

Interner Bericht
DESY F41-78/08
Dezember 1978

DESY-Bibliothek
22. FEB. 1979

ABSORPTION VON RUBIDIUM IN KRYPTON-MATRIX ZWISCHEN 5000 UND 8500 Å

von

Herbert Schröder



Absorption von Rubidium
in Krypton-Matrix
zwischen 5000 und 8500 Å

Experimentelle physikalische Diplomarbeit
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Herbert Schröder

Hamburg 1978

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Experimenteller Aufbau	4
2.1. Ultrahochvakuumsystem	4
2.2. Optischer Aufbau	15
2.3. Elektronik	18
3. Optisches Meßverfahren zur Bestimmung der Fremdatomkonzentration	22
3.1. Interferenzmethode zur Bestimmung des Matrixgasanteils	22
3.2. Absorptionmethode zur Bestimmung des Metallanteils	25
3.3. Berechnung der Fremdatomkonzentration und Fehlerdiskussion	29
4. Ablauf und Ergebnisse des Experiments	32
4.1. Vorbereitung der Apparatur	32
4.2. Probenpräparation und Messung	33
4.3. Absorptionsspektren	39
5. Diskussion der Meßergebnisse	52
5.1. Matrixisolierte Atome	52
5.2. Matrixisolierte Dimere und Clustern	67
6. Zusammenfassung	72
Literaturverzeichnis	74

1. Einleitung

Nachdem frühe Arbeiten über optische Eigenschaften tiefgekühlter Proben sich aus experimentellen Gründen ausschließlich mit der Emission des Lichts befaßt hatten, bereiteten Kautsky (1931), Lewis (1941) und insbesondere Pimentel (1954) durch Auffrieren transparenter Schichten, die teils mit Fremdatomen oder -molekülen dotiert waren, den Boden für die sogenannte Matrixisolationsspektroskopie.¹ Durch Matrixisolationstechnik hergestellte Proben erlauben in der Regel Messungen von Lumineszenz und Absorption und finden heute breite Verwendung in der Spektroskopie. Diese Technik eignet sich zum Studium chemischer Reaktionen, da sie die Isolierung sonst schwer isolierbarer Systeme ermöglicht. In der Grundlagenforschung können die Einflüsse des Matrixkristalls auf die Energiezustände der Gastatome oder -moleküle untersucht werden.

Fast alle Edelgase sind typische Matrixgase. Sie sind chemisch fast völlig inert und in allen Aggregatzuständen in einem Spektralbereich optisch transparent, der vom IR bis ins VUV hinein reicht. Begünstigt durch ihre kugelsymmetrische Verteilung der Elektronenladung im Atom kristallisieren die Edelgase gewöhnlich im kubisch dichtest gepackten (fcc-) Gitter. Die Stabilität des Kristalls ist durch die schwachen Van-der-Waals-Kräfte gewährleistet, die auf der Coulomb-Wechselwirkung induzierter Dipolmomente beruhen.²

Für das Verständnis der in Matrizen auftretenden Effekte erscheint es sinnvoll, Gastsubstanzen mit möglichst einfacher Schalenstruktur zu bevorzugen. So zeigen sich in der stattlichen Anzahl heute vorliegender Arbeiten über Matrixspektroskopie Schwerpunkte bei den Alkalimetallen oder auch den Edelmetallen Cu, Ag und Au, die alle ein ns-Elektron außerhalb gefüllter Schalen besitzen. Im Falle des in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten Rb ist dieses ein 5s-Elektron, welches in der Dampfphase des Metalls durch Licht der Wellenlängen 7800,29 und 7947,64 Å (Spin-Bahn-Aufspaltung) ins 5p-Orbital angeregt werden kann.³

Durch den Einfluß der Matrix verändern sich die Absorptionsspektren der Atome wesentlich. Sie zeigen zusätzliche Aufspaltungen sowie Verschiebung und Verbreiterung der Linien. Verschiedene Modelle

wurden zur Erklärung dieser Effekte vorgeschlagen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals Absorptionsspektren von Rb in Kr-Matrix gemessen. Sie hilft somit, die vorliegenden Daten über Alkali-Edelgas-Matrixspektren zu vervollständigen. Trends, die beim Vergleich aller Daten erkennbar werden, können eine Entscheidung für oder gegen einzelne Modelle erleichtern. In der Vergangenheit hat sich gezeigt, daß Einzelheiten der Spektren stark von den Bedingungen bei der Präparation der Matrizen abhängen. Diese Abhängigkeiten werden untersucht. Durch Variation einzelner Präparationsparameter gelingt es, bestimmte Strukturen der Spektren isolierten Atomen, Dimeren und größeren Aggregaten zuzuordnen.

Diese Arbeit entstand im Rahmen des Aufbaus einer Apparatur, an der im VUV Matrixspektroskopie mit Synchrotronstrahlung betrieben werden soll. Der experimentelle Aufbau, insbesondere auch das Zweistrahl-Meßverfahren mit elektronischer Trennung von Meß- und Referenzsignal, wurden im Hinblick auf die Verwendbarkeit im VUV, angepaßt an die speziellen Randbedingungen im Synchrotronstrahlungslabor, entwickelt. Bei der Auswahl des Meßverfahrens ließ man sich von folgenden Gesichtspunkten leiten: Durchtritt elektromagnetische Strahlung der Intensität I_0 eine absorbierende Schicht, so wird sie gemäß

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu l} \quad (1)$$

geschwächt⁴ (μ = Absorptionskoeffizient, l = in Materie zurückgelegter Lichtweg, I = Intensität nach der Durchstrahlung). Die Absorptionsspektroskopie hat die Messung des Absorptionskoeffizienten μ zum Ziel, was wegen

$$\mu = \frac{1}{l} \cdot \ln \frac{I_0}{I} \quad (2)$$

die Bestimmung von I_0 , I und des in der Schicht zurückgelegten Lichtweges l , der bei senkrechtem Einfall gleich der Schichtdicke d ist, erfordert. In den Gleichungen (1) und (2) ist die Reflexion an den Grenzflächen der Schicht sowie Lichtstreuung in der Schicht vernachlässigt.

Will man die Absorption in einen Wirtskristall eingelagerter Atome oder Moleküle bestimmen, so ist folgendes zu bedenken: Typische Matrixmaterialien wie z. B. die Edelgase sind im Sichtbaren transparent. Das Verhältnis von I und I_0 wird also allein durch die

Gastabsorption gegeben. In anderen Spektralbereichen, insbesondere im VUV, ist dies aber nicht der Fall. Die Absorption der Gastatome und -moleküle muß dann von derjenigen der Matrix getrennt werden. Es wird also erforderlich, zur Erzeugung einer geeigneten Referenz nicht nur eine dotierte, sondern auch eine undotierte Matrix zu durchstrahlen. Da der begrenzte Strahlquerschnitt im Synchrotronstrahlungslabor das Nebeneinanderordnen zweier Proben und den Nachweis des transmittierten Lichts mittels zweier Photomultiplier - was im übrigen bis auf die Dotierung völlig gleiche Schichten und identische Multiplier voraussetzt - nicht erlaubt, entschied man sich für folgendes Prinzip: Es wird eine zweigeteilte Edelgasschicht aufgefroren, in der nur eine Hälfte Fremdatome und -moleküle enthält. Beide Probenhälften werden vom selben Meßstrahl durchstrahlt, der anschließend von nur einem Multiplier registriert wird. Die Signale der beiden Teilstrahlen mit den Intensitäten I und I_0 werden mit Hilfe eines Lichtchoppers und zweier Phasenempfindlicher Verstärker auf elektronischem Wege getrennt.

Die Empfindlichkeit dieses Meßverfahrens gestattet, noch Intensitätsunterschiede von nur 1 % zwischen Meß- und Referenzstrahl auszuwerten. Durch diesen Fortschritt in der Meßgenauigkeit konnten die Schichtdicken gegenüber früheren vergleichbaren Messungen in der Gruppe erheblich reduziert werden. Außerdem enthalten die Spektren keinen Streuuntergrund, da sich die Lichtstreuung in der Matrix bei Errechnung des Absorptionskoeffizienten heraushebt.

In Abschnitt 2 soll die apparative Anordnung ausführlich beschrieben werden. Abschnitt 3 enthält die Erläuterung des Verfahrens, mit dem die Alkalimetallkonzentration in den Matrizen bestimmt wurde. Die Messung der Metallaufdampfraten geschah mit Hilfe der Absorption von UV-Licht, eine Methode, die im Zusammenhang mit Matrixspektroskopie-Experimenten neu ist. In Abschnitt 4 werden die Versuchsdurchführung geschildert und die Meßergebnisse vorgestellt. Abschnitt 5 beinhaltet den Vergleich mit einer Rb/Kr-Lumineszenzmessung anderer Autoren und die Diskussion der Ergebnisse im Rahmen der wichtigsten Modelle. Außerdem werden nicht-atomare Strukturen, soweit möglich, identifiziert und die Aggregatbildung in Matrizen diskutiert. In Abschnitt 6 folgt eine kurze Zusammenfassung.

2. Experimenteller Aufbau

2.1. Ultrahochvakuumsystem

2.1.1. Probenkammer

Die Probenkammer ist auf die Erzielbarkeit von Ultrahochvakuumdrücken ausgelegt. Die physikalische Grenze dieses Druckbereichs liegt im 10^{-8} -Torr-Bereich; ihr Unterschreiten erfordert die Reduzierung der Leckraten und der Gasabgabe im Inneren der Apparatur auf ein Minimum.⁵ Daher ist die Verwendung gasender Materialien weitestgehend vermieden worden. Die Probenkammer ist durchweg mit Conflat-Flanschanschlüssen ausgestattet, die die Verwendung von Metaldichtungen und damit ein Ausheizen bis auf einige $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ermöglichen. Diese Flanschanschlüsse seien im folgenden mit CF und CD abgekürzt, wobei CF dem festen, CD dem drehbaren Flanschanschluß entspricht.

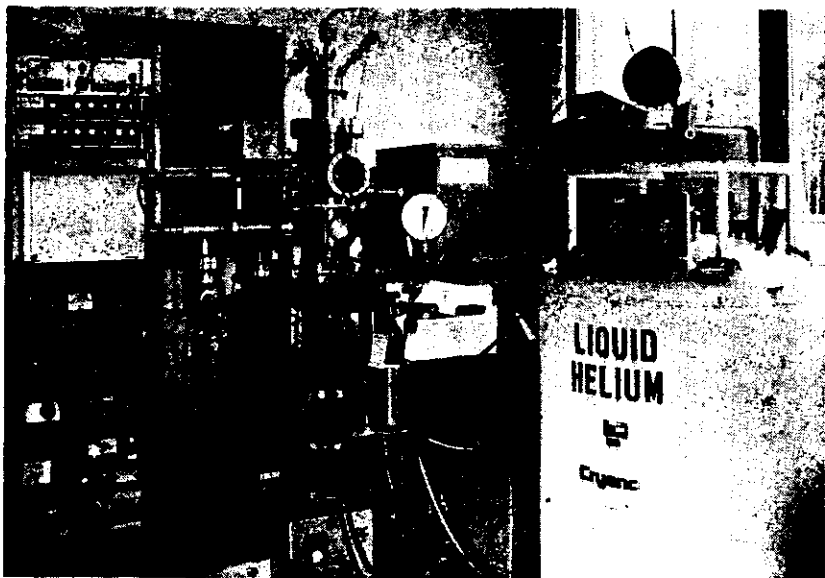


Abb. 1 Gesamtüberblick Matrixspektroskopie-Apparatur

Einen Eindruck von der Probenkammer vermitteln die Abbildungen 1 und 2. Dabei zeigt Abb. 1 die Kammer in Relation zum gesamten Versuchsaufbau, Abb. 2 gibt einen detaillierten Einblick in die Kammer selbst. Sie besteht im Wesentlichen aus 2 Edelstahl-Rohrstücken unterschiedlichen Durchmessers (206×3 und 154×2), welche koaxial übereinander angeordnet und über einen Zwischenring ultrahochvakuumdicht verschweißt sind. Auf Höhe dieser Schweißnaht befindet sich außen an der Probenkammer eine ebenfalls aus Edelstahl bestehende Halterung, mit deren Hilfe die Kammer in das tragende Stahlgerüst eingehängt ist. Die Probenkammer ist an der Oberseite mit einem Flansch CF NW 200 versehen, welcher der Aufnahme eines Übergangsstücks, das den Heliumkryostat trägt, dient. Außerdem besitzt sie insgesamt 18 seitlich und unten angebrachte CF- und CD-Flanschanschlüsse, die den Anschluß von Fensterflanschen, mechanischen oder elektrischen Durchführungen, des VerdampfungsOfens und eines Belüftungsventils ermöglichen. Ein NW 100 CD - Anschluß am unteren Teil der Probenkammer stellt die Verbindung zu den Vakuumpumpen her. Er ist mit einem 23-lamelligen Kompensator versehen.

Der Verlauf ihrer Dampfdruckkurven erlaubt das Verdampfen der Alkalimetalle bei relativ niedrigen Temperaturen. Dies ermöglicht die Verwendung einfach gebauter, elektrisch von außen beheizter Verdampfungsöfen, die seitlich an eine Probenkammer geflanscht werden können.⁶ Andere Metalle erfordern jedoch oft die Verdampfung aus einem Schiffchen, welches über elektrische Durchführungen im Vakuum beheizt wird. In einem solchen Fall ist eine Kollimierung des Dampfstrahls in horizontaler Richtung nicht erzielbar; das Probenfenster muß also von unten bedampft werden. Dieser Möglichkeit wurde durch eine 45° -Schrägstellung des Probenfensters Rechnung getragen, welche das Bedampfen von unten und den waagerechten Lichtdurchtritt gleichermaßen erlaubt.

Im unteren Teil der Probenkammer steht senkrecht über dem am Boden zentral angebrachten Ofen-Flanschanschluß ein Edelstahlzylinder, welcher oben und unten je einen mit einem kreisrunden Loch versehenen Deckel trägt. Die Lochdurchmesser betragen 2 bis 3 cm. Diese Anordnung ist in Abb. 2 nicht sichtbar. Durch sie sollen aus dem Ofen austretende Metallatome, die infolge der Divergenz des Dampfstrahls (siehe 3.2.) das Probenfenster ohnehin nicht

treffen könnten, abgefangen werden, so daß eine unnötige innere Verschmutzung des Oberteils der Probenkammer unterbleibt. Die in diesem Oberteil installierten Teile sind, soweit nicht mit einem Flanschanschluß oder dem Kryostaten verbunden, auf eine Grundplatte montiert, welche auf dem Zwischenring ruht und den Unterteil der Kammer überspannt. Die Grundplatte hat in der Mitte eine runde Öffnung, die durch eine verschiebbare Schablone etwa halb verdeckt wird. Somit kann bei der Probenpräparation eine Hälfte des von unten kommenden Metalldampfstrahls ausgeblendet werden. Zu seiner völligen Unterbrechung befindet sich ca. 1 cm darüber ein Shutterblech, das von außen über eine Faltenbalg-Schiebedurchführung betätigt wird. Weiterhin trägt die Grundplatte ein Klemmstück zur Festlegung des Gaseinlaßröhrchens (siehe 2.1.4.) und ein pultartiges Prisma mit verspiegelter, um $22,5^\circ$ gegen die Waagerechte geneigter Oberfläche, das die Einspiegelung eines Laserstrahls auf das Probenfenster ermöglicht. Diese Forderung stellt das Interferenzverfahren zur Dickenmessung von Schichten fester Edelgase, auf das in Abschnitt 3.1. eingegangen wird. Links und rechts dieses Prismas stehen 2 Edelstahl-Säulen auf der Grundplatte, welche den Lagerbock einer rotierenden Lichtchopperscheibe tragen. Diese für das Meßverfahren unentbehrliche Scheibe sowie die damit zusammenhängende Elektronik sind ausführlich in Abschnitt 2.3. beschrieben.

Erklärung zu Abb. 2

- | | | | |
|----|-------------------------------|----|---------------------------------|
| 1 | Probenhalter | 14 | Anschluß Ofen |
| 2 | Chopperscheibe | 15 | Anschluß Wärmeleitungsmanometer |
| 3 | Lagerbock | 16 | Anschluß Belüftungsventil |
| 4 | Kupplungsbalg | 17 | Schablone |
| 5 | Drehdurchführung | 18 | Shutter |
| 6 | Leucht- und Photodiodenhalter | 19 | Schiebedurchführung |
| 7 | Lichtaustritt | 20 | Lichteintritt |
| 8 | Gaseinlaßröhrchen | 21 | Anschluß Ionisationsmanometer |
| 9 | Lasereintritt | 22 | 45° -Probenhalter |
| 10 | $22,5^\circ$ -Spiegel | 23 | Kühlschild |
| 11 | Pumpanschluß | 24 | Kühlblock des Kryostaten |
| 12 | Kompensator | 25 | Anschluß Kryostat |
| 13 | Anschluß Gaseinlaß | | |

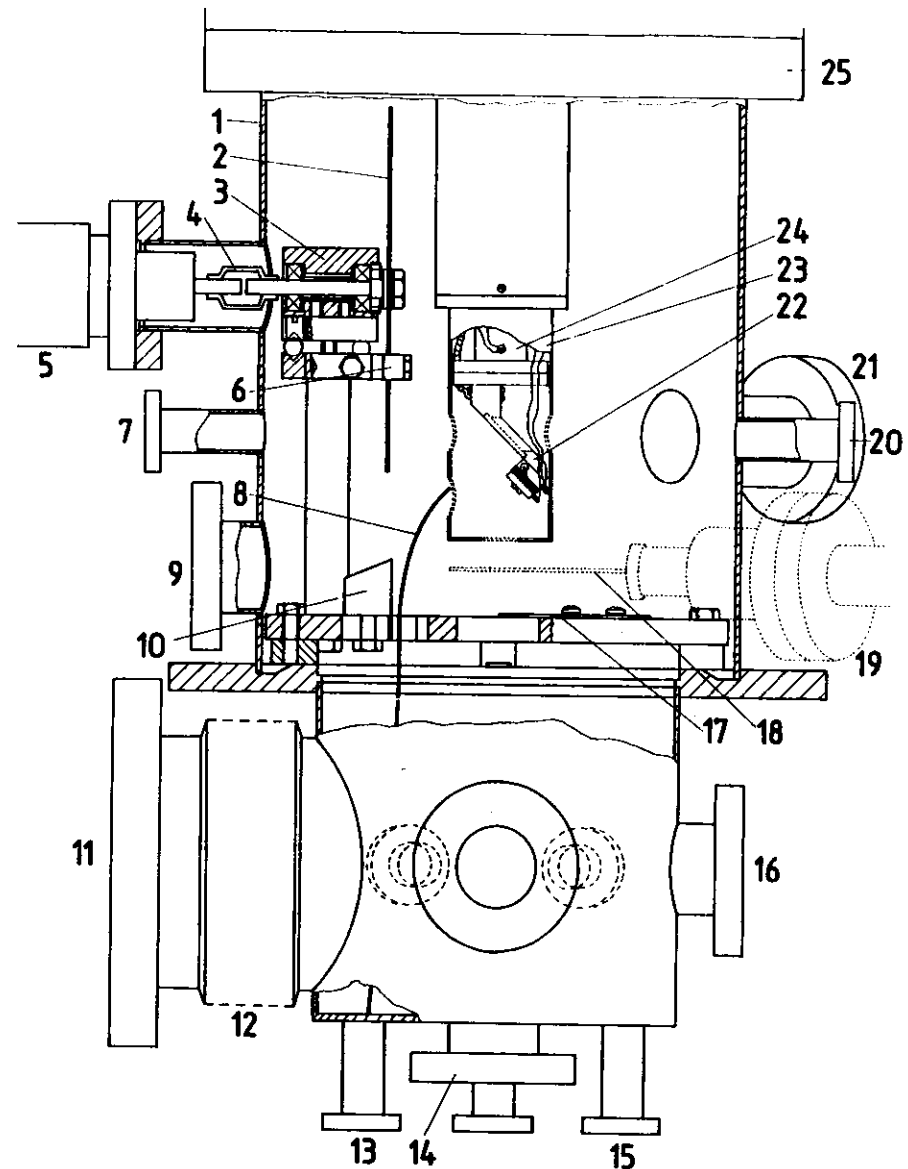


Abb. 2 Einblick in die Probenkammer
Maßstab 1 : 2

2.1.2. Vakuum

Um die hergestellten Probenschichten weitgehend von Verunreinigungen freizuhalten, muß die Probenkammer auf einen Basisdruck evakuierbar sein, der zumindest im Hochvakuumbereich liegt. Dies gilt um so mehr, als der auf Heliumtemperaturen heruntergekühlte Probenhalter als Kryopumpe wirkt, d. h. ein großer Teil der noch in der Kammer befindlichen Restgase kondensiert auf seiner Oberfläche. Bei unzureichendem Vakuum würden also schon während der Matrixpräparation in nicht vertretbarem Maße Verunreinigungen in die auf dem Probenfenster aufwachsende Schicht eingelagert. Ein weiteres Argument für ein gutes Vakuum ist die hohe Reaktivität der Alkalimetalle.

Das System zur Erzeugung und Aufrechterhaltung des Vakuums in der Probenkammer und im Ofen ist in Abb. 3 zu sehen. Es handelt sich hier um eine schematische Darstellung unter weitgehender Verwendung der genormten Bildzeichen für die Vakuumtechnik nach DIN 28 401.⁷ In das Schema wurde auch das Gaseinlaßsystem (Ziffer 12 - 17) integriert, welches zum größten Teil aus Vakuumbauteilen besteht. Hierauf wird in 2.1.4. gesondert eingegangen.

Zur Evakuierung der Probenkammer dienen der Turbo-Pumpstand Pfeiffer TSU 100 und die Ionen-Zerstäuberpumpe Leybold-Heraeus IZ 120, welche ab ca. 10^{-5} Torr zur Verbesserung der Gesamtsaugleistung und Erniedrigung des Enddrucks hinzugeschaltet werden kann. Diese nach dem Trioden-Prinzip arbeitende Ionen-Zerstäuberpumpe besitzt ein Saugvermögen von 120 l sec^{-1} bei $2 \cdot 10^{-6}$ mbar. Der zweiteilige Pfeiffer-Pumpstand besteht aus einer wassergekühlten Turbomolekularpumpe TPU 100 und einer zweistufigen Drehschieberpumpe DUO 1,5 A als Vorpumpumpe. Bedingt durch die apparative Anordnung wurde die Turbopumpe aus dem Halterahmen des Pumpstandes gelöst und über ein Ganzmetall-Eckventil an dem auf die Ionen-Zerstäuberpumpe geschraubten T-Stück befestigt (siehe Abb. 1 u. 3). Ihr Saugvermögen beträgt 110 l sec^{-1} bei einer Drehzahl von $43\,000 \text{ min}^{-1}$. Dieser Wert wird erreicht, wenn der Druck im Rezipienten ca. 10^{-3} Torr unterschreitet. Die Vakuumverbindung zur Vorpumpe erfolgt über einen flexiblen Vakuumschlauch. Diese Vorpumpe sitzt im Halterahmen des Pumpstandes, zu dem außerdem ein kastenförmiger Aufbau gehört, welcher die Bedienungs- und Antriebselektronik enthält.

Der Turbopumpstand und die Ionenzerstäuberpumpe werden in der Regel parallel zueinander betrieben. Sie können jedoch auch jeweils für sich allein ein einmal erreichtes gutes Hochvakuum aufrechterhalten. Das gilt besonders für die Ionenzerstäuberpumpe, denn beim Schließen des entsprechenden Eckventils steigt der Druck im Rezipienten kaum an. Bei Alleinbetrieb des Turbopumpstandes verschlechtert er sich um rund 20 % einer Größenordnung, also z. B. von $6 \cdot 10^{-8}$ auf $8 \cdot 10^{-8}$ Torr. An dieser Stelle muß erwähnt werden, daß die Apparatur etwa einen Tag lang bei nur $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ausgeheizt wurde. Durch entsprechend kräftigeres Ausheizen wäre eine Herabsetzung des Enddrucks um rund zwei Größenordnungen möglich.

Das Vakuumsystem enthält noch eine weitere Pumpe. Dabei handelt es sich um eine zweistufige Drehschieberpumpe vom Typ Pfeiffer DUO 004 ($4 \text{ m}^3/\text{h}$). Sie ermöglicht die Evakuierung des Gaseinlaßsystems und das separate Bepumpen des Alkalimetall-Verdampfungs-ofens, der in 2.1.5. beschrieben wird. Das letztere wird z. B. beim Belüften des Rezipienten erforderlich, was zum Zwecke der Reinigung des Probenfensters von den Resten der zuletzt hergestellten Schicht unumgänglich ist. In diesem Fall wird das zwischen Ofen und Probenkammer befindliche Durchgangsventil geschlossen und das seitlich am Ofen sitzende Eckventil geöffnet. Man erreicht dann im Ofen einen Druck von ca. $8 \cdot 10^{-4}$ Torr, was zur Verhinderung der Oxidation des Alkalimetalls ausreicht.

