

Interner Bericht  
DESY F41-77/03  
April 1977

DESY-Bibliothek  
18. APR. 1977

Untersuchung des Absorptionsverhaltens  
von  
Natrium in Xenon-Matrizen im Sichtbaren  
mit einer eigens für die  
Durchführung von Matrixspektroskopie-Experimenten erstellten Apparatur  
und  
Entwicklung eines neuen Meßverfahrens zur Bestimmung der Na-Konzentration

von

Dieter Nagel



Inhaltsverzeichnis

Untersuchung des Absorptionsverhaltens  
von  
Natrium in Xenon-Matrizen im Sichtbaren  
mit einer eigens für die  
Durchführung von Matrixspektroskopie-Experimenten erstellten Apparatur  
und  
Entwicklung eines neuen Meßverfahrens zur Bestimmung der Na-Konzentration

Experimentelle physikalische Diplomarbeit

des  
Fachbereichs Physik  
der  
Universität Hamburg

vorgelegt von

Dieter Nagel

1976

	Seite
1. Einleitung	1
2. Experimenteller Aufbau	3
2.1 Versuchsaufbau für Na-CO <sub>2</sub> -Matrixspektroskopie	3
2.2 Gründe für die Abänderung der Apparatur	6
2.3 Beschreibung des Versuchsaufbaues für Na-Xe-Matrixspektroskopie	8
3. Meßeinrichtung und Meßverfahren zur Bestimmung des M/R-Verhältnisses	21
3.1 Bestimmung des Matrixgasanteils	21
3.2 Bestimmung des Na-Anteils	25
3.3 M/R-Verhältnis	26
3.4 Fehlerursachen bei der Bestimmung des M/R-Verhältnisses	28
4. Versuchsdurchführung und Ergebnisse	30
4.1 Probenpräparation	30
4.2 Aufnahme und Auswertung der Spektren	34
4.3 Ergebnisse	35
5. Diskussion und Vergleich der Meßergebnisse mit theoretischen Modellen und Ergebnissen anderer Autoren	46
5.1 Modelle zur Deutung der Details von Alkali-Edelgas-Matrixspektren	47
5.2 Diskussion der Ergebnisse dieser Arbeit, Vergleich mit Modellen und Ergebnissen anderer Autoren	56
6. Zusammenfassung	74
Literaturliste	
Danksagung	

## 1. Einleitung

Seit G.N. Lewis 1941 als erster Verunreinigungen in inerte, feste Materie bei tiefen Temperaturen einbaute, um instabile Moleküle zu studieren, hat diese sogenannte Matrixisolationstechnik bis heute auf fast allen Gebieten der Spektroskopie weitverbreitete Anwendung gefunden. Sie erlaubt es, Einflüsse aus der Umgebung des Matrixkristalls auf die Energiezustände der Gastatome oder -moleküle zu ermitteln.

Typische Matrixmaterialien sind die Edelgase,  $H_2$ ,  $SF_6$ , die leichten Kohlenwasserstoffe und  $N_2$ ; für manche Zwecke lassen sich auch weniger inerte Materialien wie  $O_2$ ,  $CO$  und  $CO_2$  verwenden. Um eine ausreichende Stabilität der festen Matrizen zu gewährleisten, ist es in den meisten Fällen notwendig, zur Erzeugung der benötigten tiefen Temperaturen flüssiges Helium als Kältemittel zu benutzen.

Die Edelgase sind optisch transparent vom fernen IR bis zum VUV. Sie sind weitestgehend chemisch inert und weisen einen einfachen Kristallaufbau (fcc) auf. Der Zusammenhalt des Kristalls wird durch die schwache, kurzreichweitige van-der-Waals-Wechselwirkung verursacht, die von induzierten Dipolmomenten erzeugt wird. Für die Wahl von Xenon spricht, daß es von allen Edelgasen den höchsten Schmelzpunkt ( $T_s = 161,3K$ ) besitzt<sup>1</sup> und im Hochvakuum erst bei etwa 60 K sublimiert. Die Feinstruktur der Spektren tritt bei Verwendung von Xenon als Matrixgas deutlicher hervor als bei allen anderen Edelgasen.

Natrium eignet sich, wie fast alle Alkalimetalle, aus experimentellen und theoretischen Gründen ausgezeichnet für die Durchführung von Matrixspektroskopie-Experimenten. Es ist sehr rein erhältlich und kann bereits bei relativ niedrigen Temperaturen (250-350 °C) verdampft werden, wobei der Dampf überwiegend monoatomar ist. Es besitzt eine starke und wohlbekanntes Spektralserie im Sichtbaren und nahen UV, die mit einfachen Mitteln angeregt werden kann. Seinem 3s-Elektron, das sich außerhalb gefüllter Schalen befindet, verdankt es seine Eigenschaft als wasserstoffähnliches Atom. Das erste angeregte Niveau (3p) besitzt einen genügend großen energetischen Abstand von den übrigen, so daß seine Veränderung durch die Matrix ungestört untersucht werden kann.

Mehrere Autoren<sup>2-13</sup> haben das Absorptionsverhalten von Alkaliatomen in Edelgasmatrizen experimentell und theoretisch untersucht, als erste McCarty und Robinson<sup>2</sup> im Jahre 1959. Einige Arbeiten befassen sich speziell mit dem System Natrium in Xenon<sup>5,8-10</sup>, wobei man sich hauptsächlich auf die Veränderung der  $3s \ ^2S_{1/2} \rightarrow 3p \ ^2P_{1/2,3/2}$ -Grundanregung von Na (Dublett bei 5889,95 und 5895,92 Å) konzentriert. Die Spektren erscheinen gegenüber der Lage der Gaslinie blauverschoben, zeigen Linienverbreiterung und Feinstruktur.

Die experimentellen Bedingungen beeinflussen die Details der Spektren stark. Widersprüchlichkeiten in den Ergebnissen verschiedener Autoren werden oft von unterschiedlichen Kombinationen der Präparationsparameter und Unterschieden bei den verwendeten Apparaturen verursacht.

Mit dieser Arbeit wurden erstmals in der Synchrotronstrahlungsgruppe Matrixspektroskopie-Experimente mit einer gasförmigen und einer festen Ausgangssubstanz durchgeführt. Aufgabe dieser Arbeit war es, eine Apparatur zu erstellen, mit der experimentelle Erfahrungen auf diesem Gebiet erworben werden können, die bei geplanten Matrixspektroskopie-Untersuchungen mit der Synchrotronstrahlung Verwendung finden sollen. In diesem Zusammenhang wurde ein neuartiger Alkalimetall-Verdampfungssofen gebaut und ein neues Verfahren zur Bestimmung der Gastatom-Konzentration entwickelt und erprobt. Ziel der Experimente war es, Na-Xe-Matrizen in Abhängigkeit von den wichtigsten Experimentierparametern zu untersuchen und die Ergebnisse mit bereits vorliegenden experimentellen und theoretischen Arbeiten zu vergleichen.

Im nächsten Kapitel soll die für die Durchführung von Matrixspektroskopie-Experimenten erstellte Apparatur beschrieben werden. Es folgt die Darstellung der neuen Meßmethode zur Bestimmung der Gastatom-Konzentration in der Probe und der dafür verwendeten Meßeinrichtung. In Kapitel 4 werden die Versuchsdurchführung geschildert und die Ergebnisse vorgestellt. Kapitel 5 dient zur Vorstellung der bestehenden Modelle, zur Diskussion der Ergebnisse dieser Arbeit und zum Vergleich der Ergebnisse mit denen aus experimentellen und theoretischen Arbeiten anderer Autoren.

## 2. Experimenteller Aufbau

Zunächst war geplant, das Absorptionsspektrum von Na in CO<sub>2</sub>-Matrizen aufzunehmen. Der Hauptgrund für die Wahl von CO<sub>2</sub> als Matrixgas war, daß CO<sub>2</sub> zu den wenigen Substanzen gehört, die bei Zimmertemperatur gasförmig und bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs (77 K) einen hinreichend kleinen Dampfdruck ( $p_D < 10^{-7}$  Torr) und damit eine ausreichende Festigkeit besitzen. Als Anhalt dafür gilt, daß die Proben temperatur bei etwa einem Drittel der Schmelztemperatur ( in Kelvin ) des verwendeten Matrixgases oder darunter liegen sollte.<sup>14</sup>

Beim Experimentieren mit CO<sub>2</sub> kann man mit flüssigem Stickstoff arbeiten, einem relativ preiswerten, leicht erhältlichen Kühlmittel mit einer hohen Verdampfungswärme und dementsprechend niedrigem Verbrauch. Die Handhabung des Kühlmittels wird vereinfacht, weil es möglich ist, statt eines Kryostaten mit Zubehör eine einfache Kühlfalle zur Erzeugung der benötigten Temperaturen zu verwenden.

### 2.1 Versuchsaufbau für Na-CO<sub>2</sub>-Matrixspektroskopie

Der apparative Aufbau zur Herstellung von Na-CO<sub>2</sub>-Matrizen und zur Untersuchung ihres Absorptionsverhaltens im sichtbaren Teil des Spektrums ist in Abb. 1 und 2 dargestellt. Die Probenpräparation erfolgt, indem unabhängig voneinander, aber gleichzeitig ein CO<sub>2</sub>-Gasstrahl und ein Na-Dampfstrahl auf einem gekühlten Saphirfenster bei ca. 80 K kondensieren. Das Fenster wird von zwei Federblechen an einem kupfernen Probenhalter gedrückt, der an einer Kühlfalle aus Edelstahl befestigt ist, die als Kryostat dient. Dieser einfache Kryostat befindet sich in einer Hochvakuum-Probenkammer, deren Vakuum von einer Öldiffusionspumpe, die mit einer Drehschieber-Vorpumpe kombiniert ist, erzeugt wird.

Mit dieser Probenkammer ist ein zweiter Rezipient verbunden, der den zur Erzeugung des Na-Dampfstrahls benötigten Ofen enthält. Der Strahl kann durch einen mechanischen Shutter unterbrochen werden. Weiterhin enthält dieser Ofen-Rezipient eine Stickstoff-Kühlfalle zur Verbesserung des Vakuums während des Betriebs des Ofens und eine Wasserkühlung an den Außenwänden zur Abführung der durch Strahlung des Ofens freiwerdenden Wärme.

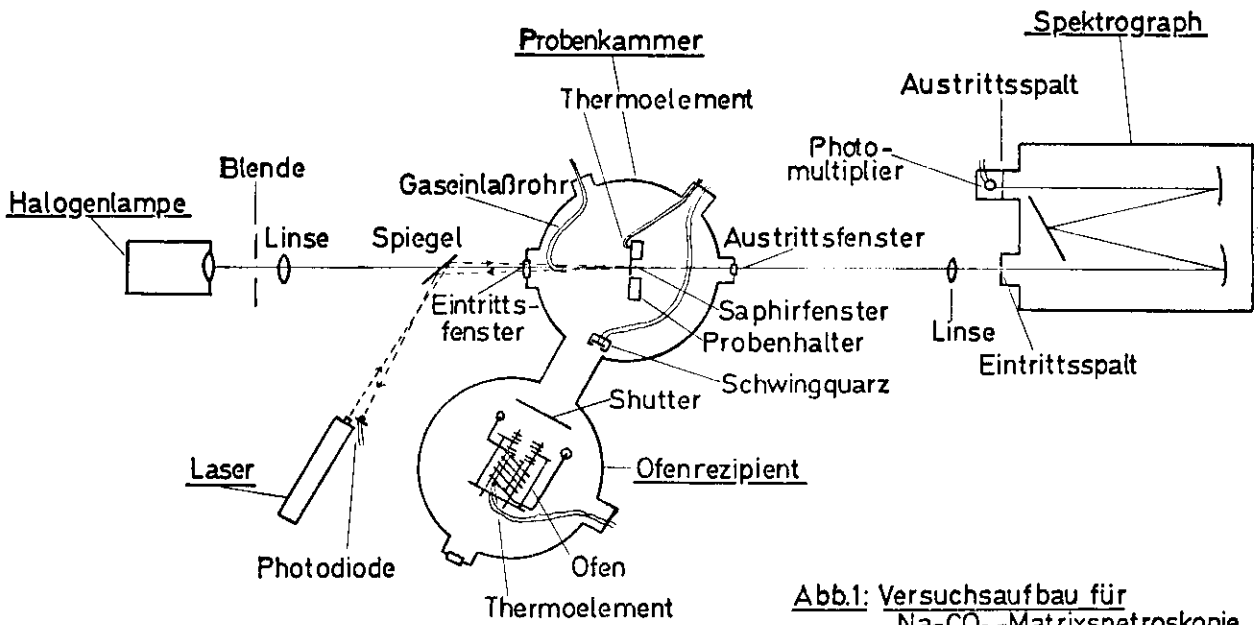


Abb.1: Versuchsaufbau für Na-CO<sub>2</sub>-Matrixspektroskopie

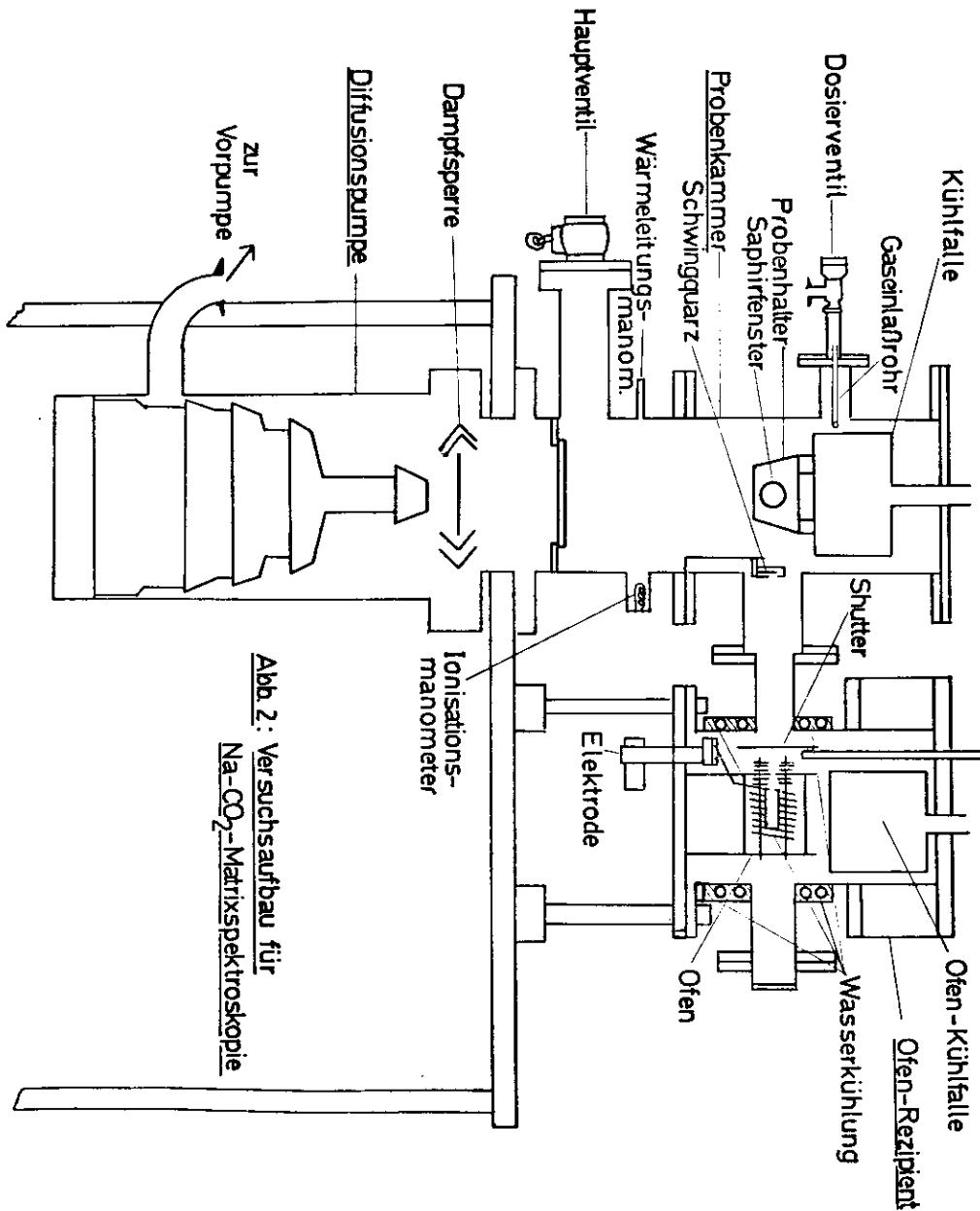


Abb. 2: Versuchsaufbau für Na-CO<sub>2</sub>-Matrixspektroskopie

Der Gaseinlaß erfolgt über ein Nadel-Dosierventil durch ein kupfernes Gas-einlaßröhrchen, daß auf das Saphirfenster gerichtet ist. Zur Messung der Auf-dampfgeschwindigkeit und der Schichtdicke dient ein He-Ne-Laser. Sein Licht-signal fällt über einen Spiegel durch das Eintrittsfenster auf die Schicht, die auf dem Saphirfenster aufwächst. Die dort reflektierten Teilstrahlen gelan-gen auf dem gleichen Wege zurück in eine Photodiode, deren Signal von einem Kanal eines Y-t-Schreibers aufgezeichnet wird. Über einen Schwingquarz wird indirekt der Na-Anteil in der Probe bestimmt; sein Signal wird auf den zwei-ten Kanal des Y-t-Schreibers gegeben.

Die Messung der Temperaturen von Ofen und Probenhalter erfolgt durch Thermo-elemente. Zur Druckmessung in der Probenkammer dienen je ein Wärmeleitungs-und ein Ionisationsmanometer.

Durch das Eintrittsfenster der Probenkammer fällt das Licht einer Halogenlam-pe, das zuvor durch eine Lochblende begrenzt und durch eine Sammellinse pa-rallelisiert wird, auf die Probe. Nach Transmission durch die Probe und das Austrittsfenster wird das Lichtbündel mit Hilfe einer zweiten Sammellinse auf den Eintrittsspalt eines Spektrographen abgebildet. Es wird dort spektral zer-legt und gelangt durch den Austrittsspalt in einen Photomultiplier. Dessen Signal wird von einem Y-t-Schreiber aufgezeichnet.

Alle Vakuum-Bauteile sind mit Hilfe von Normflanschen und Leybold-Kleinflan-schen miteinander verbunden. Die gesamte Apparatur befindet sich ( mit Aus-nahme des Spektrographen ) ober- und unterhalb eines Gestells aus Dexionlei-sten mit einer stabilen, 25 mm starken, mehrschichtigen Holzplatte ( Fläche: 80x100 cm ).

### 2.2 Gründe für die Abänderung der Apparatur

Nachdem die Apparatur soweit entwickelt worden war, daß mit ihr Matrixspek-troskopie-Experimente durchgeführt werden konnten, stellten sich beim Expe-rimentieren einige schwerwiegende Nachteile heraus, die es geraten sein lies-sen, die Apparatur in größerem Umfang abzuändern:

- Der etwa 60° betragende Winkel zwischen Na-Dampfstrahl und CO<sub>2</sub>-Gasstrahl verursachte eine starke Streuung der schräg auf das Fenster auftreffenden Na-Atome. Bei gleichzeitigem Gaseinlaß betrug die am Fenster gemessene

Na-Aufdampftrate nur noch 15 % der Aufdampftrate ohne Gaseinlaß.

- Die Füllung des bisher verwendeten Ofens, der später noch ausführlich beschrieben werden soll, konnte nur für einen Aufdampfvorgang verwendet werden, weil nach Belüften des Rezipienten zwecks Reinigung des Probenfensters das Natrium oxidiert wurde. Die Reinigung des Ofens war zeitraubend, da er vollständig zerlegt werden mußte. Das Befüllen des Ofens war recht umständlich, und während des Einbaues in den Ofenrezipienten war es nicht zu verhindern, daß ein Teil der Füllung an der Luft oxidiert wurde.
- Die aufgenommenen Spektren zeigten keinerlei Absorption im Spektralbereich von 3200 bis 6200 Å, so daß die Vermutung aufkam, die verwendeten Substanzen könnten unter Bildung von Na<sub>2</sub>O miteinander reagieren. Lehrbücher der Chemie ( z.B. <sup>15</sup> ) geben darüber nur qualitative Auskünfte ( ...reagieren bei Hitze ... ), und eine Abschätzung der Reaktionsrate war nicht einfach zu bewerkstelligen. So wurde der Entschluß gefaßt, das gegenüber Na inerte Edelgas Xe als Matrixgas zu verwenden.

Aufgrund dieser Erfahrungen ergaben sich für die Abänderung der Apparatur die folgenden Forderungen:

- Metalldampf- und Gasstrahl müssen, aus der gleichen Richtung kommend, möglichst senkrecht auf das Saphirfenster auftreffen.
- Ein neu zu konstruierender Ofen muß die Eigenschaft besitzen, eine größere Menge an Na ( 1-2 gr ) fassen zu können, luftdicht abschließbar zu sein, wobei auf gute Möglichkeit des Befüllens und der Reinigung Wert zu legen ist.
- Die Verwendung von Xe als Matrixgas erfordert flüssiges Helium als Kältemittel. Dazu benötigt man einen Heliumkryostaten anstelle einer Kühlfalle und zu seinem Betrieb He-Kanne, Heber und Förderpumpe.
- Außerdem zeichnete sich ab, daß bei den kleinen Na-Aufdampftraten infolge der geringen Haftfähigkeit von Na bei Zimmertemperatur die Anzeigemöglichkeit des Schwingquarzes nicht mehr ausreichen würde. Es mußte daher eine Möglichkeit geschaffen werden, den Quarz auf Stickstofftemperatur abkühlen zu können.

Wie sich später zeigte, war das Experimentieren mit CO<sub>2</sub> durchaus sinnvoll. Es konnten bei Verwendung von flüssigem Stickstoff als Kältemittel Erfahrungen gesammelt werden, ohne das erheblich teurere flüssige Helium verwenden zu müssen. Nach Durchführung der eben beschriebenen Änderungen war die Apparatur auf

einem Stand, der sofort erfolgreiches Experimentieren ermöglichte.

### 2.3 Beschreibung des Versuchsaufbaues für Na-Xe-Matrixspektroskopie

Die bisher verwendete Apparatur ( Abb. 1 und 2 ) wurde in ihren Grundzügen beibehalten. Im Folgenden sollen die durchgeführten Änderungen und einige wesentliche apparative Details beschrieben werden.

#### 2.3.1. Kryostat, Probenkammer, Vakuum

Die abgeänderte Probenkammer ist in den Abb. 3 und 4 zu erkennen. Sie besteht aus einem NW 150-Rohrstück mit sechs Anschlußflanschen. Ein Saphirfenster ( 24 mm  $\phi$ , 2 mm dick ) wird von zwei Federblechen in den Rezeß eines kupfernen Probenhalters gedrückt. Der Probenhalter ist am Kühlblock eines He-Verdampfungskryostaten angeschraubt; er wird von einem Kühlschild aus Kupfer umgeben, das ihn gegen die Wärmestrahlung aus der Umgebung bis auf zwei Durchlässe abschirmt. Am Probenhalter ist ein Eisen-Gold/Chromel-Thermoelement befestigt; außerdem ist der Probenhalter mit einer Heizung versehen, die es erlaubt, bei Aufwärmexperimenten die gewünschte Temperaturerhöhung schnell durchführen zu können. Die am Probenfenster erreichbare Temperatur liegt unterhalb von 10 K, das es möglich ist, bei 10<sup>-5</sup> Torr Neon aufzufrieren.

Die Flanschstützen für Eintrittsfenster ( Suprasil I, 20 mm  $\phi$ , 3 mm dick ) und Ofen sind so angeordnet, daß die Forderung nach annähernd senkrechtem Einfall von Licht- und Metalldampfstrahl erfüllt werden kann. Der Ofen ist mit der Probenkammer über ein Schiebeventil verbunden, wodurch es möglich wird, den Ofen vakuumdicht von der Probenkammer abzuschließen. Die Na-Füllung kann dann bei belüfteter Kammer nicht mehr oxidiert werden; außerdem wirkt das Schiebeventil als Shutter, mit dem der Na-Dampfstrahl freigegeben und unterbrochen werden kann.

