

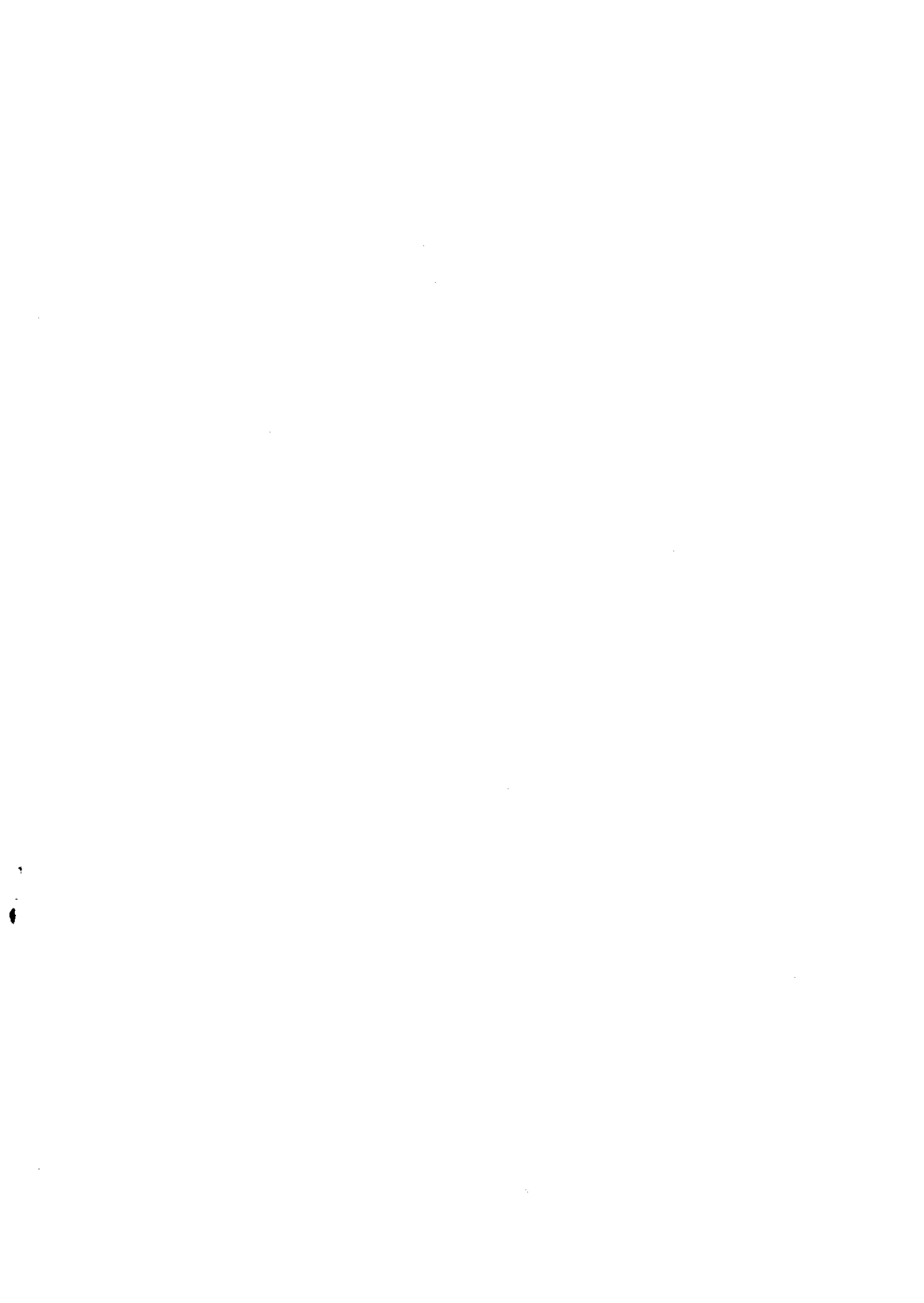
Interner Bericht
DESY F41-79/06
Juli 1979

UNTERSUCHUNG DER VALENZANREGUNGEN VON N₂ UND CO
IN FESTER UND MATRIX-ISOLIERTER PHASE MIT HILFE
DER VAKUUM-ULTRAVIOLETT-SPEKTROSKOPIE

von

Peter Gürtler

Eigentum der Property of	DESY	B.bliothek library
Zugang: Accessions:	1 1. SEP. 1979	
Leihfrist: Loan period:	7	Tage days



Untersuchung der Valenzanregungen von N₂ und CO
in fester und matrix-isolierter Phase mit Hilfe
der Vakuum-Ultraviolett-Spektroskopie

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Peter Gürtler
aus Hamburg

Hamburg
1979

<u>1 Einleitung</u>	1
<u>2 Theoretische Betrachtungen</u>	3
2.1 Zur Theorie der Exzitonen in den Molekülkristallen N ₂ und CO	3
2.2 Resonanz-Wechselwirkung in Molekülkristallen	4
2.3 Einfluß der Resonanz-Wechselwirkung auf die vibratorische Anregung	8
2.4 Beschreibung der Exziton-Phonon Kopplung an Punktdefekten	10
2.4.1 Einleitung	10
2.4.2 Qualitative Erklärung der Phononenstruktur	10
2.4.2 Beschreibung der Exziton-Phonon Kopplung an Punktdefekten	13
2.4.4 Temperatureffekte	17
2.4.5 Qualitative Betrachtungen über die Form der Phononenseitenbande	19
<u>3 Beschreibung des experimentellen Aufbaues</u>	21
3.1 Aufbau der Apparatur	21
3.2 Beschreibung der Meßverfahren	24
3.2.1 Anordnung der Detektoren	24
3.2.2 Elektronische Verarbeitung der Meßsignale	26
3.3 Probenpräparation	29
3.3.1 Gasinlaßsystem	29
3.3.2 Kryotechnik	31
3.3.3 Präparationstechnik	32
<u>4 Diskussion der Spektren an reinen Molekülkristallen</u>	36
4.1 starke Resonanz-Kopplung, schwache Exziton-Phonon Kopplung: erlaubte Übergänge im festen N ₂ und CO	36
4.1.1 Das Spektrum des Überganges $b \ ^1\Pi_u + X \ ^1\Sigma_g^+$ im festen N ₂	39
4.1.2 Das Spektrum des Überganges $A \ ^1\Pi + X \ ^1\Sigma^+$ im festen CO	43
4.2 schwache Resonanz-Kopplung, starke Exziton-Phonon Kopplung: verbotene Übergänge im festen N ₂	51
4.2.1 spektroskopische Daten	52
4.2.2 Phononenstruktur der Anregung	56
4.2.3 Temperaturabhängigkeit	62
4.2.4 v'-Abhängigkeit	72
4.2.5 Schwingungssatelliten	76
4.2.6 Zusammenfassung	80

<u>5 Absorptionsspektren der Moleküle N₂ und CO in Matrizen</u>	81
5.1 Einleitung	81
5.2 Stickstoff in einer Neon-Matrix	84
5.2.1 Die Übergänge $a \ ^1\Pi_g + X \ ^1\Sigma_g^+$ und $w \ ^1\Delta_u + X \ ^1\Sigma_g^+$	84
5.2.2 Die Übergänge $b \ ^1\Pi_u + X \ ^1\Sigma_g^+$ und $\delta \ ^1\Sigma_u^+ + X \ ^1\Sigma_g^+$	87
5.2.3 Der Übergang $c \ ^3\Pi_u + X \ ^1\Sigma_g^+$	91
5.2.4 Feinstruktur der Banden	91
5.3 Kohlenmonoxid in einer Neon-Matrix	96
5.3.1 Spektren isolierter CO-Moleküle	98
5.3.2 Spektren bei höherer CO-Konzentration	101
5.4 Kohlenmonoxid in einer N ₂ -Matrix	106
<u>6 Zusammenfassung</u>	109
<u>Anhang 1: Tabellen der spektroskopischen Daten</u>	112
<u>Anhang 2: Einfluß der endlichen Auflösung des Monochromators auf die Kurvenform der Spektren</u>	122
<u>Literaturverzeichnis</u>	131

1 E I N L E I T U N G

Experimentelle und theoretische Arbeiten über elektronische Anregungen in Molekülkristallen haben in den letzten Jahren erhebliche Fortschritte gemacht. Da die Kräfte, die die Moleküle im Kristall zusammenhalten, sehr klein sind, werden die Molekülorbitale durch die benachbarten Moleküle im Festkörper nur sehr wenig gestört. Man kann also in der Beschreibung der elektronischen Zustände des Kristalles von den molekularen Zuständen ausgehen, und die zwischenmolekularen Wechselwirkungen als kleine Störung behandeln. Während anfangs das Studium der rein elektronischen Wechselwirkungen dieser Anregungen (Exzitonen-Theorie, Davidov-Aufspaltung) im Vordergrund stand, ist in jüngster Zeit das Interesse mehr auf die Kopplung an die inter- und intramolekulare Kernbewegung (z. B. Exziton-Phonon Kopplung) gerichtet.

Es hat sich gezeigt, daß die Spektren der Moleküle in der festen Phase hauptsächlich durch zwei Effekte beeinflußt werden, die in einer gewissen Konkurrenz zueinander stehen. Zum einen kann sich die Anregung durch die "Anregungs-Austauschwechselwirkung" (Resonanz-Kopplung) im Kristall ausbreiten und zum anderen wird sie durch die Gitterrelaxation infolge der Anregung auf einen kleinen Bereich konzentriert. Dabei spielt die Oszillatorstärke des elektronischen Überganges eine entscheidende Rolle, da die Resonanz-Kopplung proportional mit der Oszillatorstärke anwächst (DAV 71). Man erwartet also für Übergänge mit großer Oszillatorstärke ein Spektrum, dessen Feinstruktur hauptsächlich durch die Resonanz-Kopplung bestimmt ist und in dem die Exziton-Phonon Kopplung nur eine kleine Störung bewirkt.

Bei unseren Experimenten haben wir uns die Aufgabe gestellt, diese Modellvorstellungen an Hand der mit hoher Auflösung gemessenen Spektren der Valenzanregungen von N₂ und CO in der festen Phase zu überprüfen und gegebenenfalls zu verfeinern. Dabei zeigte es sich, daß nur die erlaubten Übergänge mit großer Oszillatorstärke mit diesem Modell näherungsweise erklärt werden können.

Bei den verbotenen Übergängen mit extrem kleinen Oszillatorstärken ist die Relaxation des Gitters in der Umgebung des angeregten Moleküles so groß, daß während der Dauer der Anregung ein lokaler Punktdefekt erzeugt wird. Die Spektren haben dann große Ähnlichkeit mit denen von Molekülen in einer Matrix. Um diese Ähnlichkeit genauer zu untersuchen, wurden außer den reinen Molekülkristallen auch Spektren von matrix-isolierten Molekülen aufgenommen. Beide Arten von Spektren zeigen dasselbe Phänomen, nämlich eine starke Kopplung der Anregung an die Gitterphononen infolge der Gitterrelaxation. Hier bietet sich die Möglichkeit, die Theorie der starken Exziton-Phonon Kopplung, die entwickelt worden ist für die Spektroskopie an Farbzentren in Alkalihalogeniden, auf Moleküle in fester und matrix-isolierter Phase zu übertragen. Über diesen rein theoretischen Aspekt hinaus bietet aber diese Art der Messungen die Möglichkeit, die Phononenzustandsdichte der Kristalle optisch zu vermessen, da die Phononen der gesamten Brillouinzone an die Anregung koppeln.

Festes N_2 und CO sind Modellsustanzen für einfache Molekülkristalle. Sie wurden für diese Untersuchungen gewählt, weil sowohl die elektronische Struktur der freien Moleküle als auch die Kristallparameter der Molekülkristalle sehr gut bekannt sind, sodaß diese Daten zur Interpretation mit herangezogen werden konnten. Darüber hinaus sind das N_2 und das CO-Molekül isoelektronisch und deshalb sind die elektronischen Übergänge sehr ähnlich. Der Unterschied zwischen beiden besteht hauptsächlich darin, daß das CO-Molekül ein Dipolmoment besitzt und einer anderen Symmetriegruppe angehört.

Kapitel 2 dieser Arbeit gibt einen Überblick über die theoretischen Grundlagen zur Interpretation der Spektren. In Kapitel 3 werden die experimentellen Voraussetzungen für die Präparation der Proben und die Aufnahme der Spektren beschrieben. Daran schließt sich in Kapitel 4 die Diskussion der Spektren der reinen Molekülkristalle an. Zuletzt werden in Kapitel 5 die Anregungen der Moleküle in einer Neon-Matrix vorgestellt und interpretiert. Zum leichten Vergleich sind alle spektroskopischen Daten der Gasphase, der festen Phase und die der matrixisolierten Moleküle im Anhang 1 zusammengestellt.

2 THEORETISCHE BETRACHTUNGEN

2.1 Zur Theorie der Exzitonen in den Molekülkristallen N_2 und CO

Die Moleküle N_2 und CO werden in der festen Phase durch die sehr schwachen Van der Waals Kräfte zusammengehalten. Dies bedeutet, daß die elektronischen Zustände der Moleküle im Kristall nur wenig gegenüber dem freien Molekül geändert werden und daß deswegen die Absorptionsspektren denen in der Gasphase sehr ähnlich sind. Unterschiede ergeben sich vor allem durch die Tatsache, daß infolge der Resonanz-Wechselwirkung, also durch einen Austausch von Anregungsenergie zwischen den Molekülen, die Anregung durch den Kristall wandern kann und ein Quasiteilchen, ein Exziton bildet. Dieser Vorgang der Diffusion von Anregungszuständen durch den Kristall bzw. die Delokalisierung der Anregung ist schon seit langem bekannt und in zahlreichen Veröffentlichungen ausführlich beschrieben (FÖ 48, FÖ 49, DE 52, K 63, FÖ 65, DAV 71, HP 74). Eng verknüpft mit dieser Wechselwirkung ist die Relaxation des Gitters infolge der Anregung und eine daraus resultierende Exziton-Phonon Kopplung, die das Absorptionsspektrum beeinflussen kann. In den Fällen, in denen die Resonanz-Kopplung und die Exziton-Phonon Kopplung etwa gleiche Größe haben, werden meistens beide zusammengefaßt und als ein neues Quasiteilchen, ein Polaron, beschrieben (FR 70, CT 71, TO 74, S 75).

Da die Anregung in einem Molekül meistens aus einer kombinierten elektronischen und vibratorischen Anregung besteht, muß untersucht werden, wie weit durch die Resonanz-Wechselwirkung die Schwingungsprogression einer elektronischen Anregung verändert wird. Es zeigt sich, daß mit zunehmender Delokalisierung zusätzliche Maxima auftauchen, die dadurch entstehen, daß auch die Schwingungsenergie auf mehrere Moleküle verteilt ist (SP 56, FG 64, W 65, P 71).

Im folgenden soll zunächst ein kurzer Überblick über die Theorie der Resonanz-Wechselwirkung in Molekülkristallen gegeben werden. Eine ausführliche Darstellung findet sich zum Beispiel im Buch von Davidov (DAV 71).

Daran anschließend wird der Einfluß auf die Schwingungsstruktur

diskutiert. Zuletzt wird das Modell der starken Exziton-Phonon Kopplung behandelt. In diesem Fall relaxiert das Gitter durch die Anregung so stark, daß im Kristall ein Punktdefekt erzeugt wird, an dem die Anregung lokalisiert ist.

2.2 Resonanz-Wechselwirkung in Molekülkristallen

In Molekülkristallen werden die Moleküle, besonders die in dieser Arbeit untersuchten kleinen Moleküle N_2 und CO , im Kristall durch die sehr schwachen Van der Waals Kräfte zusammengehalten. Dies zeigt sich schon daran, daß diese Substanzen erst bei sehr tiefen Temperaturen kondensieren ($T < 50$ K). Die elektronische Struktur der Moleküle wird durch diese Wechselwirkung wenig gestört und deshalb haben die Absorptionsspektren der Molekülkristalle noch viel Ähnlichkeit mit den Spektren in der Gasphase. Theoretisch wird dieses Problem so behandelt, daß man diese Wechselwirkung als kleine Störung in dem Hamilton-Operator des freien Moleküls berücksichtigt.

Die Wechselwirkung der Moleküle läßt sich in zwei Beiträge unterteilen. Einmal führt der Überlapp der Wellenfunktionen zu einer Elektron-Austausch-Wechselwirkung, und zum anderen gibt es eine Coulomb-Wechselwirkung, die einen Austausch der Anregung zwischen den Molekülen beschreibt. Es ist in der Literatur über Molekülkristalle üblich, diese zweite Wechselwirkung Resonanz-Wechselwirkung oder Resonanz-Kopplung zu nennen.

Beide Beiträge bewirken eine Bewegung der Anregung durch den Kristall, die umso schneller ist, je stärker die Wechselwirkungen sind. Eine solche Anregung wird als Exziton, also als Quasiteilchen beschrieben, daß sich mit einem gewissen Impuls $\hbar k$ durch den Kristall bewegt (K 63). Da der Überlapp der Wellenfunktionen bei den meisten Molekülen extrem klein ist, kann die Elektron-Austausch-Wechselwirkung vernachlässigt werden. Dann bezeichnet man die Anregung als Frenkel-Exziton (F 31). Wichtig bei der Betrachtung eines exzitonischen Zustandes ist der Umstand, daß sich in ihm nicht nur die Eigenschaften der einzelnen Moleküle wieder spiegeln, sondern daß es sich um eine kollektive Anregung des Kristalles handelt.

Vernachlässigt man zunächst einmal die Wechselwirkung der Moleküle untereinander, so kann der Hamilton-Operator des Kristalles mit N Molekülen geschrieben werden als:

$$H = \sum_n H_n \quad 1 \leq n \leq N$$

und die Gesamtwellenfunktion lautet für den Grundzustand:

$$\psi_n^0 = \prod_n \phi_n^0$$

und für den angeregten Zustand eines Moleküls:

$$\psi_n^f = \phi_n^f \prod_{m \neq n} \phi_m^0$$

Die Energien dieser Zustände betragen dann:

$$E_0 = N \cdot \epsilon_0 \quad E^f = (N-1) \cdot \epsilon_0 + \epsilon^f$$

Die Wellenfunktionen lassen sich orthonormieren und nach dem Wellenvektor k klassifizieren (DAV 71):

$$|kf\rangle = 1/\sqrt{N} \sum_n \psi_n^f \cdot \exp(ikn)$$

In diesem System besitzen alle Wellenfunktionen dieselben Energieeigenwerte. Berücksichtigt man die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Molekülen, so wird diese Entartung aufgehoben. Der Hamilton-Operator lautet dann:

$$H = \sum_n H_n + 1/2 \sum_{n,m} V_{n,m}$$

und die Energiedifferenz zwischen angeregtem und Grundzustand:

$$\Delta E_f(k) = \epsilon_f - \epsilon_0 + D_f + L_f(k)$$

$$D_f = \sum_m \left(\int |\phi_n^f|^2 \cdot V_{nm} \cdot |\phi_m^0|^2 \cdot d\tau - \int |\phi_n^0|^2 \cdot V_{nm} \cdot |\phi_m^0|^2 \cdot d\tau \right)$$

$$L_f(k) = \sum_m M_{nm}^f \cdot \exp(ik(n-m))$$

mit

$$M_{nm}^f = \int \phi_n^0 \cdot \phi_m^f \cdot V_{nm} \cdot \phi_m^0 \cdot \phi_n^f \, d\tau$$

D_f bezeichnet den Unterschied der Wechselwirkung eines Moleküles n mit allen anderen im angeregten und im Grundzustand. Es beschreibt die Energieverschiebung relativ zur Gasphase und ist verantwortlich für die Exziton-Phonon Kopplung durch eine Relaxation des Gitters infolge der Anregung.