Die Drücke in den hier beschriebenen Teilen des Vakuumsystems werden mit den in Abb. 3 durch die Ziffern 2, 4 und 10 bezeichneten Manometern gemessen. Dabei sind Nummer 4 und 10 Wärmeleitungsmanometer für den Druckbereich zwischen ca. 1 und 10^{-3} Torr (Feinvakuum). Bei der Nummer 2 handelt es sich um ein mit zwei Glühfäden ausgestattetes Ionisationsmanometer der Firma Veeco, das für den Bereich von 10^{-3} bis 10^{-10} Torr geeignet ist (Hoch- und Ultrahochvakuum).

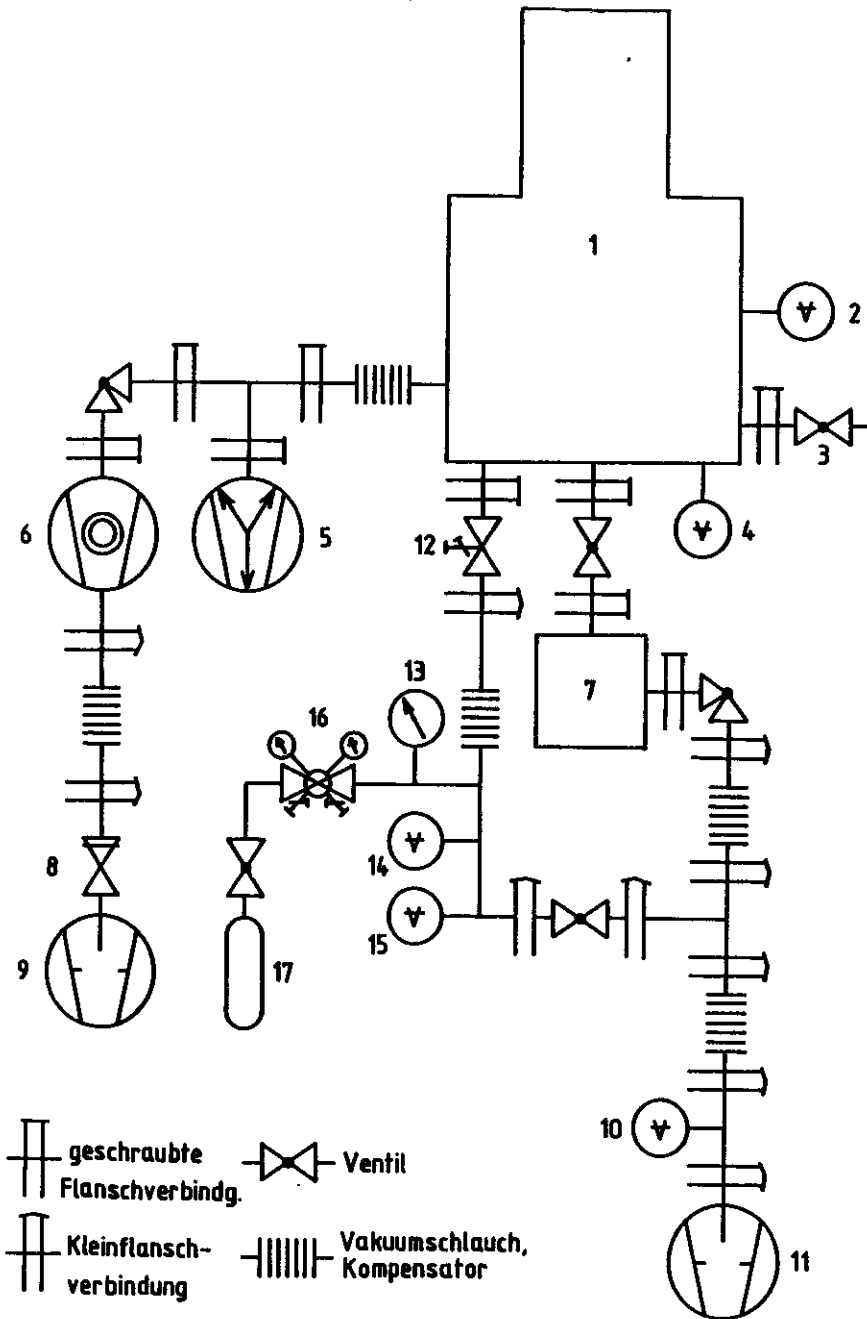


Abb. 3 Schema des Vakuumsystems

Erklärung zu Abb. 3

- | | | |
|----|---------------------------------|---------------------------|
| 1 | Probenkammer mit Kryostat | Gaseinlaßsystem |
| 2 | Ionisationsmanometer | |
| 3 | Belüftungsventil | 12 Dosierventil |
| 4 | Wärmeleitungsmanometer | 13 Feinmeßmanometer |
| 5 | Ionen-Zerstäuberpumpe | 14 Ionisationsmanometer |
| 6 | Turbomolekularpumpe | 15 Wärmeleitungsmanometer |
| 7 | Verdampfungsoven | 16 Druckminderer |
| 8 | automatisches Sicherheitsventil | 17 Gasflasche |
| 9 | Vorpumpe | |
| 10 | Wärmeleitungsmanometer | |
| 11 | Drehschieberpumpe | |

2.1.3. Probenhalter

Da die hier untersuchten Proben im UHV nur bei sehr tiefen Temperaturen stabil sind, muß als Kühlmittel flüssiges Helium (4,2 K) verwendet werden. Es wird über einen Heber mit Regelventil aus der He-Kanne in den Kryostaten gepumpt, welcher nach dem Verdampferprinzip arbeitet. Um dem Probenhalter pro Zeiteinheit möglichst viel Wärmeenergie zu entziehen, ist ein guter thermischer Kontakt zwischen der Kaltfläche des Kryostaten-Kühlblocks und dem dort angeschraubten Probenhalter nötig. Hierzu wurden die beiden aufeinanderliegenden Flächen plangeschliffen und mit feinem Schmirgelleinen poliert. Außerdem liegt zwischen diesen Flächen, die mit 4 Halteschrauben M 3 aufeinandergepreßt werden, eine Lage Indiumfolie. Dieses Metall zeichnet sich nicht nur durch hohe Wärmeleitfähigkeit aus (4 W / cm K bei 10 K),⁸ sondern es dringt auch durch seine Weichheit in etwaige feine Riefen, Kratzer und unausgefüllte Zwischenräume der beiden Kontaktflächen ein und verbessert so den Wärmeübergang.

Der Probenhalter besteht aus Kupfer. Um die Absorption auftretender Wärmestrahlung möglichst gering zu halten, ist seine Oberfläche mit einer dünnen Goldschicht überzogen. Das Probenfenster (24 mm ϕ , 2 mm dick) liegt in einem Rezeß dieses Probenhalters und wird von 2 kupfernen Halteklammern angedrückt. Als Material des Fensters wurde Saphir gewählt, wofür neben den günstigen

optischen Eigenschaften die hohe Wärmeleitfähigkeit des Saphirs spricht, welche besonders bei Temperaturen von nur wenigen 10 K mit derjenigen der Metalle vergleichbar ist.⁸ Zum Schutz gegen Wärmestrahlung aus der Umgebung wird der gesamte Probenhalter von einem zylindrischen Kühlschild, das ebenfalls aus vergoldetem Kupfer besteht, umhüllt. Wie aus Abb. 2 ersichtlich, besitzt dieses Kühlschild 4 Öffnungen, sie sind kreisförmig. Die beiden oberen ermöglichen den Durchtritt des Meßlichtstrahls, die darunterliegende gibt den Weg von der Mündung des Gaseinlaßröhrchens zum Probenfenster frei und dient außerdem der Einspiegelung eines Lasers auf dieses Fenster. Das Loch im Boden des Kühlschildes stellt den Durchlaß des von unten kommenden Metaldampfes dar.

Der freie Weg zwischen der Bodenöffnung des Kühlschildes und dem unteren Bereich des Probenfensters wird teilweise durch einen an den Probenhalter geschraubten Zylinder (Höhe 10, ϕ 14 mm) unterbrochen, was sich aber nicht als störend auswirkt, da der Dampf ohnehin nur die obere Probenfensterhälfte treffen soll. Der besagte Zylinder stellt eine Temperaturmeßzelle dar. Er besteht aus hochreinem Kupfer (Elektrolytkupfer), ist ebenfalls vergoldet und mit Indiumfolie thermisch an den Probenhalter gekoppelt. Zur Temperaturmessung dient ein Kohlewiderstand, der mit einem vakuumtauglichen Kleber (UHU-plus) in einer Bohrung der Meßzelle fixiert ist. Die Leitfähigkeit dieses Kohlewiderstandes läßt bei abnehmender Temperatur stark nach. Die Widerstandswerte schwanken zwischen ca. 110 Ω bei Zimmertemperatur und einigen k Ω bei Heliumtemperaturen. Aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit der Keramikhülle des Kohlewiderstandes sowie des ihn umgebenden Klebers muß die thermische Ankopplung an die Meßzelle im Wesentlichen über seine beiden Zuführungsdrähte erfolgen. Daher wurden diese je mehrere Male straff um die zylindrische Meßzelle gewickelt und in UHU-plus eingebettet, um ein Wegrutschen zu verhindern. Die beiden Zuleitungen sind nach oben hin durch den Kryostaten nach außen geführt. Sie sind insgesamt länger als geometrisch erforderlich und in einige Schlingen und Windungen gelegt, um den Wärmetransport von außen bis zum Kohlewiderstand weitestgehend zu unterbinden. Die Zuleitungen sind außen an ein Fluke-Digitalmultimeter geschlossen, das eine direkte Ablesung des Widerstandes gestattet.

Dank der oben beschriebenen Maßnahmen konnte am Probenhalter eine Mindesttemperatur von 7 ± 1 K erreicht werden.

Für die schnelle Durchführung gezielter Temperaturerhöhungen (Tempern) sowie zum schnellen Wiedererwärmen des Kryostaten nach Ende eines Experimentes ist der Probenhalter mit einer Heizung versehen. Hierbei handelt es sich um einen mit Keramikperlen isolierten Tantaldraht, der durch dafür vorgesehene Bohrungen des Probenhalters geführt ist und von außen mittels eines Oltronix-Netzgerätes mit Gleichströmen von ca. 1 bis 4 A beschickt wird. Heizt man den Kryostaten am Ende eines Meßtages auf Zimmertemperatur, so erweist sich der Kohlewiderstand bei Überschreiten von ca. 100 K als für die Temperaturmessung ungeeignet, denn in diesem Bereich ist seine Temperaturabhängigkeit nur schwach ausgeprägt. Deshalb ist zu seiner Ergänzung ein Eisen-Gold-Chromel-Thermoelement an den Kühlblock des Kryostaten geheftet, dessen Thermospannung ein Digitalvoltmeter anzeigt.

2.1.4. Gaseinlaßsystem

In Abb. 3 ist ein Schema des Gaseinlaßsystems enthalten. Die wichtigsten Forderungen an ein Gaseinlaßsystem sind:

- Das Matrixgas muß möglichst gleichmäßig auf das Probenfenster auffrierbar sein. Hierzu wurde das Gaseinlaßröhrchen (Edelstahl) durch vorsichtiges Biegen exakt auf die Fenstermitte ausgerichtet. Weiterhin ist der Abstand zwischen der Röhrchenmündung und dem Probenfenster mit 30 mm so bemessen, daß infolge des zu erwartenden Austrittskegels auch die Randbereiche des Fensters vom Gasstrahl erfaßt werden.
- Das Matrixgas muß in reproduzierbaren Raten in die Probenkammer einlaßbar sein. Der Kontrolle des in das Einlaßröhrchen gelangenden Gasflusses dient ein Dosierventil (Granville-Phillips Company; Durchfluß 10^{-10} - 100 cm³ bei 760 Torr auf der Einlaßseite). Um bei gleicher Dosierventilstellung eine stets gleiche Einlaßrate zu erreichen, muß außerdem der Druck im Gaseinlaßsystem konstant sein. Er ist mit Hilfe eines Druckminderers regulierbar und wird mit einem Leybold-Feinmeßmanometer

(Anzeigebereich 0 - 1500 Torr) gemessen.

- Das Matrixgas muß in größtmöglicher Reinheit in die Probenkammer gelangen. Damit der Reinheitsgrad des aus der Gasflasche austretenden Edelgases auf seinem Wege bis zum Probenfenster nicht beeinträchtigt wird, muß das Gaseinlaßsystem vor seiner Füllung hinreichend evakuierbar sein. Dieses wird erreicht durch Anschluß an die Drehschieberpumpe, mit der auch der Ofen bepumpt werden kann. So erzielt man auch im Gaseinlaßsystem ein Vakuum von $8 \cdot 10^{-4}$ Torr, das mit einem LKB-Wärmeleitungsmanometer und einem Balzers-Ionisationsmanometer kontrolliert wird. Berücksichtigt man, daß für den Druck im Gaseinlaßsystem ein Wert von 800 Torr gewählt wurde, so liegt die Verunreinigung des Matrixgases durch das Gaseinlaßsystem in der Größenordnung von 10^{-6} .

Es ist möglich, über die hier getroffenen Maßnahmen hinaus das Matrixgas durch eine KÜhlschlange zu leiten, die in Trockeneis oder ein anderes Kältemittel eingelagert wird. Dieses z. B. von Nagel⁶ praktizierte Verfahren hat zum Ziel, kondensierbare Verunreinigungen, insbesondere Wasser, auszufrieren. Außerdem entzieht man dem Matrixgas Wärmeenergie, was die Kondensation auf dem Probenfenster etwas erleichtert.

2.1.5. Verdampfungsöfen

In der Arbeit von Nagel⁶ findet man eine eingehende Diskussion der Eigenschaften verschiedener Ofentypen. Die dort gesammelten Erfahrungen führten zum Bau eines einfachen, aber sehr vorteilhaften Ofens zum Verdampfen von Alkalimetallen; von diesem unterscheidet sich der hier beschriebene nur geringfügig. Er besteht aus einem kurzen Edelstahl-Rohrstück 38 x 1, das einschließlich eines oben angeschweißten CF-Flansches NW 35 eine Höhe von 75 mm hat. Der Boden ist durch einen kreisrunden Edelstahldeckel UHV-dicht verschlossen. In 45 mm Höhe sitzt ein seitlicher Abpumpanschluß, wobei es sich um ein ebenfalls aus Edelstahl bestehendes Rohrstückchen 18 x 1 handelt, das einen NW 16 CF - Flansch trägt und mit ihm 35 mm lang ist. Der Innenraum des Ofens wird durch einen in ca. 30 mm Höhe eingeschweißten Verschlusssitz in zwei Bereiche geteilt; dieser nimmt nach dem bei Nagel dargestellten Prinzip einen Blendensatz auf, der von einem Seegering gehalten

wird. Im unteren Teil des Ofens befindet sich beim Experimentierbetrieb das zu verdampfende Metall. Dabei ist wegen der hohen Reaktionsfähigkeit der Alkalimetalle von großem Vorteil, daß der Ofeninhalte weder beim Befüllen - dies geschieht unter Schutzgas - noch beim Anbau an die Apparatur mit der Atmosphäre in Berührung kommt. Der Ofen kann nämlich mitsamt der oben und seitlich angeflanschten Ventile (siehe Abb. 3) in die Schutzgasatmosphäre eingebracht werden und ist dann vakuumdicht verschließbar.

Der Verdampfungsöfen wird elektrisch von außen beheizt. Hierzu ist sein unterer Teil mit 1 mm dickem Konstantanheizdraht umwickelt, der zur elektrischen Isolation in Thermoguß 2000 eingebettet ist, einen hochwärmfesten Zweikomponentenkitt, der trotz hohen spezifischen Widerstandes einen guten Wärmeleiter darstellt. Am Ofenboden und in Höhe der Blende sind je ein Eisen-Konstantan-Thermoelement in den Thermoguß eingelagert. Die gesamte untere Ofenhälfte wurde mit Aluminiumfolie fest umwickelt, um die thermische Abstrahlung während des Betriebs zu reduzieren.

Die Spannungsversorgung des Heizdrahtes erfolgt über einen stufenlosen Regeltransformator 0 - 220 V und einen Festtransformator mit einem Übersetzungsverhältnis von 1 : 11. Mit einem im Stromkreis liegenden Drehspulamperemeter wird der Heizstrom gemessen; er beträgt in der Regel ca. 4 - 6 A.

2.2. Optischer Aufbau

Die als Lichtquelle dienende 100 W - Halogenlampe wird über ein stabilisiertes Netzgerät und einen Transformator mit ihrer Betriebsspannung von 12 V versorgt. Sie weist ein kontinuierliches Spektrum auf, das sich über den sichtbaren und den nahen IR-Bereich erstreckt. Wie in Abb. 4 erkennbar ist, wird das Licht durch die Linse L_1 gesammelt und mit einem Spiegel auf den Eintrittsspalt des Monochromators gelenkt. Um eine gute Ausnutzung der Lampenintensität zu erreichen, muß der sich aufgrund der Linse L_1 ergebende Fokus möglichst im Eintrittsspalt liegen. Außerdem sollten die Brechkraft der Linse und ihr Abstand vom Spalt so bemessen sein, daß die inneren Teile des Monochromators, Sammelspiegel und Gitter, gut ausgeleuchtet werden. Der nach dem Czerny-Turner-Prinzip arbeitende Monochromator ist ein 3/4-Meter-Gitter-

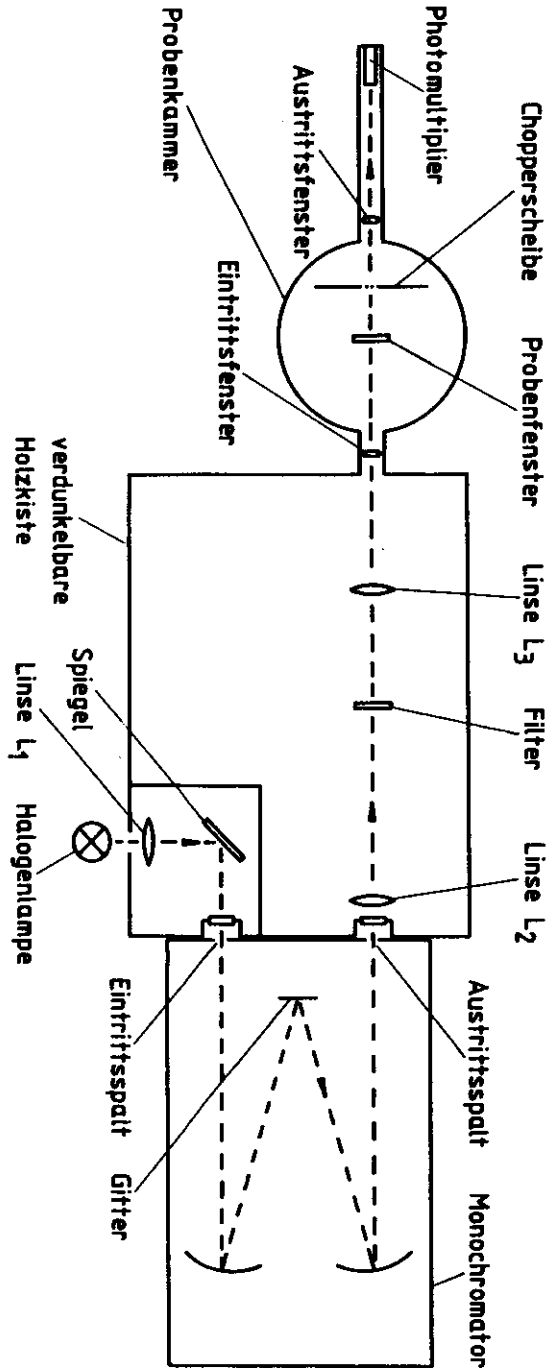


Abb. 4 Schema des optischen Aufbaus

spektrograph der Firma Spex. Sein ebenes Interferenzgitter besitzt 1200 Striche pro mm und ist bei 1500 \AA geblazed. Der monochromatische Austrittsstrahl wird durch die Linsen L_2 und L_3 parallelisiert. Da die Halogenlampe im Wellenlängenbereich $3500 - 4500 \text{ \AA}$ noch recht intensiv strahlt, könnte das Spektroskopieren im Roten und nahen IR durch das Auftreten zweiter Ordnungen gestört werden, was durch ein Filter mit einer Abschneidewellenlänge von 4750 \AA verhindert wird.

Der bis hierher beschriebene Lichtweg verläuft zum Teil im Monochromator, zum anderen Teil in einer abdunkelbaren Holz kiste, die innen schwarz gestrichen ist. Ein- und Austrittsstrahl des Monochromators sind mit schwarzer Pappe gegeneinander abgeschirmt. Das im nächsten Abschnitt beschriebene Meßverfahren verlangt einen in Höhe, Querschnitt und Divergenz exakt justierbaren Meßlichtstrahl, wofür die Holz kiste mit der Möglichkeit, entsprechende optische Bauelemente in den monochromatischen Strahl einzubringen, ideale Voraussetzungen bietet. Der Monochromator und die Kiste stehen auf einer stabilen, mehrschichtigen Holzplatte, die mit Hilfe eines daruntergeschraubten Dexionleistengestells auf die erforderliche Höhe gebracht wurde. Diese Höhe ist durch das Stahlrohrgerüst, welches die Probenkammer trägt, vorgegeben.

Das Licht gelangt durch das Eintrittsfenster in die Probenkammer. Sodann durchtritt es das Saphirfenster und die beiden Lochkränze der Chopperscheibe, wobei das durch die obere Fensterhälfte kommende Licht auf die innere, der untere Teilstrahl jedoch auf die äußere Sektorspur trifft. Das durch die Mitte des Fensters tretende Licht fällt auf den Steg dazwischen und wird so ausgeblendet. Dies ist erwünscht, da sich an der Trennungslinie zwischen oberer und unterer Fensterhälfte bei der Matrixpräparation eine schmale Übergangszone mit undefinierter Fremdatomkonzentration bildet. Diese geometrischen Verhältnisse sind in Abb. 4 nicht darstellbar, weil es sich dabei um eine Aufsichtsskizze handelt, Abb. 5 aber macht den Sachverhalt deutlich. Nach Austritt aus der Probenkammer fallen beide Teilstrahlen auf den Photomultiplier. Dabei handelt es sich um den rot empfindlichen XP 1117 der Firma Valvo. Er sitzt am Ende eines 23 cm langen Messingrohres, das auf einer verstellbaren Stütze aufliegt und somit eine Höhenjustierung des Multipliers um

einige mm ermöglicht. Zusammenfassend sei noch erwähnt, daß alle oben beschriebenen Linsen und Fenster mit Ausnahme des Saphir-Probenfensters aus Quarzglas bestehen. Seine spektrale Durchlässigkeit erlaubt ein Spektroskopieren auch im nahen UV. Insbesondere aber wäre das in 3.2. beschriebene Verfahren zur Bestimmung des Rubidiumanteils in den Proben, bei dem mit UV-Licht gearbeitet wird, sonst nicht durchführbar.

2.3. Elektronik

Das Herzstück der Elektronik des Experiments, die in Abb. 5 dargestellt ist, bilden zwei Phasenempfindliche Verstärker vom Typ Ithaco Dynatrac 391 A. Es wird hier ihre Fähigkeit genutzt, Meßsignale, welche mit bestimmter Frequenz und fester Phasenbeziehung zu einer Referenzfrequenz auftreten, aus einem eventuell weit intensiveren Untergrund herauszufiltern.

Der geschlossene Photomultiplier Valvo XP 1117 ist 9-stufig und erhält seine Hochspannung von etwa 1,5 kV von einem Oltronix-Hochspannungsversorgungsgerät. Er hat die Form eines Zylinders (Länge 88 mm, ϕ 20 mm), wobei sich die Photokathode an einer Stirnseite innen auf dem runden Borsilikatglasfenster befindet (end-on-Prinzip). Die beiden hier auftreffenden Lichtstrahlen haben den dotierten oder nicht dotierten Teil der Probe durchsetzt und sind durch die Chopperscheibe zerhackt worden. Der Photomultiplier gibt also Strompulse ab, deren zeitliche Folge durch die Sektoranordnung auf der Scheibe und ihre Rotationswinkelgeschwindigkeit festgelegt ist. Diese werden über einen Vorwiderstand als Spannungspulse von einigen mV auf die Lock-in-Verstärker gegeben.

