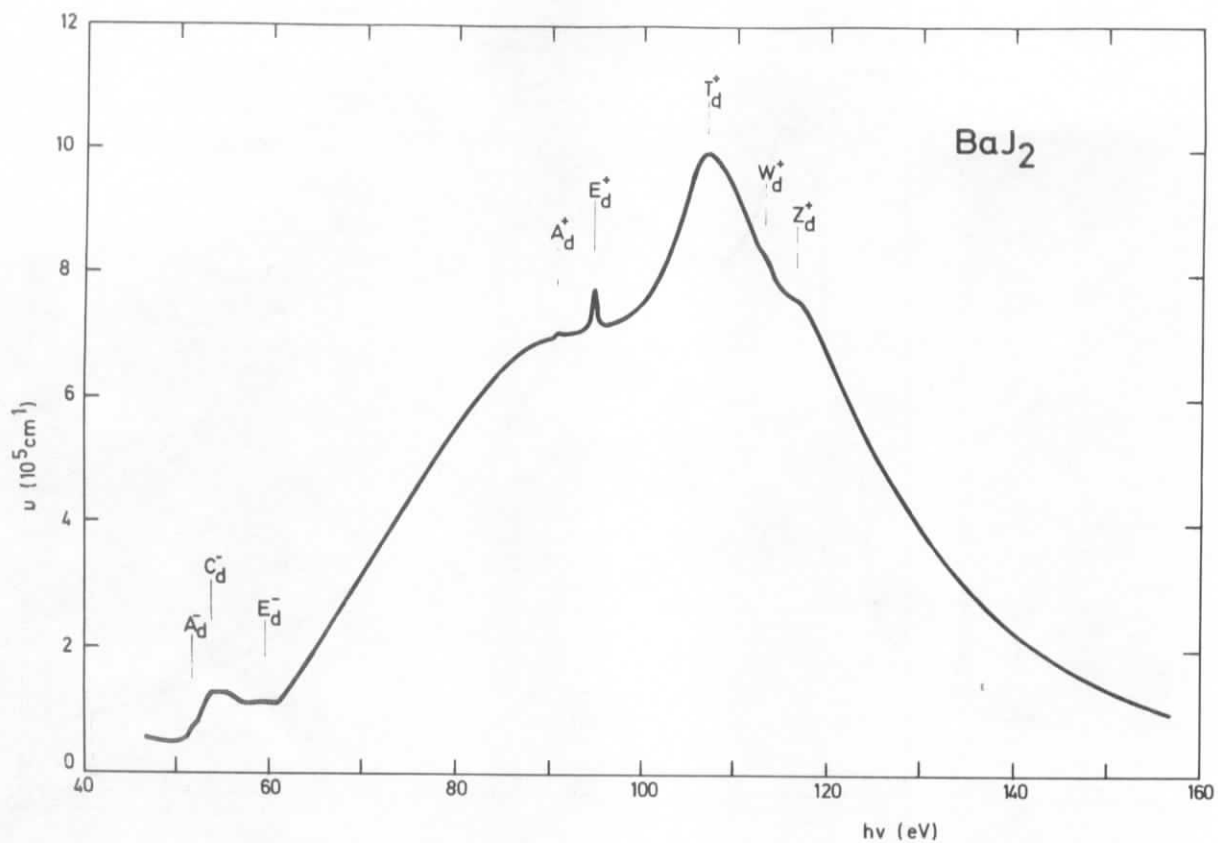


Abb. 26

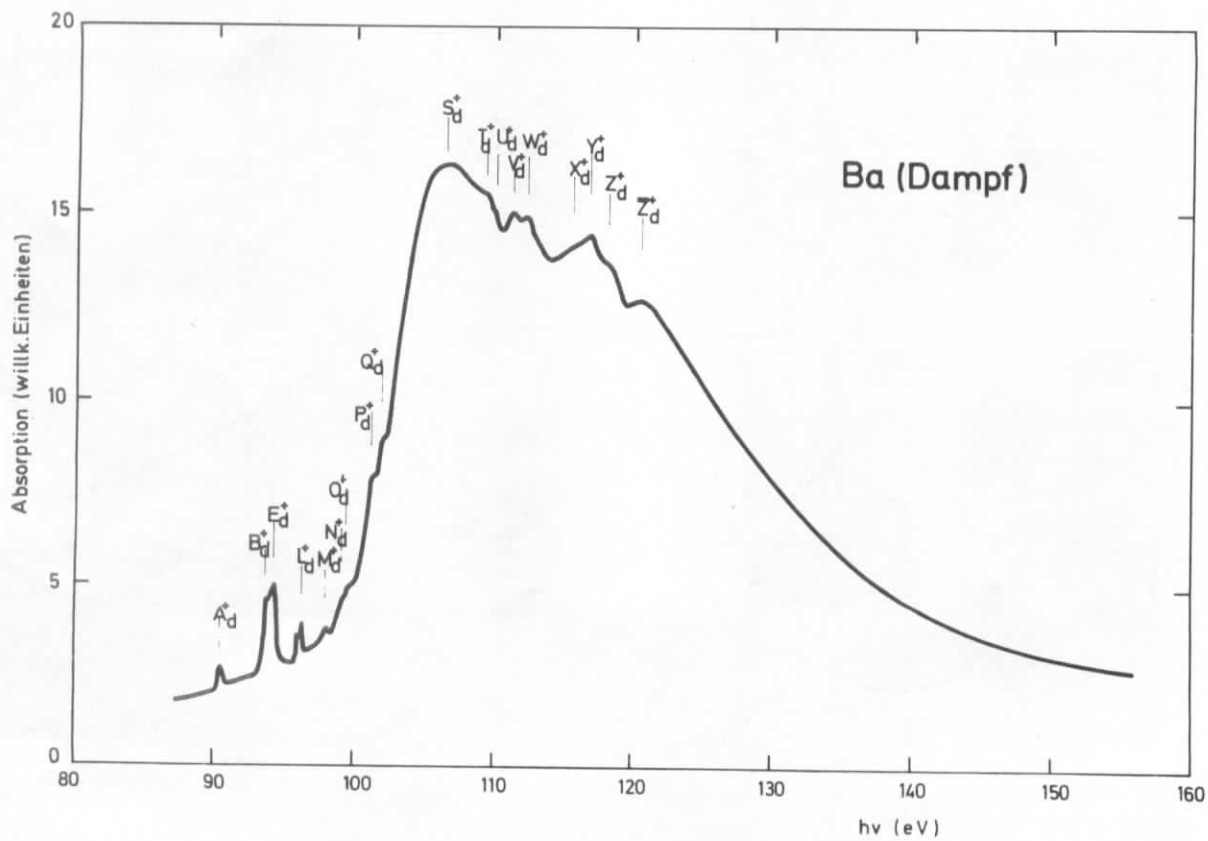


Abb. 27

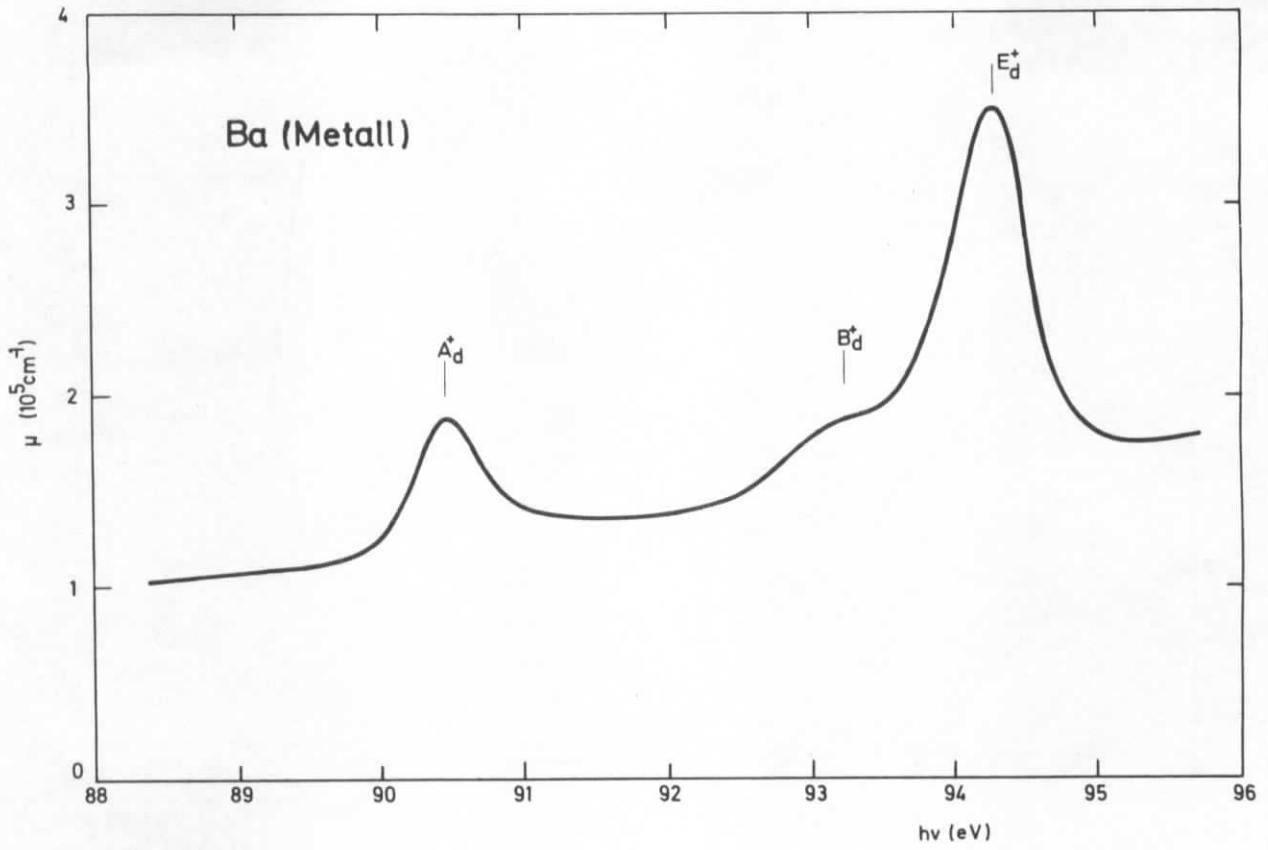


Abb. 28

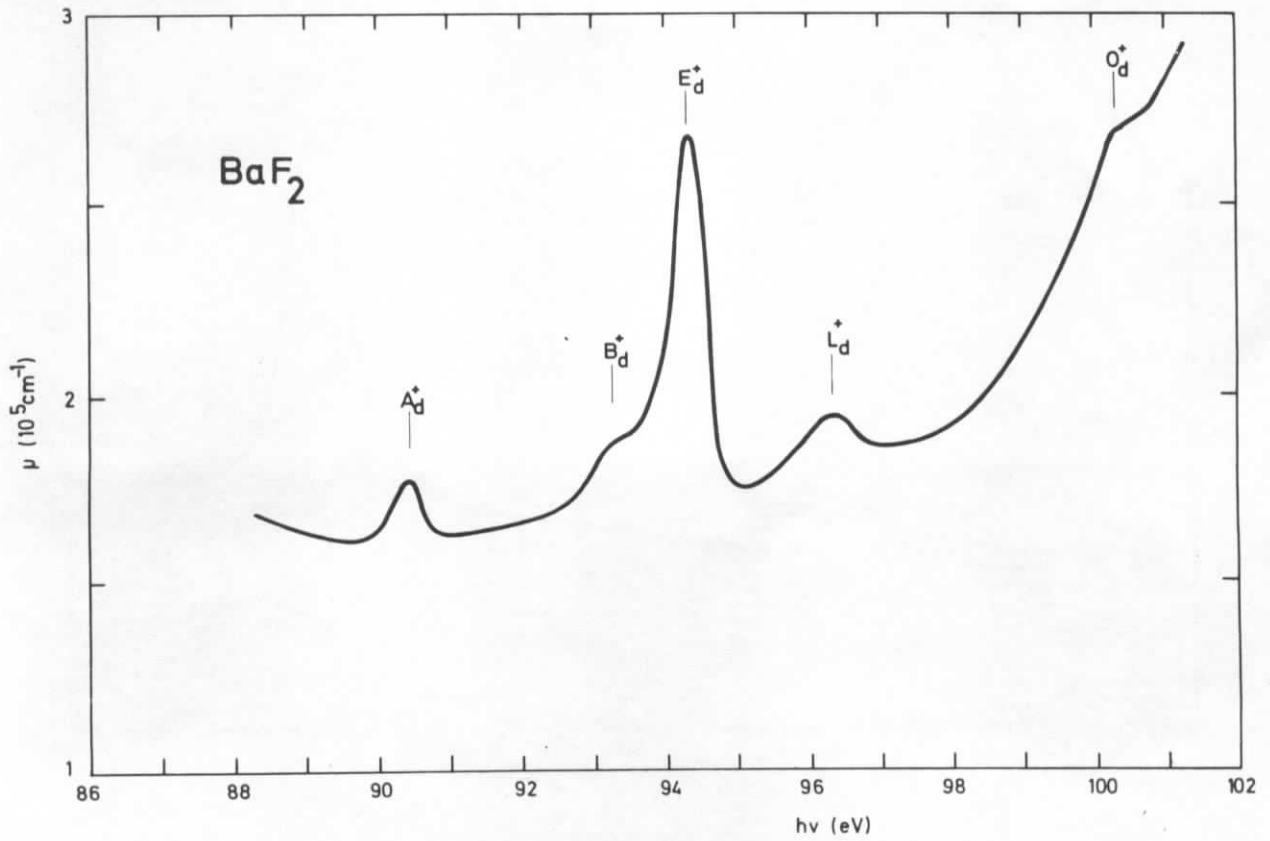


Abb. 29

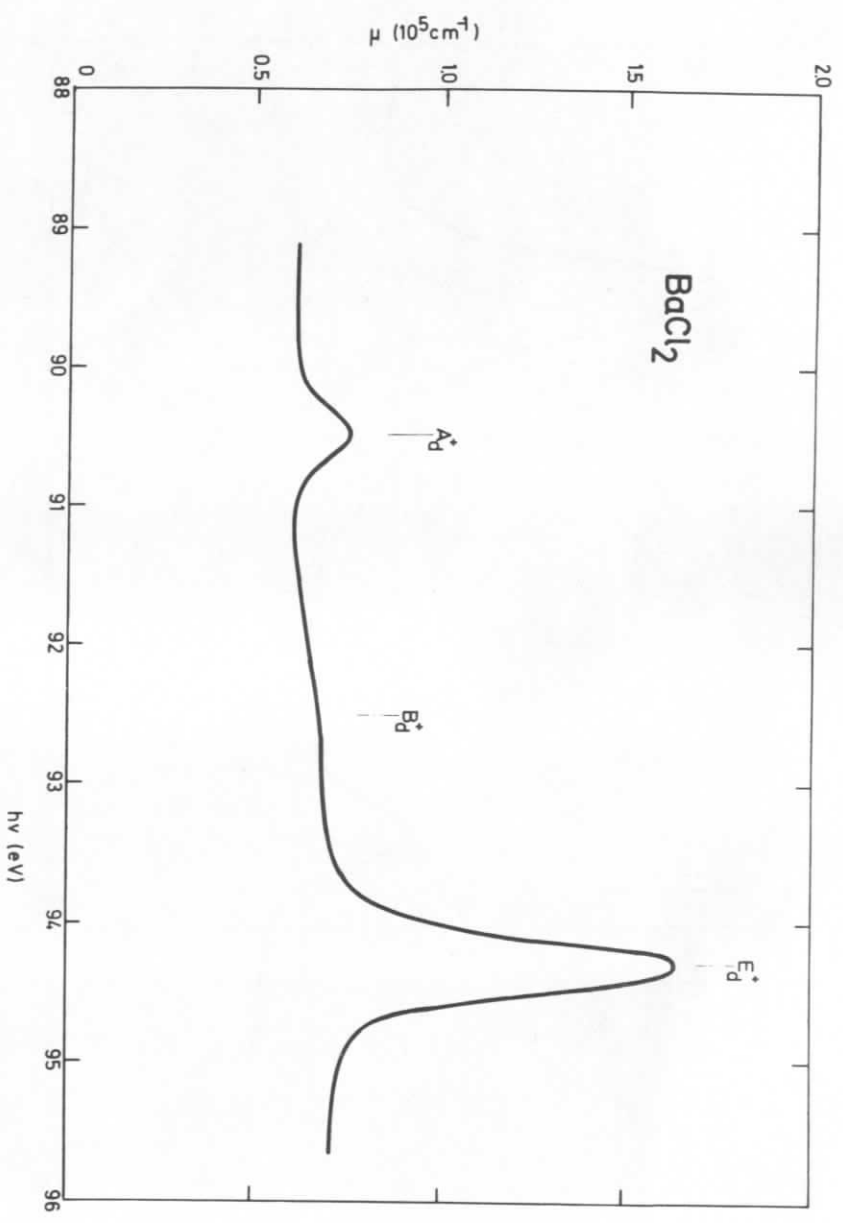


Abb. 30

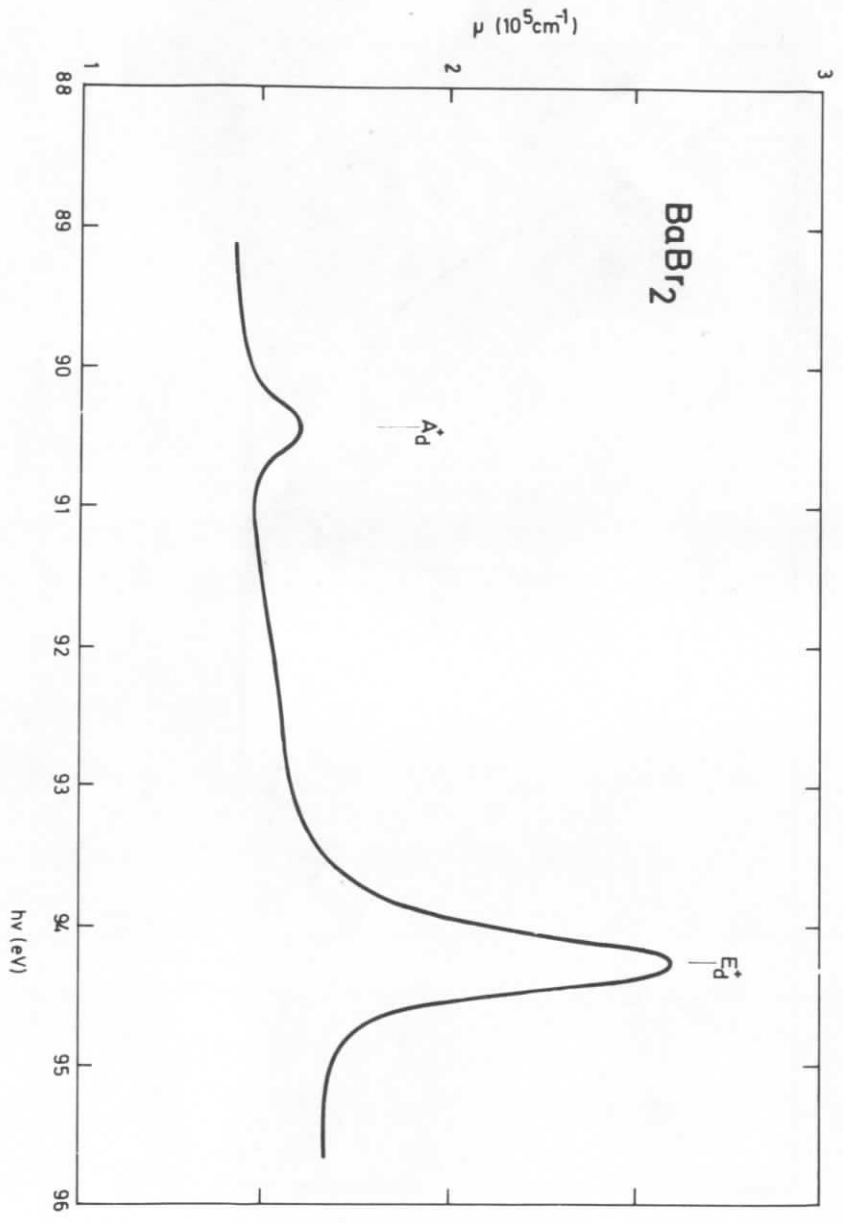