L_f beschreibt den Übergang der Anregung von Molekül n nach m . Es ist abhängig von k und hat insgesamt N Werte. M_{nm}^f nennt man die Resonanz-Wechselwirkungs-Matrix.

Der eine Zustand f spaltet also auf in N Unterniveaus, die aber eng zusammenliegen und ein Quasikontinuum, das Exzitonenband bilden. Im Absorptionsspektrum bedeutet dies eine Verbreiterung der Absorptionslinie, die umso größer wird, je stärker die Resonanz-Wechselwirkung ist.

Die beiden Beiträge D_f und L_f stehen in einer gewissen Konkurrenz zueinander. Bei großem L_f ist die Anregung stark delokalisiert und das Gitter wird lokal wenig deformiert, D_f ist also klein. Umgekehrt erzeugt ein großes D_f eine starke lokale Gitterdeformation, an der die Anregung konzentriert ist, woraus ein kleines L_f resultiert. Bei kleinem D_f hat man den Grenzfall der starken Resonanz-Kopplung bei schwacher Exziton-Phonon Kopplung, und bei kleinem L_f hat man den Grenzfall schwacher Resonanz-Kopplung und starker Exziton-Phonon Kopplung. Der Fall mittlerer Kopplung ist am schwierigsten zu behandeln, weil hier beide Beiträge gleichberechtigt berücksichtigt werden müssen. Man behilft sich hier durch die Einführung eines neuen Quasiteilchens, des Exziton-Polarons, als Zusammenschluß von Exziton und Phonon (FR 70).

An dieser Stelle sollte noch angemerkt werden, daß auch für sehr delokalisierte Zustände eine Exziton-Phonon Kopplung existiert, die sich analog zu dem Fall der Elektron-Phonon Wechselwirkung als Streuprozess von Exzitonen und Phononen beschreiben läßt (TO 74).

Die Größe der Matrix M_{nm}^f kann interpretiert werden als Wechselwirkung zwischen den "Übergangs-Ladungsdichten" $\phi_n^0 \phi_m^f$ und $\phi_m^0 \phi_n^f$. Der Ausdruck

$$M_{nm}^f = \int \phi_n^0 \cdot \phi_m^f \cdot V_{nm} \cdot \phi_m^0 \cdot \phi_n^f \, d\tau$$

wird durch eine Multipol-Entwicklung approximiert, wobei das erste Glied, eine Dipol-Dipol Wechselwirkung am stärksten ist. Dieses Glied ist proportional dem Quadrat des Dipol-Übergangsmomentes des elektronischen Überganges, also der Oszillatorstärke (DAV 71, PÜ 65):

$$M_{nm}^f \sim 1/r_{nm}^3 \cdot P_{of}^2$$

wobei P_{of} das Dipolübergangsmoment des Überganges vom Grundzustand in den angeregten Zustand darstellt, und r_{nm} den Abstand der Moleküle n und m bezeichnet. Für starke Übergänge mit großer Oszillatorstärke erwartet man also eine große Verbreiterung der Absorptionsbanden und für schwache Übergänge eine kleine Verbreiterung, also scharfe Banden. Bei verbotenen Übergängen ist das Dipol-Übergangsmoment exakt gleich null und die Absorptionsbanden dementsprechend scharf.

Bis jetzt wurde nur der Fall behandelt, daß alle Moleküle im Kristall an translationsinvarianten Gitterplätzen sitzen, daß die Einheitszelle also nur ein Molekül enthält. Dies ist aber im allgemeinen nicht der Fall. In einem Kristall mit q Molekülen pro Einheitszelle und N Einheitszellen muß unterschieden werden zwischen einer Wechselwirkung von Molekülen in verschiedenen Einheitszellen und der Wechselwirkung innerhalb der Einheitszelle:

$$H = \sum_{n,\alpha} H_{n\alpha} + 1/2 \sum_{n,\alpha,m,\beta} V_{n\alpha,m\beta} \left| \begin{array}{l} n,m= 1,\dots,N \\ \alpha,\beta= 1,\dots,q \end{array} \right.$$

Der Resonanz-Wechselwirkungsterm L_f wird dann zu einem Tensor:

$$L_{\alpha\beta}^f(k) = \sum_n M_{m\beta, n\alpha}^f \exp(ikn)$$

$$M_{m\beta, n\alpha}^f = \int \phi_{n\alpha}^0 \cdot \phi_{m\beta}^f \cdot v_{n\alpha, m\beta} \cdot \phi_{m\beta}^0 \cdot \phi_{n\alpha}^f \cdot d\tau$$

Die Anregungsenergie des System hat dann folgende Gestalt:

$$E_\alpha(k) = (\epsilon_f - \epsilon_o + D_f) \delta_{\alpha, \beta} + L_{\alpha\beta}^f(k)$$

Man erhält jetzt nicht nur ein Exzitonenband, sondern so viele, wie Moleküle in der Einheitszelle sind. Relativ zur Gasphase wird die Absorptionsbande also verschoben und verbreitert, und spaltet zusätzlich in q Komponenten auf. Für $q=2$ ergibt sich:

$$E_1(k) = \epsilon_f - \epsilon_o + D_f + L_{11}(k) - L_{21}(k)$$

$$E_2(k) = \epsilon_f - \epsilon_o + D_f + L_{22}(k) + L_{12}(k)$$

mit $L_{22} = L_{11}$ und $L_{21} = L_{12}$.

Diese Aufspaltung wird Davidov-Aufspaltung genannt. Sie ist umso größer, je stärker die Resonanz-Wechselwirkung ist bzw. je größer die Oszillatorstärke des Überganges ist.

2.3 Einfluß der Resonanz-Wechselwirkung auf die vibratorische Anregung

Im vorherigen Abschnitt 2.2 wurde die Resonanz-Wechselwirkung beschrieben, die eine Delokalisierung der Anregung zur Folge hat. Es erhebt sich jetzt die Frage, wie bei einer vibronischen, also einer elektronischen plus vibratorischen, Anregung das Schwingungsquant verändert wird. Bei schwacher Resonanz-Kopplung kann jedes vibronische Niveau in einer Schwingungsprogression einzeln behandelt werden, denn die vibratorische Anregung befindet sich am selben Molekül wie die elektronische. Die Stärke der Resonanz-Wechselwirkung ist dann proportional dem Franck-Condon Faktor der betreffenden Schwingungsbande in der Gasphase,

und die Davidov-Aufspaltung ist für jedes vibronische Niveau verschieden.

Bei sehr starker Resonanz-Wechselwirkung ist die elektronische Anregung stark delokalisiert und die Vibration findet in einem mittleren Potential statt, das verschieden ist von dem im angeregten isolierten Molekül. Daraus folgen andere Schwingungsabstände und andere Franck-Condon Faktoren. Die Schwingungsprogression hat eine völlig andere Gestalt als in der Gasphase. Die Davidov-Aufspaltung ist in einem solchen Fall proportional der Gesamtoszillatorstärke.

Der realistische Fall liegt zwischen diesen beiden Extremen, also bei mittlerer Kopplung. Die elektronische und die vibratorische Anregung sind nur locker aneinander gebunden und können auch an verschiedenen Molekülen lokalisiert sein. Man beschreibt dies am besten, in dem man die Vibration teilweise an einem elektronisch angeregten Molekül lokalisiert und teilweise an einem im Grundzustand (FÜ 65, P 71). Der Übergang von einem Zustand $\psi_1, v''=0$ nach $\psi_f, v'=q$ hat dann mehrere Komponenten:

$$\begin{aligned} & \psi_1, v''=0 \quad \rightarrow \quad \psi_f, v'=q \\ \text{oder} & \quad 2 \times \psi_1, v''=0 \quad \rightarrow \quad \psi_f, v'=q-1 + \psi_1, v''=1 \\ \text{oder} & \quad 2 \times \psi_1, v''=0 \quad \rightarrow \quad \psi_f, v'=q-2 + \psi_1, v''=2 \\ \text{oder} & \quad 3 \times \psi_1, v''=0 \quad \rightarrow \quad \psi_f, v'=q-2 + 2 \times \psi_1, v''=1 \end{aligned}$$

Je nachdem, wie viele Teilchen an der Anregung beteiligt sind, unterscheidet man Ein-, Zwei- oder Mehrteilchenanregungen. Da das Schwingungsquant im angeregten Zustand einen anderen Wert besitzt, als im Grundzustand, haben die einzelnen Komponenten verschiedene Anregungsenergien und im Spektrum erscheint anstelle einer Bande ein Multipllett. Die Einteilchenanregung wird dadurch dementsprechend kleiner. Da die Banden mit niedriger Vibrationsquantenzahl weniger Mehrteilchenniveaus bilden können, als die höheren, verschieben sich die Intensitätsverhältnisse innerhalb einer Schwingungsprogression. Die niedrigen Vibrationsniveaus werden relativ zu den anderen intensiviert und im Bereich der höheren tauchen zusätzliche Strukturen auf, die den Mehrteilchenprozessen zuzuschreiben sind (FG 64).

2.4 Beschreibung der Exziton-Phonon Kopplung an Punktdefekten

2.4.1 Einleitung

Die Kopplung einer elektronische Anregung eines Gitterdefektes an das Phononenspektrum des Wirtsgitters wurde experimentell in den 50er Jahren an Farbzentren in Alkalihalogeniden und in der Mößbauerspektroskopie untersucht. Theoretische Modelle für diese Kopplung, die sich im Spektrum durch eine extrem scharfe Null-Phononen-Linie (NPL) mit einem mehr oder weniger strukturierten Phononenseitenzweig bemerkbar macht, wurde in zahlreichen Veröffentlichungen beschrieben (LAX 52, KRIVO 64, PRYC 66, MARA 66, FIT 68, TERZ 76). Da wir dieses Modell anwenden wollen auf die Feinstruktur der Banden in der Matrixspektroskopie sowie auf lokalisierte Anregungen in Molekulkristallen, sollen in diesem Abschnitt die wichtigsten Ergebnisse kurz hergeleitet werden.

Die Rechnungen gehen zunächst von der adiabatischen Näherung aus, das heißt man schreibt die Gesamtwellenfunktion des Systems als Produkt aus elektronischer Wellenfunktion und Kernwellenfunktion, wobei die elektronische Wellenfunktion die Kernkoordinaten als Parameter enthält (BOHU 54). In dieser Näherung gibt es keinen elektronischen Übergang aufgrund von Kernbewegungen. Wenn man dann die Condon Näherung zu Hilfe nimmt, nach der das Dipolübergangsmoment für den elektronischen Übergang unabhängig von den Vibrationsübergängen ist, läßt sich die Struktur im Spektrum allein durch die Übergänge zwischen verschiedenen Schwingungszuständen des Gitters beschreiben.

Im folgenden soll eine rein qualitative Beschreibung der Theorie der Exziton-Phonon Kopplung an Punktdefekten gegeben werden. Danach beschreiben wir die Grundzüge der Theorie genauer. Schließlich werden die Temperatureffekte behandelt sowie qualitative Betrachtungen über die Form der Phononenseitenbande angestellt.

2.4.2 Qualitative Erklärung der Phononenstruktur

In einem einfachen Bild, in dem jeweils nur eine Konfigurationskoordinate des Gitters berücksichtigt wird, entlang derer eine harmonische Kraft wirkt, können die wichtigsten Begriffe erläutert werden. (FIT 68). Man hat dann je eine Potentialkurve für den angeregten und für den Grundzustand, die räumlich gegenein-

harmonischen Oszillators befinden (siehe Abbildung 2.4a). Die Verschiebung entsteht durch die Relaxation des Gitters infolge der Anregung.

Bei T=OK ist nur das untere Schwingungsniveau $v''=0$ besetzt. Die Übergangswahrscheinlichkeiten in die Vibrationsniveaus des angeregten Zustandes sind nach dem Franck-Condon Prinzip durch den Überlapp der Vibrationswellenfunktionen von $v''=0$ mit $v'=1,2,\dots$ gegeben. Man sieht aus der Abbildung, daß in diesem speziellen Fall der Übergang $0 \rightarrow 1$ als vertikaler Übergang am intensivsten sein muß und daß demgegenüber die Null-Phononen-Linie als $0 \rightarrow 0$ Übergang schwächer ist. Als eine gute Näherung kann man den Fall der linearen Kopplung annehmen, bei der die Potentialkurven im angeregten und im Grundzustand gleich sind. Dann ist die Größe des Überlappintegrals zwischen den einzelnen Niveaus durch eine Poisson-Verteilung definiert:

$$W_{v''0} = \frac{S^{v'}}{v'!} e^{-S}$$

Die Größe S ist der Kopplungsparameter und beschreibt den Abstand zwischen adiabatischem und vertikalem Übergang in Einheiten von $\hbar\omega$.

Erhöht man die Temperatur, so werden die Niveaus $v''=0,1,2,\dots$ gemäß einer Bose-Einstein Verteilung besetzt. Da aber die Überlappintegrale für Übergänge aus höheren Vibrationsniveaus des Grundzustandes andere Werte haben, ändern sich im Spektrum die Peakhöhen relativ zueinander. Das Spektrum zeigt eine Temperaturabhängigkeit.

Im Falle linearer Kopplung haben die Übergänge $0 \rightarrow 0, 1 \rightarrow 1, 2 \rightarrow 2$ dieselbe Energie, sie sind also entartet. Diese Entartung wird erst bei quadratischer Kopplung aufgehoben, bei der die Energieabstände der Vibrationsniveaus im angeregten und im Grundzustand verschieden sind. In diesem Fall bewirkt eine Temperaturerhöhung also nicht nur eine Verschiebung der Intensitätsverhältnisse, sondern die Linien werden außerdem auch noch breiter.

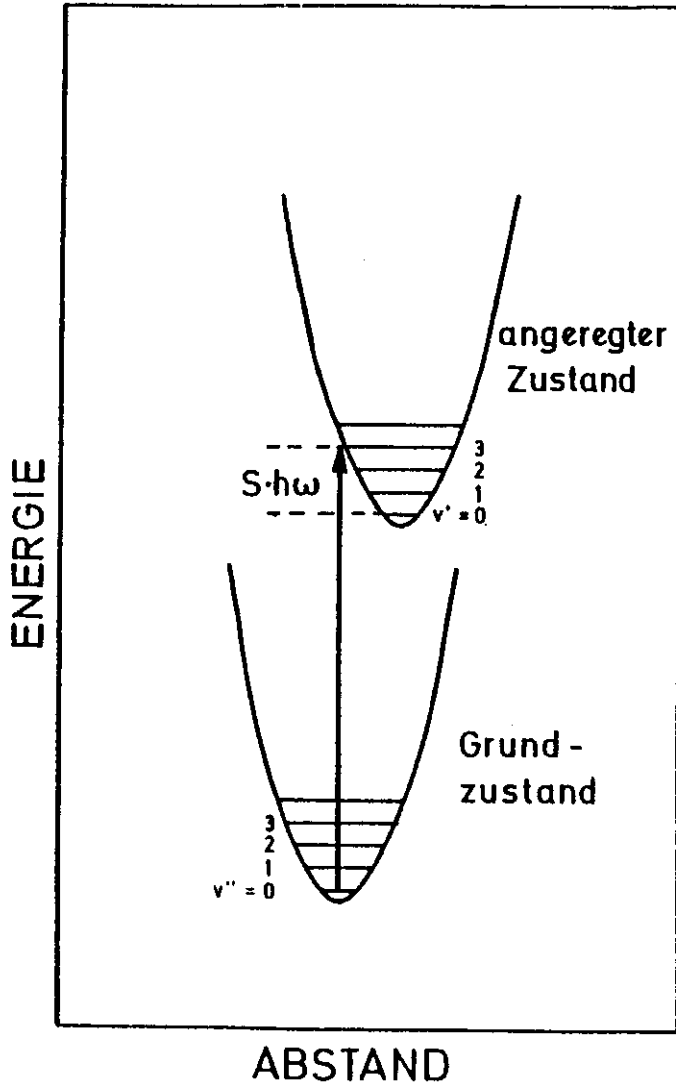


Abb. 2.4.a: Potentialkurven für eine Konfigurationskoordinate bei harmonischer Kopplung

2.4.3 Beschreibung der Exziton-Phonon Kopplung an Punktdefekten

Unter der Annahme der adiabatischen Näherung kann die Gesamtwellenfunktion des Systems als Produkt aus Elektronenwellenfunktion $\Psi(r,x)$ und Kernwellenfunktion $\phi(x)$ geschrieben werden, wobei Ψ noch die Kernkoordinaten x als Parameter enthält. Der Absorptionskoeffizient für einen vibronischen Übergang vom Zustand $\Psi_a(r,x) \cdot \phi_{am}(x)$ nach $\Psi_b(r,x) \cdot \phi_{bn}(x)$ läßt sich schreiben als (LAX 52):

$$\sigma(\omega) = C \cdot \omega \cdot I_{ba}(\omega)$$

$$I_{ba}(\omega) = A v_m \cdot \sum_n \left| \int \phi_{bn}(x) \cdot M_{ba}(x) \cdot \phi_{am}(x) \cdot dx \right|^2 \cdot \delta(E_{bn} - E_{am} - \hbar\omega)$$

Hierbei ist C eine Proportionalitätskonstante und $A v_m$ bedeutet eine Mittelung über die vibratorischen Ausgangszustände. Die Integration über die Elektronenwellenfunktionen Ψ ist bereits durchgeführt und hat das Matrix-Element $M_{ba}(x)$ für einen Dipolübergang ergeben. In der Condon-Näherung kann es als konstant angenommen werden und man erhält einen Ausdruck für I_{ba} , der nur noch von den Kernkoordinaten abhängt:

$$I_{ba}(\omega) = |M_{ba}|^2 \cdot A v_m \cdot \sum_n \left| \int \phi_{bn}(x) \cdot \phi_{am}(x) \cdot dx \right|^2 \cdot \delta(E_{bn} - E_{am} - \hbar\omega)$$

Das heißt, die Struktur im Spektrum wird durch eine Wechselwirkung der Kerne erzeugt, die elektronische Anregung bleibt davon unberührt. Die δ -Funktion, die für die Energieerhaltung sorgt, kann als Fourier-Transformation geschrieben werden:

$$\delta(E_{bn} - E_{am} - \hbar\omega) = 1/\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i(E_{bn} - E_{am} - \hbar\omega) \cdot t/\hbar) \cdot dt$$

Dieser Ausdruck wird nun in die obige Formel eingesetzt, die Mittelung über die Ausgangszustände durchgeführt und die Energien durch die entsprechenden Hamilton-Operatoren ersetzt. Man erhält dann:

$$I_{ba}(\omega) = |M_{ba}|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt \cdot \exp(-i\omega t) \cdot \exp(it/\hbar \cdot E_1) \cdot \exp(it/\hbar \cdot E_2)$$

Es sollen nun die Hamiltonoperatoren genauer betrachtet werden. Dabei ist nur der Anteil der potentiellen Energie von Interesse, weil die kinetische Energie beim Übergang unberührt bleibt. Die

entwickelt werden, die man in der harmonischen Näherung nach dem zweiten Glied abbricht:

$$\phi_0^o = \phi^o + 1/2 \sum_{lk\alpha} \sum_{l'k'\beta} \phi_{\alpha\beta}^{(o)}(lk, l'k') \cdot u_{\alpha}(lk) \cdot u_{\beta}(l'k')$$

l und k indizieren die einzelnen Gitterplätze und α, β bezeichnen die kartesischen Koordinaten. Das lineare Glied fällt weg, da auf die Moleküle in der Gleichgewichtslage keine Kraft wirken soll. Ist ein Punktdefekt in das Gitter eingebaut, so ändert sich die potentielle Energie. Im elektronischen Grundzustand des Punktdefektes lautet sie:

$$\phi_1 = \phi_0 + E_1^{(o)} + 1/2 \cdot \sum_{lk\alpha} A_{\alpha}^{(1)}(lk) \xi_{\alpha}(lk) + 1/4 \cdot \sum_{lk\alpha} \sum_{l'k'\beta} (\phi_{\alpha\beta}^{(o)}(lk, l'k') + A_{\alpha\beta}^{(1)}(lk, l'k')) u_{\alpha}(lk) \cdot u_{\beta}(l'k')$$

Das Potential im angeregten Zustand des Punktdefektes ist dann:

$$\phi_f = \phi_1 + \hbar\omega_0 + V$$

In diesem Ausdruck bedeutet V die Differenz der potentiellen Energie des Kristalles vor und nach der elektronischen Anregung. Man sieht, daß $\hbar\omega_0$ nicht mehr gleich der reinen Anregungsenergie ist, sondern daß durch die Änderung der Umgebung nach der Anregung eine Energieverschiebung entsteht.