Über einen weiteren Flansch wird das Gaseinlaßröhrchen aus Kupfer ( 3 mm Innen- $\phi$  ) eingeführt. Es zielt aus der Richtung des Ofenanschlusses leicht schräg von oben so auf das Saphirfenster, daß es weder den Metalldampfstrahl noch den Lichtstrahl abschatten kann. Ein vierter Flanschanschluß dient zur Aufnahme eines Kühlfingers. Er ist über ein Kupferblech mit dem Schwingquarz verbunden, um ihn zu kühlen. Bei Füllung des Kühlfingers mit flüssigem Stick-

Abb.4: Probenkammer mit Na-Ofen und He-Kryostat

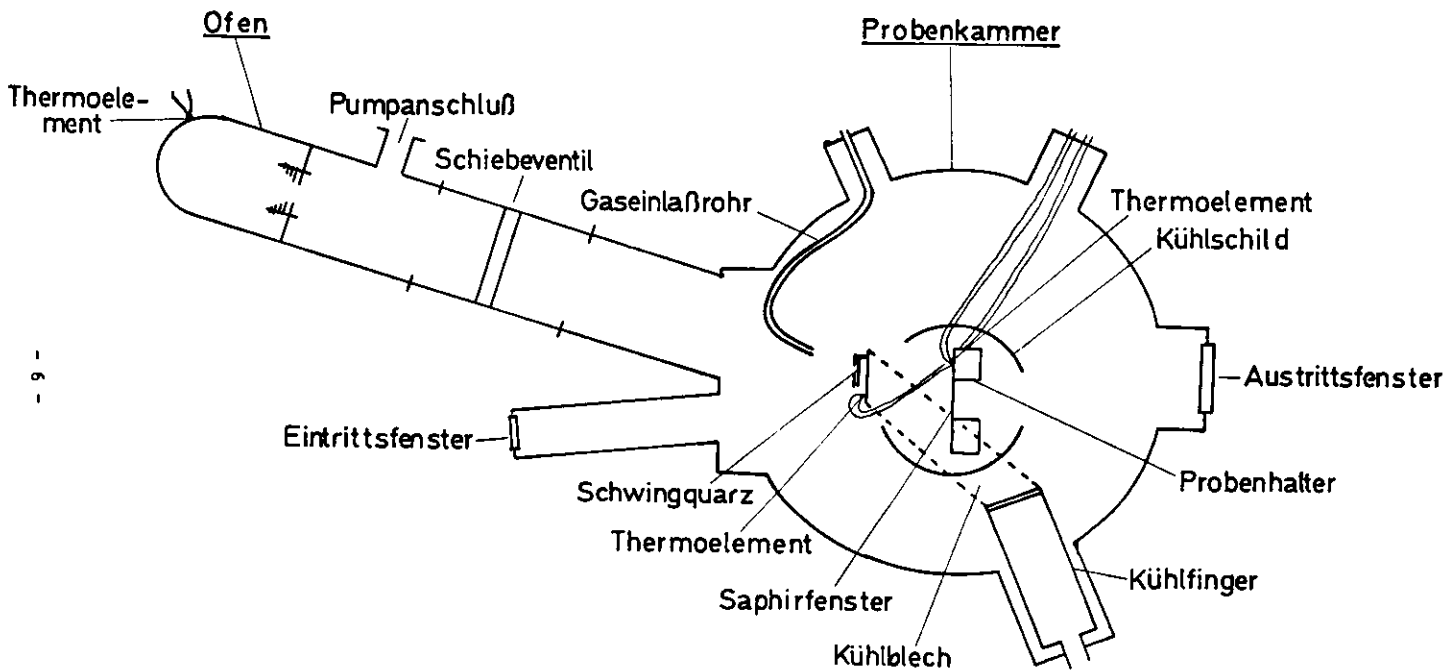
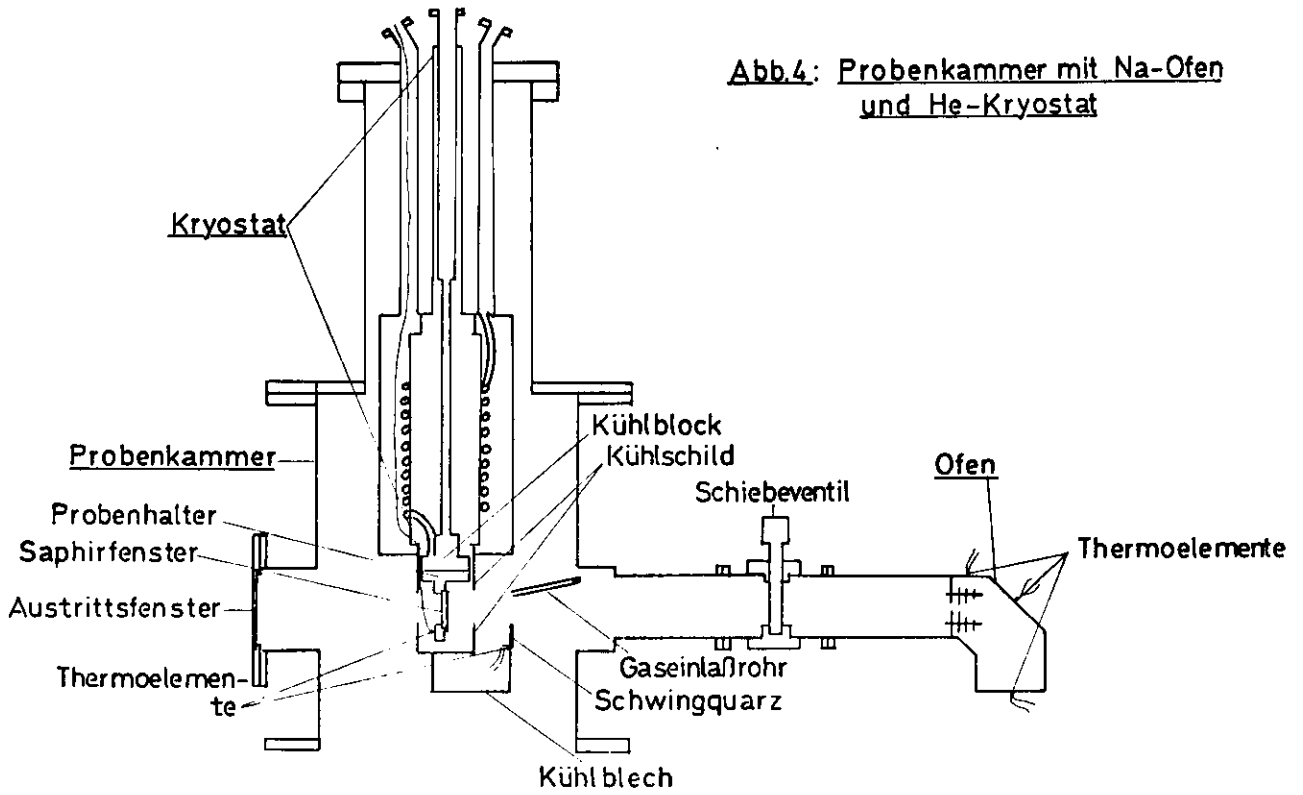


Abb.3: Probenkammer in der endgültigen Ausführung zur Präparation und Untersuchung von Na-Xe-Matrizen



stoff erhält man am Ende des Kupferbleches eine Temperatur unter 100 K. An den beiden restlichen Flanschanschlüssen sind das Austrittsfenster ( Suprasil I, 50 mm  $\phi$ , 5 mm dick ) und eine Durchführung für die elektrischen Anschlüsse befestigt.

Zur Erzeugung des Vakuums ( s. Abb. 5 ) werden eine wassergekühlte Leybold-Öldiffusionspumpe Leybodiff 1000 ( Saugvermögen für Luft: 1000 ls<sup>-1</sup> bei 10<sup>-5</sup> Torr ) und eine zweistufige Alcatel-Drehschieberpumpe 2012 ( Saugvermögen: 12 m<sup>3</sup>h<sup>-1</sup> bei 1 Torr ) als Vorpumpe verwendet. Zwischen Probenkammer und Diffusionspumpe befinden sich ein Federbalg-Durchgangsventil NW 150 als Hauptventil und eine wassergekühlte Düsenhut-Dampfsperre. Über eine Umwegleitung können bei geschlossenem Hauptventil wahlweise die Probenkammer oder der Na-Ofen oder beide zusammen bis zu einem Vorvakuumdruck 10<sup>-3</sup> Torr evakuiert werden. Das erreichbare Endvakuum beträgt 2 x 10<sup>-7</sup> Torr und sinkt auf Werte <10<sup>-7</sup> Torr bei Benutzung des He-Kryostaten oder des N<sub>2</sub>-Kühlfingers. Die Druckmessung erfolgt mit drei LKB-Wärmeleitungsmanometern im Bereich oberhalb von 10<sup>-3</sup> Torr und mit einem Balzers-Ionisationsmanometer im Bereich 10<sup>-3</sup>-10<sup>-7</sup> Torr.

2.3.2. Ofen zur Erzeugung eines Na- Dampfstrahls

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Natrium bestimmen die Anforderungen, die an einen Ofen zur Erzeugung eines Na-Dampfstrahls zu stellen sind: Wegen der starken Reaktionsfähigkeit des Na muß die Ofenzelle, im Folgenden Knudsen-Zelle genannt, aus Edelstahl bestehen. Schmelzpunkt ( 97,8 °C ), Siedepunkt ( 883 °C ) und der Verlauf der Dampfdruckkurve erlauben es, bei relativ niedrigen Ofentemperaturen zu arbeiten ( unter 500 °C ). Es wurden zwei Ofenversionen gebaut. Die bei der ersten Version aufgetretenen prinzipiellen Mängel führten schließlich zum Bau eines Ofentyps, der von dem ersten erheblich abwich.

Die erste Ofenversion, die zum Einbau in einen speziellen Ofenrezipienten vorgesehen ist, ist in Abb.6 im Maßstab 1:1 zu sehen. Das Innere des Ofens besteht aus einer 30 mm langen zylindrischen Knudsen-Zelle mit 16 mm  $\phi$ . Sie besitzt eine exzentrisch angebrachte Austrittsöffnung ( 5 mm  $\phi$  ) und ist mit einem Eisen-Konstantan-Thermoelement versehen. Als Material wird Edelstahl verwendet. Mantel und Deckel der zylindrischen Zelle sind hochvakuumdicht miteinander verschweißt.

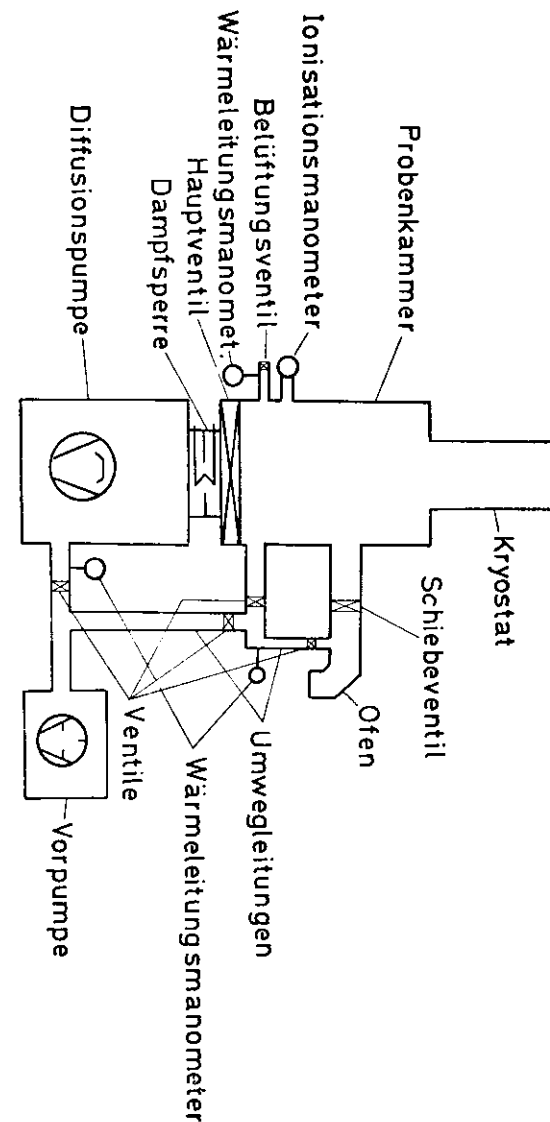


Abb. 5: Vakuumsystem

Die Zelle wird von drei Gewindestangen ( 3 mm  $\phi$  ) gehalten, auf die Keramikhülsen aufgezogen sind. Dadurch werden die Windungen des in Spiralform darauf gewickelten Widerstandsheizdrahts aus 1 mm dickem Tantaldraht voneinander und von der Knudsen-Zelle isoliert. Drei weitere Gewindestangen tragen ein zylindrisches Hitzeschild mit 50 mm  $\phi$ . Das vordere und das hintere Halteblech nehmen die insgesamt sechs Gewindestangen auf und schließen das Hitzeschild nach vorn und hinten ab. Eine 5 mm große kreisförmige Öffnung im vorderen Halteblech wirkt als Blende. Zur weiteren Kollimation dienen fünf Blenden mit ebenfalls 5 mm  $\phi$ , die auf den inneren Gewindestangen befestigt sind, zwei von ihnen innerhalb, drei außerhalb des Hitzeschildes. Alle Metallteile bestehen aus Edelstahl und werden mit M3-Muttern zusammengehalten.

In Abb. 6 a und b ist der Ofen in Längs- und Querschnitt zu erkennen. Die Abb. 6 c bis e zeigen die Entwicklungsschritte bis zur bestmöglichen Kollimation des Strahls: (c) ohne zusätzliche Kollimationseinrichtung, (d) mit einem 25 mm langen, zylindrischen Austrittskanal und (e) in der endgültigen Form mit insgesamt sechs Lochblenden. Das Kollimationsverhalten wurde in einem separaten Hochvakuumstand, der eine Glaskuppel besitzt, untersucht. Es wurde beobachtet, welche Abbildung der Na-Dampfstrahl auf einer 25 cm von der Austrittsöffnung entfernt aufgestellten Glasplatte hinterließ. Dabei erwies sich der in Abb. 6d gezeigte Austrittskanal als nicht brauchbar: Am Ende des Kanals bildete sich ein Tropfen, der die Öffnung verschloß und bei genügend hohem Druck im Zelleninneren wie eine Kugel fortgeschossen wurde, wonach sich das Spiel wiederholte. Die erhoffte Richtwirkung ließ sich erst mit dem in Abb 6e gezeigten Blendensystem erzielen.

Temperaturen zwischen 300 und 400 °C zur Erzeugung des benötigten Na-Dampfdrucks ( 0,01 bis 0,3 Torr ) waren problemlos herzustellen. Bei der später beschriebenen Eichung des Schwingquarzes wurde aus diesem Ofen Wismut verdampft, wobei die Zelle auf Temperaturen bis 800 °C erhitzt wurde, ohne daß der Ofen ausfiel.

Die Nachteile dieses Ofentyps seien kurz aufgezählt:

- Das Befüllen mit Na unter Schutzgas konnte nur bei fertig montiertem Ofen durch die 5 mm großen Blenden- und Austrittsöffnungen erfolgen.

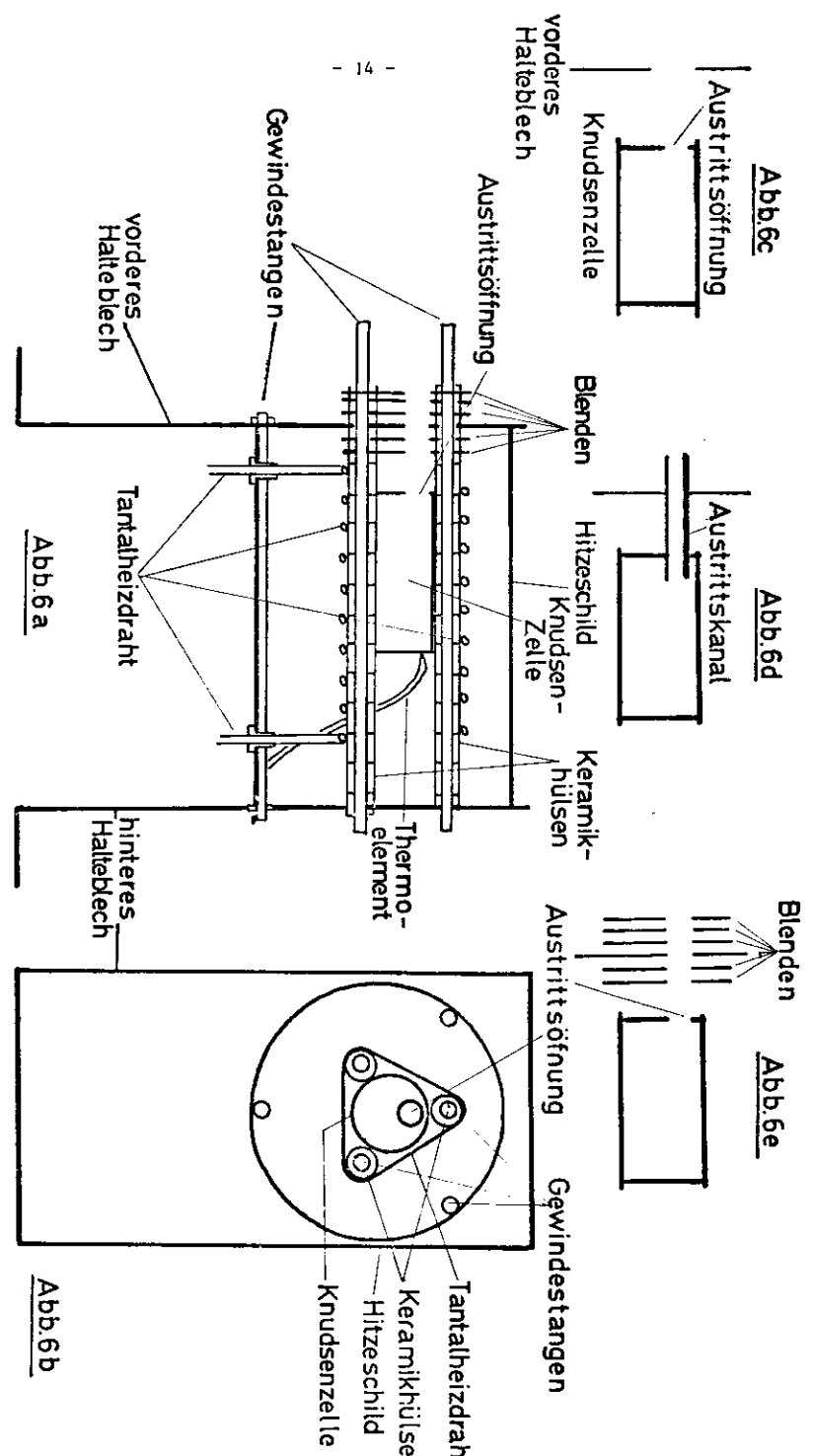


Abb. 6 : Metallverdampfungsöfen  
(Maßstab 1:1)

Abb.6b

- Der Ofen war während des Einbaus in den Ofenrezipienten etwa 5 min. lang der Luft ausgesetzt, so daß die wurstförmigen Na-Stücke bereits bis zur Hälfte durchoxidiert waren, ehe mit dem Abpumpen der Apparatur begonnen werden konnte.
- Das Fehlen einer vakuumdichten Verschlussmöglichkeit machte sich ebenfalls negativ bemerkbar, wenn die Apparatur belüftet werden mußte, um das Saphirfenster von den Resten der zuletzt hergestellten Schicht zu säubern. Die in der Knudsen-Zelle verbliebene Füllung oxidierte vollständig. Daher mußte nach jeder Probenpräparation der Ofen zerlegt, gereinigt, zusammengesetzt und unter Schutzgas befüllt werden, was sehr viel Zeit in Anspruch nahm ( 2 bis 4 Stunden ).
- Da sich die Blenden außerhalb der Knudsen-Zelle befanden, konnte das dort sich niederschlagende Metall nicht mehr in das Reservoir zurückgeführt werden. Insbesondere die außerhalb des beheizten Raums liegenden Blenden neigten bei längerem Betrieb zum Zuwachsen.

Nachdem sich die geschilderten Nachteile als zu schwerwiegend herausstellten, wurde der in Abb. 7 gezeigte Ofen entworfen und in Auftrag gegeben.

Drei Edelstahl-Rohrstücke ( 34 mm  $\phi$ , 1 mm Wandstärke ) sind hochvakuumdicht unter jeweils  $45^\circ$  miteinander verschweißt. Am Ende befindet sich ein NW 32-Kleinflansch, an einem 10 mm langen, seitlich angebrachten Stutzen ein NW 10-Kleinflansch. In das Ofeninnere ist ein kreisförmiger Verschlusssitz eingeschweißt, dessen Innenprofil so gestaltet ist, daß es die Verschlussblende und den Seegering aufnehmen kann. ( Der Seegering verhindert ein Herausfallen der Verschlussblende. ) An der Verschlussblende ist über drei Gewindestangen ein Kreisblendensatz befestigt, der sich innerhalb des beheizten Teils des Ofens befindet. Der Durchmesser der vier Blenden verringert sich zur Austrittsöffnung hin; mit dieser Maßnahme soll ein Zuwachsen des Blendensatzes vermieden werden.

Auf dem zu beheizenden Teil des Ofens ist ein Isolationsmantel aus Thermoguss 2000 aufgetragen, einem hochwarmfesten Zweikomponentenkitt, der ein guter elektrischer Isolator und dabei dennoch ein guter Wärmeleiter ist. In diesem Mantel sind der Widerstandsheizdraht aus 1 mm dickem Tantaldraht und drei Eisen-Konstantan-Thermoelemente eingebettet. Der Heizdraht ist so gewickelt, daß die Drahtdichte am Boden des Ofens am größten ist. Zur Verrin-

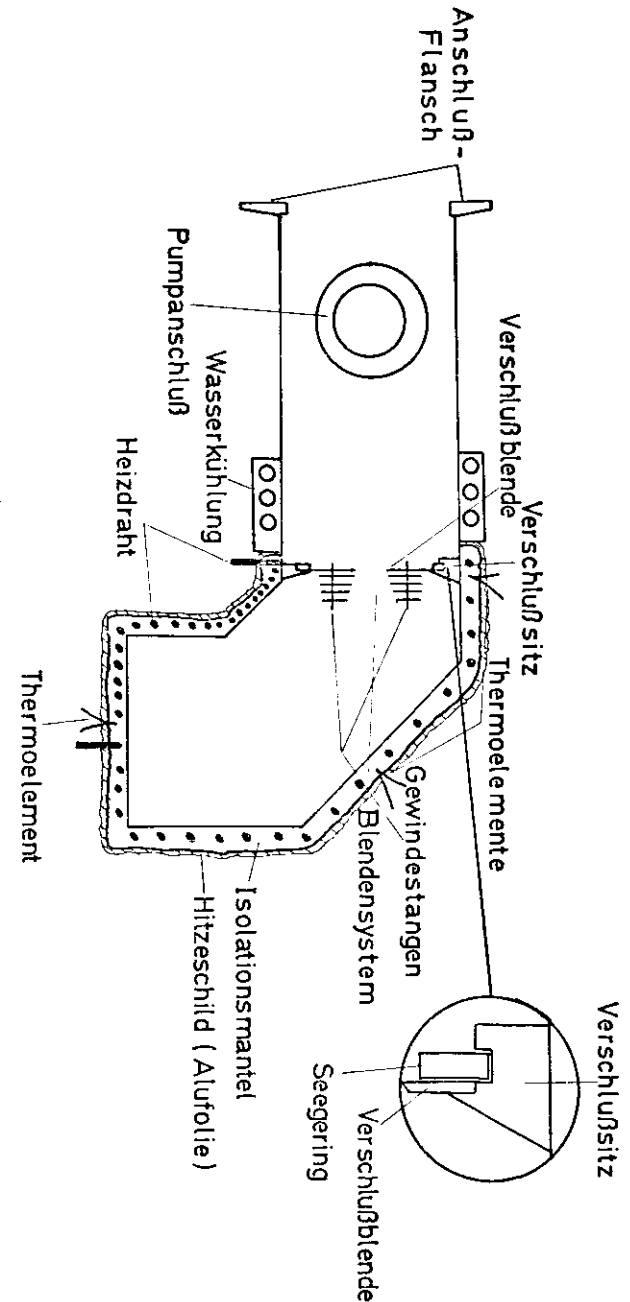


Abb. 7: Alkalimetall-Verdampfungsöfen  
( Maßstab 1:1 )

gerung der Wärmeabstrahlung ist der gesamte beheizte Teil mit Aluminium-Folie umwickelt. Auf die vorgesehene Wasserkühlung kann bei Temperaturen bis zu 450 °C ( gemessen am Ofenboden ) verzichtet werden, wenn an den Flanschanschlüssen Viton-Dichtringe verwendet werden. Sie sind bis 120 °C problemlos belastbar. Der Ofen wird am 32 mm-Anschlußflansch mit einem VAT-Schiebeventil verbunden, das zugleich als Shutter dient. Nach dem Befüllen mit Na und während des Belüftens der Probenkammer kann der Ofen damit vakuumdicht verschlossen werden. Bei geschlossenem Schieber wird der Ofen über den 10-er Pumpanschluß abgepumpt, der mit einem Ventil freigegeben und abgeschlossen werden kann.

Die Vorteile dieses Ofens gegenüber der vorhergehenden Version sind:

- Erleichterung beim Befüllen durch eine große, leicht verschließbare Öffnung
- hoher Reinheitsgrad der Füllung durch vakuumdichten Verschluss
- Verwendung des Inhalts für mehrere Probenpräparationen
- einfache Handhabung bei Anschluß an die Probenkammer und bei der Reinigung.

Zum Betrieb des Ofens dienen ein stufenloser Regeltransformator 0 - 220 V und ein Festtransformator mit einem Übersetzungsverhältnis von 1 : 11. Der Heizstrom wird induktiv mit einem Zangenanleger gemessen. Diese Anlage kann Ströme bis zu 275 A liefern.

### 2.3.3. Gaseinlaßsystem

Das zur Herstellung der Proben benötigte Matrixgas ( Xe ) muß mit einer kontrollierbaren und reproduzierbaren Rate auf das Saphirfenster gerichtet werden. Dazu dient das in Abb. 8 gezeigte System.

Aus der Gasflasche gelangt das Matrixgas durch einen Druckminderer in die Zuleitung. Der dort herrschende Druck läßt sich mit dem Membranventil des Druckminderers einstellen und wird mit einem Leybold-Feinmeßmanometer ( 0 bis 1500 Torr Anzeigebereich ) gemessen. Daran schließt sich eine Kühlschlange aus Kupfer an, die sich in einem Dewar-Gefäß befindet, das zum Experimentieren mit Trockeneis (  $T_s = -78,5 \text{ °C}$  ) gefüllt wird. Das Matrixgas kann somit vorgekühlt werden, was die Kondensationsbedingungen auf dem Saphirfenster spürbar verbessert. Außerdem können kondensierbare Verunreinigungen im Gaseinlaßsystem

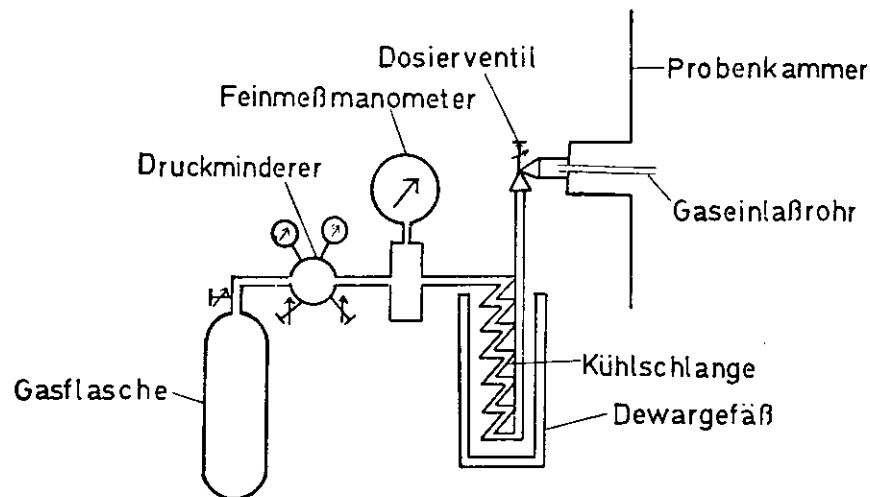


Abb. 8: Gaseinlaßsystem

( z.B. Wasserdampf ) entfernt werden. Mit einem Leybold-Nadeldosierventil läßt sich die Menge des in der Zeiteinheit einströmenden Gases stetig und reproduzierbar einstellen; die einstellbaren Einlaßraten liegen zwischen  $1 \cdot 10^{-4}$  und  $100 \text{ Torr} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ . Durch ein kupfernes Gaseinlaßröhrchen mit einem Innendurchmesser von 3 mm wird das Matrixgas auf das Saphirfenster gerichtet. Die Entfernung zwischen Röhrchenende und Fenster beträgt 6 cm.

