

↑ Interner Bericht  
DESY F41-76/13  
Dezember 1976

Hochaufgelöste Absorptionsspektroskopie  
an den Molekülen  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $D_2O$   
im Vakuum Ultraviolett

von

P. Gürtler

DESY-Bibliothek  
21. JAN. 1977



Hochaufgelöste Absorptionsspektroskopie

an den Molekülen

$N_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $D_2O$

im Vakuum Ultraviolett

Experimentelle physikalische Diplomarbeit  
des Fachbereiches Physik  
der Universität Hamburg

vorgelegt von Peter Gürtler

Hamburg 1976

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Experimentelle Durchführung	3
2.1 Aufbau der Apparatur	3
2.2 Absorptionskammer	5
2.3 Auswertung	7
3. Absolutintensitätsmessung	9
3.1 Einleitung	9
3.2 Berechnung der einfallenden Intensität	9
3.3 Meßmethode und Ergebnisse	11
3.4 Diskussion der Ergebnisse	13
4. Theoretische Betrachtungen	16
4.1 Bestimmung der Elektronenzustände im Molekül	16
4.2 Klassifizierung der Molekülorbitale	17
4.3 Übergänge und Auswahlregeln	19
5. Stickstoff	22
5.1 Einleitung	22
5.2 Valenzanregungen	26
5.3 Rydbergserien	31
5.4 Autoionisation	41
5.5 Rotationsstruktur	45
6. Kohlendioxid	55

7. Wasser und schweres Wasser	59
7.1 Einleitung	59
7.2 Rydbergserien	63
7.3 Rotationsstruktur	80
Zusammenfassung	92
Literaturverzeichnis	94

### 1. Einleitung

Die wesentlichen Erkenntnisse über die Struktur von Molekülen beruhen auf optischen Untersuchungen. Dabei geben die Absorptionsmessungen Aufschluß über die verschiedenen Energiezustände des Moleküls. Die Gesamtenergie solcher Zustände setzt sich dabei aus der Energie der Elektronen sowie der Schwingungs- und Rotationsenergie des Molekülumpfes zusammen.

Da die elektronischen Anregungsenergien bei kleinen Molekülen im Vakuum-UV Bereich liegen, stellt die Synchrotronstrahlung eine nahezu ideale Lichtquelle dar, die in diesem Spektralbereich allen Entladungslampen überlegen ist. Durch die hohe Intensität der Strahlung ist es möglich, Monochromatoren mit hoher Auflösung zu bauen, sodaß selbst die Rotationsstruktur der Schwingungsbanden eines elektronischen Überganges noch in erster Ordnung aufgelöst werden kann. Gleichzeitig waren wir dabei in der Lage, die Absorptionsspektren photoelektrisch aufzuzeichnen, sodaß absolute Absorptionsquerschnitte angegeben werden können.

Die Auswertung der Rotationsstruktur bringt eine Fülle neuer Informationen über die Struktur der Moleküle im angeregten Zustand. So kann damit zum Beispiel die Symmetrie der angeregten Zustände bestimmt werden, und man erhält Angaben über die Bindungswinkel und Bindungslängen der einzelnen Atome im Molekül, die eine Erweiterung der Erkenntnisse aus Schwingungsanalysen darstellen.

Auch in Spektralbereichen, wo infolge Linienverbreiterung keine Rotationsstruktur aufgelöst werden kann, ist die hohe Auflösung nützlich, um die Linienprofile genau zu vermessen, die dann mit Modellrechnungen verglichen werden können.

Die drei Moleküle Stickstoff, Kohlendioxid und Wasser wurden deshalb für die Untersuchung gewählt, weil sie zu den einfachsten Vertretern von linearen bzw. gewinkelten Molekülen gehören. Aus diesem Grund existieren in der Literatur viele theoretische Berechnungen der Energielagen und Übergangswahrscheinlichkeiten der Übergänge in diesen Molekülen, die mit unseren gemessenen Werten verglichen werden können.

In Kapitel 2 wird zunächst auf die experimentellen Voraussetzungen für die Messungen eingegangen. Dazu gehört auch eine Bestimmung der absoluten Intensität der Synchrotronstrahlung hinter dem Austrittsspalt des Monochromators, die in Kapitel 3 behandelt wird. In Kapitel 4 sind einige Begriffe aus der Theorie der Molekülspektren zusammengestellt. Danach werden in den Kapiteln 5, 6 und 7 die drei Absorptionsspektren der Substanzen Stickstoff, Kohlendioxid und Wasser bzw. schweres Wasser vorgestellt und diskutiert.

## 2. Experimentelle Durchführung

### 2.1 Aufbau der Apparatur

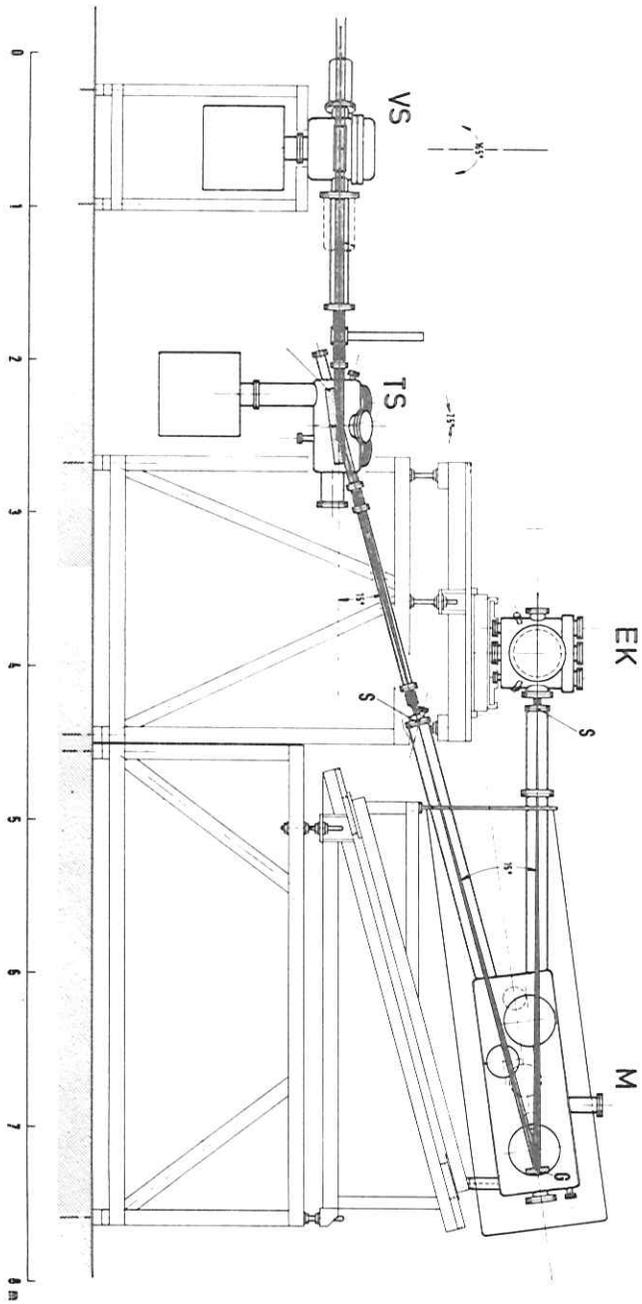
Die Bestimmung der absoluten Intensität der Synchrotronstrahlung sowie die Absorptionsmessungen an kleinen Molekülen wurden am 3m Normal Incidence Monochromator (HONORMI) im Speicherringlabor bei DESY durchgeführt. Diese Apparatur ist gerade für molekülspektroskopische Untersuchungen hervorragend geeignet, weil sie bei hoher Auflösung noch genügend Intensität liefert, um die Spektren photoelektrisch aufzuzeichnen. So konnten gleichzeitig zwei in der Molekülphysik wichtige Messungen durchgeführt werden: zum einen die Bestimmung von absoluten Wirkungsquerschnitten und zum anderen die Auflösung und Auswertung der Rotationsstruktur.

Da der genaue Aufbau der experimentellen Anordnung ausführlich in zwei Veröffentlichungen behandelt wird, soll hier nur eine kurze Beschreibung des Gerätes gegeben werden. Näheres siehe (Sail 76, SSSG 76).

Der schematische Aufbau der Apparatur ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Der vom 35m entfernten Tangentialpunkt im Speicherring kommende Lichtstrahl fällt zuerst auf einen planen Vorspiegel VS und wird hier um  $15^\circ$  horizontal abgelenkt. Der Strahlquerschnitt beträgt  $5 \times 4$  cm. Der Toroidspiegel TS lenkt den Strahl um  $15^\circ$  nach oben ab und fokussiert ihn gleichzeitig auf den Eintrittsspalt des Monochromators M. Von hier aus fällt der Lichtstrahl auf das Gitter G, wird unter  $7.5^\circ$  reflektiert und gelangt in horizontaler Richtung zum Austrittsspalt S, durch den er dann in die Experimentierkammer EK fällt.

Das Kernstück der Apparatur bildet der Monochromator M. Die beiden Spalte sind unter Vakuumbedingungen verstellbar, wobei Breiten von 10, 50 und  $100 \mu$  eingestellt werden können. Das entspricht jeweils einer Auflösung von 0.03, 0.15 und  $0.3 \text{ \AA}$ . Die Drehung des Gitters

Abbildung 2.1 : Aufriss mit Strahlengang der Apparatur "HONORMI" im Speicherringlabor von DESY



erfolgt mechanisch mit einer Spindel über einen Hebelarm. Durch einen Drehgeber wird die Drehung digital ausgelesen und auf die Elektronik gegeben, an deren Anzeige die Wellenlänge des austretenden Lichtes direkt in Angström abgelesen werden kann. Der Wellenlängenbereich in der ersten Ordnung erstreckt sich von 300 bis 3000 Å, die absolute Genauigkeit der Wellenlängenangabe beträgt  $\pm 0.2 \text{ \AA}$  und der relative Fehler der Wellenlängenskala liegt bei  $\pm 0.1 \text{ \AA}$ . Bei den Messungen wurde ein Aluminiumgitter mit 1200 Linien pro Millimeter und einem Blaze bei 1200 Å benutzt. Der Verlauf und die Intensität des direkten Spektrums wurde experimentell bestimmt (s.u.). Sie sind in Abbildung 3.3 wiedergegeben.

### 2.2 Absorptionskammer

Den Aufbau des Absorptionsexperimentes zeigt Abbildung 2.2. Als Absorptionskammer wurde eine große UHV-Experimentierkammer (Volumen ca. 20 l) benutzt. Das hatte den Vorteil, daß die Absorptionslänge groß war und Druckschwankungen oder Druckgradienten wegen des Puffervolumens der Kammer vermieden wurden. Zwischen Monochromator und Probenkammer befand sich eine Druckstufe, die den Monochromator vor den Meßgasen schützen sollte. Man erreichte damit einen Druckunterschied von  $10^6$  bei typischen Gasdrücken von  $10^{-2}$  Torr. Um während der Messung, die teilweise mehrere Stunden dauern konnte, den Druck konstant zu halten, wurde über ein Dosierventil aus einem Vorratsbehälter kontinuierlich Gas in die Kammer gelassen. Gemessen wurde der Druck mit einem gasartenunabhängigen Präzisionsmanometer von Barocel.

Die Intensität hinter der Absorptionskammer wurde durch ein von innen mit Natriumsalicylat beschichtetes Vakuumfenster mit Hilfe eines Multipliers gemessen.

Natriumsalizylat als Konvertersubstanz hat den Vorteil, daß seine Quantenausbeute im Bereich von 400 bis 1100 Å unabhängig von der Wellenlänge ist. Außerdem liegt das Fluoreszenzlicht genau im Meßbereich des Multipliers und die Fluoreszenzintensität ist proportional der eingestrahelten Intensität (Brun 69). Bei zeitlich konstantem Wellenlängenvorschub zeichnete ein x,t Schreiber das verstärkte Multipliersignal auf.

### 2.3 Auswertung

Am Ende der Messung standen folgende Meßgrößen zu Verfügung:

1. Der Verlauf des Speicherringstromes während der Messung
2. Die einfallende Intensität  $I_0$  als Funktion der Wellenlänge
3. Die Intensität  $I$  hinter der Absorptionskammer als Funktion der Wellenlänge.
3. Der Druckverlauf des Meßgases während der Messung

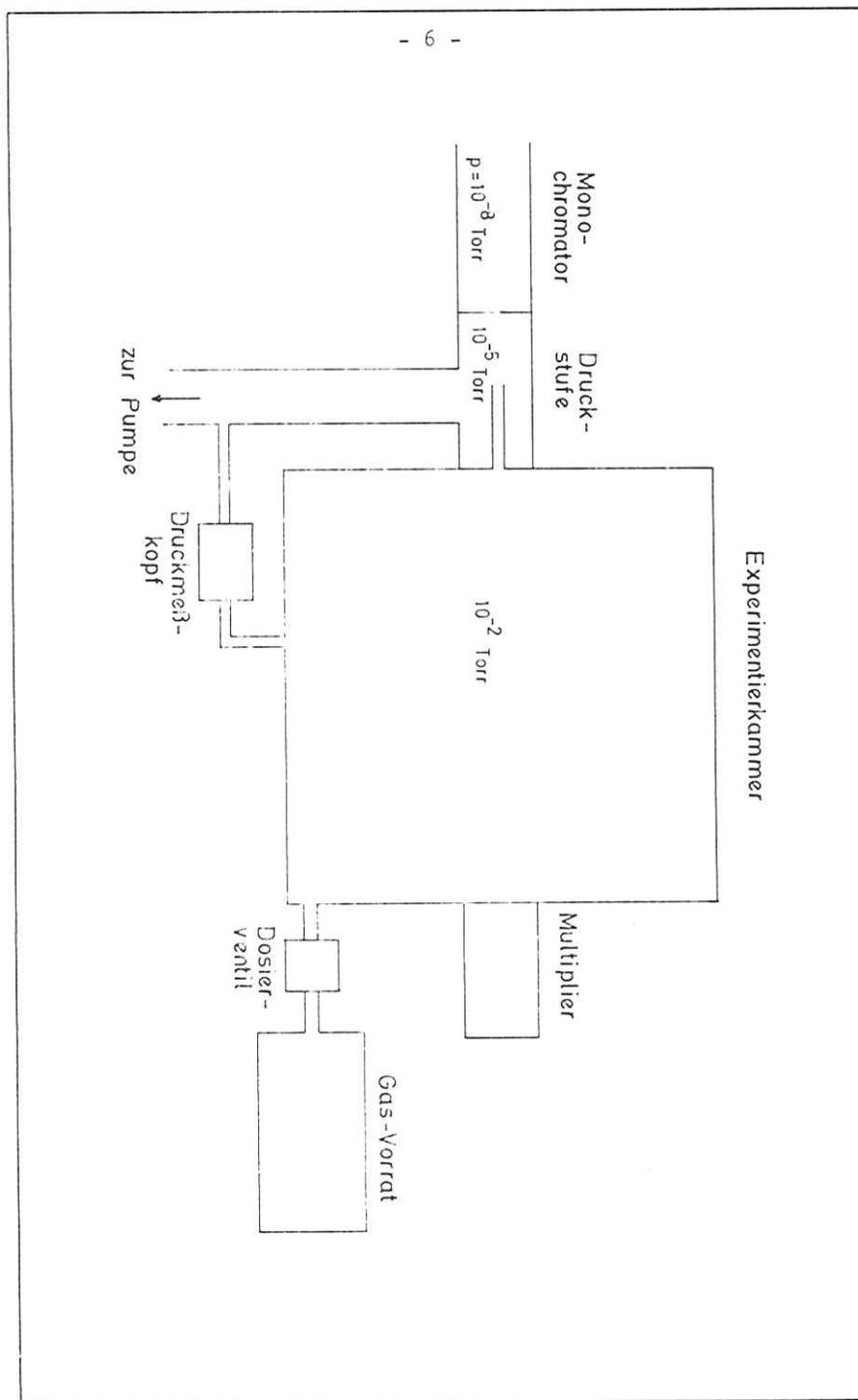
Alle vier Kurven wurden auf einer digitalen Datenerfassungsanlage aufgenommen und punktweise abgespeichert. Die weiteren Umrechnungen erfolgten auf einer PDP 8 Rechenanlage. Aus dem jeweils auf den Speicherringstrom normierten direkten Spektrum  $I_0$  und dem Meßspektrum  $I$  wurde gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz der Absorptionsquerschnitt ausgerechnet:

$$\sigma = - \frac{\ln(I/I_0)}{N \cdot l}$$

$l$  = Absorptionslänge

$N$  = Teilchendichte

Nach dieser Umrechnung konnte das Spektrum als Verlauf des Wirkungsquerschnittes gegen die Wellenlänge auf einem x,y Schreiber aufgezeichnet werden. Gegebenenfalls wurde die Wellenlängenskala



mit Hilfe von Literaturwerten korrigiert, um einen Fehler unter 0.1 Å zu erhalten.

Zusammenfassend seien noch einmal die genauen Daten einer solchen Absorptionsmessung aufgeführt :

Wellenlängenbereich :	600 - 1200 Å
Auflösung :	0.03 Å
Meßgeschwindigkeit :	1 Å/min
Genauigkeit :	±0.1 Å
Druckbereich :	10 <sup>-6</sup> - 10 <sup>-1</sup> Torr
Absorptionslänge :	600 mm
Intensität bei 1200 Å :	10 <sup>7</sup> Phot/sec
Multiplifierstrom :	10 <sup>-6</sup> A

### 3. Absolutintensitätsmessung

#### 3.1 Einleitung

Für mehrere spektroskopische Untersuchungen ist es sehr wichtig, die Intensität hinter dem Austrittsspalt des Monochromators in absoluten Einheiten, also in Photonen pro Zeitintervall und Wellenlängenintervall, zu kennen. Ferner kann damit auch die optische Güte der Apparatur (Reflektivitäten der Spiegel, Justierung usw.) bestimmt werden, indem man die gemessene Intensität mit der berechneten vergleicht. Üblicherweise wird in der VUV-Spektroskopie die Intensität mit Natriumsalicylat als Konvertersubstanz und einem Elektronenmultiplier gemessen. Damit läßt sich die absolute Intensität aber nur ungenau bestimmen, weil die Quantenausbeute der Natriumsalicylatschicht stark abhängig ist von der Dicke und dem Alter der Schicht. Am besten eignet sich für eine solche Messung die Ionisation von Edelgasen, weil bei diesen ein absorbiertes Photon genau ein Elektron erzeugt, die Ionenausbeute also gleich 1 ist. Wir benutzten eine Doppelionisationskammer nach Samson (Sams 67). Man mißt in zwei hintereinanderliegenden Kammern die Ionenströme und erhält daraus unabhängig vom Absorptionsquerschnitt die absolute Intensität der einfallenden Strahlung. Eine solche Messung wurde für eine feste Wellenlänge durchgeführt und mit diesem Wert das relative Spektrum geeicht, daß durch die Messung mit dem Multiplier erhalten worden war.

#### 3.2 Berechnung der einfallenden Intensität

Die Intensität und spektrale Verteilung der Synchrotronstrahlung läßt sich als Strahlung von relativistischen Elektronen auf einer Kreisbahn mit dem Radius R klassisch exakt berechnen (Jack 62). Die abgestrahlte Intensität eines monoenergetischen Elektrons pro Wellenlängen- und Winkelintervall beträgt :

$$I(\lambda, \psi) = \frac{27}{32\pi^2} \frac{e^2 c}{R^3} (\lambda_c / \lambda)^{-4} \gamma^8 (1 + (\gamma\psi)^2)^2 \left\{ K_{2/3}^2(\xi) + \frac{(\gamma\psi)^2}{1 + (\gamma\psi)^2} K_{1/3}^2(\xi) \right\}$$

wobei  $\psi$  der Winkel gegen die Synchrotronebene ist und K modifizierte Besselfunktionen sind. Außerdem gelten die Abkürzungen:

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} \quad \lambda_c = \frac{4\pi R}{3} \gamma^3 \quad \xi = \frac{\lambda}{2\lambda} (1 + (\gamma\psi)^2)^{3/2}$$

Die Intensität am Vorspiegel zu unserer Apparatur erhält man daraus durch Einsetzen der speziellen Parameter des Speicherringes DORIS und Integration über das Winkelintervall  $\Delta\psi$ .  $I_0(\lambda)$  wurde numerisch mit einem Programm von Klucker auf der IBM - Rechananlage bei DESY berechnet. Abb. 3.1 zeigt die spektrale Verteilung der Strahlung für verschiedene Energien bei einem Speicherringstrom von 200mA und einem Fenster (bedingt durch die Größe des Vorspiegels) von 4x5 cm.

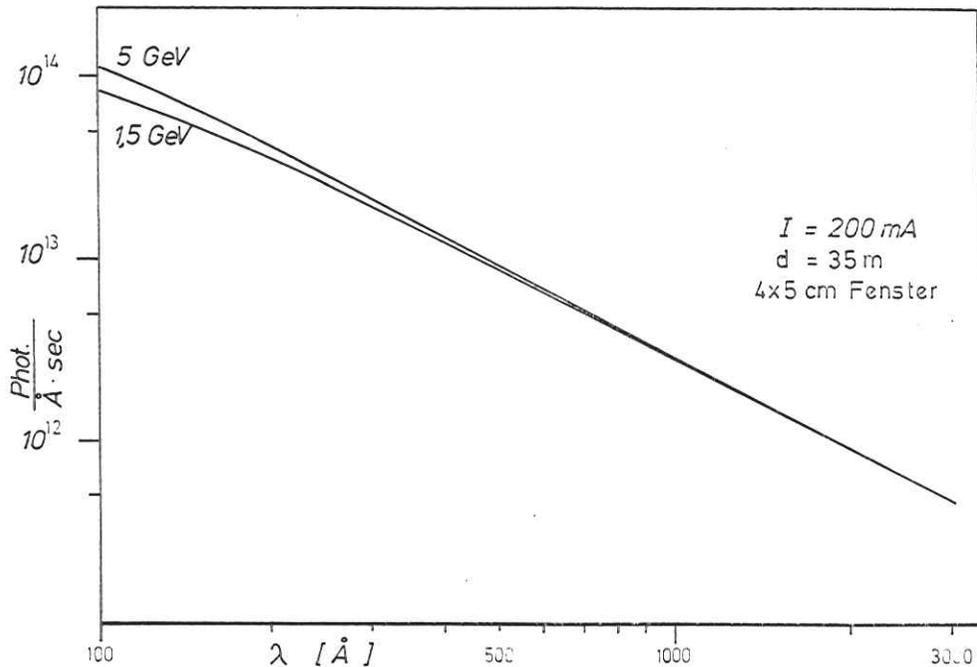


Abbildung 3.1 : Berechnete Intensität der Synchrotronstrahlung

### 3.3 Meßmethode und Ergebnisse

Die absolute Intensität hinter dem Austrittsspalt des Monochromators wurde mit einer Doppelionisationskammer gemessen. Abbildung 3.2 zeigt den schematischen Aufbau.

#### DOPPELIONISATIONSKAMMER

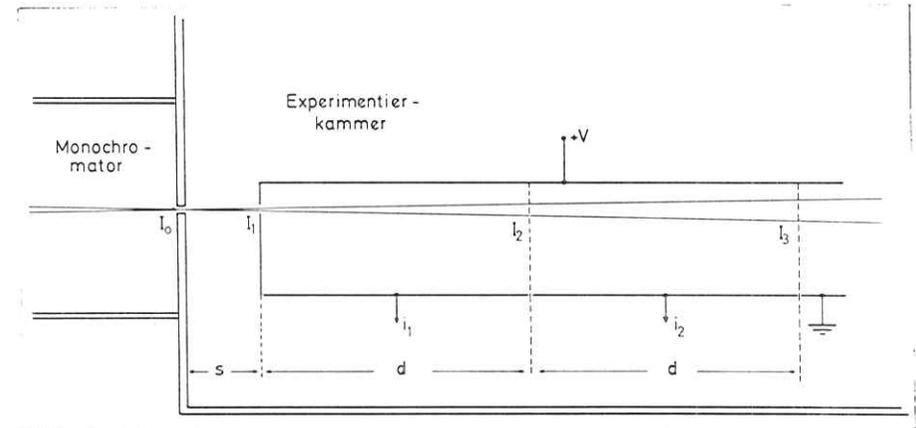


Abbildung 3.2 : Schematischer Aufbau der Doppelionisationskammer zur Bestimmung der absoluten Intensität der Synchrotronstrahlung

Parallel zu einer Rückstoßplatte, an die eine positive Spannung V gelegt wird, sind die beiden Sammelplatten der Länge d angeordnet. Zur Messung wird die gesamte Experimentierkammer des Systems mit einem Edelgas gefüllt. Das mit der Intensität  $I_0$  einfallende Licht wird dann zwischen den Platten teilweise absorbiert, so daß die Intensität nach dem Lambert-Beerschen Gesetz exponentiell abnimmt. Für die in der Abbildung 3.2 definierten Größen  $I_1, I_2$  und  $I_3$  gilt:

$$I_1 = I_0 \exp(-\mu s)$$

$$I_2 = I_0 \exp(-\mu(s+d))$$

$$I_3 = I_0 \exp(-\mu(s+2d))$$

wobei  $\mu$  der Absorptionskoeffizient der Edelgase ist.