Abb. 31

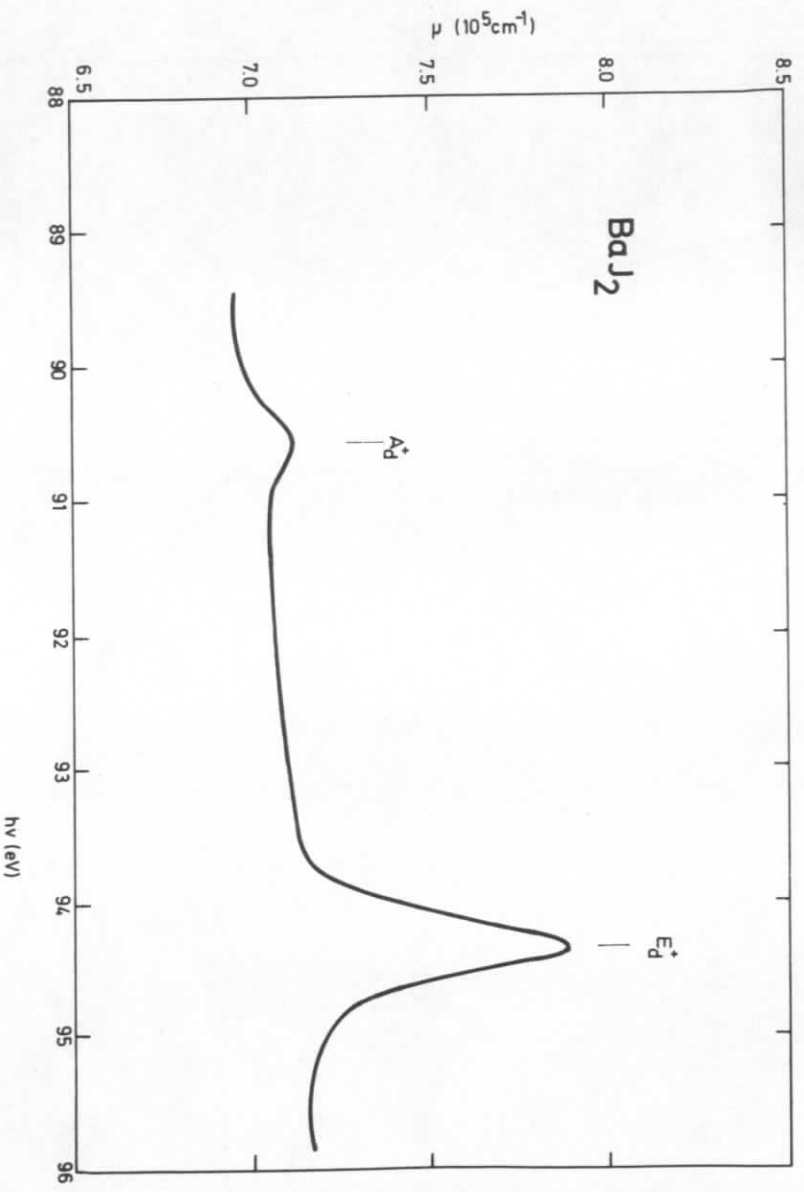


Abb. 32

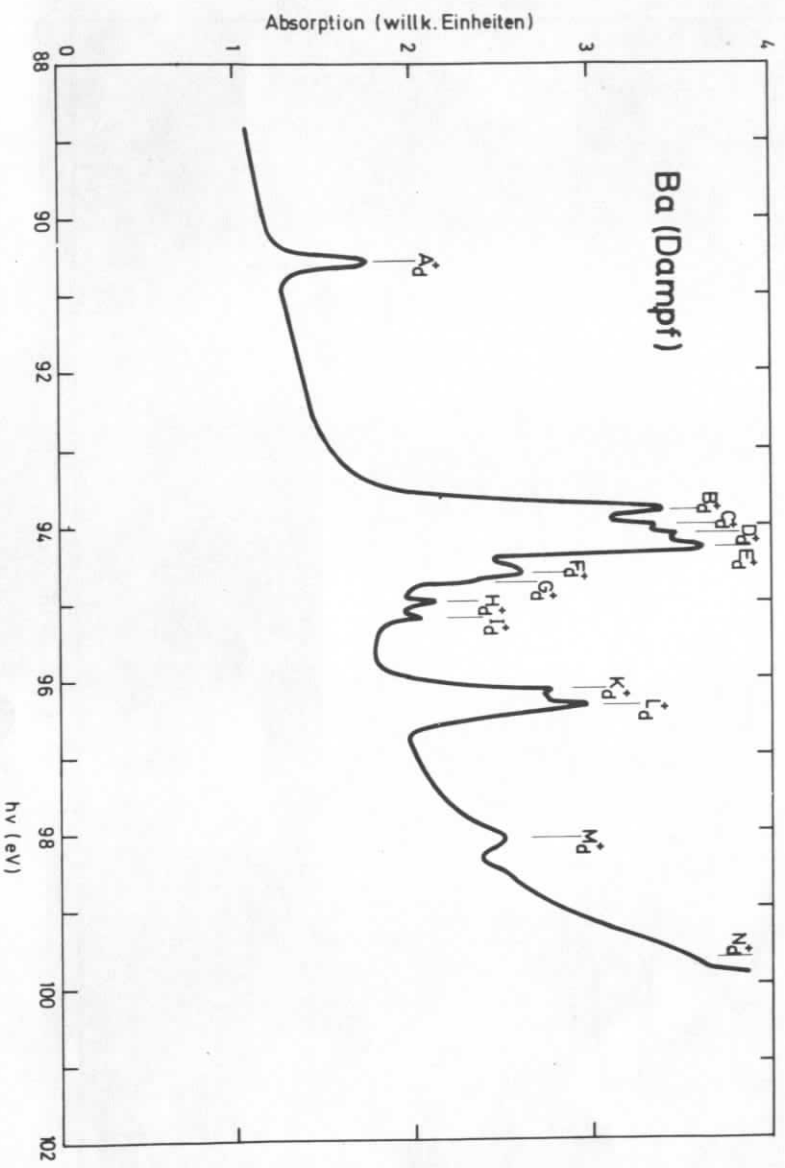


Abb. 33

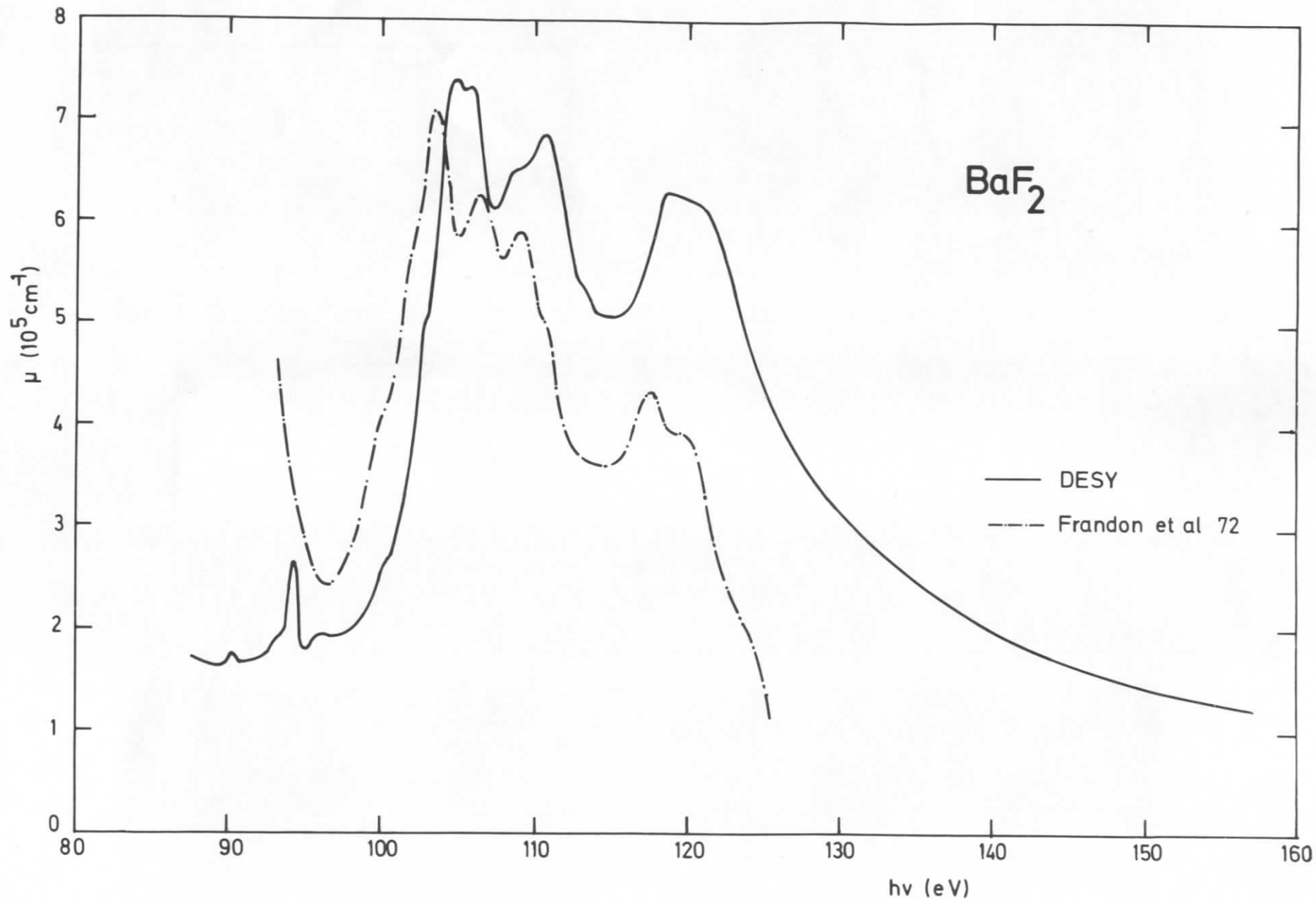


Abb. 34

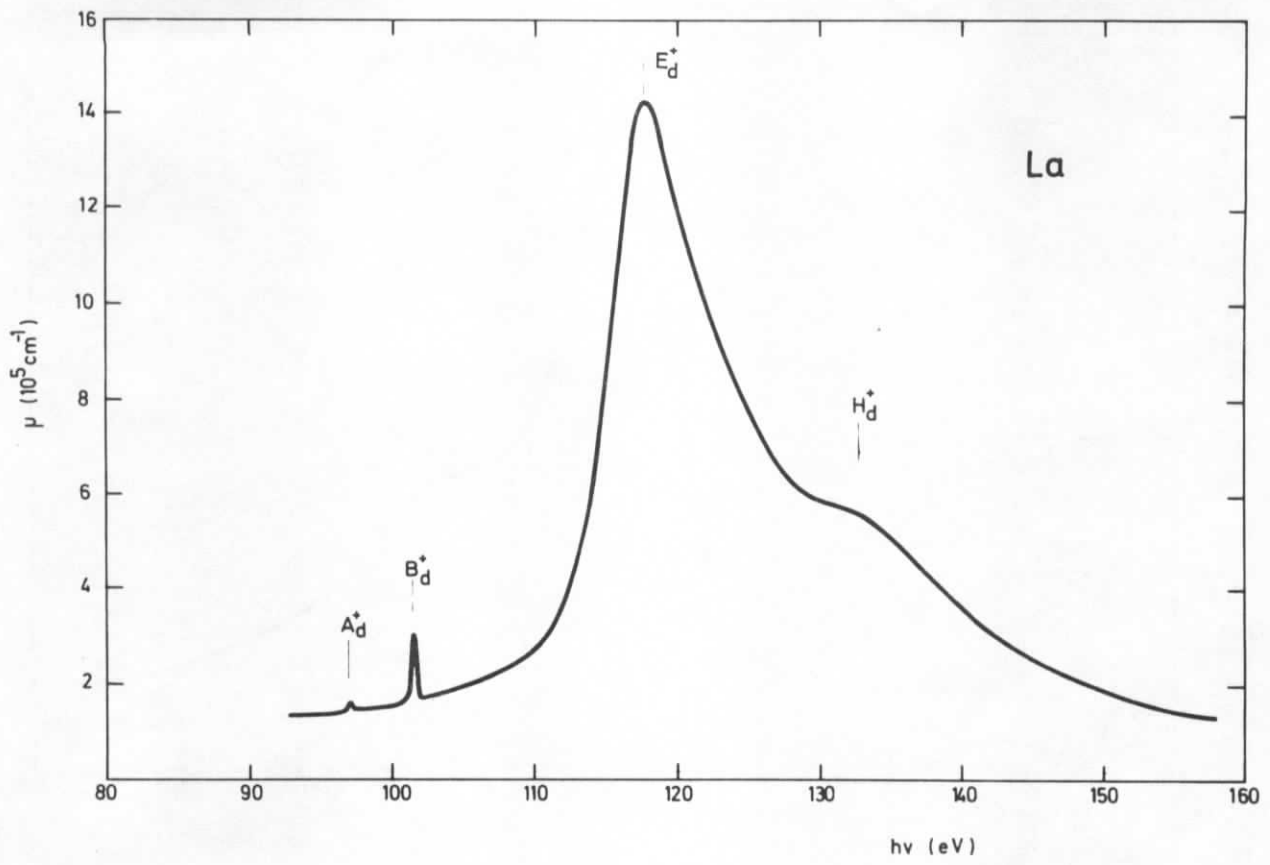


Abb. 35

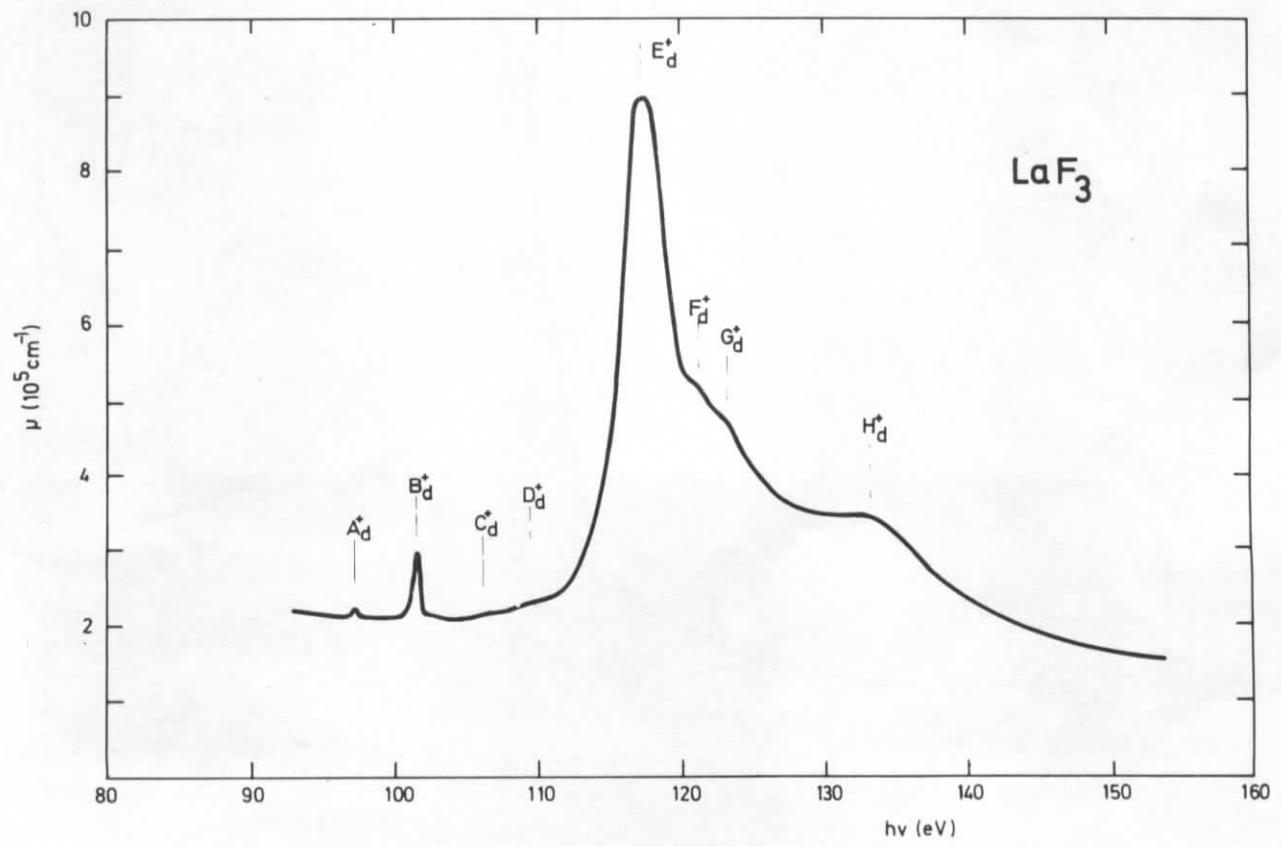


Abb. 36