Je zwei Photo- und Leuchtdioden dienen zur Erzeugung der für die Selektion der Meßsignale erforderlichen Referenz. Beiderseits der Sektorspuren der Chopperscheibe stehen sich paarweise je eine Leuchtdiode Valvo CQY 49 C und eine Photodiode Valvo BFX 94 gegenüber. Das von den Leuchtdioden emittierte Licht, das im kurzwelligen IR liegt, weist eine ausgeprägte Bündelung in Vorwärtsrichtung auf; die Intensität geht schon bei 15° Abweichung von dieser Richtung auf Null zurück.⁹ Somit ist eine Beeinflus-

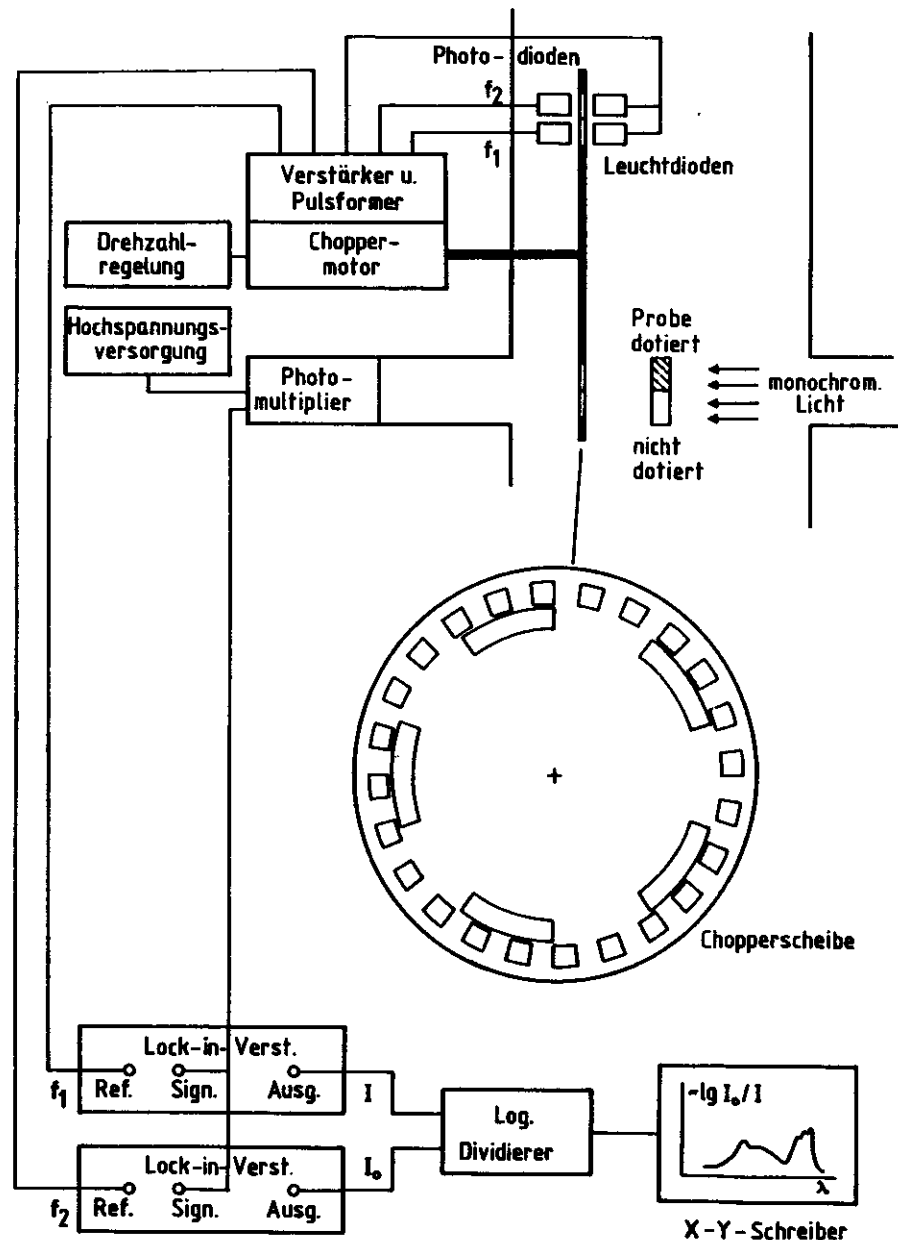


Abb. 5 Schema der Elektronik

sung der zur jeweils anderen Leuchtdiode gehörigen Photodiode ausgeschlossen. Die so erzeugten Wechselfspannungen werden in einem Verstärker und Pulsformer, der sich im Gehäuse des Choppermotors befindet, zu bipolaren 5 V - Rechteckpulsen weiterverarbeitet und gelangen dann auf die Referenzeingänge der Phasenempfindlichen Verstärker.

Die an den Ausgängen der Phasenempfindlichen Verstärker auftretenden Gleichspannungen sind den durch die beiden Probenhälften getretenen Lichtintensitäten direkt proportional. Gemäß Gl. (2) erfolgt ihre Division sowie die Bildung des Logarithmus des Quotienten mit Hilfe eines logarithmischen Dividierers, der unter Verwendung des 'Log Ratio Module 757 N' der Firma Analog Devices gebaut wurde. Das resultierende Signal wird auf einen X-Y-Schreiber (Hewlett-Packard 7044 A) gegeben und ist dem zu bestimmenden Absorptionskoeffizienten der dotierten Schicht-hälfte proportional. Zur quantitativen Auswertung muß neben der Schichtdicke und der Verstärkung des logarithmischen Dividierers auch die Tatsache berücksichtigt werden, daß dieser nicht den natürlichen, sondern den dekadischen Logarithmus bildet.

Bei dem Komplex Drehzahlregelung-Choppermotor-Verstärker und Pulsformer handelt es sich um das Ithaco-Choppersystem Modell 383. Da die Einsetzbarkeit im VUV erfordert, daß sich die Scheibe im Vakuum befindet, wurde für den Motor ein neues Gehäuse in Auftrag gegeben, das auch den Verstärker und Pulsformer aufnimmt und unmittelbar an der UHV-Drehdurchführung befestigt werden kann. Die Übertragung des Drehmoments vom Motor auf die Durchführung erfolgt über einen Zahnriemen. Die Chopperscheibe wurde ebenfalls separat gefertigt. Beim Entwurf berücksichtigte Kriterien waren:

- geringe Masse ($m \approx 5$ g, Material Al) und minimale Unwuchten zur Schonung der im UHV ohnehin besonders beanspruchten Lager und zur Erzielung konstanter Drehfrequenzen,
- Wahl der Lochzahlen der beiden Sektorspuren derart, daß gemeinsame Harmonische der Chopperfrequenzen möglichst groß sind. Andernfalls könnte aufgrund der Eigenschaften von Phasenempfindlichen Verstärkern das Signal eines Kanals teilweise auch in den anderen Kanal gelangen.

- Das Referenzkanalsignal (undotierte Probenhälfte) erscheint auf der höheren der beiden Frequenzen. Dadurch wird im Falle extrem starker Absorption der dotierten Probenhälfte im VUV die hohe Überlastbarkeit des Lock-in-Verstärkers gegenüber Störspannungen größerer Frequenz ausgenutzt.

Zunächst war beabsichtigt, die Chopperscheibe mit einer Drehzahl von etwa 1200 min^{-1} (20 Hz) zu betreiben. Es zeigte sich jedoch, daß die UHV-Hochgeschwindigkeits-Drehdurchführung, obwohl bis 2000 min^{-1} zugelassen, diesen Anforderungen nur einige Stunden standhielt. Daher wurde die Mehrzahl der in 4.3. vorgestellten Spektren bei $400 - 800 \text{ min}^{-1}$ gemessen.

3. Optisches Meßverfahren zur Bestimmung der Fremdatomkonzentration

Bei der Präparation der in dieser Arbeit untersuchten Proben können mehrere Parameter unabhängig voneinander variiert werden. Einer der wichtigsten, d. h. auf die atomare Struktur der Matrizen und die Form der Absorptionsspektren einflußreichsten ist die Konzentration, in welcher die Gastatome im Wirtskristall vorliegen. Wie in der Matrixspektroskopie weithin üblich,¹ sollen diese Konzentrationen durch das M/R-Verhältnis (Matrix-to-Radical-Verhältnis) ausgedrückt werden, es ist dies das Zahlenverhältnis der Atome von Wirts- und Gastsubstanz und somit der Kehrwert der Fremdatomkonzentration.

Ein ideales Meßverfahren zur Bestimmung des M/R-Verhältnisses müßte ermöglichen, die Zahlen der während der Probenpräparation in die wachsende Schicht eingebauten Atome beider Sorten zu messen oder zu errechnen. Die realen Meßverfahren sind ungenauer, weil

- a) nicht die auf dem Probenfenster, sondern die auf einem in der Nähe placierten Nachweisgerät (z. B. Schwingquarz) anhaftenden Substanzmengen gemessen werden oder
- b) die Messung der auf dem Probenfenster anhaftenden Substanzmengen zwar für jede Substanz einzeln vor, aber nicht während der Präparation geschieht oder
- c) das M/R-Verhältnis aus Durchflußraten von Gaseinlaßventilen, Dampfdruckkurven und Gaseinlaß- bzw. Ofengeometrien nur abgeschätzt wird. Einen kurzen Überblick über diese Verfahren gibt Nagel⁶ mit Angabe der entsprechenden Autoren.

Das im folgenden beschriebene Meßverfahren ist in die Kategorie b) einzuordnen. Es ist rein optischer Natur, wobei die Interferenzmethode zur Bestimmung des Matrixgasanteils auf Nagel zurückgeht, während die Absorptionsmethode zur Bestimmung des Rubidiumanteils im Rahmen der Matrixspektroskopie neu ist.

3.1. Interferenzmethode zur Bestimmung des Matrixgasanteils

Damit bei der Matrixpräparation jede gewünschte Krypton-Auffrierate reproduzierbar eingestellt werden kann, muß die Abhängigkeit

dieser Raten von der Stellung des Gaseinlaß-Dosierventils ermittelt werden. Dazu wird das Probenfenster auf ca. 10 K gekühlt und eine reine Kr-Schicht aufgefroren, wobei man die Durchflußrate des Dosierventils in geeigneten Zeitintervallen schrittweise ändert. Hierbei ist auf die Konstanz des Drucks im Gaseinlaßsystem zu achten, die sich mit Hilfe des Druckminderers erreichen läßt. Die Auffriereraten werden auf folgende Art gemessen:

Der eng gebündelte, monochromatische Lichtstrahl eines Helium-Neon-Lasers ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$) wird in das Lasereintrittsfenster der Probenkammer gespiegelt. Er trifft auf den $22,5^\circ$ -Spiegel, welcher ihn knapp über das Gaseinlaßröhrchen hinweg auf das Saphirfenster reflektiert, auf dessen Oberfläche der Strahl fast senkrecht auftrifft. Dieser Strahlenverlauf ist anhand von Abb. 2 nachvollziehbar. Abb. 6 zeigt die Verhältnisse auf dem Probenfenster.

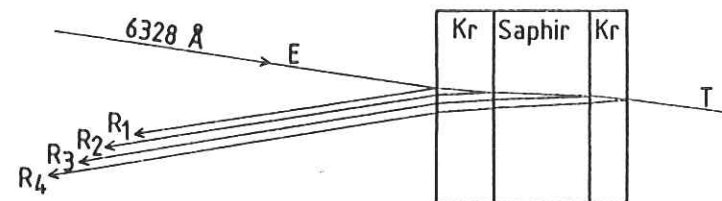


Abb. 6 Reflexionsbedingungen auf dem Probenfenster

Man sieht, daß sich auch auf der Rückseite des Fensters eine dünne Kryptonschicht bildet. Der Grund dafür ist die Pumpwirkung des kalten Kryostaten, auf dem in der Probenkammer befindliche Gasreste allseitig kondensieren. Das Laserlicht wird an den Grenzflächen zwischen Vakuum, Krypton und Saphir mehrfach reflektiert, dabei sind die Erstreflexe an jeder Grenzfläche die weitest intensivsten und deshalb einzig eingezeichneten. Der Einfallswinkel des Laserstrahls ist tatsächlich sehr viel kleiner als in der Abbildung dargestellt, er beträgt weniger als 1° . Daher laufen die Strahlen R_1 bis R_4 fast denselben Weg zurück. Da die Kryptonschichten, anders als gezeichnet, im Verhältnis zum Saphirfenster

sehr dünn sind, erhält man außerhalb der Probenkammer zwei eng benachbarte Reflexe, von denen der eine aus R_1 und R_2 , der andere aus R_3 und R_4 besteht. Der erstere fällt dabei auf eine Photodiode, deren Spannung auf einen Y-t-Schreiber gegeben wird.

Infolge der wachsenden Kr-Schichtdicke interferieren die Teilstrahlen R_1 und R_2 abwechselnd konstruktiv und destruktiv. Die Interferenzbedingungen lauten:

$$\text{Schichtdicke } d = \frac{2m}{n} \cdot \frac{\lambda}{4} \quad \text{konstruktive Interferenz,} \quad (3)$$

$$\text{Schichtdicke } d = \frac{2m+1}{n} \cdot \frac{\lambda}{4} \quad \text{destruktive Interferenz,} \quad (4)$$

wobei m eine natürliche Zahl und n der Brechungsindex der Kr-Schicht ist. Eine etwas ausführlichere Darstellung sowie ein Schreiberprotokoll, das die periodischen Schwankungen der Photodiodespannung zeigt, findet man bei Nagel.

Zur Auswertung zählt man die Interferenzmaxima auf dem Schreiberpapier aus. Unter Berücksichtigung des Abstandes a zweier Maxima und der Geschwindigkeit v des Papiervortriebs ergibt sich für die Auffrierrate

$$R_{Kr} = \frac{\Delta d}{\Delta t} = \frac{\lambda \cdot v}{2 \cdot n \cdot a} \quad (5)$$

Die Dichte derart aufgefrorener Edelgasschichten liegt im allgemeinen unterhalb der Dichte größerer, getemperter Kristalle. Dies hängt mit der bei niedrigen Auffriertemperaturen herabgesetzten Mobilität der auftreffenden Atome zusammen, was zur Entstehung eines locker gepackten, porösen Festkörpers führt. Hierdurch wird auch der Brechungsindex beeinflusst. Schulze, Kolb und Klipping¹⁰ haben diese Effekte gründlich untersucht; nach ihren Ergebnissen muß in Gl. (5) für n der Wert $1,38 \cdot 0,92$ (n_{\max} -Korrekturfaktor) = $1,27$ eingesetzt werden, wenn man Krypton bei 10 K auffriert. Eine Aussage über die Schichtdickenabhängigkeit der Dichte ρ und des Brechungsindex n ist in ihrer Arbeit leider nur für CH_4 und N_2 enthalten, in diesen Fällen sind die beiden Größen zumindest bis 20 - 30 μ schichtdickenunabhängig. Größere Schichtdicken wurden bei der oben beschriebenen Eichung nicht verwendet. Der Gaseinlaß wurde für Raten von 15 - 400 $\text{\AA}/\text{sec}$. geeicht.

3.2. Absorptionsmethode zur Bestimmung des Metallanteils

Ebenso wie der Matrixgasanteil wird auch der Rubidiumanteil durch indirekte Messung einer Schichtdicke bestimmt. Im Grunde sind dabei nicht die Schichtdicken selbst, sondern nur ihre Zuwachsraten von Interesse, was in Abschnitt 3.1. eine untergeordnete Rolle spielt, hier jedoch von wesentlicher Bedeutung ist. Der gegebene optische Aufbau (Abb. 4) legt die Ausnutzung der Lichtabsorption zur Rateneichung nahe, der Einbau zusätzlicher Meßeinrichtungen erübrigt sich. Außerdem verlangt das hier beschriebene Verfahren einen geringen Zeitaufwand; die in Abb. 8 dargestellte Meßkurve konnte an einem Tag gewonnen werden, während z. B. chemische Methoden (Titration) zumindest eine Woche in Anspruch nehmen, da der Rezipient für die Festlegung eines jeden Meßpunktes belüftet werden muß. Eine Auflistung gängiger Verfahren zur Dickenmessung dünner Schichten geben u. a. Mayer,¹¹ Pulker und Ritter¹² sowie Dachselt.¹³

Die optischen Konstanten sehr dünner Metallschichten weichen in der Regel erheblich von denen des kompakten Metalls ab.^{11,14} Der Grund liegt darin, daß derartige Schichten keine homogene Verteilung der Materie aufweisen, sondern eine Tröpfchenstruktur besitzen. Die Raumerfüllung mit Metall, gekennzeichnet durch den sog. Füllfaktor, nähert sich erst bei größeren Schichtdicken den Werten des Makroskopischen, wobei sich eine stetige Angleichung der optischen Konstanten an die des kompakten Festkörpers vollzieht. Als ungefähre Grenze dieses anomalen Verhaltens kann eine Schichtdicke von 200 \AA gelten, sie liegt bei einzelnen Metallen um 50 bis 100 \AA höher oder niedriger.¹¹ Der aus diesen physikalischen Gegebenheiten gezogene Schluß lautet: Bevor mit der eigentlichen Rateneichung begonnen wird, ist eine Schicht von ca. 300 \AA desselben Metalls aufzudampfen. Die exakte Dicke dieser Unterlage ist nicht mit Hilfe eines einfachen Gesetzes bestimmbar, was auch nicht nötig ist. Ihre ungefähre Dicke kann durch Messung ihrer Absorption geschätzt werden ($\pm 100 \text{\AA}$).

Für die Rateneichung wurde die Halogenlampe gegen eine Deuteriumlampe ausgetauscht und das Filter aus dem Strahlengang entfernt, weil bei einer Wellenlänge von 3130 \AA gemessen werden sollte. Die Rb-Schicht ist nämlich für hinreichend schräg auftreffendes Licht

des sichtbaren Bereichs undurchdringlich; bei den durch die Schrägstellung des Fensters gegebenen geometrischen Verhältnissen tritt Totalreflexion auf, denn der Brechungsindex des Rb ist im Sichtbaren klein.³ Außerdem bringt das Arbeiten unterhalb der Plasmawellenlänge ($\lambda_{p, Rb} \approx 3400 \text{ \AA}$) den Vorteil niedriger Reflektivitäten der Rb-Oberflächen ($\sim 1 \%$), was die Beeinflussung der transmittierten Lichtintensität durch Interferenzeffekte unterdrückt.^{2,3} Während der Rateneichung wurde der Ofenheizstrom stufenweise über den Regeltransformator verändert. Nachdem sich die Temperatur stabilisiert hatte, wurde der Dampfstrahl mit Hilfe des Shutters für 3 - 20 min freigegeben. Der Anodenstrom des Photomultipliers war an einem Keithley-Vielfachmeßgerät ablesbar. Der in diesen Zeitintervallen auftretende Intensitätsabfall geht allein auf die Absorption der zusätzlich aufgedampften Rb-Schicht zurück, deren Dicke über den Absorptionskoeffizienten des kompakten Metalls berechnet werden kann. Der Lichtweg l ist in Abb. 7 idealisierend als Gerade dargestellt, in Wahrheit wird er in unmittelbarer Nähe der Grenzfläche Rb - Saphir leicht gekrümmt sein.

$$\lambda = 3130 \text{ \AA}$$

$$k = 0,078$$

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

$$l = \frac{1}{\mu} \cdot \ln \frac{I_0}{I}$$

$$d = l \cdot \cos \gamma = 1/2$$

$$d = \frac{\lambda}{8\pi k} \cdot \ln \frac{I_0}{I}$$

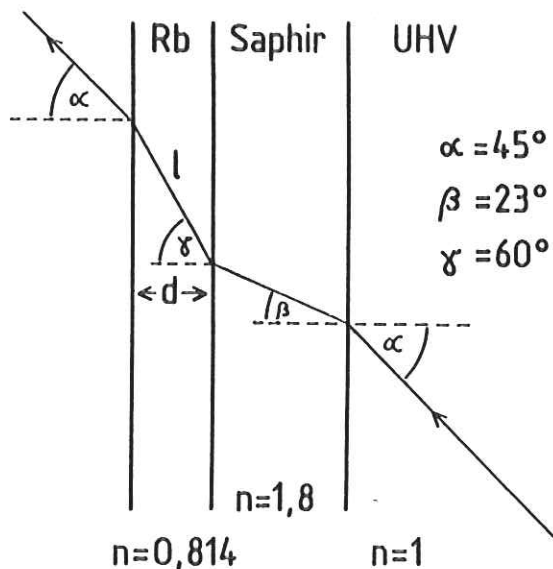


Abb. 7 Zur Berechnung der Rb-Aufdampfraten

Der Haftkoeffizient vakuumaufgedampfter Metallatome hängt von der Temperatur des Substrats ab. Insbesondere hat sich gezeigt, daß bei Zimmertemperatur oft überhaupt keine Kondensation erfolgt; um sie zu erreichen, muß der Schichtträger auf eine Temperatur gekühlt werden, die weit unterhalb des Kondensationspunktes der jeweiligen Substanz liegt und geringfügig von anderen Größen wie z. B. Trägermaterial oder Dampfstrahldichte abhängt. Diese Größen beeinflussen die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Kondensationskeimen, welche Voraussetzung für den Schichtaufbau sind.¹¹ Um derartige Temperatureinflüsse zu minimalisieren, wurde die Rateneichung bei Heliumtemperaturen vorgenommen. Die Annahme scheint gerechtfertigt, daß bei diesen niedrigen Temperaturen die Rb-Atome auf dem Saphirfenster, einer Rb-Schicht oder einem festen Edelgas gleichermaßen gut haften.

Die Theorie gibt uns die Möglichkeit, die hier beschriebene Rateneichung zu überprüfen. Nach Mayer treten bei der Temperatur T aus einem Ofen, der einen dünnen Deckel mit enger Öffnung $d\sigma$ trägt, pro Zeiteinheit

$$N = \frac{N_L}{\sqrt{2\pi \cdot R \cdot M \cdot T}} \cdot p(T) \cdot d\sigma \quad (6)$$

Atome oder Moleküle aus. Hier sind N_L die Avogadrokonstante, R die Gaskonstante, M das Molekulargewicht des Dampfes und p der Dampfdruck. Die Begriffe dünn und eng sind jeweils im Vergleich zur mittleren freien Weglänge der Teilchen im Ofen zu verstehen. Die Richtungsverteilung folgt einem cos-Gesetz, wobei der Winkel ϕ gegen die Mittelsenkrechte auf der Ofenöffnung gemessen wird.

$$n_\phi = N \cdot \cos \phi \cdot d\omega \quad (7)$$

n_ϕ ist die Anzahl der unter dem Winkel ϕ im Raumwinkel $d\omega$ austretenden Teilchen. Die Anzahl der das Probenfenster treffenden Teilchen wird größer sein als es dem zugehörigen Raumwinkel entspricht, weil auch im Inneren der Apparatur reflektierte Atome und Moleküle dorthin gelangen. Dieser Anteil ist nicht genau berechenbar. Es ist daher sinnvoll, Gl. (6) zu

$$R_{Rb} = \frac{\Delta d}{\Delta t} = c \cdot \frac{p(T)}{\sqrt{T}} \quad (8)$$

zu vereinfachen und diese Funktion an die gemessene Abhängigkeit anzupassen. Die Konstanz des Faktors C ist dann, von systematischen Fehlern abgesehen, ein Indiz für die Genauigkeit der Raten-eichung. Das Ergebnis zeigt Abb. 8. Die verwendeten Dampfdruckwerte entstammen dem Tabellenwerk von Landolt-Börnstein.³

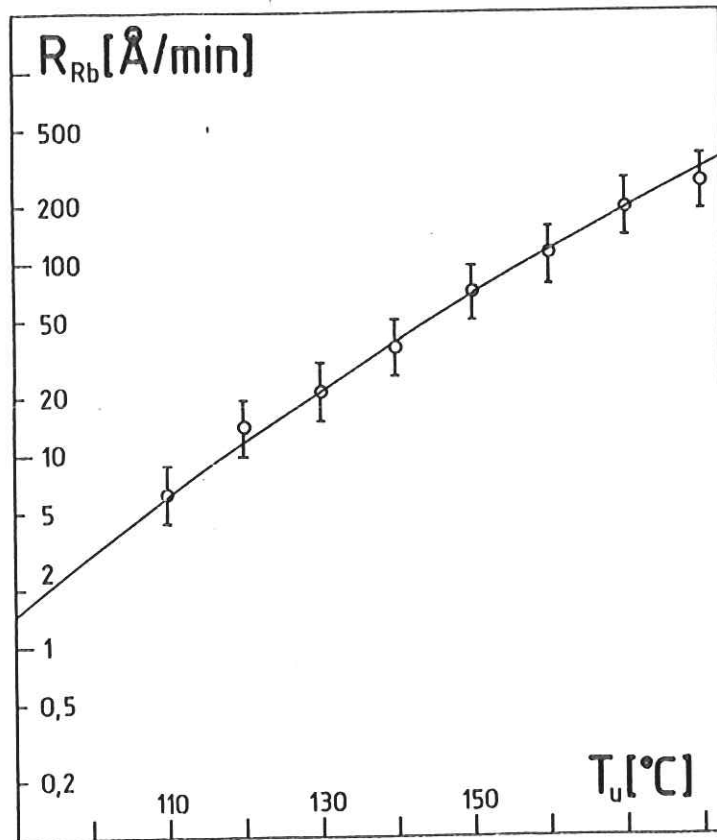


Abb. 8 Abhängigkeit der Rb-Aufdampfraten von der Ofentemperatur T_u , am Ofenboden gemessen
 ——— theoretische Kurve nach L.-Börnst.