### 2.3.4. Optischer Aufbau ( Abb. 9 )

Als Lichtquelle dient eine 100 W-Halogenlampe, die im Sichtbaren und nahen IR ein kontinuierliches Spektrum liefert. Sie wird von einem stabilisierten Netzgerät mit 220 V-Ausgang über einen Transformator mit 12 V Betriebsspannung versorgt. Eine Sammellinse parallelisiert das durch die Lochblende hindurchtretende Licht, eine zweite bildet das Lichtbündel auf den Eintrittsspalt des Spektrographen ab. Beide Linsen und die Fenster der Probenkammer bestehen aus Suprasil I-Quarzglas, das im Wellenlängenbereich zwischen 1800 und 10000 Å transparent ist. Das aus Saphir bestehende Probenfenster besitzt einen noch größeren Durchlässigkeitsbereich, so daß das Na-Spektrum

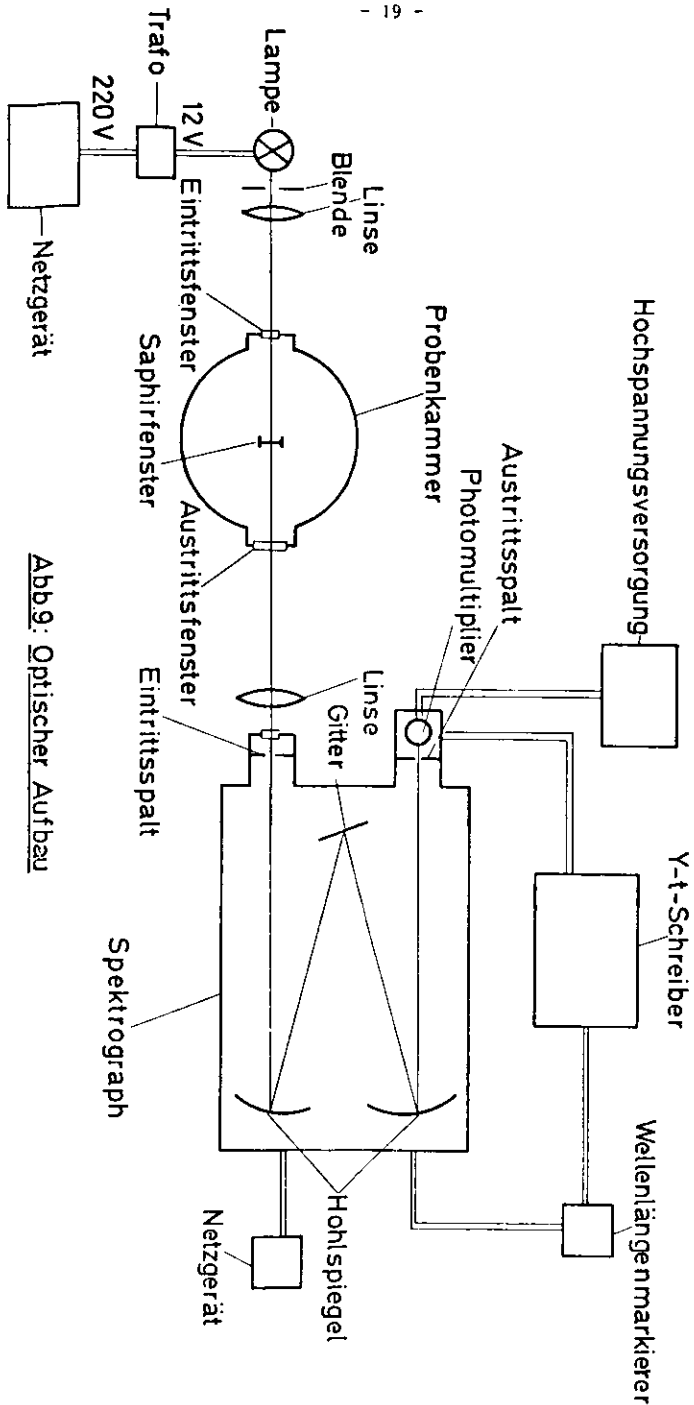


Abb.9: Optischer Aufbau

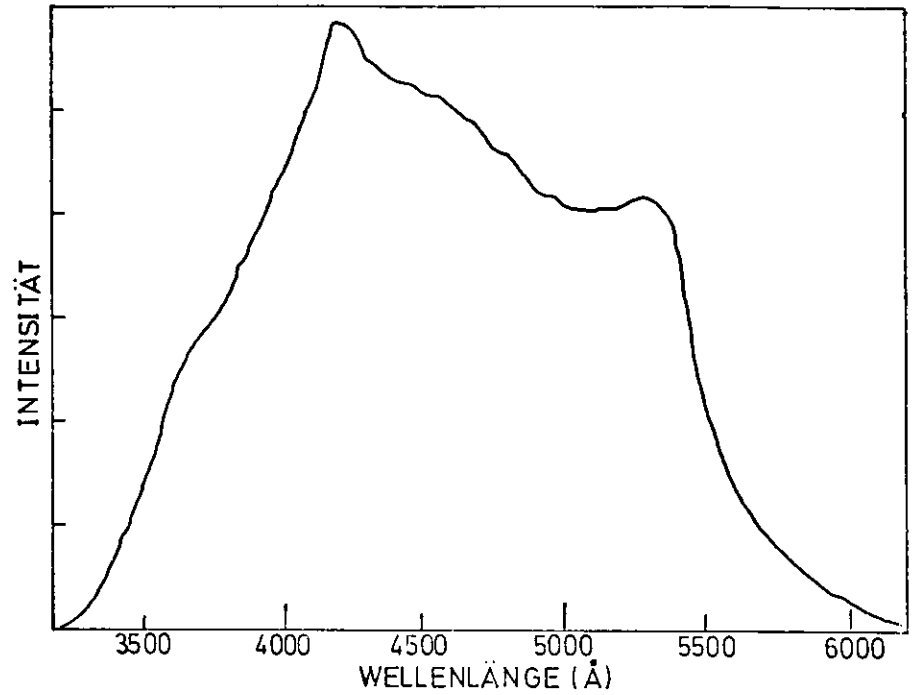


Abb. 10: Leerspektrum der Halogenlampe, aufgenommen mit einem EMI-Photomultiplier

bei Verwendung einer UV-Lichtquelle ( verwendet wurde hier eine Deuteriumlampe ) bis zur Seriegrenze bei 2412 Å vermessen werden kann.

Bei dem Spektrographen handelt es sich um einen 3/4-Meter-Gitterspektrographen der Firma Spex Industries in Czerny-Turner-Montierung. Das durch den Eintrittspalt in den Spektrographen gelangende Licht fällt auf einen Sammelspiegel, von dem es auf ein Plangitter mit 1200 Strichen pro mm reflektiert wird, das bei 1500 Å geblazt ist. Ein zweiter Hohlspiegel fokussiert das spektral zerlegte Licht auf den Austrittspalt, an den sich ein 9-stufiger geschlossener Photomultiplier ( EMI 9781 B ) anschließt. Er erhält seine Versorgungsspannung von einem Oltronix-Hochspannungsversorgungsgerät. Das vom Multiplier aufgenommene Signal wird auf einen zeitabhängigen Y-t-Schreiber ( Hewlett-Packard 17505 A ) gegeben. Ein mit dem Wellenlängentrieb des Spektrographen gekoppelter Wellenlängenmarkierer liefert Pulse im Abstand von 10 Å. Abb. 10 zeigt das mit dem EMI-Photomultiplier aufgenommene Leerspektrum der Halogenlampe.

3. Meßeinrichtung und Meßverfahren zur Bestimmung des M/R-Verhältnisses

In früheren Arbeiten ( z.B. <sup>4,5,9</sup> ) wurde das Matrix-to-Radical-Verhältnis ( hier: Xenon-zu-Natrium-Teilchenzahlverhältnis ) meist nach folgender Methode bestimmt: Aus der Durchflußrate des Matrixgases und der Geometrie der Düse am Ende des Gaseinlaßbröhrchens schätzte man den Anteil des Matrixgases an der Aufdampfrate ab. Den des Metall dampfes gewann man durch Messung der Ofentemperatur, aus der man über Dampfdruckkurven den Dampfdruck im Inneren des Ofens erhält, und unter Berücksichtigung der Geometrie der Ofenöffnung. Sehr ausführlich ist dieses Meßverfahren bei Blount<sup>9</sup> beschrieben. Andere Autoren<sup>4,5</sup> lassen das Matrixgas durch den Ofen strömen und setzen Dampfdruck und Gasflußrate auf eine nicht näher beschriebene Weise zueinander in Relation, um das M/R-Verhältnis abzuschätzen.

All diesen indirekten Meßverfahren haftet der Mangel an, daß nicht die auf dem gekühlten Fenster auftreffenden Substanzmengen gemessen werden können. Bei diesen Methoden können Einflüsse wie ungenaue Messung der Ofentemperatur, Abweichung der realen Strahlgeometrien von den berechneten und Unbestimmtheit der Kondensationskoeffizienten von Metall dampf und Gas nicht berücksichtigt werden. Da das M/R-Verhältnis ein wichtiger Parameter ist, sollte in dieser Arbeit der Versuch unternommen werden, ein besseres, direkteres Meßverfahren zur Bestimmung des M/R-Verhältnisses zu entwickeln.

3.1 Bestimmung des Matrixgasanteils

Die Abb. 11 zeigt die Meßanordnung zur Bestimmung der Xe-Aufdampfrate. Das monochromatische Lichtsignal eines He-Ne-Lasers ( Wellenlänge: 6328 Å ) wird durch das Austrittsfenster der Probenkammer auf die Rückseite des Saphirfensters eingespiegelt. In Abb. 12 sind die Verhältnisse auf dem Saphirfenster verdeutlicht (,die Schichtdicken sind stark vergrößert gezeichnet, ebenso der Winkel zwischen einfallendem Strahl und dem Einfallslot ). Auf der Fenster vorderseite wächst die Na-Xe-Probensschicht auf, deren Zusammensetzung interessiert. Dagegen gelangt zur Fensterrückseite Xe, das nicht auf der Vorderseite haften geblieben ist oder das den Kryostaten nicht erreicht hat und zu einem Druckanstieg in der Probenkammer führt. An den Grenzschichten zwischen Vakuum ( n=1 ), Xe ( n=1,445 )<sup>16</sup>, Saphir ( n=1,83 ) und der Na-Xe-Matrix ( n=1,445 ) wird der einfallende Strahl mehrfach reflektiert. Nur die jeweils

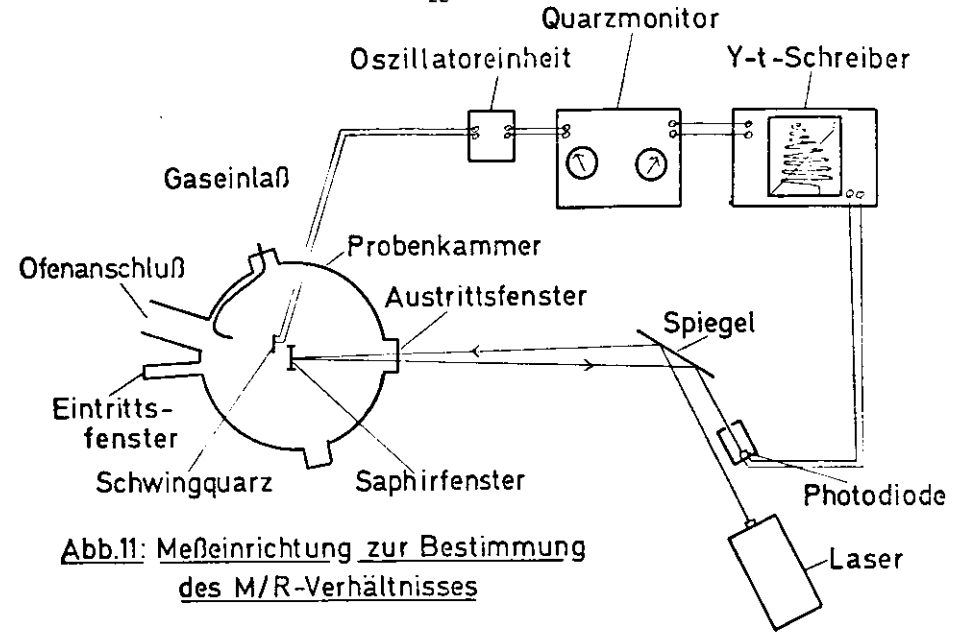


Abb.11: Meßeinrichtung zur Bestimmung des M/R-Verhältnisses

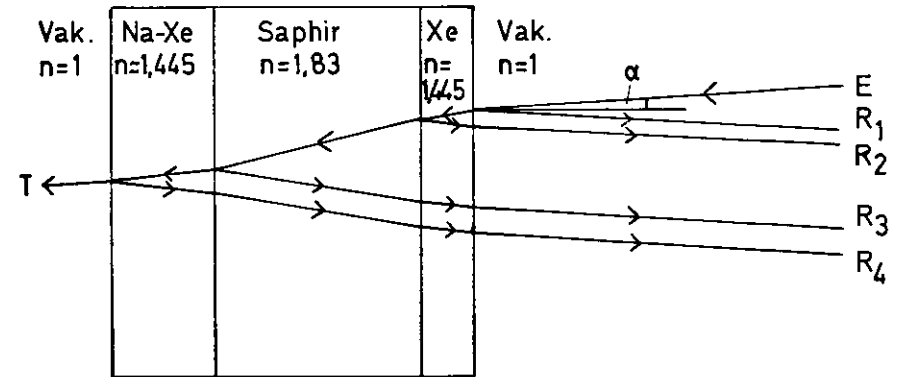


Abb.12: Reflektionsbedingungen auf dem Probenster

erste Reflexion an jeder Grenzschicht ist eingezeichnet. Die reflektierten Strahlen  $R_1$  bis  $R_4$  werden über einen Spiegel auf die Photodiode ( Hewlett-Packard 5082-4204 ) abgebildet. Sie besitzt eine empfindliche Fläche mit einem Durchmesser von 0,5 mm und wird durch ein Gehäuse gegen Streulicht abgedunkelt. Das aufgenommene Signal wird mit einem Y-t-Schreiber aufgezeichnet.

Das monochromatische und kohärente Laserlicht ermöglicht die Interferenz der reflektierten Strahlen untereinander:  $R_1$  mit  $R_2$  und  $R_3$  mit  $R_4$ . Wenn die optische Weglänge des Strahls, der die Aufdampfschichten an Vorder- oder Rückseite des Probenfensters zusätzlich durchlaufen hat, um ein ganzzahliges Vielfaches der Laserwellenlänge größer ist als die seines Partners, interferieren beide Strahlen miteinander konstruktiv. Destruktive Interferenz liegt vor, wenn die optische Wegdifferenz  $N\lambda/2$  ( N ungerade ) beträgt. Aus der Bedingung für konstruktive Interferenz erhält man den Schichtdickenzuwachs, der zwei aufeinanderfolgenden Interferenzmaxima entspricht:

$$2n\Delta d \cdot \cos\alpha = \lambda \quad (1)$$

( n=Brechungsindex von Xe,  $\Delta d$ =Schichtdickenzuwachs,  $\lambda$ =Laserwellenlänge,  $\alpha$ =Einfallswinkel ). Er beträgt 2190 Å.

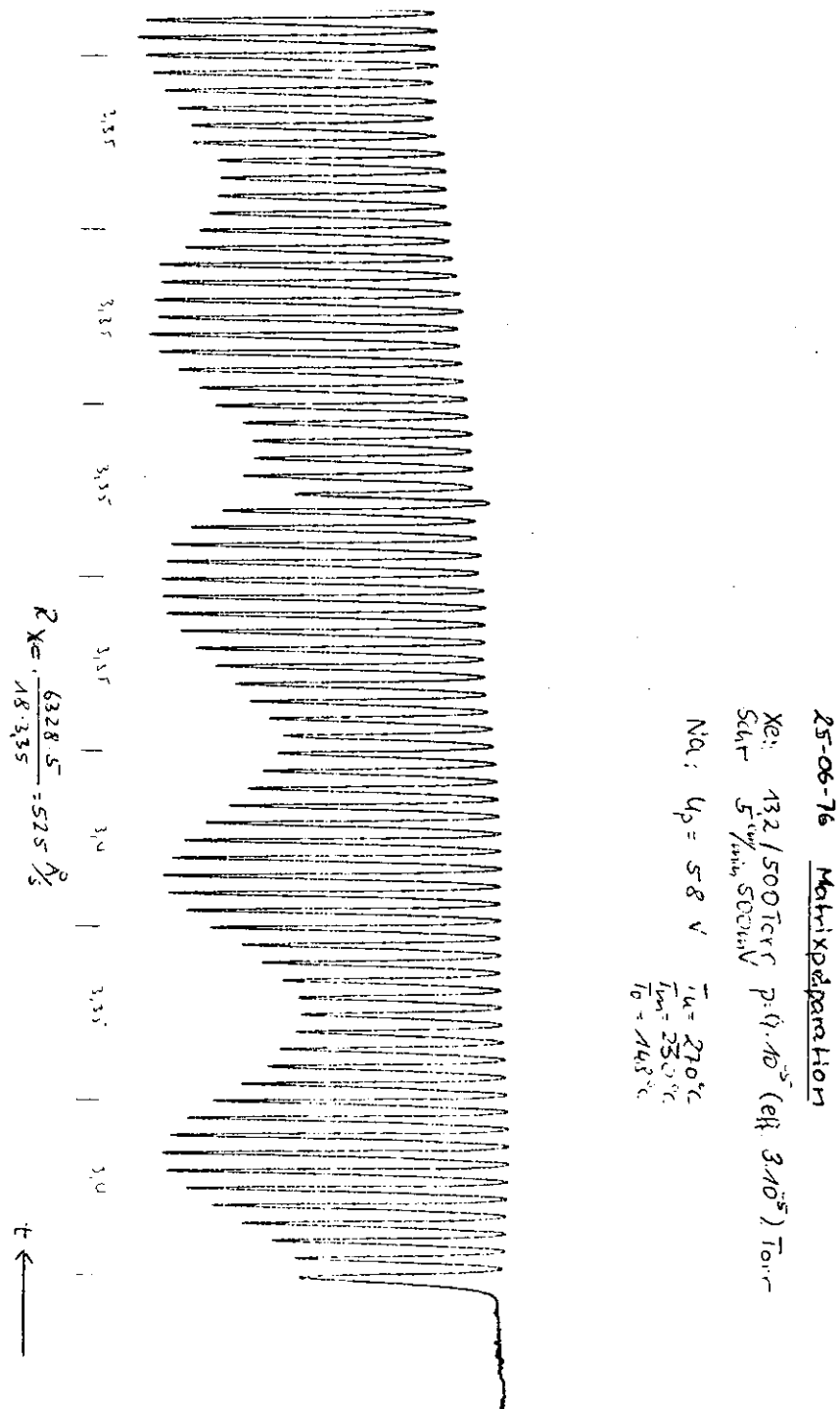
Die Aufdampfrate ergibt sich daraus, wenn der Abstand a der Maxima auf dem Schreiberpapier und die Geschwindigkeit v des Papiertransports berücksichtigt werden, zu:

$$R_{Xe} = \frac{\Delta d}{\Delta t} = \frac{\lambda v}{2na} \cos\alpha \quad (2)$$

In Abb. 13 ist ein Aufdampfprotokoll abgebildet.

Im Gegensatz zu den in Abb. 12 gezeichneten Verhältnissen trifft der einfallende Strahl nahezu senkrecht auf das Fenster, so daß wegen  $\cos\alpha=1$  ( für  $\alpha < 1^\circ$  ) der Einfluß des Einfallswinkels vernachlässigt werden darf. Bei kleinen Einfallswinkeln werden die Reflexe von Vorder- und Rückseite nicht vollständig räumlich getrennt, so daß die von dem Vorderseitenreflex herrührenden Interferenzen von denen der Rückseite moduliert werden ( s. Abb. 13 ).

Abb. 13: Xenon-Aufdampfprotokoll



### 3.2 Bestimmung des Na-Anteils

Die Messung des Na-Anteils in der Probe wird mit einem Schwingquarz der Firma Edwards vorgenommen. Seine Anordnung und die für Betrieb und Messung benötigten Geräte ( Oszillatoreinheit, Quarzmonitor, Y-t-Schreiber ) sind in Abb. 11 zu sehen. Die Halterung des Quarzes wurde modifiziert, um ihn auf Temperaturen unter 100 K abkühlen zu können und das Haftvermögen für Na zu erhöhen. Nach Palatnik<sup>17</sup> und Kossek<sup>18</sup> geht bei einer Trägertemperatur, die zwischen einem und zwei Dritteln der Schmelztemperatur der zu verdampfenden Substanz liegt ( in K ), der Dampf direkt in die kristalline Phase über, während sich im darüberliegenden Temperaturbereich erst Flüssigkeitströpfchen bilden, die danach kristallisieren. Die Richtwerte liegen für Na (  $T_s = 97,8^\circ\text{C}$  ) bei 123 K und 246 K.

Das Meßprinzip beruht darauf, daß die Änderung der Resonanzfrequenz  $\Delta f$  des Schwingquarzes proportional zur Änderung der Massenbelegung  $\Delta m/F$  des bedampften Quarzes ist:

$$|\Delta f| = \frac{1}{C} \cdot \frac{\Delta m}{\Delta F} \quad (3)$$

C ist dabei ein Eichfaktor; zu seiner Bestimmung müssen die tatsächliche Schichtdicke  $\Delta d$  und die zugehörige Frequenzverschiebung  $\Delta f$  einmal nach einer anderen Methode gemessen werden. Man erhält ihn über die Formel

$$C = \rho \frac{\Delta d}{\Delta f} \quad (4)$$

(  $\rho$ =Dichte des verwendeten Aufdampfmaterials ). Eine ausführliche Beschreibung von Meßverfahren und Eichung findet man bei Sprüssel<sup>19</sup>. Die dort beschriebene Eichung kann in dem vorliegenden Fall jedoch nicht mit Na durchgeführt werden, da Na-Aufdampfschichten bei Luftzutritt sofort oxidieren. Deshalb wurde zur Eichung Wismut verwendet (  $\rho_{Bi} = 9,8 \text{ g/cm}^3$  ), das in der ersten Ofenversion verdampft wurde. Der Eichfaktor ergab sich zu

$$C = 6,98 \cdot 10^{-8} \frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \cdot \text{Hz}} \quad (\pm 2\%)$$

Wenn man gleiche Haftkoeffizienten für Na und Bi voraussetzt und die geometrische Anordnung von Ofenaustrittsöffnung, Schwingquarz und Probenfenster beibehält, gilt dieser materialunabhängige Eichfaktor auch für Na.

Leider sind die bei der Herstellung von Na-Xe-Matrizen benötigten Na-Auf-

dampfraten so klein, daß sie unterhalb der Anzeigegenauigkeit des Edwards-Schwingquarzes liegen. Deshalb konnte der Na-Anteil in der Matrix nicht während der Probenpräparation gemessen werden; stattdessen mußte ein indirektes Verfahren benutzt werden. Nach Alonso und Finn<sup>20</sup> ist die Anzahl der Metaldampfkatoden, die pro Zeit- und Flächeneinheit aus einem Ofen ( Temperatur T ) mit einer gegenüber der freien Weglänge kleinen Öffnung austreten, proportional zum Dampfdruck  $p_D$  und umgekehrt proportional zur Wurzel aus der ( absoluten ) Ofentemperatur:

$$N \propto \frac{p_D(T)}{\sqrt{T}} \quad (5)$$

Kenntnis der Ofentemperatur sollte bei Messung einer oder mehrerer ausreichend großer Aufdampfraten genügen, um mit Hilfe dieser Beziehung die Aufdampfraten bei den benötigten kleineren Ofentemperaturen durch Extrapolation zu bestimmen.

Bei der Messung mehrerer Raten stellte sich ein Verhalten von  $\frac{\Delta f}{\Delta t}(T)$  heraus, das im Bereich zwischen 300 und 450 °C gut dem theoretisch berechneten Verlauf entspricht, bei höheren Temperaturen jedoch davon abweicht ( s. Abb. 14 ). Daher wurde die Aufdampfrate bei einer Ofentemperatur von 370 °C als Bezugswert gewählt; sie beträgt  $38,6 \frac{\text{Hz}}{\text{min}}$ . Die kleineren Raten erhält man dann über die Beziehung

$$\frac{\Delta f}{\Delta t}(T) = 6525 \frac{p_D(T)}{\sqrt{T}} \quad (6)$$

Sie dürften bis auf einen Faktor 2 richtig sein. Der Verlauf der Funktion  $\frac{\Delta f}{\Delta t}(T)$  ist in Abb. 14 dargestellt. Die Dampfdruckwerte, die der Berechnung zugrunde liegen, entstammen dem Handbook of Chemistry and Physics<sup>1</sup>.

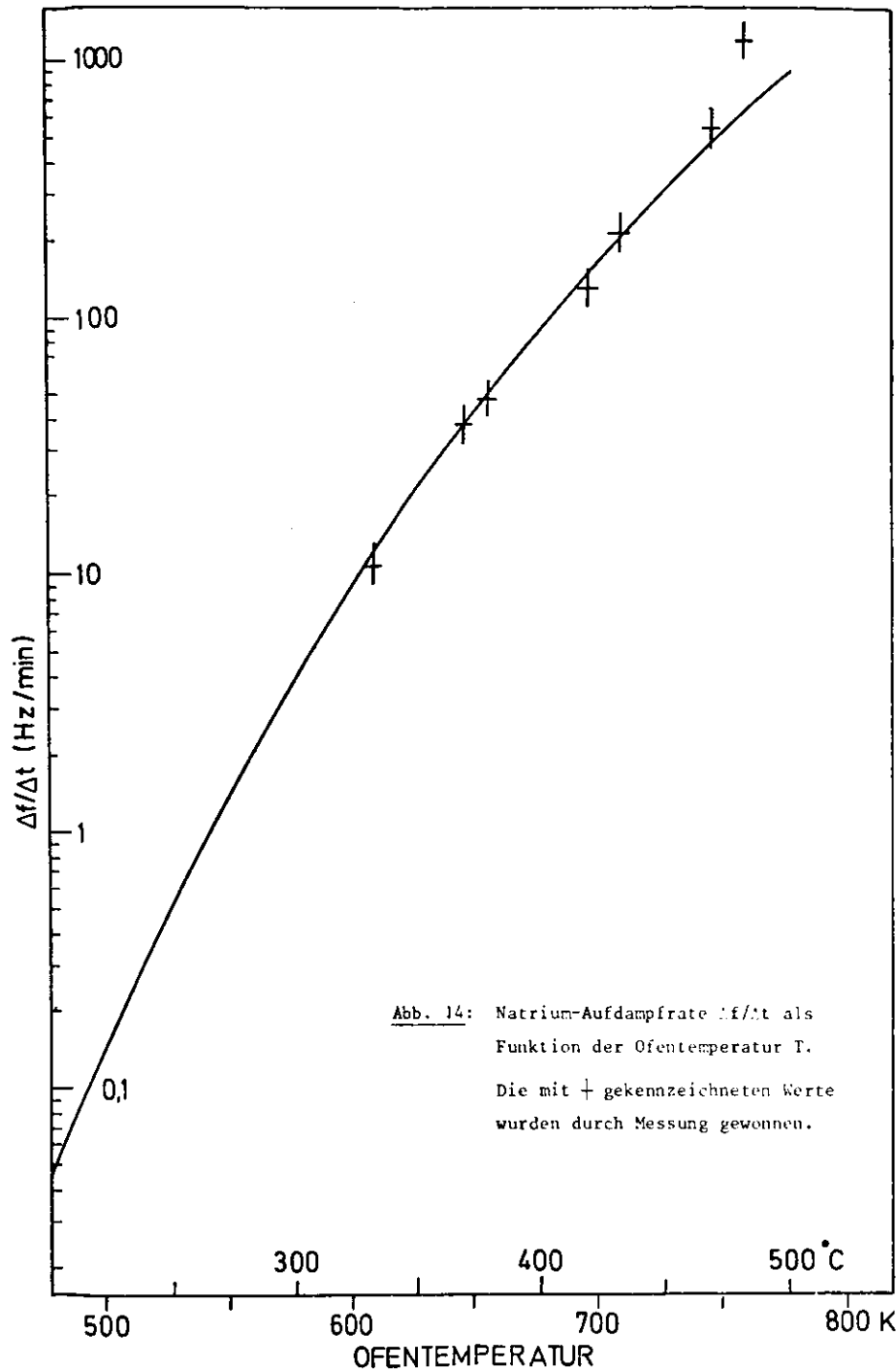
### 3.3 M/R-Verhältnis

Die in 3.1 und 3.2 beschriebenen Meßverfahren liefern als Ergebnisse die pro Zeiteinheit aufgedampfte Schichtdicke ( bei Xe ) und die Frequenzverschiebung pro Zeiteinheit ( bei Na ). Das M/R-Verhältnis ist aber ein Quotient aus Teilchenzahlen. Die Umrechnung erfolgt in dieser Weise: In der Masse m einer Substanz sind

$$N = \frac{m}{M} \cdot N_L \quad (7)$$

Teilchen enthalten ( M=Molekulargewicht,  $N_L$ = Avogadrokonstante ).