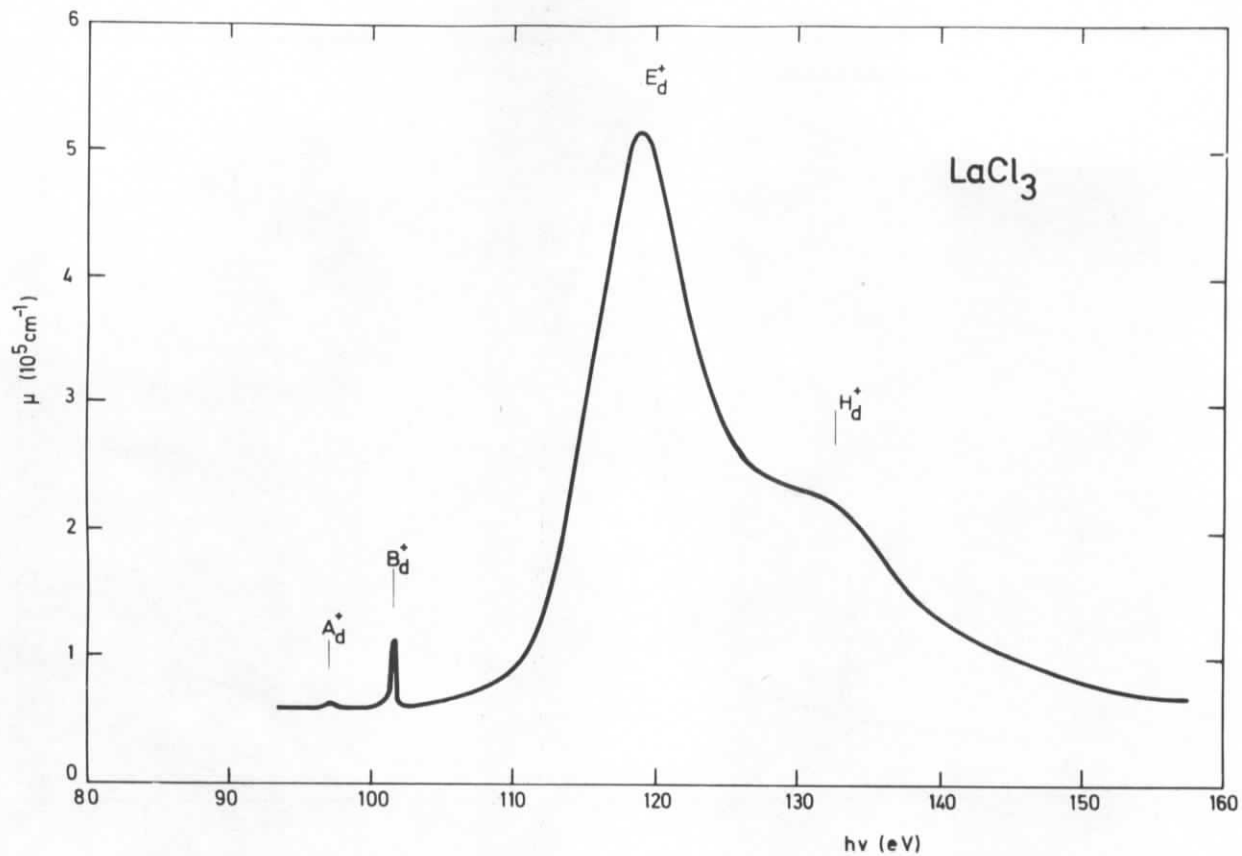


Abb. 37

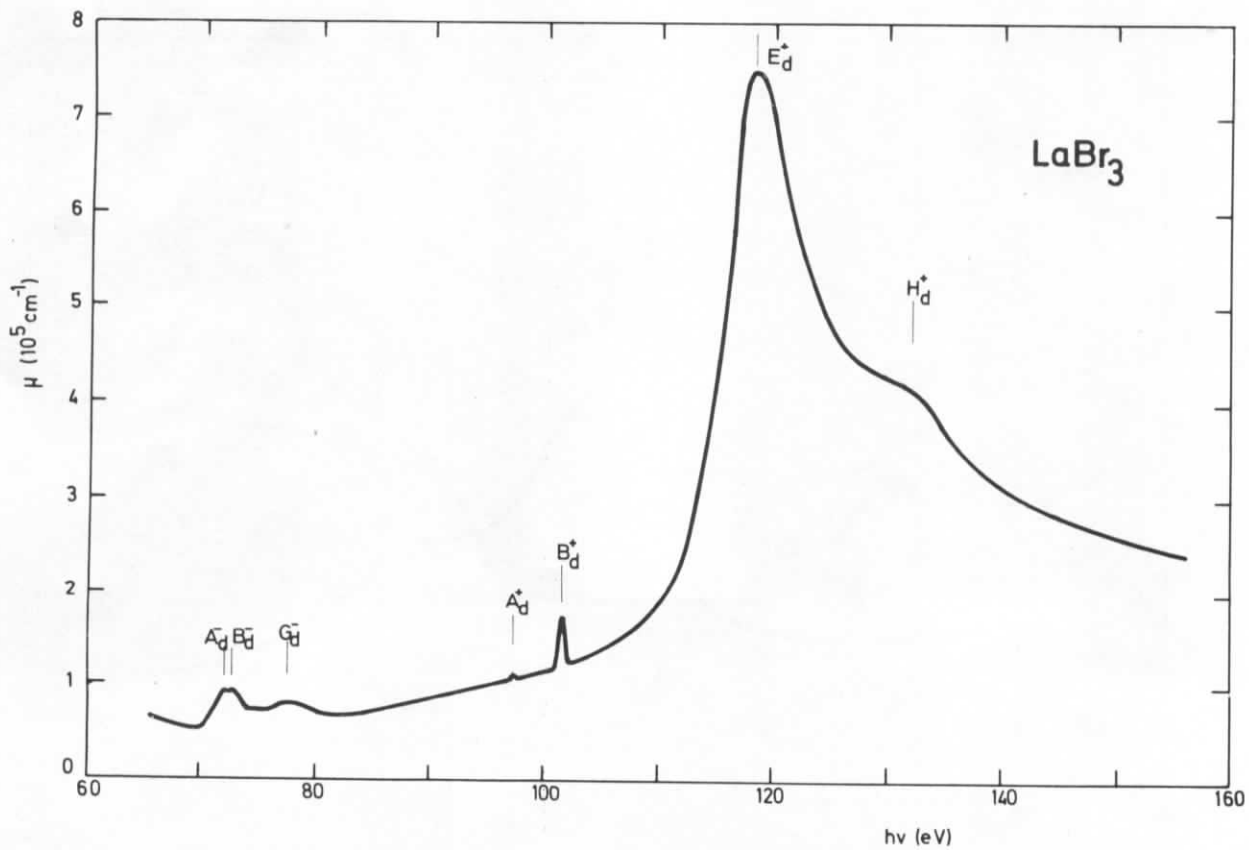


Abb. 38

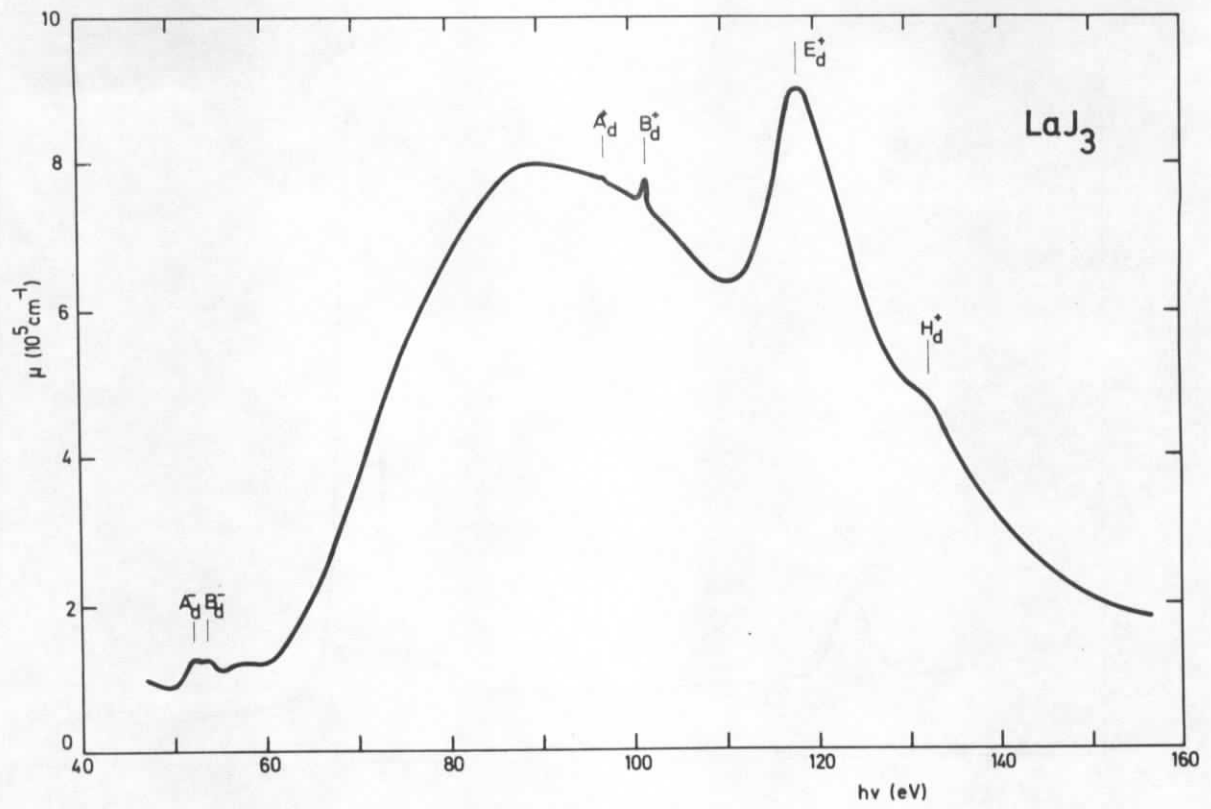


Abb. 39

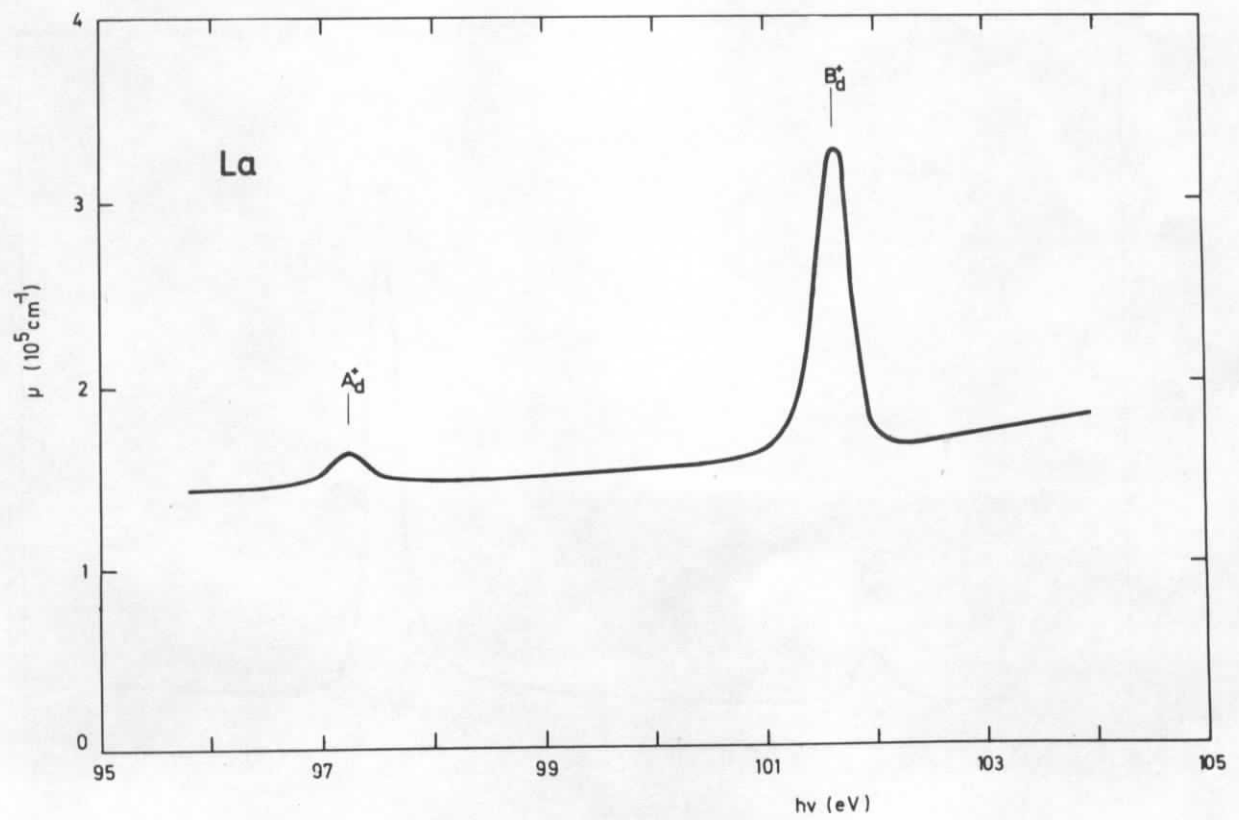


Abb. 40

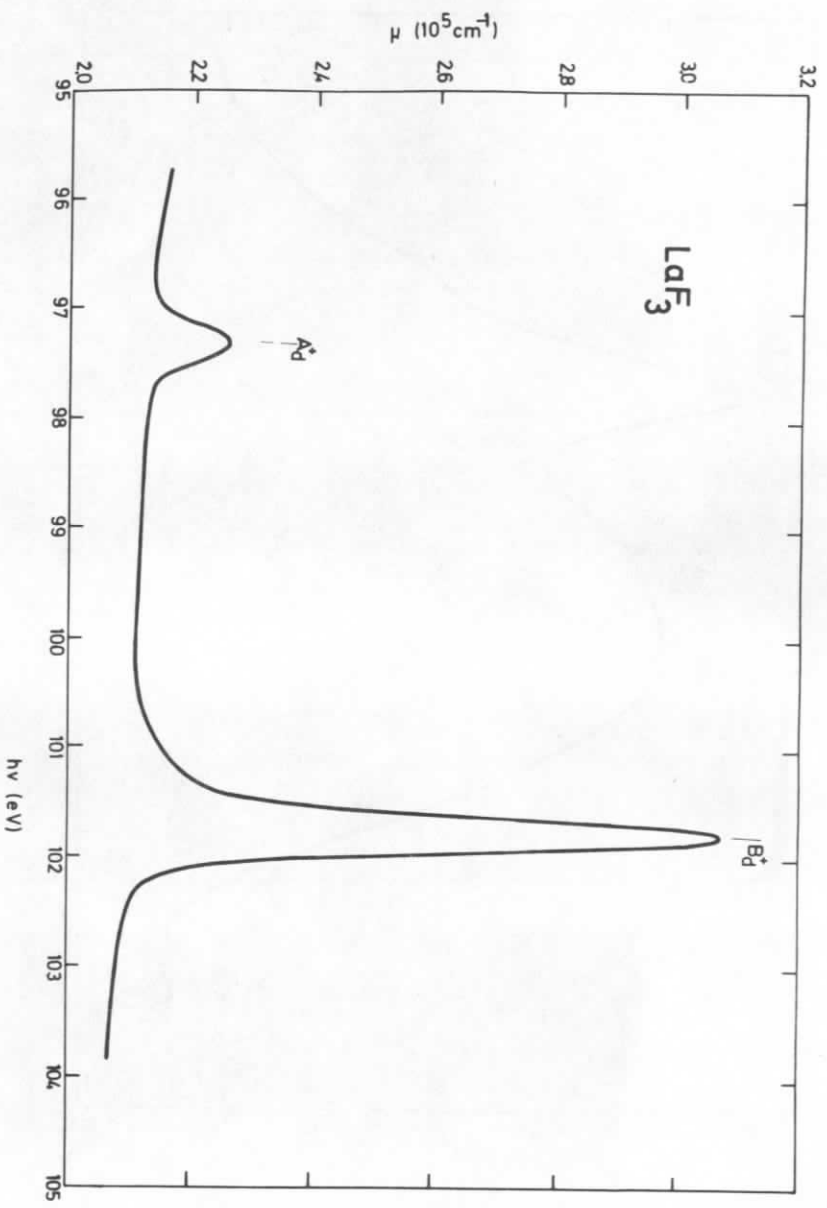


Abb. 41

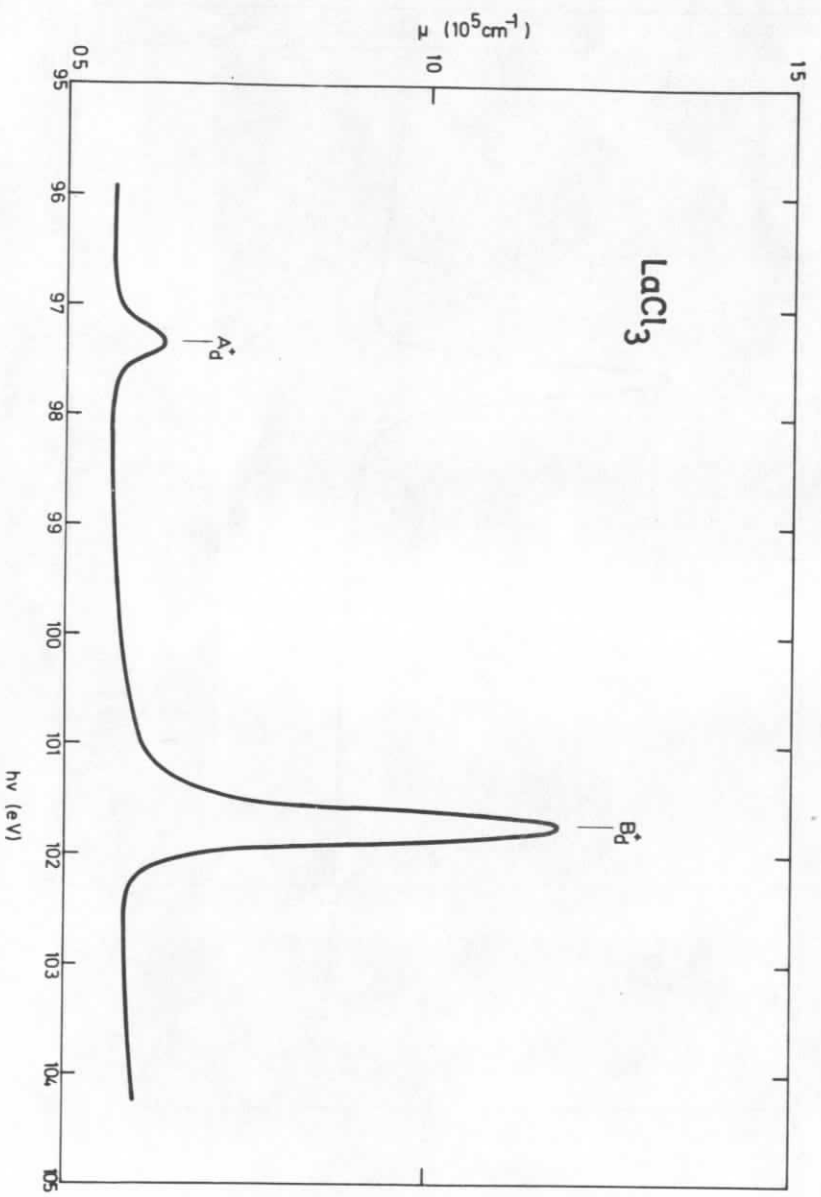