Der Ausdruck läßt sich wesentlich vereinfachen, wenn man übergeht zu Normalkoordinaten, die jeweils eine Normalschwingung s des Gitters um den Punktdefekt beschreiben. Der Hamiltonoperator lautet dann (PRYC 66):

$$H_1 = E_1 + \phi_0 + \sum_s \hbar\omega_s (n_s + 1/2)$$

und die Energie V läßt sich schreiben (MARA 66, GOR 72):

$$V = \sum_s V_s A_s + \sum_{s's''} V_{s's''} A_s A_{s''}$$

V_s und $V_{s's''}$ sind die linearen bzw. quadratischen Kopplungskoeffizienten. Der lineare Term beschreibt nur die Änderung des

Gleichgewichtsabstandes während der Anregung, der quadratische Term berücksichtigt die Änderung der Gitterschwingungsfrequenzen und die Kopplung der verschiedenen Schwingungsmoden untereinander.

Mit Hilfe der oben entwickelten Ausdrücke läßt sich jetzt $I_{ba}(\omega)$ genauer darstellen:

$$I_{ba}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \cdot \exp\{i(\omega - \omega_0)t\} \cdot \exp\{g(t)\}$$

mit

$$g(t) = -S - i\Omega t + g_1(t) + g_2(t)$$

ω_0 ist die Resonanzfrequenz des Überganges im isolierten Molekül und Ω gibt die Verschiebung an, die durch den Einbau in den Kristall entsteht. Man kann dann ω_0 und Ω zu einer neuen Resonanzfrequenz zusammenfassen:

$$E_0 = \hbar(\omega_0 + \Omega)$$

S ist der Kopplungsparameter und beschreibt die Null-Phononenlinie, und $g_1(t)$ ist der Ausdruck für die lineare Kopplung:

$$S = 1/\hbar^2 \sum_s V_s^2 / \omega_s^2 \cdot (2n_s + 1)$$

$$g_1(t) = 1/\hbar^2 \sum_s V_s^2 / \omega_s^2 \cdot \{(n_s + 1) \cdot \exp(-i\omega_s t) + n_s \cdot \exp(i\omega_s t)\}$$

Die Effekte der quadratischen Kopplung werden beschrieben durch die Funktion $g_2(t)$:

$$g_2(t) = g_2(V_{s's''}, t) + \tilde{g}_2(t)$$

Sie ist verantwortlich für die Verbreiterung der Null-Phononenlinie, deren Verlauf nach der linearen Kopplung einer δ -Funktion entsprechen würde. Dabei beschreibt $\tilde{g}_2(t)$ die Linienform bei T=0, die durch Kristalldefekte verursacht wird, und $g_2(V_{s's''}, t)$ gibt die temperaturabhängige Verbreiterung wieder.

Vernachlässigt man zunächst $g_2(t)$, nimmt also die lineare Näherung, und entwickelt $g_1(t)$ in eine Reihe, so erhält man (HGO 75):

$$\exp(\dot{g}_1(t)) = \sum_n \frac{1}{n!} \cdot g_1^n(t)$$

also:

$$I(\omega) = \exp(-S) \sum_n \frac{S^n}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} dt \cdot \exp(i(\omega - \omega_0)t) \cdot (g_1/S)^n$$

wobei durch die Umstellung erreicht worden ist, daß das Integral auf 1 normiert ist (PRYC 66). Das nullte Glied dieser Reihenentwicklung entspricht der Null-Phononen-Linie in Form einer δ -Funktion:

$$I_0(\omega) = \exp(-S) \cdot \delta(\omega - \omega_0)$$

Das erste Glied gibt das Einphononen-Spektrum wieder:

$$I_1(\omega) = \exp(-S) \cdot S \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dt \cdot \exp(i(\omega - \omega_0)t) \cdot g_1/S$$

Im allgemeinen entspricht das n-te Glied dieser Entwicklung dem n-Phononen -Spektrum, gewichtet durch eine Poisson-Verteilung, wie es auch schon in der qualitativen Ausführung angedeutet wurde:

$$I_n(\omega) = \exp(-S) \cdot S^n/n! \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dt \cdot \exp(i(\omega - \omega_0)t) \cdot (g_1/S)^n$$

Anhand dieser Formeln kann zunächst einmal die Bedeutung des Kopplungsparameters S gezeigt werden. Integriert man $I(\omega)$ über ω so erhält man die Gesamtübergangswahrscheinlichkeit, die auf 1 normiert wurde:

$$\int_{-\infty}^{\infty} I(\omega) \cdot d\omega = 1$$

Das Integral über I_0 ist gleich:

$$\int_{-\infty}^{\infty} I_0(\omega) \cdot d\omega = \exp(-S) \int_{-\infty}^{\infty} \delta(\omega - \omega_0) \cdot d\omega = \exp(-S)$$

also:

$$\exp(-S) = I_0/I_{ges} \quad S = \ln(I_{ges}/I_0)$$

das heißt S mißt das Verhältnis der totalen Absorption der Bande

zu der in der Null-Phononen-Linie.

Das erste Glied der Reihenentwicklung entspricht der Einphononen-Anregung und sollte die Phononenzustandsdichte des Kristalles widerspiegeln, vorausgesetzt, der lineare Kopplungskoeffizient V_s ist für alle Schwingungsmoden s gleich groß. Die Übereinstimmung ist insbesondere dann gut, wenn der Punktdefekt, in unserem Falle ein Fremdmolekül, die Umgebung wenig stört. Drastische Abweichungen können sich vor allem dann ergeben, wenn das Fremdmolekül selbst gegen das Gitter schwingt und diese Schwingungsenergien im Bereich der Phononenenergien des Wirtsgitters liegen (resonante bzw. lokalisierte Gitterschwingungen, Librationen).

2.4.4 Temperatureffekte

Wie schon in der qualitativen Erklärung der Phononenstruktur ausgeführt, ändert sich das Spektrum drastisch, wenn die Temperatur erhöht wird. Mit wachsender Temperatur werden im elektronischen Grundzustand höhere Phononenzustände besetzt, deren Überlapp mit den Phononenzuständen im angeregten Zustand anders ist, sodaß sich die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Peaks im Spektrum ändern. Dies ist gleichbedeutend mit einer Änderung des Kopplungsparameters S, er ist also temperaturabhängig: $S = S(T)$. Zur Ableitung der expliziten Temperaturabhängigkeit gehen wir noch einmal auf die Definition von S zurück:

$$S(T) = 1/\hbar^2 \sum_s V_s^2/\omega_s^2 \cdot (2n_s(T) + 1)$$

Um diese Summe in ein Integral zu überführen, führt man eine Kopplungsfunktion ein (TOYO 67):

$$D(\omega) = \sum_s V_s^2/\hbar^2 \omega_s^2 \cdot \delta(\omega - \omega_s)$$

sodaß gilt:

$$S(T) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \cdot D(\omega) \cdot (2n + 1)$$

In einer groben Näherung kann man für das Phononenspektrum ein Debye-Spektrum annehmen und dann das Integral geschlossen lösen

(HGO 75):

$$S(T) = S(0) \left(1 + 4(T/\theta)^2 \int_0^{\theta/T} dx \cdot x / (\exp(x) - 1) \right) \quad \left| \quad x = \hbar\omega/kT \right.$$

Für $T \ll \theta$ geht $\theta/T \rightarrow \infty$:

$$\int_0^{\infty} dx \cdot x / (\exp(x) - 1) = \pi^2/6$$

also:

$$S(T) = S(0) \left(1 + 2\pi^2/3 (T/\theta)^2 \right)$$

wobei θ die Debye-Temperatur ist und eine Abhängigkeit des Kopplungskoeffizienten V_s von ω_s gleich $\sqrt{\omega_s}$ angenommen ist (PRYC 66). Genauer wäre es, als Phononendichteverteilung das 1-Phononen-Spektrum zu nehmen und dann numerisch zu integrieren (FIT 68):

$$S(T) = \int_0^{\infty} d\omega \cdot I_1(\omega) \cdot (2n + 1)$$

Es hat sich jedoch gezeigt, daß mit dem einfachen Debye-Verlauf schon sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie zu erreichen ist.

Im Falle linearer Kopplung ändert sich mit wachsender Temperatur nur der Kopplungsparameter S und die Halbwertsbreite der NPL bleibt konstant. Man beobachtet aber eine Verbreiterung der NPL bei höherer Temperatur und dies läßt auf den Einfluß der quadratischen Kopplung schließen. Verantwortlich dafür ist der quadratische Kopplungskoeffizient $V_{s\bar{s}}$, mit Hilfe dessen sich die Halbwertsbreite Γ schreiben läßt (MARA 66):

$$\Gamma = (\pi/\hbar^2) \sum_{s\bar{s}} (V_{s\bar{s}})^2 \cdot (n_s + 1) \cdot n_{\bar{s}} \cdot \delta(\omega_s - \omega_{\bar{s}})$$

Unter der Annahme, daß sich $V_{s\bar{s}}$ schreiben läßt als:

$$V_{s\bar{s}} = \hbar/N \sqrt{\omega_s \omega_{\bar{s}}} D$$

mit einem konstantem Kopplungsparameter D , und daß das Frequenzspektrum durch ein Debye-Modell beschrieben werden kann, läßt sich der obige Ausdruck umformen zu (MÜDL 69):

$$\Gamma(T) = D^2 \cdot \theta \cdot (162\pi k/z^7) \int_0^z dx \cdot x^6 \cdot e^x / (e^x - 1)^2 \quad \left| \quad \begin{array}{l} x = \hbar\omega/kT \\ z = \theta/T \end{array} \right.$$

$$\Gamma(T) = D^2 \cdot \theta \cdot J_1(T)$$

Für $T \ll \theta$ kann z als ∞ angenommen werden und das Integral ist konstant (KITT 68). Als Näherung gilt dann:

$$\Gamma(T) = C \cdot D^2 \cdot \theta \cdot (T/\theta)^7$$

2.4.5 Qualitative Betrachtungen über die Form der Phononenseitenbande

In den vorhergehenden Abschnitten ist dargelegt worden, wie die Phononenseitenstruktur bei Anregungen von Punktdefekten in Kristallen entsteht, und wie sie mit einem Modell beschrieben werden kann. Dabei ist darauf hingewiesen worden, daß unter Umständen das Ein-Phononen-Spektrum die Phononenzustandsdichte des Kristalles widerspiegelt. Hier soll nun auf diesen Zusammenhang näher eingegangen werden.

Bei Molekülkristallen mit mehreren Molekülen pro Einheitszelle können sowohl akustische als auch optische Phononen angeregt werden. Neben diesen Translationsschwingungen der Moleküle im Gitter sind auch Librationsschwingungen möglich, die zu weiteren Phononenzweigen führen. Diese einzelnen Zweige lassen sich mit Hilfe der Neutronenbeugung experimentell bestimmen und die theoretische Beschreibung ist zumindest bei kleinen Molekülen möglich mit Hilfe eines Lennard-Jones Potentials und elektrischen Quadrupolkräften (PINE 63, WALM 67, JACO 72, JASC 72). Aus den Dispersionskurven der einzelnen Phononenzweige kann dann die Phononenzustandsdichte des Kristalles berechnet werden.

Für die optische Untersuchung von Phononen gelten nun gewisse Auswahlregeln, die abhängen von den Symmetrien der Ausgangs- und Endzustände. So sind zum Beispiel Übergänge in bestimmte Phononenzweige aus Symmetriegründen verboten. Bei einer direkten optischen Anregung der Phononen im reinen Kristall mit Hilfe von

Infrarot- oder Raman-Spektroskopie gilt zum Beispiel Impulserhaltung und es werden deshalb nur Phononen im Zentrum der Brillouin-Zone angeregt. Betreibt man aber Spektroskopie an Punktdefekten, so wird die Translations-Invarianz des Gitters aufgehoben und dies bewirkt, daß alle Phononen optisch angeregt werden können (LOUD 64). Der Absorptionskoeffizient sollte dann denselben Verlauf haben, wie die Phononenzustandsdichte des Wirtskristalles, allerdings modifiziert mit einer schwach energieabhängigen Kopplungsfunktion (JOWO 65).

Andererseits bewirkt jedoch der Einbau des Punktdefektes in das Gitter, daß an diesem Defekt lokalisierte Schwingungs- und Librationsmoden auftreten können, deren Anregungsenergie unter Umständen ähnliche Werte hat wie die der Kristallphononen. Diese sind insbesondere dann vorhanden, wenn die Masse des Punktdefektes und dessen Kopplung an das Gitter stark unterschiedlich von der Masse bzw. der Kopplung der Wirtsmoleküle ist (MANN 67, MANN 71, MACO 71, MIDE 73). Es ist also nicht möglich, eine generelle Aussage zu treffen über die Ähnlichkeit von Phononenseitenstruktur und Phononenzustandsdichte, und man wird in jedem Einzelfall prüfen müssen, wie stark die Unterschiede zwischen Wirtsteilchen und Gastteilchen sind.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Phononenseitenstruktur bei Anregungen von Fremdmolekülen in einer Matrix den Verlauf der Phononenzustandsdichte des Wirtskristalles widerspiegelt, multipliziert mit einer schwach energieabhängigen Kopplungsfunktion. Dabei können aber aus Symmetriegründen bestimmte Phononenzweige fehlen, sowie durch die Anregung von lokalisierten Schwingungs- und Librationsmoden neue Maxima auftauchen.

3 BESCHREIBUNG DES EXPERIMENTELLEN AUFBAUES

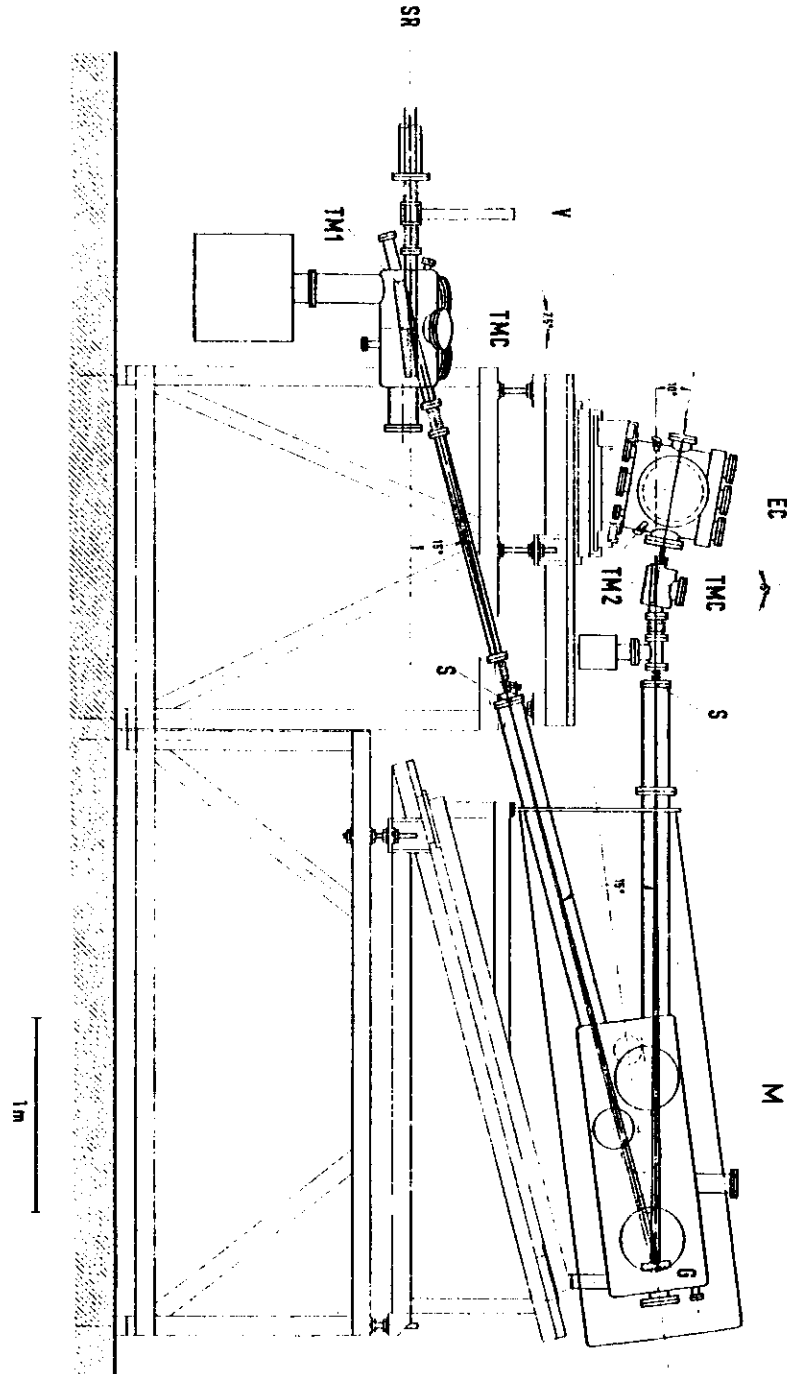
3.1 Aufbau der Apparatur

Die Messungen, die in dieser Arbeit beschrieben und interpretiert werden, sind mit Synchrotronstrahlung vom Speicherring DORIS am 3m Normal Incidence Monochromator HONORMI am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY in Hamburg durchgeführt worden. Diese Apparatur ist gerade für molekülspektroskopische Untersuchungen hervorragend geeignet, weil sie bei hoher Auflösung noch genügend Intensität liefert, um die Spektren photoelektrisch aufzunehmen. So konnte zum einen die Linienform analysiert werden, und zum anderen war es möglich, absolute Wirkungsquerschnitte zu bestimmen.