Für Na ( und analog für Xe ) folgt aus (3):

$$\frac{\Delta N_{\text{Na}}}{F \cdot \Delta t} = C \cdot \frac{N_{\text{Na}}}{M_{\text{Na}}} \cdot \left| \frac{\Delta f}{\Delta t} \right| \quad (8) \quad \text{und} \quad \frac{\Delta N_{\text{Xe}}}{F \cdot \Delta t} = \frac{\rho_{\text{Xe}} N_{\text{Xe}}}{M_{\text{Xe}}} \cdot \frac{\Delta d}{\Delta t} \quad (9)$$

Daraus ergibt sich:

$$M/R = \frac{\Delta N_{\text{Xe}}}{\Delta N_{\text{Na}}} = \frac{\rho_{\text{Xe}} M_{\text{Na}}}{C M_{\text{Xe}}} \cdot \frac{\Delta d/\Delta t}{|\Delta f/\Delta t|} \quad (10)$$

Mit den Zahlenwerten:  $C = 6,98 \cdot 10^{-8} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Hz}^{-1}$ ,  $\rho_{\text{Xe}} = 3,775 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  ( bei 10 K, Ref. 21 ),  $M_{\text{Na}} = 22,99 \text{ g} \cdot \text{Mol}^{-1}$  und  $M_{\text{Xe}} = 131,3 \text{ g} \cdot \text{Mol}^{-1}$  ergibt sich aus den gemessenen Werten von  $\Delta d/\Delta t$  ( in  $\text{\AA}/\text{s}$  ) und  $\Delta f/\Delta t$  ( in  $\text{Hz}/\text{min}$  ) das M/R-Verhältnis zu:

$$M/R = 5,68 \frac{\Delta d/\Delta t}{\Delta f/\Delta t} \quad (11)$$

### 3.4 Fehlerursachen bei der Bestimmung des M/R-Verhältnisses

Die Xe-Rate wird direkt gemessen. Meßfehler können nur entstehen, weil mit dem Laserstrahl lediglich die Schichtdicke an einer begrenzten Stelle des Fensters ( im Allgemeinen in der Fenstermitte ) bestimmt werden kann. Dagegen enthält die indirekte Bestimmung der Na-Aufdampfrate mehrere Fehlerquellen:

- Zunächst ist die Eichung der Schwingquarzkonstanten  $C$  nur bis auf 2% Genauigkeit möglich. Die Konstante  $C$  hängt außerdem vom Quadrat der Schwingquarzfrequenz ab; bei  $f = 6 \text{ MHz}$  und  $\Delta f = 100 \text{ KHz}$  ergibt sich beispielsweise für  $C$  ( $f^2$ ) eine Änderung von 3,5%. Da die aufgetretenen Frequenzänderungen aber nur wenige KHz betragen, darf der Beitrag dieser Fehlerquelle vernachlässigt werden.
- Die Ungewißheit, ob die Haftkoeffizienten für Na und Bi gleich sind, führt zu Fehlern, wenn man die Eichkonstante von Bi auch für Na verwendet.
- Bei der Herleitung der Beziehung (5) wurde an einer Stelle das ideale Gasgesetz benutzt, von dem dampfförmiges Na insbesondere bei hohen Dampfdrücken mit Sicherheit abweicht.
- Die Temperatur im Ofeninneren kann von der an der Außenseite des Ofens gemessenen abweichen.
- Streuung der Na-Atome am Xe-Gasstrahl beim gleichzeitigen Aufdampfen von Na und Xe ist nicht auszuschließen; sie verringert die Anzahl der Atome, die das Saphirfenster erreichen.

Eine quantitative Bestimmung der Fehlergrößen ist nicht möglich, doch sollten

die wirklichen M/R-Verhältnisse höchstens um einen Faktor zwei abweichen und dabei eher etwas größer sein als die angegebenen. Es sei abschließend betont, daß die Meßgenauigkeit bei Verwendung eines empfindlicheren Quarzes erheblich verbessert werden könnte.

#### 4. Versuchsdurchführung und Ergebnisse

##### 4.1 Probenpräparation

##### 4.1.1. Füllen des Ofens

Na reagiert an Luft unter Bildung von NaOH; daher muß das Füllen des Ofens unter Schutzgas in einem Plexiglasgefäß ( Glove-Box ) erfolgen. Die Glove-Box ließ sich auf etwa 0,5 Torr evakuieren und wurde dann mit Argon ( normales Schweißargon ) gefüllt. Um dem Gas eventuell vorhandenen Wasserdampf zu entziehen, wurde es zuvor durch einen mit Kieselgel gefüllten Schlauch geleitet.

Das Natrium wurde von der Firma Merck in Form von Stangen geliefert, die in Petroleum aufbewahrt wurden. Es besitzt nach Angaben der Firma die folgende Zusammensetzung:

Na-Gehalt	99,93 %
Chlorid ( Cl )	0,002 %
Sulfat ( SO <sub>4</sub> )	0,002 %
Phosphat ( PO <sub>4</sub> )	0,001 %
Gesamtstickstoff ( N )	0,0005 %
Schwermetalle ( als Pb )	0,002 %
Eisen ( Fe )	0,001 %
Calcium ( Ca )	0,05 %
Kalium ( K )	0,01 %

Ein etwa 2 cm<sup>3</sup> großes Na-Stück, das für einen Meßturnus ausreichte, wurde in Frigen gewaschen, ohne daß zuvor die Oxidschicht entfernt wurde. Der Ofen wurde bei etwa 450 °C im Hochvakuum ausgeheizt, um Verunreinigungen von den inneren Ofenwänden zu entfernen. Dann wurde er, mit dem VAT-Schiebeventil verschlossen, in die Glove-Box gebracht und erst unter Schutzgas zerlegt. Ebenfalls unter Schutzgas wurde das Na-Stück mit einem Messer von der Oxidschicht befreit. Nur eine langsame Reaktion des Na mit Verunreinigungen der Argon-Atmosphäre war zu beobachten, die sich dadurch zeigte, daß sich ein grauer Belag auf den anfangs metallisch glänzenden Schnittflächen des Na-Stücks bildete. Nach Befüllung mit Na wurde der Ofen wieder zusammengesetzt und, mit dem Schiebeventil luftdicht verschlossen, am Ofenanschlußstutzen

der Probenkammer angeflanscht. Sobald die Apparatur auf etwa  $10^{-2}$  Torr evakuiert worden war, wurde das seitlich am Ofen angebrachte Pumpventil geöffnet und das im Ofen befindliche Argon abgepumpt. Danach folgte weiteres Evakuieren von Ofen und Probenkammer bis auf Hochvakuumdruck.

4.1.2. Maßnahmen vor Aufdampfbeginn

Über Nacht wurde das Gaseinlaßsystem bei vollständig geöffnetem Dosierventil evakuiert. Nach Anbau des Ofens wurde die Apparatur bis auf einen Druck von  $2 \cdot 10^{-6}$  Torr abgepumpt, ehe der He-Kryostat in Betrieb genommen wurde. Nach 15 bis 25 Minuten war die tiefstmögliche Temperatur erreicht; sie betrug ( am Saphirfenster ermittelt ) weniger als 10 K. Der Druck in der Probenkammer sank dabei auf Werte kleiner als  $1 \cdot 10^{-7}$  Torr.

Während des Abpumpens und Kühlens wurde der Ofen auf die gewünschte Betriebstemperatur erwärmt. Das Schiebeventil blieb während des Aufheizens geschlossen; der Ofen war über den seitlich angebrachten Pumpanschluß vakuummäßig mit Probenkammer und Pumpe verbunden. Somit konnten leichtflüchtige Verunreinigungen entfernt werden, ohne das Saphirfenster zu erreichen.

Bei geschlossenem Dosierventil wurde das Gaseinlaßsystem mit Xenon bis zu einem Druck von 500 Torr gefüllt. Das von der Firma Air Liquide gelieferte Gas besitzt einen Reinheitsgrad, der über 99,99 % liegt. Der Anteil der besonders unerwünschten Verunreinigungen  $H_2O$  und  $O_2$  beträgt jeweils weniger als 0,0005 Vol.-%. Das Dewar-Gefäß mit der darin befindlichen Kühlschlange wurde mit Trockeneis gefüllt. Eventuell im Gaseinlaßsystem verbliebene kondensierbare Verunreinigungen, insbesondere Wasserdampf, konnten durch die Vorkühlung auf Temperaturen unterhalb von  $-70^\circ C$  entfernt werden. Hauptzweck dieser Maßnahme sollte jedoch sein, die Kondensationsbedingungen für das Matrixgas zu verbessern.

4.1.3. Gleichzeitiges Aufdampfen von Na und Xe

Bei der Herstellung von Matrizen können vier Parameter unabhängig voneinander variiert werden; es sind

- die Aufdampfgeschwindigkeit v
- die totale Schichtdicke d

- die Na-Konzentration in der Matrix ( M/R )
- die Temperatur des als Probenunterlage dienenden Saphirfensters T

Je nach Wahl und Kombination dieser Größen erhält man unterschiedliche Details in den Absorptionsspektren.

Die Probe wurde als " Sandwich " hergestellt, d.h. zu Beginn und am Ende der Matrixpräparation wurde eine einige  $\mu m$  dicke Schicht aus reiner Matrixsubstanz aufgedampft. Der Zweck dieser Methode ist, Oberflächeneffekte infolge Diffusion der Gastatome oder Reaktion der Gastatome mit Verunreinigungen des Restvakuums zu unterdrücken.

Zur Probenpräparation wurden folgende Werte für die experimentellen Parameter verwendet:

- Aufdampfgeschwindigkeit, gemessen an der Fenstermitte:  $v = 35 - 550 \text{ \AA/s}$   
 $\hat{=} 0,14 - 2,2 \frac{\mu\text{Mol}}{\text{cm}^2 \text{min}}$
- totale Schichtdicke, aus v bestimmt:  $d = 130 - 510 \mu m \hat{=} 90 - 340 \frac{\mu\text{Mol}}{\text{cm}^2}$
- Na-Konzentration:  $c = 0,4, 0,8, 4 \%$ , d.h.  $M/R = 2500, 1250$  und  $250:1$
- Ofentemperatur, gemessen am Ofenboden:  $T_u = 220 - 335^\circ C = 493 - 608 \text{ K}$
- Druck in der Probenkammer, korrigiert auf Xe:  $2 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-5}$  Torr
- Fenstertemperatur während des Aufdampfens:  $T_F < 10 \text{ K}$   
beim Spektroskopieren: 10 bis 60 K

Während der Probenpräparation wurden mit dem in Abschnitt 3.1 beschriebenen Verfahren die Aufdampfrate und daraus die Schichtdicke bestimmt. Bei zunehmender Schichtdicke nimmt die Reflektivität der Probe als Folge der größer werdenden Rauigkeit der Schicht ab. Die zunehmende Rauigkeit führt außerdem zu einer Dämpfung der Interferenzen; die mittlere Rauigkeit der Oberfläche oder der Schichtdickenunterschied über die beleuchtete Fläche muß bei einer glatten, keilförmigen Schicht kleiner als  $n \cdot \lambda / 2$  ( n = Brechungsindex der Schicht ) sein, um noch Interferenzen beobachten zu können. Die besten Ergebnisse ( mehr als 200 beobachtete Oszillationen, die einer Schichtdicke von  $44 \mu m$  entsprechen ) erzielte man, wenn man bei sehr tiefen Temperaturen (  $T < 10 \text{ K}$  ) relativ schnell aufdampfte ( Raten von einigen hundert  $\text{\AA}$  pro Sekunde ). Ausführlich werden diese Zusammenhänge bei Harmsen<sup>22</sup> behandelt.

Die Aufdampfrate blieb während der beobachteten 200 Oszillationen konstant. Dies und der gleichbleibende Druck im Rezipienten berechtigen zu der Annahme, daß sich auch bei größeren Schichtdicken von einigen hundert  $\mu\text{m}$  die Aufdampf-  
rate nur unwesentlich ändert. Ein Aufdampfprotokoll wird in Abb. 13 gezeigt.

Das gleichzeitige Aufdampfen von Na und Xe beeinflusste die Schichtdickenmes-  
sung nicht. Jedoch führte die Einlagerung von Na zu einer Färbung der Xe-Ma-  
trix; sie ist konzentrationsabhängig: blau bei M/R = 2500:1, blauviolett bei  
1250:1 und rotviolett bei 250:1. Schon nach einer Schichtdicke von einigen  
 $\mu\text{m}$  wurde die Xe-Matrix "milchig", d.h. sie wurde undurchsichtig und streute  
einfallendes Licht stark. Diese Erscheinung trat sowohl bei kleinen wie auch  
bei großen Aufdampfraten auf; sie wurde jedoch nicht durch die Einlagerung  
von Na verursacht. In einem Fall platzte während der Präparation der größte  
Teil der Schicht vom Fenster ab. Nach Meyer<sup>14</sup> ist Xe dafür bekannt, bei sehr  
tiefen Temperaturen diese Eigenschaften zu zeigen. Es ähnelt in dieser Hin-  
sicht anderen Substanzen mit hohem Molekulargewicht wie z.B. SF<sub>6</sub>.

Ein Anstieg der Probenhaltertemperatur während des Aufdampfens war nicht zu  
beobachten. Daraus ist nicht unbedingt der Schluß zu ziehen, das Gleiche  
für die Verhältnisse auf dem Probenfenster oder gar an der Probenoberfläche  
gilt. Da jedoch auch bei mehrstündigem Aufdampfen der Druck in der Proben-  
kammer konstant blieb, muß es sich höchstens um Temperaturerhöhungen unter  
5 K gehandelt haben, die laut Meyer<sup>14</sup> aufgrund der relativ kleinen Wärmeleit-  
fähigkeit von Xe zu erwarten sind. Auf die Stabilität von Xe wirken sie sich  
wenig aus, da Xe im Hochvakuum erst bei etwa 60 K sublimiert.

#### 4.1.4. Aufwärm-Experimente

Nachdem mehrere Spektren der fertiggestellten Schicht angefertigt worden wa-  
ren, wurde die Matrix in Temperaturschritten von 5 bis 10 K erwärmt. Das ge-  
schah durch Drosselung des Kühlmitteldurchflusses und, falls notwendig, durch  
kurzzeitiges Heizen des Probenhalters. Dabei änderte sich die Färbung der  
Probe von blau oder violett über rot bis rosa. Der Druck in der Probenkammer  
stieg infolge der fortdampfenden Matrixsubstanz bis auf Werte oberhalb  $10^{-3}$   
Torr. Nach jeder Temperaturerhöhung wurde ein Spektrum gemessen. Anschließend  
wurde die Probe noch einmal auf minimale Temperatur abgekühlt und spektrosko-  
pisch untersucht.

#### 4.2. Aufnahme und Auswertung der Spektren

An jedem Meßtag wurden zunächst Leerspektren des gesamten Spektralbereichs  
( 3200 bis 6400  $\text{\AA}$  ) und des Bereichs 5400 bis 6400  $\text{\AA}$  bestimmt. Hier wie bei  
allen Spektren wurde der Dunkelstrom des Multipliers mit Hilfe der Nullpunkt-  
einstellung des Schreibers kompensiert, so daß die verschiedenen Spektren be-  
züglich ihres Nullpunktes verglichen werden konnten.

Spektroskopiert wurde teilweise während der Probenpräparation, um die Abhän-  
gigkeit vom Parameter Schichtdicke zu messen ( dazu wurde die Probenpräpa-  
ration unterbrochen ), weiterhin nach Fertigstellung der Probe und bei Auf-  
wärm-Studien nach jeder Temperaturerhöhung. Die Geschwindigkeiten von Wellen-  
längentrieb des Spektrographen ( 100 und 200  $\text{\AA}/\text{min}$  ) und Papiertransport  
des Schreibers wurden im Hinblick auf die Auswertung der Spektren so gewählt,  
daß die Spektren eine genügend große Breite aufwiesen. Die Aufnahme der Spek-  
tren dauerte 5 Minuten bei kleinem und 16 Minuten bei großem Wellenlängenbe-  
reich.

Die oben erwähnte starke Streuung durch die milchige Xenon-Schicht verringerte  
die in den Spektrographen gelangende Lichtintensität stark. Wenn die Ver-  
stärkungsmöglichkeit des Schreibers ausgeschöpft worden war, mußten, da kein  
geeigneter Verstärker zur Verfügung stand, die Spaltbreiten am Spektrographen  
vergrößert werden. Dadurch verschlechterte sich die Auflösung des Spektrogra-  
phen bei den größten verwendeten Spaltbreiten ( Eintrittsspalt 100  $\mu\text{m}$ , Aus-  
trittsspalt 200  $\mu\text{m}$  ) auf theoretisch ermittelte 3  $\text{\AA}$  ( Ref. 23 ), während  
der Spektrograph bei 6  $\mu\text{m}$  Spaltbreite eine Auflösung von 0,1  $\text{\AA}$  liefert. Die  
Wellenlängezeichnung wurde mit einer Quecksilberlampe durchgeführt; die Wel-  
lenlängenzuordnung erfolgte mit Hilfe des Spektrenatlases<sup>24</sup>. In einigen Fäl-  
len wurde die Halogenlampe gegen eine Deuteriumlampe ausgetauscht, um Spek-  
tren im Bereich der 3s-4p-Linie ( 3304,6  $\text{\AA}$  ) zu untersuchen, wo die Halogen-  
lampe nicht mehr genügend Intensität liefert.

Die aufgenommenen Spektren wurden mit dem " Haropen " ( Firma Hagen Systems )  
durch Nachfahren der Kurven mit einem HF-Stift digitalisiert. Die maximal  
erreichbare Auflösung beträgt 0,2 mm. Die weitere Verarbeitung der Spektren  
erfolgte mit Hilfe des Programmsystems MOSES<sup>25</sup> auf einem PDP 8/e-Rechner,  
der on-line mit der zentralen Rechenanlage ( IBM 370/168 ) des DESY verbun-

den ist. Die digitalisierten Kurven und die nach Durchführung der Operation  $-\ln I_0/I$  erhaltenen Kurven, die den spektralen Verlauf des Absorptionsquerschnitts wiedergeben, wurden auf DEC-Tapes gespeichert. Ein Plotter und ein X-Y-Schreiber ermöglichen die Ausgabe der Kurven.

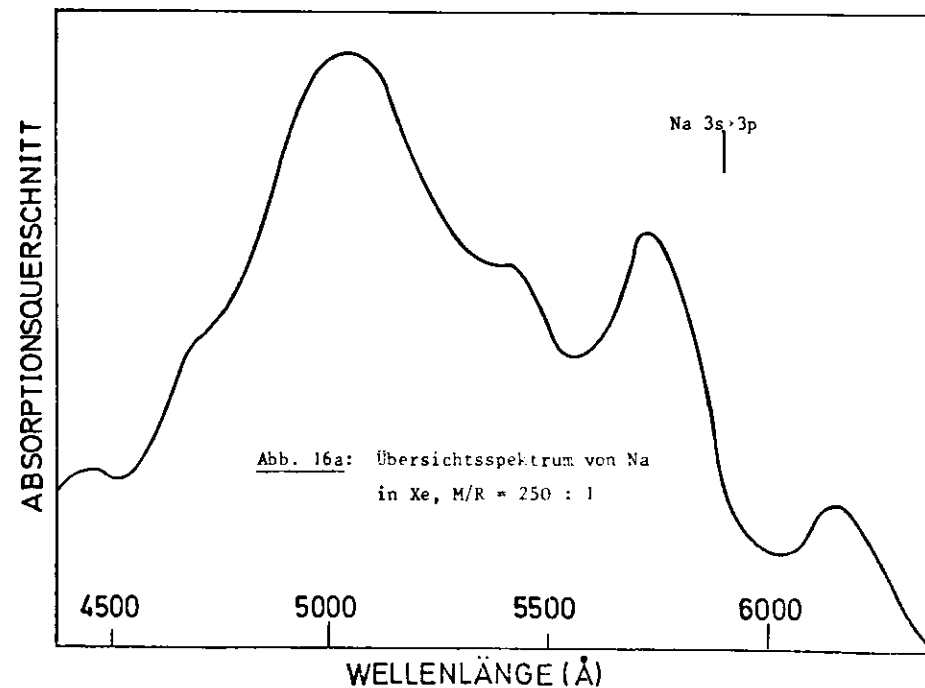
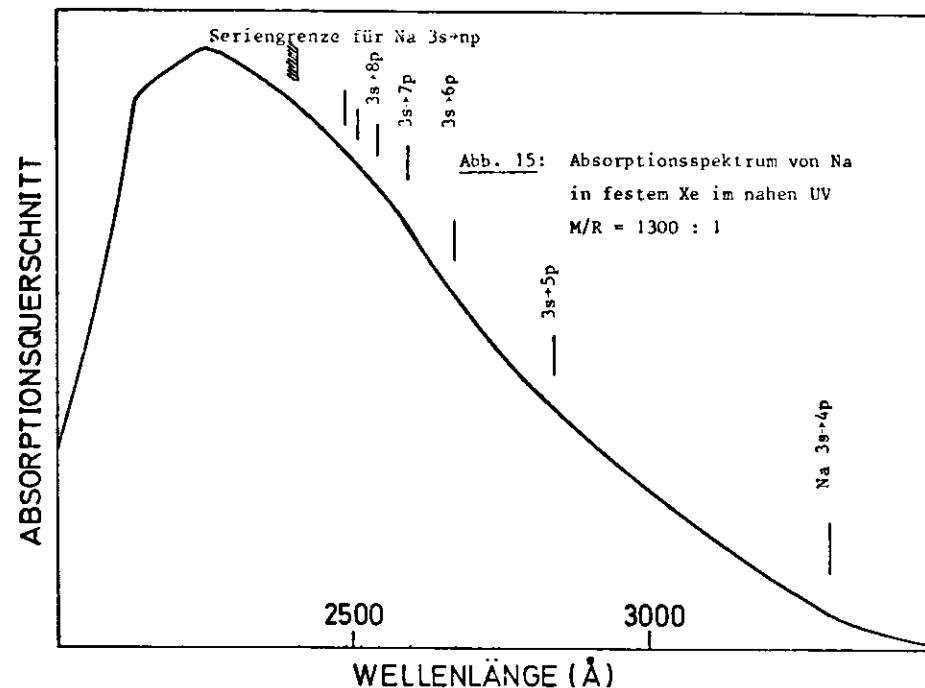
Bei den im nächsten Abschnitt vorgestellten Spektren kann keine Aussage über die Lage des Nullpunkts auf der Y-Achse getroffen werden, so daß auf eine Nullpunktsangabe verzichtet wird und nur der spektrale Verlauf des Absorptionsquerschnitts dargestellt ist. Wie man dem Absorptionsspektrum einer undotierten Xenon-Schicht ( nicht abgebildet ) entnehmen kann, scheint die Höhe des Untergrunds jedoch wellenlängenunabhängig zu sein. Die Höhenverhältnisse der Absorptionsmaxima sind dann qualitativ richtig wiedergegeben.

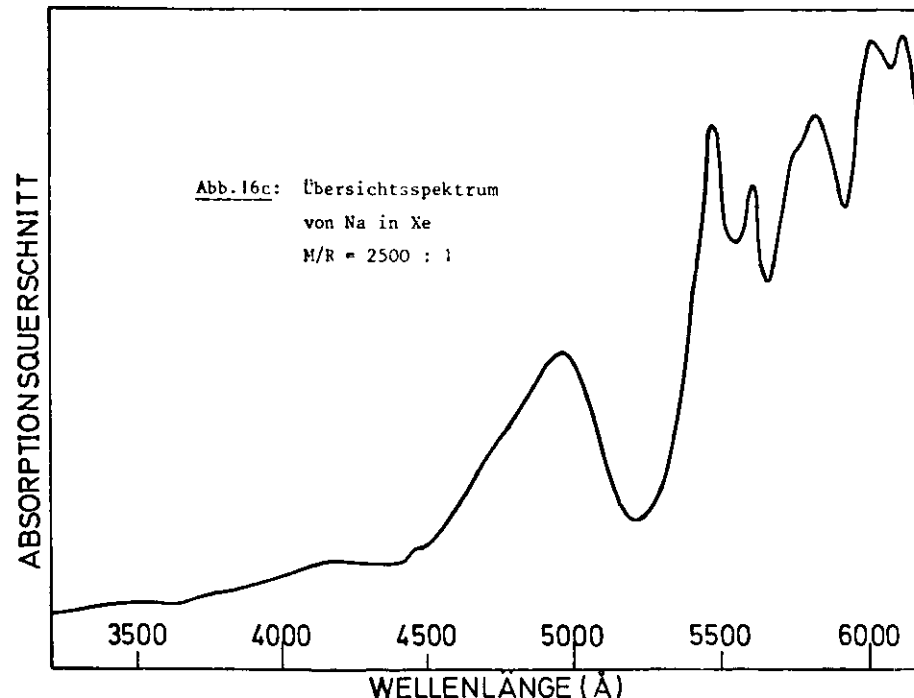
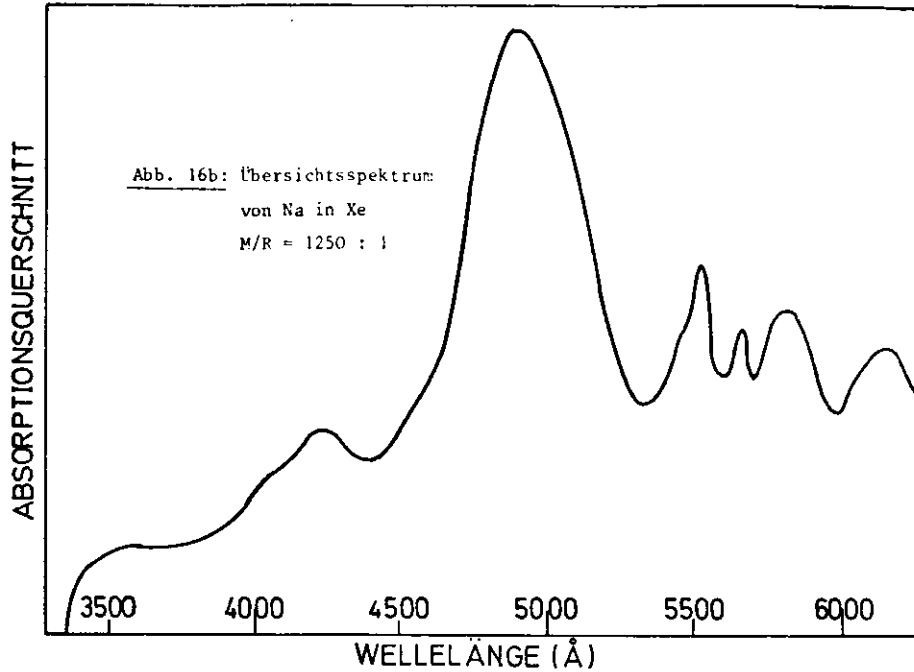
#### 4.3. Ergebnisse

Die charakteristischen Eigenschaften des Absorptionsspektrums von Natrium in Xenon zwischen 2000 und 6400 Å lassen sich am besten beschreiben, wenn man drei Wellenlängenbereiche unterscheidet: Einen ultravioletten ( 2000 bis 3500 Å ), einen blau-grünen ( 3500 bis 5200 Å ) und einen gelb-roten ( 5200 bis 6400 Å ).

Die Übergänge  $3s \ ^2S_{1/2} \rightarrow np \ ^2P_{1/2,3/2}$  ( $n \geq 4$ ) liegen beim freien Na-Atom im Wellenlängenbereich zwischen 3305 Å und der Seriengrenze bei 2412 Å. Das UV-Spektrum ( Abb. 15 ), das bei einem M/R von 1300:1 gemessen wurde, zeigt in diesem Bereich jedoch keine Strukturen, sondern nur eine breite, asymmetrische Absorption, deren Maximum bei 2250 Å liegt. Eine andere Messung mit M/R = 2100:1 lieferte das gleiche Resultat. Da dieser Teil des Spektrums wegen des Fehlens irgendwelcher Strukturen keine Rückschlüsse auf die zu untersuchenden zwischenatomaren Kräfte liefern konnte, wurde er in den weiteren Experimenten nicht mehr vermessen.