Die erzeugten Ionen wandern infolge der angelegten Spannung zu den Sammelplatten und es entstehen die Ionenströme  $i_1$  bzw.  $i_2$ . Da die Ionenausbeute bei Edelgasen gleich eins ist, entspricht die Anzahl der erzeugten Ionen der Anzahl der absorbierten Photonen, also:

$$i_1/e = (I_1 - I_2) = I_0 \exp(-\mu s) \cdot (1 - \exp(-\mu d))$$

$$i_2/e = (I_2 - I_3) = I_0 \exp(-\mu(s+d)) \cdot (1 - \exp(-\mu d))$$

Durch Division der beiden Gleichungen erhält man

$$\mu = \frac{1}{d} \cdot \ln(i_1/i_2)$$

Dies eingesetzt in eine der obigen Gleichungen und Auflösung nach  $I_0$  ergibt:

$$I_0 = \frac{i_1^2/e}{i_1 - i_2} \cdot \left(\frac{i_1}{i_2}\right)^{s/d}$$

Nur aus der Messung von  $i_1$  und  $i_2$  kann also die Intensität  $I_0$  bestimmt werden. Damit die Messung möglichst genau wird, ist folgendes zu beachten:

Die Spannung  $V$  muß so gewählt werden, das einerseits keine Elektronen gegen das Feld auf die Sammelplatte gelangen und andererseits die Elektronen durch das Feld nicht so stark beschleunigt werden, daß sie ihrerseits wieder ionisieren können. Man kann diese Störeffekte verkleinern, indem man den Lichtstrahl knapp unterhalb der Rückstoßplatte einstrahlt. Optimale Spannungen liegen im Bereich von 30 bis 50 V.

Der Druck der Edelgase in der Absorptionskammer sollte so groß sein, daß die Ströme  $i_1$  und  $i_2$  sich noch deutlich unterscheiden, weil sonst der Fehler in dem Ausdruck  $(i_1 - i_2)$  groß wird. Bei zu großem Druck jedoch wird  $i_2$  zu klein und die Messung dadurch ungenau.

Die Energie der Strahlung muß über dem ersten Ionisationsniveau des Edelgases liegen, darf aber nicht mehr als das Doppelte betragen, weil man sonst eine Ionenausbeute  $>1$  erhält. Der Meßbereich reicht also von der doppelten Ionisationsenergie des Heliums bis zur Ionisationsenergie des Xenons, also von 49.2 eV bis 12.1 eV, oder von 252 Å bis 1022 Å.

Die Messung wurde durchgeführt mit Xenon bei einem Druck von  $1.15 \cdot 10^{-3}$  Torr und einer Wellenlänge von 906.4 Å. Ein- und Austrittsspalt waren auf  $100\mu$  eingestellt, was einer Auflösung von 0.3 Å entspricht. Die Ionenströme lagen dann in der Größenordnung von  $10^{-12}$  A und als Intensität ergab sich pro 0.3 Å:

$$I_0 = 1.5 \cdot 10^9 \text{ Phot./sec}$$

Durch die Messung des Absorptionsquerschnittes und Vergleich mit Litearturwerten kann der Fehler zu ca. 25% abgeschätzt werden. Mit diesem Meßwert kann das Intensitätsspektrum, aufgenommen mit Natriumsalicylat und Multiplier, absolut geeicht werden. Abbildung 3.3 zeigt die spektrale Verteilung der Intensität in Photonen pro Sekunde pro Angström.

### 3.4 Diskussion der Ergebnisse

Geht man von der Intensität aus, die vom Speicherring aus auf den Vorspiegel fällt und berücksichtigt dabei die Verluste innerhalb der Apparatur, so sollte man zu einem Wert kommen, der vergleichbar mit dem gemessenen ist. Als Verluste treten auf:

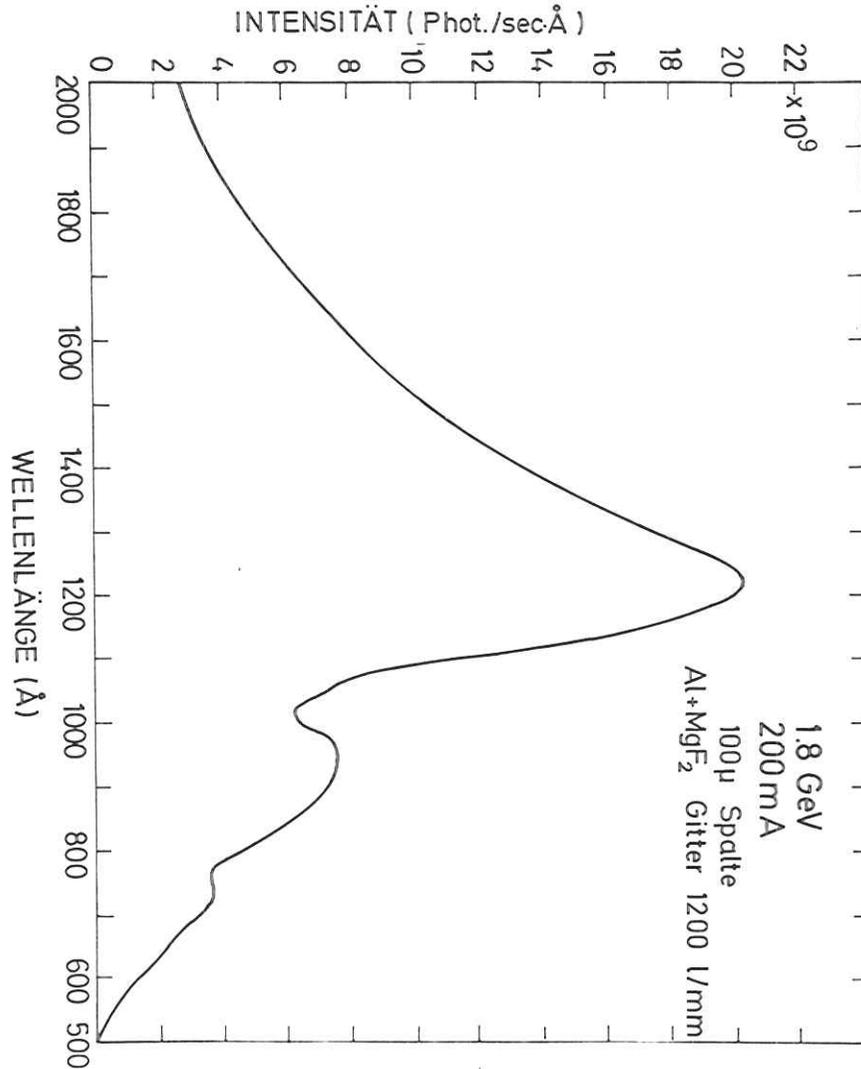


Abbildung 3.3 : Intensität hinter dem Austrittsspalt in Photonen/sec.Å

- 1.) Die Reflektivitäten an den beiden Vorspiegeln.
- 2.) Die Verluste bei der Fokussierung auf den Eintrittsspalt.
- 3.) Die Effizienz des Gitters.
- 4.) Verluste dadurch, daß die ausgeleuchtete Fläche am Ort des Gitters dreimal so groß ist, wie die geritzte Fläche des Gitters.

Bei 1200 Å fallen beim Vorspiegel  $2 \cdot 10^{12}$  Phot./Åsec ein. Die Reflektivität der beiden Glasspiegel kann mit je 80% angenommen werden. (Buck 73). Über die Verluste bei der Fokussierung läßt sich wenig aussagen, weil hier entscheidend die Güte des Spiegels und der Justierung eingeht. Selbst bei optimaler Abbildung des Lichtflecks am Tangentialpunkt im Speicherring auf den Eintrittsspalt hat dieser eine Ausdehnung von der Größenordnung der Spalthöhe, sodaß bei leichter Dejustierung sofort Verluste auftreten.

Die Effizienz des Gitters setzt sich zusammen aus der Reflektivität der Al/MgF<sub>2</sub> Schicht und dem Verhältnis der Intensitäten von 1. Ordnung zu allen anderen Interferenzordnungen. Man kann im Blaze-Maximum bei 1200 Å eine Effizienz von 7% annehmen, wobei dieser Wert sich aber leicht um einen Faktor 2 ändern kann (Buck 73). Mit diesen Verlusten kommt man auf eine Intensität von  $1 \cdot 10^{10}$  Phot./sec bei 0.3 Å Auflösung. Dieser Wert ist nur um einen Faktor 2 größer als die gemessene Intensität, was für eine sehr gute Justierung der Apparatur spricht. Bei kleineren Spalten ist die Intensität entsprechend geringer. Tabelle 3.1 gibt darüber Aufschluß :

Eintrittsspalt (μm)	100	50	10
Austrittsspalt (μm)	100	50	10
Auflösung (Å)	0.3	0.15	0.03
Intensität (Phot/sec)	$6 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^7$

Tabelle 3.1 : Intensitäten bei verschiedener Auflösung.

#### 4. Theoretische Betrachtungen

##### 4.1 Bestimmung der Elektronenzustände im Molekül

Die Bewegung der Elektronen und Kerne im Molekül infolge der zwischen ihnen wirkenden Kräfte wird quantenmechanisch durch die Schrödinger-Gleichung beschrieben. Die Lösung der Gleichung :

$$H\psi(r_e, r_k) = E\psi(r_e, r_k)$$

liefert die stationären Molekülzustände, beschrieben durch die ihnen zugeordnete Wellenfunktion  $\psi(r_e, r_k)$  und die dazugehörigen Energieeigenwerte  $E$ .

In dieser Form ist die Gleichung für mehr als zwei Teilchen analytisch nicht mehr lösbar, man ist also auf Näherungen angewiesen. Zuerst separiert man in der Born Oppenheimer Näherung Elektronen- und Kernbewegung, sodaß sich die Wellenfunktionen als Produkt schreiben lassen:

$$\psi(r_e, r_k) = \psi_e(r_e, r_k) \cdot \psi_k(r_k)$$

Auch jetzt kann die elektronische Wellenfunktion nur näherungsweise angegeben werden. Hierfür gibt es semiempirische Methoden und im Gegensatz dazu 'ab initio' Rechnungen, die sich nicht auf experimentell bestimmte Moleküldaten stützen.

Eine sehr grobe Methode, die Energielage der Niveaus im Molekül, also die Energieeigenwerte der Schrödingergleichung, näherungsweise zu bestimmen, ist das Korrelationsdiagramm. Hierbei werden nebeneinander die Einelektronenniveaus der Atome des Moleküls und die des vereinigten Atoms gezeichnet, und dann die Niveaus gleicher Symmetrie von unten beginnend verbunden. Ein solches Diagramm zeigt Abb. 5.0 für Stickstoff. Mit Hilfe eines Diagrammes dieser Art ist man zu-

mindest in der Lage, die energetische Reihenfolge der Niveaus im Grundzustand richtig wiederzugeben und Aussagen über den Bindungscharakter (antibindend, nichtbindend oder bindend) zu erhalten.

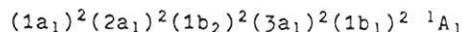
##### 4.2 Klassifizierung der Molekülorbitale (Murr 67, Herz 73)

Die Klassifizierung eines Orbitals im Molekül hängt wesentlich von dessen Symmetrie ab. Die Symmetrie des Moleküls wird durch die Gesamtheit der Koordinatentransformationen bestimmt, die den Hamiltonoperator invariant lassen. Diese Transformationen, die bei einem Molekül nur Rotationen  $C_p$  um eine p-zählige Achse und Spiegelungen an Symmetrieebenen sein können, bilden eine Punktgruppe. Jede Punktgruppe besitzt eine bestimmte Anzahl von irreduziblen Darstellungen oder Symmetrierassen, welche durch die Angabe der Charaktertafel definiert werden. Diese lautet zum Beispiel für die Symmetriegruppe  $C_{2v}$  des Wassers:

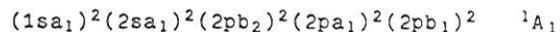
$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$
$A_1, (z)$	1	1	1	1
$B_2, (y)$	1	-1	-1	1
$A_2$	1	1	-1	-1
$B_1, (x)$	1	-1	1	-1

Es gibt also vier verschiedene Symmetrierassen  $A_1, A_2, B_1, B_2$ , und man kann zeigen, daß die Orbitale dieselben Symmetrieeigenschaften besitzen müssen, wie die Symmetrierassen. Analog zur Atomphysik verwendet man große Buchstaben für die Klassifizierung von Gesamtzuständen des Moleküls und kleine für die einzelnen Orbitale.

Die gesamte Elektronenkonfiguration des Moleküls wird angegeben, indem alle besetzten Orbitale in ihrer energetischen Reihenfolge aufgeschrieben werden, wobei der Exponent die Anzahl der Elektronen in dem Orbital angibt. Zusätzlich fügt man den Gesamtzustand hinzu. Die Orbitale werden entweder durchnummeriert, oder zusätzlich mit dem Orbital des vereinigten Atoms bezeichnet, aus dem sie entstanden sind. Für die Elektronenkonfiguration des Wassers kann man also schreiben:



oder:



Bei Anregung einer Rydbergserie beschreibt man gewöhnlich die gesamte Serie durch das Symbol:  $npa_1$ , wobei  $pa_1$  die Symmetrie der Anregung kennzeichnet und  $n$  eine Laufzahl darstellt. Reihenuntersuchungen an vielen kleinen Molekülen haben gezeigt, daß die effektiven Quantenzahlen der ersten Rydberganregung einer Serie fast immer zwischen 2 und 3 liegen. Man wählt deshalb den Quantendefekt kleiner als 1 und beginnt die Numerierung einer Serie mit  $n=3$  (Ausnahme sind s-Serien mit  $\delta > 1$ ). Dies entspricht häufig der Hauptquantenzahl des vereinigten Atoms.

Für die linearen Moleküle, die zu kontinuierlichen Gruppen gehören, weil sie eine  $\infty$ -zählige Achse haben, verwendet man keine Gruppentafeln, sondern man klassifiziert nach der Komponente  $\lambda$  des elektronischen Bahndrehimpulses in Richtung der Molekülachse. Für  $\lambda=0,1,2,\dots$  lauten die Orbitalbezeichnungen  $\sigma, \pi, \delta, \dots$ . Der Gesamtbahndrehimpuls  $\Lambda$  wird erhalten durch die Summe der Einzelbahndrehimpulse  $\lambda_i$ , der Gesamtspin  $S$  durch die Summe der

$s_i$ . Der Gesamtdrehimpuls  $\Omega$  ist die Summe aus  $\Lambda$  und der Komponente  $\Sigma$  von  $S$  in Richtung der Molekülachse:

$$\Omega = \Lambda + \Sigma$$

Der Gesamtzustand des Moleküls wird analog zur Atomphysik angegeben:



#### 4.3 Übergänge und Auswahlregeln

Durch Absorption eines Photons geht das Molekül über in einen angeregten Zustand. Im Absorptionsspektrum erscheint ein Maximum, dessen energetische Lage durch die Übergangsenergie und dessen Höhe durch die Übergangswahrscheinlichkeit gegeben ist. Bei einem Molekül können drei verschiedene Arten von Anregungen stattfinden, elektronische Anregung, Vibrationsanregung und Rotationsanregung. Bei den Molekülen der atmosphärischen Gase, die hier untersucht wurden, liegen die Übergangsenergien der elektronischen Anregungen im eV-Bereich, die der Vibrationsanregungen betragen einige hundert meV und die Rotationslinien haben Abstände von der Größenordnung einiger meV. Vernachlässigt man die Wechselwirkung zwischen den drei Anregungsarten, so ist die Gesamtanregungsenergie die Summe der drei Einzelanregungsenergien:

$$E = E_e + E_v + E_R$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit wird hauptsächlich durch das Übergangsmatrixelement :

$$S_{if} = \left| \int \psi_i(r) \cdot M \cdot \psi_f(r) \, dr \right|^2$$

bestimmt, wobei M das elektrische Dipolmoment darstellt. In der Born-Oppenheimer Näherung läßt sich dieses separieren :

$$S_{if} = |R_e|^2 \cdot FCF \cdot S_R$$

$|R_e|^2$  : Matrixelement des Elektronenüberganges

FCF : Franck Condon Faktor, Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen unterschiedlichen Schwingungszuständen

$S_R$  : Hönl London Faktoren, Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen unterschiedlichen Rotationszuständen

In diese Faktoren gehen auch die Auswahlregeln ein, als notwendige Bedingungen dafür, daß die Übergangswahrscheinlichkeit ungleich null ist.

Bei linearen Molekülen ist ein Dipolübergang erlaubt, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind :

Gesamtdrehimpuls inklusive Rotation  $J = \Omega + R$

$$\Delta J = 0, \pm 1$$

Für LS-Kopplung gilt außerdem :

$$\Delta \Lambda = 0, \pm 1$$

$$\Delta S = 0$$

Bei nichtlinearen Molekülen kann aufgrund von Symmetrieüberlegungen eine Matrix aufgestellt werden, die angibt, welche Übergänge erlaubt sind. Diese Matrix sieht zum Beispiel für Wasser folgendermaßen aus :

	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>
A <sub>1</sub>	M <sub>z</sub>	f	M <sub>x</sub>	M <sub>y</sub>
A <sub>2</sub>		M <sub>z</sub>	M <sub>y</sub>	M <sub>x</sub>
B <sub>1</sub>			M <sub>z</sub>	f
B <sub>2</sub>				M <sub>z</sub>

Dabei bedeutet ein f, daß der Übergang verboten ist, und M<sub>xyz</sub> gibt die Richtung des Dipolübergangsmomentes an.

## 5. Stickstoff

### 5.1 Einleitung

Da das Absorptionsverhalten vom Stickstoff im VUV eine große Rolle in der Kinetik der oberen Erdatmosphäre spielt und außerdem das Stickstoffmolekül Modellcharakter hat, war Stickstoff häufig Gegenstand spektroskopischer Untersuchungen. Die ersten Absorptionsmessungen unterhalb 1000 Å wurden 1930 von Hopfield durchgeführt (Hopf 30). Es folgten dann Messungen von Worley (Worl 43) und Ogawa und Tanaka (OgTa 62). Die ersten absoluten Wirkungsquerschnitte bestimmten 1963 Huffmann, Tanaka und Larabee, allerdings mit ungenügender Auflösung (HuTL 63). Durch hochaufgelöste Spektren, die die Auswertung der Rotationsstruktur erlaubten, gelang es Carroll et al, die Valenz- und Ryoberganregungen unterhalb der ersten Ionisationsgrenze zuzuordnen (CaCo 69, CaYo 72). Messungen des Wirkungsquerschnittes mit hoher Auflösung im Bereich von 740 bis 1000 Å wurde 1972 von V. Carter durchgeführt. Der Nachteil dieser Messung liegt darin, daß als Lichtquelle eine Helium-Lampe benutzt wurde, sodaß zum einen nur bis ca. 740 Å gemessen werden konnte und zum anderen die vielen Emissionslinien, die dem Helium-Kontinuum überlagert sind, eine genaue Angabe des Wirkungsquerschnittes fraglich erscheinen lassen. Unsere Messung erfaßt deshalb noch einmal den Bereich von der ersten erlaubten Anregung bis zur dritten Ionisationsgrenze, also von 1000 bis 660 Å. Gemessen wurde mit einer Auflösung von 0.03 Å; der Druck in der Absorptionskammer lag im unteren  $10^{-3}$  Torr Bereich. In Abb. 5.1 ist das Ergebnis der Messung zu sehen. Die Feinheiten, insbesondere die Rotationsstruktur, können natürlich auf diesem Übersichtsbild nur angedeutet werden, sie sind aber auf dem ca 30m langen Originalspektrum deutlich zu erkennen und gut auszuwerten.

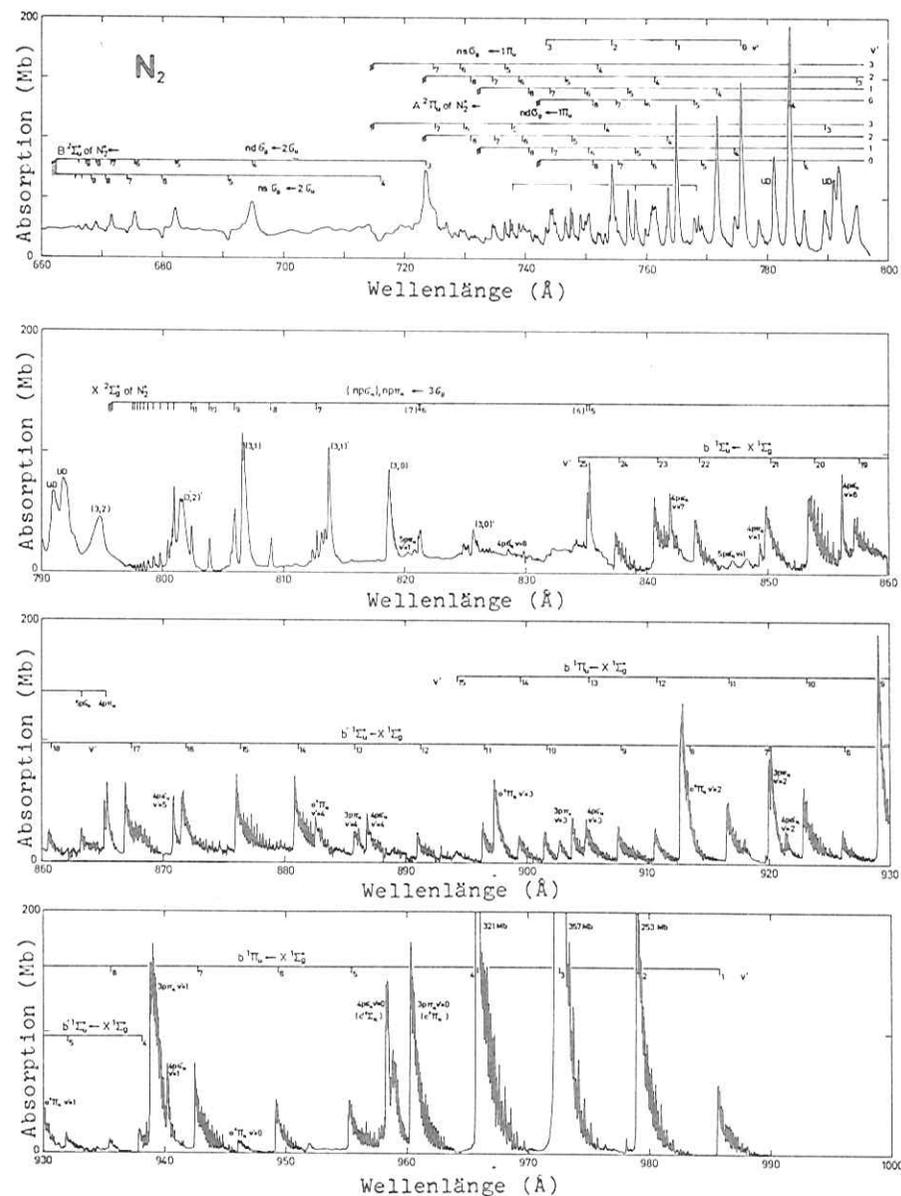
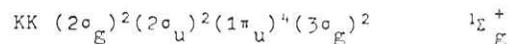


Abbildung 5.1 : Übersicht über den Verlauf des Absorptionsquerschnittes vom Stickstoff im Bereich von 660 Å bis 1000 Å ( für die Serie  $ns\sigma_g \leftarrow 1\pi_u$  gilt: angegebene Zahl + 1 = n )

Die Elektronenkonfiguration des Stickstoffes im Grundzustand ist:

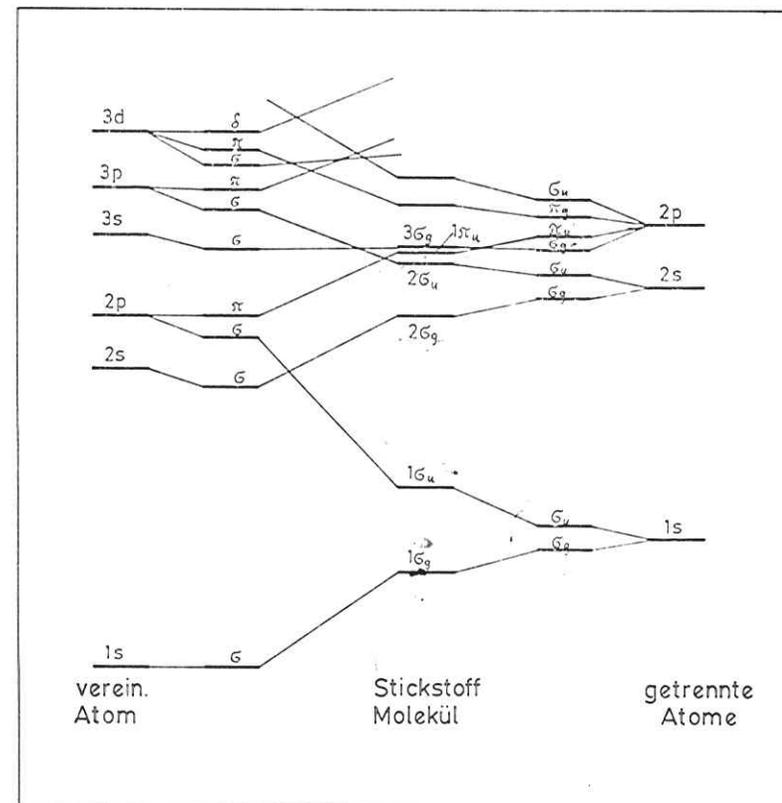


Die nächsten beiden unbesetzten Valenzorbitale  $1\pi_g$  und  $3\sigma_u$  liegen energetisch sehr viel höher, sodaß optisch erlaubte Übergänge erst im VUV auftreten. (siehe Abbildung 5.0). Die Ionisationsenergien der drei am schwächsten gebundenen Molekülorbitale betragen :

- $3\sigma_g$  : 15.581 eV od. 795.74 Å od. 125670  $\text{cm}^{-1}$
- $1\pi_u$  : 16.702 eV od. 742.35 Å od. 134707  $\text{cm}^{-1}$
- $2\sigma_u$  : 18.754 eV od. 661.10 Å od. 151263  $\text{cm}^{-1}$

Unsere Messung umfaßte den Bereich bis zur dritten Ionisationsgrenze. Ein großer Teil der Struktur im Spektrum stammt von den Rydbergserien, die gegen diese drei Ionisationsgrenzen konvergieren. Dazu kommen im niederenergetischen Bereich noch zwei Valenzanregungen, die bei 987 Å bzw. 938 Å einsetzen und deren Schwingungsprogressionen sich bis fast zur ersten Ionisationsgrenze hinziehen. Unterhalb dieser Grenze kann die Rotationsstruktur noch aufgelöst werden, oberhalb sind die Linien durch Autoionisation verbreitert, sodaß sich die Rotationsanregungen nur noch durch die Asymmetrie der Absorptionsmaxima bemerkbar macht. Im höherenergetischen Bereich oberhalb der zweiten Ionisationsgrenze sieht man Rydberganregungen mit typischen Autoionisationsprofilen, wie sie durch eine starke Wechselwirkung der diskreten Zustände mit dem darunterliegenden Kontinuum zustande kommen.