3.3. Berechnung der Fremdatomkonzentration und Fehlerdiskussion

Da ein Grammatom Rubidium (M_{Rb}) N_L Atome enthält ($N_L =$ Avogadrokonstante), gilt für die Gesamtzahl der auf dem Probenfenster haftenden Rb-Atome

$$N_{Rb} = \frac{m}{M_{Rb}} N_L \quad (9)$$

m ist hier ihre Gesamtmasse. Aus (9) folgt

$$\frac{\Delta N_{Rb}}{\Delta t} = \frac{N_L \cdot \Delta m}{M_{Rb} \Delta t} = \frac{N_L}{M_{Rb}} \cdot \rho_{Rb} \cdot F \cdot \frac{\Delta d_{Rb}}{\Delta t} \quad (10)$$

wobei F die Fensterfläche und ρ die Dichte bedeutet. Sie darf hier als konstant gelten, da die unten hergeleitete Beziehung nur auf hinreichend dicke Schichten angewendet wird. Entsprechend ergibt sich für das Matrixgas Krypton

$$\frac{\Delta N_{Kr}}{\Delta t} = \frac{N_L}{M_{Kr}} \cdot \rho_{Kr} \cdot F \cdot \frac{\Delta d_{Kr}}{\Delta t} \quad (11)$$

Also ist das Matrix-to-Radical-Verhältnis

$$M/R = \frac{\Delta N_{Kr}/\Delta t}{\Delta N_{Rb}/\Delta t} = \frac{\rho_{Kr} \cdot M_{Rb}}{\rho_{Rb} \cdot M_{Kr}} \cdot \frac{\Delta d_{Kr}/\Delta t}{\Delta d_{Rb}/\Delta t} \quad (12)$$

Das ergibt in Zahlen

$$M/R = \frac{0,72 \cdot 3,1 \cdot 85,47}{1,532 \cdot 83,80} \cdot \frac{\Delta d_{Kr}/\Delta t}{\Delta d_{Rb}/\Delta t} = 89,16 \cdot \frac{\Delta d_{Kr}/\Delta t}{\Delta d_{Rb}/\Delta t} \quad (13)$$

wenn R_{Kr} in Å/sec und R_{Rb} in Å/min gemessen wird. Auch hier ist wieder, wie in Gl. (5), die niedrigere Dichte aufgefrorener Edelgasschichten im Vergleich zum massiven Kristall berücksichtigt. Die Zahlenwerte wurden der Arbeit von Schulze, Kolb und Klipping¹⁰ sowie dem Handbook of Chemistry and Physics¹⁵ entnommen.

Eine Fehlerquelle grundsätzlicher Art wurde schon angedeutet: Man verläßt sich auf die Reproduzierbarkeit der einmal ermittelten Raten. Die Ratenkontrolle während der Matrixpräparation ist für die Gastsubstanz mit dem hier gewählten Absorptionsverfahren unmöglich.

- Abweichungen von den Eichwerten können entstehen, weil der Dampfstrahl den Edelgasstrahl unmittelbar vor dem Probenfenster kreuzt. Durch sich in dieser Zone ergebende Streuprozesse wird die Zahl der Rb-Atome, die die vorgesehene Fensterhälfte erreichen, verringert.
- Weiterhin können sich die Haftkoeffizienten leicht unterscheiden, wobei in diesem Falle der Haftkoeffizient bei der Matrixpräparation eher etwas größer sein sollte, da ein auftreffendes Rb-Atom in der Regel sofort von einigen Lagen Krypton überdeckt wird.
- Die Blendenöffnung am Ofen kann teilweise zuwachsen, was wegen (6) die Rate herabsetzt. Mit diesem Problem befaßt sich Nagel⁶ in seiner Arbeit ausführlich; die dort als für Natrium geeignet erkannte Blendenanordnung wurde übernommen, weshalb dieser Effekt als gering veranschlagt werden darf.

Die Auffrierrate des Matrixgases könnte auch während der Probenpräparation kontrolliert werden, wenn man von den vernachlässigbaren Änderungen des Brechungsindex und der Schichtdicke durch die Dotierung absieht. Es zeigte sich jedoch, daß der Laser trotz seiner niedrigen Leistung (~ 1 mW) imstande ist, Matrizen geringer Stabilität örtlich zu beeinflussen. Auf der Fenstermitte war dann in der gefärbten Matrix ein heller Fleck sichtbar.

- Die Reproduzierbarkeit der Kr-Auffrierraten wird in erster Linie durch die nur grobe Einstellbarkeit des Gaseinlaß-Dosierventils beeinträchtigt. Fehler von etwa 10 % können dadurch eintreten.
- Außerdem beinhaltet auch die Tatsache, daß die Laserinterferenzen nur die Bestimmung der Schichtdicke an einer begrenzten Stelle des Probenfensters gestatten, eine Fehlerquelle.

Während die bisher erwähnten Fehler auf mangelnde Reproduzierbarkeit der Eichraten zurückgehen, weisen auch die Eichungen selbst Ungenauigkeiten auf. Da die benutzten Angaben über den Brechungsindex aufgefrorener Edelgasschichten recht verlässlich erscheinen, soll diese Fehlerquelle vernachlässigt werden. Anders liegen die Verhältnisse im Falle der Rb-Rateneichung. Die bei Landolt-Börn-

stein³ angegebenen optischen Konstanten stammen von verschiedenen Autoren und gehen nicht immer konform miteinander. Außerdem muß man eine gewisse Temperaturabhängigkeit annehmen.¹⁶ Schließlich ist zu bedenken, daß der in 3.2. beschriebene Übergang der Metallschicht von der Tröpfchenform zu dichter gepackten Strukturen sich mit zunehmender Schichtdicke kontinuierlich vollzieht; Abb. 8 kann allerdings als Zeichen dafür gewertet werden, daß sich die optischen Konstanten ab ~ 300 Å kaum noch ändern.

Ein Vergleich der Absorptionsmethode mit einer Schwingquarzmethode anhand von Natrium in der von Nagel benutzten Apparatur ergab, daß die durch Absorption bestimmten Raten rund 25 % niedriger lagen. Dabei muß berücksichtigt werden, daß der Quarz nach dem Tolansky-Verfahren geeicht war, das nach Dahl et al.¹⁷ aufgrund von Oberflächenrauigkeit oft 60 - 100 Å zuviel anzeigt.

Eine exakte Fehlerrechnung ist unmöglich. Der Vergleich aller Fehlerquellen zeigt, daß sich diese teilweise kompensieren. Ebenso wird deutlich, daß die Ungenauigkeiten in der Reproduzierbarkeit der Eichwerte einen wesentlichen Teil des Gesamtfehlers ausmachen. Bei Abwägung aller Fehlerquellen erscheint es realistisch, für jede einzelne Schicht eine Fremdatomkonzentration anzunehmen, die sich vom Sollwert um höchstens 50 % unterscheidet.

4. Ablauf und Ergebnisse des Experiments

4.1. Vorbereitung der Apparatur

Rubidium reagiert an freier Atmosphäre unter Bildung von RbO_2 und RbOH , bei hinreichender Feuchtigkeit der umgebenden Luft tritt Selbstentzündung ein.^{18,19} Der Verdampfungssofen muß daher in einem Handschuhkasten (Glove-Box) unter Schutzgas befüllt werden. Als Schutzgas diente Schweißargon. Die Glove-Box wurde nach einmaliger Argon-Spülung auf 0,5 Torr evakuiert und dann bis auf Normaldruck mit diesem Edelgas gefüllt. Zur Bindung etwaiger Wasserdampfreste befand sich Kieselgel im Zuführungsschlauch.

Der Ofen wurde nach Ausheizen im UHV mitsamt beider geschlossener Ventile in die Glove-Box gebracht und erst unter Schutzgas geöffnet. Die Firma Fluka lieferte das Rb in Vakuumampullen zu je 5 g, sein Reinheitsgrad beträgt nach Angabe der Firma 99,93 %. Mit dem Inhalt einer zerschlagenen Ampulle läßt sich der Ofen optimal füllen; die Weichheit des Rb ermöglicht ein Zusammendrücken, so daß das daraufhin eingesetzte Blendensystem frei bleibt. Während dieser Tätigkeit wurden die zunächst metallisch blanken Rb-Oberflächen allmählich stumpf, ein Zeichen für die nur langsame Reaktion des Rb mit Verunreinigungen der Argon-Atmosphäre. Der befüllte und vakuumdicht verschlossene Ofen wurde nach seinem Anflanschen an die Apparatur zunächst über die seitliche Vakuumleitung auf ca. 10^{-3} Torr evakuiert. Sobald der Druck im Rezipienten hinreichend niedrig war, erfolgte der vakuummäßige Anschluß an die Probenkammer. Darauf folgte weiteres Evakuieren von Ofen und Probenkammer bis auf UHV-Druck.

Das in dieser Arbeit angewandte Meßverfahren bietet die Möglichkeit, ausschließlich die durch Gastatome und -moleküle hervorgerufene Absorption zu messen. Absorption und Streuung des Matrixkristalls sowie Reflexionen an den Grenzflächen der Schicht fallen heraus. Unter der Voraussetzung, daß die undotierte Probenhälfte im sichtbaren Bereich nicht absorbiert, kann die Meßgröße hier in guter Näherung mit dem Absorptionskoeffizienten der dotierten Schichthälfte gleichgesetzt werden. Abweichungen ergeben sich nur durch eventuell unterschiedliche Streuung in beiden Schichthälften und durch Interferenzeffekte infolge leicht variierender Schichtdicke. Diese müßten sich jedoch als Undulationen in den Spektren

abzeichnen, derartiges wurde nicht beobachtet.

Eine Division Leerspektrum/Meßspektrum, die in der Regel auf elektronischen Rechenanlagen geschieht und die zeitliche Stabilität der Lichtquelle voraussetzt, fällt fort. Die Nutzung dieses Vorteils setzt voraus, daß der X-Y-Schreiber beim Fahren eines Leerspektrums (keine Schicht auf dem Probenfenster) über den gewünschten Bereich von 5000 - 8500 Å eine Nullmarke gleichbleibender Höhe zeichnet. Aufgrund unterschiedlicher spektraler Empfindlichkeiten auf der Photokathode des Multipliers war dies zunächst nicht der Fall. Es wurde jedoch durch schrittweises Drehen des Photomultipliers um seine Längsachse, an das sich jeweils das Fahren eines Leerspektrums anschloß, eine Stellung mit hinreichender Konstanz der Nullmarke gefunden. Die durch Multiplier-Empfindlichkeitsschwankungen entstehenden Fehler des gemessenen Absorptionskoeffizienten liegen bei 5 %. Die Justierung der Strahlhöhe derart, daß beide Phasempfindliche Verstärker denselben Ausschlag zeigten, gelang mit Hilfe eines durch Gewinde verstellbaren Reiters unter der Linse L_2 . Geringfügige Korrekturen erlaubte die verstellbare Stütze des Messingrohres, welches den Photomultiplier aufnimmt.

4.2. Probenpräparation und Messung

In der Regel wurde eine Matrix präpariert, sobald der Basisdruck in der Apparatur auf $5 - 8 \cdot 10^{-8}$ Torr gesunken war. Diese Bedingungen waren nach vorheriger Belüftung, für die stets reiner Stickstoff verwendet wurde, innerhalb eines Tages erreichbar (Apparatur nicht ausgeheizt). Bei Inbetriebnahme des He-Kryostaten sank der Druck auf Werte unterhalb von $1 \cdot 10^{-8}$ Torr. Die tiefstmögliche Probenhaltertemperatur von 7 ± 1 K konnte in rund 20 min erreicht werden.

Beim Erwärmen des Verdampfungssofens bewährte sich folgendes Vorgehen: Der Ofen wurde zunächst über die gewünschte Betriebstemperatur hinaus (bei Rb auf etwa 200 °C) erhitzt, was durch entsprechendes Hochdrehen des Regeltrafos innerhalb weniger Minuten zu bewerkstelligen war. Somit wurde der Inhalt gründlich durchmischelt und eine eventuell auf der Oberfläche entstandene dünne Oxidhaut beseitigt. Danach regelte man die benötigte Aufdampf-

temperatur (für Rb meist 100 - 120 °C) ein.

Während der Probenpräparation war besonders zu beachten, daß sich die Auffriertemperatur, die Ofentemperatur und der Druck im Gas-einlaßsystem nicht änderten. Abweichungen in der Anzeige von ca. 1 °C bzw. 5 Torr mußten hier toleriert werden. Zu Beginn und am Ende einer Präparation wurden jeweils einige 1000 Å reines Matrixgas aufgefroren, wodurch ein "Sandwich" entstand. Hierdurch sollten Oberflächeneffekte infolge von Diffusion der Gastatome oder Reaktion der Gastatome mit Verunreinigungen des Restvakuums unterdrückt werden.

Bei der Herstellung von Matrizen gibt es 4 voneinander unabhängige Präparationsparameter, deren Wahl die Form der Spektren in charakteristischer Weise beeinflusst. Es handelt sich um

- die Auffrierrate R
- die Schichtdicke d
- die Fremdatomkonzentration (gegeben durch M/R)
- die Temperatur des Substrats (hier Probenfensters)

Die Auffrierrate, die Fremdatomkonzentration und die Substrattemperatur sind die physikalisch wichtigeren Parameter, da ihre Variation erfahrungsgemäß wesentliche Änderungen der Spektren herbeiführt. Der Einfluß der beiden letztgenannten Größen wurde systematisch untersucht und ist im nächsten Abschnitt dargestellt. Die Bedeutung der anderen beiden Parameter sei im folgenden beschrieben.

Die Schichtdicke d beeinflusst die Spektren nach Nagel⁶ nur insofern, als bei größeren Dicken von einigen hundert µm die Breite der Absorptionslinien leicht abnimmt. Fast alle hier vermessenen Schichten waren 30 - 60 µm dick; diese im Vergleich zu früheren Messungen⁶ um eine Größenordnung geringere Dicke wird durch das Zweistrahl-Meßverfahren ermöglicht, das auch Intensitätsunterschiede der beiden Teilstrahlen von nur wenigen Prozent auswertbar macht. Kleine Schichtdicken sind auch im Hinblick auf den Abtransport der Kondensationswärme vorteilhaft, s. u.. Das Einlagern von Rb-Atomen in die obere Probenhälfte verursacht eine Blaufärbung,

diese ist bei gleicher Schichtdicke um so intensiver, je höher die Fremdatomkonzentration und die Auffriertemperatur sind. Bei einem M/R von 2000:1 und einer Präparationstemperatur von 8 K z. B. wird die Färbung gegen einen weißen Hintergrund etwa von einer Schichtdicke $d = 30 \mu\text{m}$ ab sichtbar. Alle in der in dieser Arbeit beschriebenen Probenkammer präparierten Matrizen erwiesen sich bei der Prüfung mit dem Auge als bis auf die beabsichtigte Zweiteilung äußerlich homogen. Sie zeigten keinerlei Risse und waren teils klar, teils geringfügig getrübt. Diese auch bei anderen Autoren erwähnte "Milchigkeit" und die damit verbundene Lichtstreuung hielten sich jedoch in so engen Grenzen, daß ein Nachregeln der Intensität an den Monochromatorspalten oder ein Erhöhen der Empfindlichkeit der Nachweiselektronik unterbleiben konnte.

Die Auffrierrate R des Matrixgases beeinflusst, sofern sie extreme Werte annimmt, die Isolation der Gastatome negativ. Als untere Grenze für die optimale Isolation von Silberatomen in Ar-, Kr- und Xe-Matrizen fanden W. Schulze et al.²⁰ ca. 10^{16} Atome $\text{cm}^{-2}\text{sec}^{-1}$, falls $M/R \geq 1000$ und $T < 0,13 T_{\text{Trp}}$ (Tripelpunkt), ihr Unterschreiten führt in zunehmendem Maße zur Bildung von Aggregaten. Diesen Werten entsprechen in unserem Falle $R = 62,5 \text{ \AA}/\text{sec}$ und $T < 15 \text{ K}$ für das Matrixgas Krypton. Nach oben sind die Raten durch die Kühlleistung des Kryostaten und vor allem durch die endliche Wärmeleitfähigkeit des Systems Matrixkristall - Saphirfenster - Probenhalter - Kühlblock beschränkt. Es steht zu vermuten, daß insbesondere der Kr-Kristall selbst ($\lambda_{\text{Kr}} = 0,02 \text{ W/cm K}$)²¹ und der Wärmeübergang vom Fenster auf den Probenhalter in dieser Hinsicht kritische Punkte darstellen. Bei mangelhaftem Abtransport der freiwerdenden Kondensationswärme tempert sich der Kristall gewissermaßen selbst, es zeigen sich dann ähnliche Effekte wie beim Auffrieren auf ein unzureichend abgekühltes Probenfenster. Um Erfahrungen mit Kr zu sammeln, wurden verschiedene Raten in der von Nagel benutzten Apparatur getestet, dabei zeichnete sich ein guter Kompromiß zwischen Schichtqualität und Präparationsdauer bei etwa $R = 100 - 200 \text{ \AA}/\text{sec}$ ab.

Zur Übersicht seien die verwendeten Werte für die experimentellen Parameter hier einmal zusammengestellt:

- Auffrierrate R: $100 - 200 \text{ \AA}/\text{sec} \hat{=} 1,6 - 3,2 \cdot 10^{16} \text{ Atome cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$
 $\hat{=} 26,6 - 53,2 \text{ nMol cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$
- Schichtdicke d: $12 - 60 \text{ \AA} \hat{=} 31,9 - 159,6 \text{ \AA} \text{ cm}^{-2}$
 (aus R berechnet)
- Fremdatomkonzentration c: $0,167 - 2 \% \hat{=} \text{M/R } 6000:1 - 500:1$
- Temperatur des Probenfensters T:
 (gemessen mit Kohlewiderstand)
 während der Präparation $8 - 20 \text{ K}$
 beim Spektroskopieren $8 - 40 \text{ K}$
- Ofentemperatur, gemessen mit
 Fe-Konstantan-Thermoelement am Boden: $T_u = 100 \text{ }^\circ\text{C} - 128 \text{ }^\circ\text{C}$
- Druck in der Probenkammer bei
 der Präparation: $p = 1,8 - 3,5 \cdot 10^{-7} \text{ Torr}$

Bei der Umrechnung von Schichtdicken auf Atomzahlen bzw. Mole ist eine Temperatur von 8 K zugrunde gelegt.

Zur Wellenlängeneichung des Monochromators wurde eine Quecksilberlampe benutzt, deren wohlbekanntes Linienspektrum³ eine Zuordnung zwischen der tatsächlichen Wellenlänge und der Anzeige am Monochromator, die bei Drehung des Interferenzgitters mitläuft, ermöglicht. Da die Drehung des Gitters und der Vorlauf des X-Y-Schreibers nicht gekoppelt sind, mußte die Synchronität geprüft werden. Die Abweichung lag innerhalb der Schreiberstrichdicke. Die Spaltbreiten betragen je 30 μm für den Eintritts- und Austrittsspalt bei einer Spalthöhe von 10 mm. Die Auflösung des Monochromators lag damit im Bereich unter 1 \AA ,²² was in Anbetracht der recht breiten Strukturen, die Alkali/Edelgas - Absorptionsspektren gewöhnlich zeigen,¹ als sehr gut einzustufen ist. Die Gesamtauflösung wurde im Wesentlichen durch die Zeitkonstanten der Phasenempfindlichen Verstärker sowie durch die Strichdicke des Schreiberstiftes begrenzt und betrug rund 15 \AA . Dies reichte aus, da durch Fahren eines gespreizteren Spektrums keine zusätzlichen Details hervortraten. Als Wellenlängenvortrieb wurden 250 $\text{\AA}/\text{min}$ gewählt; die Aufnahme eines Absorptionsspektrums, wie es in Abb. 10 erkennbar ist, dauerte damit 14 min.

Die im nächsten Abschnitt vorgestellten Spektren wurden teils mit der zuvor beschriebenen Apparatur gewonnen, teils mit der bei Nagel dargestellten, wobei nur der optische Aufbau an den in Abb. 4 gezeigten angeglichen wurde. Bei den letzteren handelt es sich um die in Abb. 17 und 18 erkennbaren Absorptionsspektren. Das Vorgehen zu ihrer Berechnung aus den Meßspektren unter Verwendung des Programmsystems MOSES²³ findet man ebenfalls bei Nagel. Die derart gewonnenen Absorptionsspektren lassen eine präzise Angabe des Nullpunktes und der Absorptionskoeffizienten nicht zu, da sie auch Lichtstreuung beinhalten; sie geben nur den relativen Verlauf der Absorption an.

Für die nach dem Zweistrahl-Verfahren gemessenen Spektren berechnet sich der Absorptionskoeffizient der dotierten Schichthälfte, bezeichnet mit μ , wie folgt:

Gleichung (1) liefert für das Intensitätsverhältnis der beiden Strahlen

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu l} \quad (14)$$

wobei l dem in der Matrix zurückgelegten Lichtweg entspricht und hier als effektive Schichtdicke bezeichnet werden soll, welche sich von der tatsächlichen Schichtdicke d wegen der Schrägstellung des Fensters unterscheidet. Aus (14) folgt

$$\mu l = \ln \frac{I}{I_0} = \ln 10 \cdot \lg \frac{I}{I_0} \quad (15)$$

Die letzte Umformung wird nötig, weil der in 2.3. erwähnte logarithmische Dividierer den Zehnerlogarithmus bildet. Wenn G (für "Gain") die Verstärkung dieses Dividierers, gemessen in Volt/Dekade, und U die Spannung am X-Y-Schreiber angeben, wird

$$\mu = \frac{U \cdot \ln 10}{G \cdot l} \quad (16)$$

Die effektive Schichtdicke l läßt sich in allgemeiner Form auf die tatsächliche Schichtdicke d zurückführen.

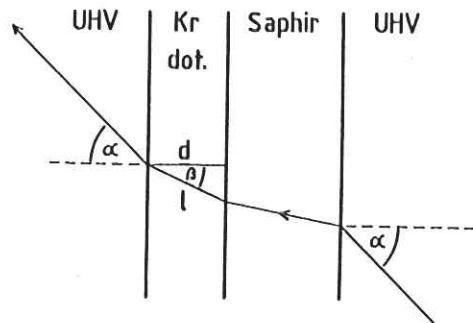


Abb. 9 Verlauf des Meßlichtstrahls (Prinzipbild)

Das Brechungsgesetz gibt

$$\sin \alpha / \sin \beta = n_{\text{Kr}} \quad (17)$$

woraus wegen $\alpha = 45^\circ$

$$\sin \beta = \frac{\sqrt{2}}{2 \cdot n_{\text{Kr}}} \quad (18)$$

folgt. Aufgrund der Beziehung

$$\frac{d}{l} = \cos \beta = \sqrt{1 - \sin^2 \beta} \quad (19)$$

ergibt sich nun l als

$$l = \frac{d}{\sqrt{1 - 1/2n_{\text{Kr}}^2}} \quad (20)$$

und Gl. (16) wird zu

$$\mu = \frac{U \cdot \sqrt{1 - 1/2n_{\text{Kr}}^2} \cdot \ln 10}{G \cdot d} \quad (21)$$

Der Absorptionsquerschnitt σ eines Rb-Atoms ergibt sich als $\sigma = \mu/N_{\tau}$, wobei N_{τ} die Zahl der absorbierenden Teilchen pro Einheitsvolumen τ darstellt. Nimmt man idealisierend eine

statistische Verteilung lauter wohlisolierter, einzelner Atome an, so wird

$$\sigma = \frac{\mu \cdot M/R}{N_{\tau \text{Kr}}} \quad (22)$$

also

$$\sigma = \frac{U \cdot \sqrt{1 - 1/2n_{\text{Kr}}^2} \cdot \ln 10 \cdot M/R}{G \cdot d \cdot N_{\tau \text{Kr}}} \quad (23)$$

4.3. Absorptionsspektren

Die Resonanzlinien des freien Rb-Atoms liegen bei 7800 und 7948 Å, sie entsprechen den Übergängen $5s \ ^2S_{1/2} \rightarrow 5p \ ^2P_{1/2,3/2}$.³ Alle höheren optischen Anregungen befinden sich außerhalb des hier näher betrachteten Wellenlängenbereiches. In Edelgasmatrizen isolierte Alkalimetallatome rufen in der Regel zwei Absorptionsbanden hervor, die sogenannten "roten" und "blauen" Triplets.¹ Das rote Triplet ist gewöhnlich gegen das Dublett des freien Atoms nur leicht verschoben, das blaue, das auch vereinzelt aus mehr als 3 Komponenten bestehen kann,^{24,25} zeigt eine Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen, die in der Größenordnung einiger 100 Å liegt.