Da der genaue Aufbau des Monochromators und sein Anschluß an den Speicherring ausführlich in drei Veröffentlichungen behandelt worden ist (S 76, SSSG 76, FO 79), soll hier nur eine kurze Beschreibung des Gerätes gegeben werden.

Der schematische Aufbau der Apparatur ist in Abbildung 3.1a gezeigt. Der vom 35m entfernten Tangentialpunkt kommende Lichtstrahl fällt zuerst auf einen planen Vorspiegel (in der Abbildung 3.1a nicht enthalten) und wird hier um 15° horizontal abgelenkt. Der Strahlquerschnitt beträgt an dieser Stelle 5×4 cm. Der Toroidspiegel TM1 lenkt den Strahl um 15° nach oben ab und fokussiert ihn gleichzeitig auf den Eintrittsspalt des Monochromators M. Von hier aus fällt der Lichtstrahl auf das Gitter G, wird unter 7.5° reflektiert und gelangt in horizontaler Richtung zum Austrittsspalt S. Ein weiterer Toroidspiegel TM2 bildet den beleuchteten Austrittsspalt in die Mitte der Experimentierkammer EC ab. An dieser Stelle befindet sich die Probenfläche, die durch einen He-Verdampferkryostaten gekühlt wird. Das transmittierte Licht kann dann außerhalb der Kammer mit einem Multiplier nachgewiesen werden. Für die Messung des reflektierten Lichtes befindet sich innerhalb der Kammer ein offener Multiplier. Auf die genaue Geometrie innerhalb der Probenkammer wird in Abschnitt 3.2.1 ausführlich eingegangen.

Abb. 3.1a: Aufsicht mit Strahlengang der Apparatur "HONORMI" im Speicherringlabor von DESY



Das Kernstück der Apparatur bildet der Monochromator M. Die beiden Spalte sind unter Vakuumbedingungen verstellbar, wobei Breiten von 10, 50 und 100 μ eingestellt werden können. Das entspricht jeweils einer Auflösung von 0,03, 0,15 und 0,3 \AA . Unsere Messungen wurden ausschließlich mit 50 μ -Spalten durchgeführt, also bei einer Auflösung von 0,15 \AA .

Die Drehung des Gitters erfolgt mechanisch mit einer Spindel über einen Hebelarm. Durch einen Drehgeber wird die Drehung digital ausgelesen und in der Elektronik verarbeitet. Die Wellenlängeanzeige erfolgt direkt in Angström. Der Wellenlängenbereich in der ersten Ordnung erstreckt sich von 300 bis 3000 \AA , die absolute Genauigkeit der Wellenlängenangabe beträgt $\pm 0,2 \text{\AA}$ und der relative Fehler der Wellenlängenskala liegt bei $\pm 0,1 \text{\AA}$. Bei den Messungen wurde ein Aluminiumgitter mit 1200 1/mm und einem Blaze bei 1200 \AA benutzt. Der Verlauf und die Intensität des direkten Spektrums ist in Abbildung 3.1b wiedergegeben.

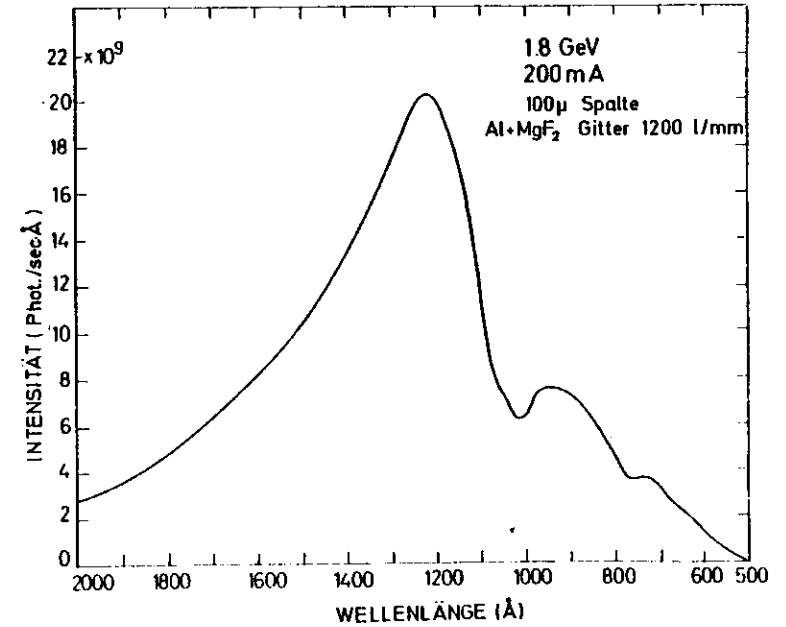


Abb. 3.1b: Intensität hinter dem Austrittsspalt in Photonen/sec \AA

3.2 Beschreibung der Meßverfahren

3.2.1 Anordnung der Detektoren

Um die Intensität des VUV-Lichtes zu messen bzw. in ein proportionales elektrisches Signal umzuwandeln, wurden Photomultiplier verschieden Typs verwendet. Je nachdem, in welchem Wellenlängenbereich gemessen werden sollte, wurden zwei verschiedene Anordnungen benutzt. Sie sind in Abbildung 3.2a gezeigt. In beiden Fällen konnte jeweils simultan die Transmission und die Reflexion gemessen werden.

1.) Der obere Teil der Abbildung 3.2a zeigt die Anordnung der Multiplier für Messungen bei $\lambda > 1040 \text{ \AA}$. Hier wurde die Probe auf ein gekühltes LiF-Plättchen aufgefroren. Die reflektierte Intensität konnte von einem offenen Johnston Multiplier, Typ MM 2 - ISG, gemessen werden, der direkt in die Probenkammer eingebaut war. Die Transmission mißt ein Solar-blind Multiplier der Firma EMR, Typ 542F-08-18, der sich außerhalb der Probenkammer befindet und das Licht durch ein vakuumdichtes LiF-Fenster empfängt. Mit Hilfe des Johnston-Multipliers war es möglich, während des Auffrierens die Schichtdicke durch Auszählen der Interferenzminima in Reflexion zu kontrollieren.

Diese Meßmethode hat den entscheidenden Nachteil, daß LiF für Wellenlängen kleiner als 1040 \AA nicht transparent ist, und deshalb nur oberhalb 1040 \AA gemessen werden kann.

2.) Da es unterhalb der Lithiumfluoridkante bei 1040 \AA kein transparentes Material gibt, auf das die Probe aufgebracht werden könnte, muß für Transmissionsmessungen in diesem Wellenlängenbereich ein anderes Verfahren angewandt werden. Der Aufbau ist in Abbildung 3.2a im unteren Teil gezeigt. Auf den Probenträger, der in diesem Fall aus Saphir besteht, wird eine dünne Schicht Natrium-Salizylat aufgetragen. Erst darauf wird dann die Probe aufgefroren. Natrium-Salizylat hat die Eigenschaft, Licht mit einer Wellenlänge kleiner als 3000 \AA umzuwandeln in sichtbares Licht, wobei die Quantenausbeute unabhängig von der Intensität und nahezu unabhängig von der Wellenlänge ist. (B 69). Das VUV-Licht durchdringt die Probe, wird

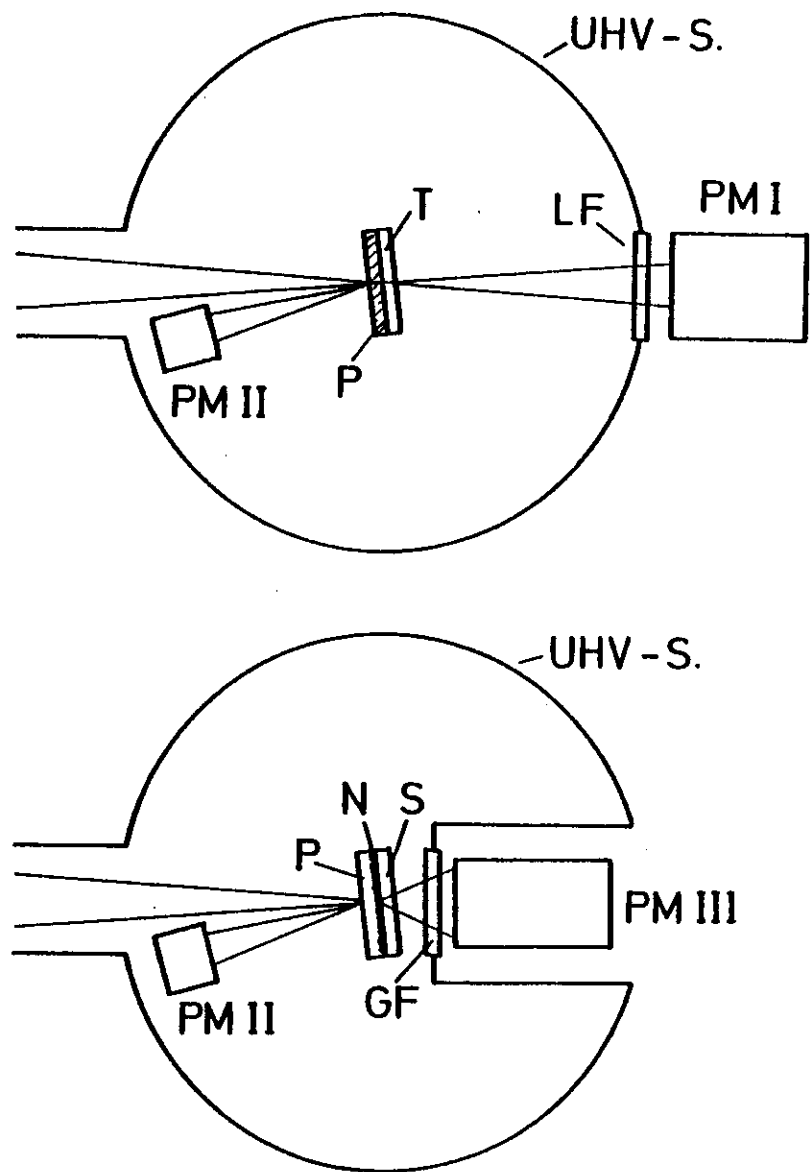


Abb. 3.2a: Anordnung der Multiplier zur Messung von Reflexion und Transmission. Oberer Teil: Messung bei $\lambda > 1040 \text{ \AA}$, unterer Teil: Messung bei $\lambda < 1040 \text{ \AA}$

UHV-S: UHV-System, LF: Lithium-Fluorid Fenster, T: LiF-Probenträger, P: Probe, PM I: Solar-blind Multiplier, PM II: offener Multiplier, PM III: Multiplier für sichtbares Licht, GF: Glasfenster,

vom Natrium-Salizylat in sichtbares Licht umgewandelt und kann dann das Saphir-Plättchen durchdringen. Nachgewiesen wird es mit einem Multiplier Typ EMI 9804, der außerhalb der Vakuum-Kammer angebracht ist. Der Nachteil dieses Meßverfahrens liegt darin, daß die Natrium-Salizylat Schicht in den ganzen Raumwinkel abstrahlt und nur ein kleiner Bruchteil auf den Multiplier fällt. Der Multiplier muß deshalb möglichst nahe an die Probe gebracht werden. Dieser Aufbau birgt aber die Gefahr, daß Fluoreszenzlicht aus der Probe die Messung verfälscht.

Ein weiterer Nachteil der Meßmethode besteht darin, daß die Natrium-Salizylat Schicht nur sehr schlecht reflektiert und deshalb die Schichtdicke nicht durch Interferenz bestimmt werden kann.

Es gibt noch eine weitere Möglichkeit, in der Matrix-Spektroskopie die Transmission für $\lambda < 1040 \text{ \AA}$ zu messen. Da im transparenten Bereich des Wirtskristalles die Reflektivität des Wirts sehr klein ist, durchdringt nahezu alles Licht die Probe, wird am LiF reflektiert und fällt dann in den Multiplier. Dieser nimmt also ein modifiziertes Transmissionsspektrum bei doppelter Schichtdicke in Reflexionsgeometrie auf (vergl. z. B. PUD 75).

3.2.2 Elektronische Verarbeitung der Meßsignale

Wie im Abschnitt 3.2.1 beschrieben wurde, wandeln die Photomultiplier die Lichtintensität in ein proportionales elektrisches Signal um. Dieses Meßsignal muß nun auf die einfallende Intensität normiert, digitalisiert und mit dem zugehörigen Wellenlängenwert verknüpft werden. Die Elektronik, die diese Aufgabe am Experiment HONORMI bewältigt, ist in Abbildung 3.2b als Blockschaltbild gezeigt (SPRÜ). Es werden folgende drei Größen miteinander verknüpft:

- 1.) Das Signal vom Multiplier besteht aus einem Strom im 10^{-9} Ampere-Bereich. Es wird mit einem Keithley Amperemeter verstärkt und steht dann als Spannungs-Signal im Volt-Bereich zur Verfügung.
- 2.) Die in den Monochromator einfallende Intensität wird bestimmt,

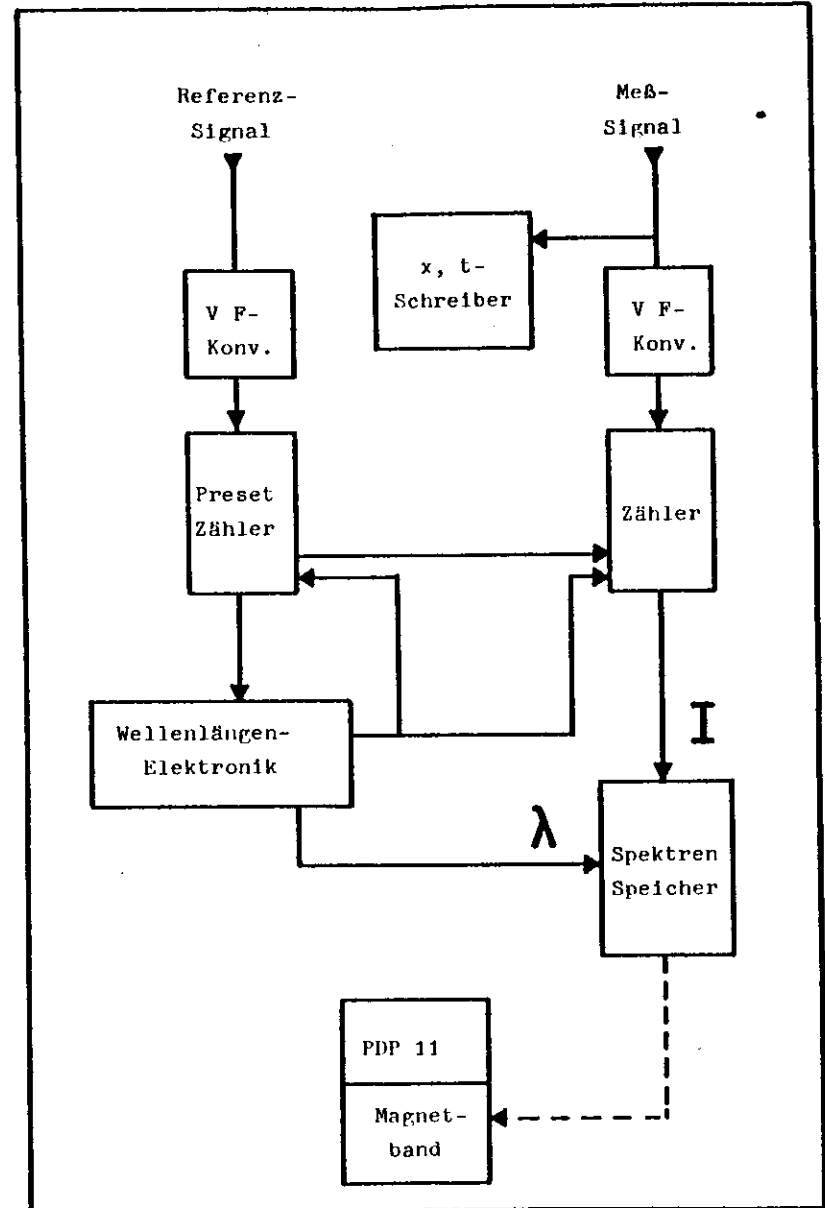


Abb. 3.2b: Blockschaltbild der Elektronik, die bei der Auswertung der Meßsignale benutzt wurde

Indem man den Photoemissionsstrom eines Kupferdrahtes mißt, der den Strahlengang kreuzt. Dieser Strom, der im 10^{-7} -Ampere-Bereich liegt, wird mit einem zweiten Keithley-Amperemeter verstärkt und steht ebenfalls als Spannungs-Signal im Volt-Bereich zur Verfügung.

3.) Der Wellenlängenwert in Angström liegt als digitales Signal im BCD-Code vor.

Ein Meßzyklus, also das Aufnehmen eines Intensitätswertes bei fester Wellenlänge läuft nach folgendem Schema ab:

Im Ausgangszustand steht die Wellenlängenelektronik auf einem bestimmten Angström-Wert und der Signalzähler sowie der Referenz-Preset-Zähler sind genullt. Die beiden Spannungen des Meßsignals und des Referenz-Signals werden durch VF-Konverter in eine Schwingung proportionaler Frequenz umgewandelt. Zu Beginn des Meßzyklus werden die beiden Zähler gestartet. Sie zählen die Pulse, die aus den VF-Konvertern stammen. Hat der Preset-Zähler seinen eingestellten Preset-Wert erreicht, stoppt er den Meßzähler. Dieser steht jetzt auf einem Wert, der proportional der Intensität am Photomultiplier, normiert auf die einfallende Intensität, ist. Dieser Wert wird dann, zusammen mit der Wellenlängenangabe, in Spektrenspeichern abgespeichert. Darauf werden die Zähler genullt und der Wellenlängenantrieb gestartet, der ein definiertes Wellenlängenintervall von 10^{-3} bis 10 \AA weiterläuft. Ist dieser Wert erreicht, beginnt ein neuer Meßzyklus, indem die Zähler wieder gestartet werden.

Die beiden Spektrenspeicher fassen insgesamt je 254 Meßwerte bzw. Wellenlängenwerte. Diese können über ein CAMAC-System in eine PDP 11-Rechenanlage eingelesen und zu Wertepaaren zusammengefaßt werden. Die permanente Speicherung erfolgt dann auf Magnet-Bändern.

Um aus der Transmissionsmessung die Absorption zu bestimmen, wurde das Verfahren aus der Spektroskopie an Gasen übernommen. Als Voraussetzung dafür muß angenommen werden, das der optische Brechungsindex n ungefähr gleich 1 ist und wenig variiert, sodaß die Reflexionsverluste an der Probenoberfläche konstant und klein sind. Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz ist die transmittierte Intensität dann :

Die auf die Probe fallende Intensität I_0 wurde in einer separaten Messung bestimmt. Der Wirkungsquerschnitt $\sigma(\lambda)$ berechnet sich dann zu:

$$\sigma(\lambda) = 1/(n \cdot l) \cdot \ln(I_0(\lambda)/I(\lambda))$$

Diese Art der Beschreibung ist in der Festkörperphysik unüblich. Hier wird mit einer Reflexionsmessung der Verlauf des Brechungsindex bestimmt und dann aus Transmission und Reflexionsmessung die Absorption berechnet (SW 71). Trotzdem wurde in unserem Fall diese etwas vereinfachte Methode gewählt, um einen Vergleich der Daten mit denen in der Gasphase möglichst einfach zu gestalten.