Im folgenden sollen nun einige spezielle Aspekte des  $N_2$  Spektrums besprochen werden :



Störungen in den Progressionen der Valenzanregungen durch homogene Wechselwirkung mit Rydberganregungen gleicher Symmetrie.

Energielagen, Quantendefekte und Wirkungsquerschnitte der Rydbergserien sowie deren Zuordnung.

Die Rotationsstruktur der Valenzanregungen und Vergleich mit Modellrechnungen.

Eine Profilanalyse der Autoionisationsprofile mit Hilfe der Fanotheorie.

### 5.2 Valenzanregungen

Im Absorptionsspektrum vom Stickstoff setzen bei 986 Å bzw. 938 Å zwei Anregungen mit extrem langen Schwingungsprogressionen ein. (bis  $v' = 15$  bzw. 25). Da die Rotationsstruktur der einzelnen Banden gut aufzulösen ist, gelang über deren Auswertung die Bestimmung der Gleichgewichtsabstände und der Symmetrien dieser Zustände (CaCo 69). Der zuerst einsetzende Übergang hat die Symmetrie  $b^1\Pi_u$ , der andere die Symmetrie  $b^1\Sigma_u^+$ . Die Entstehung dieser Zustände beschreibt Dressler durch eine starke Konfigurationswechselwirkung jeweils zweier Eielektronen-Anregungen (Dress 69):

$$b^1\Sigma_u^+ : \left\{ \begin{array}{l} (1\pi_u)^3 1\pi_g \\ 3\sigma_g 3\sigma_u \end{array} \right. \quad b^1\Pi_u : \left\{ \begin{array}{l} 2\sigma_u 1\sigma_g \\ 3\sigma_g (1\pi_u)^3 (1\pi_g)^2 \end{array} \right.$$

Die langen Progressionen werden dadurch verursacht, daß sich bei diesen Anregungen die Schwingungsquanten und die Gleichgewichtsabstände stark ändern:

	Grundzustand	angeregter Zustand	
	$X \ 1\Sigma_g^+$	$b^1\Sigma_u^+$	$b^1\Pi_u$
$\omega_e$ (cm <sup>-1</sup> )	2360	745.5	630
$r_e$ (Å)	1.094	1.43	1.29

Theoretisch erhält man die energetische Lage und Oszillatorstärke der Schwingungsbanden durch Lösung der Schrödingergleichung für die Molekülpotentiale des angeregten und des Grundzustandes. Die Differenz der Energieeigenwerte ergibt dann die Lage, das Überlappintegral der Wellenfunktionen die Oszillatorstärke der jeweiligen Schwingungsbande. Bei einer so großen Änderung des Gleichgewichtsabstandes wie in diesem Fall hat der adiabatische Übergang  $v' = v'' = 0$  nur eine kleine Oszillatorstärke. Mit zunehmender Schwingungsquantenzahl  $v'$  wird die Oszillatorstärke zunehmen, ein Maximum beim vertikalen Übergang erreichen und dann wieder abnehmen. Insgesamt ergibt sich in Abhängigkeit von  $v'$  ein glatter Verlauf.

Würde man das Molekülpotential durch das eines harmonischen Oszillators annähern, so müßten die Schwingungsbanden äquidistante Abstände haben. Bei realistischeren Potentialen, wie zum Beispiel dem Morsepotential, nehmen die Abstände benachbarter Schwingungsniveaus stetig ab.

In den Tabellen 5.1 und 5.2 sind die gemessenen Energielagen der  $b^1\Sigma_u^+$  und  $b^1\Pi_u$ -Anregungen zusammen mit den Wirkungsquerschnitten und den Abständen benachbarter Schwingungsbanden  $\Delta G$  angegeben. Man sieht, daß sowohl die  $\Delta G$  Werte, als auch die Wirkungsquerschnitte sprunghaft variieren. In Abbildung 5.2 ist zu erkennen, daß die Sprünge der  $\Delta G$  und der  $\sigma$  Werte zueinander korreliert sind. Überall dort, wo der  $\Delta G$  Wert besonders stark abweicht, ist der Wirkungsquerschnitt besonders klein.

n	$\lambda(\text{\AA})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\sigma(\text{Mb})$	$\Delta G(\text{cm}^{-1})$
4	938.0	106610	17	686
5	932.0	107296	15	672
6	926.2	107968	28	692
7	920.3	108660	*	833
8	913.3	109493	*	688
9	907.6	110181	30	746
10	901.5	110926	26	631
11	896.4	111557	33	676
12	891.0	112233	24	672
13	885.7	112905	*	615
14	880.9	113520	70	609
15	876.2	114129	72	589
16	871.7	114718	58	622
17	867.0	115340	64	858
18	860.6	116198	24	461
19	857.2	116659	46	506
20	853.5	117165	63	496
21	849.9	117661	56	822
22	844.0	118484	45	465
23	840.7	118948	64	469
24	837.4	119471	33	472
25	834.1	119890	14	

Tabelle 5.1 : Die Schwingungsprogression des Valenzüberganges  ${}^1\Sigma_g^+, v'=0 \rightarrow {}^b{}^1\Sigma_u^+, v'=n$

( \* bedeutet, daß der Wirkungsquerschnitt nicht meßbar ist)

n	$\lambda(\text{\AA})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\sigma(\text{Mb})$	$\Delta G(\text{cm}^{-1})$
1	985.8	101440	57	694
2	979.1	102135	253	683
3	972.6	102817	357	724
4	965.8	103541	321	1138
5	955.3	104679	43	673
6	949.2	105352	44	738
7	942.6	106090	75	805
8	935.5	106895	11	736
9	929.1	107631	*	711
10	923.0	108342	63	756
11	916.6	109099	49	707
12	910.7	109806	29	692
13	905.0	110497	22	676
14	899.5	111173	*	659
15	894.2	111832	10	

Tabelle 5.2 : Die Schwingungsprogression des Valenzüberganges  ${}^1\Sigma_g^+, v'=0 \rightarrow {}^b{}^1\Pi_u, v'=n$

Diese Störungen der Progressionen werden durch Rydberganregungen verursacht, die sich in diesem Bereich befinden. Liegen zwei Zustände gleicher Symmetrie energetisch eng beieinander, so wechselwirken sie, indem sie sich energetisch abstoßen und Oszillatorstärke austauschen. In der Abbildung 5.2 sind die störenden Rydbergzustände  $c^1\Sigma_u^+$  und  $c^1\Pi_u$  ebenfalls mit eingezeichnet. Da die Summe der Oszillatorstärke konstant bleiben muß, werden die Rydbergpeaks, insbesondere die Schwingungssatelliten, dementsprechend größer. Zum Beispiel sieht man eine Progression der  $n=4$  Rydberganregung bis zu  $v'=5$ , obwohl man nach den Franck Condon Faktoren nur eine schwache 1. Oberschwingung erwarten würde.

### 5.3 Rydbergserien

In unserem Meßbereich liegen die ersten drei Ionisationsgrenzen vom Stickstoff. Zu jeder führen zwei Rydbergserien, die jetzt im einzelnen besprochen werden sollen. Sie werden hier bezeichnet durch das Orbital, aus dem das Elektron angeregt wird, und den Zustand des  $N_2^+$ -Ions, gegen den die Serie konvergiert.

#### 1.) $3\sigma_g + X \ 2\Sigma_g^+$ von $N_2^+$

Vom  $3\sigma_g$  Orbital aus werden zwei Serien angeregt, deren Peaks eng benachbart liegen und ab  $n=6$  nicht mehr zu trennen sind. Sie wurden von Carroll et al zugeordnet und unter Zuhilfenahme der Rotationsstruktur ausgewertet, um die Symmetrien zu bestimmen. Es ergeben sich die Zustände  $c^1\Sigma_u^+$  und  $c^1\Pi_u$ . Das entspricht Übergängen von:

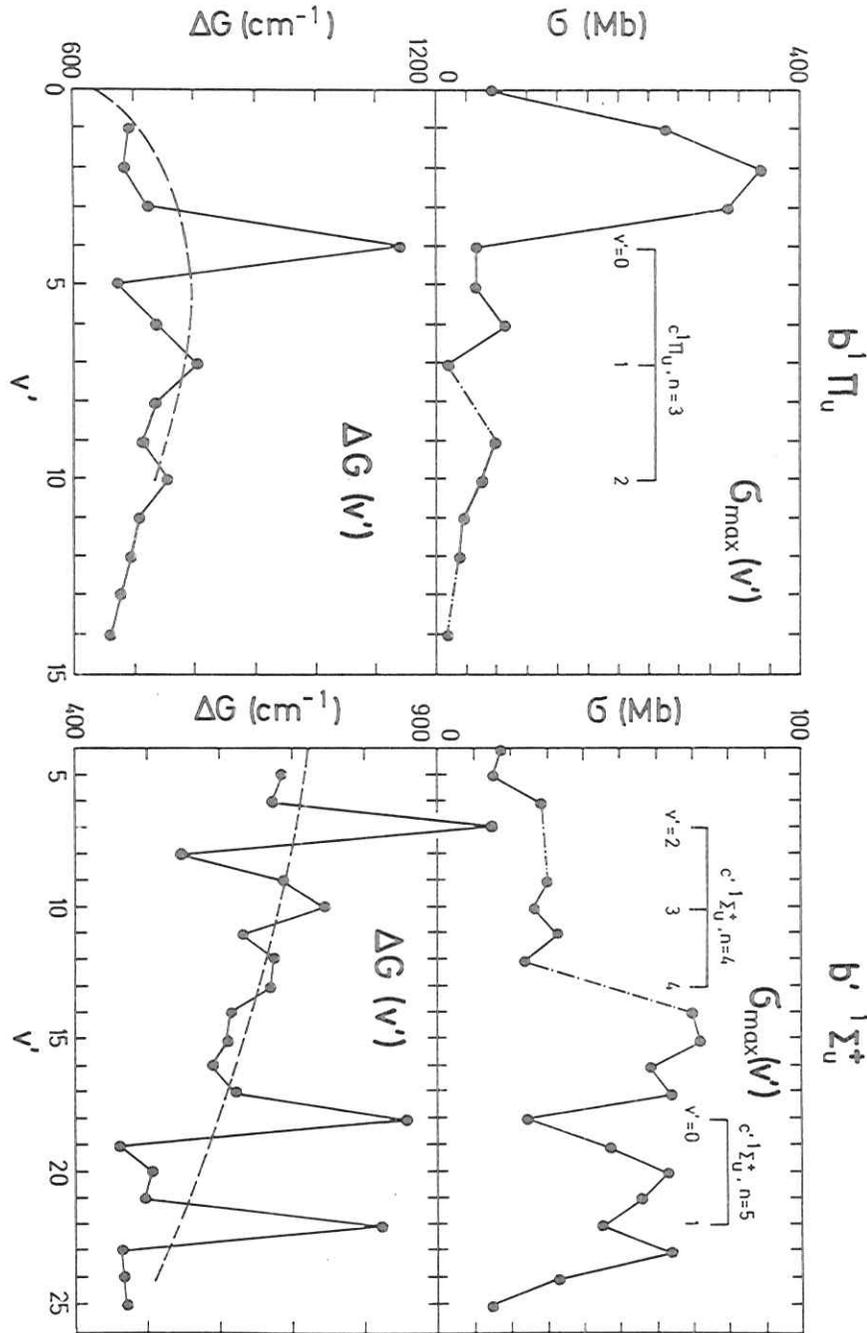
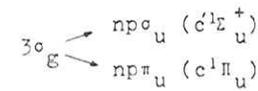


Abbildung 5.2 : Störungen in den Wirkungsquerschnitten ( $G_{max}$ ) und den Abständen benachbarter Schwingungsbanden ( $\Delta G$ ) bei den beiden Valenzanregungen  $b'1\Pi_u$  und  $b'1\Sigma_u^+$ , verursacht durch die Rydberganregungen  $c^1\Pi_u$  und  $c^1\Sigma_u^+$

Die beiden ersten möglichen Anregungen dieser Serien führen zu den Orbitalen  $3p\pi_u$  und  $4p\sigma_u$  in der Bezeichnung für das vereinigte Atom. Trotz unterschiedlicher Hauptquantenzahl im vereinigten Atom liegen die beiden Zustände im Spektrum nahe beieinander, die Energien der Orbitale haben sich im Molekül also stark verschoben.

Die Laufzahl in dem Formalismus für die Rydbergserien muß also nicht zwangsläufig mit der Hauptquantenzahl im vereinigten Atom übereinstimmen.

Die Quantendefekte  $\delta$  sind für beide Serien ähnlich, und ihre Größe ist typisch für  $p\sigma$ - bzw.  $p\pi$ - Niveaus im Stickstoff (siehe (Lind 69 I und III)).

In Tabelle 5.3 sind die Peaklagen, Quantendefekte und Oszillatorstärken für die beiden Rydbergserien zusammengestellt. Zum Vergleich sind in der Tabelle noch weitere experimentelle Daten von Carroll et al angegeben, sowie 'ab initio' Rechnungen von Duzy und Berry (CaYo 72), (DuBeI 76). Unsere Energielagen stimmen ausgezeichnet mit denen von Carroll et al überein, die Übereinstimmung mit den 'ab initio' Rechnungen ist erst für höhere n gut. Die Diskrepanz in den Oszillatorstärken erklärt sich durch die Wechselwirkung mit den Valenzanregungen, die auch in diesem Spektralbereich liegen (siehe Abschnitt 5.2). Deutliche Abweichungen sind bei n=7 und 12 vorhanden, wo nicht nur der Quantendefekt verändert wird, sondern die Linie auch aufspaltet, weil offenbar die Wechselwirkung für die  $p\sigma$ - und die  $p\pi$ - Niveaus verschieden stark ist. Die Störniveaus, die diese Aufspaltung bewirken, gehören zu Rydberganregungen des  $1\pi_u$  Orbitals.

2.)  $1\pi_u \rightarrow A^2\Pi_u$  von  $N_2^+$

Bei der Anregung aus dem  $1\pi_u$  Orbital existieren zwei Rydbergserien, wobei Schwingungsniveaus bis  $v'=3$  angeregt werden. In den

m	Wellenlänge ( Å )			$\delta$	Oszillatorstärke	
	Duzy Berry	Carroll Yoshino	diese Arbeit		Duzy Berry	diese Arbeit
3	867.9	958.6	958.7	0.73	1.9 (-2)	9.8 (-3)
	902.8	-	960.5	0.74	2.68 (-4)	1.59 (-2)
4	836.2	863.2	863.5	0.66	3.9 (-3)	2.3 (-3)
	848.6	865.2	865.2	0.70	2.55 (-5)	2.69 (-3)
5	821.9	833.7	834.3	0.65	7.9 (-4)	1.0 (-3)
	827.6	835.1	835.1	0.69	2.13 (-6)	3.92 (-3)
6	814.0	820.6	821.1	0.68	6.42 (-4)	9.97 (-4)
	817.1	821.1				
7	809.2	813.2	812.8	0.55	1.59 (-6)	4.75 (-4)
	811.1	812.8				
8	806.1	808.7	808.8	0.65	8.86 (-5)	9.59 (-4)
	807.3	808.8				
9	803.8	805.8	805.9	0.67	1.71 (-4)	2.07 (-3)
	804.8	805.9				
10	802.4	803.8	803.8	0.67	1.31 (-4)	9.71 (-4)
	803.1					
11	801.2	802.2	802.3	0.68	2.60 (-4)	1.11 (-3)
	801.7	802.3				
12	800.7		801.3	0.81		
13			800.3	0.66		
14			799.6	0.65		
15			799.1	0.63		
16			798.7	0.70		
17			798.4	0.68		
18			798.1	0.70		
19			797.8	0.65		
20			797.6	0.69		
21			797.4	0.69		

Tabelle 5.3 : Vergleich der Energielagen und Oszillatorstärken unserer Messung mit den Rechnungen von Duzy und Berry (DuBeI 76) für die Rydberganregung  $3\sigma_g + np\sigma_u, np\pi_u$  in  $N_2$ . Die Laufzahl m entspricht im "united atom" bei der  $p\pi$  Serie der Hauptquantenzahl n, bei der  $p\sigma$  Serie n+1.

Tabellen 5.4 und 5.5 sind die Energielagen, Quantendefekte und Wirkungsquerschnitte angegeben. Für jedes n ist ein mittleres Schwingungsquant  $\Delta G$  angegeben. Man kann erkennen, daß bereits die niedrigste Anregung mit n=3 einen  $\Delta G$  Wert besitzt, der dem des Ions sehr nahe kommt.

Über die Symmetrie der Zustände gibt es in der Literatur widersprüchliche Angaben. Laut Ogawa et al gehören zu den beiden Übergängen die Serien (OgTa 62) :

$$1\pi_u + nso_g \quad ({}^1\Pi_u)$$

$$1\pi_u + nso_g \quad ({}^3\Pi_u)$$

Lindholm kommt aufgrund der Quantendefekte zu der Zuordnung (Lind 69 III) :

$$1\pi_u + nso_g \quad ({}^1\Pi_u)$$

$$1\pi_u + ndo_g \quad ({}^1\Pi_u)$$

Wir schließen uns aus folgenden Gründen der Interpretation von Lindholm an:

1.) Die Quantendefekte stimmen exzellent mit denen überein, die Lindholm aufgrund von Vergleichen vieler Spektren für eine nso bzw. ndo Serie fordert:

	Lindholm	diese Arbeit
$1\pi_u + nso_g$	1.04	1.05
$1\pi_u + ndo_g$	0.18	0.17

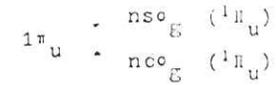
2.) Der Übergang  ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^3\Pi_u$  wäre in LS-Kopplung verboten und dürfte deswegen nicht so große Wirkungsquerschnitte wie die gemessenen Serien besitzen.

Tabellle 5.4 : Rydbergserie im Stickstoff  $1\pi_u + nso_g + A 2\Pi_u$  von  $N_2^+$  bis zu  $v' = 3$  ( o gemessen in Mb ,  $\Delta G$  in  $cm^{-1}$  ). mit angegebenen Oberschwingungen

n	$v' = 0$		$v' = 1$		$v' = 2$		$v' = 3$		$\Delta G(v+1/2)$
	E( $cm^{-1}$ )	$\sigma$							
3	105675	10	107608	*	109553	120	111473	70	1919
4	122166	85	123996	147	125817	35	127585	*	1806
5	127585	*	129582	108	131321	21	133237	15	1884
6	130215	22	132104	45	133948	20	135755	14	1847
7	131612	7	133480	21	135331	12	137120	7	1836
8	132445	6	134326	13	136130	2	137961	4	1839
9	132975	11	134850	7	136687	3			1856
10	133345	*							
11	133618	2							
12	133777	1							
	134706		136589		138421		140229		1841
		1.046		1.050		1.054		1.048	

3.) Bei einem Triplet Zustand müßte der n=3 Übergang bei ca. 936 Å liegen. Hier sind aber in unserem Spektrum keine Peaks vorhanden, die diesem Übergang zugeordnet werden könnten.

Aus diesen Gründen ordnen wir den Serien also die Übergänge:



zu.

Die Spin Bahn Aufspaltung in  ${}^2\Pi_{u1/2}$  und  ${}^2\Pi_{u3/2}$  des Ionenzustandes, gegen den die Rydbergserien konvergieren, beträgt ca. 80  $cm^{-1}$ .

Leider kann aus unseren Seriengrenzen nicht bestimmt werden, gegen welchen dieser beiden Zustände die Serien jeweils konvergieren, da durch Störungen innerhalb der Serien die Grenzen nicht genau bestimmt werden können. Hier sind hochauflösende Photoelektronen-Messungen genauer.

In Tabelle 5.6 sind die Energielagen für die v'=0 Serien verglichen mit 'ab initio' Rechnungen von Duzy et al (DuBeI76) und Messungen von Ogawa et al (OgTa 62). Für die nsσ Serie stimmen die Werte sehr gut überein, während für die ndσ Serie die Rechnungen stark von den gemessenen Lagen abweichen. Das hat seine Ursache darin, daß der von Duzy benutzte Quantendefekt für die ndσ Serie viel größer ist, als der von Linholm empirisch bestimmte.

Im Bereich dieser Rydbergserien ordnen wir erstmals noch zwei Progressionen zu, deren Wirkungsquerschnitt zum Teil recht groß ist und deren Schwingungsquant ähnlich dem des  $N_2^+$  Ions ist. (siehe Tabelle 5.7). Es ist anzunehmen, daß es sich hier auch um Rydberganregungen des  $1\pi_u$  Orbitals handelt, aber es lassen sich zur Zeit noch keine Angaben über die Symmetrie dieser Zustände machen.

n	v' = 0		v' = 1		v' = 2		v' = 3		$\Delta G(v+1/2)$
	E ( $cm^{-1}$ )	$\delta$							
3	121124	20 0.16	122888	115 0.17	124727	60 0.17	126646	32 0.16	1841
4	127210	30 0.18	129099	23 0.17	130950	57 0.17	132765	10 0.17	1852
5	130007	7 0.17	131884	35 0.16	133727	23 0.17	135536	8 0.17	1843
6	131462	5 0.19	133345	5 0.16	135194	9 0.17	137015	4 0.16	1851
7	132377	4 0.15	134223	5 0.16	136070	4 0.17			1847
8	132922	4 0.18	134778	3 0.17					1856
9	133327	4 0.12							
10	133586	2 0.15							
11	133777	1 0.20							
	134718	0.17	136567	0.16	138421	0.17	140233	0.16	1838

Tabelle 5.5: Rydbergserie im Stickstoff  $1\pi_u + nd\sigma + A {}^2\Pi_u$  von  $N_2^+$  mit angeregten Oberschwingungen bis zu v' = 3 (  $\delta$  gemessen in Mb,  $\Delta G$  in  $cm^{-1}$  ).

n	nso			ndo		
	Duzy Berry	Ogawa Tanaka	diese Arbeit	Duzy Berry	Ogawa Tanaka	diese Arbeit
3	986.8	946.1	946.3	998.1	825.9	825.6
4	819.5	818.6	818.6	807.7	785.9	786.1
5	783.3	783.2	783.8	778.7	769.2	769.2
6	768.0	767.8	768.0	765.9	760.5	760.7
7	760.0	759.7	759.8	758.8	755.4	755.4
8	755.3	755.4	755.1	754.6	752.4	752.3
9	752.3	752.4	752.1	751.9	750.3	750.0
10	750.3	750.3	749.9	750.0	-	748.6
11	748.8	748.4	748.4	748.6	-	747.5
12	747.8	747.3	747.5	747.6	-	-

Tabelle 5.6 : Vergleich der Peaklagen unserer Messung mit den Messungen von Ogawa et al (OgTa 62) und den Rechnungen von Duzy et al (DuBel76) für die Rydbergserie  $1\pi_u \rightarrow nso_g, ndo_g \rightarrow A^2\Pi_u$  von  $N_2^+$ .

$\lambda(\text{\AA})$	$E(\text{cm}^{-1})$	$\sigma(\text{Mb})$	$\Delta G(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{\AA})$	$E(\text{cm}^{-1})$	$\sigma(\text{Mb})$	$\Delta G(\text{cm}^{-1})$
775.7	128915	136	1811	786.7	130097	14	1822
765.0	130726	115	1835	758.0	131919	÷	1859
754.4	132561	65	1823	747.5	133778	20	1813
744.1	134384	11		737.5	135591	÷	

Tabelle 5.7 : Zwei Progressionen im Bereich der Rydberganregungen des  $1\pi_u$  Orbitals.

$$2\sigma_u \rightarrow B^2\Sigma_u^+ \text{ von } N_2^+$$

Die beiden Rydbergserien, die gegen den  $B^2\Sigma_u^+$  Zustand des Ions konvergieren, sind als relativ breite Strukturen den Ionisationskontinua des  $X^2\Sigma_g^+$  und des  $A^2\Pi_u$  Zustandes überlagert und wechselwirken mit diesen. Es ergeben sich als Linienprofile typische Autoionisationsprofile, deren Verlauf im nächsten Abschnitt besprochen werden soll. In Abbildung 5.3 ist der Spektralbereich, in dem die Serien liegen, noch einmal vergrößert gezeigt. Da eine der Serien aus Absorptionsminima im Kontinuum besteht, hat man sie bei den ersten Messungen für eine Emissionsserie der Lichtquelle gehalten (Hopf 30). Daher der Name "apparent emission line" für eine solche Linie. Ogawa et al ordneten das kleine Maximum des Autoionisationsprofils einer neuen Absorptionsserie zu, wobei dann aber der Quantendefekt stark variierte (OgTa 62).