Das freie Rb₂-Molekül weist unter anderem Absorptionsbanden in den Spektralbereichen 8400 - 9050 Å, 6500 - 7100 Å und 4690 - 5030 Å auf, sie gehören zu den ersten 3 elektronischen Anregungen $X \ ^1\Sigma \rightarrow A \ ^1\Pi$, $X \ ^1\Sigma \rightarrow B \ ^1\Pi$ und $X \ ^1\Sigma \rightarrow C$.^{3,26} Alkali-Edelgas-Matrizen, die durch Koevaporation von Wirts- und Gastsubstanz präpariert wurden, enthalten schon deshalb einen geringen Anteil an Dimeren des Gastes, weil die entsprechenden Metaldämpfe nicht völlig monoatomar sind. Der Molekülanteil dieser Dämpfe liegt allerdings bei den benötigten Verdampfungstemperaturen meist unter 1%.²⁷ Der Dimerenanteil in der Matrix kann aber durch zufälliges Aufeinandertreffen von Atomen sowie Diffusion beim Kondensationsvorgang deutlich höher sein, entsprechendes gilt für Polymere.

Ein typisches Absorptionsspektrum von Rb in Kr für den Bereich 5000 - 8500 Å zeigt Abb. 10. Hier wurde bewußt eine relativ hohe Rb-Konzentration ($M/R = 1000:1$) gewählt, bei der die konzentra-

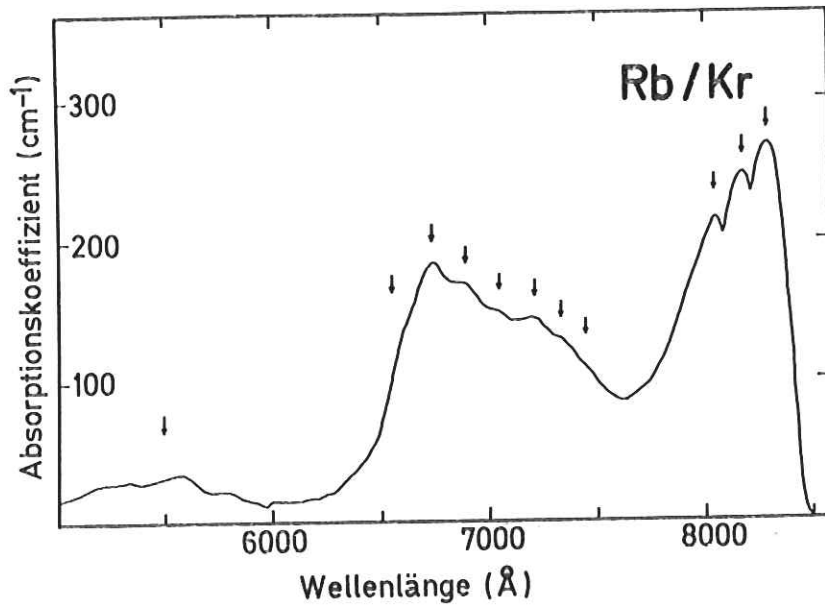


Abb. 10 Übersichtsspektrum

tionsabhängigen Strukturen zwischen 6300 und 7600 Å gut heraus-treten. Das Gebiet zwischen 3000 und 5000 Å wurde probeweise vermessen. Es zeigen sich dort bei fast durchweg geringer Absorption kaum Strukturen (nicht abgebildet). Daher wurde jener Bereich nicht weiter untersucht.

Ein schwaches relatives Absorptionsmaximum befindet sich im Bereich um 5500 Å. Es ist in sich leicht strukturiert, jedoch erwiesen sich diese Strukturen mit einer Ausnahme (5740 Å) als im Einzelnen nicht reproduzierbar. Die Bande um 5500 Å soll daher im folgenden, abgesehen von der Struktur bei 5740 Å, als Einheit betrachtet werden.

Von 6300 Å bis ca. 7600 Å absorbiert die Matrix stark, was auch die oben erwähnte Blaufärbung in der Durchsicht hervorruft. Die Analyse dieses und insbesondere später gezeigter Spektren, in denen einige Details unterdrückt werden, andere aber besser hervortreten, führt hier auf mindestens 7 Strukturen, deren Lage in Tabelle 1 aufgeführt ist. Eine weitere Bande starker Absorption befindet sich zwischen 7600 und 8500 Å. Sie besitzt Triplet-

struktur, wobei die Höhe der Komponenten bei fast allen gemessenen Spektren mit der Wellenlänge zunimmt.

Tabelle 1: Lage der markantesten Absorptionsstrukturen in Rb/Kr-Spektren im Wellenlängenbereich 5000 - 8500 Å

Wellenlänge (Å)	Wellenzahl (cm ⁻¹)	Übergangsenergie (eV)
~5500	~18200	~2,250
6540	15291	1,896
6710	14903	1,848
6900	14493	1,797
7030	14225	1,764
7195	13899	1,723
7305	13689	1,697
7415	13486	1,672
8040	12438	1,542
8175	12232	1,517
8315	12026	1,491

Im folgenden ist der Einfluß der Parameter M/R-Verhältnis und Proben temperatur dargestellt. Es wurde sowohl der Temperatureinfluß auf eine fertig präparierte Schicht (Tempern) als auch der Einfluß der Fenstertemperatur während der Präparation untersucht.

Abb. 11 und 12 zeigen die Abhängigkeit der Spektren von der Rb-Konzentration. Die vier verwendeten Proben wurden bei jeweils 8 K unter Verwendung einer Auffrierrate von 100 Å/sec hergestellt. Die Spektren sind im Abstand von 100 cm⁻¹ bzw. 10 Mb in den Rahmen gezeichnet, so daß die Nulllinie eines Spektrums zugleich die 100 cm⁻¹ (10 Mb) -Marke des darunterliegenden darstellt etc. Das Auftragen des Wirkungsquerschnitts/Atom setzt im Grunde voraus, daß diese Größe nicht davon abhängt, ob ein Atom isoliert oder Teil eines Aggregats ist. Abb. 12 basiert somit auf idealen, in der Realität wohl nicht gegebenen Verhältnissen. Die Darstellung wurde dennoch gewählt, weil sich die Abhängigkeit der verschiedenen Maxima von der Rb-Konzentration leichter erkennen läßt als in Abb. 11. Die Kurve für M/R = 2000:1 fällt

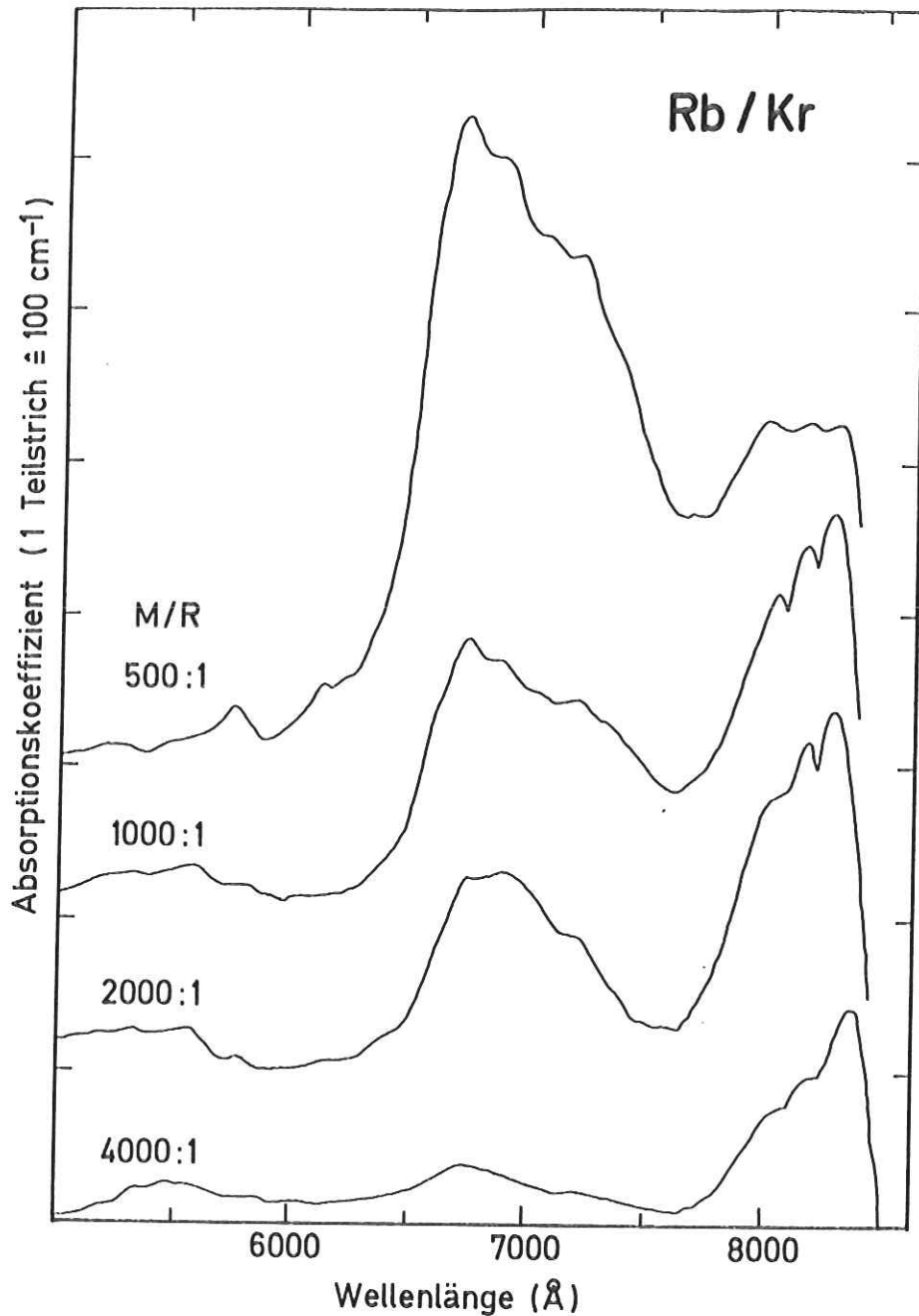


Abb. 11 Einfluß der Rb-Konzentration

in beiden Abbildungen überhöht aus, ein Beispiel für die ungenaue Reproduzierbarkeit der Eichraten.

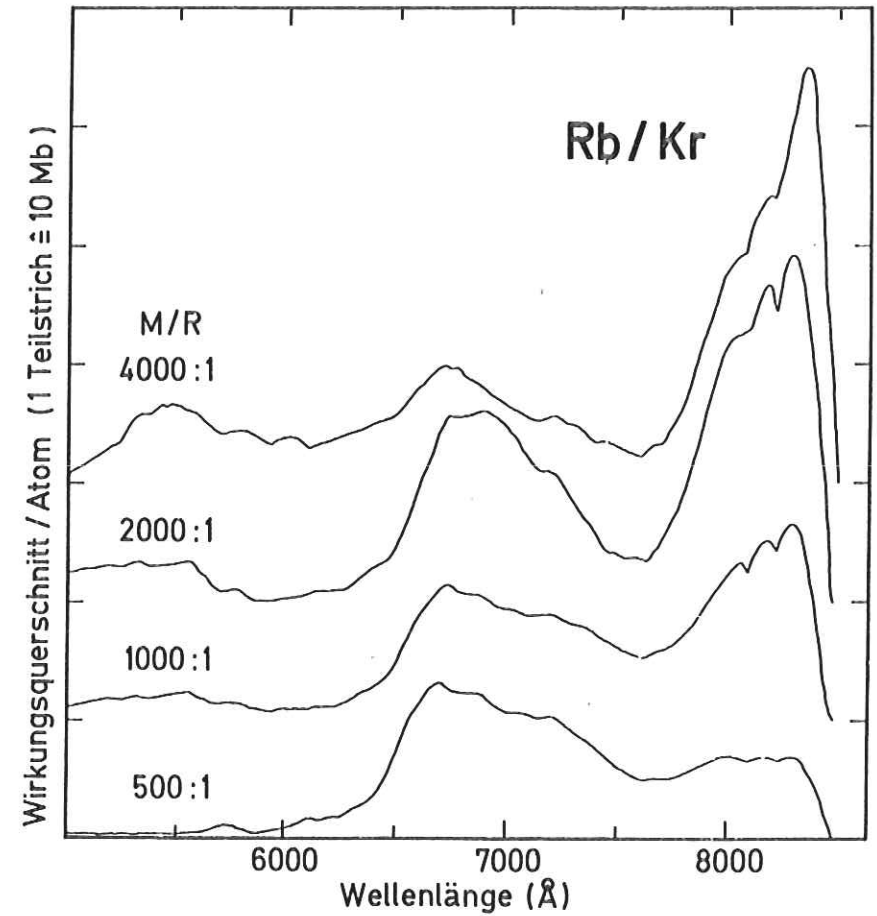


Abb. 12 Einfluß der Rb-Konzentration

Bei großem M/R dominiert das Triplett am langwelligen Ende des untersuchten Bereiches eindeutig. Das Maximum bei 5500 \AA hat hier seine größte (relative) Höhe. Mit zunehmender Rb-Konzentration gewinnt die breite, in der Mitte des Spektrums befindliche Struktur mehr und mehr an Höhe, gleichzeitig treten die einzelnen Komponenten des noch dominierenden Triplettts zunächst deutlicher

hervor. Bei Rb-Konzentrationen über 1 % fällt das Triplet gegenüber der breiten, mittleren Bande deutlich ab, und die Komponenten scheinen wieder mehr ineinander überzugehen. Im Bereich unter 6000 Å verbleibt die Struktur bei 5740 Å als einzig erwähnenswerte.

Abb. 11 und 12 erlauben den Schluß, daß die Bande zwischen 7600 und 8500 Å das rote Triplet darstellt, da sie bei niedriger Rb-Konzentration (vorwiegend Monomere in der Matrix) dominiert. Das blaue Triplet, welches zwischen 7000 und 7500 Å zu vermuten wäre, scheint wesentlich schwächer ausgeprägt. Für das breite Maximum bei 5500 Å scheinen ebenfalls isolierte Atome verantwortlich zu sein, wie die Art seiner Abhängigkeit vom M/R-Verhältnis zeigt. Die übrigen Strukturen müßten dann auf Moleküle und Aggregate zurückzuführen sein, was durch ihr Anwachsen mit zunehmender Rb-Konzentration gestützt wird.

Eine Aufwärmfolge eines Rb/Kr-Films ist in Abb. 13 zu sehen. Die Schicht besaß ein M/R-Verhältnis von 2000:1 und wurde mit 200 Å/sec bei 15 K präpariert. Die Temperaturangaben (z. B. 30/15 K) bedeuten, daß die Probe auf 30 K erwärmt und nach rund 10 min wieder auf 15 K gekühlt wurde, um sie zu stabilisieren und um Linienverschiebungen, die nur auf die thermische Ausdehnung des Gitters zurückzuführen sind, auszuschließen. Da die Schicht bei 40 K schon stark sublimierte, was eine unbekannte Schichtdicke zur Folge hatte, ist auf eine Angabe des Absorptionskoeffizienten verzichtet worden. Die Marken an der Ordinate kennzeichnen die Nulllinien der Spektren.

Während das rote Triplet in Alkali-Edelgas-Matrizen gewöhnlich beim Tempern schnell zurückgeht und auch beim abermaligen Abkühlen der Matrix nicht wiedererscheint (siehe z. B. ^{6,28,29}), erweist es sich im Falle von Rb/Kr-Matrizen als äußerst stabil. Es verändert sich lediglich die relative Höhe der 3 Komponenten leicht. Auch durch langandauerndes Tempern - in einem Fall wurde die Probe für 40 min auf 30 K gehalten - ist ein merklicher Rückgang der Höhe des roten Triplets nicht zu erreichen. Über einen relativen Abfall des blauen Triplets gegenüber dem roten kann schwer eine Aussage getroffen werden, da im Bereich der breiten mittleren Bande ein "Clusteruntergrund" angenommen werden muß.

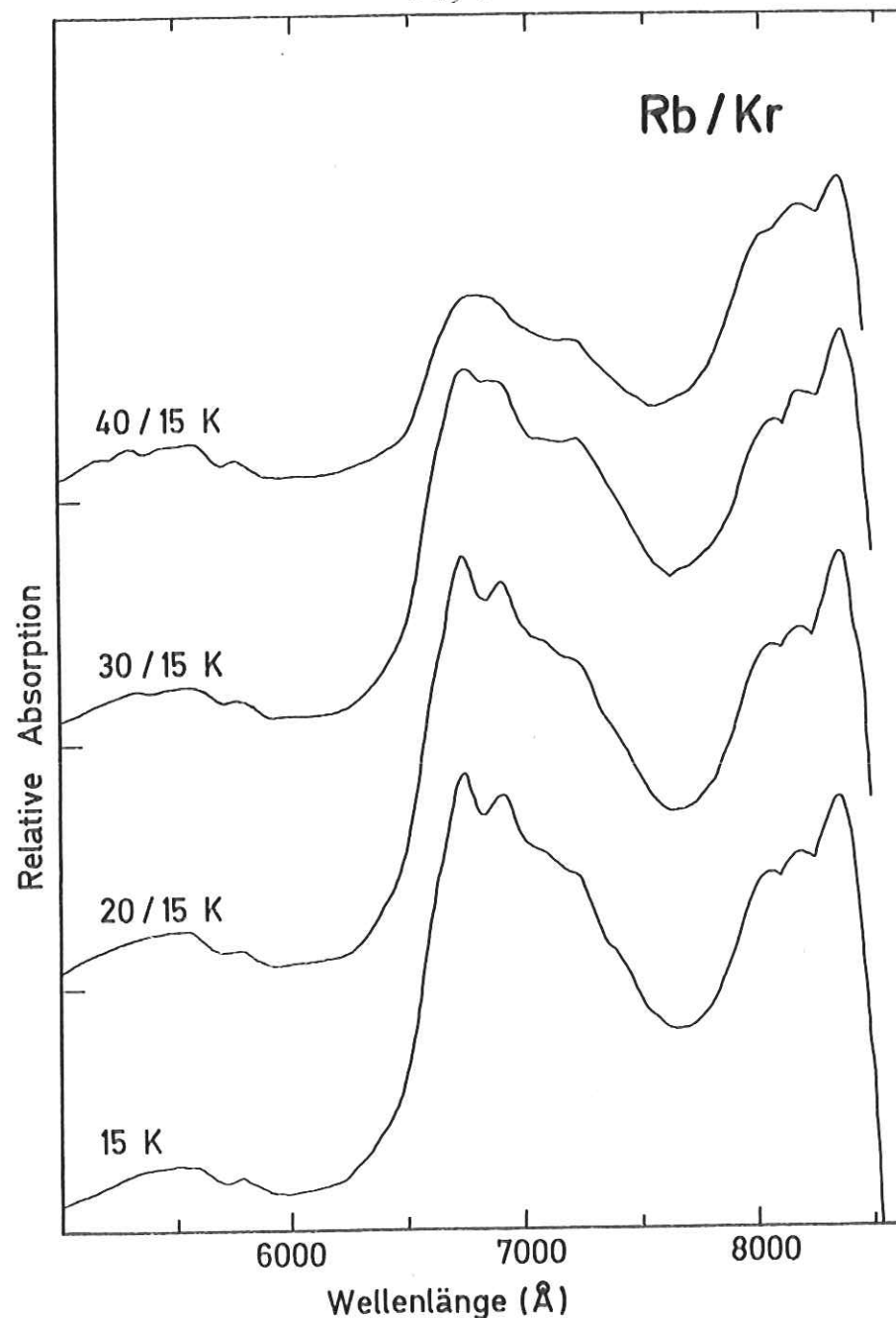


Abb. 13 Temperfolge eines Rb/Kr-Films

Augenscheinlich wird nur, daß diese gesamte Bande mit zunehmender Temperatur relativ an Höhe einbüßt, ein Effekt, der wohl auch damit zusammenhängt, daß die äußeren Teile der Schicht zuerst sublimieren. Aufgrund der schlechteren Wärmeableitung bei der Präparation werden sich dort mehr Aggregate gebildet haben als nahe dem Saphirfenster.

Wird die Temperatur des Substrats während des Auffrierens zu hoch gewählt, so reagieren die Gastatome während der Kondensation miteinander; es bilden sich Rb-Aggregate (sog. Clustern), und die relative Anzahl wohlisolierter Rb-Atome ist sehr niedrig. Ein Beispiel gibt Abb. 14. Mit $M/R = 1000:1$ und $R_{Kr} = 100 \text{ \AA}/\text{sec}$ wurden zwei Proben, einmal bei 8 K, einmal bei 15 K präpariert. Die gestrichelt eingezeichneten Strukturen ($T_p = 15 \text{ K}$) müssen auf Vorgänge bei der Kondensation der Matrix zurückgeführt werden, da sie sich durch Tempern einer hinreichend kalt hergestellten

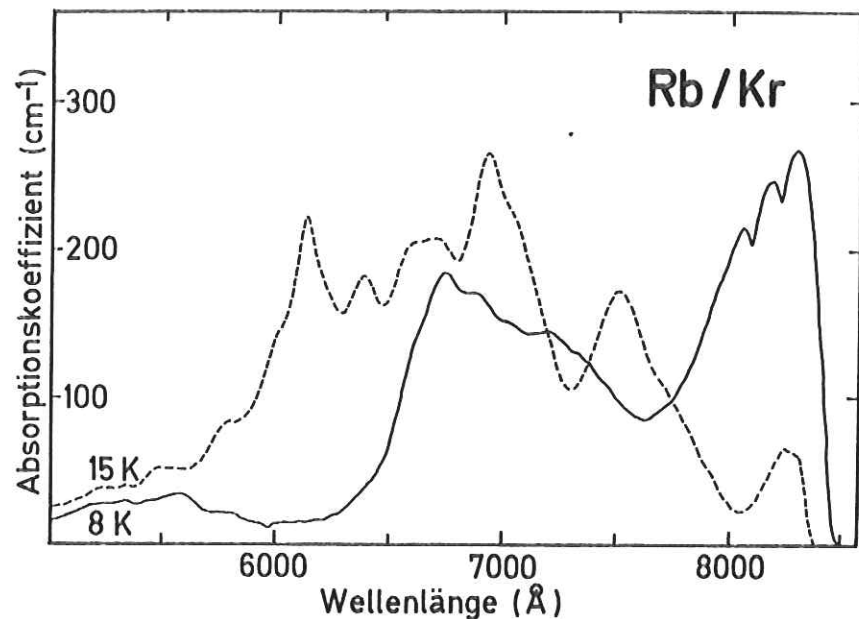


Abb. 14 Einfluß der Kondensationstemperatur

Probe nicht herbeiführen lassen (siehe Abb. 13). Abb. 14 vermag Aufschluß darüber zu geben, welche der in Tabelle 1 aufgeführten Absorptionsstrukturen atomaren Ursprungs und welche auf Moleküle oder Clustern zurückzuführen sind. Insbesondere scheinen die Strukturen bei 6900 und 7030 Å, die nach ihrer Lage als zum blauen Tripletts gehörig betrachtet werden könnten, nicht atomaren Ursprungs zu sein.

Abb. 15 zeigt ein Spektrum, in welchem beide atomaren Tripletts deutlich sichtbar sind. Die relativ große Kr-Auffrierrate ($R_{Kr} = 200 \text{ \AA}/\text{sec}$) läßt die Strukturen bei 6540 und 6710 Å trotz $T_p = 8 \text{ K}$ und $M/R = 4000:1$ stark heraustreten (Selbsttempern). Diejenigen bei 6900 und 7030 Å sind jedoch kaum ausgeprägt, wodurch das blaue Tripletts sich gut abhebt. Bemerkenswert an diesem Spektrum ist die Tatsache, daß sich die atomare Absorption, bedingt durch die höhere Rate, in einem anderen Verhältnis auf die 3 Bereiche des roten Tripletts, blauen Tripletts und der Struktur um 5500 Å verteilt. Die Höhe der Komponenten des roten Tripletts nimmt mit der Wellenlänge nicht zu, sondern ab.