Abb. 42

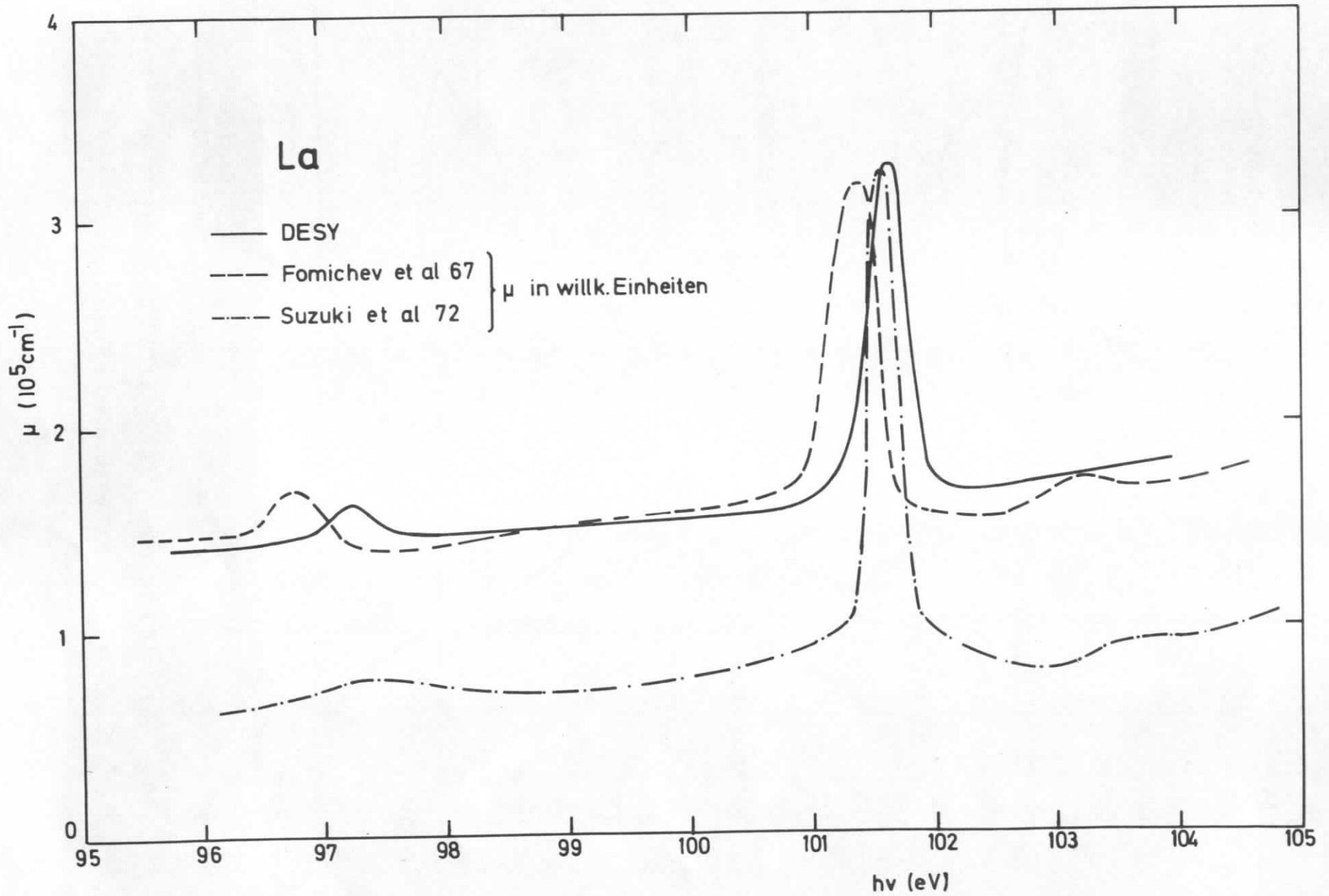


Abb. 43

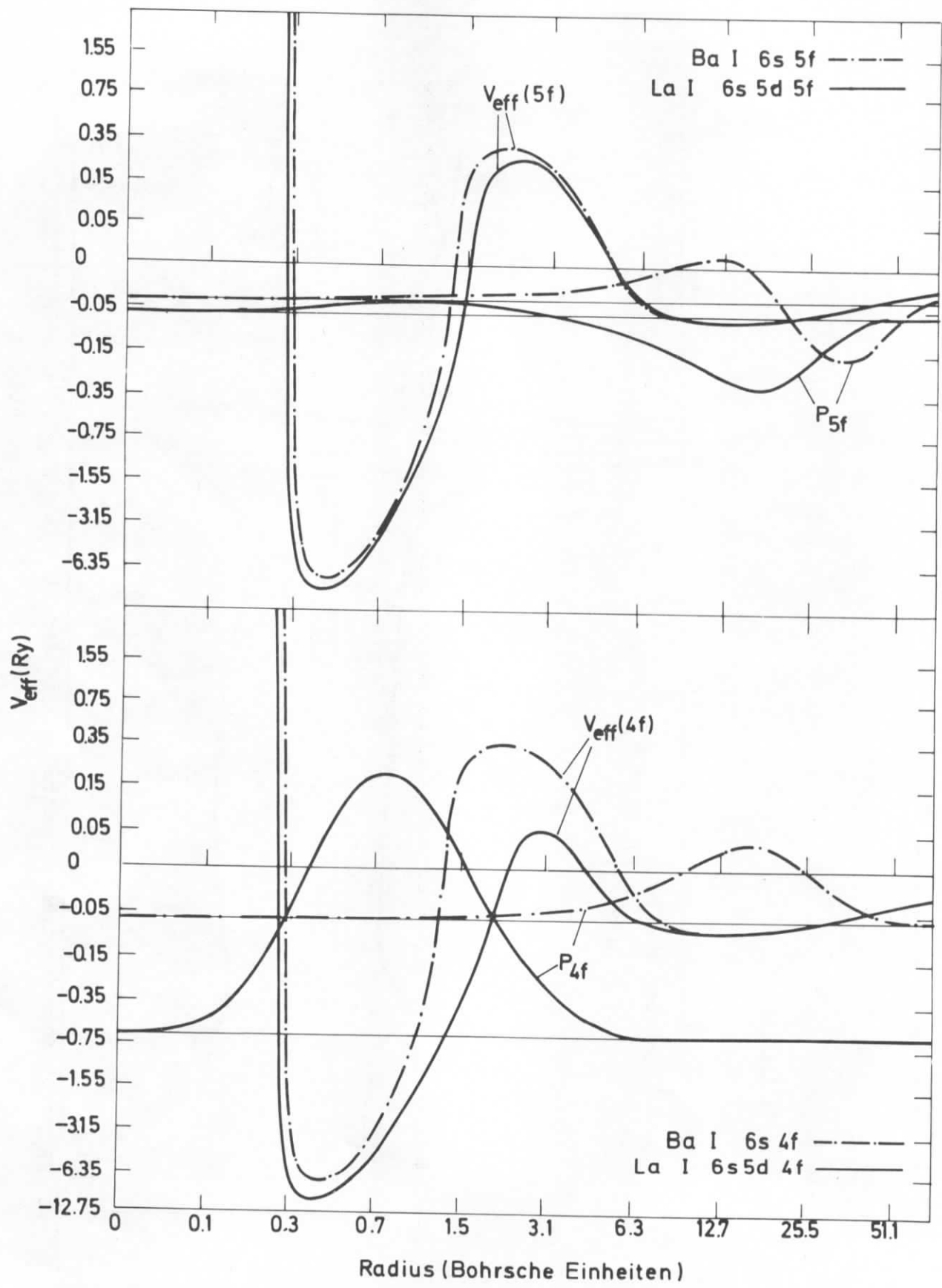


Abb. 44a

Abb. 44b

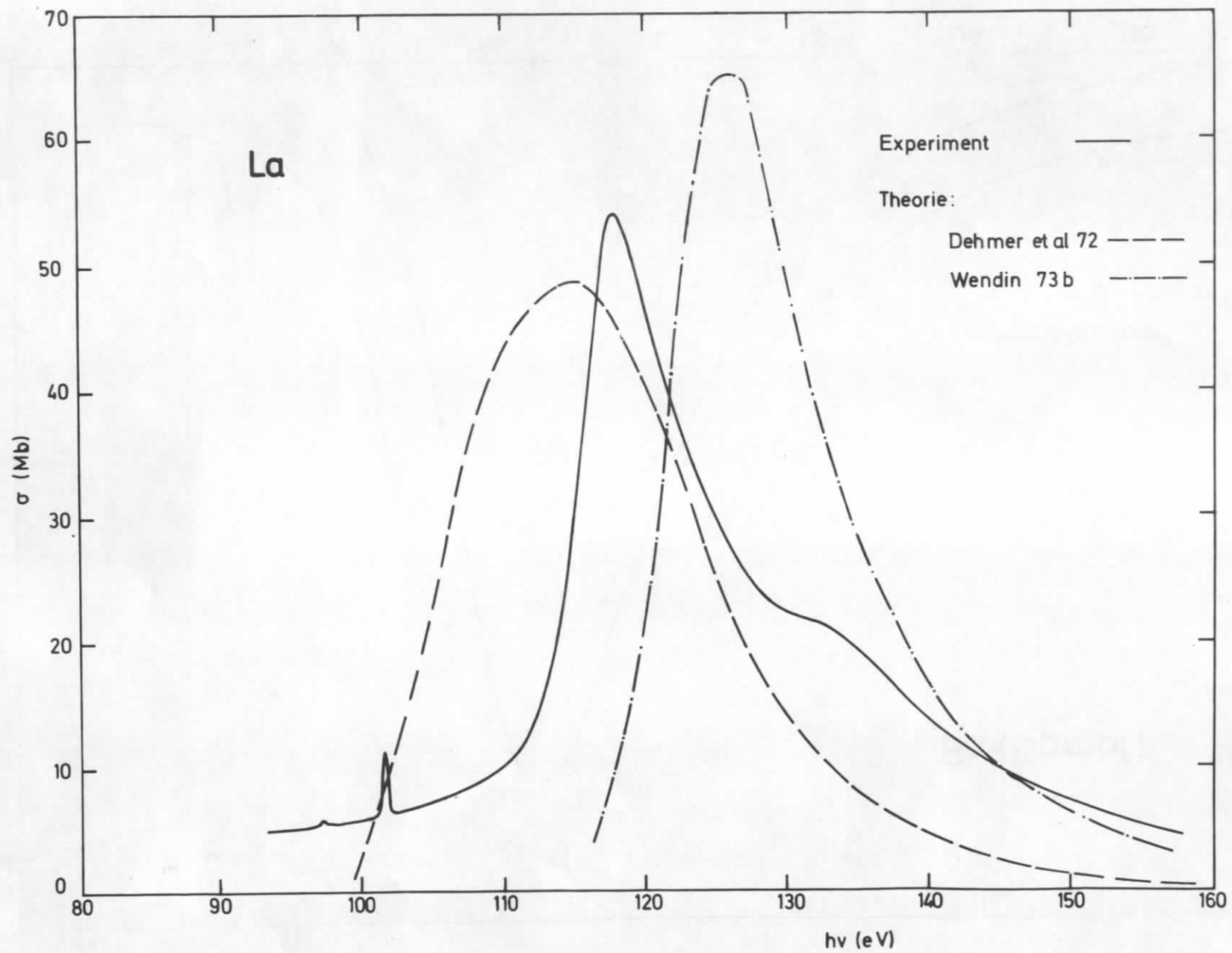


Abb. 45

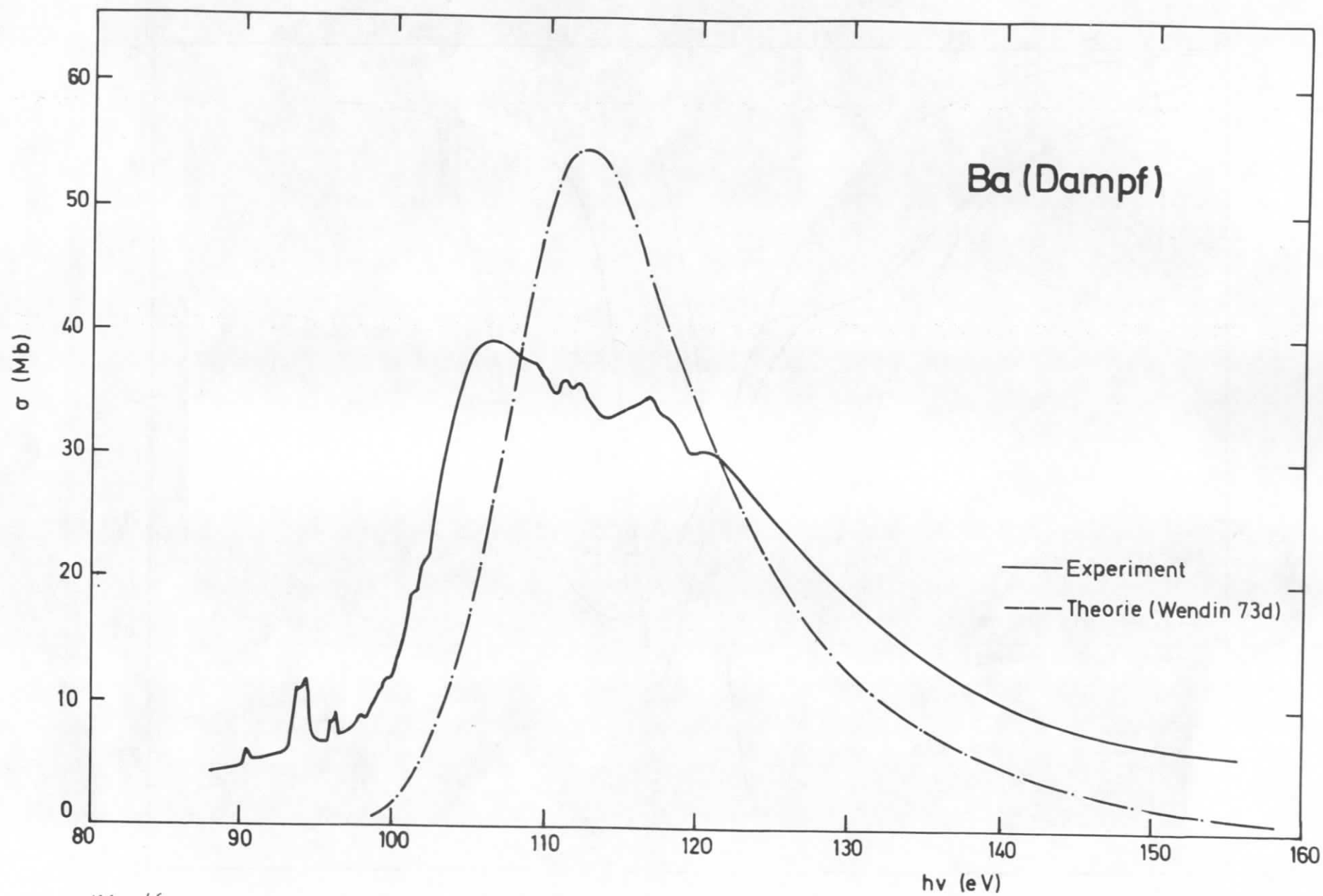


Abb. 46

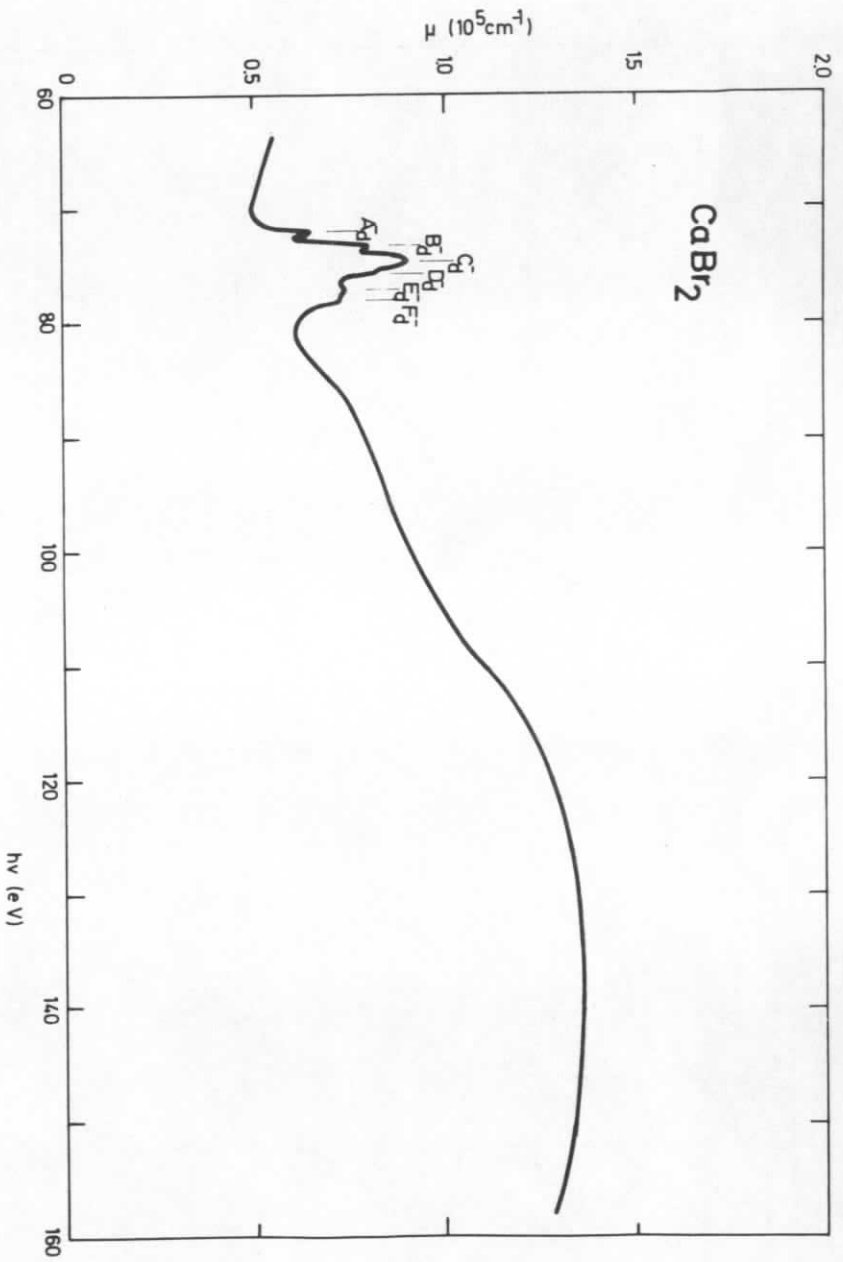