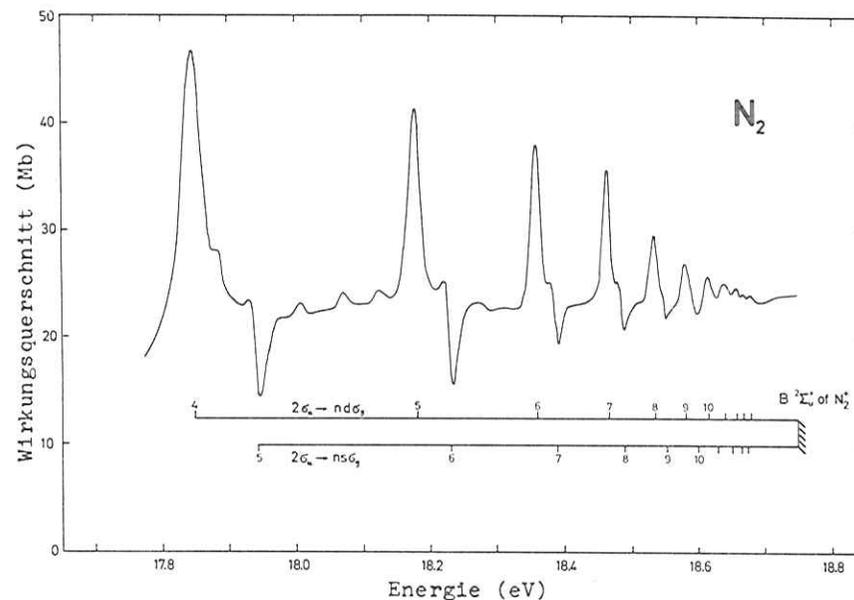


Abbildung 5.3 : Die beiden Rydbergserien zum  $B^2\Sigma_u^+$  Zustand des  $N_2^+$  Ions.

Durch unsere Analyse der Profile nach der Fano Cooper Theorie (siehe nächster Abschnitt) konnten wir zum ersten mal die energetische Lage der ungestörten Übergänge bestimmen. Die Serien haben dann nahezu konstanten Quantendefekt, die bisherige, unbefriedigende Zuordnung von Ogawa et al entfällt. Die hier erhaltenen Werte sind typisch für  $nd\sigma$ - bzw.  $ns\sigma$  Symmetrien:

	Lindholm	diese Arbeit
$2\sigma_u + nd\sigma_g$	0.18	0.15
$2\sigma_u + ns\sigma_g$	0.92	0.94

Die Energielagen und Quantendefekte sind in Tabelle 5.8 angegeben. Bemerkenswert ist der große Unterschied der Seriengrenzen von  $64 \text{ cm}^{-1}$ . Leider existieren keine genauen Ionisationsenergie-werte aus Photoelektronenspektren, mit denen man unsere Werte vergleichen könnte. Eine Erklärung für diese Differenz wäre eine Wechselwirkung der  $ns\sigma$  und  $nd\sigma$  Niveaus untereinander, die dann auftreten kann, wenn beide Niveaus durch Autoionisation zu demselben Kontinuum führen (Mies 68).

n	E (cm <sup>-1</sup> )	δ	Γ (cm <sup>-1</sup> )	E (cm <sup>-1</sup> )	δ	Γ (cm <sup>-1</sup> )
3	138160	0.11	-			
4	143904	0.14	331	139606	0.94	-
5	146576	0.16	169	144679	0.93	137
6	148060	0.15	137	147031	0.94	105
7	148920	0.16	105	148344	0.93	73
8	149477	0.16	97	149120	0.95	-
9	149869	0.13	73	149629	0.96	-
10	150130	0.16	-	149999	0.91	-
∞	151263	0.15		151327	0.94	

Tabelle 5.8 : Energielagen, Quantendefekte und Halbwertsbreiten der Rydbergserien  $2\sigma_u + ns\sigma_g, nd\sigma_g + B \text{ } ^2\Sigma_u^+$  von  $N_2^+$ .

#### 5.4 Autoionisation

Wie oben erwähnt, zeigen die Rydbergserien  $2\sigma_u + ns\sigma_g, nd\sigma_g$  im Bereich von  $660 \text{ \AA}$  bis  $730 \text{ \AA}$  in ihrer Linienform typische Autoionisationsprofile. Dieser Effekt zeigt sich im Spektrum durch eine Verbreiterung der Linien und durch das Auftreten von Minima in der Kontinuumsabsorption. Bei Anregungen oberhalb der ersten Ionisationsgrenze kann ein diskreter Zustand nicht nur wieder in den Grundzustand zerfallen, sondern er hat auch die Möglichkeit, durch Konfigurationswechselwirkung unter Emission eines Elektrons in einen Kontinuumszustand überzugehen. Die durch diesen zweiten Kanal bewirkte größere Zerfallswahrscheinlichkeit verkürzt die Lebensdauer des angeregten Zustandes und erhöht in Folge dessen nach der Unschärferelation die Halbwertsbreite  $\Gamma$  der Linie.

Die Kontinuumszustände können über zwei Kanäle erreicht werden: Einmal durch direkte Absorption und zum anderen durch Anregung des diskreten Zustandes mit anschließender Autoionisation. Die gesamte Übergangswahrscheinlichkeit besteht nun nicht aus der Summe der Quadrate der beiden Übergangsamplituden, sondern aus dem Quadrat der Summe von beiden. Haben die Amplituden in einem gewissen Energiebereich entgegengesetzte Vorzeichen, so heben sie sich gegenseitig auf. Es entsteht destruktive Interferenz und im Absorptionsspektrum erscheint ein Minimum der Kontinuumsabsorption. Die Verringerung der Absorption wird noch dadurch verstärkt, daß der diskrete Zustand die Kontinuumszustände stört, indem er sie beiseite schiebt.

Die Wechselwirkungen zwischen Kontinuums- und diskreten Zuständen sind quantitativ von Fano und Cooper in mehreren Arbeiten beschrieben worden (Fano 61, FaCo 65, FaCo 68). Diese Autoren ha-

ben eine Formel entwickelt, nach der Linienprofile angepaßt werden können, wobei die Parameter direkte physikalische Bedeutung haben:

$$\sigma = \sigma_c \left( 1 + p^2 \frac{q^2 - 1 + 2q\epsilon}{1 + \epsilon^2} \right)$$

Hierin ist  $\sigma_c$  der Absorptionsquerschnitt bei ungestörter Kontinuumsabsorption und  $\epsilon$  eine Energievariable in Einheiten der Halbwertsbreite  $\Gamma$ :

$$\epsilon = 2E/\Gamma$$

Die drei Teile der Formel beschreiben jeweils eines der auftretenden Phänomene.  $q^2/(1+\epsilon^2)$  beschreibt das Lorentzprofil einer ungestörten Linie,  $-1/(1+\epsilon^2)$  gibt den Abstoßungseffekt der Kontinuumszustände durch das diskrete Niveau wieder und der Teil  $2q\epsilon/(1+\epsilon^2)$  behandelt die Interferenz der beiden Übergangsamplituden.

Der Profilparameter  $q$  bestimmt die Asymmetrie der Kurve (siehe Abbildung 5.4). Für  $q=0$  gibt es nur ein Minimum, für  $q \rightarrow \infty$  nur ein Maximum. Der Parameter ist definiert als das Verhältnis der Übergangsamplituden  $(\psi_d^i | z | \psi_0)$  in den gestörten diskreten Zustand zur kombinierten Übergangsamplitude in eine geeignete Anzahl von Kontinuumszuständen  $\sum_j (\psi_d^i | H | \psi_{kj}) \cdot (\psi_{kj} | z | \psi_0)$ :

$$q = \frac{(\psi_d^i | z | \psi_0)}{\sum_j (\psi_c | H | \psi_{kj}) \cdot (\psi_{kj} | z | \psi_0)}$$

Die Kontinuumszustände  $\psi_k^c$ , die durch direkte Absorption besetzt werden, brauchen nicht identisch mit den Zuständen  $\psi_k^a$  zu sein, die man durch Autoionisation bevölkert. Der Korrelationsparameter  $p$  beschreibt den Überlapp dieser beiden Wellenfunktionen:

$$p^2 = |(\psi_k^a | \psi_k^c)|^2$$

Ist nur ein Kontinuumszustand  $\psi_k$  vorhanden, so ist  $p = 1$ .

Die Halbwertsbreite  $\Gamma$  ergibt sich aus der Übergangswahrscheinlichkeit vom diskreten in die Kontinuumszustände:

$$\Gamma = 2\pi \cdot |(\psi_d^i | H | \psi_k^a)|^2$$

Mit diesem Rüstzeug kann man nun darangehen, die Profile der Rydbergserien anzupassen. Dabei sind innerhalb einer Serie mit konstantem Quantendefekt  $\delta$  auch  $p$  und  $q$  konstant, und die Halbwertsbreite  $\Gamma$  nimmt aus Normierungsgründen proportional zu  $1/n^3$  ab. (FaCo 68)

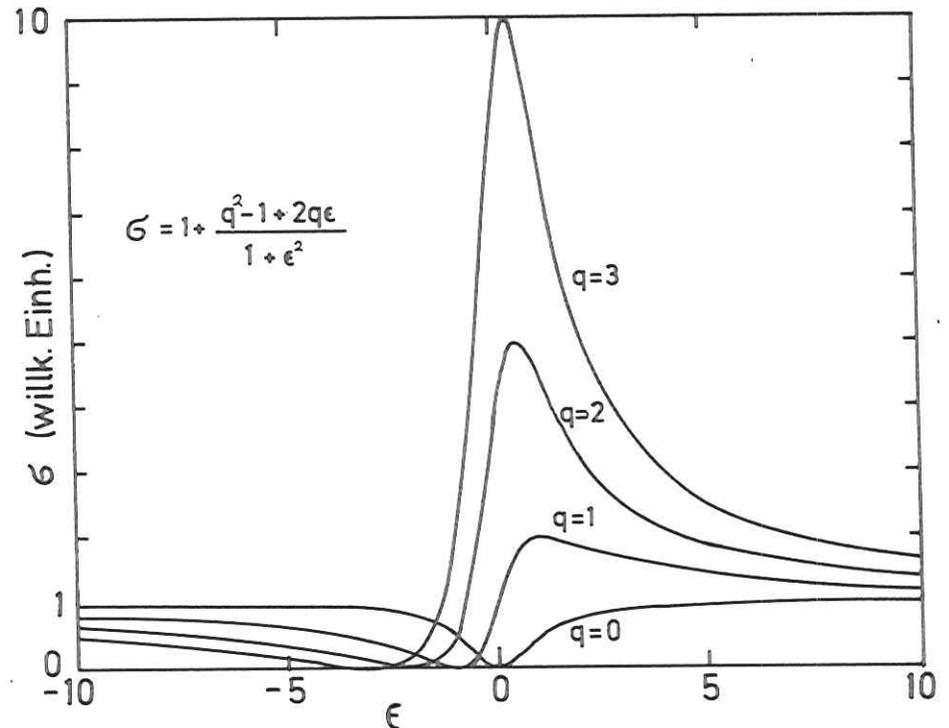


Abbildung 5.4 : Profile einer Autoionisationslinie in Abhängigkeit vom Profilparameter  $q$ .

Beim Anpassen müssen noch zusätzlich zwei Effekte beachtet werden, die einen Einfluß auf die Linienform haben. Einmal kann die Rotationsstruktur die Linienform verändern und zum anderen gibt es bei kleinem Abstand der jeweiligen  $nd\sigma$ - und  $(n+1)s\sigma$ - Peaks Wechselwirkungen zwischen diesen beiden, falls sie zumindest teilweise in dasselbe Kontinuum autoionisieren (Mies 68).

Mit steigender Hauptquantenzahl  $n$  nimmt die Breite der Rotationsstruktur ab, weil das Molekül vom Hundschen Kopplungsfall  $b$  zu  $d$  übergeht. Die Wechselwirkung zwischen den  $s\sigma$ - und  $d\sigma$ - Niveaus nimmt andererseits zu, weil sich ihr Abstand verringert. Die beste Anpassung gelang bei dem Paar  $5d\sigma, 6s\sigma$ . Wie man in Abbildung 5.5 sehen kann, stimmt die gefittete Kurve gut mit der gemessenen überein, nur in den Ausläufern ergeben sich Abweichungen.

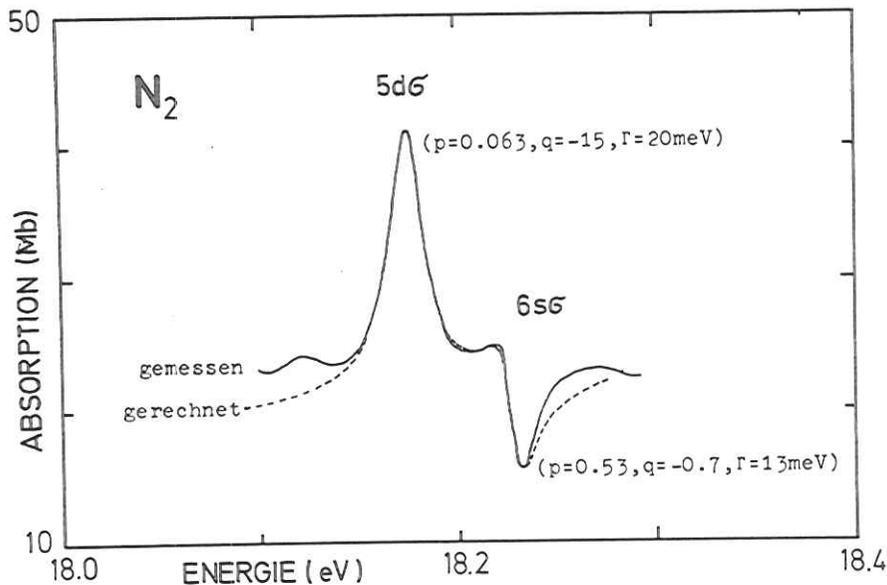


Abbildung 5.5 : Anpassung von Fano-Profilen an die Meßkurve der Rydberganregungen  $5d\sigma$  und  $6s\sigma$ .

Aus den Parametern des  $5s\sigma$  Peaks läßt sich ersehen, daß dieser zwar stark autoionisiert, denn seine Halbwertsbreite von 20 meV entspricht einer Autoionisationsrate von  $3 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ , aber der Überlapp der Kontinuumswellenfunktionen ist klein. Er beträgt nur 6% und deshalb ist die Linienform fast noch lorentzförmig, das Minimum der Absorption ist kaum zu erkennen.

Beim  $6s\sigma$  Peak liegt der Fall umgekehrt, hier ist die Autoionisationsrate mit  $2 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$  kleiner, aber der Überlapp der Wellenfunktionen ist relativ groß (53%). Deshalb sieht man im Spektrum ein ausgeprägtes Minimum.

Aus den Parametern  $p, q$ , und  $\Gamma$  können allein noch keine Schlüsse auf die Symmetrien der beteiligten Orbitale gezogen werden. Hierzu müßte man die erhaltenen Werte mit theoretisch berechneten vergleichen. Leider gibt es für diesen Bereich noch keine Rechnungen, sondern nur für das Gebiet der Rydbergserien zum  $A \ ^2\Pi_u$  Zustand des Ions, also von ca. 730 Å bis 790 Å (DuBeII76). In diesem langwelligeren Bereich ergibt sich aber die Schwierigkeit, daß diese Werte nicht mit dem Experiment verglichen werden können, weil die Halbwertsbreite einerseits zu groß ist, um die Rotationslinien zu trennen, andererseits aber die Linienform durch die Rotationsstruktur beeinflusst wird, sodaß die Fano-Theorie nicht angewandt werden kann.

#### 5.5 Rotationsstruktur

Im niederenergetischen Bereich unserer Messung, also bis zur ersten Ionisationsgrenze, sind die Linien nicht durch Prädissociation oder Autoionisation verbreitert, sodaß die Rotationsstruktur mit unserer Auflösung gut beobachtet werden kann. Die Linienbreiten der einzelnen Rotationsanregungen liegen in der Größenordnung der Auflösung von 0.03 Å.

Abbildung 5.6 zeigt einen Ausschnitt des Gesamtspektrums mit je einer Schwingungsbande der Valenzanregungen  $b^1\Sigma_u^+$  und  $b^1\Pi_u$  sowie einer Rydberganregung  $o^1\Pi_u$ . (Die Bezeichnungen b, b' und o sind historisch bedingte Namen für die Banden, bevor ihre Symmetrie bekannt war). Alle drei Banden sind zur langwelligen Seite abschattiert, auf der Flanke ist die Rotationsstruktur gut aufgelöst. Zur Auswertung können wir nicht nur die energetische Lage der Rotationsübergänge benutzen, sondern auch die relative Höhe der Peaks, sodaß auch bei mäßig aufgelöster Struktur eine Auswertung noch möglich ist. Durch die Kenntnis der Rotationskonstanten gelangt man zu Aussagen über die Geometrie des angeregten Moleküls, die Symmetrie der angeregten Zustände und den Bindungscharakter der einzelnen Orbitale.

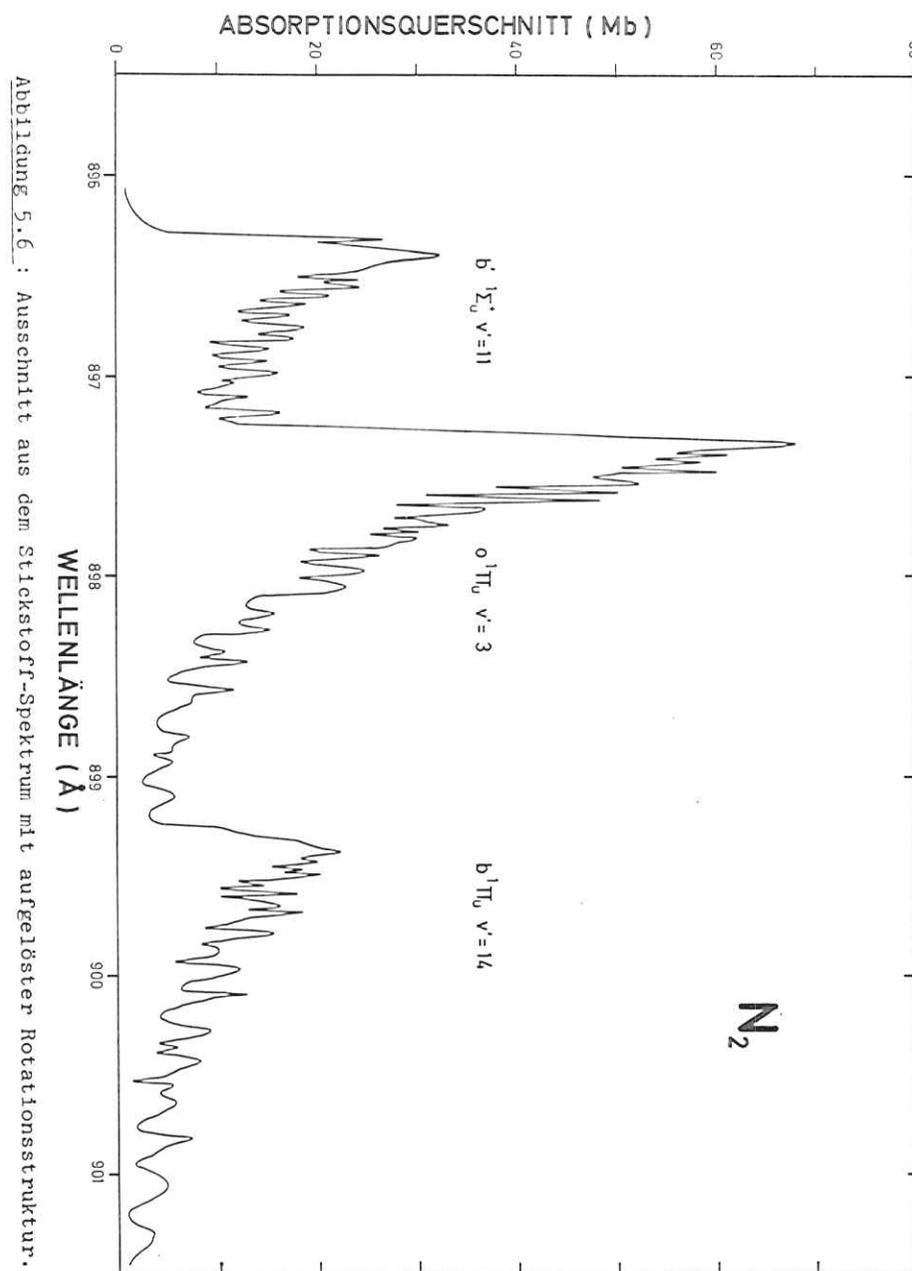
Da das Aussehen der Banden in unserem Spektrum eindeutig aus der Theorie der Rotationsspektren hergeleitet werden kann, soll im folgenden eine kurze Einführung in die Theorie gegeben werden, um die Ergebnisse mit der Messung zu vergleichen. Zur ausführlichen Theorie siehe (Herz II 68).

#### Energie der Rotationsniveaus

Die Energie der Niveaus ist gegeben durch die Energieeigenwerte eines starren Rotators:

$$E_R = \frac{E^2}{2I} = \frac{h^2}{2I} R(R+1) \quad R = 0, 1, \dots$$

Die Größe  $\frac{h^2}{2I}$  faßt man zu einer Rotationskonstanten B zusammen.



Oft genügt die Näherung des starren Rotators nicht und man muß einen Zentrifugalterm hinzufügen:

$$E_R = BR(R+1) + DR^2(R+1)^2 \quad D \ll B$$

Die Energie des Überganges ergibt sich dann aus der Differenz der Rotationsenergien im angeregten und im Grundzustand.

$$\Delta E = E_e + E_v + E_R(B', D', R') - E_R(B'', D'', R'')$$

$E_e$  ist dabei die elektronische Anregungsenergie und  $E_v$  die vibronische, falls bei dem Übergang auch eine Schwingung angeregt wird.

#### Auswahlregeln

Im Hundschen Kopplungsfall b, der für kleinere Moleküle zutrifft, koppelt der Rotationsdrehimpuls R mit der Komponente des elektronischen Drehimpulses A in Richtung der Kernachse zum Gesamtdrehimpuls J. Für J gilt die Auswahlregel:

$$J = 0, \pm 1 \quad 0 \leftrightarrow 0$$

Es gibt also bei einem  $\Sigma \rightarrow \Pi$  Übergang drei Zweige von Rotationsübergängen mit jeweils  $\Delta J = 0, -1, +1$  (Q-, R-, bzw. P-Zweig). Bei einem  $\Sigma \rightarrow \Sigma$  Übergang fehlt der Q-Zweig, weil 0-0 Übergänge verboten sind.

#### Relative Intensitäten der Linien

Die Intensitäten der Übergänge sind bestimmt durch die Besetzungszahlen der Rotationsniveaus im Grundzustand und die Übergangswahrscheinlichkeiten.

Im Grundzustand werden die einzelnen Niveaus durch thermische Anregung gemäß einer Boltzmann-Verteilung besetzt. Da die Niveaus mit steigender Quantenzahl R abwechselnd symmetrisch oder antisymmetrisch sind, Übergänge aber nur zwischen symmetrischen, bzw. antisymmetrischen Niveaus erlaubt sind, ist also nur jedes zweite Niveau besetzt. Der Kernspin I hebt allerdings dieses Übergangsverbot teilweise auf und die Niveaus werden im Verhältnis  $I/(I+1)$  besetzt. Beim Stickstoff mit  $I=1$  sind danach die symmetrischen Niveaus doppelt so stark besetzt wie die antisymmetrischen. Berücksichtigt man außerdem, daß ein Niveau mit der Quantenzahl R  $2(R+1)$ -fach entartet ist, so lautet die Formel für die Besetzungszahl:

$$N_R \sim (2R+1) \cdot \delta_{a,s} \cdot \exp(-E_R/kt) \quad \left| \begin{array}{l} \delta_{a,s} = 1 \text{ für symmetrisch} \\ \delta_{a,s} = 1/2 \text{ für antisymmetr.} \end{array} \right.$$

Die Übergangswahrscheinlichkeiten werden bestimmt durch die Hönl-London Faktoren, die in unserem Fall nur von der Rotationsquantenzahl R und der Änderung des elektronischen Drehimpulses  $\Delta A$  abhängen. Die relative Intensität eines Rotationsüberganges lautet dann:

$$I = C \cdot (2R+1) \cdot \delta_{a,s} \cdot \exp(-E_R/kT) \cdot \frac{S_R(R', A', R, A)}{(2R+1)}$$

Diese Ergebnisse wurden angewendet auf die Rotationsstruktur des Überganges  $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow b^1\Pi_u, v'=2$  im Stickstoff bei Zimmertemperatur. Die relative Besetzungszahl im Grundzustand ist in Abbildung 5.7 zu sehen. Das Maximum liegt bei  $R = 7$ .

Die Hönl-London Faktoren für diesen Übergang betragen (Herz I 50):

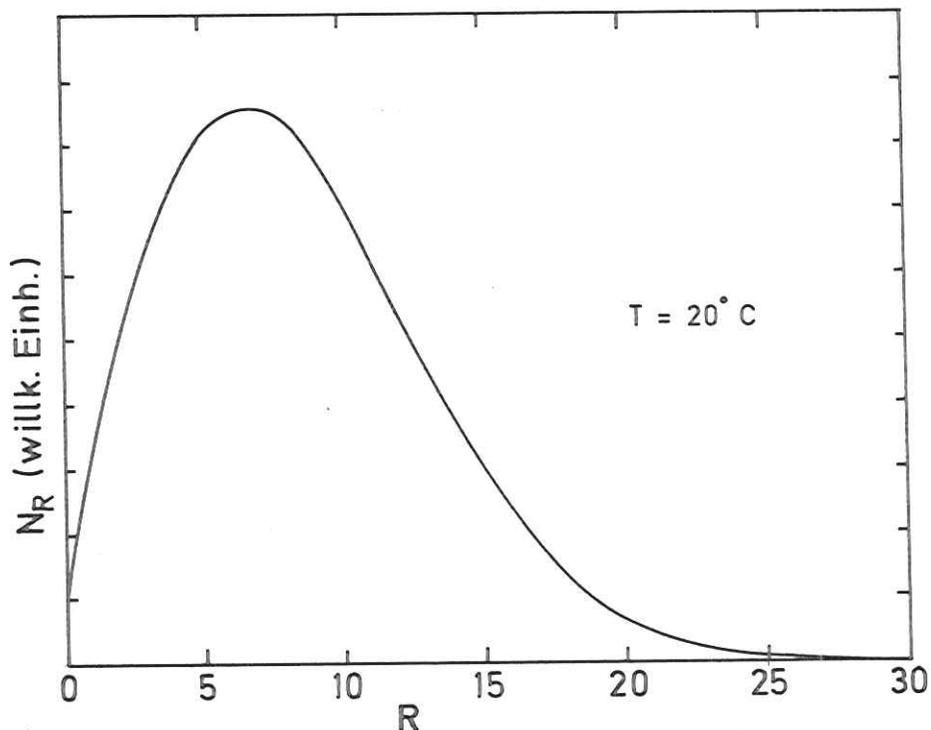


Abbildung 5.7 : Relative Besetzungszahl der Rotationsniveaus im Grundzustand vom Stickstoff bei Raumtemperatur.