3.3 Probenpräparation

Die untersuchten Moleküle N_2 und CO sowie die verwendete Matrix-Substanz Neon liegen unter Normalbedingungen als Gase vor. Um zum Beispiel Stickstoff in einer Neon-Matrix spektroskopisch zu untersuchen, wurden die beiden Gase in dem Gaseinlaßsystem gemischt und dann gemeinsam auf eine gekühlte Probenunterlage aufgefroren. Da auch verbotene elektronische Übergänge gemessen werden sollten, deren Wirkungsquerschnitte um den Faktor 10^{-5} kleiner sind als für erlaubte Übergänge von Verunreinigungen, mußten extreme Anforderungen an die Sauberkeit des Gaseinlaßsystems und der Probenkammer sowie an die Reinheit der verwendeten Gase gestellt werden.

Da die Präparationsbedingungen der Probe einen großen Einfluß auf die Güte der Spektren haben, mußten durch Voruntersuchungen die optimalen Parameter für die Präparation ermittelt werden.

3.3.1 Gaseinlaßsystem

Wie schon erwähnt, stellt vor allem die Matrix-Spektroskopie extreme Anforderungen an die Sauberkeit des Gasgemisches. Zu diesem Zweck wurde das gesamte Gaseinlaßsystem aus V2A mit Metalleichtungen gefertigt. Durch Ausheizen konnte ein Basisdruck im 10^{-9} Bereich erreicht werden. Der prinzipielle Aufbau des Gaseinlaßsystems ist in Abbildung 3.3a gezeigt. In ihm kann ein Edelgas aus

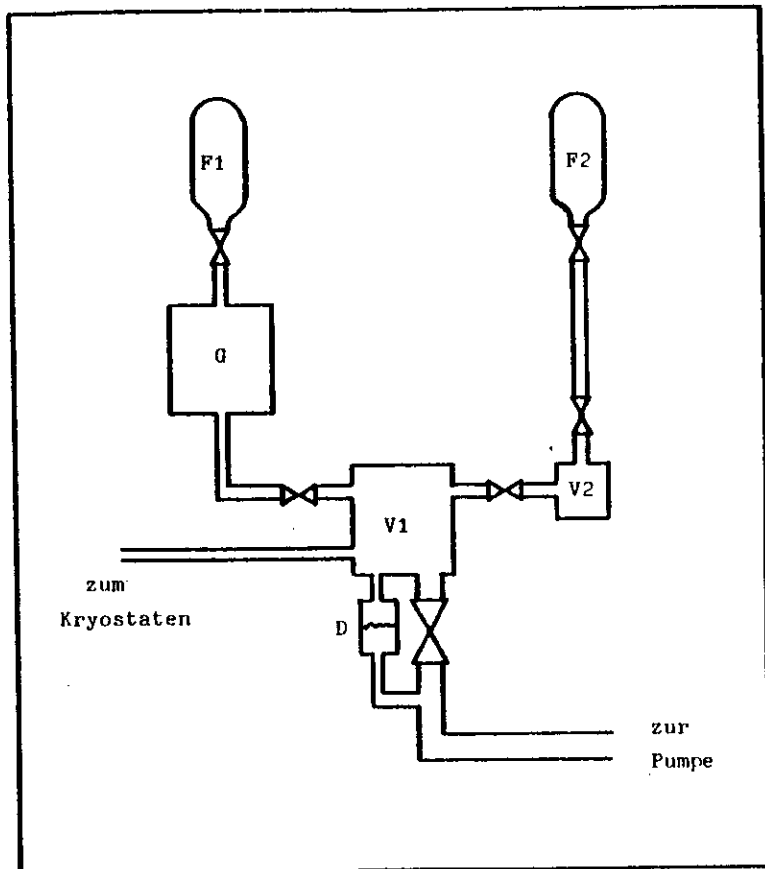


Abb. 3.3a: Schematischer Aufbau des Gaseinlaßsystems

D: Druckmeßkopf, F1: Edelgasflasche, F2: Meßgasflasche, G: Getterofen, V1, V2: Puffervolumen

der Gasflasche F1 mit einem Dottergas aus der Gasflasche F2 in definiertem Verhältnis gemischt werden. Zur Mischung läßt man die beiden Gase jeweils in die Puffervolumen V1 und V2 ein. Mithilfe des gasartenunabhängigen Druckmeßkopfes D der Firma Barocel kann der Druck des jeweiligen Gases im Bereich von 0,1 bis 1000 Torr gemessen werden. Durch Öffnen des Ventils zwischen V1 und V2 stellt sich ein Mischungsverhältnis ein, daß durch das Verhältnis der Drücke und Volumen bestimmt ist. Dieses Gemisch kann dann über ein Dosierventil auf den Probenhalter aufgefroren werden. Dabei muß man aber berücksichtigen, daß wegen der unterschiedlichen Haftkoeffizienten der Gase das Mischungsverhältnis nicht unbedingt mit dem im Gas übereinstimmen muß (siehe auch Abschnitt 5.1).

Als Edelgas wurde ausschließlich Neon der Reinheitsstufe He 40 verwendet. Es enthält noch einige ppm atmosphärische Gase als Verunreinigungen. Um diese zu vermindern, ist in die Edelgasleitung ein Getterofen G eingebaut (Hersteller: Centorr), der den Anteil an N_2 , H_2O , O_2 und Kohlenwasserstoffe unter 0,01 ppm drückt.

3.3.2 Kryotechnik

Die untersuchten Proben wurden durch Auffrieren der Gase oder Gasgemische auf einen gekühlten Probenhalter hergestellt. Als Probenhalter diente bei unseren Messungen ein LiF- oder Saphir-Plättchen, daß mit dem Kühlblock eines He-Verdampferkryostaten verbunden war (Hersteller: Leybold). Die minimale Temperatur betrug 6 K und durch Gegenheizen konnten höhere Temperaturen bis 300 K eingestellt werden. Zur Temperaturmessung wurde ein Kohlewiderstand verwendet, der guten thermischen Kontakt mit dem Probenhalter hatte und mit einer Genauigkeit von ± 1 K abgelesen werden konnte (J 78). Die Probe war von zwei Kühlschilden umgeben, sodaß der Einfluß der Wärmestrahlung aus der Umgebung gering war und auch dicke Schichten bis zu mehreren Millimetern präpariert werden konnten.

Um zu verhindern, daß während der Meßzeit Restgas aus der Probenkammer auf die Probe auffriert und die Messung verfälscht, mußten hohe Ansprüche an das Vakuum gestellt werden. Die gesamte Probenkammer samt Kryostaten ist in UHV-Ausführung ausgebildet und durch Ausheizen war es möglich, einen Basisdruck im unteren 10^{-10} Torr Bereich zu erreichen.

3.3.3 Präparationstechnik

Die Temperatur und Aufdampfrate während der Probenpräparation haben entscheidenden Einfluß auf die Güte der Probenschicht und damit auf die Schärfe der Struktur in den Absorptionsspektren (ME 71). Es mußten also zunächst einmal diese beiden Parameter optimiert werden, um Proben herzustellen, die scharfe Strukturen im Absorptionsspektrum zeigen. Dabei hat die Aufdampfrate wohl nur mittelbaren Einfluß auf die Probenqualität, indem durch zu hohe Aufdampfraten die Kondensationswärme nicht schnell genug abgeführt werden kann und die Probe sich erwärmt. Es hat sich gezeigt, daß die Präparation von reinen Molekülkristallen andere Aufdampfparameter erfordert als die von Matrixschichten, sodaß im folgenden beide getrennt behandelt werden sollen.

Präparation von Molekülkristallen

Um scharfe Strukturen in den Absorptionsspektren zu erhalten, muß dafür gesorgt werden, daß möglichst viele Moleküle eine gleichartige Umgebung besitzen, daß also die Kristallite möglichst groß sind. Wie Schulze et al gezeigt haben, steigt die optische Dichte mit wachsender Präparationstemperatur an und erreicht bei einer charakteristischen Temperatur T_{ch} ein Plateau (SKKV). Unterhalb dieser Temperatur besteht die Schicht aus mehr oder weniger dichtem Schnee. Bei N_2 liegt T_{ch} bei 18 K.

Abbildung 3.3a zeigt den Vergleich zweier Spektren von festem N_2 , aufgenommen an Schichten, die bei unterschiedlichen Temperaturen präpariert worden sind. Der obere Teil der Abbildung zeigt deutlich die Nachteile einer Präparation bei niedriger Temperatur. Durch die kleinen Kristallite entsteht ein großer Untergrund von gestreutem Licht und die einzelnen Banden sind bei weitem nicht so scharf wie bei einer Schicht, die bei höheren Temperaturen präpariert wurde. Aus diesem Grund sind alle Schichten von reinen Molekülkristallen bei etwa 25 K aufgefroren worden. Es hat sich gezeigt, daß die Qualität der Proben dann nahezu unabhängig von der Aufdampfrate ist. Sie lag bei unserem Experiment in der Größenordnung von einigen hundert Angström pro Sekunde.

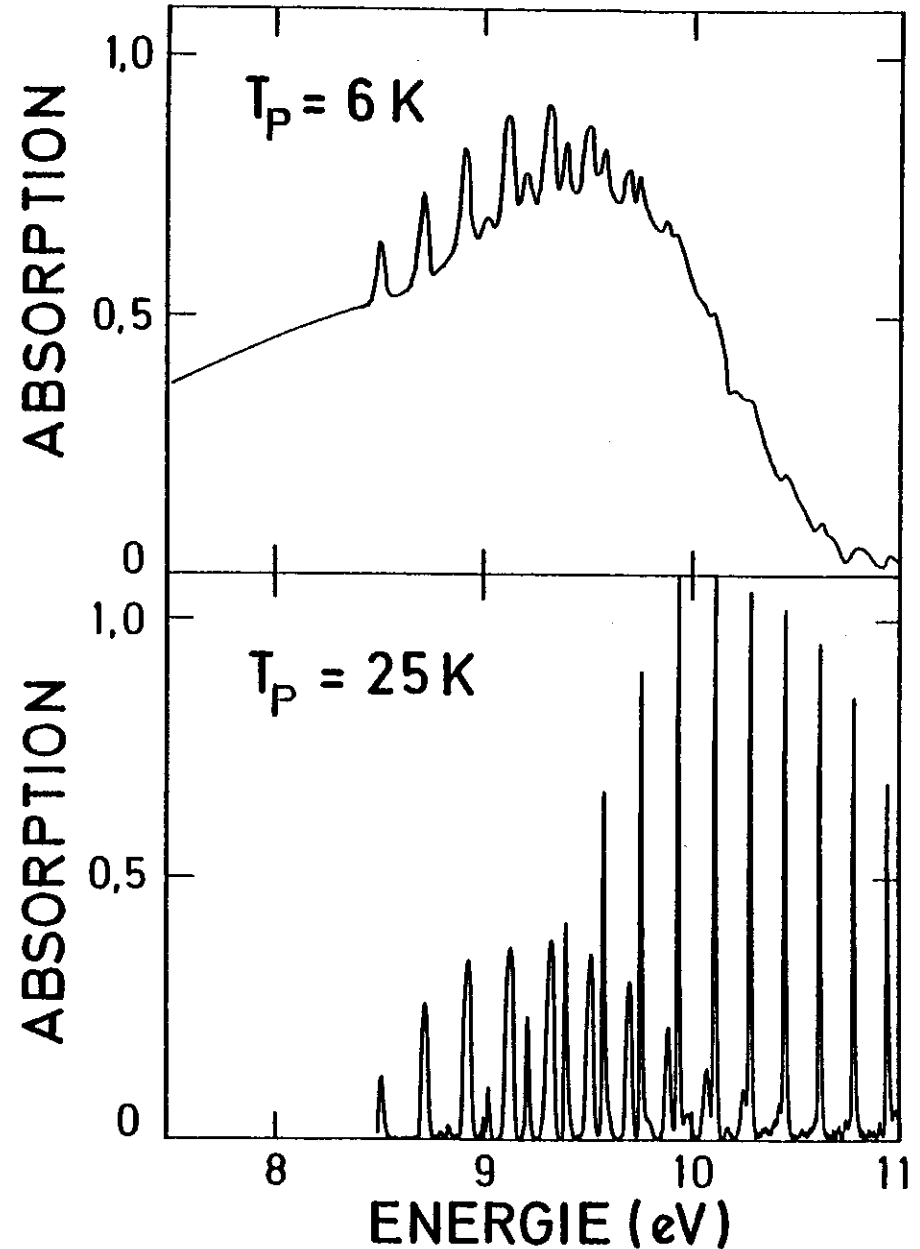


Abb. 3.3a: Vergleich der Spektren von zwei N_2 -Schichten, die bei unterschiedlichen Temperaturen T_p präpariert wurden.

Präparation von Matrixschichten

Für die dotierten Neon-Schichten gelten grundsätzlich dieselben Kriterien, wie für Molekulkristalle. Die charakteristische Temperatur T_{ch} liegt für Neon bei 5 K (SKKV), unsere Präparations-temperatur lag also prinzipiell darüber, da unser Kryostat nicht unter 6 K abgekühlt werden konnte. Andererseits sind höhere Temperaturen bei der Präparation ungünstig, weil dann thermische Diffusion der Gastmoleküle einsetzt und sich Cluster bilden. (siehe auch Abschnitt 5.3.2 und speziell Abbildung 5.3d). Die Neon-Matrixschichten wurden deshalb bei 6 K hergestellt.

Hier zeigt sich aber ein drastischer Einfluß der Aufdampfrate, weil bei dickeren Schichten im Millimeterbereich die Wärmeleitung durch die Probe schlecht ist und sich deshalb die Probe erwärmt. Nur bei Aufdampfraten unterhalb von 1000 Å/sec konnten gute Schichten hergestellt werden. Bei höheren Raten wurden die Absorptionsbanden diffus und zeigten keine Feinstruktur.

Um einmal die Güte unserer Spektren mit denen anderer Autoren zu vergleichen, ist in Abbildung 3.3b das Spektrum des Überganges $a^3\Pi + X^1\Sigma^+$ im festen CO dargestellt. Der untere Teil zeigt unsere Messung an einer 300µ dicken Probe und der obere Teil die Messung von Hexter (H 67). Unsere Messung zeigt sauber getrennte, gaußförmige Banden ohne Untergrund, während die Messung von Hexter einen starken Untergrund aufweist und die Banden eine Aufspaltung zeigen. Diese kann aber wohl aufgrund unserer Messung als Artefakt identifiziert werden.

CO - fest , $a^3\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$

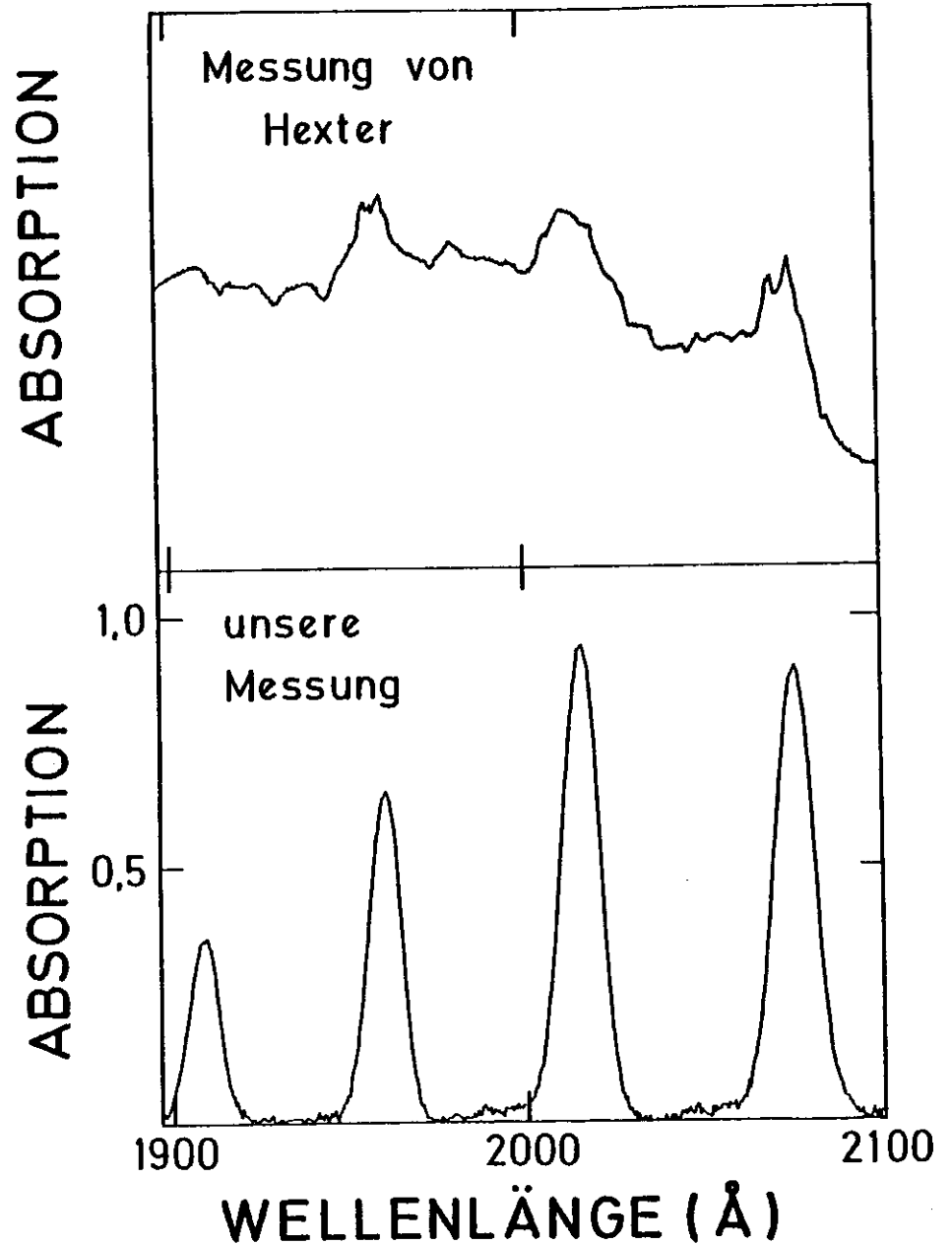


Abb. 3.3b: Vergleich unserer Messung mit der von Hexter (H 67) für den Übergang $a^3\Pi + X^1\Sigma^+$ im festen CO

4 DISKUSSION DER SPEKTREN AN REINEN MOLEKÜLKRYSTALLEN

4.1 Starke Resonanz-Kopplung, schwache Phonon-Kopplung: erlaubte Übergänge im festen N₂ und CO

Wie in Abschnitt 2.2 dargelegt wurde, ist die Resonanz-Kopplung proportional der Oszillatorstärke. Man erwartet also für erlaubte Übergänge in Molekulkristallen, die große Oszillatorstärke besitzen, eine starke Resonanzwechselwirkung. Demgegenüber sollte infolge der starken Delokalisierung dieser Anregungen die Exziton-Phonon-Kopplung gering sein und nur zu einer Verbreiterung der Linienform beitragen.