Der blau-grüne Bereich sollte keine Details enthalten, die einem Übergang des freien Na-Atoms zuzuordnen wären, denn zwischen 5890 Å (  $3s \rightarrow 3p$  ) und 3305 Å (  $3s \rightarrow 4p$  ) befinden sich keine Übergänge. Dennoch zeigt dieser Bereich ( s. Abb. 16 ) ein sehr breites Maximum ( Halbwertsbreite 1700 - 1900  $\text{cm}^{-1}$  ) bei etwa 4900 Å, und auf seiner kürzerwelligen Seite findet man bei 4250 Å ein weiteres, aber schwächeres Maximum. Dieser Teil des Spektrums ist





sehr konzentrationsabhängig: Bei M/R = 1250:1 überragt das Maximum bei 4900 Å alle anderen Strukturen des Spektrums; mit steigendem M/R nimmt seine Höhe stark zugunsten der Strukturen im gelb-roten Spektralbereich ab.

Auf diesen Bereich ( 5200 bis 6400 Å ) wurde in dieser Arbeit das Hauptaugenmerk gerichtet. Zwei Triplets dominieren bei nicht zu kleinen M/R-Verhältnissen, wobei sich einige Komponenten teilweise überlagern. Das sogenannte rote Triplet befindet sich in der Nähe des  $3s\ ^2S_{1/2} - 3p\ ^2P_{1/2,3/2}$ -Übergangs des freien Atoms ( Dublett bei 5890 und 5896 Å mit einer Aufspaltung  $\Delta E = 17,19\text{ cm}^{-1}$  )<sup>26</sup>; das blaue Triplet findet sich zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben.

Dargestellt sind im folgenden die Abhängigkeit der Absorptionsstrukturen von den Präparationsparametern Na-Konzentration, Schichtdicke, Aufdampfgeschwindigkeit und Proben temperatur ( bei Aufwärmstudien ).

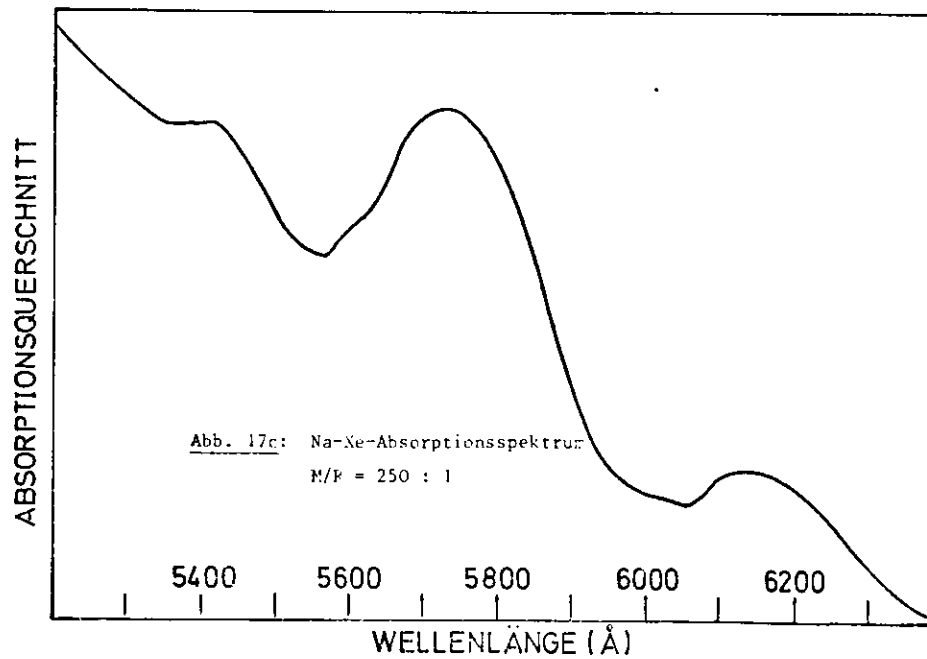
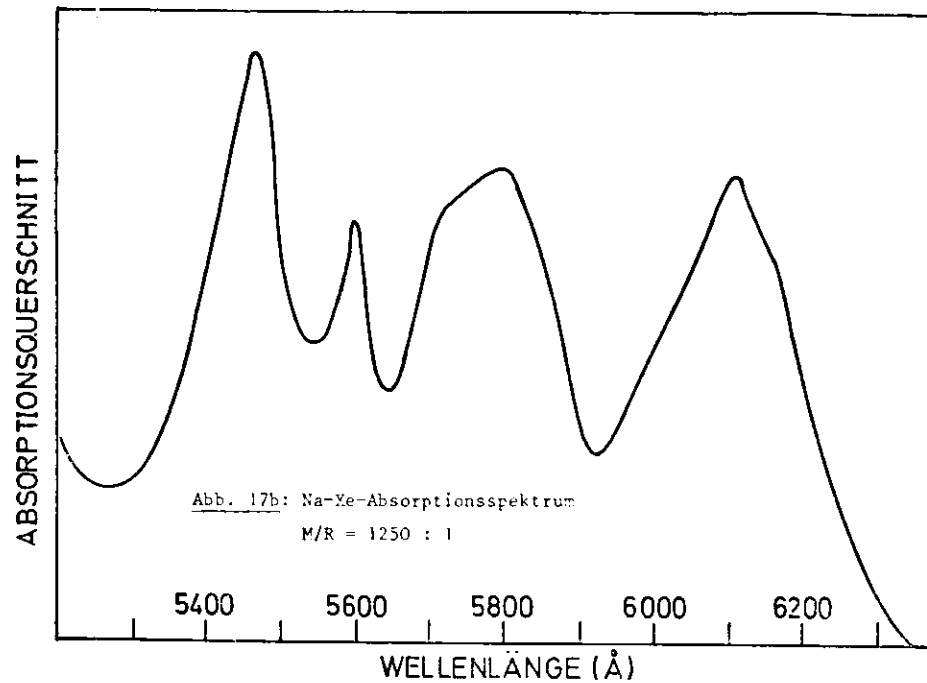
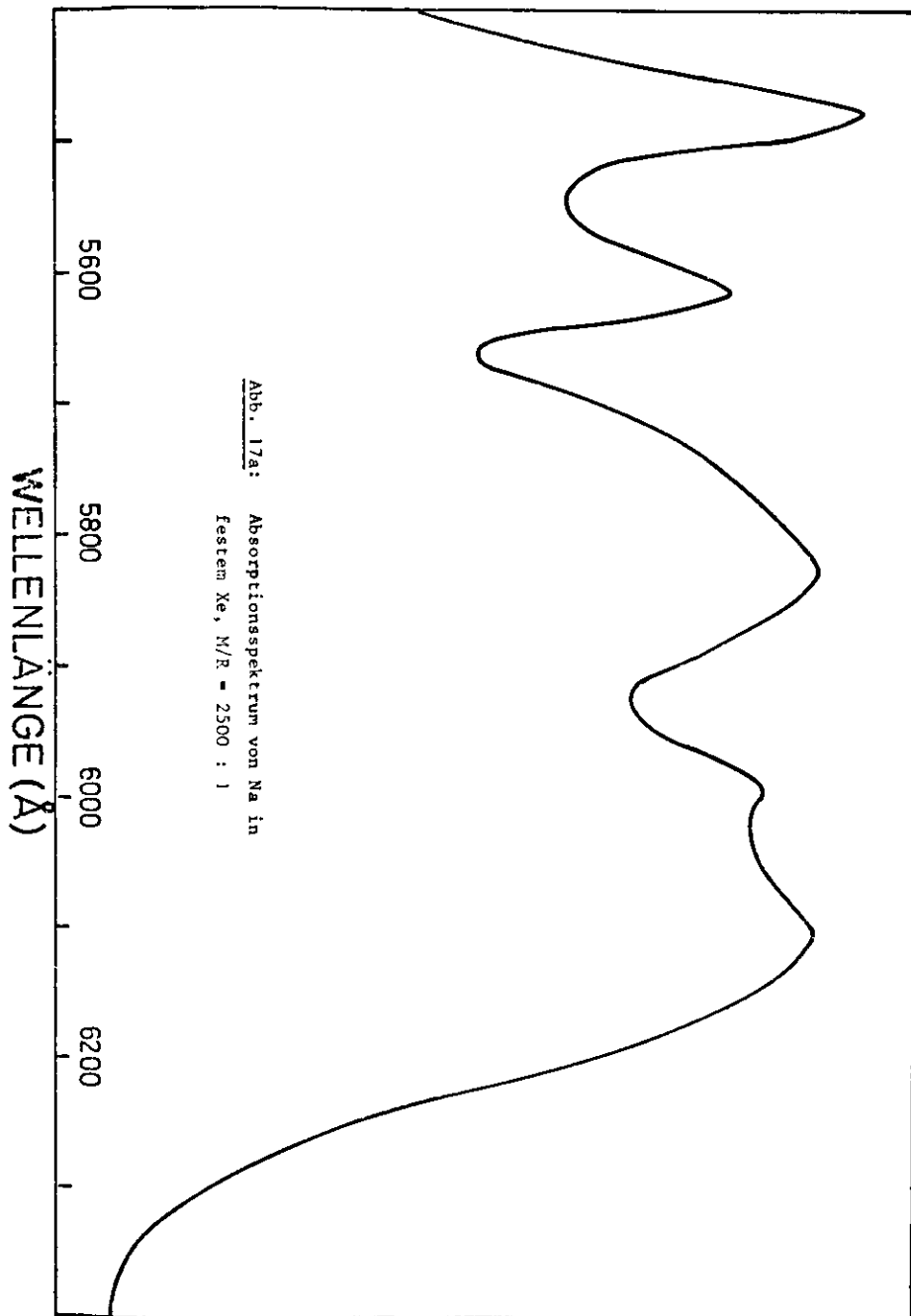
#### 4.3.1. Na-Konzentration

Wie Abb. 17 zeigt, sind bei großem M/R ( größer als 1000:1 ) zwei Triplets vorhanden, während sich bei M/R = 250:1 etwas Abweichendes ergibt: Es sind nur noch drei Absorptionsmaxima zu sehen, jedoch ist weder das blaue Triplet noch das rote verschwunden, sondern die Strukturen erstrecken sich über den Wellenlängenbereich, den bei größerem M/R die beiden Triplets einnehmen. Wellenlängenzuordnung, Aufspaltung und Linienbreite der Strukturen können Tabelle 1 entnommen werden.

Tabelle 1: Analyse des Na-Xe-Absorptionsspektrums ( Abb. 17a ) im Wellenlängenbereich zwischen 5400 und 6400 Å: ( M/R = 2500:1 )

	Wellenlänge $\lambda$ (Å)	Energie des Übergangs E (cm <sup>-1</sup> )	Schwerpunkt des Triplets $\bar{E}$ (cm <sup>-1</sup> )	Aufspaltung E-E $\bar{E}$ (cm <sup>-1</sup> )	Matrixverschiebung $\Delta E$ (cm <sup>-1</sup> )	Breite (cm <sup>-1</sup> )
rotes Triplet	6110	16363	16735	-372	-603	=600
	5990	16691		- 44	-275	
	5830	17149		+414	+183	
blaues Triplet	5730	17449	17828	-379	+483	=300
	5620	17790		- 38	+824	
	5480	18245		+417	+1279	

# ABSORPTIONSQUERSCHNITT



Die Wellenlängenangaben sind wegen der Breite der Linien und der teilweisen Überlagerung von einzelnen Linien nur bis auf  $\pm 20 \text{ \AA}$  genau.

#### 4.3.2. Schichtdicke

In Abb. 18 sind Na-Xe-Spektren dargestellt (  $M/R = 2500:1$  ), die während der Präparation gemessen worden sind. Dazu wurde die Präparation jeweils unterbrochen. Bereits bei einer Schichtdicke von  $130 \text{ \mu m}$  ( entspricht  $90 \frac{\mu\text{Mol}}{2}$  ) ist die aus zwei Triplets bestehende Struktur zu erkennen; dabei überlappen sich die längerwellige Komponente des blauen und die kürzerwellige des roten Triplets. Bei wachsender Schichtdicke nimmt die Linienbreite geringfügig ab. Die Lage der Linien im Spektrum ändert sich jedoch nicht.

#### 4.3.3. Aufdampfgeschwindigkeit

Den verwendeten Aufdampfgeschwindigkeiten von 35, 140 und  $550 \text{ \AA/s}$  entsprechen Massenzuwachsraten von 0,14, 0,56 und  $2,2 \text{ \mu Mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ . Nur die Messungen bei 140 und  $550 \text{ \AA/s}$  waren auswertbar und sind in Abb. 19 dargestellt. In beiden Fällen war die Konzentration von vergleichbarer Größe ( 0,65 und 0,8% ). Bei der geringeren Rate besitzen die langwelligen Komponenten die größte Höhe. Die sich überlappenden Strukturen in der Mitte des Spektrums sind besser getrennt. Zusätzliche Linien treten aber nicht auf.

#### 4.3.4. Proben temperatur

Abb. 20 zeigt einige repräsentative Stadien einer Aufwärmstudie eines Na-Xe-Films (  $M/R = 2500:1$  ). Nach Erwärmen der Probe auf etwa 25 bis 30 K verliert das rote Triplet schnell an Höhe relativ zum blauen. Die langwellige Komponente des blauen Triplets tritt nun deutlich hervor. Im weiteren Verlauf der Folge dominiert das blaue Triplet bis zum völligen und - wie sich später zeigt - irreversiblen Verschwinden des roten Triplets. Die Höhe der blauen Linien nimmt allmählich ab, nicht zuletzt als Folge des Sublimierens der Schicht. Die Abnahme ist nicht einheitlich, so daß bei 35 K die ursprünglich schwächste, die mittlere Komponente, nun geringfügig dominiert. Die mittlere und die langwellige Komponente werden zu längeren Wellenlängen hin verschoben,

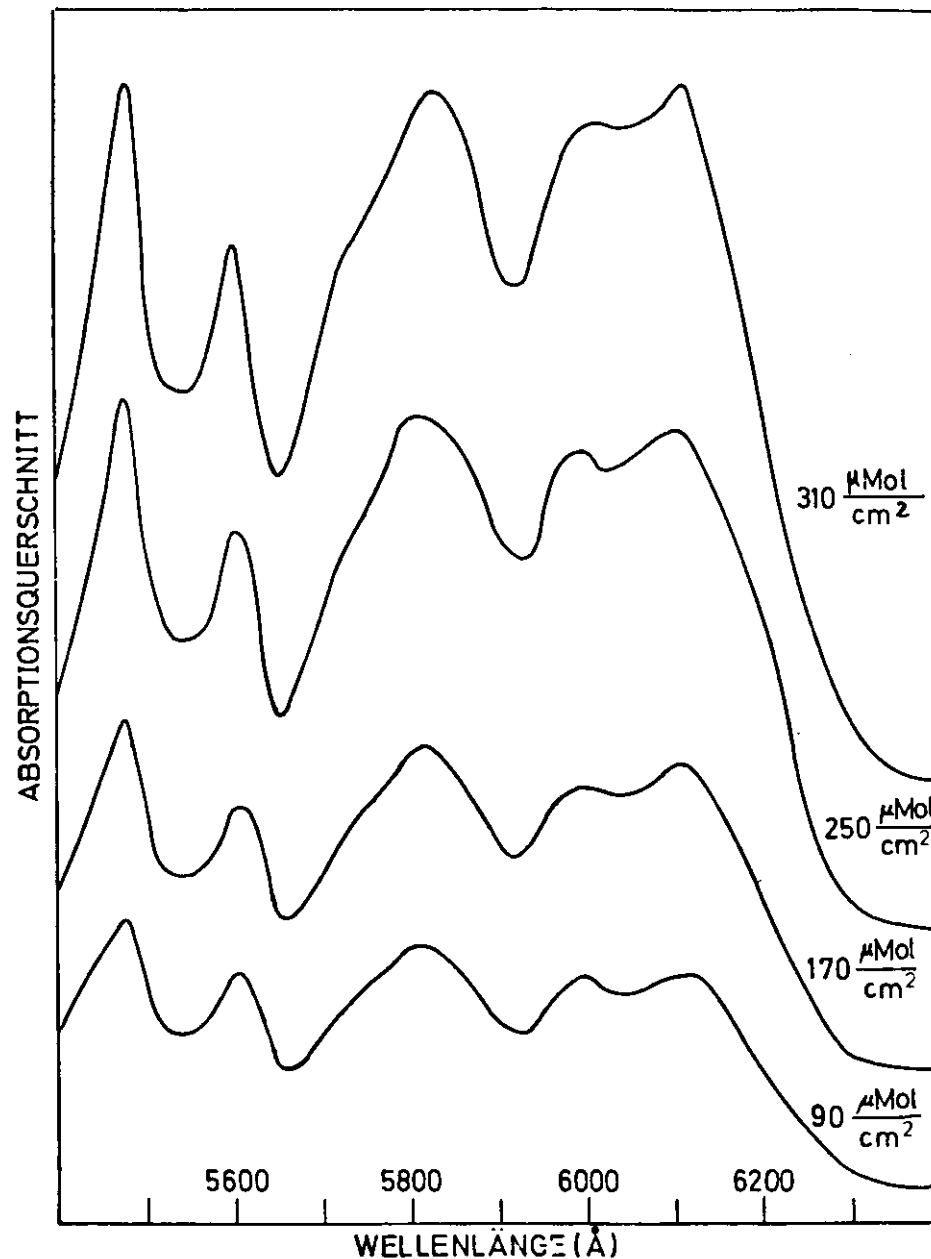


Abb. 18: Abhängigkeit des Na-Xe-Absorptionsspektrums vom Präparationsparameter Schichtdicke



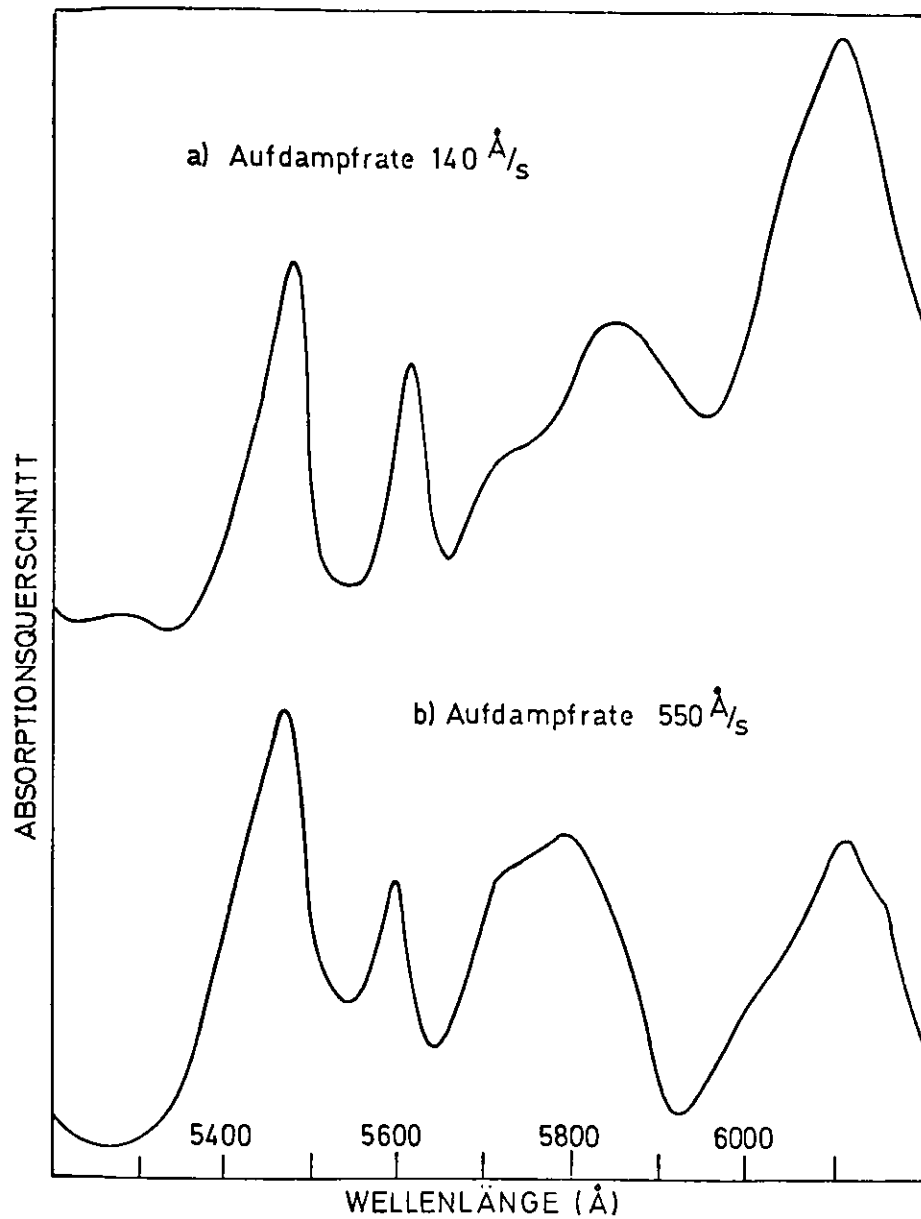


Abb. 19: Abhängigkeit des Na-Xe-Absorptionsspektrums vom Präparationsparameter Aufdampfgeschwindigkeit ( M/R = 1500:1 (a) bzw. 1250:1 (b) )

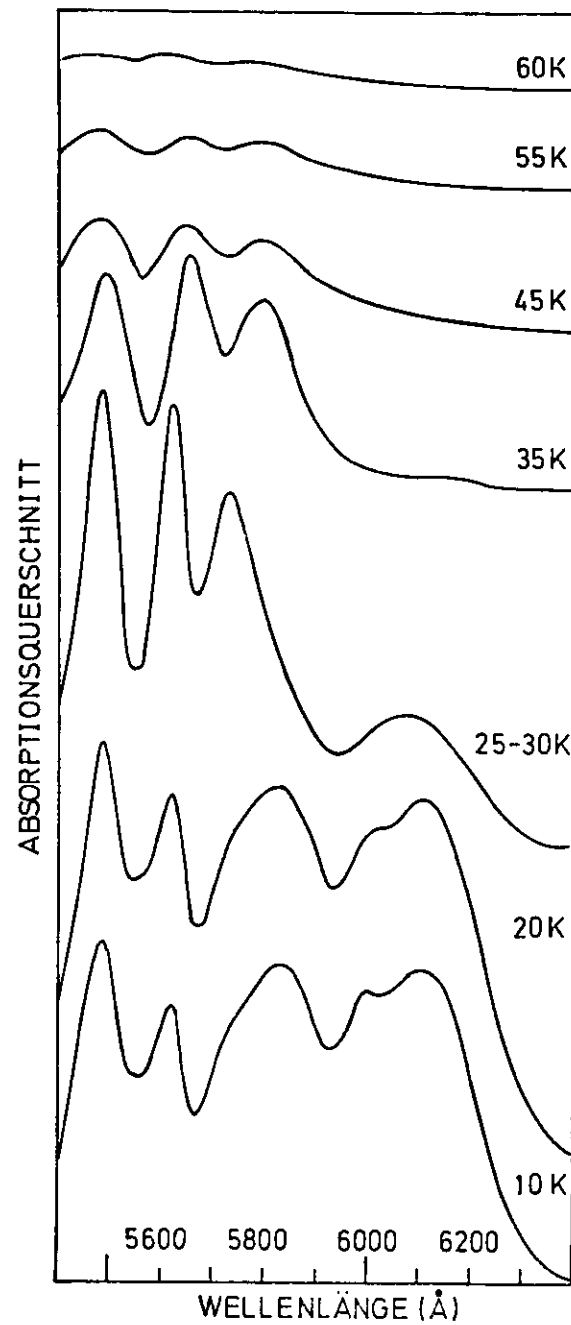


Abb. 20:  
Aufwärmfolge einer Na-Xe-Matrix (M/R=2500:1)

während die Lage der kurzwelligen Komponente unverändert bleibt. Bei 60 K sind nur noch sehr schwache Strukturen zu erkennen.

Wird die Probe wieder auf 10 K abgekühlt, erscheint das blaue Triplet wieder, wenn auch nur sehr schwach. Das rote Triplet hingegen bleibt irreversibel verschwunden.

##### 5. Diskussion und Vergleich der Meßergebnisse mit theoretischen Modellen und Ergebnissen anderer Autoren

Die Spektren von Atomen in Edelgasmatrizen enthalten eine Reihe von Details, aus denen Informationen über zwischenatomare Kräfte gewonnen werden können. Es sind

- die Verschiebung der atomaren Absorptionslinie relativ zur energetischen Lage des Atomübergangs in der Gasphase und ihre Verbreiterung
- die Aufspaltung der atomaren Absorption und die relative Höhe der Linien
- das Auftreten zusätzlicher Linien, für deren Herkunft die Wechselwirkung nichtnächster Gastatome, die Bildung von Aggregaten und/oder die Möglichkeit, daß mehrere Typen von Einfangplätzen vorkommen, vermutet werden.

In der Vergangenheit sind mehrere Versuche unternommen worden, Modelle zu entwickeln, die diese Erscheinungen beim  $ns^2S_{1/2} \rightarrow np^2P_{1/2,3/2}$ -Übergang von Alkaliatomen, die in Edelgasmatrizen eingebaut wurden, zu erklären imstande sind<sup>2-4,8-10</sup>. Während bei der Deutung der Ursachen für Linienverschiebung und -verbreiterung weitestgehend Übereinstimmung herrscht, gehen die Ansichten über die Gründe für die beobachtete Multiplettstruktur auseinander.

Alle Modelle müssen immer im Zusammenhang mit den experimentellen Ergebnissen desselben oder eines anderen Autors betrachtet werden. Wie bereits erwähnt, beeinflussen die Art der verwendeten Apparatur und die Präparationsmethode stark die Details von Matrixspektren, so daß verschiedene Autoren durchaus zu unterschiedlichen Ergebnissen gelangen können. Beispielsweise beobachteten Weymann und Pipkin<sup>4</sup> bei der Absorption von Na-Ar-Schichten, die auf einem gekühlten Saphirfenster kondensierten, zwei Triplets: Ein "rotes" in der Nähe des Übergangs des freien Na-Atoms und ein blaues, das zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben war. Bei Verwendung eines speziellen Kryostaten ( die Probenpräparation erfolgte auf einem mit flüssigem Helium gefüllten Glasbehälter, der besseren thermischen Kontakt zwischen Kühlmittel und Matrix ermöglichte ) zeigte sich nur noch das rote Triplet. Meyer<sup>5</sup> erhielt bei allen Kombinationen von Na und K mit Ar, Kr und Xe zwei mehr oder weniger deutlich ausgeprägte Triplets, ähnlich denen, die McCarty und Robinson<sup>2</sup> bei Na in Ar gemessen hatten. Blount<sup>9</sup> berichtete nach Studium von Na-Xe-Matrizen von einem starken blauen Triplet mit schwachen Doublets auf der kürzer- wie längerwelligen Seite des Triplets.

Aus der Vielfalt experimenteller Ergebnisse folgen zwangsläufig verschiedene Deutungsversuche. Im folgenden sollen die bisher vorliegenden Modellen mit ihren Ansätzen und Ergebnissen in kurzer Form vorgestellt werden. Daran schließt sich eine Diskussion der Ergebnisse dieser Arbeit an, die dabei mit den Ergebnissen anderer Autoren verglichen werden sollen.