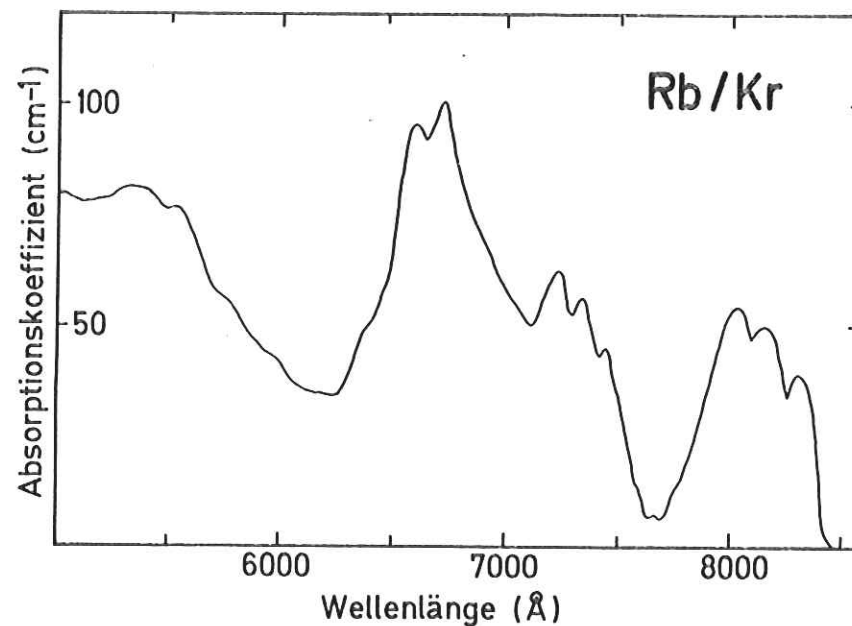


Abb. 15 Einfluß erhöhter Auffrierrate bei niedriger Rb-Konzentration ($200 \text{ \AA}/\text{sec}$, $1/4000$)

Die Abbildungen 14 und 15 rechtfertigen die Aussage, daß neben dem roten auch das blaue "Triplet" in diesem Fall ein echtes Triplet ist, also nicht aus 4 oder mehr Komponenten besteht.

Tabelle 2: Anregungswellenlängen und Übergangsenergien in Kr-Matrix isolierter Rb-Atome

	Wellenlänge λ (Å)	Energie E d. Überg. (eV)	Triplettschwerpt. \bar{E} (eV)	Aufspaltung $E - \bar{E}$ (eV)	Matrixversch. D (eV)
rotes Trpl.	8315	1,491		-0,026	-0,084
	8175	1,517	1,517	± 0	-0,058
	8040	1,542		+0,025	-0,033
blaues Trpl.	7415	1,672		-0,026	+0,098
	7305	1,697	1,698	-0,001	+0,123
	7195	1,723		+0,025	+0,149
	~ 5500	$\sim 2,250$	$\sim 2,250$	-	$\sim +0,680$

Ähnlich wie im Falle von Abb. 14 wurde auch die Schicht, deren Spektren in Abb. 16 gezeigt werden, so präpariert, daß während der Kondensation Aggregatbildung einsetzen mußte. Die Parameter lauteten hier $T_p = 20$ K, $R_{Kr} = 100$ Å/sec sowie $M/R = 3500:1$. Obwohl Abb. 16 keine Absorptionskoeffizienten angibt, sind die beiden Kurven absolut vergleichbar, wenn man die Marken an der Ordinate als Nullpunkt der oberen Kurve ansieht. Aufgrund der geringen Rb-Konzentration sollte man erwarten, daß sich zunächst vorwiegend kleinere Aggregate wie Rb_2 und Rb_3 bilden. Tatsächlich besteht ein Unterschied zum gestrichelt gezeichneten Spektrum in Abb. 14 in der wesentlich höheren Absorption bei 6540 und 6710 Å; diese Maxima liegen im Gebiet der intensivsten Absorptionsbanden des Übergangs $X^1\Sigma \rightarrow B^1\Pi$ des freien Rb_2 -Moleküls.²⁶ Ihre absolute Höhe geht beim Tempern drastisch zurück, wovon vor allem die kurzwellige Komponente betroffen ist.

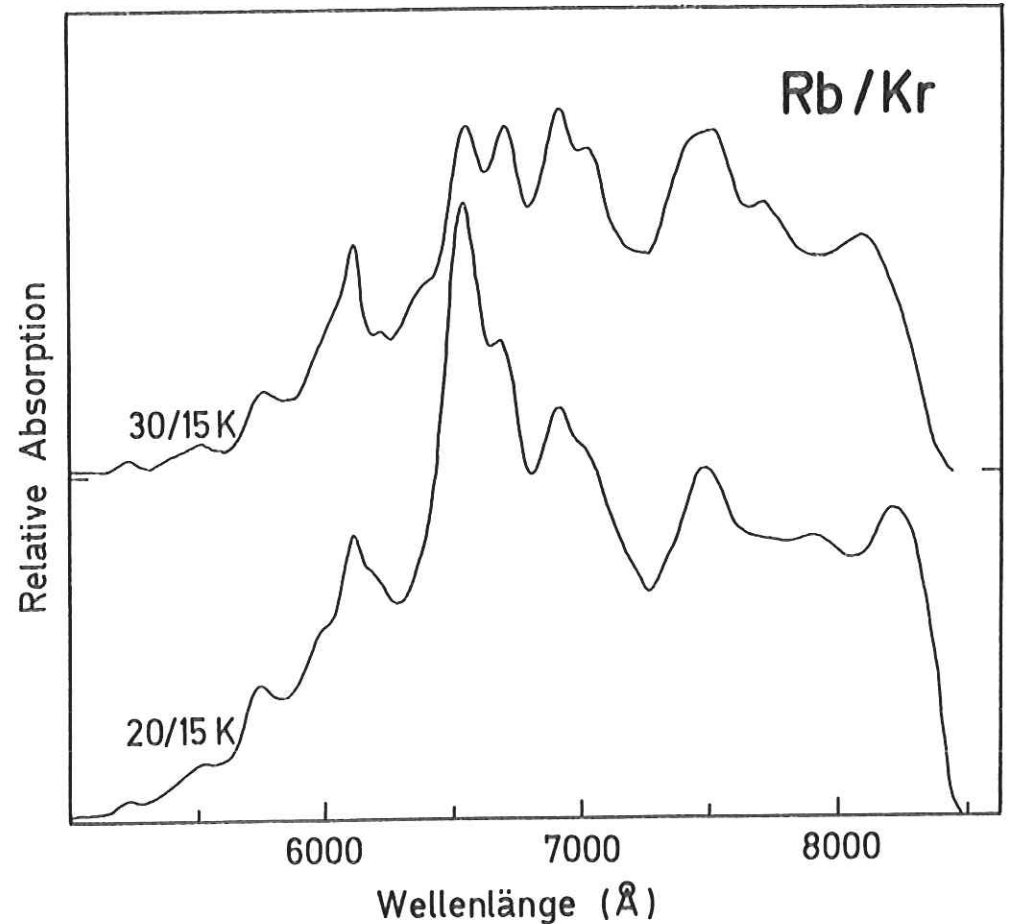


Abb. 16 Tempern einer Rb/Kr - Matrix mit begünstigter Aggregatbildung

Tabelle 3: Die markantesten in Rb/Kr - Matrixspektren bei begünstigter Aggregatbildung zusätzlich auftretenden Strukturen

Wellenlänge (Å)	Wellenzahl (cm^{-1})	Übergangsenergie (eV)
5740	17422	2,160
6115	16353	2,028
6370	15699	1,946
7500	13333	1,653
8240	12136	1,505

Zum Vergleich seien 2 Absorptionsspektren von Na in Kr und Xe vorgestellt. In Abb. 17 ($T_p = 15$ K, $R_{Kr} = 200$ Å/sec, $M/R = 4000:1$) sieht man beiderseits des blauen Triplettts (5550, 5630, 5720 Å) kräftige Doppelstrukturen, daneben eine schwächere bei 4000 - 4300 Å. Das rote Triplett - zwei Komponenten maß Meyer²⁸ bei 5915 und 6035 Å - tritt hier nur bei niedrigeren Präparationstemperaturen auf. Optische Übergänge des Na₂-Moleküls sind nach Rosen²⁶ in den Bereichen um 6500 sowie 4900 Å lokalisiert. Das Verhalten beim Tempern entspricht dem in Abb. 16 gezeigten; die beiden starken Doppelstrukturen werden deutlich schwächer, wobei jeweils die kurzwellige Komponente einen stärkeren Abfall erleidet (nicht abgebildet).

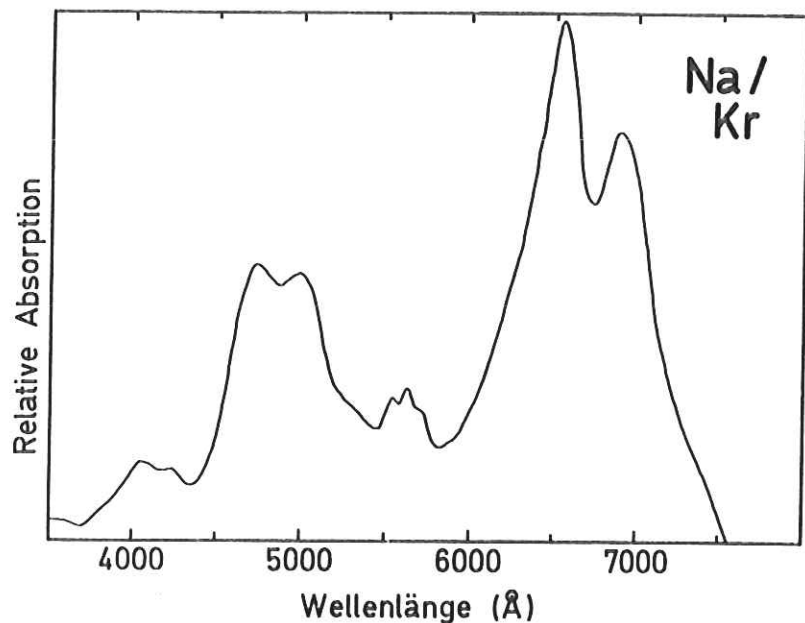


Abb. 17 Na/Kr - Matrixabsorptionsspektrum, willkürlicher Nullpunkt

Der Na/Xe - Film, dessen Spektrum in Abb. 18 erkennbar ist, wurde mit $T_p = 10$ K, $R_{Xe} = 500$ Å/sec und $M/R = 4000:1$ präpariert. Das Spektrum enthält einen zum Kurzwelligen hin ansteigenden Streuuntergrund. Obwohl die typische Struktur bei 6500 - 6900 Å auch hier auftritt und wie das relative Absorptionsmaximum bei ca.

4900 Å bei Erwärmung an Höhe verliert, zeigen sich doch im Vergleich mit dem Na/Kr - Spektrum einige Unterschiede. So ist das Maximum bei ca. 4900 Å nicht aufgespalten. Die Schulter an der niederenergetischen Seite des langwelligen Dubletts für Na/Kr tritt für Na/Xe als relatives Maximum hervor (7260 Å). Im Gebiet des roten Triplettts - nach Nagel⁶ 5830, 5990 und 6110 Å - findet sich eine Struktur, die atomaren Ursprungs sein könnte (6090 Å). Die Lagen der blauen Triplettts stimmen in beiden Spektren innerhalb der Meßgenauigkeit mit den von anderen Autoren gemessenen überein^{6,28}.

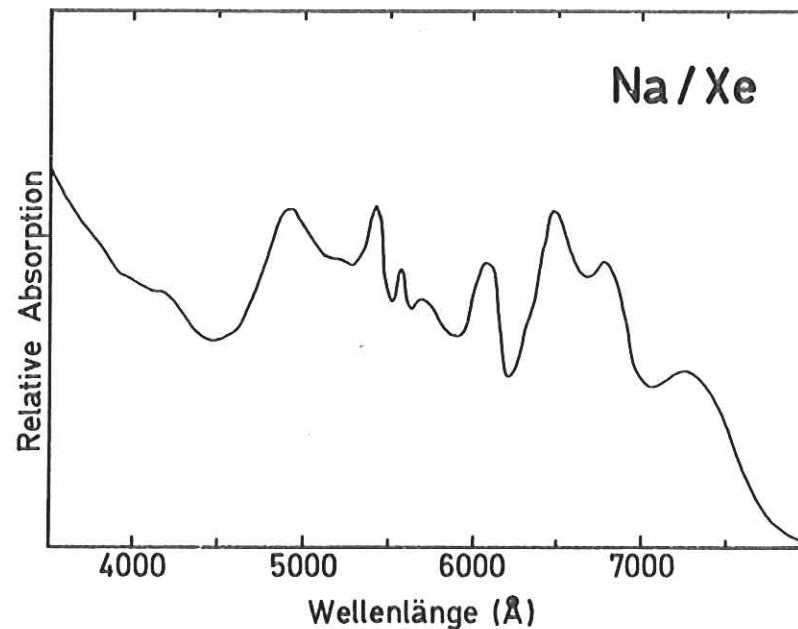


Abb. 18 Na/Xe - Matrixabsorptionsspektrum, willkürlicher Nullpunkt

5. Diskussion der Meßergebnisse

5.1. Matrixisolierte Atome

Die Absorptionsspektren von Alkaliatomen in Edelgasmatrizen enthalten charakteristische Merkmale, aus denen Rückschlüsse auf ihre Wechselwirkung mit dem Wirtskristall gezogen werden können. Außerdem erhält man Hinweise auf Anzahl und Art möglicher Einbauplätze. Die typischen Merkmale sind:

- Die atomaren Absorptionslinien sind gegenüber denen des freien Atoms verschoben und verbreitert.
- Sie liegen in Form von Multipletts vor, wobei im Bereich der Resonanzlinien des freien Atoms ein Triplett, bei kürzeren Wellenlängen mindestens ein weiteres Multiplett auftritt, das meist ebenfalls Triplettstruktur hat.

Ein Vergleich der zahlreichen heute vorliegenden Arbeiten über dieses Thema zeigt, daß die relative Intensität dieser Multipletts von der Art der verwendeten Apparatur, der Präparationsmethode und den Präparationsbedingungen abhängt. Die spektrale Lage der Multipletts erweist sich jedoch als im wesentlichen konstant.

Die Linienverschiebung gliedert sich strenggenommen in diejenige Verschiebung, welche die Multipletts als Ganzes gegenüber der Gaslinie erfahren, und die mit der Aufspaltung innerhalb der Multipletts einhergehende Verschiebung der einzelnen Komponenten. Wenn im folgenden, insbesondere in 5.1.2., von Linienverschiebung die Rede ist, so wird die Aufspaltung hierbei zunächst noch nicht betrachtet. Die qualitative Deutung dieser Verschiebung und der Verbreiterung der atomaren Absorptionslinien bereitet keine wesentlichen Schwierigkeiten; demgegenüber besteht über die Gründe für die Multiplettstruktur noch Uneinigkeit. Auf einige der existierenden Modelle soll kurz eingegangen werden, dabei wird ihre Anwendbarkeit auf die Ergebnisse dieser und anderer Arbeiten diskutiert. Zuvor erfolgt ein Vergleich mit Lumineszenzmessungen an dotierten Edelgasmatrizen.

5.1.1. Vergleich mit Lumineszenzmessungen am System Rb/Kr

Ein direkter Vergleich der Meßergebnisse dieser Arbeit mit denen anderer Autoren ist nicht möglich, da das System Rb/Kr bisher

nicht in Absorption vermessen wurde. Es bieten sich jedoch Vergleichsmöglichkeiten zu den Rb/Kr-Emissionsspektren, die Micklitz und Luchner³⁰ veröffentlichten. Über optische Emissionsmessungen an in Edelgasmatrizen isolierten Metallatomen liegen erst wenige Arbeiten vor.³¹ Alle diese Arbeiten zeigen, daß die Emissionslinien gegenüber den Absorptionslinien eine deutliche Rotverschiebung aufweisen, sofern sie an derselben oder einer gleichartig präparierten Probe gemessen werden. Während sich im Falle von Atomen mit $^2S_{1/2}$ -Grundzustand die Emissionslinie teils als breites Singlett zeigt, spaltet sie bei Kolb und Leutloff³² sowie Micklitz und Luchner in ein Triplett auf. Zur Übersicht über die Größenordnung der Rotverschiebung seien hier die Ergebnisse dreier Arbeiten zusammengestellt.

Tabelle 4: Optische Absorptions- und Emissionslinien in Edelgasmatrix isolierter Metallatome mit $^2S_{1/2}$ -Grundzustand (nur blaues Triplett)

Autor	System	Absorptionswellenlänge			Emissionswellenlänge			\bar{E}_E/\bar{E}_A
		(Å)	(Å)	(Å)	(Å)	(Å)	(Å)	
Belyaeva et al. ³³	Li/Ar	6350	6470	6610	9090			0,712
	Li/Kr	6370	6490	6620	9710			0,669
	Li/Xe	6580	6730	6840	10750			0,625
Belyaeva et al. ³⁴	Na/Ar	5340	5430	5520	8700			0,624
	Kolb und Leutloff ³²	Ag/Kr	3093	3138	3232	4150	4923	5306

\bar{E}_E und \bar{E}_A sind die mittleren Emissions- und Absorptionsenergien. Die Emissionslinien erfahren also Stokes-Verschiebungen, die größenordnungsmäßig ein Drittel der Absorptionsenergien ausmachen. Micklitz und Luchner hingegen maßen am System Rb/Kr Emissionslinien bei 6572, 6674 und 7262 Å, die sie dem blauen Triplett zuordnen.³⁰ Diese Linien sind gegenüber den Absorptionslinien fast ausnahmslos blauverschoben (siehe Tabelle 2). Diese Blauverschiebung steht im Widerspruch zu den bisherigen, für vergleichbare Systeme erhaltenen Ergebnissen. Eine Erklärung wird in Abschnitt 5.1.4. angeboten.

5.1.2. Verschiebung und Verbreiterung der Linien

Die Verschiebung der Absorptionslinie ergibt sich aus der unterschiedlich starken Wechselwirkung der beiden beteiligten Zustände des Gastatoms mit seiner Umgebung. Eine von Lax³⁵ vorgeschlagene Näherung beschreibt die thermische Bewegung des Wirtsgitters als ein Expandieren und Kontrahieren, das aus der Sicht des Gastatoms isotrop verläuft (breathing mode). Der Abstand zwischen dem Fremdatom und den benachbarten Kristallatomen läßt sich dann durch eine gemeinsame Konfigurationskoordinate Q ausdrücken. Bei Addition der Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen dem Gastatom und jedem benachbarten Wirtsatom läßt sich das bekannte Lennard-Jones-Potential² als

$$V(Q) \sim \epsilon \cdot \left(\frac{\sigma^{12}}{Q^{12}} - \frac{\sigma^6}{Q^6} \right) \quad (24)$$

schreiben. Der Parameter ϵ steht für die Tiefe des Potentialtopfes, und σ ist der Kernabstand, bei dessen Unterschreiten die Abstoßung zweier Atome überwiegt. Je enger die Umgebung des Gastatoms, um so mehr führt diese "abstoßende Umgebung" zu einer Blauverschiebung der Absorptionslinie. Es sei darauf hingewiesen, daß eine Absorptionmessung keine Auskunft darüber zu geben vermag, welche Verschiebung jeder einzelne der am Absorptionsvorgang beteiligten Atomzustände erleidet.

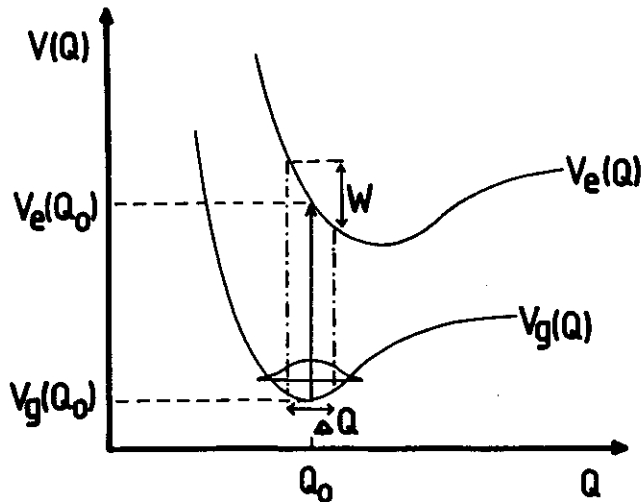


Abb. 19 Konfigurationskoordinaten-Diagramm

Die unterschiedlichen Einflüsse des Matrixkristalls auf Grund- und angeregten Zustand des Fremdatoms rufen auch die Linienverbreiterung hervor. Die Potentialkurven der elektronischen Zustände lassen sich als Funktionen der Koordinate Q darstellen. Abb. 19 zeigt ein schematisches Konfigurationskoordinaten-Diagramm. Wegen der unterschiedlichen Wirts-Gast-Wechselwirkung liegen die Potentialminima bei verschiedenen Werten der Konfigurationskoordinate Q . Ein dem Frank-Condon-Prinzip entsprechender senkrechter Übergang führt somit auf der Potentialkurve des angeregten Zustandes zu einem Punkt, in dem ihre Steigung von Null verschieden ist. Die Linienbreite ergibt sich daher zu

$$W = \frac{dV_e}{dQ} \cdot \Delta Q \quad (25)$$

wobei ΔQ die Halbwertsbreite der Wahrscheinlichkeitsdichte-Verteilung im Grundzustand ist. Nach der Anregung ist dann eine Umordnung der Umgebung des Gastatoms möglich, bei der die neue Gleichgewichtslage eingenommen wird. Die überschüssige Energie kann z. B. in Gestalt von Phononen an das Gitter abgegeben werden.

5.1.3. Tripletstruktur

Die Tatsache, daß in den Absorptionsspektren von Alkali-Edelgas-Matrizen meist 2 Multipletts vorkommen, läßt sich so deuten, daß die Gastatome 2 Typen von Einbauplätzen bevorzugen. So gehen viele Ansätze zur Erklärung der Multiplettstruktur nur auf den thermodynamisch stabileren Platz ein, dem gewöhnlich das blaue Triplet zugeordnet ist. Wenn im folgenden einige dieser Ansätze behandelt werden, so ist dabei das Auftreten von echten Triplets zugrunde gelegt. Sonderfälle, wie man sie bei Kupferman/Pipkin²⁴ oder bei Kolb et al.²⁵ findet - das blaue Multiplett zeigt sich dort als Quartett - werden nicht behandelt.

5.1.3.1. Wechselwirkung nichtnächster Nachbarn

Die Wechselwirkung nichtnächster Nachbarn zog Blount³⁶ zur Erklärung der Spektren heran. Die jeweiligen Gastatompaare werden dabei als schwach gebundene Moleküle betrachtet. Als Potentialkurven verwendet Blount im wesentlichen die Morse-Potentiale der freien Alkalimoleküle, ohne die zwischen den Gastatomen befindlichen Wirtskristallatome zu berücksichtigen. Diese Deutung der Absorp-

tionsspektren wurde von Brewer und King³⁷ experimentell widerlegt, indem sie die Edelmetalle Cu, Ag und Au sowohl separat als auch gemeinsam in Edelgasmatrizen einbauten. Im letzteren Fall hätten sich typische Details der Spektren ändern müssen, da z. B. die Wechselwirkung eines Cu-Cu-Paares sich von der eines Cu-Ag-Paares unterscheidet. Solche Änderungen wurden jedoch nicht beobachtet. Die Edelmetalle besitzen wie die Alkalimetalle eine einfach gefüllte äußere s-Schale, und der ns + np - Übergang spaltet in Edelgasmatrizen ebenfalls in ein Triplett auf, weshalb die physikalischen Ursachen in beiden Fällen als gleich angesehen werden.