Diese theoretischen Vorhersagen finden wir für die beiden untersuchten Übergänge $b \ ^1\Pi_u + X \ ^1\Sigma_g^+$ im festen N₂ und $A \ ^1\Pi + X \ ^1\Sigma^+$ in festem CO bestätigt. Vor allem lassen sich bei den langen Schwingungsprogressionen dieser Übergänge deutlich Mehrteilchenanregungen erkennen (siehe Abschnitt 2.3). Im folgenden Abschnitt sollen deshalb die Feinheiten dieser beiden Übergänge genauer diskutiert und miteinander verglichen werden.

Der Vergleich ist deshalb lohnenswert, weil die Moleküle CO und N₂ isoelektronisch sind und dieselbe Kristallstruktur besitzen. Außerdem haben diese beiden Übergänge in der Gasphase etwa die gleiche Oszillatorstärken ($0,15 \pm 0,1$ für N₂ und $0,15 \pm 0,5$ für CO) (LEO 72, ZUM 76). Sie sollten also eine gleich starke Resonanz-Wechselwirkung aufweisen. Dazu kommt, daß es sich in beiden Fällen um $\Pi + \Sigma$ Übergänge handelt.

Bevor in den nächsten beiden Abschnitten die Spektren diskutiert werden, soll noch kurz auf die Struktur der Molekulkristalle von N₂ und CO eingegangen werden. CO und N₂ haben sehr ähnliche Lennard-Jones Parameter und Quadrupolmomente (RS 67). Deshalb kristallisieren beide Moleküle unterhalb einer bestimmten Temperatur (35,6 K für N₂, 61,6 K für CO) in der sogenannten α -Form mit gleicher Gitterkonstante. Die Kristallstruktur ist kubisch

mit der Raumgruppe P2₁3 (JSSL 64). Allerdings liegen die Mittelpunkte der Moleküle sehr nahe bei den Plätzen für ein fcc-Gitter, sodaß man diese Abweichung vernachlässigen kann und die beiden Kristalle der kubischen Struktur mit der Raumgruppe Pa3 zuordnet (JSSL 64). Die Abweichung ist für CO wegen des permanenten Dipolmomentes des Moleküls größer (ASD 70).

Die Anordnung der Moleküle im Kristall mit Pa3-Struktur ist in Abbildung 4.1a gezeigt. Die Moleküle befinden sich an den Punkten eines fcc-Gitters und sind längs der Raumdiagonale der Unterwürfel orientiert. In der Einheitszelle befinden sich 4 Moleküle. Für das N₂-Gitter ergibt sich als Symmetrie-Gruppe der Einheitszelle die Faktorgruppe T_h, für CO wegen der fehlenden Inversionssymmetrie die Gruppe T.

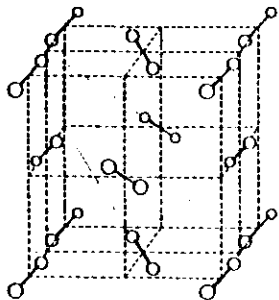
Geht man von der Symmetrie-Gruppe C_{∞v} für ein freies Molekül über zur Symmetriegruppe T im Festkörper, so muß jedes elektronische Niveau wegen der vier Moleküle pro Einheitszelle in vier Niveaus übergehen (siehe 2.2). Wie man in Abbildung 4.1a sieht, geht dann der Σ^+ -Zustand über in A + F und der Π -Zustand, der ja im Gas zweifach entartet ist, in E + 2F. Der Übergang $\Sigma^+ + \Pi$ hat also im Festkörper die beiden Komponenten A + 2F, die sich je nach Stärke der Resonanz-Wechselwirkung in ihrer energetischen Lage unterscheiden (Davidov-Aufspaltung). Der Übergang A + E ist in der Symmetrie-Gruppe T verboten.

Aufgrund dieser Ausführungen erwartet man also, daß in den Spektren die einzelnen Banden der Schwingungsprogressionen aus zwei Komponenten bestehen, deren energetischer Abstand proportional der Oszillatorstärke der Bande ist.

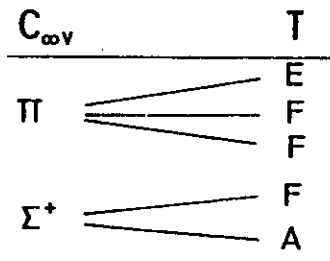
Zunächst soll im nächsten Abschnitt das Spektrum des elektronischen Überganges $b \ ^1\Pi_u + X \ ^1\Sigma_g^+$ in N₂ diskutiert werden. Darauf folgt die Behandlung des Überganges $A \ ^1\Pi + X \ ^1\Sigma^+$ in CO. In diesem Zusammenhang ist vor allem die kritische Auseinandersetzung mit der Dissertation von G.L.Zumofen (ZUM 76) interessant, weil in dieser Arbeit das Spektrum im CO theoretisch berechnet worden ist.

festes CO (N₂)

Kristallstruktur: Pa3



Symmetrie der Faktor-Gruppe: T (T_h)
 Symmetrie des Moleküls: C_{∞v} (D_{∞h})



Übergänge (Σ⁺ → Π):

A	↔	E	(verboten)
A	→	F	} Davidov-Aufspaltung
A	→	F	

Abb. 4.1a: Übersicht über die Symmetrien der Moleküle CO (N₂) in der festen Phase. Beim Übergang von der Symmetrie C_{∞v} (D_{∞h}) in der Gasphase zur Symmetrie T (T_h) der Einheitszelle im Festkörper spalten die Niveaus Σ⁺ und Π auf. Der elektronische Übergang Σ⁺ → Π hat dann zwei Komponenten A → F, A → F.

4.1.1 Das Spektrum des Überganges b ¹Π_u + X ¹Σ_g⁺ im festen N₂

Die Valenzanregung nach b ¹Π_u gehört zu den stärksten Übergängen im Stickstoff. Die lange Progression erstreckt sich über den Energiebereich von 12-14 eV. In der Gasphase ist der Zustand durch die ebenfalls starken Rydberganregungen gestört und die Zuordnung konnte nur aufgrund der Rotationsanalyse aller Banden erfolgen (CACO 69). In zwei Arbeiten wurde die Oszillatorstärke der gesamten Schwingungsprogression in der Gasphase gemessen (GS 69 + LMD 68, GSK 77). Die Ergebnisse sind f=0,15 bzw. 0,16. Leon1 hat für diesen Zustand eine Entstörungsrechnung durchgeführt und erhält dann eine Oszillatorstärke von f=0,14 (LEO 72). (siehe auch Abschnitt 5.2.2).

Das von uns gemessene Absorptionsspektrum des Überganges b ¹Π_u + X ¹Σ_g⁺ in der festen Phase ist in der Abbildung 4.1b gezeigt. Man sieht eine Progression von breiten, strukturlosen Banden, die bis v'= 16 zu beobachten sind. Der Progression unterlagert ist ein vor allem im höherenergetischen Bereich intensiver Untergrund, der zum Teil von der Überlappung der einzelnen Banden herrührt. Auch die Vielzahl von Mehrteilchenanregungen (siehe Abschnitt 2.3) wird zu diesem Untergrund beitragen.

Die zweite Valenzanregung in diesem Energiebereich, der Übergang vom Grundzustand nach b ¹Σ_u⁺ wurde nicht beobachtet. Offensichtlich ist dieser Übergang im Festkörper so gestört, daß er nur zum Untergrund beiträgt.

Das Spektrum vom festen N₂ wurde in diesem Bereich auch von anderen Autoren in Reflexion (BD 70, HKNS 71, DHSS 79) und in Absorption (BR 71) gemessen. Ihre Energielagen zeigen eine gute Übereinstimmung mit unseren Werten (siehe Tabelle 7c). Unsere Messung hat darüberhinaus den Vorteil, daß die Auflösung sehr viel besser ist als die Breite der Banden und daß der Rauschpegel des Meßsignals extrem niedrig ist. Dadurch ist es uns möglich, die Linienform der Banden genau zu untersuchen.

Die Form der einzelnen Banden zeigt einen Verlauf, der sich gut mit dem Modell der starken Resonanz-Wechselwirkung verstehen läßt.

ABSORPTION (willk. E.)

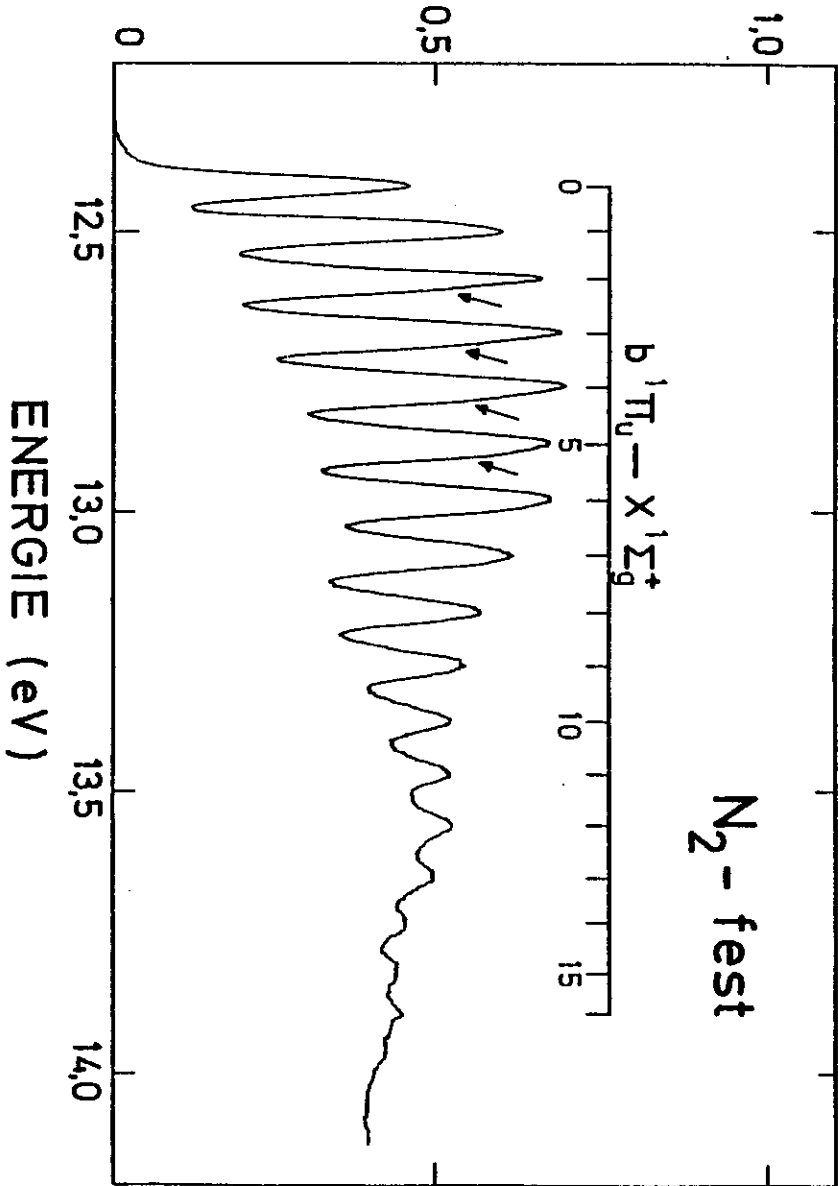


Abb. 4.1b: Absorptionsspektrum vom reinen N₂-Kristall im Bereich des Überganges $b \ ^1\Pi_u + X \ ^1\Sigma_g^+$. Die Pfeile kennzeichnen die Asymmetrie durch Davidov-Aufspaltung.

Die Banden sind relativ breit und strukturlos. Wie man aus Tabelle 7c (Anhang 1) entnimmt, ist die Halbwertsbreite für die intensivsten Banden am größten ($v'=4$, $\Gamma=55$ meV) und fällt nach beiden Seiten hin ab. Dies rührt daher, daß für die intensiveren Banden auch die Resonanz-Wechselwirkung am stärksten ist und sie deshalb die größte Davidov-Aufspaltung zeigen. Allerdings ist diese Aufspaltung so klein, daß sie sich nur in einer Asymmetrie der Banden bemerkbar macht.

Den Vergleich der Energielagen mit der Gasphase zeigt die Abbildung 4.1c im oberen Teil. Die energetische Verschiebung liegt im Bereich von 50 bis 80 meV. Auch hier bewirkt die Resonanz-Wechselwirkung, daß die intensiveren Banden am stärksten rotverschoben sind. Für kleine Oszillatorstärken geht die Verschiebung gegen einen Grenzwert, der bei etwa 50 meV liegt. Diese Verschiebung D_f wird durch die unterschiedliche Wechselwirkung mit dem Kristall im angeregten und im Grundzustand erzeugt, und ist unabhängig von der Intensität der Banden (siehe Abschnitt 2.2). Dieser Wert stimmt gut mit der Verschiebung der verbotenen Valenzanregungen im festen Stickstoff überein (siehe Abschnitt 4.2)

Der Verlauf der Oszillatorstärke über die Progression im Vergleich mit der Gasphase zeigt der untere Teil der Abbildung 4.1c. Aufgetragen ist jeweils die Fläche jeder einzelnen Bande von $v'=0$ bis $v'=10$. Dabei sind die Flächen so normiert, daß die Summe aller den Wert 1 ergibt. Man sieht dann, daß in der festen Phase die untersten Schwingungsbanden intensiviert werden und dementsprechend die oberen kleiner ausfallen. Hier macht sich deutlich der Einfluß der Mehrteilchenanregungen bemerkbar (siehe Abschnitt 2.3). Da bei höheren Schwingungsniveaus die Wahrscheinlichkeit für Mehrteilchenanregungen größer ist, verteilt sich bei diesen die Intensität über einen größeren Spektralbereich und die ursprünglichen Banden sind dementsprechend kleiner. Dieser Effekt wird noch dadurch unterstützt, daß beim $b \ ^1\Pi_u$ -Zustand das Schwingungsquant sehr viel kleiner ist als im Grundzustand (91 meV gegenüber 289 meV), sodaß die Mehrteilchenzustände weit entfernt vom ursprünglichen vibronischen Niveau liegen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß im Spektrum des Überganges $b \ ^1\Pi_u + X \ ^1\Sigma_g^+$ die Effekte zu beobachten sind, die man aufgrund

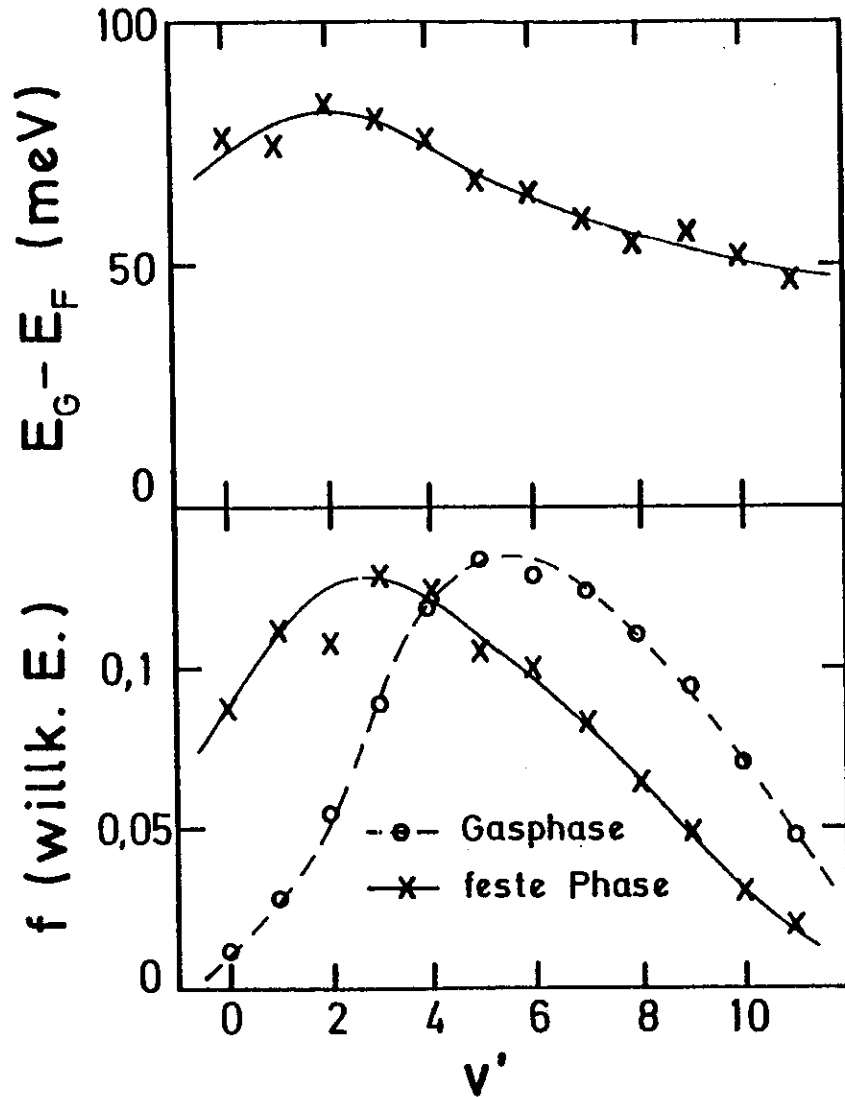


Abb. 4.1c: Die Fläche f der einzelnen Banden in der Gasphase und im Festkörper sowie die Gas-Festkörper Verschiebung für die Progression des Überganges $b \ ^1\Pi_u + X \ ^1\Sigma_g^+$ im N_2 (Gasdaten aus IEO 72).

der Resonanz-Wechselwirkung bei einem so starken Übergang erwartet. Leider existieren für diesen Übergang keine Rechnungen, mit denen unsere experimentellen Resultate verglichen werden könnten. Lohnenswert ist aber der Vergleich mit dem Spektrum des Überganges $A \ ^1\Pi + X \ ^1\Sigma^+$ im festen CO, weil dieser eine ganz ähnliche Gestalt haben sollte. Für diesen Übergang gibt es detaillierte Rechnungen, sodaß auch das Spektrum im N_2 mit diesen verglichen werden kann.

4.1.2 Das Spektrum des Überganges $A \ ^1\Pi + X \ ^1\Sigma^+$ im festen CO

Das Spektrum des Überganges $A \ ^1\Pi + X \ ^1\Sigma^+$, auch vierte positive Gruppe genannt, erscheint im Energiebereich von 8 bis 10 eV als lange Schwingungsprogression. Die Energielagen und relativen Intensitäten in der Gasphase sind von mehreren Autoren optisch und mit Elektronen-Energieverlust-Messungen bestimmt worden (SBT 69, FO 79). Auch die Gesamtoszillatorstärke des Überganges wurde mit verschiedenen Methoden experimentell ermittelt (H 68, MSZ 71, LS 71). Sie streuen zwischen $f=0,094$ und $f=0,19$.