### 5.1. Modelle zur Deutung der Details von Alkali-Edelgas-Matrixspektren

#### 5.1.1. Verschiebung und Verbreiterung des Matrixübergangs relativ zu dem in der Gasphase

Die Verschiebung ist die Folge der unterschiedlich starken Wechselwirkung der Matrixumgebung mit dem Grundzustand und dem angeregten Zustand des eingefangenen Gastatoms. Als Wechselwirkung zwischen Alkali- und Edelgasatomen tritt die kurzreichweitige van-der-Waals-Wechselwirkung auf. Sie wird durch das bekannte Lennard-Jones (6-12) Potential in der Form<sup>21</sup>

$$V(R) = 4\epsilon \cdot \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \frac{\sigma}{R} = \frac{C_{12}}{R^{12}} - \frac{C_6}{R^6} \quad (12)$$

beschrieben. Dabei bedeutet  $\epsilon$  die Tiefe des Potentialtopfes, und  $\sigma$  ist ein Maß für den Kernabstand, bei dessen Unterschreitung der abstoßende 12-Term überwiegt. Der Zusammenhang mit dem Gleichgewichtsabstand  $R_0$  ergibt sich aus

$$R_0 = \sqrt[5]{2} \cdot \sigma \quad (13)$$

Zahlenwerte für die Kraftkonstante  $C_6$  der Alkali-Edelgas-Wechselwirkung findet man bei Mahan<sup>27</sup>.

Zunächst betrachtet man nur ein einzelnes Alkali-Edelgaspaar. Die Verbindungsachse zwischen den beiden Kernen liefert eine Vorzugsrichtung, bezüglich der sich für die Orientierung der Alkali-p-Orbitale zwei Orientierungsmöglichkeiten ergeben, die, wie üblich, mit  $\sigma$  und  $\pi$  bezeichnet werden. Für die Differenz der Wechselwirkungen des Edelgasatoms mit dem s-Grundzustand und dem angeregten p-Zustand des Alkali-Atoms erhält man für beliebiges, aber festes R die beiden Möglichkeiten

$$\Delta E_{\sigma}(R) = V_{10}(R) - V_{00}(R) \quad (14)$$

$$\Delta E_{\pi}(R) = V_{11}(R) - V_{00}(R) \quad (15)$$

je nachdem, ob sich das angeregte Elektron in einem  $\sigma$ - oder in einem  $\pi$ -Orbital befindet. Die Indizes bei V beziehen sich auf die Notation  $l, m_l$ .

Geht man nun zu dem Bild über, daß das Alkaliatom in eine oktaedrische Umgebung (int = interstitial trapping) eingebaut wird, in der es von sechs nächsten Edelgas-Nachbaratomen umgeben ist, so ergibt sich für die Energieverschiebung der Ausdruck

$$\Delta E_{\text{int}}(R) = 2\Delta E_{\sigma}(R) + 4\Delta E_{\pi}(R) \quad (16)$$

In dieser Näherung werden nur die additiven Terme der Wechselwirkung eines Alkali-Edelgas-Paars berücksichtigt. Brith und Schnepf<sup>3</sup> haben gezeigt, daß die Vernachlässigung der nichtadditiven Beiträge im ungünstigsten Fall einen Fehler von 14 % zur Folge hat.

Bei einer Übertragung des Ergebnisses (16) auf die Verhältnisse, die sich bei einem Einbau eines Alkaliatoms auf einem Gitterplatz (sub = substitutional trapping) in einem kubisch-flächenzentrierten (fcc) Kristall ergeben, bei dem das Gastatom von zwölf nächsten Nachbarn umgeben ist, erhält man durch Verdopplung der Wechselwirkungen

$$\Delta E_{\text{sub}}(R) = 4\Delta E_{\sigma}(R) + 8\Delta E_{\pi}(R) \quad (17)$$

Zur Deutung der Linienverbreiterung zieht man das Konfigurations-Koordinaten-Modell von Lax<sup>28</sup> heran. Lax nimmt an, daß die dominierende Gitterbewegung als ein isotropes Expandieren und Kontrahieren des Kristalls um das Gastatom beschrieben werden kann (breathing mode). Dann kann man sich auf eine Konfigurationskoordinate Q beschränken.

In Abb. 21 ist ein typisches Konfigurations-Koordinaten-Diagramm schematisch dargestellt, aus dem ersichtlich wird, weshalb die Linienbreite eines Alkali-Übergangs in einer Matrixumgebung erheblich größer ist als im Fall eines freien Atoms: Aufgrund der unterschiedlichen Auswirkung der Wirts-Gast-Wechselwirkung auf Grund- und angeregten Zustand des Gastatoms liegen die Minima der Potentialkurven dieser beiden Zustände nicht bei dem gleichen Wert der Konfigurationskoordinate Q. Bei einem senkrechten Übergang, wie ihn das Franck-Condon-Prinzip fordert (Anregung erfolgt so schnell, daß sich die Kernbewegung während des Anregungsvorgangs nicht bemerkbar macht), erfolgt die An-

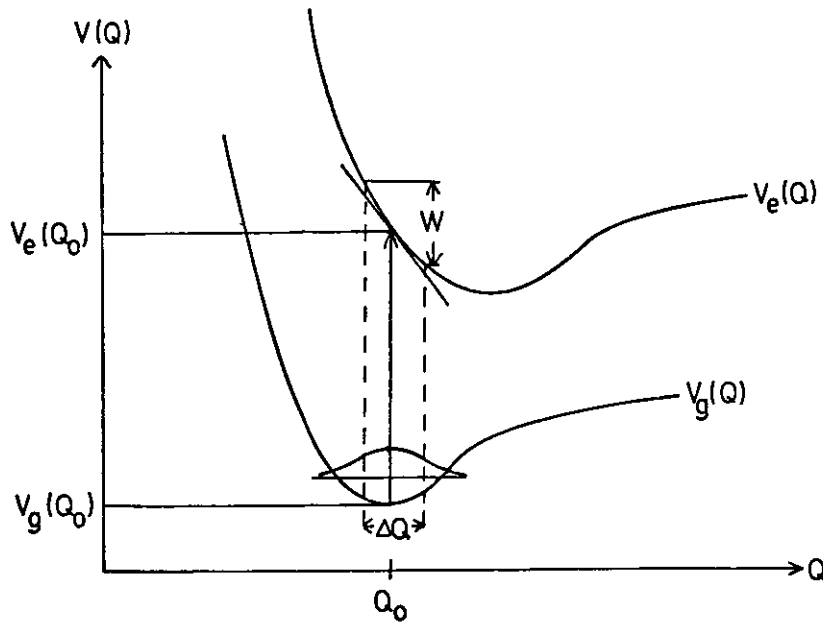


Abb. 21: Konfigurations-Koordinaten-Diagramm für die Absorption ( schematisch )  
 regung zu einem Punkt der Potentialkurve für den angeregten Zustand

$$V_e(Q)_{\text{sub}} = 4V_{10}(Q) + 8V_{11}(Q) \quad (18)$$

mit merklich von Null verschiedener Steigung. Wenn der Abstand der beiden Kerne im Grundzustand um den Gleichgewichtswert  $Q_0$  mit einer Halbwertsbreite  $\Delta Q$  schwankt, lautet der Ausdruck für die Linienbreite

$$W = \frac{dV_e}{dQ} \Delta Q \quad (19)$$

Eine Näherung<sup>4</sup> benutzt als Verteilungsfunktion die Grundzustandsfunktion des harmonischen Oszillators, zu dessen Eigenfrequenz man die Debye-Frequenz  $\omega_D$  der Matrixsubstanz wählt. Das führt zu

$$W^2 = \frac{4 \cdot (\ln 2) \cdot \hbar}{M \cdot \omega_D} \left( \frac{dV_e}{dQ} \right)_{Q_0}^2 \quad (20)$$

mit  $M = 12$ -fache Masse eines Matrixatoms.

Die Gleichgewichtskonstante  $Q_0$  gewinnt man mit Formel (17) aus der Verschiebung derjenigen Linie, die man mit der matrixverschobenen Gaslinie identifiziert. Formel (20) stellt das Ergebnis der halbklassischen Näherung von Lax<sup>28</sup> dar, in der der Grundzustand quantenmechanisch und der angeregte Zustand klassisch behandelt werden.

Analoges Vorgehen liefert die Linienbreite beim Einbau des Gastatoms auf einem Zwischengitterplatz, nur muß das Potential für den angeregten Zustand zu

$$V_e(Q)_{\text{int}} = 2V_{10}(Q) + 4V_{11}(Q) \quad (21)$$

gewählt werden.

### 5.1.2. Aufspaltung der atomaren Absorption

Zwei grundsätzlich verschiedene Erklärungen werden für das Auftreten eines Linienmultipletts in den Alkali-Edelgas-Matrixspektren angeboten. Die eine führt das Multiplett auf die Wechselwirkung zwischen Gastatom und Matrixumgebung zurück<sup>2-6</sup>, entweder als Folge mehrfacher Einfangplatztypen für das Gastatom und/oder infolge einer Aufhebung der Richtungsentartung des angeregten p-Zustands des Alkaliatoms. Bei der anderen werden die Details des Spektrums mit der Wechselwirkung nächstnächster Alkali-Nachbaratome erklärt<sup>6,8,9</sup>.

#### 5.1.2.1. Aufhebung der Richtungsentartung durch Störung der Umgebung

Als Ursachen werden genannt: (a) Jahn-Teller-Effekt<sup>2</sup>, (b) Abweichung von einer perfekten kubischen Umgebung, die einmal durch die anisotrope Verzerrung der Umgebung des Gastatoms<sup>3</sup>, im anderen Fall durch ein fehlendes Wirtsatom in nächster Nachbarschaft des Gastatoms erreicht werden kann<sup>3,4,10</sup>.

(a) Der Jahn-Teller-Effekt wurde zur Interpretation der Linienaufspaltung von McCarty und Robinson<sup>2</sup> vorgeschlagen. Mit dem JTE beschreibt man die Situation, daß bei einer Störstelle in einem Kristall die Aufhebung der Entartung von Elektronanzuständen der Störstelle durch Verzerrung des umgebenden Gitters hervorgerufen wird. Ist die Wechselwirkung zwischen Störstelle und Gitter hinreichend stark, so verändern die umgebenden Gitteratome ihre Gleich-

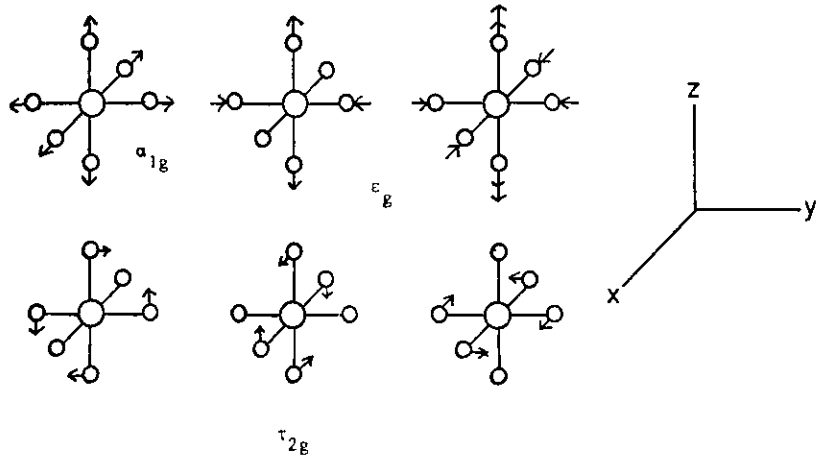


Abb. 22: Die Oktaeder-Normalschwingungen der Darstellungen  $a_{1g}$ ,  $e_g$  und  $t_{2g}$

gewichtslage derart, daß eine Verringerung der Symmetrie eintritt und dadurch die Entartung aufgehoben wird ( statischer JTE ). Die Energie des Gesamtsystems ist in diesem Fall geringer als im unverzerrten Zustand. Bei schwächerer Wechselwirkung ist die durch eine Verzerrung erzielbare Energieänderung vergleichbar mit der Nullpunktsenergie der Gitterschwingungen. In diesem Fall bildet sich keine stabile statische Verzerrung in der Umgebung der Störstelle aus; vielmehr wird die Entartung durch Wechselwirkung mit Phononen aufgehoben ( dynamischer JTE )<sup>29</sup>.

Die Aufspaltung eines Zustands mit dreifacher Bahnentartung ( z. B. ein  $T_1$ - oder  $T_2$ -Term ) ist jedoch nur bei starker Spin-Bahn-Kopplung möglich, d. h. die Bedingung

$$\lambda \gg \delta E \geq h\nu \quad (22)$$

muß erfüllt sein (  $\lambda$ : Spin-Bahn-Parameter,  $\delta E$ : Jahn-Teller-Energie,  $h\nu$ : Energie der Gitterschwingungen ). Die Spin-Bahn-Wechselwirkung spaltet den dreifach entarteten Zustand in zwei Niveaus  $\Gamma_6$  und  $\Gamma_8$  ( entsprechend  $^2P_{1/2}$  und  $^2P_{3/2}$  ) auf. Wechselwirkung mit den  $e_g$ -Gitterschwingungen ( in Abb. 22 für einen oktaedrischen Komplex dargestellt ) führt zu einer Jahn-Teller-Aufspaltung des zweifach entarteten  $\Gamma_8$ -Niveaus und ergibt die beiden langwelligen Komponenten des Triplets. Im System Alkali-Edelgase spaltet der angeregte

p-Zustand in dieser Weise auf. Der s-Grundzustand besitzt  $A_{1g}$ -Symmetrie und kann nur mit der  $a_{1g}$ -Schwingungsmode wechselwirken; daraus ergibt sich aber keine Aufspaltung, sondern nur eine Verschiebung des Niveaus.

Die energetische Lage der Absorptionslinien ergibt sich bei Vernachlässigung einer Mischung der  $\Gamma_6^-$  und  $\Gamma_8^-$ -Zustände näherungsweise zu

$$\begin{aligned} E_1 &= \bar{E} + \frac{1}{2}\lambda - \frac{1}{2}A\rho \\ E_2 &= \bar{E} + \frac{1}{2}\lambda + \frac{1}{2}A\rho \\ E_3 &= \bar{E} - \lambda \end{aligned} \quad (23)$$

(  $\bar{E}$ : Schwerpunktsenergie des Triplets,  $\lambda$ : Spin-Bahn-Parameter,  $A\rho$ : Maß für die Jahn-Teller-Energie )<sup>30</sup>.

(b) Brith und Schnepf<sup>3</sup> untersuchten den Fall, daß die Umgebung eines Gastatoms linear verzerrt ist: Eine der Achsen einer Umgebung mit 6 oder 12 nächsten Nachbarn, in deren Mitte sich das Gastatom befindet, ist gegenüber den anderen um eine atomare Einheit ( A. E. ) vergrößert. Dabei bleibt offen, auf welche Ursachen diese lineare Verzerrung zurückzuführen ist. Die Beiträge von kovalenten und dispersiven Kräften zur Wechselwirkungsenergie werden am Beispiel des Systems Mg-Ar explizit berechnet, wobei letztlich nur die additiven Terme berücksichtigt werden.

Ausgehend von dem in Abschnitt 5.1.1. entwickelten Ausdruck für die gesamte Störungsenergie einer fcc-Konfiguration mit 12 nächsten Nachbarn

$$\Delta E_{\text{sub}}(R) = 4\Delta E_{\sigma}(R) + 8\Delta E_{\pi}(R) \quad (17)$$

erhält man in dem hier beschriebenen Fall die beiden Ausdrücke

$$\begin{aligned} \Delta E_1(\text{sub}) &= 2\Delta E_{\sigma}(R_1) + 2\Delta E_{\sigma}(R_2) + 8\Delta E_{\pi}(R_2) \\ \Delta E_{2,3}(\text{sub}) &= 2E_{\pi}(R_1) + 4E_{\sigma}(R_2) + 6E_{\pi}(R_2) \end{aligned} \quad (24)$$

mit  $R_1 = R_2 + \frac{1}{2} \text{ A. E.}$

Brith und Schnepf erhalten die Wechselwirkungsenergien nicht aus Potential-

werten, sondern durch Berechnung der kovalenten und dispersiven Wechselwirkungen. Diese ergeben Störungsenergien, die in der gleichen Größenordnung liegen; der kovalente Beitrag ist positiv und betragsmäßig größer als der negative dispersive Beitrag.

Die Störung der Umgebung führt zu einer teilweisen Aufhebung der Richtungs-entartung des angeregten Zustands; die Aufspaltung ergibt sich zu

$$\epsilon (\text{sub}) = 2\Delta E_{\sigma} (R_1) - 2\Delta E_{\sigma} (R_2) + 2\Delta E_{\pi} (R_2) - 2\Delta E_{\pi} (R_1) \quad (25)$$

Wird das Gastatom auf einem Zwischengitterplatz von sechs nächsten Nachbarn umgeben, so ergibt analoges Vorgehen den gleichen Wert (25) für die Aufspaltung.

Entsprechende Rechnungen wurden für den Fall durchgeführt, daß eine einatomige Fehlstelle in nächster Nachbarschaft des Gastatoms auftritt. Bei zwölf nächsten Nachbarn beträgt die Wechselwirkungsenergie

$$\begin{aligned} \Delta E_1 (\text{sub+lvac}) (R) &= 3\Delta E_{\sigma} (R) + 8\Delta E_{\pi} (R) \\ \Delta E_{2,3} (\text{sub+lvac}) (R) &= 4\Delta E_{\sigma} (R) + 7\Delta E_{\pi} (R) \end{aligned} \quad (26)$$

woraus eine Aufspaltung

$$\epsilon (\text{sub+lvac}) = \Delta E_{\sigma} - \Delta E_{\pi} \quad (27)$$

resultiert. Den gleichen Ausdruck erhält man wiederum bei einer oktaedrischen Anordnung mit sechs nächsten Nachbarn.

Am Beispiel Mg in Ar zeigten Brith und Schnepf, daß sowohl eine verzerrte Umgebung wie auch eine benachbarte Fehlstelle Störungen darstellen, die hinreichend gute Werte für die Aufspaltung liefern. Demzufolge konnten sie nicht entscheiden, welches dieser beiden Modelle vorzuziehen sei. In beiden Fällen ermöglicht die Symmetrieeinridrigung jedoch nur das Auftreten von zwei Linien.

Das Modell, das mehrere Typen von Einfangplätzen berücksichtigt, wurde von Duley<sup>10</sup> postuliert, um das Auftreten von zwei Triplets in Alkali-Edelgasmatrixspektren und das irreversible Verschwinden des längerwelligen Triplets beim Erwärmen der Probe zu erklären. Es wird angenommen, daß bei tiefen Temperaturen definierte Einfangplätze ( Gitterplätze und Zwischengitterplätze )

auftreten. Dabei können zusätzlich einfache oder mehrfache Fehlstellen in unmittelbarer Nachbarschaft des Gastatoms vorkommen. Damit ist eine teilweise Aufhebung der Entartung des angeregten p-Zustands verbunden.

Bei diesem Modell handelt es sich im Grunde um eine Uminterpretation der Arbeit von Brith und Schnepf<sup>3</sup> derart, daß die beiden Triplets mit vier Typen von Einfangplätzen erklärt werden, die je eine bis zwei Energieverschiebungen ( wie in Abschnitt 5.1.1. beschrieben ) bewirken. Die Störungsenergien werden gemäß (14) und (15) berechnet; sie ergeben für die jeweiligen Typen:

$$\Delta E (\text{sub}) (R) = 4\Delta E_{\sigma} (R) + 8\Delta E_{\pi} (R) \quad (17)$$

$$\Delta E (\text{int}) (R) = 2\Delta E_{\sigma} (R) + 4\Delta E_{\pi} (R) \quad (16)$$

$$\Delta E_1 (\text{sub+lvac}) (R) = 3\Delta E_{\sigma} (R) + 8\Delta E_{\pi} (R) \quad (26)$$

$$\Delta E_{2,3} (\text{sub+lvac}) (R) = 4\Delta E_{\sigma} (R) + 7\Delta E_{\pi} (R)$$

$$\Delta E_1 (\text{int+lvac}) (R) = \Delta E_{\sigma} (R) + 4\Delta E_{\pi} (R) \quad (28)$$

$$\Delta E_{2,3} (\text{int+lvac}) (R) = 2\Delta E_{\sigma} (R) + 3\Delta E_{\pi} (R)$$

Dieses Modell soll auch die Begründung für das Verschwinden des roten Triplets bei Erwärmung der Schicht liefern: Bei steigender Temperatur wird die Anzahl von Einfangplätzen mit benachbarter Fehlstelle oder eventuell von Zwischengittereinfangplätzen zugunsten von Gitter-Einfangplätzen oder anderen stabileren Konfigurationen vermindert.

#### 5.1.2.2. Wechselwirkung nichtnächster Alkali-Nachbarn

Andrews und Pimentel<sup>6</sup> stellten bei der Interpretation von Lithium-Edelgas-Matrixspektren fest, daß überraschenderweise bis dahin niemand die Wechselwirkung nichtnächster Gastatome als Ursache für die Multiplettstruktur der Spektren vorgeschlagen oder untersucht hätte. Blount und Mitarbeiter<sup>8,9</sup> griffen diese Idee auf. Sie erklärten die Spektren von Li und Na in Xe, indem sie das wechselwirkende Gastatompaar als schwach gebundenes zweiatomiges Molekül behandelten. Abb. 22 zeigt ein kubisch-flächenzentriertes Gitter, bei dem die nächsten Nachbarn des Alkali-Aufatoms mit 1, die übernächsten mit 2 usw. bezeichnet sind. Tab. 2 gibt für die verschiedenen Nachbar-typen Auskunft über Anzahl der Nachbaratome und ihren Abstand vom Aufatom. Morse-Potentialkurven<sup>8,9</sup> für die  $^1\Sigma_g^+$ ,  $^1\Sigma_u^+$  und  $^1\Pi_u$ -Elektronenzustände von Na<sub>2</sub> werden in Abb. 24 gezeigt. Sie sind mit einer Korrektur für  $R > 6\text{\AA}$

versehen, die von King stammt<sup>31</sup>. Nimmt man an, daß der Kernabstand des wechselwirkenden Pseudomoleküls gleich dem Abstand zwischen Aufatom und einem nichtnächsten Nachbarn ist, erhält man aus den Potentialkurven für diese Entfernung eine mögliche Übergangsenergie. Eine der beobachteten Linien wird dem Übergang in gut isolierten Gastatomen zugeordnet, die ausreichend weit von anderen Gastatomen entfernt sind. Der Einfluß der Matrixumgebung drückt sich dann in einer Verschiebung der Übergänge aus.

5.2. Diskussion der Ergebnisse dieser Arbeit, Vergleich mit Modellen und Ergebnissen anderer Autoren

Bei der Analyse der Spektren findet man Gründe, die die Aufteilung des Multipletts in ein rotes und ein blaues Triplet rechtfertigen: Zum einen das gemeinsame Verschwinden der drei roten Linien bei Erwärmen der Probe, zum anderen die gleichartige Aufspaltung innerhalb der beiden Triplets. Zwar zeigt der rote Teil des Multipletts unterschiedliches Aussehen in Abhängigkeit von der verwendeten Na-Konzentration, was gegen die Bezeichnung Triplet sprechen könnte. Genaue Untersuchungen fehlen jedoch; deshalb soll in Übereinstimmung mit Meyer<sup>5</sup> weiterhin von zwei Triplets gesprochen werden.

Ihr Auftreten soll zwei verschiedenen Typen von Einfangplätzen zugeschrieben werden: Eine "neutrale" Umgebung erzeugt vergleichbare Störungen des Grund- und angeregten Zustands, die zu einer kaum verschobenen Absorption führen. Eine solche Umgebung könnte aus einem weiträumigen Einfangplatz mit mehreren benachbarten Fehlstellen bestehen, der beim plötzlichen Abkühlen des kondensierenden Gases bei sehr tiefen Temperaturen entsteht (siehe Weymann und Pipkin<sup>4</sup>, die nur rote Triplets beobachteten). In einer "abstoßenden" Umgebung ist der mittlere Abstand zwischen Gastatomen und benachbarten Gitteratomen kleiner als bei einer "neutralen". Ein Anwachsen des abstoßenden Terms der van-der-Waals-Wechselwirkung, das beim angeregten Zustand stärker ausfüllt als beim Grundzustand, führt dann zu einer Blauverschiebung der Absorption. Eine "abstoßende" Umgebung könnte entstehen, wenn durch Tempern der Matrix eine Umordnung der Gitteratome oder ein Wandern der Gastatome ermöglicht wird, so daß der Kristall an Ordnung gewinnt. Das Tempern kann durch lokales Erwärmen der Probe beim Kondensationsvorgang und natürlich durch ein gezieltes Erwärmen der Schicht in Gang gesetzt werden.

Ein Vergleich der Breite der Komponenten des roten und blauen Triplets

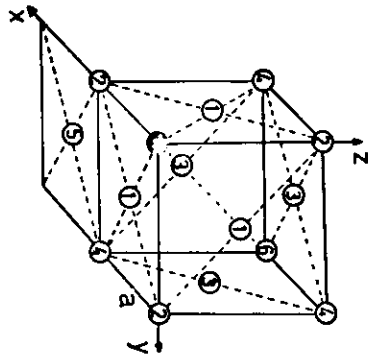


Abb. 23: Kubisch-flächenzentriertes Gitter von festem Xenon

Tabelle 2: Abstand und Anzahl der Nachbarn eines vorgegebenen Typs für ein Aufatom im kubisch-flächenzentrierten Xe-Kristall

Nachbartyp	Abstand vom Aufatom (a=6,13 Å (Ref. 21))	Zahl der Nachbaratome
1	0,71 a = 4,34 Å	12
2	a = 6,13 Å	6
3	1,22 a = 7,51 Å	24
4	1,41 a = 8,67 Å	12
5	1,58 a = 9,70 Å	24
6	1,73 a = 10,62 Å	8
7	1,87 a = 11,47 Å	48

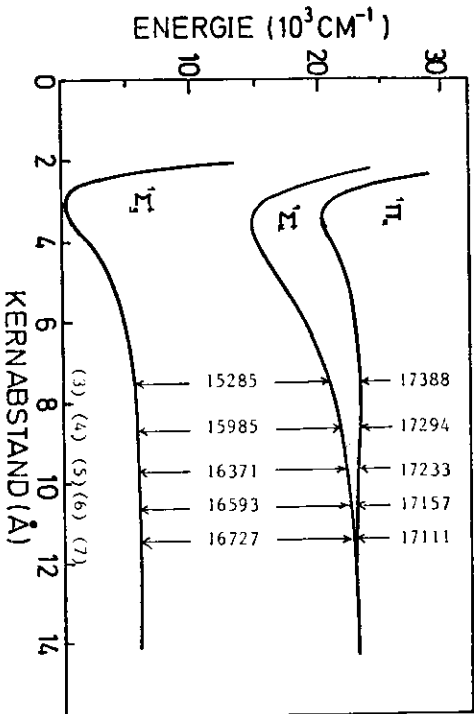


Abb. 24: Morse-Potentialkurven für Na<sub>2</sub> mit Angabe der Lage einiger nächster Nachbarplatztypen

zeigt, daß die roten Linien etwa doppelt so breit sind wie die blauen. Beim Erwärmen nimmt die Linienbreite zu. Höhere Temperaturen und die damit verbundene Ausdehnung des Gitters verändern die Bewegung der Gitteratome und könnten den beobachteten Zuwachs der Linienbreite verursachen.

Die Ähnlichkeit der Aufspaltung in beiden Triplets deutet darauf hin, daß es sich in beiden Fällen um die gleiche Ursache handeln könnte, die die Aufspaltung hervorruft. Bei Temperaturerhöhungen von über 20 K beginnt eine Verschiebung der Linien des blauen Triplets in Richtung niedrigerer Energie. Die kurzwellige Komponente wird davon nicht betroffen, was aber nur auf einem Zufall zu beruhen scheint, denn das Verhältnis der Energieabstände der beiden Seitenlinien von der mittleren Linie des Triplets ändert sich nicht ( 4 : 3 ). Diesem Sachverhalt entspricht ein Wandern des Schwerpunkts des Triplets nach längeren Wellenlängen; er kann als ein weiterer Anhaltspunkt für die Annahme gewertet werden, daß die drei Linien durch Aufhebung der Entartung aus ursprünglich einer Linie entstanden sind.