5.1.3.2. Verschiedene Einfangplätze als Ursache der Triplett-aufspaltung

Duley³⁸ entwickelte ein Modell, das die Aufspaltung innerhalb der Triplets auf unterschiedliche Einfangplätze zurückführt. Die von ihm berücksichtigten Plätze sind teils reguläre, teils Zwischengitterplätze, jeweils mit oder ohne benachbarte Leerstelle. Nach seinen Ergebnissen ruft ein Gittereinfangplatz mit benachbarter Leerstelle zwei Linien hervor, weil die p-Entartung des angeregten Zustandes teilweise aufgehoben wird. Allerdings liegt eine dieser Linien innerhalb des blauen, die andere im roten Triplett. Bemerkenswerterweise sieht Duley keinen Widerspruch zwischen seinem Modell und den Ergebnissen Meyers,²⁸ der das alleinige Verschwinden des roten Triplets bei leichter Erwärmung seiner Na- und K-dotierten Edelgasschichten beobachtete, ein Effekt, der später für Na/Xe-Matrizen von Nagel⁶ bestätigt wurde. Es erscheint jedoch ausgeschlossen, daß von zwei Linien, die auf dieselbe Ursache zurückgehen, bei Beseitigung dieser Ursache dennoch eine Linie erhalten bleibt. Gegen das Auftreten unterschiedlicher Einfangplätze als Ursache der Triplett-aufspaltung sprechen auch die ESR-Studien Kasais.³⁹ Kasai zeigte, daß Cu-Atome in Argon einen einzigen Einbauplatztyp hoher Symmetrie einnehmen. Dennoch weist das Absorptionsspektrum von atomarem Cu in Ar-Matrix ein Triplett auf.^{40,41}

5.1.3.3. Kristallfeldmodell

In zahlreichen Arbeiten stößt man auf den Versuch, die Triplett-aufspaltung mit dem Modell eines statischen Kristallfeldes zu erklären. Die Wechselwirkung zwischen dem Gastatom und dem umgebenden Kristall wird als schwach angesehen. Die Matrixumgebung

beeinflusst das Gastatom nur insofern, als sie ein zusätzliches Feld erzeugt, dessen Symmetrie durch die Art der Umgebung bestimmt ist. Dieses zusätzliche Feld, das Kristallfeld, hebt die Entartung des angeregten P-Zustandes auf. Eine Näherung dieses Modells liegt darin, daß die Ausdehnung des Gastatoms als eng begrenzt angesehen wird. Ein Eindringen der Wellenfunktion des äußeren Elektrons in die Bereiche der Nachbaratome wird vernachlässigt. Der gesamte Einfluß der Nachbarn wird durch das Kristallfeld ersetzt. Der Hamiltonoperator des Gastatoms kann dann als

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N \frac{e^2}{r_{ik}} + H' \quad (26)$$

mit

$$H' = \zeta \cdot (\vec{L} \cdot \vec{S}) + V_{\text{krist}} \quad (27)$$

geschrieben werden. ζ steht für den Spin-Bahn-Parameter, der nicht unbedingt mit demjenigen des freien Atoms übereinstimmen muß. V_{krist} ist das Kristallfeldpotential. Die Aufspaltung des P-Zustandes in 3 Niveaus wird wie folgt begründet. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung führt wie im freien Atom zur Aufspaltung der Terme ${}^2P_{1/2}$ und ${}^2P_{3/2}$. Diese sind bezüglich der z-Komponente J_z des Gesamtdrehimpulses J zwei bzw. vierfach entartet. Die Schrödingergleichung mit dem obigen Energieoperator ist invariant gegen Zeitumkehr. Da diese Invarianz durch Einführen der Störung H' nicht beeinträchtigt wird, müssen 2 Zustände, die sich nur im Vorzeichen von J_z unterscheiden, entartet bleiben (Kramers-Entartung). Das Kristallfeld führt zu einer zweifachen Aufspaltung des ${}^2P_{3/2}$ -Terms. Die 3 Linien des Triplets sind somit den Übergängen

$${}^2S_{1/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}, \quad {}^2S_{1/2} \rightarrow {}^2P_{3/2, \pm 1/2}, \quad {}^2S_{1/2} \rightarrow {}^2P_{3/2, \pm 3/2}$$

zuzuordnen. Legt man ein axialsymmetrisches Kristallfeld zugrunde, so liefert die Störungsrechnung 1. Ordnung für die Lage der Triplettkomponenten folgende Energien:^{40,42}

$$E_1 = E + D + 1/2 \Delta + 1/2 \zeta \quad (28)$$

$$E_2 = E + D - 1/4 \Delta - 1/4 \zeta + 3/4 \sqrt{\zeta^2 + \Delta^2 - 2/3 \zeta \Delta} \quad (29)$$

$$E_3 = E + D - 1/4 \Delta - 1/4 \zeta - 3/4 \sqrt{\zeta^2 + \Delta^2 - 2/3 \zeta \Delta} \quad (30)$$

E ist die Anregungsenergie des freien Atoms, D die Matrixverschiebung. Δ steht für den Kristallfeldparameter, welcher nach Ammeter und Schlosnagle⁴³ ausreicht, das Kristallfeld im Falle axialer Symmetrie vollständig zu charakterisieren. Forstmann et al.⁴⁰ zeigen, daß für die 3 Energien $E_2 > E_1 > E_3$ gilt. Es ist möglich, die Zuordnung $E_1 = E(2P_{3/2, \pm 3/2})$, $E_2 = E(2P_{3/2, \pm 1/2})$ und $E_3 = E(2P_{1/2, \pm 1/2})$ vorzunehmen, man sollte aber beachten, daß diese Bezeichnungsweise nur für ein schwaches Kristallfeld ($\zeta/\Delta \gg 1$) eindeutig ist.

Die Auswertung der in Tabelle 2 zusammengestellten Ergebnisse dieser Arbeit ergibt:

Tabelle 5: Matrixverschiebung D, Kristallfeldparameter Δ und Spin-Bahn-Parameter ζ für das System Rb in Kr

	D (meV)	Δ (meV)	ζ (meV)
rotes Triplet	-58	-21	21
	-58	21	-21
blaues Triplet	123	-21	21
	123	21	-21

Da die Gleichungen (28) bis (30) in Δ und ζ symmetrisch sind, existieren jeweils zwei zueinander spiegelbildliche Lösungspaare.

Der Spin-Bahn-Parameter des freien Rb-Atoms beträgt $\zeta = 19,6$ meV.⁴⁴ Man könnte daher zunächst geneigt sein, das jeweils erste Lösungspaar als das physikalisch relevante anzusehen und gute Übereinstimmung festzustellen. Die Aufspaltung der Triplettkomponenten liegt jedoch auch bei anderen Alkaliatomen in Edelgasmatrix in derselben Größenordnung (einige 10 meV), während die Spin-Bahn-Parameter der freien Atome mit sinkender Ordnungszahl rasch abnehmen. Tabelle 6 enthält die Absorptionswellenlängen der freien und der in Edelgasmatrix isolierten Alkalimetallatome, soweit Daten verfügbar sind. Die Parameter D, Δ und ζ wurden nach dem Formalismus des Kristallfeldmodells errechnet (Gl. (28)-(30)).

Tabelle 6: Matrixverschiebung D, Kristallfeldparameter Δ , Spin-Bahn-Parameter ζ (meV)

Absorptionslinien freies Atom (Å)	Argon	Krypton	Xenon	Ref.
L1 6708,42	6610 D= 67	6620 D= 62	6840 D= -2	Belyaeva ³³ et al.
6708,27 $\zeta_f=0,03$	6470 $\Delta=-30$ 6350 $\zeta= 33$	6490 $\Delta=-29$ 6370 $\zeta= 31$	6730 $\Delta=-33$ 6580 $\zeta= 25$	
Na 5895,92	5965 D= 21 5835 $\Delta=-38$ 5710 $\zeta= 38$	6035 5915	6110 D=-29 5990 $\Delta=-45$ 5830 $\zeta= 34$	Meyer ²⁸ + diese Arbeit
5889,95 $\zeta_f=1,4$	b1.T. 5530 D=176 5440 $\Delta=-31$ 5350 $\zeta= 30$	5720 D= 97 5630 $\Delta=-26$ 5550 $\zeta= 28$	b1.T. 5730 D=107 5620 $\Delta=-45$ 5480 $\zeta= 36$	diese Arbeit + Nagel ⁶
K 7698,98	7780 D= 14 7620 $\Delta=-30$ 7450 $\zeta= 28$	7755 D= -8 7710 $\Delta=-4$ 7690 $\zeta= 7$	8095 D=-56 7980 $\Delta=-28$ 7800 $\zeta= 19$	Meyer ²⁸
7664,91 $\zeta_f=4,8$	6940 6880	7305 D=110 7200 $\Delta=-24$ 7075 $\zeta= 21$	b1.T. 7555 D= 39 7505 $\Delta=-11$ 7440 $\zeta= 9$	
Rb 7947,60	7981 D= 24 7748 $\Delta=-36$ 7539 $\zeta= 38$	8315 D=-58 8175 $\Delta=-21$ 8040 $\zeta= 21$	~ ~ ~	Kupferman/ ²⁴ Pipkin + diese Arbeit
7800,23 $\zeta_f=19,6$	7130 6961 6788 6566	7415 D=123 7305 $\Delta=-21$ 7195 $\zeta= 21$	~ ~ ~	
Cs 8943,50	8893 D= 34 8466 $\Delta=-35$ 8240 $\zeta= 55$	9061 D= 5 8671 $\Delta=-42$ 8378 $\zeta= 49$	9253 D=-28 8897 $\Delta=-41$ 8589 $\zeta= 43$	Weymann/ ⁴⁵ Pipkin

Die Spin-Bahn-Parameter ζ , die als positiv angenommen sind, können mit denjenigen der freien Atome (ζ_f) verglichen werden.

In Tabelle 6 ist nur hinsichtlich der Matrixverschiebung D ein klarer Trend zu erkennen. D nimmt - mit einer Ausnahme bei Na - von Xe nach Ar zu, was mit der kleiner werdenden Gitterkonstanten und der abnehmenden Polarisierbarkeit der Edelgasatome zusammenhängen dürfte. Die Unterschiede zwischen den aus der Triplettaufspaltung ermittelten Spin-Bahn-Parametern und jenen der freien Atome werden um so krasser, je leichter das betrachtete Alkaliatom ist. Nun kann zwar die Wellenfunktion des angeregten Gastatomzustandes durch die umgebenden Edelgasatome deformiert werden, was zu einer Verstärkung der Spin-Bahn-Wechselwirkung führen könnte. Es erscheint jedoch schwer einsehbar, daß - gleichartige Einfangplätze vorausgesetzt - gerade die räumlich kleineren Alkaliatome hiervon in derart extremer Weise betroffen sein sollen.

Das Kristallfeldmodell liefert also, obwohl es die Triplettaufspaltung qualitativ zu deuten vermag, nur für schwerere Alkaliatome akzeptable quantitative Aussagen, ebenso für matrixisolierte Edelmetallatome.⁴⁰ Die Ähnlichkeit aller Edelgasmatrix-Absorptionsspektren von Atomen mit $^2S_{1/2}$ -Grundzustand legt hingegen eine gemeinsame physikalische Ursache nahe. An ein Modell muß daher der Anspruch gestellt werden, alle derartigen Spektren quantitativ zumindest annähernd richtig vorherzusagen.

5.1.3.4. Jahn-Teller-Effekt

Während der Einfluß der Matrix im Kristallfeldmodell nur als schwache Störung behandelt wird, wobei man eine Wechselwirkung der Elektronenzustände des Gastatoms mit den Schwingungen des umgebenden Gitters vernachlässigt, führen andere Autoren die Aufspaltung des $^2S_{1/2} \rightarrow ^2P_{1/2,3/2}$ -Übergangs in ein Triplett gerade auf diese Wechselwirkung zurück. So erwähnen z. B. Belyaeva et al.³³ die Triplettaufspaltung im sog. C-Band Ti-aktivierter KCl-Kristalle. Diese Aufspaltung entsteht durch Jahn-Teller-Kopplung des angeregten Atomzustandes mit Vibrationsmoden geeigneter Symmetrie.

Nagel⁶ vergleicht in seiner Arbeit die in Edelgasmatrix isolierten

Alkaliatome mit den F-Zentren in Alkalihalogeniden, insbesondere Cs-Halogeniden. Ein solches F-Zentrum besteht aus einer Anionenlücke, die sich selbst durch Einfang eines Elektrons elektrisch neutralisiert hat. Die niedrigsten quantenmechanischen Zustände dieses Elektrons sind atomaren s- und p-Zuständen vergleichbar. Für die Übernahme der Theorie der F-Zentren spricht, daß sowohl Edelgasatome als auch Alkali- und Halogenionen, von Li^+ abgesehen, als äußere Schale eine abgeschlossene p-Schale aufweisen. Ein wesentlicher Unterschied liegt allerdings darin, daß das Elektron des F-Zentrums sich vorwiegend in einer Leerstelle des Kristalls aufhält, während das Valenzelektron des Alkali-Gastatoms an einen Atomrumpf gebunden ist.

Durch die Grundanregung des Elektrons im F-Zentrum entsteht das sog. F-Band, das durch seinen in Cs-Halogeniden deutlich ausgeprägten Triplettcharakter den Absorptionsspektren von Alkaliatomen in Edelgasmatrizen verblüffend ähnlich sieht.⁴⁶ Die physikalische Deutung dieser Triplettaufspaltung findet man z. B. bei Moran⁴⁷ oder Sturge,⁴⁶ sie soll hier nur kurz zusammengefaßt werden. Der angeregte Zustand spaltet durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung in 2 Niveaus Γ_6 und Γ_8 , die $^2P_{1/2}$ und $^2P_{3/2}$ entsprechen, auf. Die ϵ_g -Schwingung des Kristalls koppelt mit dem Γ_8 -Zustand (Jahn-Teller-Effekt) und führt somit zu einer weiteren Aufspaltung (die Kramersentartung wird auch hier nicht aufgehoben). Voraussetzung für eine solche Jahn-Teller-Aufspaltung ist die Erfüllung der Ungleichung

$$|\zeta| \gg A \geq \hbar\omega \quad (31)$$

Hier ist ζ der Spin-Bahn-Parameter, A die Jahn-Teller-Energie und $\hbar\omega$ die Energie der Gitterschwingungen. Die Theorie des Jahn-Teller-Effekts liefert als Näherung für die 3 Energieniveaus⁴⁶

$$E_1 = E + D + 1/2 \zeta - A \quad (32)$$

$$E_2 = E + D + 1/2 \zeta + A \quad (33)$$

$$E_3 = E + D - \zeta \quad (34)$$

Die Notation entspricht jener der Gleichungen (28) bis (31). E_1 und E_2 gehören zum Γ_8 -Zustand, E_3 zum Γ_6 -Zustand.

Mort, Lüty und Brown⁴⁸ untersuchten die Energieniveaustuktur

der F-Zentren in Alkalihalogeniden mit Hilfe des Faraday-Effektes. In ihrer Arbeit wird die Abhängigkeit des Faraday-Winkels vom Spin-Bahn-Parameter des angeregten Zustandes hergeleitet. Die Messungen zeigen, daß die Spin-Bahn-Parameter negativ sind, so daß also die energetische Reihenfolge der Zustände Γ_6 und Γ_8 invertiert ist. Mit positiver Jahn-Teller-Energie A wird so $E_1 < E_2 < E_3$.

Das Auftreten negativer Spin-Bahn-Parameter erklärt Smith⁴⁹ folgendermaßen: Aufgrund des Pauli-Prinzips kann das Elektron des F-Zentrums keine besetzten Elektronenzustände der Nachbarionen einnehmen, daher ist die p-Wellenfunktion bezüglich dieser Zustände zu orthogonalisieren. Diese Orthogonalisierung, die den Verlauf der p-Wellenfunktion spürbar ändert, führt zur "Übertragung" von negativer Spin-Bahn-Kopplung auf das F-Zentrum. Im Falle von Alkali-Edelgasmatrizen wäre demnach nicht allein der Spin-Bahn-Parameter des freien Gastatoms maßgebend. Vielmehr liefern auch die Nachbaratome Beiträge zum Spin-Bahn-Parameter, der wie bei den F-Zentren negativ werden kann. Diese "Übertragung" ermöglicht auch die Erfüllung von Gl. (31), welche die Voraussetzung für eine Tripletttaufspaltung darstellt.

Tabelle 7 vermag Anhaltspunkte für die Anwendbarkeit des F-Zentren-Modells auf Alkaliatome in Edelgasmatrizen zu geben. Im oberen Teil, welcher die Alkalihalogenide enthält, ist mit wachsender Ordnungszahl des Alkali- und des Halogenpartners ein Trend zu absolut größeren negativen Spin-Bahn-Parametern zu beobachten. Für Alkaliatome in Edelgasmatrix ist schwer abzuschätzen, in welcher Weise sich der "eigene" Spin-Bahn-Parameter und der von den Nachbarn "übertragene" kompensieren; eine schlichte Addition wäre sicherlich zu grob. Die vom Li zum Cs wachsenden positiven Spin-Bahn-Parameter sollten sich jedoch in einem entsprechenden Trend niederschlagen, was nicht der Fall ist. Auch ein eindeutiges Anwachsen der "Übertragung" negativer Spin-Bahn-Kopplung durch die Nachbaratome Ar, Kr, Xe, wie sie analog zu den F-Zentren zu erwarten wäre, ist nicht festzustellen.

Das F-Zentren-Modell, so kann zusammenfassend festgestellt werden, ist also in der Lage, die Tripletttaufspaltung in Alkali-Edelgasmatrizen qualitativ und auch quantitativ zumindest größenordnungs-

Tabelle 7: Spin-Bahn-Parameter von F-Zentren in Alkalihalogeniden sowie Alkaliatomen in Edelgasmatrizen, errechnet nach dem F-Zentren-Modell (in meV)

	Li	Na	K	Rb	Cs	Meßmethode
F	-1,7	~	~	~	~	-Faraday-Rot. -zirkularer Dichroismus
Cl	~	-3,4 -5,1	-7,6 -6,7	-10,1 -10,1; -16,1	-	F.-R. z. D.
Br	~	-	-12,8 -18,9	-21,6 -17,7	-28,0 -27,3	F.-R. z. D.
J	~	~	-20,0; -38,0	-22,7 -	-33,3	F.-R. z. D.

oben:	Ar		Kr		Xe		Ref.
	rT	b1T	rT	b1T	rT	b1T	
Spin-Bahn-Parameter von F-Zentren in Alkalihalogeniden	Li	~ -38	~ -36	~ -38	~ -38	33	
nach Henry/Slichter (Ref. 50)	Na	-46 -38	~ -33	-51 -51	28 + 6 + diese A.		
	K	-36 ~	-6 -28	-31 -13	28		
rechts:							
Spin-Bahn-Parameter von Alkaliatomen in Edelgasmatrizen, berechnet aus den Linienangaben der zitierten Quellen nach Formel (32) bis (34)	Rb	-45 ~	-25 -26	~ ~	24 + diese A.		
	Cs	-50 ~	-54 ~	-51 ~	45		

Tabelle 8: Spin-Bahn-Parameter ζ der P-Zustände von Alkaliionen und Edelgasatomen (nach Moore⁴⁴)

	Na ⁺ (2p)	Ar (3p)	K ⁺ (3p)	Kr (4p)	Rb ⁺ (4p)	Xe (5p)	Cs ⁺ (5p)
ζ (meV)	-169	-177	-269	-666	-915	-1306	-1721

mäßig richtig zu deuten. Die auf der Grundlage dieses Modells bestimmten Spin-Bahn-Parameter liegen in der Größenordnung derer der F-Zentren in den meisten untersuchten Alkalihalogeniden. Es fehlen jedoch die Trends, welche klar zeigen, daß die (negativen) Spin-Bahn-Parameter der Alkalimetallatome durch "Übertragung" negativer Spin-Bahn-Kopplung von den benachbarten Edelgasatomen hervorgerufen werden.

5.1.3.5. Exciplex-Formation

Als weitere Interpretationsmöglichkeit zur Deutung der Spektren bietet sich die Bildung eines molekülartigen Komplexes zwischen dem Alkaliatom und einem Edelgasnachbarn an. Anzeichen für die Existenz solcher "Moleküle", deren Potential meist nur in angeregten Zuständen bindend ist, findet man z. B. bei Gallagher et al.,⁵¹ der entsprechende Absorptions- und Emissionsbanden mit Schwingungsstruktur beobachtete. Beim Spektroskopieren Edelgas-dotierter Alkalimetallmatrizen im UV fand Flynn⁵² Strukturen, die er Edelgas-Edelgas-Paaren zuschreibt. Im folgenden soll das Modell, welches Moskovits und Hulse⁴¹ zur Deutung ihrer Cu/Ar-Matrixspektren heranziehen, kurz behandelt werden.

Diesem Modell entsprechend wären die 3 Komponenten eines Triplets den Übergängen $(Rb) 2S \rightarrow (Rb^*Kr) 2\Sigma_{1/2}, 2\Pi_{3/2}, 2\Pi_{1/2}$ zuzuordnen. Das Rb-Atom bildet mit einem der umgebenden Kr-Atome einen sog. Exciplex, wobei diese Bindung durchaus von einem zum anderen Nachbaratom übergehen kann. Wichtig ist nur, daß das Gastatom zu jedem Zeitpunkt an genau ein Wirtskristallatom gebunden ist. Die energetische Aufspaltung der 3 Übergänge kann durch die sich aufgrund der Bindung ergebende asymmetrische Umgebung noch vergrößert werden.

Theoretische Berechnungen von Baylis⁵³ ergeben, daß in freien Alkali-Edelgas-Komplexen der nichtbindende $A^2\Sigma$ - Zustand energetisch höher liegt als die beiden bindenden $A^2\Pi$ - Zustände. Die von Kolb et al.⁴⁰ gemessenen Temperaturabhängigkeiten zieht Moskovits als Argument für die Beibehaltung dieser Energieniveaustruktur in Matrizen heran. Kolb fand, daß in allen Absorptionsspektren von Cu, Ag und Au in Ar, Kr und Xe die 2 energetisch niedrigeren Komponenten des Triplets mit steigender Proben-

temperatur eine deutliche Rotverschiebung erfahren. Die höchste Komponente wird teils rot-, teils blau-, in jedem Fall aber nur leicht verschoben. Bei einer energetischen Anordnung der Zustände, wie sie in Abb. 20 dargestellt ist, würde dies eine Verkleinerung des internuklearen Abstandes R mit wachsender Temperatur erfordern. Diese Verkleinerung führt Moskovits auf die mit der Ausdehnung des Gitters nachlassende Anziehung zwischen dem Gastatom und den übrigen, nicht im Exciplex gebundenen Edelgasatomen zurück, die das Alkaliatom näher an seinen Edelgas-Partner heranrücken läßt.

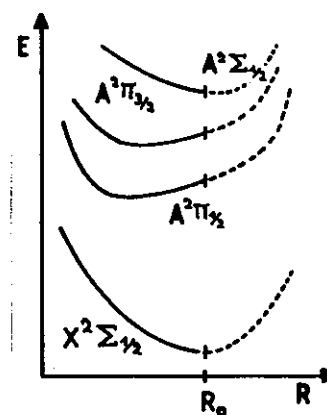


Abb. 20 Schema der Exciplex-Potentialkurven

Die durchgezogenen Kurven entsprechen etwa denen der Gasphase (siehe Baylis⁵³), die gestrichelten Kurven berücksichtigen die abstoßende Wechselwirkung mit dem umgebenden Wirtsgitter bei großen R.

Kritik an Moskovits' Interpretation muß vor allem in folgenden Punkten angebracht werden. Zum einen entsteht auch hier eine Diskrepanz zwischen der Aufspaltung des $A^2\Pi$ - Niveaus und den kleinen Spin-Bahn-Parametern einiger Alkaliatome, insbesondere Li. Zum anderen sprechen Symmetrieüberlegungen dagegen, daß das Triplett überhaupt den oben aufgeführten Molekülübergängen zugeordnet werden darf. Im nichtbindenden Exciplex-Grundzustand gibt es keine Verbindungsgerade zwischen dem Alkaliatom und irgendeinem Nachbaratom, die als Vorzugsachse ausgezeichnet wäre. Es liegt volle Symmetrie vor, die eine Aufspaltung von P-Zuständen ausschließt. Nach dem Frank-Condon-Prinzip ist dies auch noch während der Anregung der Fall, erst danach kann sich aufgrund einer Bindung der Abstand zwischen dem Gastatom und einem Wirtskristallatom verringern, was zur Auszeichnung dieser Verbindungsachse führt. Die 3 Absorptionslinien können also nicht Molekülzuständen

zugeordnet sein, da diese bereits eine Vorzugsachse voraussetzen.

5.1.4. Einfangplätze

Wie weiter vorn beschrieben, hängt die Blauverschiebung einer atomaren Absorptionslinie wesentlich von der Enge der Umgebung ab, in die das Gastatom eingelagert wird. Nimmt man für Micklitz und Luchners³⁰ Rb/Kr-Emissionslinien eine Stokes-Verschiebung derselben Größe an, wie sie sich aus Tabelle 4 ergibt, so müßten die entsprechenden Absorptionslinien im Spektralbereich um 4500 Å zu finden sein, aber keinesfalls im Bereich des blauen Triplets, wie Micklitz und Luchner es vermuten.

Eine mögliche Erklärung gibt die Methode, mit der Micklitz und Luchner ihre Proben präparieren. Der Kristall besteht aus radioaktivem ^{85}Kr , in dem die Prozesse $^{85}\text{Kr} \xrightarrow{\beta^-} ^{85}\text{Rb}^+$; $^{85}\text{Rb}^+ + e^- \rightarrow ^{85}\text{Rb}^* \rightarrow ^{85}\text{Rb} + h\nu$ ablaufen. Das durch β^- -Zerfall entstandene Rb^+ -Ion fängt also ein thermisches Elektron ein; das so entstandene Rb-Atom befindet sich zunächst in einem angeregten Quantenzustand, um später in den Grundzustand überzugehen. Die Zuordnung der beobachteten Emissionslinien zum $5p \rightarrow 5s$ -Übergang wird damit begründet, daß oberhalb der beobachteten Wellenlängen keine Emission auftrat.