- R - Zweig :  $S = R + 2$
- Q - Zweig :  $S = 2R + 1$
- P - Zweig :  $S = R - 1$

Folgende Rotationskonstanten sind für die Anpassung angenommen worden :

	$X \text{ } ^1_2 \text{ } ^+$ E	$b \text{ } ^1 \text{ } \Pi_u, v'=2$
D ( $\text{cm}^{-1}$ )	$6.4 \cdot 10^{-6}$	$16.8 \cdot 10^{-6}$
B ( $\text{cm}^{-1}$ )	1.9898	1.387

Um die mit diesen Werten erhaltenen Übergänge mit dem Spektrum vergleichen zu können, wurden die Oszillatorstärken umgerechnet in Wirkungsquerschnitte, indem jedem Übergang eine Lorentzkurve zugeordnet wurde, deren Maximum bei der Energie des Überganges lag, und deren Fläche der Oszillatorstärke entsprach. Durch Addition aller Lorentzkurven erhält man dann die gesamte Struktur, wobei durch Variation der Halbwertsbreite die Bande an das Meßspektrum angepaßt werden kann.

Das Ergebnis des Fits ist in Abbildung 5.8 zu sehen. Eine Halbwertsbreite von  $6 \text{ cm}^{-1}$  ergab die beste Übereinstimmung. Die Abweichung gerade im mittleren Bereich der Flanke ist auf zwei Ursachen zurückzuführen. Zum einen variiert die Halbwertsbreite der Rotationslinien mit wachsendem  $R$ , weil die Wahrscheinlichkeit für Prädissoziation zunimmt, und diese Zunahme konnte nicht berücksichtigt werden. Zum anderen scheinen sich die eng benachbarten Zustände abzustößen, denn in dem Fit sind zwei Linien zu einer hohen zusammengeschmolzen, während im Meßspektrum beide noch deutlich zu erkennen sind.

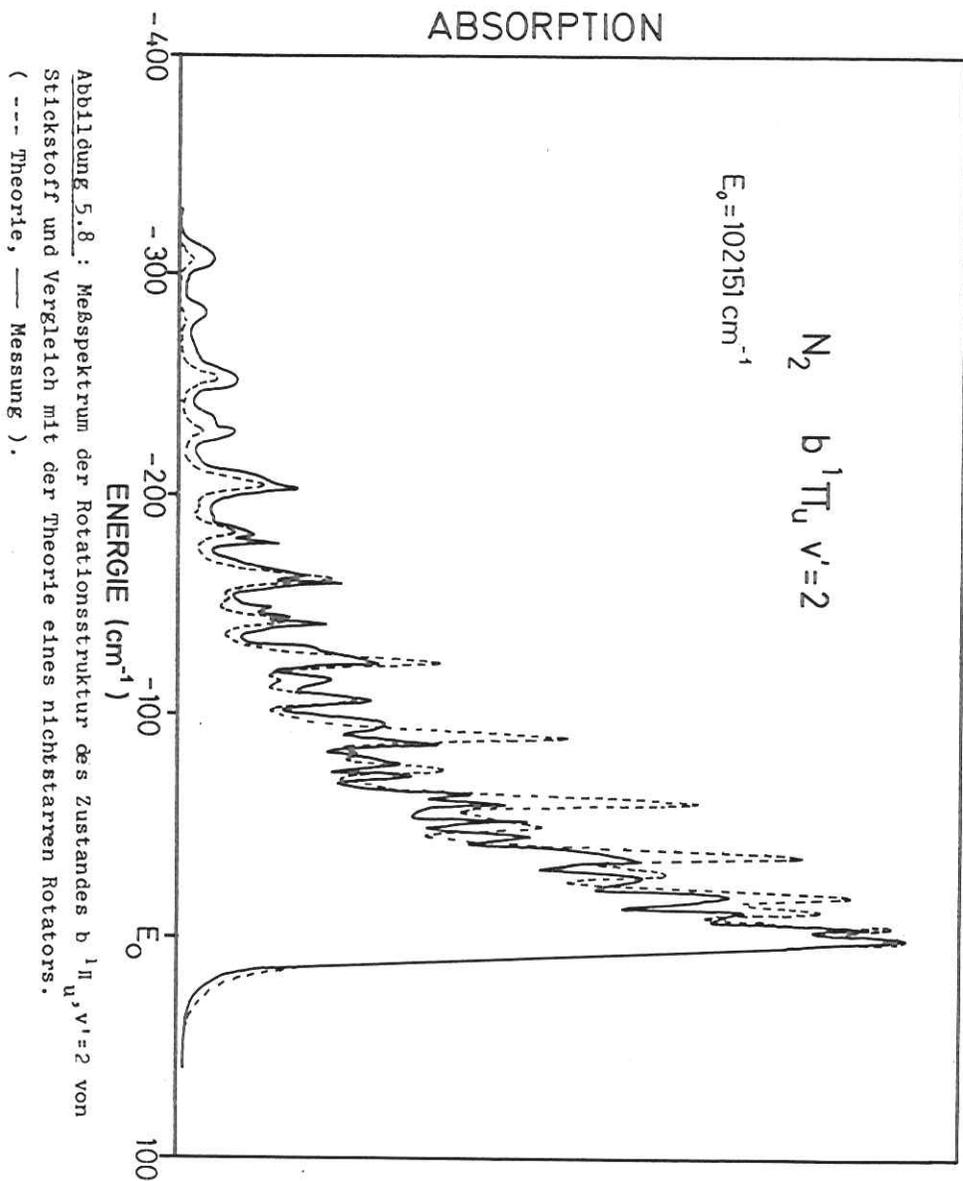


Abbildung 5.8 : Messspektrum der Rotationsstruktur des Zustandes  $b^1\Pi_u, v'=2$  von Stickstoff und Vergleich mit der Theorie eines nichtstarrten Rotators.

Es erfordert natürlich sehr viel Arbeitsaufwand, um die Rotationsstruktur für jede Bande vollständig auszuwerten, um dann Aussagen über deren Symmetrie treffen zu können. In den Arbeiten von Carroll et al., denen fotografisch aufgenommene Spektren zugrunde liegen, ist dies für nahezu alle Banden geschehen, deren Rotationsstruktur aufzulösen ist. (CaCo 69, CaYo 72). Bei diesen Arbeiten konnte aber nur die energetische Lage der Übergänge zur Auswertung benutzt werden. Im Gegensatz dazu ist es durch unsere genaue Messung der Wirkungsquerschnitte möglich, in vielen Fällen rein qualitativ aus dem Aussehen einer Bande auf deren Symmetrie zu schließen, ohne die Rotationsstruktur im einzelnen auszuwerten. In Abbildung 5.9 kann zum Beispiel sofort aus dem Minimum in der Mitte der 958 Å Bande geschlossen werden, daß der Q-Zweig fehlt, und daß es sich deshalb um einen  $\Sigma \rightarrow \Sigma$  Übergang handeln muß.

Auch die Zuordnung zu Rydbergserien wurde durch solche Betrachtungen der Linienform sehr erleichtert. Dabei muß aber berücksichtigt werden, daß bei hochangeregten Rydbergzuständen das Molekül vom Hundschen Kopplungsfall b in den Fall d übergeht. Der elektronische Bahndrehimpuls L koppelt dann gleich mit dem Rotationsdrehimpuls R und nur noch schwach mit der Molekülachse. Dadurch ändert sich die Linienform, wie man am Beispiel der Rydbergserien zur ersten Ionisationsgrenze im Stickstoff sehen kann. Die Aufspaltung zwischen  $\Sigma$  und  $\Pi$  Zuständen wird mit wachsendem n kleiner und das Rotationsspektrum wird enger zusammengedrängt, weil die Niveaus im angeregten Zustand näher zusammenliegen. (Carr 73).

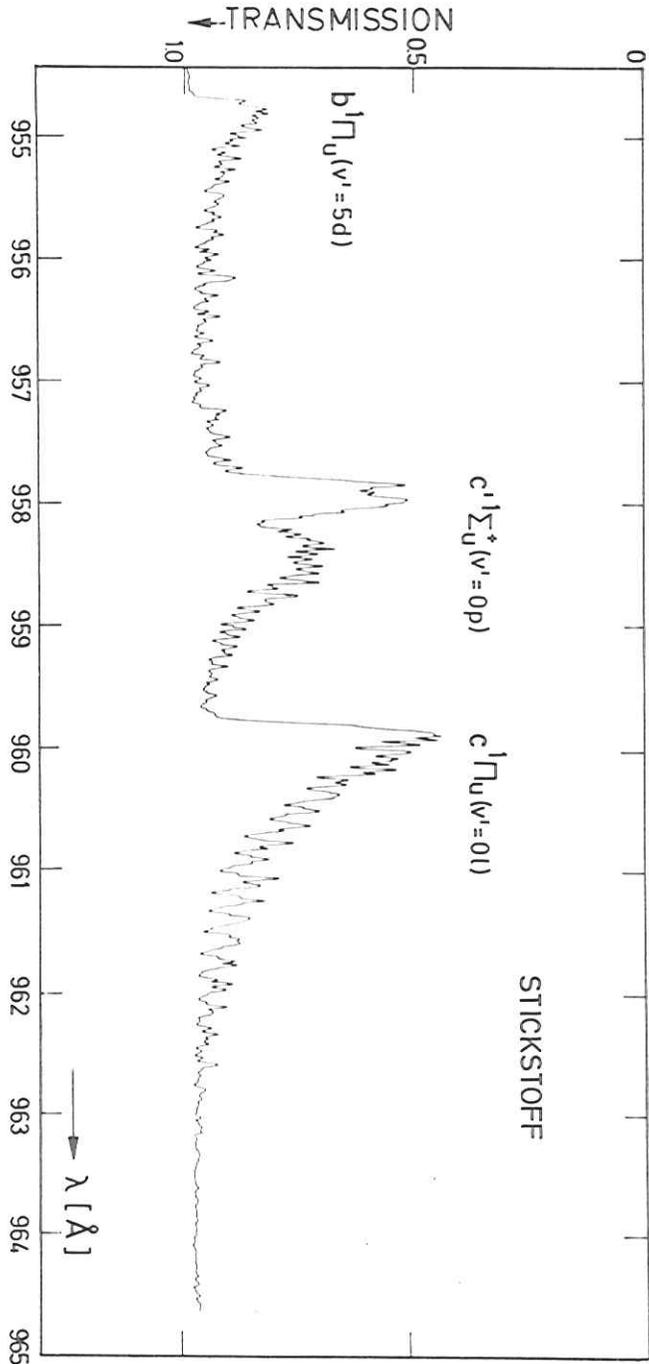


Abbildung 5.9 : Ausschnitt aus dem Original-Absorptionsspektrum von Stickstoff.

### 6. Kohlendioxid

Das Absorptionsspektrum von Kohlendioxid ist von vielen Experimentatoren im VUV Bereich gemessen worden. Die ersten Messungen stammen von Henning und Rathenau (Henn 32, Rath 33). Sie ordneten im Bereich von 700 bis 800 Å die ersten Rydbergserien zu und fanden Progressionen im Bereich von 900 bis 1200 Å. Spätere Untersuchungen von Tanaka et al bestätigten diese Ergebnisse. Es wurden weitere Rydbergserien und Progressionen gefunden und zugeordnet. (TaJL 60, TaOg 62). Messungen des absoluten Wirkungsquerschnittes führten Nataka et al durch, allerdings mit geringer Auflösung von 0.2 bzw. 0.3 Å (NaWN 65).

Die Ionisationsgrenzen in unserem Meßbereich sind durch hochaufgelöste Photoelektronenspektren genau bekannt (FGKP 76). (Diese Messungen wurden am selben Monochromator durchgeführt, wie unsere Absorptionsmessungen) :

X	$2\Pi_{g_{3/2}}$	: 13.777 eV	od.	899.94 Å
X	$2\Pi_{g_{1/2}}$	: 13.798 eV	od.	898.57 Å
A	$2\Pi_{u_{3/2}}$	: 17.300 eV	od.	716.68 Å
A	$2\Pi_{u_{1/2}}$	: 17.311 eV	od.	716.22 Å
B	$2\Sigma_u^+$	: 18.057 eV	od.	686.63 Å

Da durch starke Prädissoziation die Struktur der Anregungsmaxima verwaschen ist, und deswegen keine Rotationslinien aufgelöst werden können, bringt unsere Absorptionsmessung keine prinzipiell neuen Informationen über die Feinstruktur im Kohlendioxidspektrum. Durch unsere hohe Auflösung können aber die Wirkungsquerschnitte vieler relativ scharfer Anregungen genauer als bisher angegeben werden.

Die Abbildungen 6.1 und 6.2 zeigen das Resultat unserer Absorptionsmessungen. Der fehlende Bereich von 790 bis 890 Å wurde nicht abgebildet, weil dort nur Kontinuumsabsorption stattfindet. Der Wirkungsquerschnitt bewegt sich zwischen 50 und 100 Mb (NaWN 65).

In der Abbildung 6.1 ist im wesentlichen die Zuordnung der Rydbergserien von Tanaka et al übernommen worden (TaOg 62). Nur bei der Serie  $3\sigma_u \rightarrow n\sigma_g$  wurde der Einwand von Lindholm berücksichtigt und dem Zustand  $4s\sigma_g$  das Absorptionsmaximum bei 745 Å zugeordnet. (LindV 69). Damit bleibt die starke Absorptionsbande bei 751 Å unidentifiziert.

In der Abbildung 6.2 ist das Gebiet unterhalb der ersten Ionisationsgrenze abgebildet. Die Zuordnung einiger Schwingungsprogressionen wurde von Rathenau übernommen. (Rath 33). Die große Anzahl von scharfen Absorptionsmaxima in diesem Spektralbereich kann nicht allein von Rydbergserien gegen den Grundzustand des  $\text{CO}_2^+$ -Ions stammen. Krauss et al haben die Vermutung geäußert, daß vor allem die Struktur im Bereich von 910 Å bis 960 Å durch eine Valenzanregung mit gewinkelter Geometrie und infolgedessen langer Schwingungsprogression verursacht wird (KNMK 71). Das würde auch die starken Störungen der von Tanaka et al zugeordneten Rydbergserien in diesem Spektralbereich erklären. Da die Valenz- und die Rydberganregungen im Absorptionsspektrum nicht zu unterscheiden sind, und durch die wechselseitigen Störungen Zuordnungen fraglich werden, haben wir auf die Angabe von Rydbergserien verzichtet. Hier müßten verfeinerte Meßmethoden angewandt werden, um die Valenzanregungen von den Rydberganregungen zu trennen.

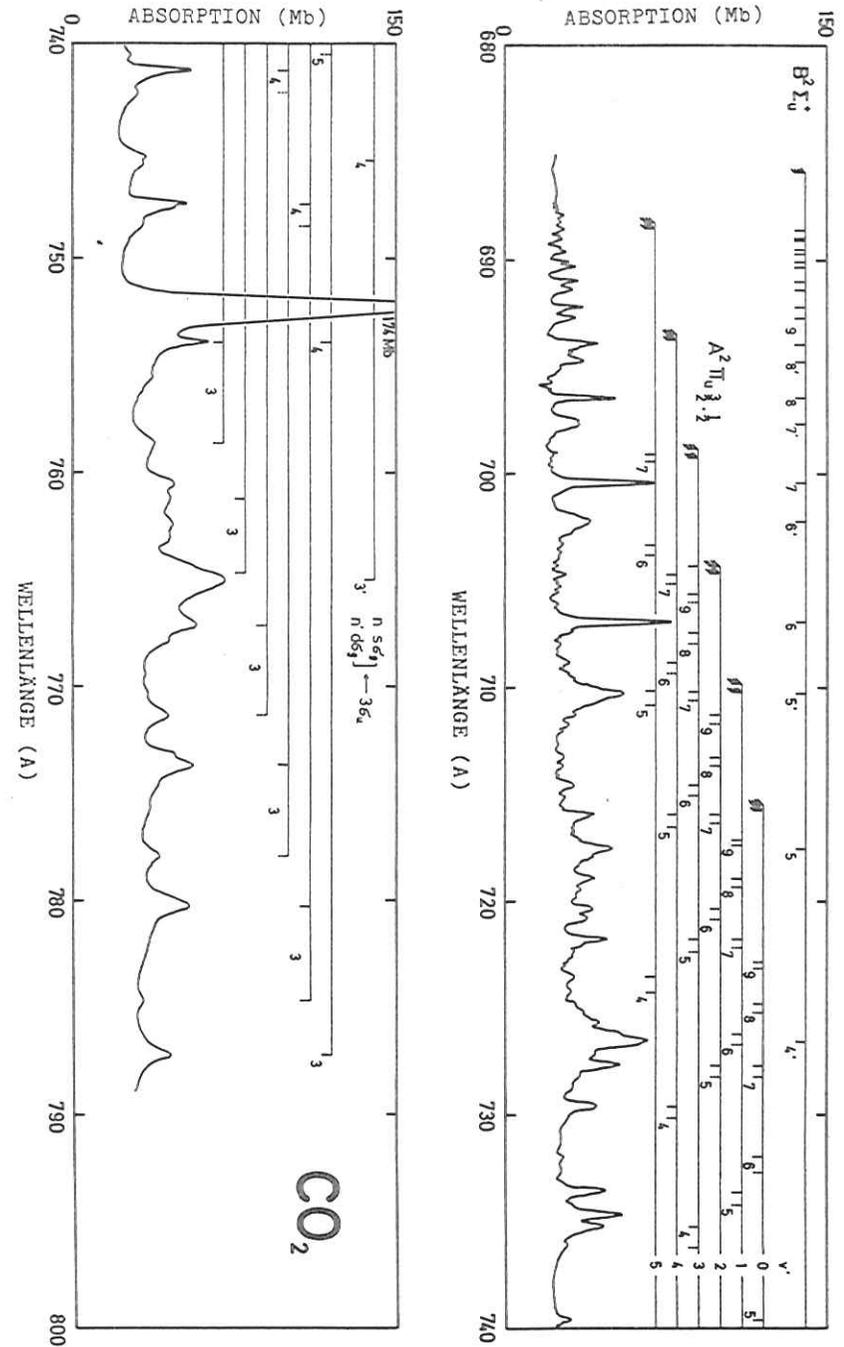
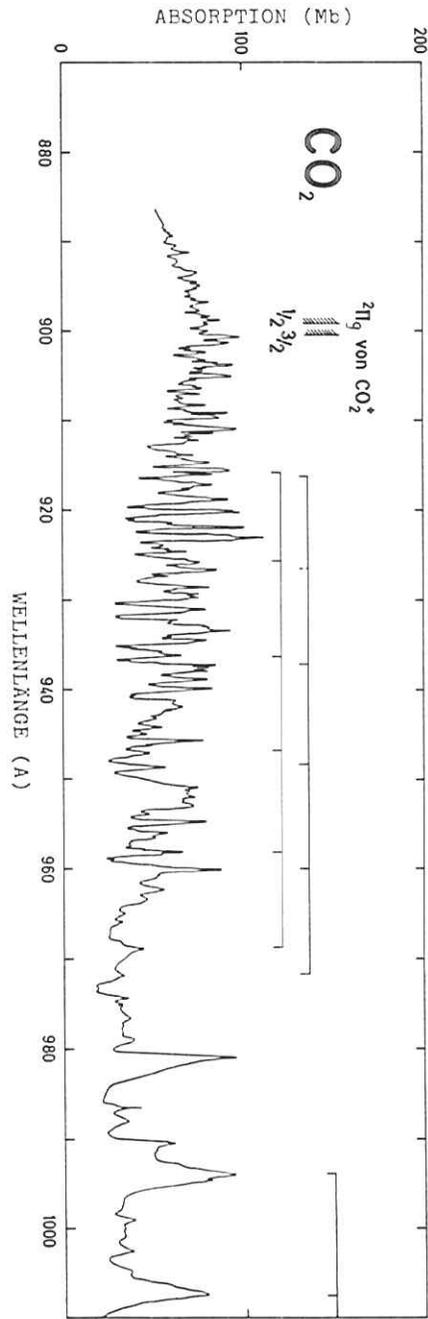
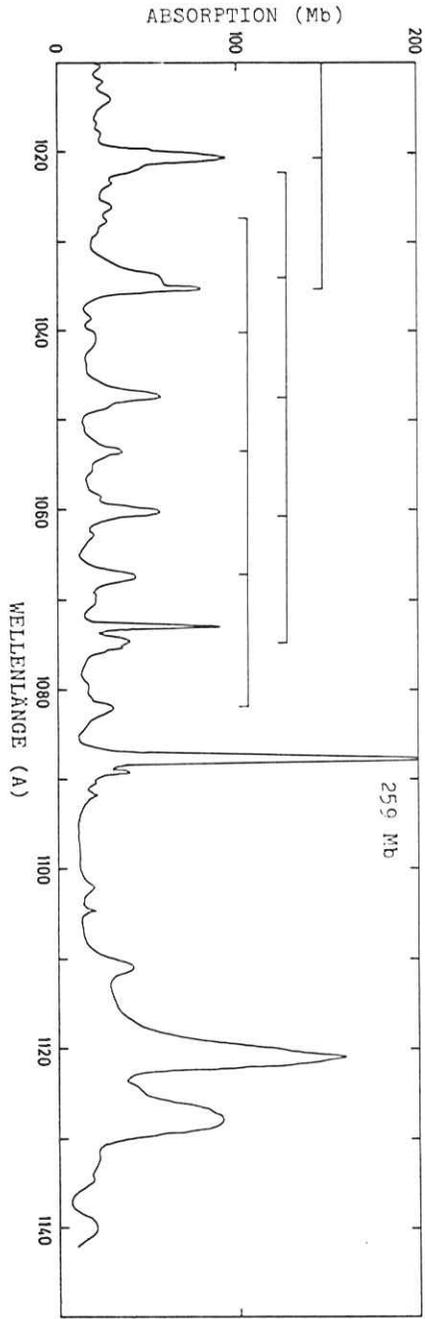


Abbildung 6.1: Absorptionsspektrum von Kohlendioxid im Bereich der Rydbergserien zum  $A^2\Pi_u$  und  $B^2\Sigma_u^+$  Zustand des  $\text{CO}_2^+$ -Ions.

tionsefrenze

Abbildung 6.2 : Absorptionsspektrum von Kohlendioxid im Bereich unterhalb der ersten Ionisationsgrenze



7. Wasser und schweres Wasser

7.1 Einleitung

Wasser ist im Grundzustand ein gewinkelt Molekül mit einem Winkel von  $104.5^\circ$ , es gehört deshalb zur Symmetriegruppe  $C_{2v}$ . Zu dieser Gruppe gibt es vier irreduzible Darstellungen  $a_1, a_2, b_1, b_2$  und demnach auch nur vier verschiedene Klassen von Orbitalen. Die Elektronenkonfiguration von Wasser lautet :

$$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2 \ ^1A_1$$

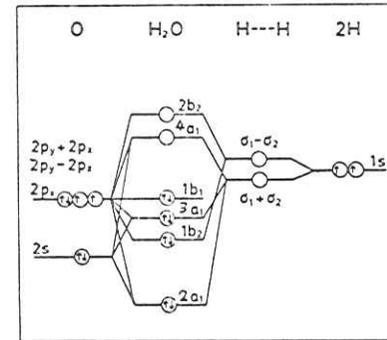


Abbildung 7.1 : Korrelationsdiagramm der besetzten und ersten unbesetzten Orbitale im Wasser.

Das Korrelationsdiagramm in Abbildung 7.1 zeigt die relative Lage der einzelnen Orbitale. Der Abstand zwischen dem letzten besetzten und dem ersten unbesetzten Orbital ist sehr groß, sodaß die Absorption von Wasser erst im VUV-Bereich einsetzt.

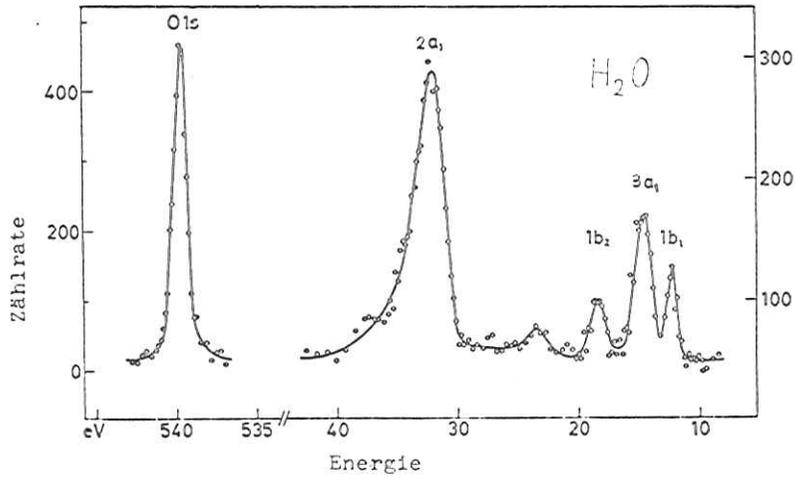


Abbildung 7.2 : ESCA-Spektrum vom Wasser (SNJH 69)

Wie man aus dem ESCA-Spektrum in Abbildung 7.2 erkennen kann, liegen in unserem Meßbereich die ersten drei Ionisationsgrenzen von Wasser. (12.6 eV, 13.9 eV und 17.2 eV). Die Struktur in den von uns gemessenen Spektren besteht zum großen Teil aus den Rydbergserien, die gegen diese Grenzen konvergieren. Dabei ist die gleichzeitige Messung von H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O deswegen sinnvoll, weil durch Vergleich der beiden Spektren die rein elektronischen Anregungen von den vibronischen unterschieden werden können, denn die beiden Moleküle sind in ihrer elektronischen Struktur gleich, haben aber aufgrund ihrer unterschiedlichen Massen unterschiedliche Schwingungsquanten (Isotopieeffekt).