Bei allen Überlegungen sollte man jedoch bedenken, daß die beobachteten Strukturen diskret sind. Dieser Umstand erfordert eine Regelmäßigkeit der Störung bei der Mehrzahl aller Einfangplätze, denn zufällige Störungen würden eher ein breites Band hervorrufen. Gründe für diese Regelmäßigkeit der Störung können nicht angegeben werden, wenn man als deren Ursache Fehlstellen in der Umgebung des Gastatoms annimmt.

Die zu Beginn dieses Kapitels vorgestellten Modelle sollen auf die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse angewendet werden.

### 5.2.1. Wechselwirkung nichtnächster Alkali-Nachbarn

Zunächst wäre zu bemerken, daß aufgrund einfacher statistischer Überlegungen bei einem M/R = 1000:1 die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich zwei Alkaliatome auf nächsten Nachbarplätzen befinden, 12:1000 beträgt; sie nimmt den Wert 6:1000 an, wenn es um die Frage geht, ob auf der übernächsten Nachbarposition ein Alkali- oder ein Edelgasatom sitzt. Allgemein läßt sich der entsprechende Alkaliatom-Anteil an nichtnächsten Nachbarn mit Hilfe der Beziehung

$$P_R : P_M = \frac{n}{M/R} \quad (29)$$

angeben, wobei n die Anzahl der Nachbarn eines vorgegebenen Typs und M/R das Matrix-zu Radikal-Verhältnis ist. Man sollte daher annehmen, daß die Gast-Gast-Wechselwirkung bei kleinem M/R zumindest eine der Ursachen für das beobachtete Linienmultiplett darstellt.

Brewer und King<sup>32</sup> untersuchten die Absorption von Cu, Ag und Au in Edelgasmatrizen. Sie präparierten Schichten, die einmal nur eine Sorte von Gastatomen, das andere Mal zwei Sorten ( z. B. Ag und Au ) im Verhältnis 1:2 bis 2:1 enthielten. Sollte die Wechselwirkung nichtnächster Gastatome eine Rolle spielen, müssen sich die Details der Spektren von Matrizen mit nur einer Sorte von Gastatomen von denen mit zweien unterscheiden. Aus dem Fehlen irgendeiner Veränderung zogen Brewer und King den Schluß, daß andere Ursachen für das Auftreten der Multiplettstruktur in Matrixspektren verantwortlich seien. Die Alkaliatome besitzen wie Cu, Ag und Au einen  $^2S_{1/2}$ -Grundzustand, und ihre Grundanregung besteht aus einem ns  $\rightarrow$  np-Übergang. Die von Brewer und King getroffene Aussage sollte daher auch auf Alkali-Edelgasmatrizen übertragbar sein.

Die Überlegung, Gast-Gast-Wechselwirkung bei der Interpretation der Spektren einzubeziehen, wurde von Andrews und Pimentel<sup>6</sup> beim Arbeiten mit Lithium-Edelgasmatrizen angestellt. Es hat sich aber in ihrer Arbeit gezeigt, daß sich das Verhalten von Lithium in Edelgasmatrizen von dem der übrigen Alkalimetalle unterscheidet. Der Grund liegt in der relativ geringen Größe des Li-Atoms, die es leicht im Matrixkristall diffundieren läßt. So ist es zu erklären, daß Li in Ar und Kr zu 98 %, in Xe zu 86 % als dimeres Li<sub>2</sub> vorliegt, obwohl die Dampfphase bei der Temperatur, die zum Verdampfen der Substanz verwendet wurde, weniger als 0,1 % Li<sub>2</sub> enthält. Das Li-Edelgasspektrum weist weniger Linien auf als z. B. das von K oder Na und zeigt ein anderes Verhalten bei Erwärmen der Schichten<sup>6</sup>. Es scheint fraglich, ob ein für Li angemessenes Modell auf die übrigen Alkaliatome übertragen werden darf.

Die Verwendung von Alkalimolekül-Potentialkurven in der von Blount verwendeten Form ( Abb. 24 ) läßt außer Acht, daß sich zwischen dem Alkali-Paar, das miteinander wechselwirkt, Matrixatome befinden. Diese müssen aufgrund der Wirts-Gast-Wechselwirkung den Potentialverlauf ändern, so daß sich andere Vorhersagen über zu beobachtende Linien ergeben.



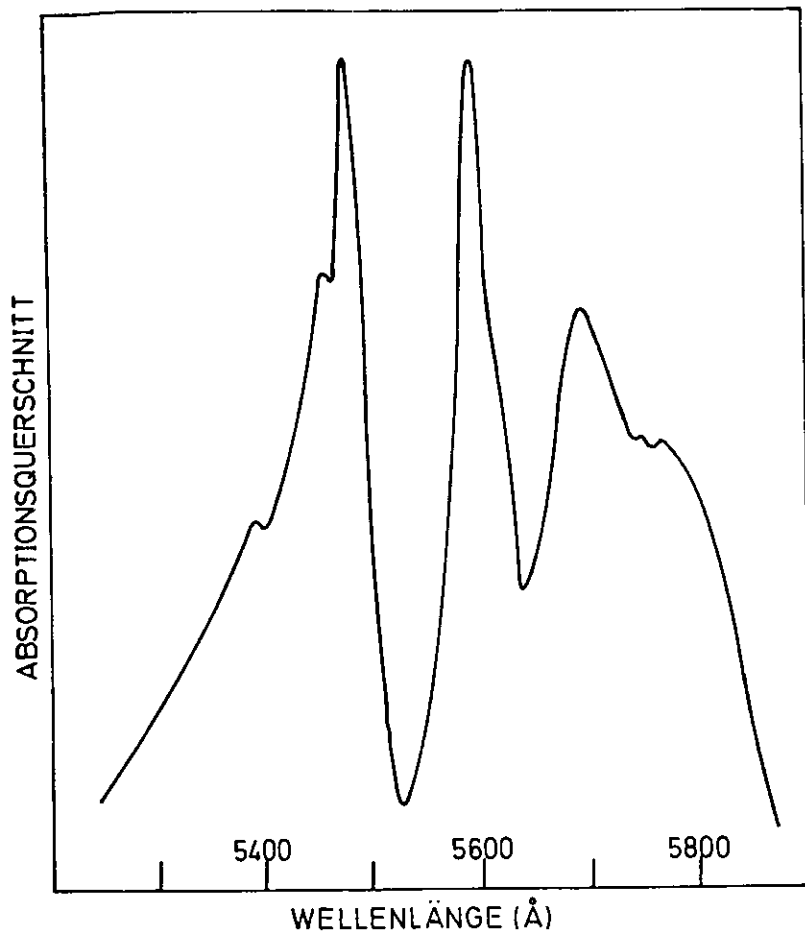


Abb. 25: Absorptionsspektrum von Natrium in festem Xenon bei 4,5 K (Blount<sup>9</sup>)

Tabelle 3: Analyse des Spektrums von Na in festem Xe (Blount<sup>9</sup>)

Wellenlänge (Å)	Frequenz (cm <sup>-1</sup> )	Nachbar-Platztyp	Matrixverschiebung (cm <sup>-1</sup> )	Verschiebung Na <sub>2</sub> (cm <sup>-1</sup> )	
				$\frac{1}{2}u - \frac{1}{2}g$	$\frac{1}{2}u - \frac{1}{2}g$
5775 ± 10	17310 ± 30	4	-915	-981	
5700 ± 5	17540 ± 15	5	-685	-595	
5605 ± 5	17835 ± 15	7	-390	-239	
5485 ± 3	18225 ± 10	0			
5470 ± 5	18275 ± 15	5	50		267
5400 ± 5	18510 ± 15	3	285		422

Die Strukturen in den Blount'schen Spektren liegen im Bereich des bei Meyer<sup>5</sup> und auch hier gefundenen blauen Triplets. Sie weisen insgesamt 6 bis 7 Linien auf (s. Abb. 25 und Tab. 3). Ein rotes Triplet ist dagegen bei Blount nicht vertreten. Die Verschiedenheit der Spektren und die zuvor aufgezählten Einwände lassen eine Übernahme der Blount'schen Interpretation als nicht geraten erscheinen.

### 5.2.2. Verschiedene Typen von Einfangplätzen

Mit dem Modell, das verschiedene Typen von Einfangplätzen berücksichtigt, versuchte Duley<sup>10</sup>, die experimentellen Ergebnisse von Meyer<sup>5</sup> zu erklären (Tab. 4). Es besteht eine ungefähre Übereinstimmung zwischen den Messungen Meyers (Abb. 26 und Tab. 5) und den hier gewonnenen. Zwar gibt Meyer keine Linie bei 6100 Å an, jedoch ist in seinem Spektrum eine Linie oberhalb von 6000 Å zu erkennen (vergl. Abb. 17 b und c mit Abb. 26). Daher bietet sich eine Anwendung des Duley'schen Modells zunächst an.

Eine genaue Betrachtung ergibt jedoch, daß dieses Modell nicht in der Lage ist, die Zuordnung des blauen und roten Triplets zu absorbierenden Na-Atomen auf Gitterplätzen bzw. Zwischengitterplätzen richtig wiederzugeben:

Aufgrund der Ausdrücke für die Energieverschiebungen für Na-Atome auf Gitterplätzen ohne und mit einer benachbarten Fehlstelle

$$\Delta E (\text{sub}) (R) = 4\Delta E_{\sigma} (R) + 8\Delta E_{\pi} (R) \quad (17)$$

$$\Delta E_1 (\text{sub+lvac}) (R) = 3\Delta E_{\sigma} (R) + 8\Delta E_{\pi} (R) \quad (26)$$

$$\Delta E_{2,3} (\text{sub+lvac}) (R) = 4\Delta E_{\sigma} (R) + 7\Delta E_{\pi} (R)$$

d.h.

$$\Delta E_1 (\text{sub+lvac}) (R) = \Delta E (\text{sub}) (R) - \Delta E_{\sigma} (R) \quad (30)$$

$$\Delta E_{2,3} (\text{sub+lvac}) (R) = \Delta E (\text{sub}) (R) - \Delta E_{\pi} (R)$$

gilt, weil Duley für  $\Delta E_{\sigma}$  einen positiven, für  $\Delta E_{\pi}$  einen negativen Wert errechnet:

$$\Delta E_1 (\text{sub+lvac}) (R) < \Delta E (\text{sub}) (R) < \Delta E_{2,3} (\text{sub+lvac}) (R) \quad (31)$$

so daß sich die gesamte Aufspaltung zu

$$\epsilon = \Delta E_{\sigma} (R) - \Delta E_{\pi} (R) \quad (27) \text{ ergibt.}$$

In den Spektren besitzen die kürzer- und die längerwellige Linie des blauen Triplets etwa gleichen energetischen Abstand von der mittleren Linie, die mit der Energieverschiebung  $\Delta E_{\text{sub}}$  in Zusammenhang gebracht werden muß. Daraus folgt zwangsläufig

$$\Delta E_{\sigma} = -\Delta E_{\pi} \quad (32)$$

Da aber bei allen Formeln für die sechs Energieverschiebungen die Anzahl der  $\Delta E_{\pi}$ -Terme überwiegt, dürfte es nur rotverschobene Linien geben, was aber dem Experiment widerspricht.

Nach Duley's Ergebnissen produziert ein Gittereinfangplatz mit benachbarter Fehlstelle aufgrund der teilweisen Aufhebung der Entartung zwei Linien, von denen eine innerhalb des blauen, die andere innerhalb des roten Triplets liegt (s. Tab. 4). Bei Erwärmen der Schicht verschwinden aber alle Komponenten des roten Triplets. Es ist schwerlich einzusehen, weshalb plötzlich die eine von zwei Linien, die nur gemeinsam auftreten dürfen, allein existieren kann.

Als Ursache des roten Triplets können Na-Atome auf Zwischengitterplätzen, die durch oktaedrische Lücken des fcc-Kristalls gebildet werden, nicht in Frage kommen. Vergleicht man den Radius eines Gitterplatzes (2,23 Å) und einer oktaedrischen Lücke (1,53 Å) mit dem "Radius" des Na-Atoms im Grundzustand (2,22 Å)<sup>33</sup> und dem des Na<sup>+</sup>-Ions (0,8 - 0,95 Å)<sup>34</sup>, so muß der Einbau eines Na-Atoms in eine solche Lücke zu einer erheblichen Aufweitung der Umgebung führen. Der Gleichgewichtsabstand ist bei einer solchen Umgebung kleiner als bei einem Na-Atom, das sich auf einem Gitterplatz befindet. (Duley verwendet bei seinen Berechnungen jedoch den gleichen Wert für  $Q_0$ , zu erkennen daran, daß  $\Delta E_{\text{sub}} = 2\Delta E_{\text{int}}$  ist.) Dann übertrifft der Wert des abstoßenden Teils im Lennard-Jones-Potential den des anziehenden. Da davon der angeregte Zustand stärker betroffen ist als der Grundzustand, muß daraus eine stärkere Blauverschiebung resultieren, als im Fall von Na-Atomen auf Gitterplätzen berechnet wurde. Damit läßt sich die geringfügige Verschiebung des Schwerpunkts des roten Triplets auf keinen Fall erklären.

Um eine Übereinstimmung zwischen seinen Vorhersagen und den Daten von Meyer erzielen zu können, mußte Duley eine weitere Annahme machen: Zur Berechnung der Kraftkonstanten  $C_{12}$ , die die Abstoßung im Lennard-Jones-Potential be-

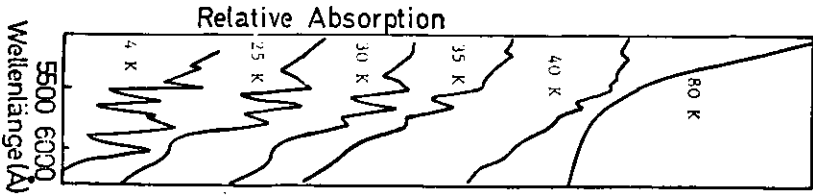


Abb. 26: Aufnahmefolge eines Na-Xe-Films mit 4 mMol/cm<sup>2</sup> Xe und 0,5 % Na (Meyer<sup>5</sup>)

Tabelle 5: Analyse der Na-Xe-Spektren von Meyer<sup>5</sup>

Wellenlänge λ (Å)	Energie E des Übergangs (cm <sup>-1</sup> )	Matrixverschlebung ΔE (cm <sup>-1</sup> )	Aufspaltung (cm <sup>-1</sup> )	Linienbreite (cm <sup>-1</sup> )
teilweise überlappes rotes Triplet und roter Teil des blauen Triplets	5980	16719	-250	
	5830	17149	+180	≈ 300
	5750	17388	+420	
blaus Triplett	5700	17540	+570	
	5600	17854	+890	≈ 300
	5485	18228	+1270	-100

Tabelle 4: Vorhergesagte Energieverschiebungen für Na in festem Xe (Duley<sup>10</sup>)

$\Delta E_{\text{sub}}$	+900 cm <sup>-1</sup>
$\Delta E_{\text{sub+lvac}}$	+1270 cm <sup>-1</sup>
$\Delta E_{\text{int}}$	-100 cm <sup>-1</sup>
$\Delta E_{\text{int+lvac}}$	+450 cm <sup>-1</sup>
$Q_0$	+800 cm <sup>-1</sup>
$Q_{\text{sub}}$	-550 cm <sup>-1</sup>
	4,46 Å
	390 cm <sup>-1</sup>

schreibt:

$$C_{12}(1, m_1) = \sigma^6 \cdot C_6(1, m_1) \quad (33)$$

benötigt man die Wechselwirkungsreichweiten  $\sigma_{Na}$  des Na-Atoms im Grund- und angeregten Zustand. Aus ihnen erhält man mit einem von McCarty und Robinson<sup>2</sup> vorgeschlagenen Kombinationsgesetz

$$\sigma = \sqrt{\sigma_{Na} \cdot \sigma_M} \quad (34)$$

eine mittlere Wechselwirkungsreichweite  $\sigma$  für die Alkali-Edelgas-Wechselwirkung ( $\sigma_M$  = Wechselwirkungsreichweite des Matrixatoms). Duley verwendet für  $\sigma_{Na}$  den zweifachen Betrag des Erwartungswertes für den Radius des Na-Leuchtelektrons

$$\sigma_{Na} = 2\bar{r}_{Na} \quad (35)$$

Er beträgt  $4,4 \text{ \AA}$  für einen Na-3s-Zustand<sup>33</sup> und etwa  $6,4 \text{ \AA}$  für einen Na-3p-Zustand (rekursiv aus den Ergebnissen Duleys berechnet). Benutzt man dieses  $\sigma_{Na}(3p)$  auch zur Berechnung der  $\Delta E_\pi$ -Wechselwirkungsdifferenz, so erhält man einen viel zu großen Beitrag des abstoßenden Terms. Bis zu einem Gleichgewichtsabstand  $Q_0 < 5,4 \text{ \AA}$  gibt es dann überhaupt nur blauverschobene Linien. Deshalb wählte Duley willkürlich stattdessen den Wert von  $\sigma_{Na+}$ , der zwischen  $1,5$  und  $2 \text{ \AA}$  liegt<sup>34</sup>. Da  $\sigma_{Na}$  in den abstoßenden  $C_{12}$ -Term mit der dritten Potenz eingeht, kann man damit die Resultate drastisch ändern. Es ist nicht einsichtig, wie zwei derart stark unterschiedliche Werte von  $\sigma_{Na}(3p)$  für die  $\sigma$ - und die  $\pi$ -Komponente des 3p-Zustands gerechtfertigt werden können.

Für fragwürdig kann man die Beschreibung der Situation halten, daß in der Nachbarschaft des eingefangenen Na-Atoms ein Matrixatom fehlt. Wird ein Na-Atom in eine Lücke eingebaut, die von zwei fehlenden Matrixatomen hinterlassen wird, sollte man annehmen, daß sich die Umgebung nicht starr verhält, sondern daß das Gitter relaxiert: Die Gitteratome, die an dieser Lücke angrenzen, sollten sich neu anordnen, indem einige von ihnen näher an das Gastatom heranrücken, andere von ihm fortrücken. Auch ist es denkbar, daß sich das Gastatom in der Mitte dieser Lücke ansiedelt. Damit ist ebenfalls eine Erniedrigung der Umgebungssymmetrie verbunden, die in der Lage wäre, die Richtungsentartung des angeregten Na-3p-Zustands teilweise oder vollständig aufzuheben.

Berücksichtigt man alle diese Umstände, unter denen die Energieverschiebungen von Duley errechnet worden sind, so muß man feststellen, daß von einer "guten Übereinstimmung" zwischen vorhergesagten und gemessenen Werten nicht die Rede sein kann. Nach Erfahrungen, die bei Berechnungen auf der Basis dieses Modells gewonnen wurden, scheint es vielmehr, daß Duley's Ansatz wegen der Verknüpfung von Linienverschiebung und -aufspaltung eine erfolgreiche Interpretation der Ergebnisse von vornherein ausschließt.

### 5.2.3. Anisotrop verzerrte Umgebung

Das von Brith und Schnepf<sup>3</sup> untersuchte Modell einer anisotrop verzerrten Umgebung des eingefangenen Alkaliatoms kann durch die oben angedeutete Beschreibung der Lage des Gastatoms im Zentrum einer Doppelfehlstelle verwirklicht werden. Eine solche Fehlstelle besitzt 18 Nachbaratome, die von jeweils einem der beiden fehlenden Gitteratome durch nächsten Nachbarabstand getrennt sind. Baut man nun ein Fremdatom in die Mitte dieser Lücke ein, so ergeben sich bei einer nicht relaxierten Umgebung Abstände zu diesen Nachbarn, die in Tabelle 6 dargestellt sind:

Tabelle 6: Abstände der nächsten Nachbarn eines Na-Atoms, das in der Mitte einer doppelten Fehlstelle im kubisch-flächenzentrierten Xe-Kristall eingebaut ist ( nicht relaxierte Umgebung )

Nachbarn- typ	Anzahl der Nachbaratome	Abstand vom Gastatom	
1	4	0,61 a	3,74 Å
2	4	0,77 a	4,84 Å
3	8	0,94 a	5,76 Å
4	2	1,06 a	6,50 Å

Bei einer Relaxation des Gitters ist zu erwarten, daß sich der Abstand zu den Nachbarn des Typs 1 vergrößert, während es sich zu den anderen verkleinern sollte. Dabei ist zu beachten, daß die van-der-Waals-Wechselwirkungskonstanten  $C_6$  und  $C_{12}$  für Na-Xe- und Xe-Xe-Wechselwirkung in der gleichen Größenordnung liegen, so daß einer zu starken Relaxation vergleichbare rücktreibende Kräfte entgegenwirken.

Das Interessante an einer solchen Umgebung ist jedoch, daß die Nachbaratome vom Typ 1, 2 und 4 jeweils in Ebenen liegen, die aufeinander senkrecht stehen, so daß sich drei voneinander unabhängige Achsen angeben lassen. Die restlichen Nachbarn vom Typ 3 bilden dagegen eine kubische Umgebung. Wenn diese Beschreibung treffend ist, könnte mit ihr die Ursache für eine vollständige Aufhebung der Richtungsentartung des angeregten Na-p-Zustands zu finden sein.

Man trifft jedoch, will man dieses Modell durch Rechnungen bestätigen, auf die gleichen Probleme wie im vorangehenden Abschnitt: Es fehlen die Werte für die Kraftkonstante  $C_{12}$  in der van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen Na- und Xe-Atomen. Bei der Berechnung der  $C_{12}$  unter Verwendung von Wechselwirkungsreichweiten für Na handelt es sich um eine recht zweifelhafte Angelegenheit, da das Na-Atom keinen "Rand" besitzt, wie er für die Edelgasatome durch die van-der-Waals-Wechselwirkung definiert werden kann. Während Duley den doppelten Betrag des gemittelten Radius des 3s-Orbitals als Wechselwirkungsreichweite benutzte, wählte Smith<sup>35</sup>, um die Relaxation von nächsten Nachbarn eines Alkaliatoms in Edelgasmatrizen zu berechnen, den Abstand nächster Nachbaratome in festem Na. Er beträgt nur  $3,7 \text{ \AA}$ <sup>36</sup> gegenüber  $4,4 \text{ \AA}$ .

Leider liegen in der theoretischen Arbeit von Brith und Schnepf nur Ergebnisse für das System Mg-Ar vor. Eine Berechnung der Beiträge von kovalenten und dispersiven Wechselwirkungen zur Energieaufspaltung in der von ihnen beschriebenen Weise würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Auf eine quantitative Behandlung einer anisotrop verzerrten Umgebung eines Na-Gastatoms muß aus diesen Gründen verzichtet werden.

#### 5.2.4. Jahn-Teller-Effekt

Seit McCarty und Robinson<sup>2</sup> den Jahn-Teller-Effekt ( JTE ) als mögliche Erklärung für die Linienaufspaltung in Na-Ar-Matrizen vorgeschlagen haben, ohne jedoch näher auf diese Idee einzugehen, ist in keiner der folgenden Arbeiten über Alkali-Edelgasmatrizen ein ernsthafter Versuch unternommen worden, die Ergebnisse auf der Grundlage des JTE zu diskutieren. Lediglich in zwei Arbeiten findet man Einwände gegen den JTE, die nicht stichhaltig<sup>37</sup> bzw. unklar<sup>38</sup> sind.

Die Absorptionsspektren der F-Zentren von Alkalihalogeniden, insbesondere von

Cs-Halogeniden, bieten sich zu einem Vergleich an. Ein solches Farbzentrum besteht aus einer Anionenlücke, in der ein Elektron eingefangen wurde. Es besitzt einen Grundzustand, der annähernd durch s-ähnliche Linearkombinationen (  $A_1$ -Symmetrie ) atomarer Orbitale am Orte der sechs nächsten Nachbarn der Fehlstelle beschrieben wird. Das sogenannte F-Band rührt von Übergängen zu p-ähnlichen angeregten Zuständen ( T-Symmetrie ) her<sup>30</sup>.

Abb. 27 zeigt das Absorptionsband des F-Zentrums in CsF<sup>39</sup>. In CsF, das ein normales fcc-Gitter bildet, zeigt das F-Band drei Komponenten, die besser aufgelöst sind als in den anderen Cs-Halogeniden. Die Struktur wurde von Moran<sup>40</sup> in einer Weise gedeutet, die zu Beginn dieses Kapitels kurz dargestellt wurde: Spin-Bahn-Wechselwirkung spaltet den angeregten Zustand in zwei Niveaus  $\Gamma_6$  und  $\Gamma_8$  ( entsprechend  $^2P_{1/2}$  und  $^2P_{3/2}$  ) auf; Jahn-Teller-Kopplung mit der  $\epsilon_g$ -Schwingungsmode des Kristalls ergibt eine zusätzliche Aufspaltung des zweifach entarteten  $\Gamma_8$ -Niveaus und führt zu den beiden langwelligeren Maxima des F-Bands.

Eine der Voraussetzungen für das Eintreten des JTE bei entarteten T-Zuständen ist, daß die Spin-Bahn-Wechselwirkung die Jahn-Teller-Energie merklich übertrifft. Vergleicht man die aus dem CsF-Spektrum ( Abb. 27 ) mit Hilfe von Formel (23) berechneten Werte (  $\lambda = -62 \text{ meV}$ ,  $A_p = 48 \text{ meV}$  ) mit den Spin-Bahn-Parametern der Alkaliatome ( ermittelt aus der Aufspaltung des  $ns^2S_{1/2} \rightarrow np^2P_{1/2,3/2}$ -Übergangs im freien Atom, s. Tab. 7 ), so scheint es zunächst, als wäre bei Alkali-Edelgasmatrizen ( zumindest bei den leichteren Alkalien Li, Na und K ) die Voraussetzung für ein Eintreten des JTE nicht gegeben.

Tabelle 7: Spin-Bahn-Parameter  $\lambda$  für die Alkali-Atome, ermittelt aus der Aufspaltung des  $ns^2S_{1/2} \rightarrow np^2P_{1/2,3/2}$ -Übergangs (Ref. 26,41,42)

	Li	Na	K	Rb	Cs
$\lambda$ (meV)	+0,03	+1,4	+4,8	+19,6	+45,8

Studiert man jedoch die Ursachen der Spin-Bahn-Kopplung von Alkalihalogenid-F-Zentren, so findet man wieder überraschende Parallelen. Smith<sup>43</sup> zeigt in überzeugender Weise, daß dem F-Zentrum Spin-Bahn-Kopplung von seinen Nachbarn "übertragen" wird. Orthogonalisierung der p-Wellenfunktion bezüglich der äußeren Zustände der Nachbarionen führt zu drastischen Veränderungen

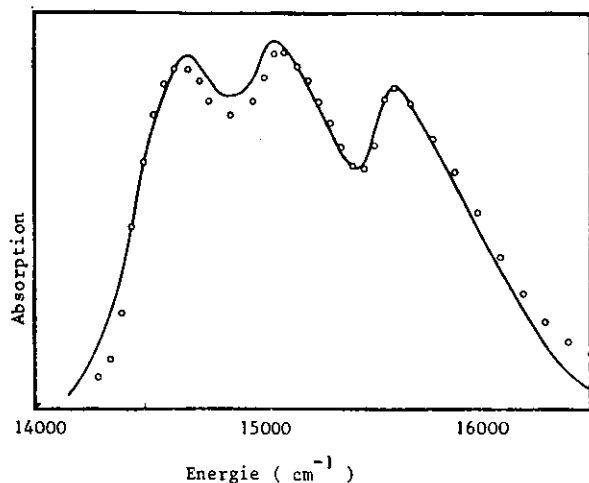


Abb. 27: Das Hauptabsorptionsband von F-Zentren in CsF.  $\circ$ : Meßpunkte ( Hughes und Rabin<sup>39</sup> ); —: Berechnungen von Moran<sup>40</sup>.