Ein auf diese Weise in den Kristall eingelagertes Fremdatom muß eine enge Umgebung aufweisen. Micklitz und Luchner nehmen an, gestützt durch ähnliche Experimente mit Rb^+ -Ionen, daß das Rb^+ -Ion durch den Rückstoß beim β^- -Zerfall auf einen Zwischengitterplatz befördert wird. Dies läßt die Umgebung noch enger werden als bei Verbleiben auf einem regulären Platz, selbst wenn das umgebende Gitter ein wenig relaxiert. Die von ihnen beobachteten Emissionslinien könnten gerade durch solche in engster Umgebung befindlichen Rb-Atome hervorgerufen werden, während man das blaue und rote Triplet auf Gastatome in weiträumigeren Umgebungen zurückführen könnte. Diese Deutung befindet sich in Übereinstimmung mit den Ergebnissen Coufals et al.,²⁹ der in ebenfalls durch radioaktiven Zerfall präparierten K/Ar-Matrizen ein drittes, gegen die beiden üblichen "Triplets" deutlich blauverschobenes Absorptionsband beobachtete.

Unter diesen Gesichtspunkten spricht einiges dafür, das in dieser Arbeit bei rund 5500 Å beobachtete atomare Absorptionsmaximum Rb-Atomen auf Zwischengitterplätzen zuzuordnen. Die im Vergleich zu den Werten aus Tabelle 4 geringere Rotverschiebung der Emissionslinien ($\bar{E}_E/\bar{E}_A \approx 0,8$) kann so erklärt werden, daß sich die Gleichgewichtswerte der Konfigurationskoordinate Q für Grund- und angeregten Zustand aufgrund der engen Umgebung kaum unterscheiden.

Abschließend muß festgestellt werden, daß die Frage nach der Natur der Einfangplätze bisher nicht schlüssig beantwortet wurde. Die Idee, das rote und blaue Triplet mit dem gleichzeitigen Auftreten der fcc- und hcp-Modifikation des Kr-Kristalls zu erklären,⁴³ scheint durch die kaum vorhandene Temperaturabhängigkeit beider Triplets in dieser Arbeit widerlegt. Es widerspräche den bisherigen Erkenntnissen über die Gitterstruktur der festen Edelgase, wenn mit z. B. 1 % K dotiertes Kr zwischen 10 und 40 K einen Phasenübergang erführe, mit 1 % Rb dotiertes Kr aber nicht. Zur Aufhellung der Natur der Einfangplätze können Absorptionsmessungen nur im Zusammenhang mit weiteren Meßmethoden dienen, wie z. B. ESR- oder EXAFS- (extended x-ray absorption fine structure-) Messungen. Speziell für das System Rb/Kr wären Lumineszenzmessungen an Proben wünschenswert, die mit Hilfe der herkömmlichen Koevaporationsmethode präpariert sind, um einen Vergleich mit Micklitz und Luchners Ergebnissen anstellen zu können.

5.2. Matrixisolierte Dimere und Clustern

Während sich die atomaren Strukturen in Matrixabsorptionsspektren vergleichsweise leicht identifizieren lassen - sie sind die bei großem M/R einzig verbleibenden, sofern die Präparationsparameter geeignet gewählt werden -, bereitet die Zuordnung der nichtatomaren Strukturen zu kleinen Aggregaten unterschiedlicher Größe Schwierigkeiten. Dies liegt einerseits darin begründet, daß viele dieser Mikroclustern in Matrizen gemeinsam auftreten. Andererseits kommen entsprechende freie Moleküle meist nicht vor, eine Wellenlängenzuordnung durch Vergleich mit Absorptionsdaten freier Moleküle ist daher oft unmöglich. Die Alkalimetalle z. B. existieren in chemisch reiner Form nur als Atome, zweiatomige Moleküle und als Festkörper. In einer Matrix hingegen lassen sich auch molekül-

Ähnliche Aggregate, die aus 3 oder mehr Atomen bestehen, erzeugen. Hierdurch wird die Matrixisolationstechnik zu einem interessanten Werkzeug zum Studium des allmählichen Übergangs vom Atom zum kompakten Festkörper.

In diesem Abschnitt soll eine Zuordnung zwischen nichtatomaren Strukturen und bestimmten Aggregaten nur soweit vorgenommen werden, wie es in Anbetracht der Zahl und Art der Messungen, die vorwiegend mit dem Blick auf atomare Effekte durchgeführt wurden, vertretbar erscheint. Nach den in 4.3. aufgezeigten Abhängigkeiten von einzelnen Präparationsparametern sind folgende Strukturen in den Rb/Kr-Spektren nicht atomaren Ursprungs:

Tabelle 9: Nichtatomare Absorptionsstrukturen in Rb/Kr-Matrixspektren

Wellenlänge (Å)	Wellenzahl (cm ⁻¹)	Übergangsenergie (eV)
5740 †	17422	2,160
6115 †	16353	2,028
6370 †	15699	1,946
6540	15291	1,896
6710	14903	1,848
6900	14493	1,797
7030	14225	1,764
7500 †	13333	1,653
8240 †	12136	1,505

Die mit einem † bezeichneten Strukturen treten nur bei starker Aggregatbildung auf, die 4 anderen zeigen sich auch dann, wenn die Matrix vorwiegend isolierte Atome enthält.

Die Maxima bei 6540 und 6710 Å sollen dem Rb₂-Molekül zugeschrieben werden. Die Gründe sind:

- Die Strukturen befinden sich im Bereich der Absorptionslinien des freien Rb₂-Moleküls.
- Sie treten auch in Absorptionsspektren auf, die auf eine große relative Anzahl wohlisolierter Atome hinweisen (siehe Abb. 15).

- Sie sind die ersten nichtatomaren Strukturen, welche an absoluter Höhe verlieren, wenn durch Tempern oder hohe Rb-Konzentrationen die Bildung größerer Aggregate begünstigt wird (siehe Abb. 14 und 16).
- In Na/Kr- und Na/Xe-Matrixspektren (Abb. 17 und 18) findet man analoge Strukturen, die in der Nähe der Na₂-Übergänge lokalisiert sind, ebenfalls Dublettgestalt aufweisen und sich bei Erwärmen der Schicht ähnlich verhalten (Na/Kr 4725, 4985; 6545, 6890 Å; Na/Xe 4930; 6485, 6785 Å).

Rosen²⁶ gibt als Wellenlängen der X¹Σ + B¹Π - Bande des Rb₂-Moleküls an:

Tabelle 10: Absorptionswellenlängen des Rb₂- X¹Σ + B¹Π - Übergangs bei allein angeregter Nullpunktsschwingung im Ausgangszustand

(v', v'')	(5,0)	(4,0)	(3,0)	(2,0)	(1,0)	(0,0)
λ _{v', v''} (Å)	6713	6734	6755	6776	6798	6820

Der letzte Wert wurde durch Extrapolation bestimmt. Gemäß Konvention der Molekülspektroskopie ist v'' der energetisch niedrigere, v' der höhere Vibrationszustand.⁵⁴ Eine genaue Ermittlung der Matrixverschiebung ist schwierig, da nicht bekannt ist, welche Schwingungsübergänge hauptsächlich am Absorptionsvorgang beteiligt sind. Lokalisiert man λ₀₀ an den langwelligen Enden der Absorptionsbanden, so erhält man für die 6710 Å - Bande kaum Matrixverschiebung, für die 6540 Å - Bande eine Blauverschiebung von 100 - 200 Å.

Tabelle 10 läßt die Beobachtung von Vibrationsfeinstruktur in den Rb₂-Absorptionsbanden nicht ausgeschlossen erscheinen, wenn man als Auflösung der Spektren die in 4.2. genannten 15 Å zugrunde legt. Eine derartige Feinstruktur ist in den Spektren nicht erkennbar, weder für Rb₂ noch für Na₂. Vergleiche mit Absorptionsmessungen an anderen Dimeren in Edelgasmatrix zeigen, daß Vibrationsstrukturen keineswegs immer auflösbar sind. Auch eine eindeutige Abhängigkeit von der Kernmasse liegt nicht vor. Beispielsweise ergaben Untersuchungen der Matrixabsorptionsspektren von Erdalkali-Dimeren, daß nicht die Schwingungsstrukturen des Be₂

oder Mg_2 , sondern die des Ca_2 am deutlichsten hervortraten. Vibrationen des Ba_2 -Moleküls in Edelgasmatrix wurden nicht aufgelöst.^{55,56}

Eine weitere Zuordnung zwischen Absorptionsmaxima und bestimmten Aggregaten könnte nach folgenden Kriterien vorgenommen werden:

- Entwicklung der Höhen oder (besser) der Oszillatorstärken der Maxima mit allmählich ansteigender Proben temperatur
- Abhängigkeit der Höhen oder Oszillatorstärken der Maxima vom M/R-Verhältnis bei Konstanthalten aller anderen Präparationsparameter

Das erste Verfahren beruht auf der Annahme, daß bei steigender Mobilität der Mikroclustern sich diese zu immer größeren Aggregaten zusammenlagern gemäß dem Schema $R \rightarrow R_2 \rightarrow R_3 \rightarrow R_4$ etc., wobei R (Radical) für ein beliebiges Gastelement steht. Ein solcher Vorgang würde bewirken, daß kleinere Aggregate mit zunehmender Zeit und Proben temperatur seltener werden.

Das zweite Verfahren könnte man auf statistische Betrachtungen gründen, indem man davon ausgeht, daß jedes Atom genau am Ort seines Auftreffens auf die Matrix haften bleibt. Entsprechende Rechnungen zeigen, daß in diesem Fall bei nicht zu kleinem M/R die Anzahl der R_n -Aggregate annähernd proportional zur n-ten Potenz der Fremdatomkonzentration ansteige. Studien von Moskovits und Hulse⁵⁷ - wie auch einige Spektren dieser Arbeit, siehe Abb. 11 u. 12 - zeigen, daß dieses einfache Modell die Clusterbildung unterschätzt. Die Zahl der Aggregate nimmt bei zunehmendem M/R weniger rapide ab als erwartet.

Moskovits diskutiert zwei Modelle der Clusterformation; beide beruhen auf der Annahme, daß sich während der Matrixpräparation im Bereich der oberen Lagen der Schicht eine Zone ausbildet, in der das Matrixmaterial zwar kondensiert, aber noch nicht starr ist. In dieser Reaktionszone diffundieren die Teilchen und bilden teils Aggregate, ehe sie einen festen Einbauplatz finden. Im sog. "steady state model" geht Moskovits von einer zeitlich konstanten Anzahl der in der Reaktionszone befindlichen einzelnen Gastatome aus. Das "quenched reaction model" basiert darauf, daß eine Reaktion gemäß $R \rightarrow R_2 \rightarrow R_3 \rightarrow R_4$ etc. eine gewisse Zeit abläuft und dann plötzlich gestoppt wird. Beim Vergleich mit Moskovits' Experimenten,

in denen Ni und CO in einer Ar-Matrix isoliert werden, erweist sich das "quenched reaction model" als das klar überlegene. Es liefert die Beziehung

$$N_{R_n} / N_R \sim (R/M)^\alpha = c^\alpha \quad (35)$$

wobei α eine Zahl zwischen n-2 und n-1 ist und näher bei n-1 liegt. N_{R_n} und N_R stehen für die Zahlen der R_n -Aggregate bzw. der isolierten R-Atome. Prinzipiell ergibt sich die Möglichkeit, durch Auftragen von $\log(N_{R_n}/N_R)$ gegen $\log c$ aus der Steigung der sich ergebenden Geraden auf n zu schließen. Das Errechnen des Quotienten N_{R_n}/N_R aus den Oszillatorstärken der Absorptionsmaxima setzt allerdings die Unabhängigkeit des Absorptionsquerschnittes/Atom von der Clustergröße voraus. Auf eine derartige Analyse soll an dieser Stelle verzichtet werden, da die hierfür in Frage kommenden Spektrenfolgen, in denen M/R als einziger Parameter variiert wird (Abb. 11 u. 12), eine Trennung der Beiträge der einzelnen R_n -Aggregate ($n \geq 2$) nicht zulassen. Besonders im mittleren Teil der Spektren führt die für Alkali-Edelgas-Matrixspektren typische große Linienbreite - schärfere Strukturen ergeben sich z. B. für Cu und $Ag^{20,41}$ - zusammen mit der Ansammlung der Absorptionslinien mehrerer R_n in einem engen Spektralbereich zu Verhältnissen, die eine Abtrennung einzelner Beiträge willkürlich werden lassen.

Für die Zukunft wäre es wünschenswert, die Untersuchung der Absorptionsspektren von Rb in Edelgasen weiter ins IR hinein auszu dehnen. Zum einen könnten im IR niedrigere elektronische Anregungen von Aggregaten gefunden werden, welche für die kräftige Bande von 6300 bis 7600 Å mitverantwortlich sind. Zum anderen befindet sich die Molekülbande der $X^1\Sigma + A^1\Pi$ - Grundanregung von freiem Rb_2 bei 8400 - 9050 Å. Die Beobachtung ihrer spektralen Lage, Temperaturabhängigkeit und eventuellen Aufspaltung kann die Zuordnung der 6540 Å - und 6710 Å - Maxima zum Rb_2 -Molekül bestätigen.

6. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden erstmals Absorptionsmessungen an Rubidiumatomen und -molekülen durchgeführt, die in einer Krypton-Matrix isoliert waren. Die genauere Untersuchung der Absorptionsspektren in Abhängigkeit von verschiedenen Präparationsparametern erstreckte sich über den Spektralbereich zwischen 5000 und 8500 Å. Zu Vergleichszwecken wurden Absorptionsspektren von Natrium in Krypton- und Xenon-Matrizen im Bereich von 3500 bis 8000 Å vermessen.

Die Proben wurden durch Koevaporation von Wirts- und Gastsubstanz auf ein Saphirfenster präpariert, das mit Hilfe von flüssigem Helium auf Temperaturen um 7 K gekühlt werden konnte. Die Bestimmung der Probenzusammensetzung erfolgte anhand optischer Meßverfahren. Das Präparieren und Spektroskopieren der Proben wurde in einer Ultrahochvakuum-Apparatur vorgenommen. Ein 3/4 - Meter-Gittermonochromator in Czerny-Turner-Montierung zerlegte das Licht einer Halogenlampe spektral und ermöglichte das Arbeiten mit einem monochromatischen Meßlichtstrahl.

Zur Aufnahme der Spektren diente ein hochempfindliches Zweistrahl-Verfahren, das die Registrierung von Meß- und Referenzlichtstrahl durch einen einzigen Photomultiplier beinhaltet. Beide Signale werden hierbei auf elektronischem Wege mit Hilfe zweier Phasempfindlicher Verstärker und einer im UHV rotierenden Chopperscheibe getrennt. Die Empfindlichkeit dieses Verfahrens erlaubte die Verringerung der verwendeten Schichtdicken gegenüber früheren vergleichbaren Messungen in der Gruppe um etwa eine Größenordnung. Außerdem konnten absolute Absorptionskoeffizienten bestimmt werden.

Das Absorptionsspektrum von Rb in Kr zwischen 5000 und 8500 Å gliedert sich in 3 Bereiche: ein schwaches, breites Band um 5500 Å, eine Bande starker Absorption von 6300 bis 7600 Å und ein kräftiges Triplet zwischen 7600 und 8500 Å. Durch systematisches Variieren der Präparationsparameter konnten die erst- und letztgenannten Strukturen auf isolierte Rb-Atome zurückgeführt werden; die Bande in der Mitte des Spektrums gliedert sich in ein atomares "blaues" Triplet, ein dem Rb₂-Molekül

zuzuordnendes Dublett und mindestens 2 weitere Strukturen, die zu Rb-Aggregaten gehören. Das "rote" Triplet am langwelligen Ende des untersuchten Bereiches erwies sich als weitestgehend stabil beim Tempern der Matrix, was im Gegensatz zu den Verhältnissen bei anderen Alkali-Edelgasmatrizen steht.

Die 3 atomaren Banden sollen 3 möglichen Einbauplätzen des Rb-Atoms im Kr-Kristall zugeordnet werden. Lumineszenzmessungen anderer Autoren am System Rb/Kr lassen sich mit dieser Arbeit in Einklang bringen, wenn man deren Emissionslinien nicht dem "blauen" Triplet, sondern eher dem Maximum bei 5500 Å zuordnet. Von allen behandelten Modellen zur Interpretation der Tripletstruktur erklärt dasjenige, welches die Tripletstruktur auf Spin-Bahn- und Jahn-Teller-Aufspaltung zurückführt, diese quantitativ am genauesten. Es vermag jedoch ebensowenig wie das Modell eines statischen Kristallfeldes plausibel zu machen, warum sich die mit fallender Ordnungszahl abnehmenden Spin-Bahn-Parameter der Alkaliatome nicht in entsprechenden Trends bezüglich der Aufspaltung der Triplets niederschlagen. Gegen ein molekulares Modell, das von der Formation eines Exciplexes durch das Gastatom und ein Nachbaratom ausgeht, spricht neben ähnlichen Einwänden (Spin-Bahn-Aufspaltung) ein Symmetrieargument.

Ein klarer experimenteller Beweis, der anzeigt, welches der Modelle die tatsächliche physikalische Ursache der Multiplettaufspaltung erfaßt, fehlt bis heute. Aus den sich teilweise offenbarenden Unstimmigkeiten zwischen den Vorhersagen aller Modelle und den Meßergebnissen muß jedenfalls der Schluß gezogen werden, daß das im Wesentlichen richtige Modell noch theoretisch zu erweitern ist. Anhaltspunkte für die Vervollkommnung der Modelle können vorzugsweise solche Meßmethoden liefern, die Aussagen über die Natur der Einfangplätze bzw. die Umgebung des Gastatoms ermöglichen. Clusterrechnungen, welche die nächsten und übernächsten Nachbarn des eingefangenen Gastatoms einbeziehen, sind wünschenswert.

Literaturverzeichnis

- 1 B. Meyer, Low Temperature Spectroscopy, American Elsevier Publishing Co., New York (1971)
- 2 C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, Verlag R. Oldenbourg u. J. Wiley & Sons, München - Frankfurt (1973)
- 3 Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Auflage, Springer Verlag, 1950
- 4 D. L. Greenaway u. G. Harbecke, Optical Properties and Band Structure of Semiconductors, Pergamon Press (1968), S. 4 ff.
- 5 W. Pupp, Vakuumentchnik, Thiemig-Verlag, München (1972)
- 6 D. Nagel, Diplomarbeit, Interner Bericht Desy F41-77/03, Hamburg (1977)
- 7 Leybold-Heraeus, Katalog Vakuumentchnik HV 200, (1978)
- 8 VDI-Bildungswerk, Handbuch Kryotechnik, Lehrgang Berlin (1977)
- 9 Valvo-Handbuch, Halbleiterbauelemente für die Optoelektronik 1977
- 10 W. Schulze, D. M. Kolb u. G. Klipping, The density of cryo-pumped gases, Fifth International Cryogenic Engineering Conf.
- 11 H. Mayer, Physik dünner Schichten, Band I, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart (1950)
- 12 H. Pulker u. E. Ritter, Vakuumentchnik 14, 91 (1965)
- 13 W. D. Dachsel, in: VDI-Bildungswerk, Handbuch Vakuumaufdampftechnik (1973)
- 14 R. Nossek, in: VDI-Bildungswerk, Handb. Vak.-aufdampftechn. (1973)
- 15 Handbook of Chemistry and Physics, 51st Edition, The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio (1970/71)
- 16 M. H. El Naby, Zeitschrift für Physik 174, 269 (1963)
- 17 H. Dahl, C. v. Fragstein u. G. Schulz, Z. f. Physik 217, 409, (1968)
- 18 H. Römpf, Chemie Lexikon, 5. Auflage, Franckh'sche Verlags-handlung Stuttgart (1962)
- 19 H. R. Christen, Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie, Verlag Sauerländer-Diestlerweg-Salle (1977)
- 20 W. Schulze, H. U. Becker, H. Abe, Ber. Bunseng. Phys. Chem. 82, 138, (1978)
- 21 M. L. Klein, J. A. Venables, Rare Gas Solids, Bd. I + II, Academic Press, London (1976/77)

- 22 Spex 1500 SP Operating Manual, Spex Industries, 3880 Park Avenue, Metuchen, New Jersey
- 23 U. Nielsen, Interner Bericht Desy F41-74/3, Hamburg (1974)
- 24 S. L. Kupferman, F. M. Pipkin, Phys. Rev. 166, 207 (1968)
- 25 F. Forstmann, D. M. Kolb u. W. Schulze, J. Chem. Phys. 64, 2552 (1976)
- 26 B. Rosen, Spectroscopic data relative to diatomic molecules, Pergamon Press, Oxford (1970)
- 27 P. P. Sorokin u. J. R. Lankard, J. Chem. Phys. 55, 3810 (1971)
- 28 B. Meyer, J. Chem. Phys. 43, 2986 (1965)
- 29 H. Coufal, U. Nagel u. E. Lüscher, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, 133 (1978)
- 30 H. Micklitz u. K. Luchner, Z. f. Physik 270, 79 (1974)
- 31 B. Meyer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, 24 (1978)
- 32 D. M. Kolb u. D. Leutloff, Chem. Phys. Letters 55, 264 (1978)
- 33 A. A. Belyaeva, Yu. B. Predtechenskii u. L. D. Shcherba, Opt. Spectrosc. 34, 21 (1973)
- 34 A. A. Belyaeva, Yu. B. Predtechenskii u. L. D. Shcherba, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz. 33, 895 (1969)
- 35 M. Lax, J. Chem. Phys. 20, 1752 (1952)
- 36 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)
- 37 L. Brewer, B. King, J. Chem. Phys. 53, 3981 (1970)
- 38 W. W. Duley, Can. J. of Phys. 48, 477 (1970)
- 39 P. H. Kasai u. D. McLeod, J. Chem. Phys. 55, 1566 (1971)
- 40 F. Forstmann, D. M. Kolb, D. Leutloff u. W. Schulze, J. Chem. Phys. 66, 2806 (1977)
- 41 M. Moskovits u. J. E. Hulse, J. Chem. Phys. 67, 4271 (1977)
- 42 D. M. Gruen, S. L. Gaudio, R. L. McBeth, J. L. Lerner, J. Chem. Phys. 60, 89 (1974)
- 43 J. H. Ammeter u. D. C. Schlosnagle, J. Chem. Phys. 59, 4784 (1973)
- 44 C. E. Moore, Atomic Energy Levels I, II, III, Circ. NBS 467 (1949, 1952, 1958)
- 45 W. Weymann, F. M. Pipkin, Phys. Rev. 137, A 490 (1965)
- 46 M. D. Sturge, in: Solid State Physics 20, Academic Press, New York (1967), S. 193 ff
- 47 P. R. Moran, Phys. Rev. 137, A 1016 (1965)

- 48 J. Mort, F. Lüty u. F. C. Brown, Phys. Rev. 137, A 566 (1965)
49 D. Y. Smith, Phys. Rev. 137, A 574 (1965)
50 C. H. Henry u. C. P. Slichter, in: W. B. Fowler, Physics of Color Centers, Academic Press, New York (1968) S. 352 ff
51 C. G. Carrington, D. Drummond, A. Gallagher u. A. V. Phelps, Chem. Phys. Letters 22, 511 (1973)
52 R. A. Tilton, D. J. Phelps u. C. P. Flynn, Phys. Rev. B 14, 5265 (1976)
53 W. E. Baylis, J. Chem. Phys. 51, 2665 (1969)
54 K. H. Hellwege, Einführung in die Physik der Molekeln, Springer Verlag, Berlin - Heidelberg - New York (1974), S. 17
55 J. C. Miller, B. S. Ault, L. Andrews, J. Chem. Phys. 67, 2478 (1977)
56 J. M. Brom Jr., W. D. Hewett Jr., W. Weltner Jr., J. Chem. Phys. 62, 3122 (1965)
57 M. Moskovits u. J. E. Hulse, J. Chem. Soc., Faraday Trans II 73, 471 (1977)

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

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. B. Sonntag für die Überlassung des Themas und die Betreuung der Arbeit. Seine Ratschläge während des Experimentierbetriebs sowie seine Anregungen und Kritik bei der Interpretation der Ergebnisse trugen wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Zu großem Dank bin ich Herrn Dipl.-Phys. D. Nagel verpflichtet, dessen Einsatz beim Entwurf und Aufbau der Apparatur die Messungen erst ermöglichte. Die Zusammenarbeit mit Herrn Nagel erwies sich als sehr konstruktiv.

Danken möchte ich auch Herrn Dipl.-Phys. R. Bruhn für zahlreiche nützliche Hinweise, insbesondere im Zusammenhang mit der Anfertigung der Zeichnungen.

Allen Mitgliedern der Gruppe F 41, die mir irgendwann geholfen haben, danke ich dafür.

Der Werkstatt des II. Instituts für Experimentalphysik unter Leitung von Herrn Weber gebührt Dank für ihre sorgfältige Arbeit.

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