Bei den dreiatomigen Molekülen gibt es drei verschiedene Normalschwingungen. Bei gewinkelter Geometrie sind die symmetrische Streckschwingung  $v_1$  und die Knickschwingung  $v_2$  totalsymmetrisch, das heißt, das Molekül behält während der Schwingung seine Symmetrie. Im linearen Fall ist nur  $v_1$  totalsymmetrisch und  $v_2$  ist entartet. (siehe Abbildung 7.3). Ein angeregter Zustand des Wassers

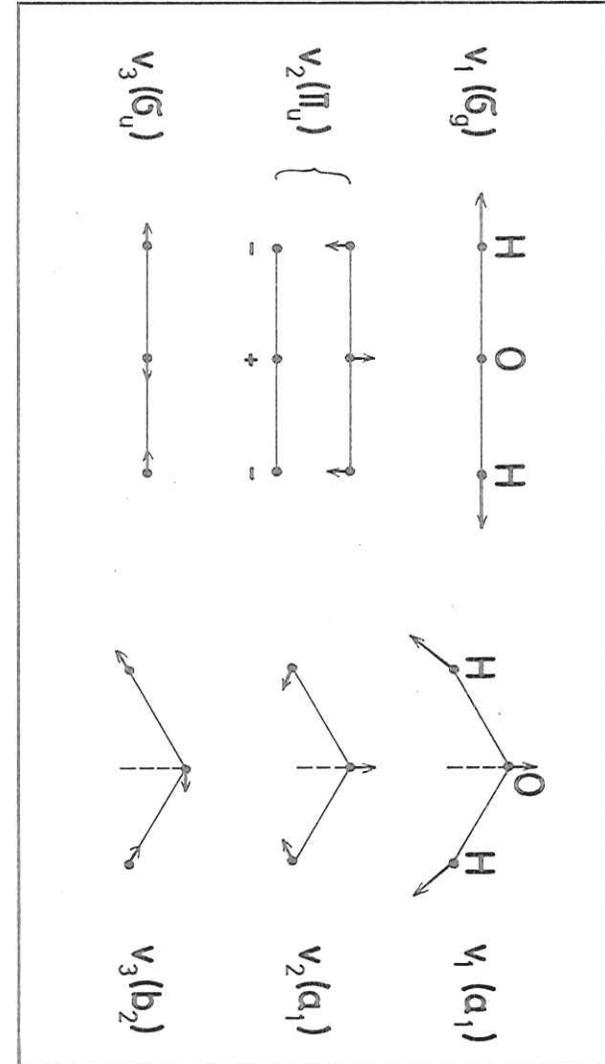


Abbildung 7.3 : Normalschwingungen mit Symmetrien des H<sub>2</sub>O Moleküls im gewinkelten und im linearen Zustand.

mit linearer Geometrie sollte also an der entarteten Knickschwingung und dem dadurch verursachten Renner Teller Effekt\* zu erkennen sein. Anregungen der unsymmetrischen Streckerschwingung  $v_3$  werden nicht beobachtet.

Wasser wurde wegen seiner großen Bedeutung in Chemie und Meteorologie schon sehr früh spektroskopisch untersucht. Die ersten Absorptionmessungen im VUV Bereich wurden 1933 von Rathenau durchgeführt (Rath 33). Die ersten Zuordnungen von Rydbergserien zum niedrigsten Ionisationspotential geschahen durch Price (Price 36). Diese Zuordnung unterhalb der ersten Ionisationsgrenze wurden vervollkommen durch die Bestimmung der Symmetrie einiger Zustände mit Hilfe der Rotationsstruktur (John 62), und durch eine Analyse der Vibrationsanregungen (Bell 65). Von Katayama et al wurde im Bereich von 800 Å bis 1100 Å bei einer Auflösung von 0.5 Å der absolute Wirkungsquerschnitt bestimmt (KaHo 73). Die genauen Werte für die Ionisationsgrenzen sowie für die Schwingungsquanten der Ionenzustände sind durch die Photoelektronenspektren von Karlsson et al bekannt (KMJA 75).

Durch die Weiterentwicklung der 'ab initio' Rechenverfahren ist es in den letzten Jahren gelungen, die Energielagen der angeregten Zustände mit großer Genauigkeit zu berechnen (0.1 eV), und dadurch viele experimentell bestimmte Anregungen zuzuordnen (GoHu 74), (WiGB 75), (BuPe 74).

---

\* Einer entarteten Schwingung kann ein Drehimpuls zugeordnet werden. Der Renner Teller Effekt beschreibt die Aufspaltung von Niveaus durch die Kopplung dieses Drehimpulses mit dem elektronischen Bahndrehimpuls. (Herz III 50).

Der Zweck unserer Messung war es, noch einmal die Wirkungsquerschnitte mit hoher Auflösung zu bestimmen und über die Rotationsstruktur wenn möglich neue Zuordnungen zu treffen. So wurden im Bereich unterhalb der ersten Ionisationsgrenze die 3d Anregungen zugeordnet und im Bereich darüber mit Hilfe der Photoelektronenspektren eine Zuordnung der Anregungen zu Rydbergzuständen versucht.

Die Abbildung 7.4 zeigt zunächst einen Überblick über das Absorptionsspektrum im Bereich von 700 Å bis 1300 Å. Der Wirkungsquerschnitt ist insgesamt relativ klein, er beträgt im Maximum nur 30 Mb. Dem diskreten Spektrum sind mehrere Kontinua unterlagert, so daß die Absorption in die diskreten, neutralen Zustände vor allem im Bereich oberhalb der ersten Ionisationsgrenze nur einen Bruchteil der Gesamtabsorption ausmacht.

Da sich alle Anregungen im unserem Meßbereich als Einelektronen-Rydberganregungen deuten lassen, soll im folgenden auf die Rydbergserien zu den drei ersten Ionenzuständen genauer eingegangen werden. Danach wird die Auswertung der Rotationsstruktur behandelt.

## 7.2 Rydbergserien.

Wie für die zweiatomigen Moleküle gilt auch für Wasser, daß die Quantendefekte typisch sind für das Rydbergorbital, in das angeregt wird und nahezu unabhängig vom Orbital, aus dem das Elektron stammt. Dabei sollten die Quantendefekte des Wassermoleküls ähnlich denen des Sauerstoffes sein. (Lind 69I).

Andererseits wird eine etwaige Geometrieänderung des Moleküls während der Anregung nur durch das Ausgangsorbital bestimmt, da das Rydbergorbital an der Molekülbindung nur sehr wenig beteiligt ist. Dadurch kann mit Hilfe der Rydberganregungen auf den Bindungscharakter der besetzten Orbitale geschlossen werden. Theoretische Vorhersagen über

den Winkel des Moleküls liefert das Walsh Diagramm (Abbildung 7.5).

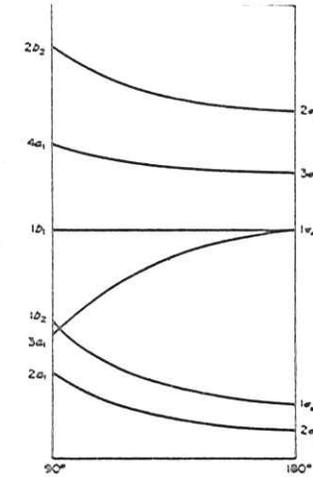
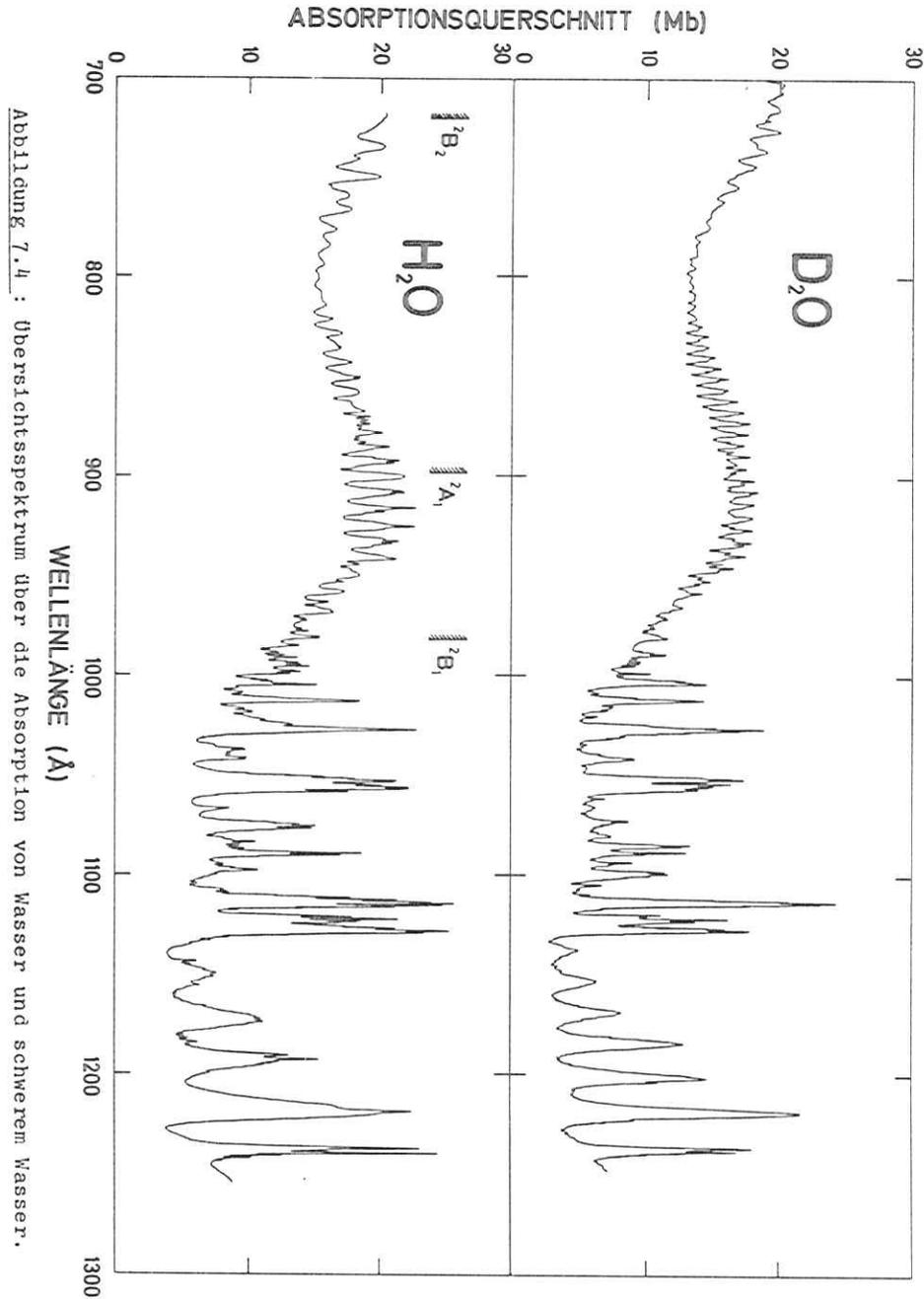


Abbildung 7.5 : Walsh Diagramm für die besetzten und die ersten unbesetzten Orbitale im Wasser (Herz 73).

In diesem ist die Energie der einzelnen Orbitale in Abhängigkeit vom Winkel des Moleküls aufgetragen,  $180^\circ$  entspricht einem linearen Molekül,  $90^\circ$  einem rechtwinkligen. Man sieht in der Abbildung, daß die Winkelung des Wassers nur durch das  $3a_1$  Orbital bewirkt wird, und deshalb sollte das Molekül bei einer Rydberganregung dieses Orbitals in einen linearen Zustand übergehen. Tatsächlich kann aus der Schwingungsstruktur der Anregung  $3a_1 \rightarrow 4p$  geschlossen werden, daß das Molekül sich in einem Zustand mit linearer Geometrie befindet (näheres siehe unten). Im folgenden werden die einzelnen Rydberganregungen besprochen. Die Bezeichnung erfolgt analog zum Stickstoff.

$1b_1 \rightarrow {}^2B_1$  von  $H_2O^+$

Die Rydbergzustände gegen den Grundzustand des  $H_2O^+$  Ions liegen im Bereich von 10 eV bis 12.5 eV, sie haben die größten Wirkungsquerschnitte des Spektrums. Da das  $1b_1$  Orbital nicht bindend ist, ändert sich die Geometrie des angeregten Zustandes kaum. Innerhalb einer Schwingungsprogression ist die 0 - 0 Bande am stärksten. Wie man in den Abbildungen 7.6 und 7.7 sieht, gibt es 2 np und 4 nd Anregungen, wobei die Zustände nur für kleine n energetisch getrennt werden und ab n=5 zu jeweils einer p und einer d Serie zusammenschmelzen. Die energetischen Lagen, Quantendefekte und Wirkungsquerschnitte der beiden Serien sind in den Tabellen 7.1 und 7.2 aufgelistet. Die Quantendefekte stimmen gut mit den Werten von Lindholm für Sauerstoff überein. Die Seriengrenzen entsprechen den Ionisationsgrenzen, wie sie aus Photoelektronenmessungen bekannt sind :

	unsere Arbeit	(Lind 69I)	(KMJA 75)
$\delta_p$	0.67	0.71	-
$\delta_d$	0.03	0.04	-
$SG_p$	983.1 Å	-	982.8 Å
$SG_d$	982.8 Å	-	982.8 Å

Für die n=3 Anregungen sind zu allen Zuständen auch angeregte Schwingungszustände vorhanden. Die Energielagen dieser Schwingungen sind für  $H_2O$  und  $D_2O$  in den Tabellen 7.3 und 7.4 wiedergegeben. Bei der  $3p$  Anregung ist außer der symmetrischen Streck-schwingung auch noch die Knickschwingung angeregt. Aus Tabelle 7.5 ist zu ersehen, daß die Schwingungsquanten der angeregten Zustände ähnlich denen des Ionenzustandes sind, wie dies für Rydberg-anregungen typisch ist. Verwunderlich bleibt die Tatsache, daß

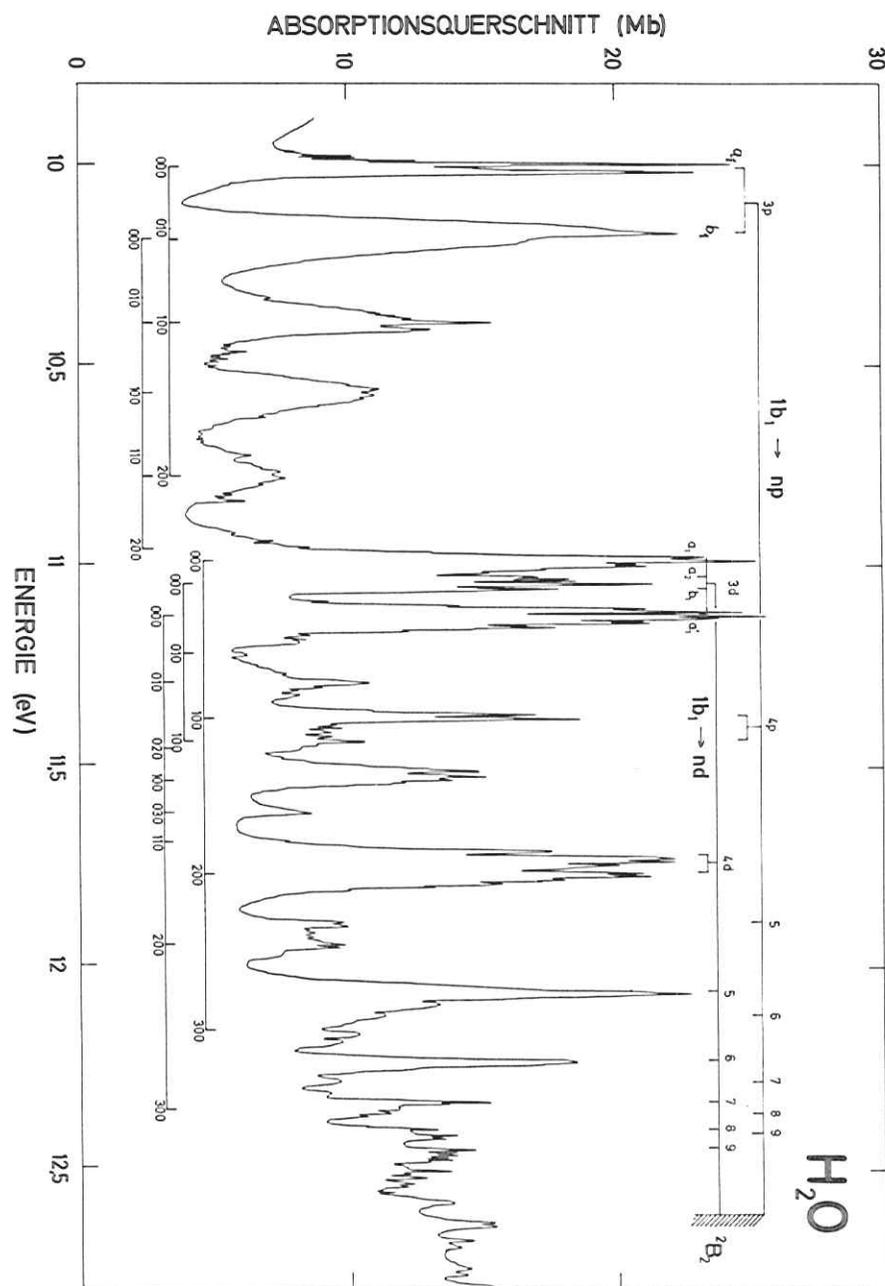


Abbildung 7.6 : Die Rydbergserien zur ersten Ionisationspotential in Wasser

$n$	$\lambda$ (Å)	$1b_1 \rightarrow np$			$1b_1 \rightarrow nd$			
		$E$ (eV)	$\sigma$ (Mb)	$\delta$	$\lambda$ (Å)	$E$ (eV)	$\sigma$ (Mb)	$\delta$
3	1240.1	9.998	18.1	0.72	1128.2	10.990	14.5	0.11
	1219.0	10.171	18.0	0.67	1123.0	11.041	9.4	0.06
4	1090.1	11.374	+	0.69	1121.3	11.057	7.5	0.04
	1084.5	11.432	3.0	0.60	1114.8	11.122	18.6	-0.02
5	1042.8	11.890	4.0	0.66	1057.1	11.729	16.1	0.08
6	1023.0	12.120	1.0	0.74	1053.4	11.770	15.3	-0.01
	1009.0	12.288	1.1	0.52	1028.0	12.061	15.3	0.05
8	1003.0	12.361	0.6	0.63	1013.4	12.235	10.2	0.02
	999.0	12.411	0.9	0.77	1005.0	12.337	6.1	0.01
9	983.1	12.612		0.67	1000.0	12.399	3.4	0.07
$\infty$					996.0	12.448	2.5	-0.03
					982.83	12.615		0.03

Abbildung 7.1: Energielagen, Wirkungsquerschnitte und Quantendefekte der Rydberganregungen  $1b_1 \rightarrow np$  und  $1b_1 \rightarrow nd$  im Wasser.

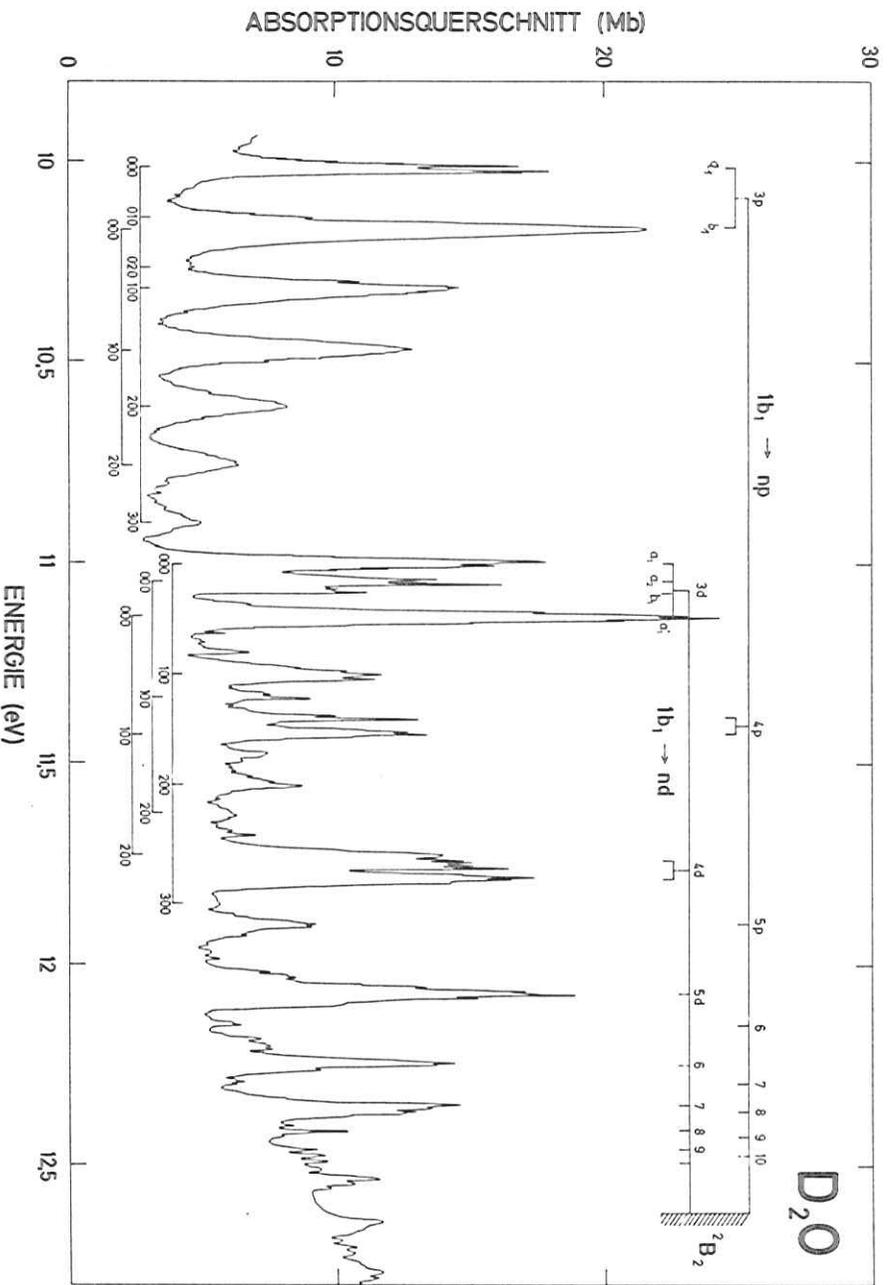


Abbildung 7.7: Die Rydbergserien zum ersten Ionisationspotential in schwerem Wasser

$(V_1, V_2, V_3)$	$1b_1 \rightarrow 3pa_1$ E(ev)   $\sigma$ (Mb)	$1b_1 \rightarrow 3pb_1$ E(ev)   $\sigma$ (Mb)	$1b_1 \rightarrow 3da_1$ E(ev)   $\sigma$ (Mb)	$1b_1 \rightarrow 3da_2$ E(ev)   $\sigma$ (Mb)	$1b_1 \rightarrow 3ca_1'$ E(ev)   $\sigma$ (Mb)
000	9.998   18.1	10.171   18.0	10.990   14.5	11.041   9.4	11.122   18.6
010	10.171   -	10.375   -	-   -	11.220   0.5	11.288   4.2
100	10.393   9.8	10.570   6.2	11.371   -	11.447   -	11.522   8.5
110	-   -	10.772   -	-   -	-   -	-   -
200	10.772   3.2	10.933   -	11.752   -	-   -	11.945   3.7
300	-   -	-   -	12.167   1.6	-   -	-   -

Tabellle 7.3 : Die Energielagen und Wirkungsquerschnitte der angeregten Schwingungen von Rydberganregungen des  $1b_1$  Orbitals im Wasser.

n	$1b_1 \rightarrow np$				$1b_1 \rightarrow nd$			
	$\lambda$ (A)	E(ev)	$\sigma$ (Mb)	$\delta$	$\lambda$ (A)	E(ev)	$\sigma$ (Mb)	$\delta$
3	1238.5	10.011	13.0	0.72	1127.0	10.966	12.0	0.12
	1219.0	10.171	17.5	0.65	1121.5	11.055	7.1	0.07
4	1089.0	11.385	6.2	0.71	1120.0	11.070	4.5	0.05
	1085.0	11.427	$\div$	0.65	1114.0	11.130	19.5	0.00
5	1041.8	11.901	4.0	0.70	1026.8	12.075	13.8	0.08
	1020.0	12.155	1.3	0.69	1011.8	12.254	8.9	0.04
7	1008.0	12.300	0.7	0.65	1002.7	12.365	7.8	-0.07
	1001.0	12.386	$\div$	0.65	998.0	12.423	2.4	0.03
9	996.8	12.438	0.2	0.75	994.4	12.468	1.4	0.03
	981.1	12.638	-	0.70	981.1	12.637	-	0.01

Tabellle 7.2 : Energielagen, Wirkungsquerschnitte und Quantendefekte der Rydberganregungen  $1b_1 \rightarrow np$  und  $1b_1 \rightarrow nd$  in schwerem Wasser.