Abb. 47

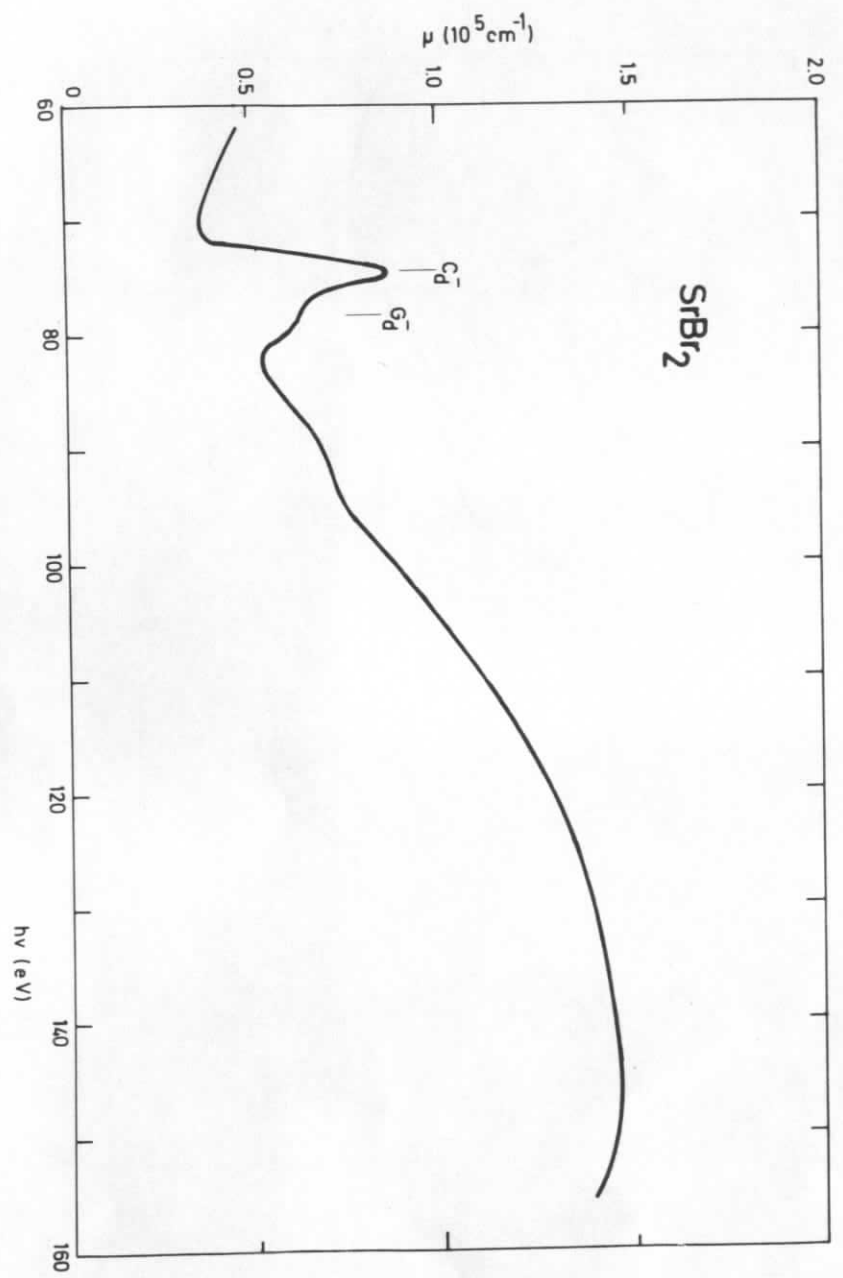


Abb. 48

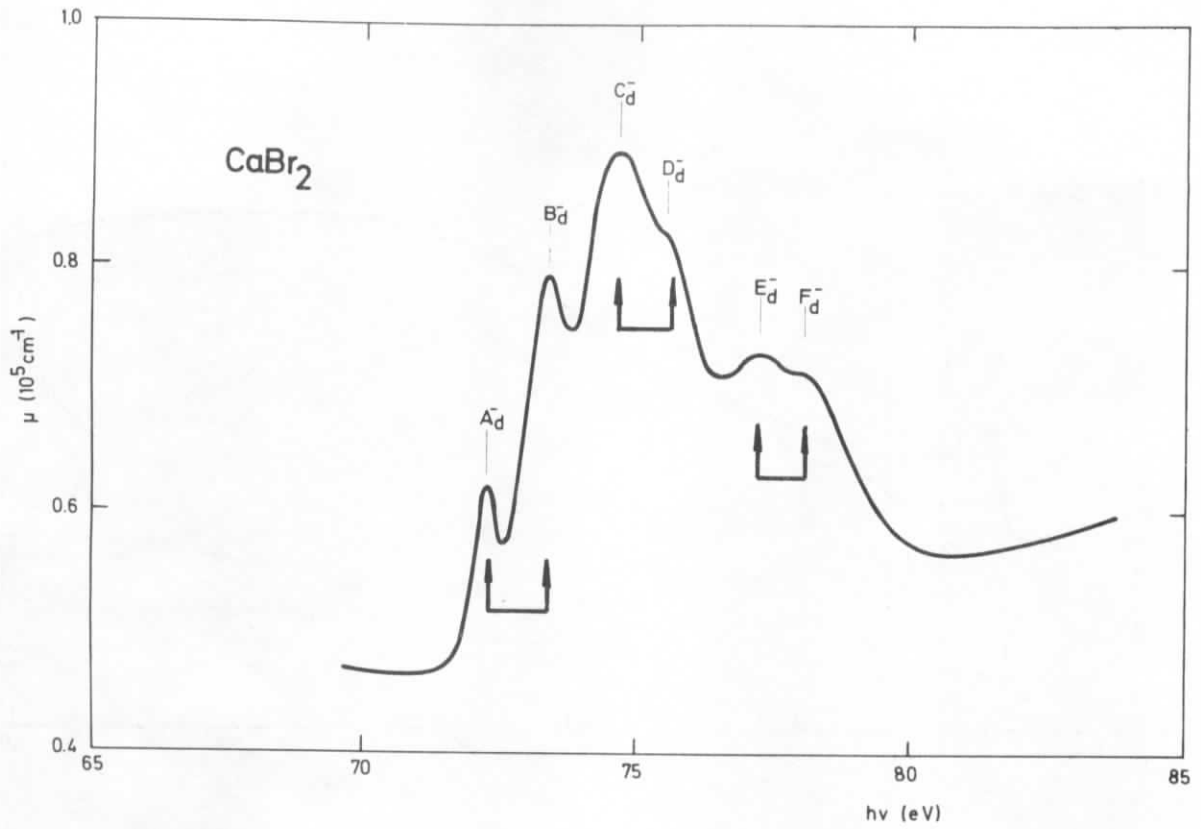


Abb. 49

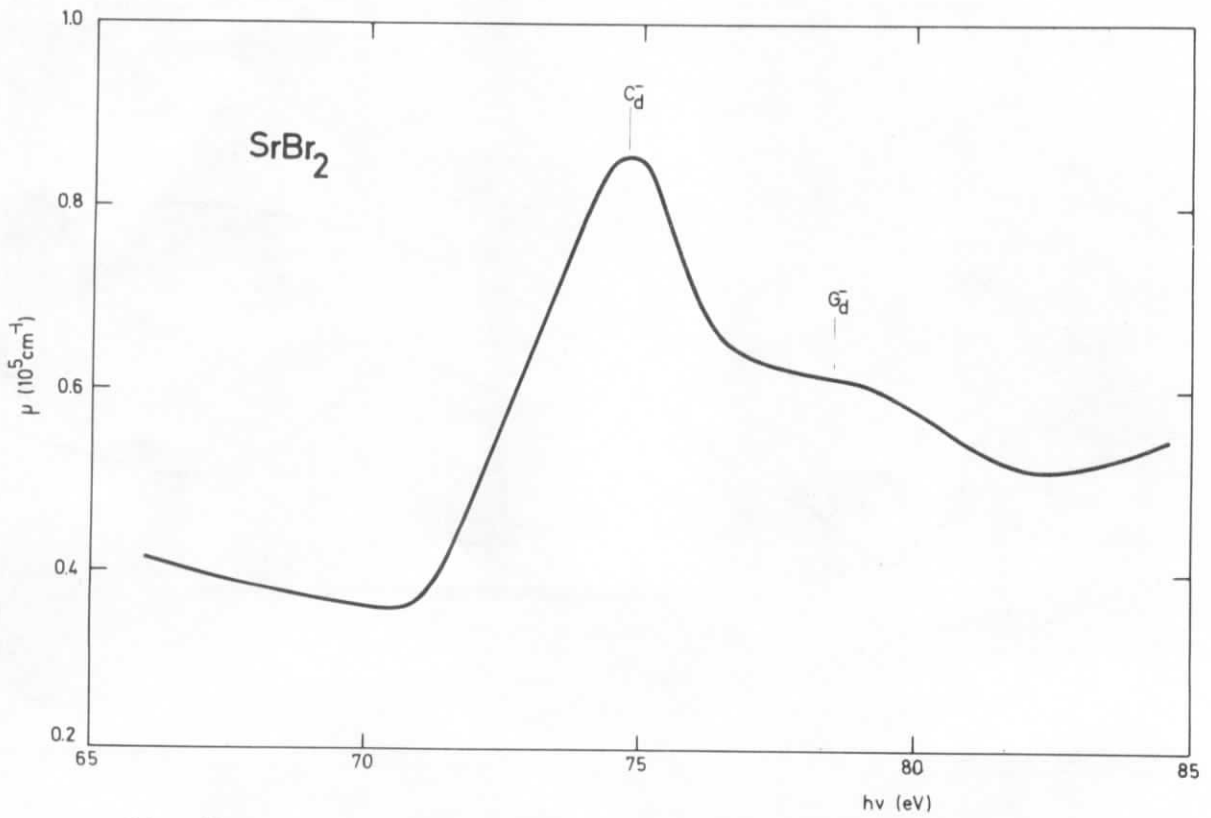


Abb. 50

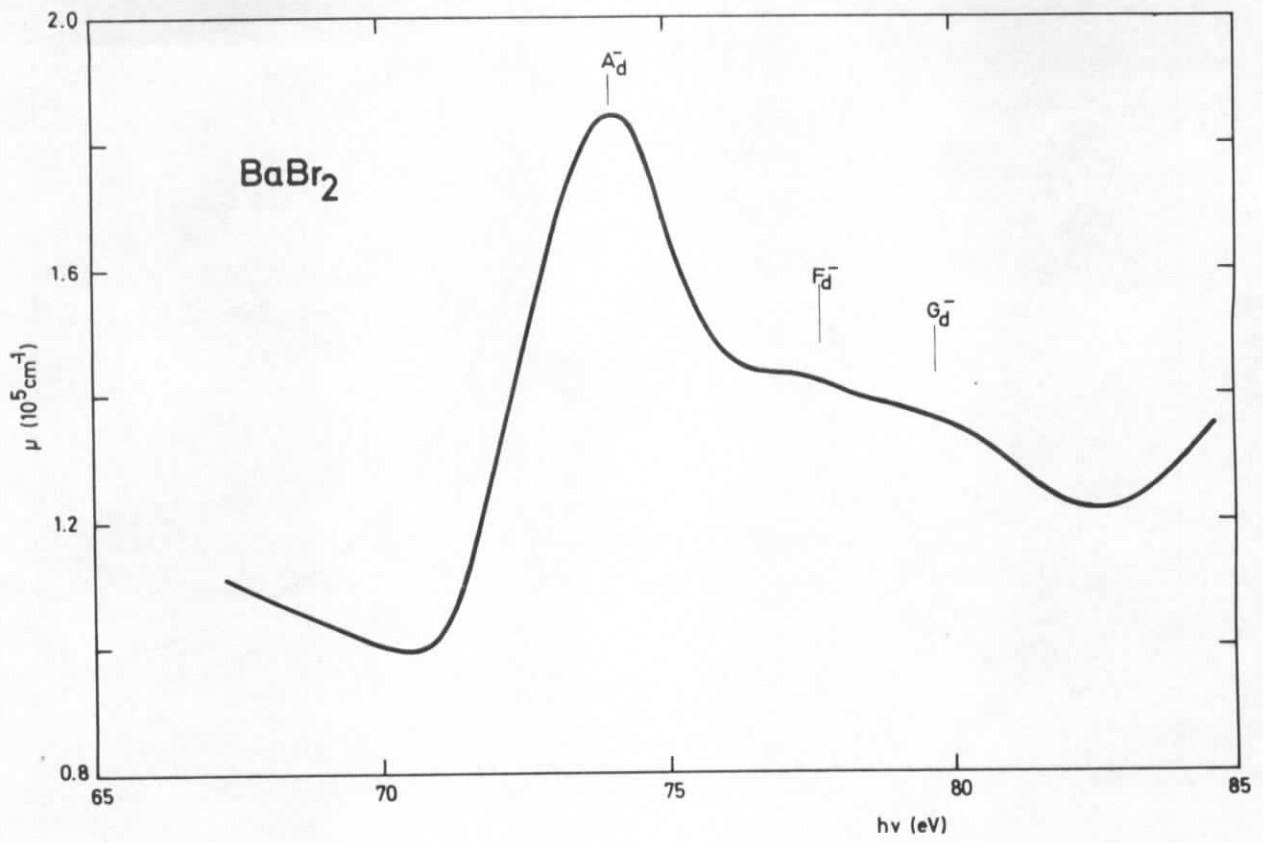


Abb. 51

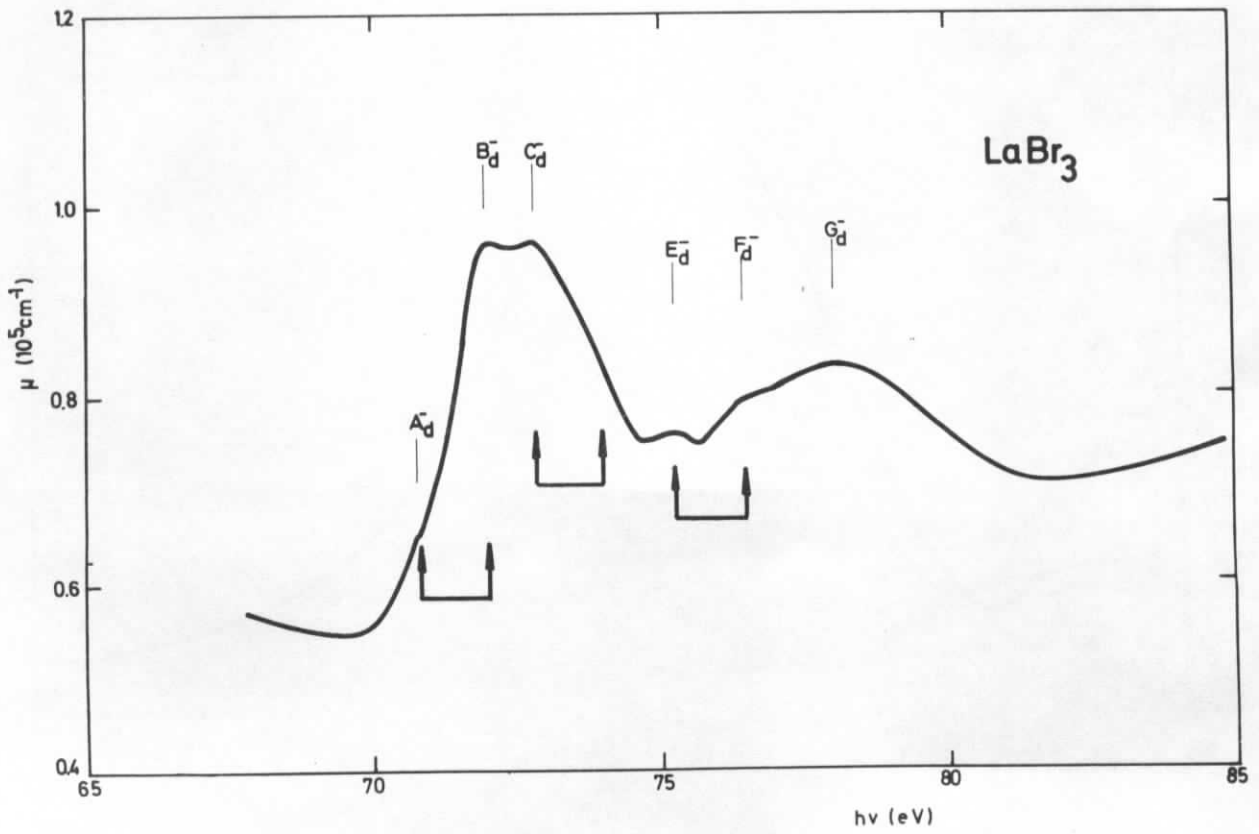


Abb. 52