Auch im Festkörper ist dieser Übergang schon gemessen worden. Brith et al bestimmten die Energielagen mit einer Photoplattemessung (BS 65) und Scharber et al bestimmten die optischen Konstanten aus Reflexions- und Absorptionsdaten (SW 71). Daraus ergibt sich eine Gesamtoszillatorstärke von $f=0,035 - 0,068$, also ein etwas kleinerer Wert als in der Gasphase.

Unsere Messung des absoluten Wirkungsquerschnittes für den Übergang $A \ ^1\Pi + X \ ^1\Sigma^+$ ist in Abbildung 4.1d gezeigt. Man sieht eine Progression von breiten Banden, deren intensivste eine Aufspaltung zeigen. Die Energielagen der einzelnen Banden, die in Tabelle 71 (Anhang 1) zusammengestellt sind, stimmen gut mit der Messung von Brith et al überein. Durch Integration über die gesamte Progression erhalten wir eine Ozillatorstärke von $f=0,15$, also einen etwa größeren Wert als Scharber et al. Andererseits stimmt unserer Wert recht gut mit dem in der Gasphase überein. Der relative Verlauf unserer Messung deckt sich genau mit dem von Scharber et al.

ABSORPTION (Mb)

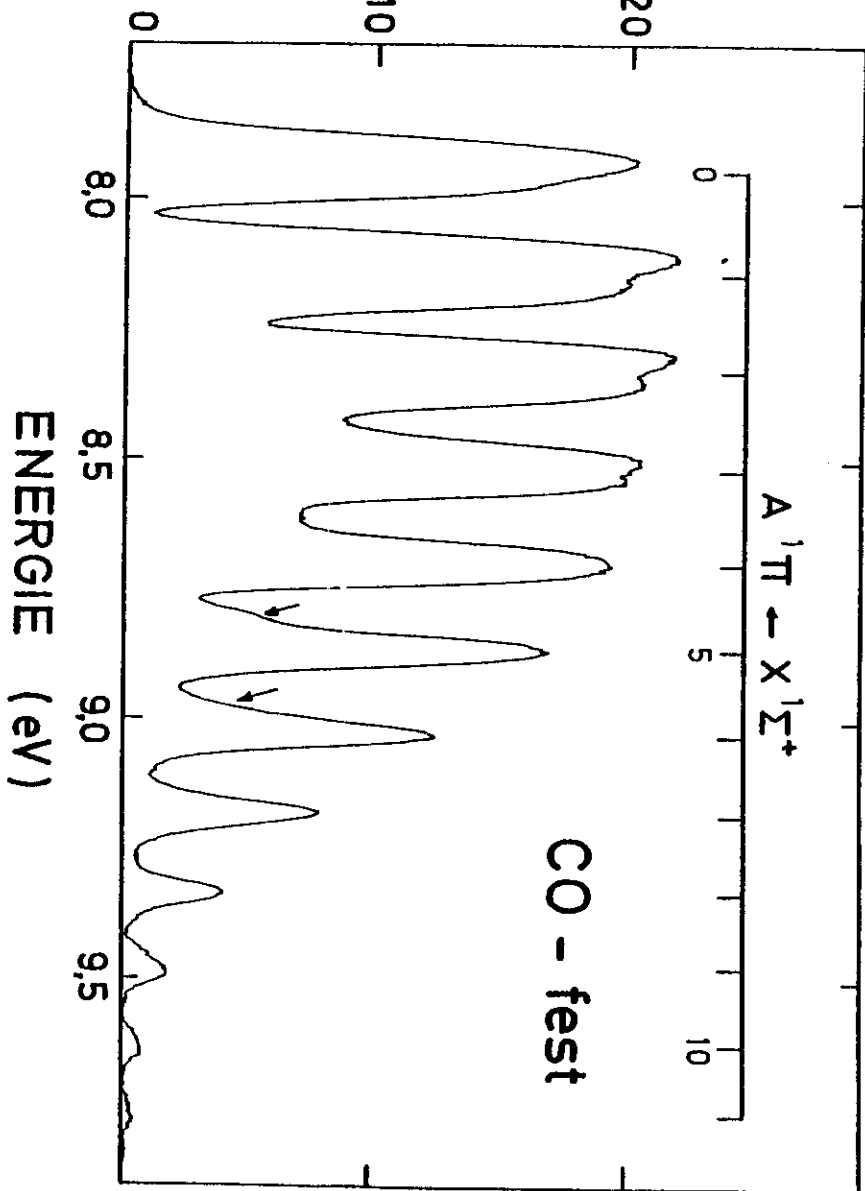


Abb. 4.1d: Absorptionsspektrum vom reinen CO-Kristall im Bereich des Überganges $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$. Die Pfeile kennzeichnen die prominentesten Mehrteilchenanregungen.

Die Form der Banden variiert stark über die Progression. Die $v'=0$ Bande ist intensiv und besteht offensichtlich aus zwei Komponenten, die jedoch nicht getrennt sind und der Bande ein asymmetrisches Aussehen verleihen. Die nächsten drei Banden sind die stärksten in der Progression und zeigen infolgedessen zwei deutlich getrennte Davidov-Komponenten. Sie erheben sich auf einem Untergrund, der zum einen vom Überlapp dieser Banden herrührt, und zum anderen durch Mehrteilchenprozesse gebildet wird (siehe Abschnitt 2.3). Die Banden $v'=5$ und 6 zeigen auf der niederenergetischen Flanke deutlich eine Schulter, die durch Mehrteilchenanregungen entsteht (ZUM 76). Die darauffolgenden Banden sind relativ schwach und zeigen ein symmetrisches Profil ohne Aufspaltung.

Die Energieverschiebung der einzelnen Banden über die Progression relativ zur Gasphase, wie sie in Abbildung 4.1e im oberen Teil abgebildet ist, zeigt einen ähnlichen Verlauf wie beim $b^1\Pi_u$ -Zustand im Stickstoff. Die Verschiebung ist für die intensivsten Banden am stärksten ($\Delta E=80$ meV) und nimmt zu kleineren Intensitäten hin ab. Analog wie beim N_2 gibt es eine für alle Banden gleiche Verschiebung D_f durch die unterschiedliche Wechselwirkung im angeregten und im Grundzustand (siehe Abschnitt 2.2). Sie beträgt im CO etwa 35 meV.

Im unteren Teil der Abbildung 4.1a ist der Verlauf der Oszillatorstärken über die Progression für die Gasphase und für die feste Phase dargestellt. Ähnlich wie beim Stickstoff sind wieder durch Mehrteilchenanregungen die ersten Banden der Progression in der festen Phase intensiver als im Gas. Allerdings ist der Effekt hier nicht so deutlich wie beim N_2 , da die Schwingungsquanten im angeregten und im Grundzustand ähnlich sind (188 und 265 meV), und deshalb die Mehrteilchenniveaus nahezu entartet sind. Auch die leichte Intensivierung der $v'=6$ und 7 Banden gegenüber der $v'=5$ Bande läßt sich mit einer zufälligen Entartung der Mehrteilchenniveaus an dieser Stelle erklären (ZUM 76).

Zumofen hat in seiner Dissertation (ZUM 76) ein synthetisches Spektrum des Überganges $A^1\Pi + X^1\Sigma^+$ im festen CO berechnet und eine hervorragende Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis von Scharber et al (SW 71) erreicht. Sein theoretischer

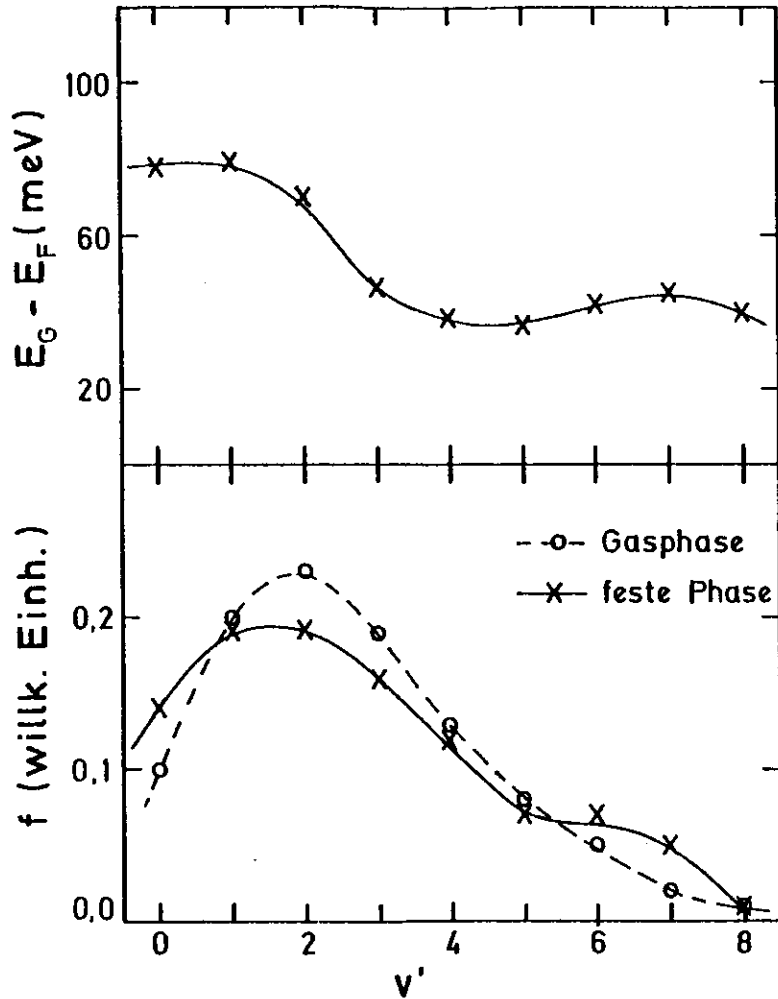


Abb. 4.1e: Die Fläche f der einzelnen Banden in der Gasphase und im Festkörper sowie die Gas-Festkörper Verschiebung für die Progression des Überganges $A^1\Pi + X^1\Sigma^+$ im festen CO (Gasdaten aus SML 66, SBT 69).

Ansatz stellt eine wesentliche Verbesserung gegenüber früheren Berechnungen von Exzitonen in aromatischen Molekülkristallen dar (z. B. in Anthrazen SJS 65). In diesem Ansatz werden alle zur Zeit bekannten Effekte berücksichtigt, die Einfluß auf die Struktur des Spektrums haben könnten. Ausgehend von der klassischen Dipoltheorie, also der Resonanz-Wechselwirkung in Dipol-Näherung, werden die Einteilchenzustände berechnet. Der Einfluß von makroskopischen Effekten wie Form und Größe der Kristallite (FH 64), Hintergrunddielektrika (P 72) sowie verschiedene Möglichkeiten der Summation über das Gitter (CK 55, SRJ 65) werden diskutiert und in der Rechnung durch einen gemeinsamen Parameter berücksichtigt. Es zeigt sich dann, daß selbst bei optimaler Anpassung der Parameter das gemessene Spektrum nicht gut approximiert wird. Insbesondere die Aufspaltung der intensiveren Banden und der veränderte Intensitätsverlauf läßt sich damit nicht erklären.

Die gute Übereinstimmung mit dem Experiment wird erst erreicht, wenn die Mehrteilchenprozesse und die Exziton-Phonon Kopplung zur Berechnung mit hinzugenommen werden. Die Mehrteilchenanregungen verschieben die Intensität zu den niedrigeren Banden und man erreicht dadurch eine Übereinstimmung im Intensitätsverlauf der Progression. Eine Aufspaltung der Banden, die mit dem Experiment übereinstimmt, kann durch eine spezielle Exziton-Phonon Kopplung erzeugt werden, die eine starke Asymmetrie der intensiven Banden bewirkt. Unter Berücksichtigung aller dieser Effekte und einer Anpassung der Parameter kann dann ein Spektrum erzeugt werden, daß den experimentellen Verlauf der Progression hervorragend wiedergibt.

Bei der Vielzahl der verwendeten Parameter, die in diese Rechnung einfließen, erhebt sich natürlich die Frage, ob nicht auch eine andere Kombination ein ähnliches Ergebnis liefern könnte. Um den Einfluß der einzelnen Effekte genauer zu bestimmen, können wir aufgrund unserer Messungen einige experimentellen Ergebnisse beisteuern.

In der theoretischen Berechnung des Spektrums wird eine bestimmte Kristallit-Größe und Form angenommen. Es zeigt sich aber, daß das gemessene Spektrum nicht von den Aufdampfbedingungen abhängt, die ja einen großen Einfluß auf die Kristallitgröße haben.

Auch zeigt unsere Messung eine gute Übereinstimmung mit dem Ergebnis von Scharber et al, obwohl beide unter ganz verschiedenen experimentellen Bedingungen gemessen worden sind. Deshalb kann man wohl nicht davon ausgehen, daß die Kristallit-Eigenschaften einen so großen Einfluß auf das Spektrum haben, wie angenommen wird.

Die Gesamtoszillatorstärke von $f=0,16 \pm 0,2$, die in der Rechnung benutzt wird, stimmt gut mit unserem experimentellen Wert von 0,15 überein.

Die berechnete Davidov-Aufspaltung ist geringer als die Aufspaltung im Spektrum und deswegen muß ein asymmetrischer Exziton-Phonon Streuungsprozess angenommen werden, um diese Aufspaltung zu erklären. Dabei wurde in der Rechnung von G.L.Zumofen eine Aufspaltung des entarteten Π -Zustandes nicht in Betracht gezogen. Wir finden aber bei der Messung von CO Molekülen in einer Stickstoff-Matrix eine Aufspaltung des Π -Zustandes von 22 meV (siehe Abschnitt 5.4), obwohl hier keine Resonanz-Wechselwirkung und keine Exziton-Photon Kopplung vorhanden ist. Zur Veranschaulichung sind die ersten drei Banden der Progression in Abbildung 4.1f für festes CO, CO in N_2 und CO in Ne noch einmal gezeigt. Man sieht, daß die Banden in der N_2 -Matrix ungefähr genauso weit rotverschoben sind wie im festen CO, und daß sie deutlich eine Aufspaltung erkennen lassen. Da die Kristalle von N_2 und CO praktisch identisch sind, wird man für festes CO eine ähnliche Aufspaltung unabhängig von der Resonanz-Wechselwirkung erwarten. Diese könnte zusammen mit der Davidov-Aufspaltung die Form der intensiven Banden erklären, ohne daß eine so komplizierte Exziton-Phonon Streuung angenommen werden muß.

Diese These wird noch erhärtet durch einen Vergleich mit der Messung des Überganges $b \ ^1\Pi_u + X \ ^1\Sigma_g^+$ im festen N_2 (siehe Abschnitt 4.1.1). Es zeigt sich, daß trotz der großen Ähnlichkeit der Moleküle und der Kristalle sowie gleicher Oszillatorstärke der Übergänge die Spektren sehr verschieden sind. Zwar zeigen beide Progressionen eine etwa gleich große Rotverschiebung relativ zur Gasphase, aber die Aufspaltung der einzelnen Banden ist bei CO etwa doppelt so groß. Dies läßt sich dadurch erklären, daß

ABSORPTION (willk. Einh.)

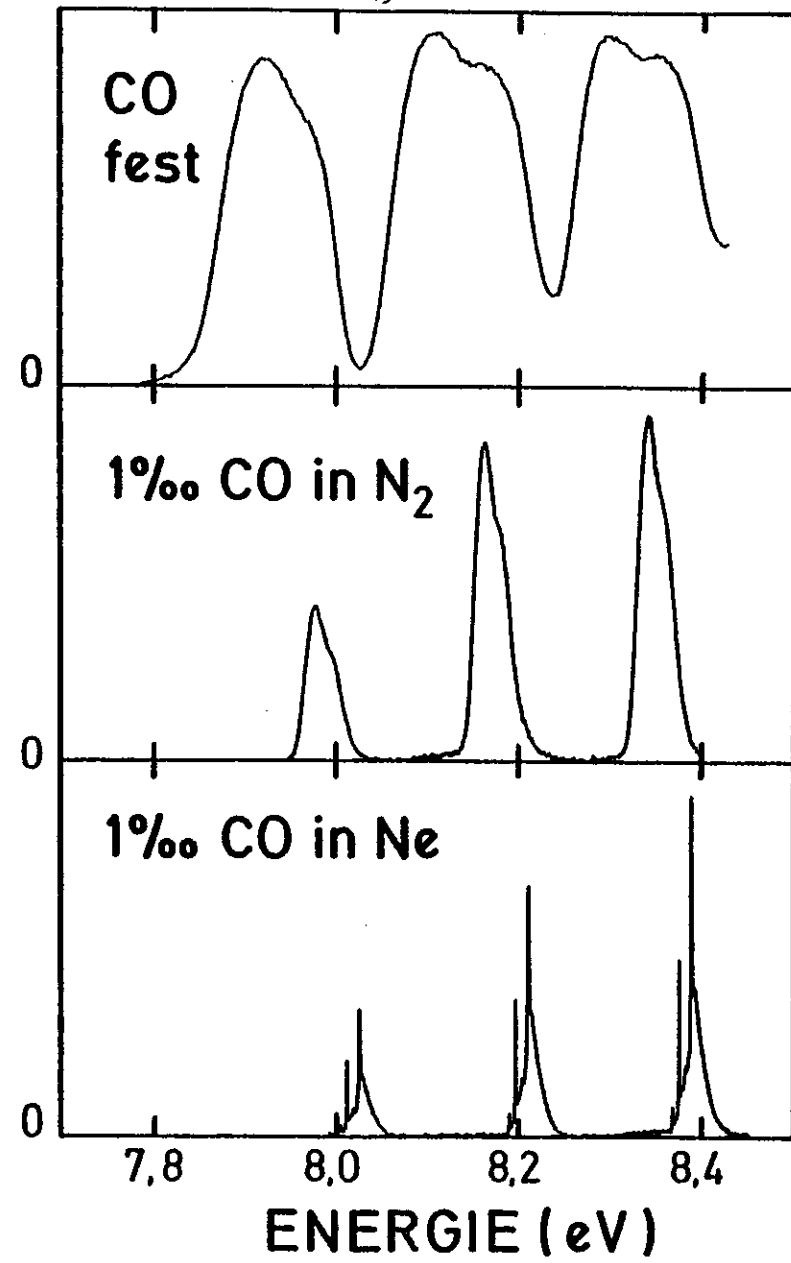


Abb. 4.1f: Die ersten drei Mitglieder der Progression $A \ ^1\Pi + X \ ^1\Sigma^+$ im festen CO, CO in N_2 -Matrix und CO in Ne-Matrix

im N_2 der Π -Zustand nicht aufspaltet, wie man auch in dem Spektrum des Überganges $a \ ^1\Pi_g + X \ ^1\Sigma_g^+$ im festen N_2 sehen kann (siehe Abschnitt 4.2). Nimmt man den Wert der Davidov-Aufspaltung für die stärksten Banden von CO, sowie deren Intensitätsverhältnis aus (ZUM 76), so ergeben sich Näherungswerte von :

$$S = 45 \text{ meV} \quad , \quad I_1/I_2 = 2/1$$

Diese Zahlenwerte würden sehr gut die Halbwertsbreite und Asymmetrie der intensivsten Banden des Überganges $b \ ^1\Pi_u + X \ ^1\Sigma_g^+$ im festen N_2 erklären.