$(V_1, V_2, V_3)$	$1b_1 + 3pa_1$		$1b_1 + 3pb_1$		$1b_1 + 3da_1$		$1b_1 + 3da_2$		$1b_1 + 3da_1'$	
	E(ev)	$\sigma$ (Mb)	E(ev)	$\sigma$ (Mb)						
000	10.014	13.0	10.171	18.0	11.001	12.0	11.055	7.1	11.130	19.5
010	10.142	-	10.324	10.5	-	-	-	-	-	-
100	10.304	-	10.469	9.5	11.283	6.2	11.344	3.0	11.427	-
110	-	-	10.618	5.0	-	-	-	-	-	-
200	10.584	-	10.763	3.0	11.566	3.1	11.686	1.5	11.730	-
210	-	-	10.904	2.0	-	-	-	-	-	-
300	-	-	-	-	11.859	0.3	-	-	-	-

Tabelle 7.4 : Energielagen und Wirkungsquerschnitte der angeregten Schwingungen von Rydberganregungen des  $1b_1$  Orbitals im schweren Wasser.

Zustand	$H_2O$		$D_2O$	
	$v_1$ (meV)	$v_2$ (meV)	$v_1$ (meV)	$v_2$ (meV)
Grundzustand	453	198	331	146
Ionenzustand $2B_1$	402	177	293	132
$3pb_1$	diese Arbeit	399	204	298
	(Bell 65)	405	203	295
$3pa_1$	diese Arbeit	395	173	287
	(Bell 65)	394	174	290
$3da_1$	381	-	286	-
$3da_2, 3db_1$	407	-	315	-
$3da_1'$	400	-	300	-

Tabelle 7.5 : Schwingungsquanten in den Rydberganregungen des  $1b_1$  - Orbitals und Vergleich mit anderen Messungen.

einige Schwingungsquanten mit ihrem Wert nicht zwischen dem des Grundzustandes und des Ionenzustandes liegen, sondern noch darunter. Die Rydbergorbitale haben also antibindenden Charakter. Dieser Einfluß wird aber um so geringer, je kleiner die Quantendefekte der jeweiligen Anregung sind.

'Ab initio' Berechnungen für diesen Spektralbereich zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Messungen (siehe Tabelle 7.6). Sie können also dazu dienen, den einzelnen Übergängen die zugehörigen Symmetrien zuzuordnen. Eine andere Möglichkeit, zu einer richtigen Zuordnung zu kommen, ist die Auswertung der Rotationsstruktur,

Übergang	Energielagen (eV)		diese Arbeit
	(WiBG 75)	(GoHu 74)	
$1b_1 \rightarrow 3pa_1$	10.16	10.16	10.171
$1b_1 \rightarrow 3pb_1$	10.06	10.04	9.998
$1b_1 \rightarrow 3da_1$	-	11.07	10.990
$1b_1 \rightarrow 3da_2$	-	-	10.041
$1b_1 \rightarrow 3db_1$	-	11.17	11.057
$1b_1 \rightarrow 3da'_1$	-	11.17	11.122
$1b_1 \rightarrow 4pb_1$	-	11.48	11.432
$1b_1 \rightarrow 4pa_1$	-	11.42	11.374

Tabelle 7.6 : Vergleich der gemessenen Energielagen mit 'ab initio' Rechnungen für die Rydberganregungen des  $1b_1$  - Orbitals.

wie sie von Johns für den Zustand  $3pa_1, ^1B_1$  durchgeführt wurde (John 63). Auf diese Methode soll weiter unten ausführlich eingegangen werden.

### $3a_1 \rightarrow ^2A_1$ von $H_2O^+$

Im Gebiet oberhalb der ersten Ionisationsgrenze, also für Energien größer als 12.5 eV, erscheint im Spektrum eine lange Progression von nahezu äquidistanten Absorptionsmaxima, mit einem starken darunterliegenden Kontinuum. Es muß sich hier also um Übergänge handeln, bei denen die Geometrie des Moleküls stark geändert wird. Aus dem Walsh Diagramm (Abbildung 7.5) ist ersichtlich, daß dies der Fall ist bei einer Anregung des  $3a_1$  Orbitals, denn dies ist für die Winkelung des Moleküls verantwortlich. Durch Vergleich mit Photoelektronenspektren des  $^2A_1$  Ionenzustandes (KMJA 75), der auch

eine lange Progression der Knickschwingung zeigt, kommt man zu dem Schluß, daß die Zustände im Bereich von 13 eV bis 15 eV von Rydberganregungen des  $3a_1$  Orbitals stammen. Durch Isotopenvergleich gelang Katayama et al der Nachweis, daß es sich um Zustände handeln muß, bei denen das Molekül linear ist. (KaHo 73). Ein ebensolcher Beweis für den  $^2A_1$  Ionenzustand wurde von Karlsson et al geführt (KMJA 75). Für eine lineare oder nahezu lineare Geometrie der Rydbergzustände spricht auch die Renner Teller Aufspaltung der einzelnen Schwingungsbanden, die nur bei einer linearen Geometrie auftritt (Herz II68).

Um zu demonstrieren, wie ähnlich die Schwingungsprogressionen der Rydberganregungen denen des Ionenzustandes sind, ist in den Abbildungen 7.8 und 7.9 unter unseren Absorptionsmessungen die Meßkurve des Photoelektronenspektrums gezeichnet. Wie man sieht, stimmt der Abstand benachbarter Schwingungsbanden nahezu überein, vor allem ist aber an der Schwingungsenveloppe unserer Messung zu erkennen, daß es sich hier um zwei Anregungen handeln muß, deren Progressionen sich bei ca 14 eV überlagern und dort eine unregelmäßige Struktur erzeugen. Die jeweils stärkste Anregung kann dem vertikalen Übergang zugeordnet werden, und durch Vergleich mit dem vertikalen Ionisationspotential ergeben sich die Termwerte beziehungsweise die Quantendefekte. Die Quantendefekte von 0.76 sind typisch für p-Serien im Wasser (Lind 69I). Daher gelangen wir für die Anregungen zu der Zuordnung von Rydbergserien  $3a_1 + np$ . In Tabelle 7.7 werden die mittleren Abstände der Schwingungsbanden verglichen mit denen des Ionenzustandes und des Grundzustandes. Die Schwingungsquanten der Rydbergzustände liegen sehr nahe an den Werten des Ions und weit entfernt von denen des Grundzustandes, was den Rydbergcharakter der Anregung unterstreicht.

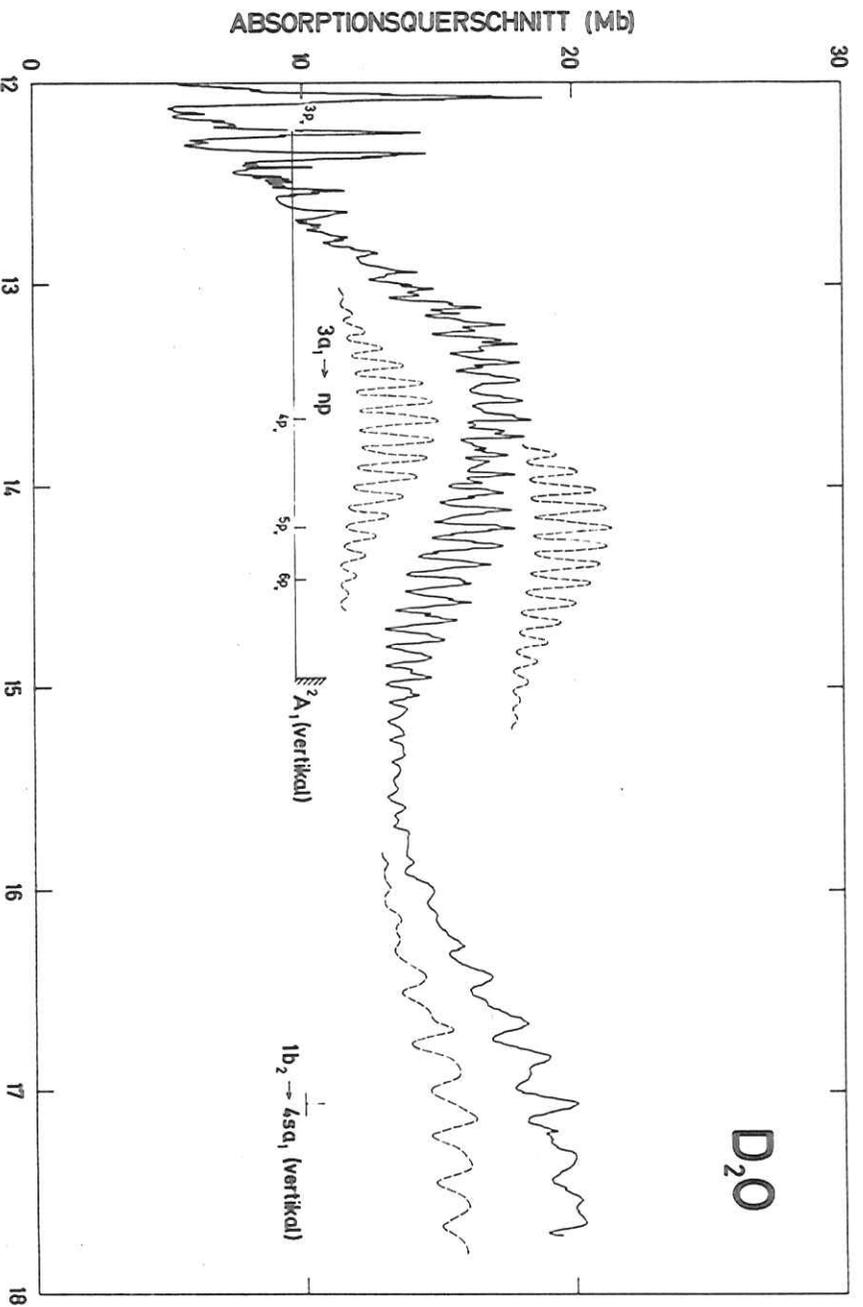


Abbildung 7.9: Rydberganregungen der 3a<sub>1</sub> und 1b<sub>2</sub> Orbitale im schweren Wasser und Vergleich mit den Photoelektronenspektren der zugehörigen Ionenzustände. (Durchgezogene Kurve: unsere Messung, gestrichelte Linie: PE-Messung von (KMJA 75)).

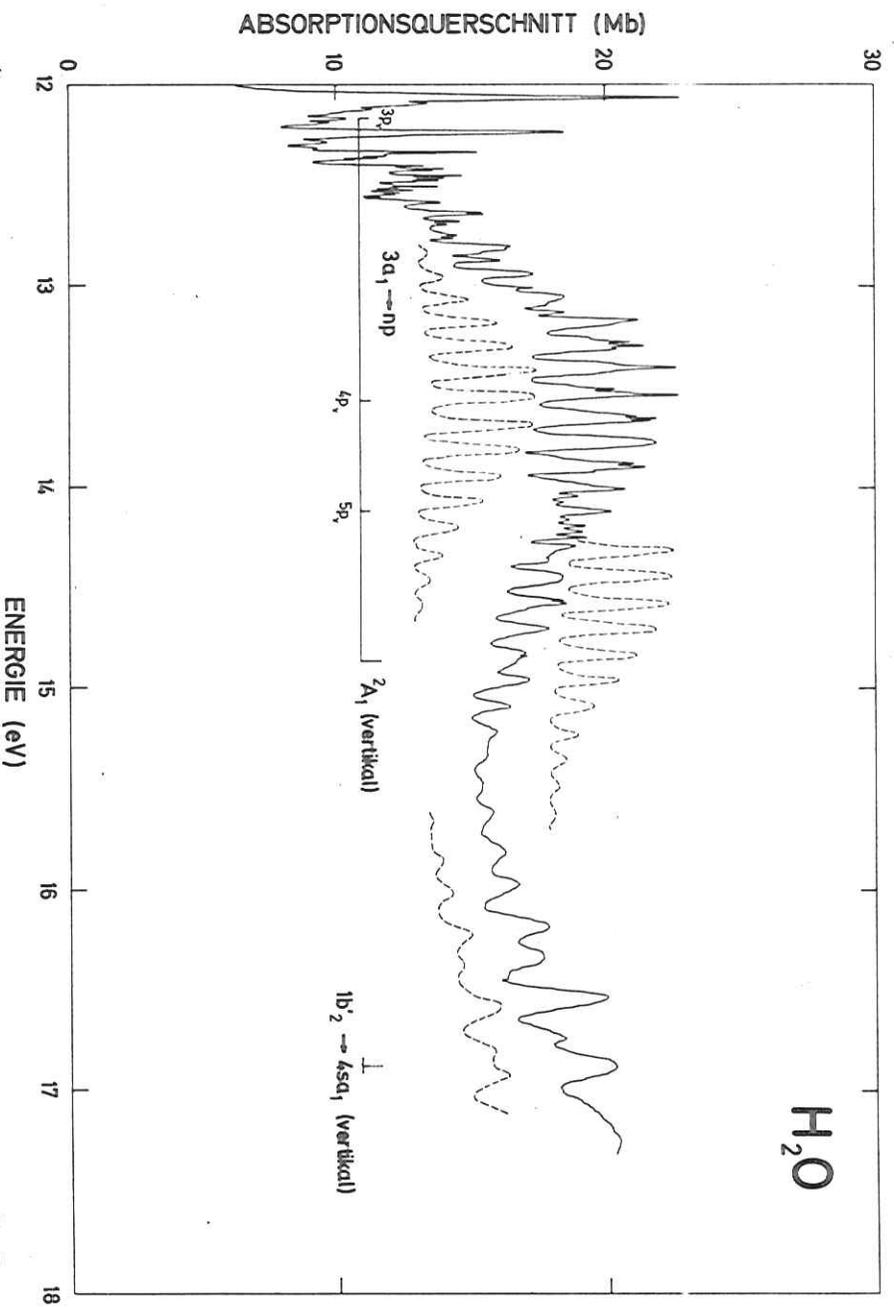
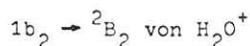


Abbildung 7.8: Rydberganregungen der 3a<sub>1</sub> und 1b<sub>2</sub> Orbitale im Wasser und Vergleich mit den Photoelektronenspektren der zugehörigen Ionenzustände. (Durchgezogene Kurve: unsere Messung, gestrichelte Linie: PE-Messung von (KMJA 75)).

Wasser			
	E(eV)	ΔG(meV)	δ
Grundzustand	-	198	-
3a <sub>1</sub> + 4p (v)	13.52	117	0.83
3a <sub>1</sub> + 5p (v)	14.12	128	0.74
Ionenzustand	14.87	122	-

schweres Wasser			
	E(eV)	ΔG(meV)	δ
Grundzustand	-	146	-
3a <sub>1</sub> + 4p (v)	13.67	90	0.75
3a <sub>1</sub> + 5p (v)	14.22	92	0.70
Ionenzustand	14,96	89	-

Tabelle 7.7 : Quantendefekte und mittlere Abstände der Schwingungsbanden (ΔG - Werte) für die Rydberganregungen des 3a<sub>1</sub> Orbitals.



Die Struktur oberhalb von 16 eV ist auf Anregungen aus dem 1b<sub>2</sub> Orbital zurückzuführen. Da das Orbital O-H bindend und H-H anti-bindend ist, wird bei einer Rydberganregung der Molekülwinkel kleiner und der O-H Abstand größer. Es wird dann sowohl die Streck-schwingung als auch die Knickschwingung angeregt. Aus diesem Grund zeigt das Spektrum in diesem Bereich eine unregelmäßige Struktur. Vergleicht man diese mit der des Photoelektronenspektrums (PE) des <sup>2</sup>B<sub>2</sub> Ionenzustandes (Abbildung 7.8 und 7.9), so stellt man eine große Ähnlichkeit fest. Damit gelangen wir zur Zuordnung von Rydberganregungen. Durch die Ähnlichkeit ist es möglich, die absoluten

Wasser				
	E(eV)	ΔGv <sub>1</sub> (meV)	ΔGv <sub>2</sub> (meV)	δ
Grundzustand	-	453	198	-
1b <sub>2</sub> + 4sa <sub>1</sub> (v)	16.87	342	180	1.38
Ionenzustand	18.86	365	185	-

schweres Wasser				
	E(eV)	ΔGv <sub>1</sub> (meV)	ΔGv <sub>2</sub> (meV)	δ
Grundzustand	-	331	146	-
1b <sub>2</sub> + 4sa <sub>1</sub> (v)	17.05	259	133	1.35
Ionenzustand	18.99	267	134	-

Tabelle 7.8 : Schwingungsquanten (ΔG) und Quantendefekte der Rydberganregung 1b<sub>2</sub> + 4sa<sub>1</sub>

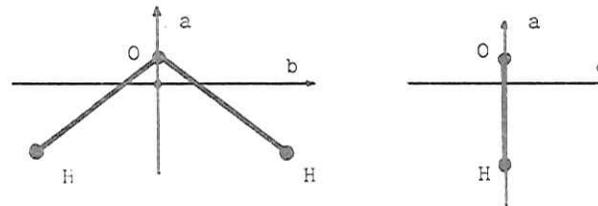
Schwingungsquantenzahlen vom PE-Spektrum zu übernehmen und daraus die absolute Numerierung der Schwingungsanregungen des Rydbergzustandes zu erhalten. Außerdem kann analog zum vorherigen Abschnitt dem vertikalen Übergang ein Quantendefekt bezüglich der vertikalen Ionisationsgrenze zugeordnet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.8 zusammengestellt. Wie im vorangegangenen Abschnitt sind die Schwingungsquanten der Rydberganregungen sehr ähnlich den Werten des Ions. Aber auch hier sind sie kleiner als diese, so daß dieses Rydbergorbital antibindenden Charakter haben muß. Die Quantendefekte von 1.35 bzw. 1.38 liegen deutlich höher als die Werte eines s-Niveaus im Sauerstoff ( $\delta=1.16$ ). Trotzdem liegt der Schluß nahe, daß es sich hier um ein  $sa_1$  Rydbergorbital handelt, denn die 'ab initio' Rechnung von Goddard III et al kommt für die Anregung  $1b_1 \rightarrow 4sa_1$  zu einem sehr ähnlichen Quantendefekt ( $\delta=1.38$ ) (GoHu 74). Da der Quantendefekt nahezu ausschließlich durch das Endorbital bestimmt wird und kaum durch das Ausgangsorbital, läßt sich dieser Wert mit dem unseren vergleichen.

### 7.3 Rotationsstruktur

Eine Auswertung der Rotationsstruktur von nichtlinearen Molekülen bietet dieselben Vorteile wie bei den linearen. Es lassen sich daraus die Symmetrien der Endzustände bestimmen und die Geometrien der angeregten Zustände ermitteln. Der Unterschied zwischen linearen und nichtlinearen Molekülen besteht hauptsächlich darin, daß im nichtlinearen Fall die drei Hauptachsen unterschiedliche Trägheitsmomente besitzen können. Damit wird die Rotationsstruktur komplexer (ca. 500 Linien pro Bande). Gerade in einem solchen Fall ist es sehr hilfreich, daß wir, im Gegensatz zur fotografischen Aufzeichnung des Spektrums, in der Lage sind, auch die Wirkungsquerschnitte der Rotationslinien zu bestimmen und dies als zusätzliche Information zur Auswertung zu benutzen.

### Theorie des asymmetrischen starren Rotators (Herz II 68)

Ein asymmetrischer Rotator ist dadurch gekennzeichnet, daß die Trägheitsmomente  $I_a, I_b, I_c$  um die drei Hauptträgheitsachsen a, b, c unterschiedlich sind. Die Bezeichnung der drei Achsen wird so gewählt, daß die Achse a das kleinste und die Achse c das größte Trägheitsmoment besitzt. Beim Wassermolekül sind die Achsen wie folgt angeordnet:



### Energetische Lage der Übergänge

Die Energie eines starren Rotators lautet:

$$E = \hbar^2 ( P_a^2/I_a + P_b^2/I_b + P_c^2/I_c ) / 2$$

wobei  $P_a, P_b, P_c$  die Operatoren der Drehimpulskomponenten um die drei Hauptachsen sind. Als Abkürzung führt man ein:

$$A, B, C = \hbar^2 / 2I_{a,b,c}$$

Im Falle eines Kugelkreises mit  $I_a = I_b = I_c$  ergibt diese Gleichung die Energieeigenwerte :

$$E = B \cdot J \cdot (J+1) , J = 0, 1, 2, \dots$$

wobei jedes Niveau nach den  $2J+1$  Richtungen des Drehimpulses be-

züglich des Körpers entartet ist.

Bei einem asymmetrischen Rotator ist die Berechnung der Energieniveaus in allgemeiner Form unmöglich. Die Entartung nach den Richtungen des Drehimpulses ist hier vollständig aufgehoben, sodaß jedem  $J$   $2J+1$  verschiedene Niveaus entsprechen, die mit der Quantenzahl  $\tau$  durchnummeriert werden.

$$\tau = -J, -J+1, \dots, J-1, J$$

Durch Einführen eines Asymmetrieparameters  $\kappa$ , der ein Maß für die Asymmetrie des Rotators darstellt, läßt sich die Energiegleichung umschreiben:

$$\kappa = (2B-A-C)/(A-C)$$

$$E = ((A-C) \cdot E(\kappa) + (A+C) \cdot J \cdot (J+1))/2$$

Die Werte von  $E(\kappa)$  für verschiedene  $\kappa$  in Abhängigkeit von  $J$  und  $\tau$  sind zum Beispiel von King et al numerisch berechnet worden und stehen in Form von Tabellen zur Verfügung. (K1HC 42). Die energetische Lage der Linien im Spektrum ergibt sich aus der elektronischen Anregungsenergie plus der Differenz der Rotationsenergien im angeregten und im Grundzustand:

$$\Delta E = \Delta E_e + E_R(A', C', \kappa') - E_R(A'', C'', \kappa'')$$

Klassifizierung der Niveaus und Auswahlregeln

Die Eigenfunktionen des Rotators sind symmetrisch oder antisymmetrisch bezüglich einer Drehung um  $180^\circ$  um jede der drei Hauptträgheitsachsen a, b oder c. Da jede Drehung ersetzt werden kann durch die beiden anderen, indem sie hintereinander ausgeführt werden, genügt zur Klassifizierung der Niveaus das Verhalten der Eigenfunktion bezüglich Drehung um die Achsen a und c. Auf diese Weise gelangt man zu vier verschiedenen Arten von Rotationsniveaus, je nachdem wie sich die Wellenfunktion gegenüber den beiden Rotationen verhält:

$$++ , +- , -+ , --$$

Die Regeln, nach denen Niveaus mit den Quantenzahlen  $J, \tau$  diesen vier Arten zugeordnet werden, sollen hier nicht weiter erläutert werden. Näheres siehe (Herz II 68).

Die Symmetrietypen der Rotationsniveaus werden mit den Symmetrien der elektronischen Wellenfunktionen zu einer Gesamtsymmetrie verknüpft. Diese Verknüpfungen lauten zum Beispiel für Wasser:

Rotation	elektr. Anreg.			
	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>
++	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>
+-	B <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>
-+	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>
--	A <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>

Optisch erlaubte Übergänge sind nur möglich zwischen den Gesamtsymmetrien:

$$A_1 \leftrightarrow A_2 , B_1 \leftrightarrow B_2$$

Zusätzlich gelten natürlich noch die Auswahlregeln für die rein elektronischen Übergänge, wie sie für das Wassermolekül im Theorie- teil abgebildet sind, sowie die Auswahlregel für die Rotationsquantenzahl:

$$R = 0, \pm 1$$

Im konkreten Fall für einen Übergang vom Grundzustand des Wassers ( $^1A_1$ ) gibt es drei Möglichkeiten von elektronischen Übergängen:

- 1.)  $A_1 \leftrightarrow A_1$
- 2.)  $A_1 \leftrightarrow B_1$
- 3.)  $A_1 \leftrightarrow B_2$

Da in jedem dieser angeregten Zustände die Symmetrie der Rotationszustände auf verschiedene Weise mit den Symmetrien der elektronischen Zustände koppeln, sind die Auswahlregeln für die Rotationsübergänge in allen drei Fällen von elektronischen Übergängen verschieden. Die Rotationsstruktur hat also jeweils ein unterschiedliches Aussehen und man unterscheidet die drei Typen A, B und C:

- Typ A :  $A_1 \leftrightarrow B_2$  , ++ ↔ -+ , +- ↔ --
- Typ B :  $A_1 \leftrightarrow A_1$  , ++ ↔ -- , +- ↔ -+
- Typ C :  $A_1 \leftrightarrow B_1$  , ++ ↔ +- , -+ ↔ --

#### Intensitäten der Rotationslinien

Die Auswahlregeln geben nur notwendige Bedingungen dafür, ob ein Übergang erlaubt ist. Die Intensität der Linie hängt vom Übergangs-

matrixelement und von der Besetzungszahl der Rotationsniveaus im Grundzustand ab.

Die Übergangsmatrixelemente der Übergänge in Abhängigkeit von dem Asymmetrieparameter  $\kappa$  sind von Cross et al numerisch berechnet und tabelliert worden (CrHK 44). Diese Rechnungen sind unter der Voraussetzung durchgeführt worden, daß die Geometrie des Moleküls im angeregten und im Grundzustand gleich ist. Da sich die Matrixelemente bei unterschiedlicher Geometrie stark ändern können, treten beim Vergleich der Rechnung mit gemessenen Intensitäten unter Umständen Diskrepanzen auf (näheres siehe unten).