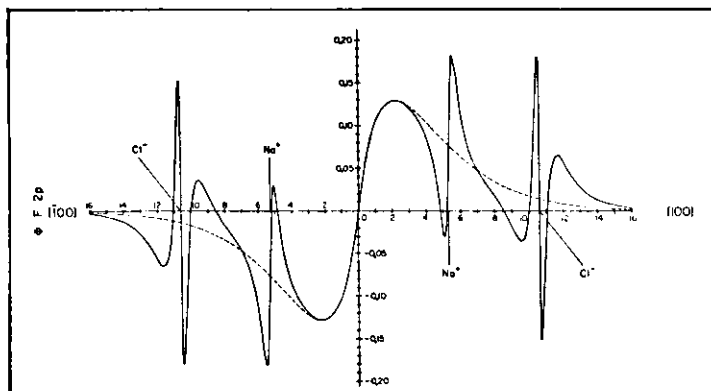


Abb. 28: Schnitt entlang der 100-Richtung der 2p-Wellenfunktion eines F-Zentrums, die bezüglich der äußeren Zustände der Nachbarionen orthogonalisiert wurde. Die gestrichelte Kurve ist eine Gourary und Adrian Punkt-Ionen-Wellenfunktion ( Typ II ), die als Startfunktion benutzt wird. Orthogonalisierung bezüglich der äußeren Zustände des Na<sup>+</sup>-Ions und der 3p-Zustände des Cl<sup>-</sup>-Ions ergibt die durchgezogene Kurve. ( Ref. <sup>43</sup> )

des radialen Verlaufs der p-Wellenfunktion in der Nähe der Nachbarionen ( s. Abb. 28 ). Die Forderung nach Orthogonalität bedeutet dabei nichts anderes als eine Erfüllung des Pauli-Prinzips, so daß das Elektron des F-Zentrums nicht einen bereits besetzten Zustand eines Elektrons der Nachbarionen einnehmen kann. "Übertragung" von Spin-Bahn-Kopplung auf das F-Zentrum rührt fast ausschließlich von Termen her, die bei der Orthogonalisierung eingeführt werden. Beiträge dazu kommen sowohl von den nächstbenachbarten Alkali-Kationen wie auch von den übernächsten Nachbarn, den Halogen-Anionen, die z. B. im Fall von NaCl den Hauptteil der Spin-Bahn-Kopplung liefern.

Das bedeutet, auf Alkali-Edelgasmatrixen übertragen, daß nicht allein der Spin-Bahn-Parameter des freien Atoms maßgebend ist. Eine Übernahme des für F-Zentren gewonnenen Resultats scheint gerechtfertigt: Sowohl Edelgasatome als auch Alkali- und Halogenionen besitzen als äußere Schale eine abgeschlossene p-Schale ( mit Ausnahme von Li<sup>+</sup> ) und Spin-Bahn-Aufspaltungen, die für im Periodensystem aufeinanderfolgende Elemente ( z. B. I<sup>-</sup>, Xe und Cs<sup>+</sup> ) sehr ähnlich sind ( s. Tab. 8 ). Wichtig ist, daß der Effekt der "Übertragung" von Spin-Bahn-Kopplung fast ausschließlich durch die Orthogonalisierung der p-Wellenfunktion zustande kommt und unabhängig vom Bindungstyp des jeweiligen Kristalls ist.

Tabelle 8: Spin-Bahn-Parameter  $\lambda$  der p-Zustände von Alkaliionen und Edelgasatomen ( Ref. 26,41,42 )

	Na <sup>+</sup> (2p)	Ar (3p)	K <sup>+</sup> (3p)	Kr (4p)	Rb <sup>+</sup> (4p)	Xe (5p)	Cs <sup>+</sup> (5p)
$\lambda$ (meV)	-169	-177	-269	-666	-915	-1306	-1721

Ein Vergleich der aus F-Absorptionsbändern von Alkalihalogeniden ermittelten Spin-Bahn-Parameter ( s. Tab. 11 ) mit denen, die mit Hilfe von Formel (23) aus den Messungen anderer Autoren ( Tab. 9 ) für Alkali-Edelgasmatrixen errechnet wurden ( Tab. 10 ), zeigt, daß sie in der gleichen Größenordnung ( einige zig meV ) liegen. Ein Trend, wie er in Tabelle 11 mit wachsender Ordnungszahl der Ionen zu beobachten ist, läßt sich bei Alkali-Edelgasmatrixen nicht eindeutig feststellen. Dabei ist jedoch zu bedenken, daß zumindest die schweren Alkalis Rb und Cs einen ( positiven ) Spin-Bahn-Parameter besitzen ( vergl. Tab. 7 ), der in der Größenordnung der ermittelten

**Tabelle 9:** Ergebnisse optischer Messungen an Alkaliatomen in Edelgasmatrizen. Zum Vergleich sind die Übergangswellenlängen für freie Alkaliatome mit aufgeführt ( Ref. 26, 41, 42 ).

	Übergang des freien Atoms (Å)	Argon		Krypton		Xenon		Ref.
		rotes Triplet	blaues Triplet	rotes Triplet	blaues Triplet	rotes Triplet	blaues Triplet	
Li	6708,42	6780		6840		6975		6
	6708,27	6700		6750		6810		
		6540		6610		6690		
Na	5895,92	5965	5530	6035	5745	5980	5700	5
	5889,95	5835	5440	5915	5680	5830	5600	
		5710	5350		5590	5750	5485	
K	7698,98	7780	6940	7755	7305	8095	7555	5
	7664,91	7620	6880	7710	7200	7980	7505	
		7450		7690	7075	7800	7440	
Rb	7947,60	7981	7130					7
	7800,23	7748	6961					
		7539	6788					
Cs	8943,50	8893		9061		9253		4
	8521,10	8466		8671		8897		
		8240		8378		8589		

**Tab. 10:** Spin-Bahn-Parameter  $\lambda$  für Alkaliatome in Edelgasmatrizen, berechnet aus den Linienangaben in Tabelle 9 mit Hilfe von Formel (23)

	Ar		Kr		Xe	
	r.Tr. (meV)	b.Tr. (meV)	r.Tr. (meV)	b.Tr. (meV)	r.Tr. (meV)	b.Tr. (meV)
Li			-34		-38	
Na	-46 -41 <sup>+</sup>	-38		-32	-38	-44
K	-36 -43 <sup>+</sup>		-6 -36 <sup>+</sup>	-28	-31 <sup>+</sup> -33 <sup>+</sup>	-13
Rb	-45					
Cs	-50		-54		-51	

(+: Ref.4)

**Tab. 11:** Gemessene Spin-Bahn-Parameter  $\lambda$  der F-Absorptionsbänder von Alkalihalogeniden (Ref. 43).

Probe	Meßmeth. (1) $\lambda$ (meV)	Meßmeth. (2) $\lambda$ (meV)
NaCl	- 5,1	- 3,4
NaBr	-18,8	
KCl	- 6,7	- 7,6
KBr	-19,9	-12,8
KJ	-38,0	-20,0
RbCl	-16,0	
RbBr	-18,0	-21,6
CsCl	-36,7 -71,3	
CsBr	-52,0	-28,0

Meth. (1): zirkularer Dichroismus  
Meth. (2): Faraday-Rotation

Parameter liegt; diese sind jedoch negativ, was sich auch mit der Theorie in Übereinstimmung bringen läßt<sup>43</sup>. Es kann schlecht abgeschätzt werden, in welcher Weise eine Kompensation von eigener und "übertragener" Spin-Bahn-Kopplung erfolgt.

Eine weitere Parallele ergibt sich aus der Beobachtung, daß nur die F-Bänder von Cs-Halogeniden eine Tripletstruktur besitzen, während die F-Bänder der Alkalihalogenide mit einem leichteren Alkalipartner gaußförmig sind.<sup>30</sup> In Alkali-Edelgasmatrizen nimmt die Auflösung der Triplet-Aufspaltung mit abnehmender Ordnungszahl des Edelgaspartners ebenfalls ab<sup>5</sup>.

Die eben ausgeführten Überlegungen zeigen, daß es durchaus wichtige Gründe gibt, die die Annahme bestärken, daß der JTE die Tripletstruktur in den Absorptionsspektren von Alkaliatomen in Edelgasmatrizen verursacht. Auf jeden Fall muß man feststellen, daß in allen bisherigen Arbeiten auf diesem Gebiet der Einfluß der Spin-Bahn-Wechselwirkung falsch eingeschätzt bzw. aufgrund der Meinung, daß sie bei Na und K relativ klein sei, vernachlässigt worden ist.

#### 5.2.5. Ergebnisse von ESR-Messungen anderer Autoren

In einem neueren Artikel berichtet Lüscher<sup>13</sup> über Experimente mit K-Ar-Matrizen, die aus einem gezogenen Ar-Kristall durch Neutronenbestrahlung erzeugt wurden. Nach Aufwärm-Studien<sup>11</sup> und aufgrund von ESR-Messungen<sup>12</sup> wurde ein Modell entwickelt, das das Auftreten mehrerer Einfangplätze beschreibt. Bei einem Vergleich der Ergebnisse von Lüscher mit denen von Meyer<sup>5</sup> ( s. Tab. 12 ) findet man Übereinstimmung in der energetischen Lage der roten und blauen Strukturen ( bei 7600 und 6900 Å ), die Lüscher den Lagen I und II im Argonkristall zuschreibt. In diesen Lagen sollen die Kaliumatome bis zu Temperaturen von 25 bzw. 35 K verweilen. Bei höheren Temperaturen wird die Lage III bevorzugt, die eine Struktur bei 5700 Å erzeugt. In Abb. 29 findet man eine Darstellung der drei Einfangplatztypen. Da es sich laut Lüscher lediglich um einen vorläufigen Deutungsvorschlag handeln soll und keine weiteren Informationen über dieses Modell veröffentlicht worden sind, ist eine Überprüfung seiner Gültigkeit nicht möglich.

Die Ähnlichkeit der Merkmale aller Alkali-Edelgasspektren ( abgesehen von

Li) sollte eine Übertragung der bei K in Ar gewonnenen Ergebnisse auch auf das System Na in Xe erlauben. Danach würden dem roten und blauen Triplet Einfangplätze vom Typ I und II zuzuordnen sein. Das Verschwinden des roten Triplets bei 30 bis 35 K und die Beschreibung der zum roten Triplet gehörenden "neutralen" Umgebung befinden sich damit im Einklang. Da die Arbeit von Lüscher erst nach Beendigung der hier durchgeführten Messungen entdeckt wurde, läßt sich über einen zur Lage III gehörenden Übergang in Na-Xe-Matrizen nichts aussagen. Bei Aufwärmexperimenten wurde nur der Wellenlängenbereich, in dem die beiden Triplets liegen, spektroskopisch untersucht (d. h. 5400 bis 6400 Å). Na-Atome in der Lage III sollten Strukturen bei etwa 5000 Å erzeugen.

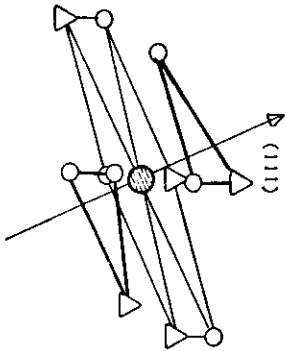
Da die Absorptionsspektren bei Lüscher keine Feinstruktur besitzen, kann diese Arbeit keine weiteren Aufschlüsse über die Natur der Störung, die zu einer Aufspaltung der atomaren Absorptionslinie führt, liefern. Die Absorptionsbänder besitzen jedoch Breiten, die mit denen des gesamten roten oder blauen Triplets durchaus vergleichbar sind. Vermutungen über die Gründe für das Fehlen der Feinstruktur wurden nicht angegeben. Nach den hier gemachten Erfahrungen bezüglich der Konzentrationsabhängigkeit der Spektren sollte die erheblich kleinere Gastatomkonzentration bei den Experimenten von Lüscher und Mitarbeitern (etwa  $2 \cdot 10^{-5}$  %, was einem M/R = 5000000:1 entspricht) als mögliche Ursache ausscheiden.

5.2.6. Abhängigkeit der Spektren von der Wahl der Präparationsparameter

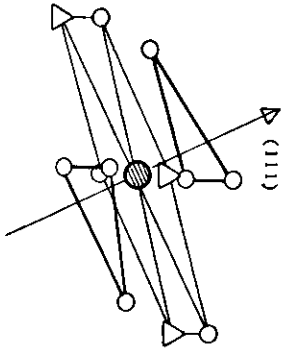
Abschließend soll kurz auf die Abhängigkeit der Spektren von der Wahl der Präparationsparameter eingegangen werden, soweit es die Ergebnisse der hier erfolgten Messungen, die keineswegs einen Anspruch auf Vollständigkeit erheben sollen, zulassen.

Abgesehen von einer geringfügigen Zunahme der Linienschärfe, kann ein merklicher Einfluß der Schichtdicke (s. Abb. 18) nicht festgestellt werden, wenn man die verschiedenen Stadien von 130 bis 510 µm Probendicke vergleicht.

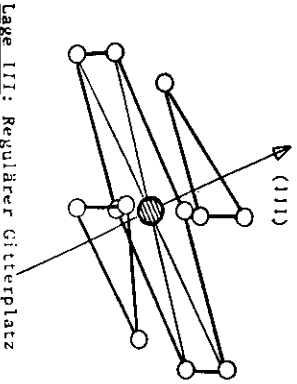
Ebensowenig drastisch wirkt sich die Wahl der Aufdampfgeschwindigkeit aus, wenn man von den verwendeten Werten ausgeht (Abb. 19). Leider mißlang eine Präparation mit einer relativ kleinen Aufdampfrate (d. h. 35 Å/s ge-



Lage I: 5 benachbarte Leerstellen



Lage II: 3 benachbarte Leerstellen



Lage III: Regulärer Gitterplatz

Abb. 29:

Hypothetische Modellvorstellung zur Deutung der Absorptions- und ESR-Messung. Es sind mögliche Plätze der Kaliumatome (⊙) im Argonkristallgitter (○) angegeben. Dargestellt sind die dichtestgepackten Ebenen des kubisch-flächenzentrierten Argongitters; sie liegen senkrecht zur (111)-Richtung. Gitter-leerstellen sind willkürlich verteilt und mit (Δ) bezeichnet.

Tabelle 12: Vergleich der Ergebnisse optischer Messungen an Kaliumatomen in Argonmatrizen von Meyer<sup>5</sup> und Lüscher<sup>13</sup>

Lage	Lüscher		Meyer	
	λ (Å)	λ (Å)		
I	7600	7780	rotes Triplet	
II	6900	7620	zwei blaue Maxima des breiten blauen Triplets	
III	5700	--		

genüber 140 und 550 Å/s ); bei sehr kleinen Raten sollte man erwarten, daß die Tendenz zum Selbst-Tempern der Probe sinkt, da pro Zeiteinheit weniger Kondensationswärme frei wird. Das könnte zu zusätzlichen Details in den Spektren führen.

Dagegen bewirkt der Parameter Na-Konzentration, ausgedrückt durch das M/R-Verhältnis, erhebliche Veränderungen. Bei wachsendem M/R ( d. h. sinkender Na-Konzentration ) gewinnen das rote und blaue Triplet an Höhe, während die des breiten Maximums bei 4900 Å abnimmt ( Abb. 16 ). Dieses Verhalten läßt vermuten, daß die Struktur bei 4900 Å nicht von Na-Atomen auf Gitterplätzen herrührt. In Übereinstimmung mit Meyer<sup>5</sup> soll sie der Absorption von dimeren und polymeren Aggregaten von Na-Atomen ( sogenannten Clustern ) zugeschrieben werden.

Interessant wäre es, den Einfluß der Proben temperatur direkt bei der Präparation zu untersuchen, um Auswirkungen auf das rote Triplet festzustellen. Ebenso ist eine ausführlichere Variation der anderen Parameter, insbesondere des M/R-Verhältnisses, erforderlich, um zu genaueren Aussagen gelangen zu können. Daß dies hier unterblieb, liegt nicht zuletzt an der Kostspieligkeit der Experimente, die durch die Notwendigkeit, flüssiges Helium zur Erzeugung der benötigten tiefen Temperaturen verwenden zu müssen, hervorgerufen wird.

Experimente mit zwei Alkalipartnern in der Art, wie Brewer und King<sup>32</sup> sie mit Cu, Ag und Au in Edelgasmatrizen durchführten, könnten zur Klärung der Frage beitragen, ob die Gast-Gast-Wechselwirkung nächster Nachbarn bei Alkali-Edelgasmatrizen eine Rolle spielt. Weiterhin wären Experimente mit polarisiertem Licht ( s. Ref.<sup>7</sup> ), ESR-Studien ( s. Ref.<sup>7,12,13</sup> ) und eventuell Photoemissionsexperimente wünschenswert, um Aufschluß über die Art der Umgebung des eingefangenen Na-Atoms zu erhalten. Schließlich könnte die Messung der Faraday-Rotation Auskünfte über die Größe und das Vorzeichen des Spin-Bahn-Parameters für den Übergang eines Alkaliatoms, das sich in einer Edelgasmatrix befindet, liefern.

## 6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Absorptionsspektrum von atomarem Natrium, das in eine Xenon-Matrix eingebaut wurde, im Spektralbereich zwischen 2000 und 6400 Å untersucht.

Dazu wurde ein experimenteller Aufbau mit einer Hochvakuumapparatur erstellt und ein neuartiger Ofen zur Verdampfung von Alkalimetallen entwickelt. Dieser Ofen läßt sich einfach handhaben, erlaubt eine Verwendung der Füllung für mehrere Experimente und gewährt eine größtmögliche Reinheit der Füllung.

Die Probenpräparation erfolgte durch Koevaporation von Na und Xe auf einem Saphirfenster, das mit flüssigem Helium auf Temperaturen gekühlt wurde, die unter 10 K lagen. Die Präparationsparameter Schichtdicke, Aufdampfgeschwindigkeit und M/R-Verhältnis wurden variiert, um ihre Auswirkungen auf das Aussehen der Spektren zu untersuchen. Ein neues Meßverfahren zur Bestimmung des wichtigen Parameters M/R-Verhältnis wurde entwickelt. Es erlaubt genauere Aussagen über die Zusammensetzung der Proben als die bisher bekannten Methoden.

Als Lichtquelle dienten eine Halogenlampe und eine Deuteriumlampe. Mit einem hinter der Probe aufgestellten 3/4-Meter-Gitterspektrographen in Czerny-Turner-Montierung wurde das transmittierte Licht spektral zerlegt. Die Auflösung betrug im ungünstigsten Fall 3 Å. Die Registrierung der Spektren erfolgte photoelektrisch.

Die auffälligsten Merkmale des Absorptionsspektrums von Na in festem Xe sind ein sehr breites Band mit Maximum bei etwa 4900 Å, das von einem kleineren Maximum bei etwa 4250 Å begleitet wird, und eine aus zwei Triplets bestehende Struktur im Bereich zwischen 5400 und 6200 Å. Die Intensitätsverteilung auf die beiden breiten Maxima einerseits und die beiden Triplets andererseits erwies sich als sehr konzentrationsabhängig. Durch stufenweises Erwärmen der Probe konnte das langwelligere ( "rote" ) Triplet irreversibel zum Verschwinden gebracht werden.

Die hier gemessenen Spektren befinden sich in ungefähre Übereinstimmung mit den von B. Meyer<sup>5</sup> veröffentlichten. Zusätzlich zu dessen Linien wurde der langwellige Teil des roten Triplets in zwei Linien aufgelöst, so daß



hier mit insgesamt sechs Linien rotes und blaues Triplet vollständig vertreten sind. Dubletts auf der kürzer- wie längerwelligen Seite des blauen Triplets, wie von Blount<sup>9</sup> beobachtet, konnten nicht gefunden werden.

Während die beiden breiten Maxima der Absorption von Na-Aggregaten ( sogenannten Clustern ) zugeschrieben werden, rühren das rote und das blaue Triplet vom  $3s^2S_{1/2} \rightarrow 3p^2P_{1/2,3/2}$ -Übergang des Na-Atoms her. Der Übergang erfährt durch den Einbau des Na-Atoms in die Matrix Verschiebungen gegenüber der energetischen Lage im freien Atom, die von der Umgebung des eingefangenen Atoms abhängen. Zusätzlich spaltet der Übergang in ein Triplet auf.

Von den zur Interpretation der Multiplettstruktur vorgestellten Modellen erwies sich dasjenige, das die sechs beobachteten Linien auf vier verschiedene Einfangplätze zurückführt, als unbrauchbar. Ein Modell, das die Wechselwirkung von Alkaliatomen auf nichtnächsten Gitterplätzen für die Multiplettstruktur verantwortlich macht, wird wegen zahlreicher Einwände für wenig wahrscheinlich gehalten.

Als mögliche Erklärung bietet sich an: Zwei Typen von Einfangplätzen, einer mit einer weiträumigen "neutralen" Umgebung und einer mit einer engeren "abstoßenden" Umgebung, sorgen für das Auftreten zweier Triplets. Für die Tripletstruktur scheint es zwei alternative Möglichkeiten zu geben:

- (1) Eine Änderung der Umgebung des eingefangenen Na-Atoms, die durch eine zusätzliche Fehlstelle im Matrixkristall verursacht wird, führt zu einer vollständigen Aufhebung der Richtungsentartung des angeregten p-Zustands.
- (2) Spin-Bahn-Kopplung, die von den Xe-Nachbarn auf das Na-Atom "übertragen" wird, und zusätzliche Wechselwirkung mit den  $\epsilon_g$ -Schwingungsmoden des Matrixgitters ( Jahn-Teller-Effekt ) ergeben ebenfalls eine vollständige Aufhebung der Richtungsentartung. Diese Möglichkeit wurde in Anlehnung an die Interpretation der F-Bänder von Cs-Halogeniden diskutiert.

Es muß abschließend festgestellt werden, daß bislang kein ausgearbeitetes Modell vorliegt, das das Auftreten und Verhalten der beiden Triplets in Alkali-Edelgasmatrizen richtig zu deuten vermag. Weder die Fragen nach der Natur der Einfangplätze noch die nach den Ursachen, die die Triplettaufspaltung bewirken, lassen sich mit den existierenden Modellen befriedigend beantworten. Zusätzliche experimentelle Daten scheinen zur Klärung nötig zu sein.

#### Literaturliste

- 1 Handbook of Chemistry and Physics, 51<sup>st</sup> Edition, The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio (1970/71)
- 2 M. McCarty, G. W. Robinson, Mol. Phys. 2, 415 (1959)
- 3 M. Brith, O. Schnepp, J. Chem. Phys. 39, 2714 (1963)
- 4 W. Weymann, F. M. Pipkin, Phys. Rev. 137, A 490 (1965)
- 5 B. Meyer, J. Chem. Phys. 43, 2986 (1965)
- 6 L. Andrews, G. C. Pimentel, J. Chem. Phys. 47, 2905 (1967)
- 7 S. L. Kupferman, F. M. Pipkin, Phys. Rev. 166, 207 (1968)
- 8 R. B. Merrithew, G. V. Marusak, C. E. Blount, J. Mol. Spectr. 29, 54 (1969)
- 9 C. E. Blount, Absorption Spectra of Metal Atoms in Inert Solids, Technical Report No. 1, Contract No. ONR N 00014-66-CO 195, Texas Christian University, Fort Worth, Texas (1969)
- 10 W. W. Duley, Can. J. of Phys. 48, 477 (1970)
- 11 H. J. Coufal et al., Phys. Letters 47 A, 327 (1974)
- 12 H. J. Coufal et al., Phys. Letters 48 A, 143 (1974)
- 13 E. Lüscher, in: Physik in unserer Zeit 5, 143 (1975)
- 14 B. Meyer, Low Temperature Spectroscopy, American Elsevier Publishing Co., New York (1971)
- 15 Holleman-Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, de Gruyter & Co., Berlin (1958)
- 16 J. Marcoux, Can. J. of Phys. 48, 244 (1970)
- 17 L. S. Palatnik, in: Grundprobleme der Physik dünner Schichten, S. 92 ff., Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen (1966)
- 18 R. Nossek, in: VDI-Bildungswerk, Handbuch Vakuumaufdampftechnik (1973)
- 19 G. Sprüssel, Diplomarbeit, Interner Bericht Desy F41-76/2, Hamburg (1976)
- 20 M. Alonso, E. J. Finn, Fundamental University Physics III, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts (1973), S. 459
- 21 G. L. Pollack, Rev. Mod. Phys. 36, 748 (1964)

- 22 A. Harmsen, Diplomarbeit, Interner Bericht Desy F41-75/6, Hamburg (1975)
- 23 Spex 1500 SP Operating Manual, Spex Industries, 3880 Park Avenue, Metuchen, New Jersey
- 24 J. M. Eder, E. Valenta, Atlas typischer Spektren
- 25 U. Nielsen, Interner Bericht Desy F41-74/3, Hamburg (1974)
- 26 C. E. Moore, Atomic Energy Levels I, Circ. NBS 467 (1949)
- 27 G. D. Mahan, J. Chem. Phys. 50, 2755 (1969)
- 28 M. Lax, J. Chem. Phys. 20, 1752 (1952)
- 29 Fachlexikon ABC Physik, Verlag Harri Deutsch, Zürich (1974)
- 30 M. D. Sturge, in: Solid State Physics 20, Academic Press, New York (1967), S. 193 ff.
- 31 G. W. King, J. H. van Vleck, Phys. Rev. 55, 1165 (1939)
- 32 L. Brewer, B. King, J. Chem. Phys. 53, 3981 (1970)
- 33 H. W. Wolff, Diplomarbeit, Interner Bericht Desy F41-73/7, Hamburg (1973)
- 34 K. Radler, Dissertation, Hamburg (1974)
- 35 D. Y. Smith, Phys. Rev. 133, A 1087 (1964)
- 36 C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, R. Oldenbourg Verlag, München (1973), S. 61
- 37 O. Schnepp, J. Phys. Chem. Solids 17, 188 (1961)
- 38 J. E. Francis, S. E. Webber, J. Chem. Phys. 56, 5879 (1972)
- 39 F. Hughes, H. Rabin, J. Phys. Chem. Solids 24, 586 (1963)
- 40 P. R. Moran, Phys. Rev. 137, A 1016 (1965)
- 41 C. E. Moore, Atomic Energy Levels II, Circ. NBS 467 (1952)
- 42 C. E. Moore, Atomic Energy Levels III, Circ. NBS 467 (1958)
- 43 D. Y. Smith, Phys. Rev. 137, A 574 (1965)

Die vorliegende Arbeit entstand innerhalb der Abteilung Synchrotronstrahlung des II. Instituts für Experimentalphysik der Universität Hamburg und der Forschungsgruppe F 41 am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY in Hamburg.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. B. Sonntag für die Überlassung des The-mas und die Betreuung der Arbeit. Seine zahlreichen nützlichen Patschläge bei der Entwicklung der Apparatur und der Durchführung der Experimente wie auch seine Anregungen und Kritik bei der Interpretation der Ergebnisse haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Dipl.-Phys. G. Sprüssel möchte ich für seine Diskussionsbeiträge während der Entwicklung der Apparatur und für seine Unterstützung bei der Datenauswertung danken.

Allen Mitgliedern der Gruppe F 41 danke ich für die gute Zusammenarbeit.

Der Werkstatt des II. Instituts für Experimentalphysik unter Leitung von Herrn Weber gebührt Dank für die sorgfältige Arbeit bei Bau und Änderung wichtiger apparativer Details.

Ich versichere, diese Arbeit selbständig und unter ausschließlicher Verwendung der angegebenen Quellen angefertigt zu haben.