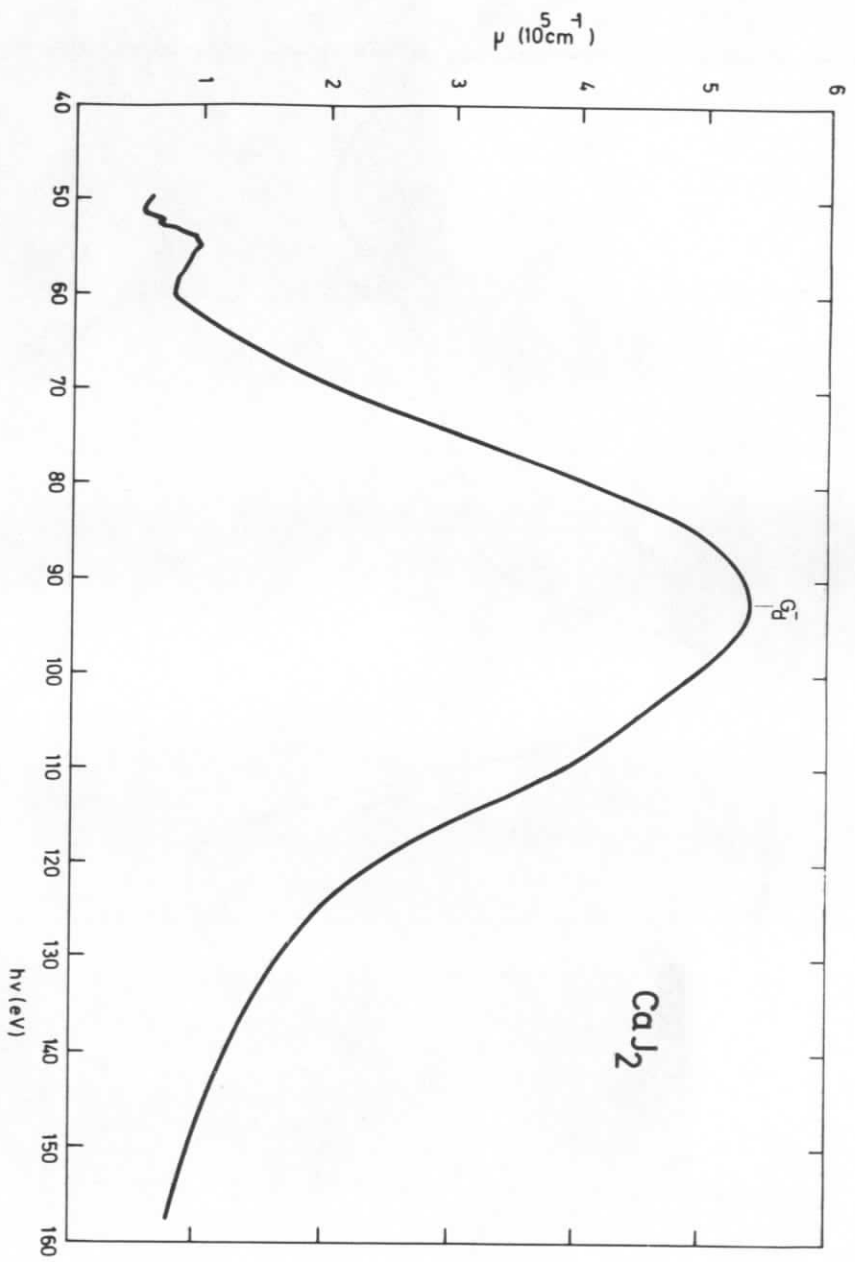


Abb. 53

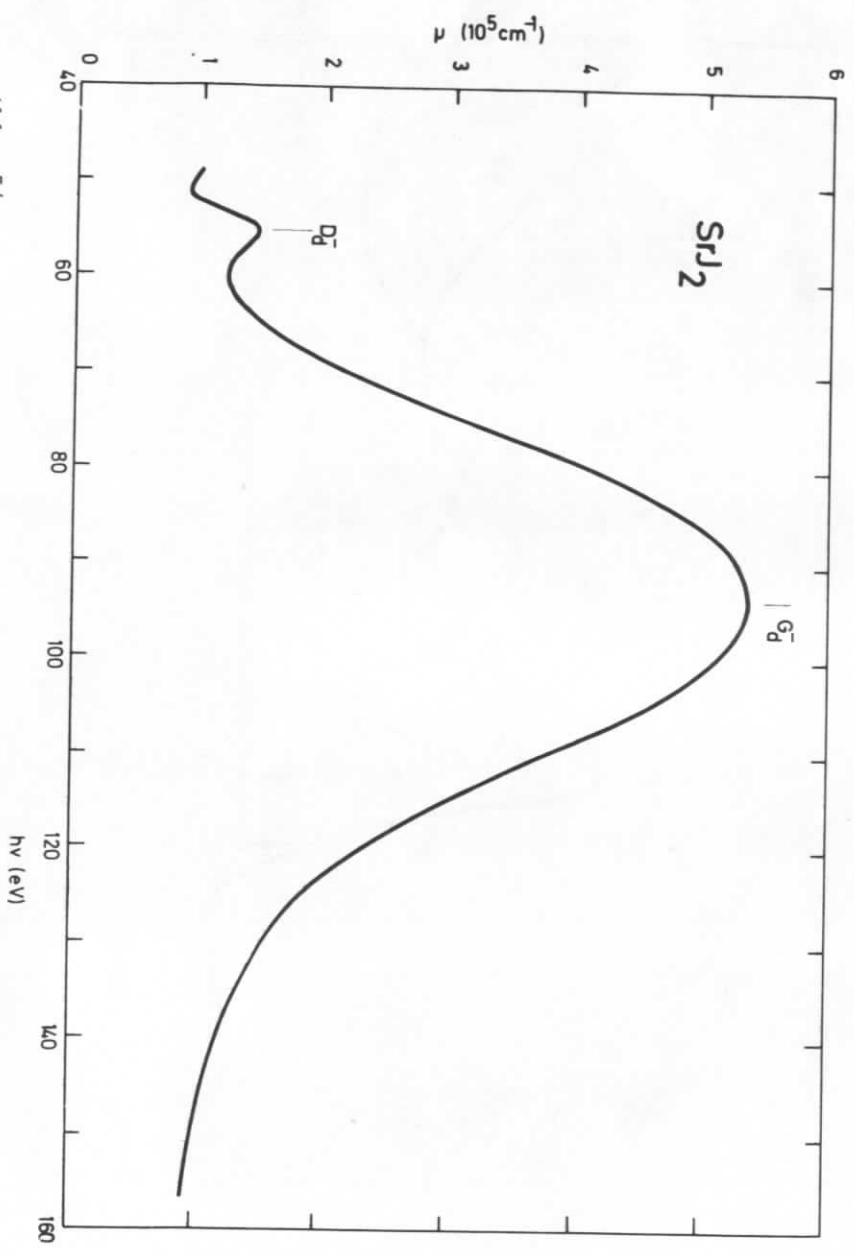


Abb. 54

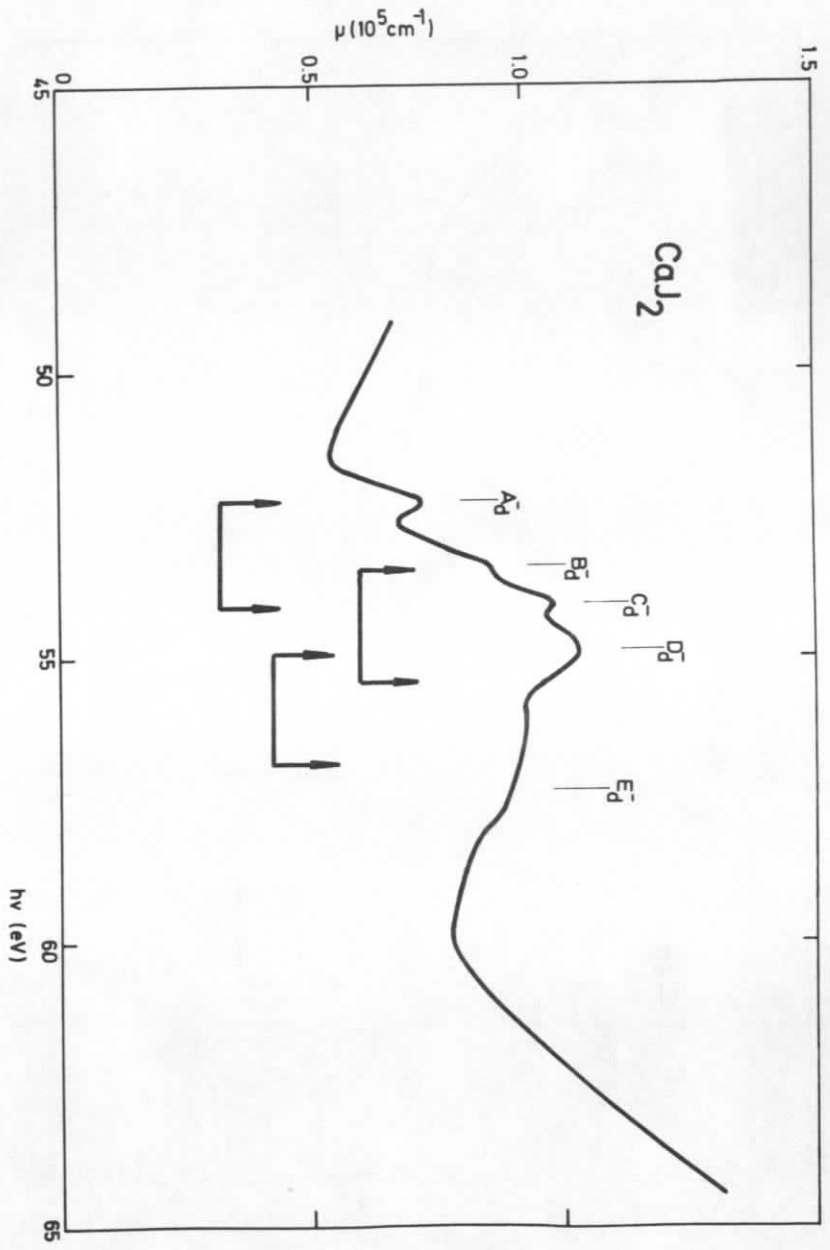


Abb. 55

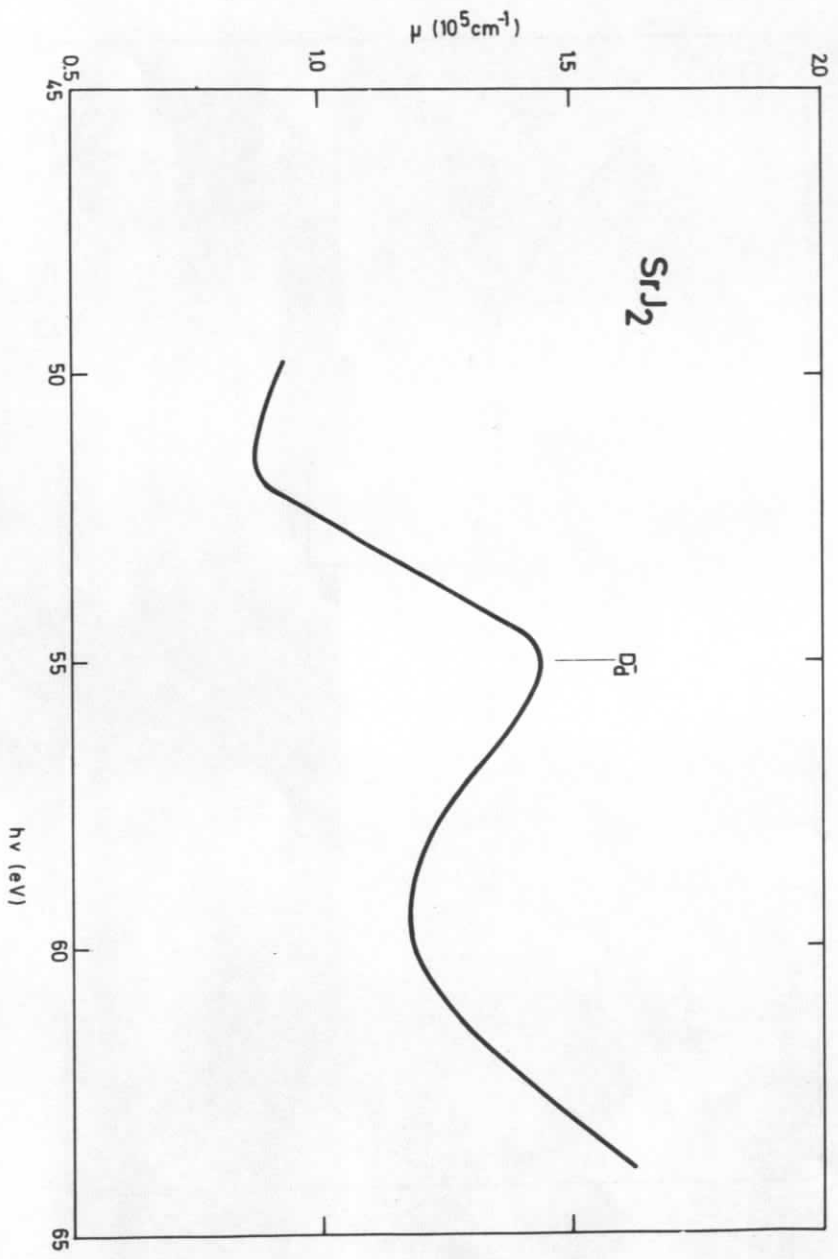


Abb. 56

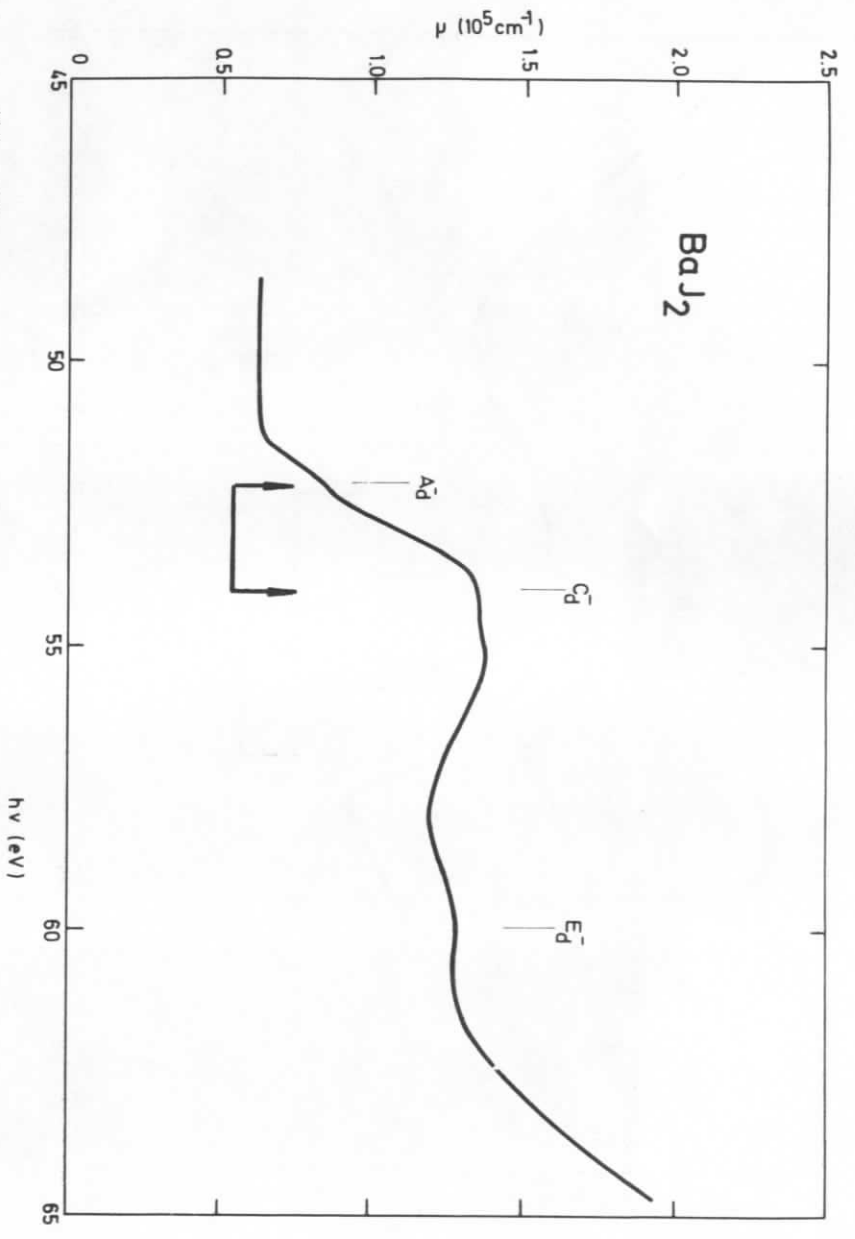


Abb. 57

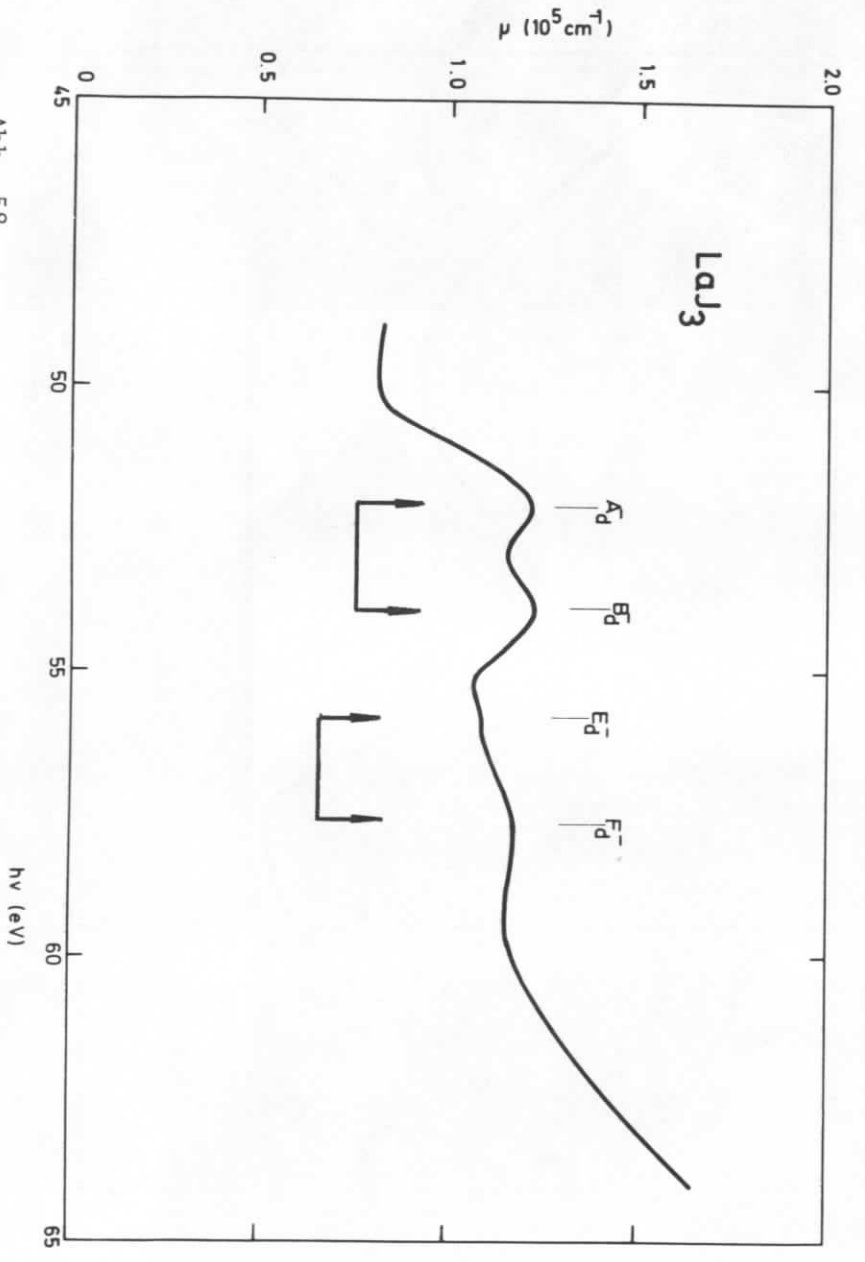


Abb. 58

Lebenslauf

29.1.1942	geboren in Neumünster
1948 - 1952	Volksschule (Gartenschule, Neumünster)
1952 - 1958	Gymnasium (Holstenschule, Neumünster)
1958 - 1961	Maschinenschlosserlehre (Fa.Neumag, Neumünster)
1961 - 1965	Gymnasium (Immanuel-Kant-Schule, Neumünster)
1965	Abitur
1965 - 1970	Physikstudium (Universität Hamburg)
Wintersemester 1967/68	Diplomvorprüfung
Sommersemester 1970	Diplomhauptprüfung
1970 - 1972	Wissenschaftlicher Mitarbeiter (DESY, Hamburg)
seit 1972	Wissenschaftlicher Assistent, m.d.W.b (II. Institut für Experimentalphysik, Universität Hamburg)