Die Rotationsniveaus im Grundzustand werden gemäß der Boltzmannstatistik durch thermische Anregung besetzt. Wie das Stickstoffmolekül haben auch die  $H_2O$  und  $D_2O$  Moleküle zwei identische Kerne und deshalb sind die symmetrischen und antisymmetrischen Rotationsniveaus verschieden stark besetzt (siehe Kapitel 5.5). Dabei ist das Verhältnis beim  $D_2O$  genau wie im Falle des Stickstoffes 2:1, beim  $H_2O$  beträgt es aber 1:3. Deswegen müßten die Rotationsstrukturen der beiden Moleküle drastisch verschieden sein, weil aber bei so vielen Rotationslinien häufig verschiedene Übergänge energetisch entarten, mittelt sich die unterschiedliche Statistik heraus und die Spektren besitzen ein ähnliches Aussehen.

Um unsere gemessenen Rotationsspektren mit denen zu vergleichen, die man aus der Theorie unter Benutzung der speziellen Parameter des Überganges erhält, wurden zunächst einmal für Wasser die drei verschiedenen Rotationstypen A, B und C dargestellt. Dabei wurde angenommen, daß die Rotationskonstanten im angeregten Zustand dieselben sind wie im Grundzustand. Das Ergebnis dieser Rechnung zeigt Abbildung 7.8. Die senkrechten Striche bezeichnen die energetische Lage und Oszillatorstärke der Rotationsübergänge. Die durchgezogene Kurve stellt ein simuliertes Meßspektrum dar: Jeder Oszillator wurde durch

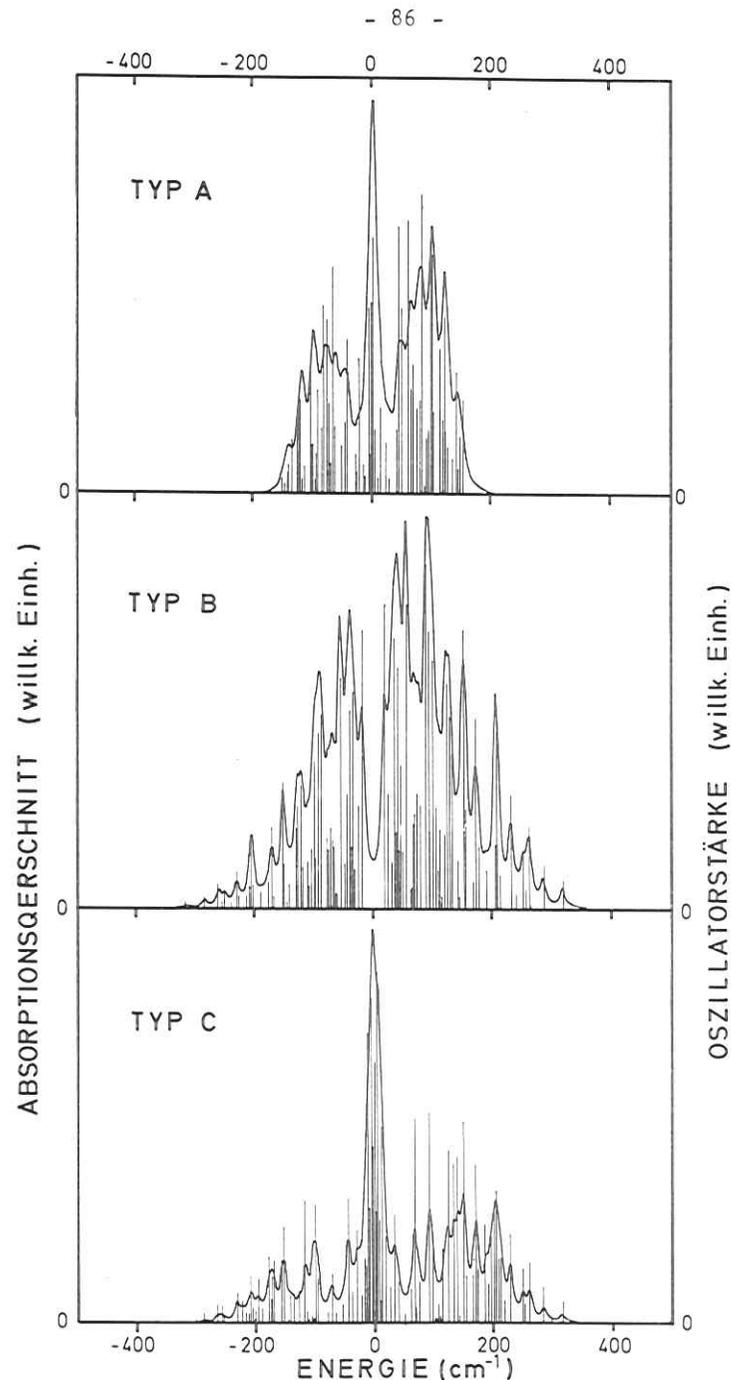
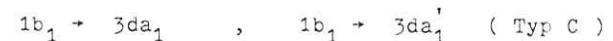


Abbildung 7.8 : Die drei verschiedenen Typen von Rotationsstruktur bei einem asymmetrischen Rotator mit  $C_{2v}$  Symmetrie.

eine Lorentzkurve ersetzt, deren Fläche der Oszillatorstärke entspricht, und deren Maximum bei der Energie des Überganges liegt. Durch die Addition aller Lorentzkurven erhält man dann das theoretische Absorptionsspektrum.

Aus der Abbildung 7.8 ersieht man, daß die drei verschiedenen Typen der Rotationsstrukturen sehr unterschiedliches Aussehen haben. Vor allem fällt auf, daß der Typ A eine viel kleinere Breite besitzt, als die beiden anderen. Man könnte also in einem Spektrum rein qualitativ ohne genauere Auswertung der Struktur den Typ des Überganges feststellen und damit die Bande einem elektronischen Übergang zuordnen. Dabei muß allerdings berücksichtigt werden, daß eine Veränderung der Molekülgeometrie im angeregten Zustand auch eine Veränderung der Rotationsstruktur bewirkt.

Ein solcher qualitativer Vergleich wurde benutzt, um die vier verschiedenen  $3d$  - Anregungen im Bereich um 11 eV zuzuordnen. Der betreffende Ausschnitt aus dem Absorptionsspektrum ist noch einmal in Abbildung 7.9 für Wasser und schweres Wasser gezeigt. Zunächst kann man aus der Tatsache, daß die Anregungen beim  $H_2O$  und beim  $D_2O$  nahezu an derselben Stelle im Spektrum liegen, schließen, daß es sich in allen Fällen um rein elektronische Übergänge ohne Schwingungsanregung handelt. Beim  $D_2O$  sind vier Peaks zu erkennen, wobei die beiden mittleren ineinander übergehen. Beim Wasser sind die beiden mittleren nicht mehr zu trennen, so daß die Zuordnung beim  $D_2O$  leichter fällt. Da die Rotationsstruktur der beiden Anregungen bei  $89900\text{ cm}^{-1}$  und  $88700\text{ cm}^{-1}$  sehr ähnlich ist, kann daraus geschlossen werden, daß es sich hier um gleiche Zustände handelt, also um die Übergänge :



Die Struktur bei  $89100 \text{ cm}^{-1}$  muß aus zwei Anregungen bestehen, denn ihre Breite ist größer als die der einzelnen Typen von Rotationsstrukturen. Sie besteht also aus den beiden noch verbleibenden Übergängen :

$$1b_1 \rightarrow 3da_2 \text{ (Typ B) } , \quad 1b_1 \rightarrow 3db_1 \text{ (Typ A) }$$

Dabei ist zu vermuten, daß die Struktur bei  $89300 \text{ cm}^{-1}$  vom Typ A gebildet wird, weil die Kante auf der höherenergetischen Seite typisch für den Typ A ist. Wir kommen also zu der Zuordnung, wie sie auch in Abbildung 7.9 eingezeichnet ist. Diese deckt sich weitgehend mit den 'ab initio' Rechnungen von Goddard et al (GoHu 74) (siehe Tabelle 7.6). Eine Diskrepanz besteht nur darin, daß Goddard et al für die  $3db_1$  Anregung dieselbe Energie berechnet wie für die  $3da_1$  Anregung, sodaß die Struktur bei  $89900 \text{ cm}^{-1}$  von beiden stammen sollte. Dies können wir aber aufgrund unserer Messungen mit einiger Sicherheit ausschließen.

Ein Beispiel dafür, wie gut ein theoretisch berechnetes Rotationspektrum mit unserem Meßspektrum übereinstimmt, zeigt Abbildung 7.10. Diese Bande bei ca 10 eV wurde von Johns untersucht und durch die Auswertung der Rotationsstruktur gelang ihm eine Zuordnung dieser Bande zu dem Übergang (John 63) :

$$1b_1 \rightarrow 3pa_1 \text{ (Typ C) }$$

Mit den Werten für die Rotationskonstanten von Johns führten wir den Fit durch, der in Abbildung 7.10 abgebildet ist. Die Rotations-

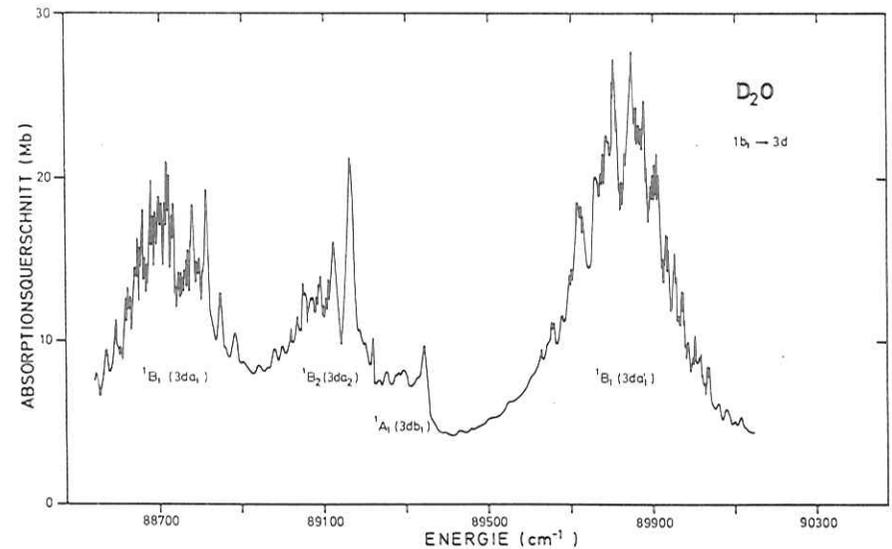
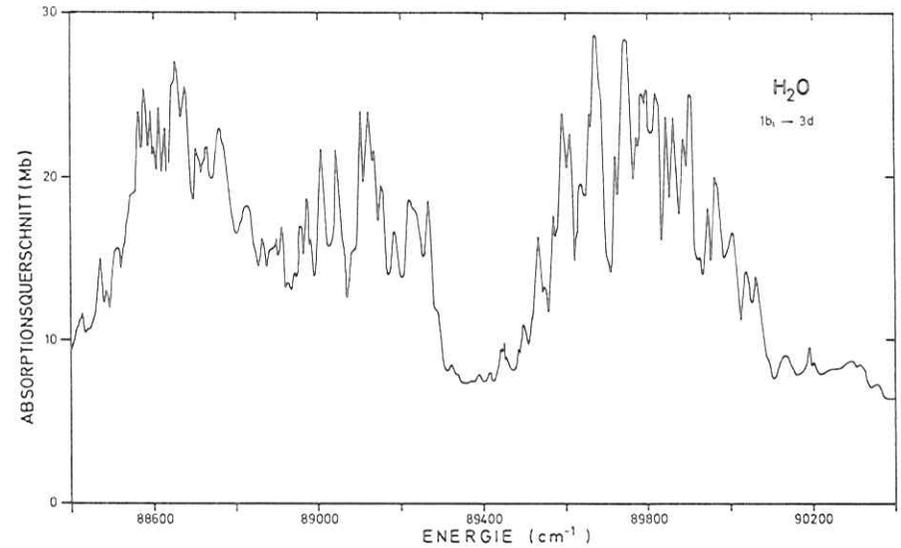


Abbildung 7.9 : Die Rotationsstruktur der Rydberganregung  $1b_1 \rightarrow 3d$  bei Wasser und schwerem Wasser

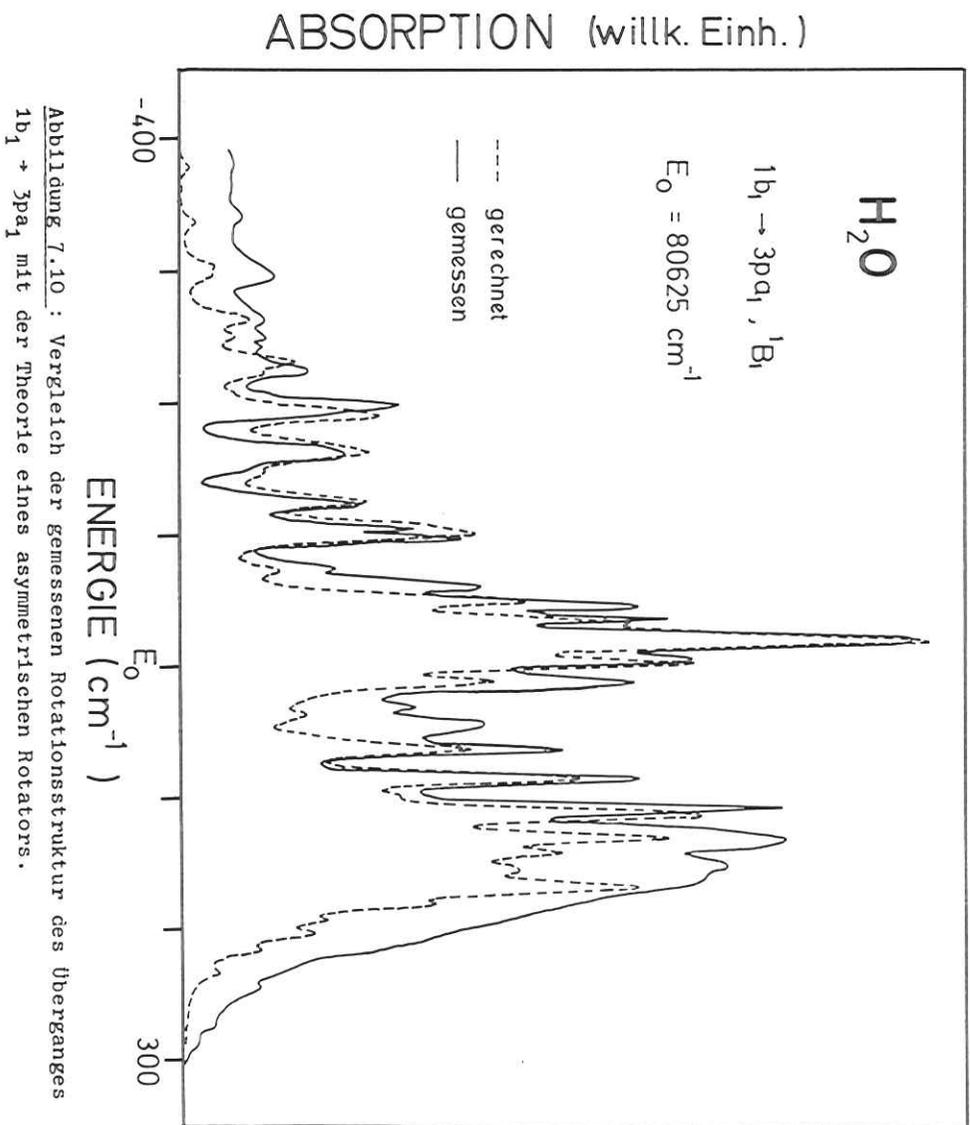


Abbildung 7.10 : Vergleich der gemessenen Rotationsstruktur des Überganges  $1b_1 \rightarrow 3pa_1$  mit der Theorie eines asymmetrischen Rotators.

konstanten lauten im einzelnen :

	Grundzustand	$3pa_1$
A	27.88	25.67
C	9.29	8.55
$\kappa$	-0.44	-0.53

Die Übereinstimmung der Energielagen ist excellent, es ergeben sich nur Abweichungen von den Peakhöhen. Diese sind darauf zurückzuführen, daß die Annahme gleicher Geometrie in Grund- und angeregtem Zustand, wie sie für die Tabellen der Oszillatorstärke zugrunde gelegt wurde, eine zu grobe Näherung bedeutet.

### Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die absolute Intensität der Synchrotronstrahlung vom Speicherring DORIS hinter dem Austrittsspalt eines Monochromators bestimmt, sowie die Absorptionsspektren von  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $D_2O$  im Vakuum-UV Bereich gemessen und diskutiert. Dabei konnten zunächst einmal für diese wichtigen einfachen Moleküle die absoluten Wirkungsquerschnitte genau angegeben werden. Die Analyse der Spektren führte an vielen Stellen zu neuen Zuordnungen einzelner Absorptionsbanden.

#### Absolutintensitätsmessung

Es wurde die Intensität der Strahlung hinter dem Austrittsspalt gemessen und mit dem Wert verglichen, der sich aus der berechneten Intensität und einer Abschätzung der Verluste innerhalb des optischen Systems ergibt. Die gemessene Intensität ist nur um einen Faktor 2 geringer als die abgeschätzte, was für eine hervorragende Justierung der Apparatur spricht.

#### Stickstoff

Das Absorptionsspektrum von Stickstoff wurde von 660 Å bis 1000 Å gemessen.

Die Störung der Valenzanregung durch Rydbergzustände gleicher Symmetrie wurde untersucht. Es zeigt sich, daß eine energetische Abstimmung und ein Austausch der Oszillatorstärke stattfindet.

Die Rydbergserien zu den ersten drei Zuständen des  $N_2^+$  Ions wurden zugeordnet. Aufgrund der nahezu konstanten Quantendefekte konnten die Symmetrien der Serien eindeutig festgestellt werden. Die ermittelten Seriengrenzen stimmen gut mit den Werten aus Photoelektronenspektren überein.

Durch Anpassung der Fano-Profile für Autoionisationslinien an unserer Meßspektrum war es möglich, die Autoionisationsraten der Rydbergserien zum  $B^2E_u$  Zustand des Ions zu bestimmen. Durch Kenntnis

der energetischen Lage des ungestörten Überganges konnten diesen Serien ein konstanter Quantendefekt zugeordnet werden.

Im Bereich unterhalb der ersten Ionisationsgrenze ist die Rotationsstruktur der Schwingungsbanden gut aufgelöst. Das Aussehen der Banden läßt sich sehr gut durch die Theorie der Rotationsübergänge eines nichtstarrten Rotators beschreiben.

#### Kohlendioxid

Das Absorptionsspektrum von Kohlendioxid von 680 Å bis 1150 Å zeigt bei hoher Auflösung keine neue Struktur, weil die Linien durch Prädissoziation verbreitert sind. Durch die hohe Auflösung ist es aber möglich, die Absorptionsquerschnitte genau anzugeben.

#### Wasser und schweres Wasser

Unser Absorptionsspektrum erstreckt sich über den Bereich von 700 Å bis 1300 Å. Zahlreiche neue Zuordnungen konnten mit Hilfe des Isotopieeffektes und der Rotationsstruktur durchgeführt werden. So gelang es, die einzelnen  $3d$ -Anregungen des  $1b_1$ -Orbitals zu unterscheiden und aufgrund der Rotationsstruktur zuzuordnen. Im Bereich von 700 Å bis 1000 Å konnten wir erstmals die Anregungen durch Vergleich mit den Photoelektronenspektren als Rydbergzustände zum  $^2A_1$  und  $^2B_2$  Zustand des  $H_2O^+$  Ions erkennen.

Literaturverzeichnis

- (Back 73) U.Backhaus, Diplomarbeit Universität Hamburg (1973)
- (Bell 65) S.Bell, J.Mol.Spec. 16, 205 (1965)
- (Brun 69) E.C.Bruner, J.Opt.Soc.Am. 59, 204 (1969)
- (BuPe 64) R.J.Buenker, S.D.Peyerimhoff, Chem.Phys.Lett. 29, 253 (1974)
- (CaCo 69) P.K.Carroll, C.P.Collins, Can.J.Phys. 47, 563 (1969)
- (Carr 73) P.K.Carroll, J.Chem.Phys. 58, 3597 (1973)
- (Cart 72) V.L.Carter, J.Chem.Phys. 56, 4195 (1972)
- (CaYo 72) P.K.Carroll, K.Yoshino, J.Phys.B 5, 1614 (1972)
- (CrHK 44) P.C.Cross, R.M.Hainer, G.W.King, J.Chem.Phys. 12, 210 (1944)
- (Dres 69) K.Dressler, Can.J.Phys. 47, 547 (1969)
- (DuBeI 76) C.Duzy, R.S.Berry, J.Chem.Phys. 64, 2423 (1976)
- (DuBeII 76) C.Duzy, R.S.Berry, J.Chem.Phys. 64, 2431 (1976)
- (FaCo 68) U.Fano, J.W.Cooper, Rev.Mod.Phys. 40, 441 (1968)
- (FaCo 65) U.Fano, J.W.Cooper, Phys.Rev. 137 A, 1364 (1965)
- (Fano 61) U.Fano, Phys.Rev. 124, 1866 (1961)
- (FGKP 76) R.Frey, B.Gotchev, O.F.Kalman, W.B.Peatman, H.Pollak, E.W.Schlag, J.Chem.Phys. im Druck
- (GoHu 74) W.A.Goddard III, W.J.Hunt, Chem.Phys.Lett. 24, 464 (1974)
- (Henn 32) H.J.Henning, Ann.Phys. 13, 599 (1932)
- (HerzI 50) G.Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure Vol. I, Spectra of Diatomic Molecules, Van Nostrand Reinhold Co. New York 1950
- (HerzII 68) G.Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure Vol. II, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Van Nostrand Reinhold Co. New York 1968

- (HerzIII 50) G.Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure Vol. III, Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules, Van Nostrand Reinhold Co. New York 1950
- (Herz 73) G.Herzberg, Einführung in die Molekülspektroskopie, D.Steinkopf, Darmstadt 1973
- (Hönl 25) H.Hönl, F.London, Z.Phys. 33, 803 (1925)
- (Hopf 30) J.J.Hopfield, Phys.Rev. 35, 1133 (1930)
- (HuTL 63) R.E.Huffman, Y.Tanaka, J.C.Larrabee, J.Chem.Phys. 39, 910 (1963)
- (Jack 62) J.D.Jackson, Classical Electrodynamics, Wiley, New York 1962
- (John 63) W.C.Johns, Can.J.Phys. 41, 209 (1963)
- (KaHo 73) D.H.Katayama, R.E.Huffman, C.L.O'Bryan, J.Chem.Phys. 59, 4309 (1973)
- (K1HC 43) G.W.King, R.M.Hainer, P.C.Cross, J.Chem.Phys. 11, 27 (1943)
- (KMJA 75) L.Karlsson, L.Mattsson, R.Jadry, R.G.Albridge, S.Pinchas, T.Bergmark, K.Siegbahn, J.Chem.Phys. 62, 4325 (1975)
- (KNMK 71) M.Krauss, S.R.Mielczarek, D.Neumann, C.E.Kuyatt, J.Geoph.Res. 76, 3733 (1971)
- (Lind 69I) E.Lindholm, Arkiv för Fysik 40, 97 (1969)
- (Lind 69III) E.Lindholm, Arkiv för Fysik 40, 111 (1969)
- (Lind 69V) E.Lindholm, Arkiv för Fysik 40, 125 (1969)
- (Mies 68) F.Mies, Phys.Rev. 175, 164 (1968)
- (Murr 67) J.N.Murrell, Elektronenspektren organischer Moleküle, Bibliographisches Institut, Mannheim 1967
- (NakWM 65) R.S.Nakata, K.Watanabe, F.M.Matsunaga, Sci.Light 14, 54 (1965)
- (OgTa 62) M.Ogawa, Y.Tanaka, Can.J.Phys. 40, 1593 (1962)

- (Pric 36) W.C.Price,J.Chem.Phys. 4, 147 (1936)
- (Rath 33) G.Rathenau,Z.Phys. 87, 32 (1933)
- (Sail 76) V.Saile,Dissertation Universität München (1976)
- (Sams 67) J.A.R.Samson,Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy,Wiley ,New York 1967
- (SNJH 69) K.Siegbahn,C.Nordling,G.Johansson,J.Hedman,P.F.Heden,K.Hamrin,U.Gelius,T.Bergmark,L.O.Werme,R.Manne,Y.Baer,ESCA applied to free Molecules,North Holland Publishing Co. Amsterdam London 1969
- (SSSG 76) V.Saile,M.Skibowski,W.Steinmann,P.Gürtler,E.E.Koch,A.Kozevnikov,Desy SR-76/05 (1976)
- (TaJL 60) Y.Tanaka,A.S.Jursa,F.J.Lebianc,J.Chem.Phys. 32, 1199 (1960)
- (TaOg 62) Y.Tanaka,M.Ogawa,Can.J.Phys. 40, 879 (1962)
- (WiBG 75) N.W.Winter,W.A.Goddard III,F.W.Bobrowitz,J.Chem.Phys. 62, 4325 (1975)
- (Worl 43) R.E.Worley,Phys.Rev. 64, 207 (1943)

#### Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Abteilung Synchrotronstrahlung des II. Institus für Experimentalphysik der Universität Hamburg und der Forschungsgruppe F41 am Deutschen Elektronen Synchrotron Hamburg.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. E. E. Koch für die Überlassung des Themas und die Betreuung während der Arbeit.

Zu großem Dank verpflichtet bin ich Herrn Dr. V. Saile.Seine intensive Betreuung während der Messungen und viele hilfreiche Diskussionen haben wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

In der Zusammenarbeit mit vielen Mitgliedern der Gruppe F41 habe ich viel gelernt und ich danke allen für ihre Unterstützung.

Weiterhin gilt mein Dank Frl. Respondeck für die Fertigstellung von Zeichnungen und Herrn Schmidt und Mitarbeiterinnen für die Anfertigung von Fotografien.