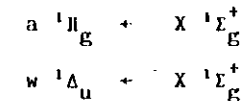
Die Schlußfolgerungen, die wir aus dem Vergleich der Spektren der erlaubten Übergänge im festen CO und N_2 ziehen, sollen noch einmal zusammengefaßt werden:

Die Kristalle von festem N_2 und CO sind nahezu identisch und die untersuchten Übergänge $b \ ^1\Pi_u + X \ ^1\Sigma_g^+$ im N_2 sowie $A \ ^1\Pi + X \ ^1\Sigma^+$ im CO besitzen die gleiche Oszillatorstärke. Obwohl beide Übergänge dann eine gleiche Davidov-Aufspaltung aufweisen müßten, ist die Aufspaltung der Banden im CO etwa doppelt so groß wie im N_2 . Es muß also im CO noch einen zweiten Effekt geben, der eine Aufspaltung verursacht. Bei der Messung von CO in einer N_2 -Matrix konnten wir eine Kristallfeldaufspaltung des $A \ ^1\Pi$ -Zustandes beobachten. Wir folgern daraus, daß dieser Zustand auch im festen CO zusätzlich zur Davidov-Aufspaltung eine Kristallfeldaufspaltung zeigen wird, die im reinen festen N_2 fehlt.

4.2 Schwache Resonanz-Kopplung, starke Phonon-Kopplung: verbotene Übergänge im festen N_2

Wie in dem Abschnitt über die Resonanz-Kopplung gezeigt wurde, ist die Verbreiterung und Aufspaltung von Linien durch diese Kopplung proportional zur Oszillatorstärke (siehe 2.2). Man erwartet also für verbotene Übergänge mit entsprechend kleiner Oszillatorstärke sehr scharfe Absorptionsstrukturen. Außerdem bewirkt die schwache Resonanz-Kopplung, daß die Anregung auf ein Molekül beschränkt bleibt, und sich nicht im Kristall fortbewegen kann. Die Lokalisierung der Anregung wird noch verstärkt durch den Umstand, daß ein angeregtes Molekül das Potential in seiner Umgebung verändert und dadurch das Gitter deformiert. Man kann diesen Fall kaum mehr als Exziton bezeichnen und spricht hier von einer lokalen elektronischen Anregung (DAV 71).

Bei den rein exzitonischen Anregungen wurden die beobachteten Effekte wie Aufspaltung, Phononenkopplung und Zweiteilchenanregung durch die Diffusion des Exzitons infolge der Resonanz-Kopplung erklärt, also durch ein elektronisches Modell. Wir wollen im folgenden versuchen, die Effekte, die bei den verbotenen Übergängen im festen Stickstoff auftreten, und die ebenfalls zu Aufspaltungen und Zweiteilchenanregungen führen, mit einem mechanischen Modell zu erklären, bei dem die Relaxation des Gitters in der Umgebung der Anregung eine wesentliche Rolle spielt. Infolge dieser Relaxation kommt es zu einer Kopplung der Anregung an die Phononen des Kristalles, die sich beschreiben läßt im Bilde der starken Exziton-Phonon-Kopplung an Punktdefekten (siehe 2.4). Diese Theorie, die entwickelt worden ist für den MÖßbauereffekt und für Farbzentren in Alkalihalogeniden, soll hier zum ersten Mal angewendet werden auf reine Kristalle, und zwar auf die Anregungen :



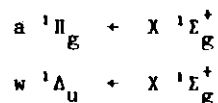
im festen N_2 . Wie sich herausstellen wird, kann man auf diese Weise eine befriedigende Interpretation der experimentellen Ergebnisse erzielen.

Diese Übergänge sind schon 1965 von Brith und Schnepf untersucht worden (BS 65), allerdings waren die experimentellen Bedingungen so schlecht, daß die Effekte, die hier im folgenden beschrieben werden sollen, nicht beobachtet wurden. Dies ist wohl auch der Grund, weshalb in der Arbeit eine wie uns scheint nicht zutreffende Interpretation der Daten gegeben wird.

Im folgenden soll zunächst die spektroskopische Seite der Messung behandelt werden, also die Bestimmung von Energielagen, Oszillatorstärken usw. Im Anschluß daran wird die Feinstruktur diskutiert, insbesondere deren Temperaturabhängigkeit, und die Abhängigkeit von der Schwingungsquantenzahl v' im angeregten Zustand. Im letzten Abschnitt diskutieren wir die Schwingungssatelliten.

4.2.1 Spektroskopische Daten

Die beiden dipol-verbotenen Übergänge



im N_2 Molekül in der Gasphase sind schon sehr lange bekannt (SPO 27, BH 28, TANA 61, TOF 64, CCB 67). Da der Übergang nach $a \ ^1\Pi_g$ in magnetischer Dipolstrahlung erlaubt ist und der Übergang nach $w \ ^1\Delta_u$ erst in elektrischer Quadrupolstrahlung, sind die Oszillatorstärken dementsprechend klein. Sie sind um den Faktor 10^{-6} bzw. 10^{-9} kleiner als die Werte für erlaubte Übergänge (HERZI 50).

Beim Übergang zur festen Phase ändern sich die Energielagen kaum, weil die Wechselwirkung der Moleküle untereinander sehr klein ist und weil die Resonanz-Wechselwirkung keine Rolle spielt. Anders verhält es sich mit den Oszillatorstärken. Beim Einbau in den Kristall geht das Molekül von der Symmetriegruppe $D_{\infty h}$ über in die Gruppe S_6 . In dieser niedrigeren Symmetrie wird der Übergang $w \ ^1\Delta_u + X \ ^1\Sigma_g^+$, jetzt geschrieben als $w \ E_g + X \ A_g$, erlaubt und hat dementsprechend eine höhere Oszillatorstärke als in der Gasphase. Da aber auch im Kristall die Zentrosymmetrie erhalten bleibt, müssen die elektronischen Zustände weiterhin in gerade und ungerade klassifiziert werden, wobei Übergänge zwischen zwei geraden oder zwei ungeraden Zuständen verboten sind. Deshalb ist der Übergang $a \ ^1\Pi_g + X \ ^1\Sigma_g^+$ bzw. $a \ E_g + X \ A_g$ auch im Kristall nicht erlaubt, und seine Oszillatorstärke sollte sich nicht verändern.

Diese Vorhersagen werden durch unsere Messung sehr gut bestätigt. In Abbildung 4.2a ist das Spektrum in einer Übersicht abgebildet. Die aus dem Spektrum gewonnenen Daten sind in Anhang 1 Tabellen 7a, 7b, 7h aufgeführt. Im betreffenden Energiebereich sind die beiden Übergänge in Form von langen Schwingungsprogressionen zu sehen. Die Banden des $a \ ^1\Pi_g$ -Zustandes sind breite, fast strukturlose Peaks, während die des $w \ ^1\Delta_u$ -Zustandes schärfer sind und Feinstruktur zeigen. Auf diese Feinstruktur wird später noch ausführlich eingegangen. Die Oszillatorstärke der beiden Übergänge, jeweils über die ganze Progression aufsummiert, ist im Festkörper vergleichbar groß (79×10^{-5} für $a \ ^1\Pi_g$, 13×10^{-5} für $w \ ^1\Delta_u$), im krassen Gegensatz zur Gasphase. Der Übergang $w \ ^1\Delta_u + X \ ^1\Sigma_g^+$ hat also um den Faktor 10^3 an Intensität gewonnen, was sich erklären läßt durch die andere Symmetrie im Kristall. Aber auch die Oszillatorstärke des $a \ ^1\Pi_g$ -Zustandes hat etwa um den Faktor 35 zugenommen. Die Erklärung hierfür ist eine Kopplung an Phononenzustände mit ungerader Symmetrie, die unten noch ausführlich behandelt wird.

Demgegenüber haben sich die Energielagen kaum geändert. Die Gas-Festkörper-Verschiebung des reinen elektronischen Überganges beträgt beim $a \ ^1\Pi_g$ -Zustand 56 meV und beim $w \ ^1\Delta_u$ -Zustand 58 meV. Die Schwingungskonstanten ω_e und $\omega_e x_e$ haben sich im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht verändert. Daraus folgt auch, daß die Franck-Condon Faktoren nahezu gleich geblieben sind.

Ganz ähnlich liegt der Fall bei der Messung des Isotopes $^{15}N_2$ in der festen Phase (siehe Abbildung 4.2b und Tabellen 7a, 7b und 7h). Nur haben hier natürlich, wegen der schwereren Massen, die Schwingungskonstanten und die Phononenenergien andere Werte. Da das Isotop nicht mit derselben Reinheit zu bekommen war, wie das normale N_2 , sieht man im niederenergetischen Teil des Spektrums die vierte positive Gruppe von CO als Verunreinigung. Die Isotopenmessung bringt keine prinzipiell anderen Ergebnisse und soll deswegen im folgenden nicht weiter behandelt werden. Sie bekräftigt aber noch einmal die Interpretation der Feinstruktur als Phononenanregung.

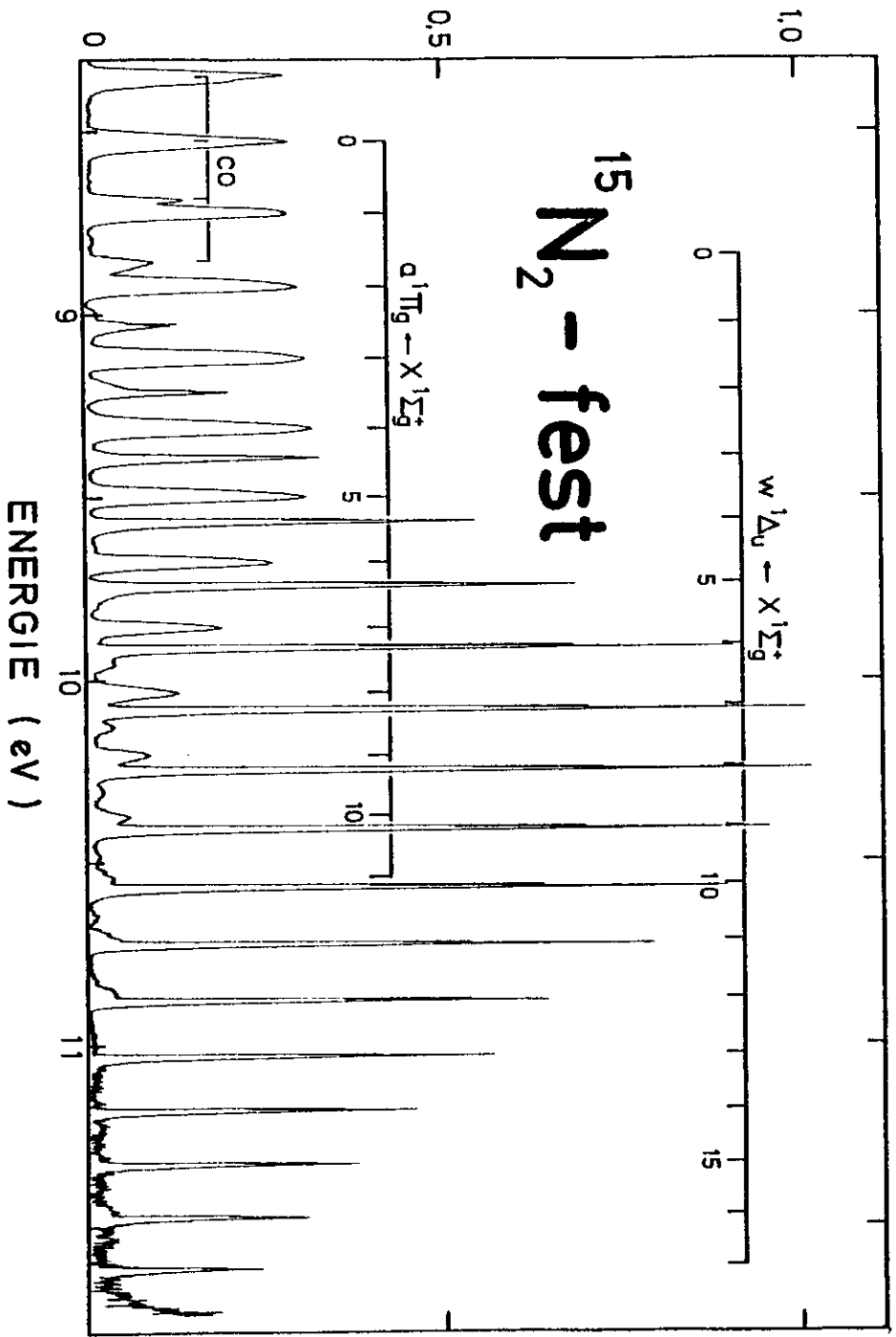


Abb. 4.2b: Absorptionsspektrum vom festen ¹⁵N₂ im Bereich der verbotenen Valenzanregungen

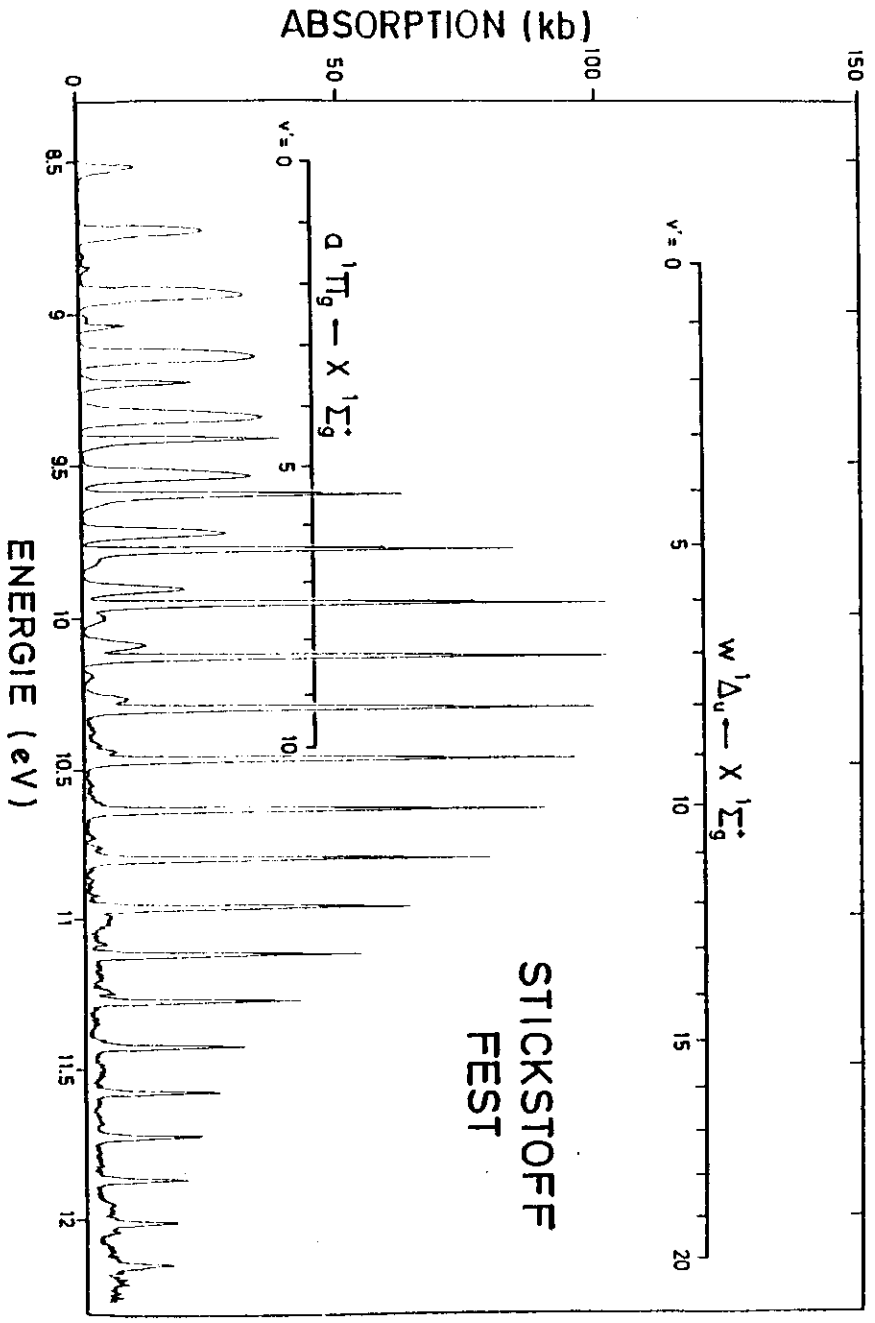


Abb. 4.2a: Absorptionsspektrum vom festen N₂ im Bereich der verbotenen Valenzanregungen

4.2.2 Phononenstruktur der Anregungen

Die Feinstruktur der Schwingungsbanden lassen sich im Bild der starken Exziton-Phonon Kopplung beschreiben. Neben der reinen elektronischen Anregung sind Übergänge möglich, bei denen Schwingungsmoden des Kristalles mit angeregt werden. Die Intensität dieser 0, 1, 2, ... Phononenanregungen ist gegeben durch eine Poisson-Verteilung:

$$I_n = e^{-S} \frac{S^n}{n!} \times I_{\text{ges}}$$

wobei S der Kopplungsparameter ist, der die Stärke der Kopplung an die Kristallphononen angibt (siehe auch 2.4). Er kann bestimmt werden durch die Peakflächenbestimmung der Null-Phononen-Linie (NPL) in Relation zu der Fläche der Gesamtstruktur:

$$S = \ln (I_{\text{ges}}/I_0)$$

In Abbildung 4.2c ist ein Ausschnitt aus dem Übersichtsspektrum zu sehen, der die Feinstruktur je einer Bande der Übergänge nach $a^1\Pi_g$ und $w^1\Delta_u$ zeigt. In beiden Banden kann man gut auf der niederenergetischen Seite die sehr scharfe (~ 1 meV) NPL erkennen, an die sich zu höheren Energien der Phononenseitenzweig anschließt. Dieser Seitenzweig hat bei den beiden elektronischen Zuständen eine sehr unterschiedliche Gestalt. Während er bei dem $w^1\Delta_u$ -Zustand relativ schmal ist ($\Gamma = 12$ meV) und eine ausgeprägte Struktur besitzt, ist er beim $a^1\Pi_g$ -Zustand breit ($\Gamma = 50$ meV) und hat nur in der niederenergetischen Flanke eine leichte Welligkeit deren genaue Struktur allerdings durch die zweite Ableitung $d^2\sigma/dE^2$ deutlich sichtbar gemacht werden kann. Man sieht dann, daß die energetischen Abstände dieser Struktur von der NPL dieselben sind, wie beim $w^1\Delta_u$ -Zustand, es werden also in beiden Übergängen dieselben Schwingungsmoden des Kristalles angeregt. Der Unterschied in beiden Fällen besteht offensichtlich in einer verschieden starken Kopplung derselben Phononen an die elektronische Anregung, ausgedrückt durch verschiedene Kopplungsparameter S ($w^1\Delta_u$, $S = 2,12$, $a^1\Pi_g$, $S = 4,62$). Dies bewirkt, daß in dem einen Fall die scharfe Struktur der Einphononen-Anregung dominiert, während im anderen Fall die höheren und damit verwascheneren Phononenanregungen stärker sind und die Peaks der Einphononen-Anregung

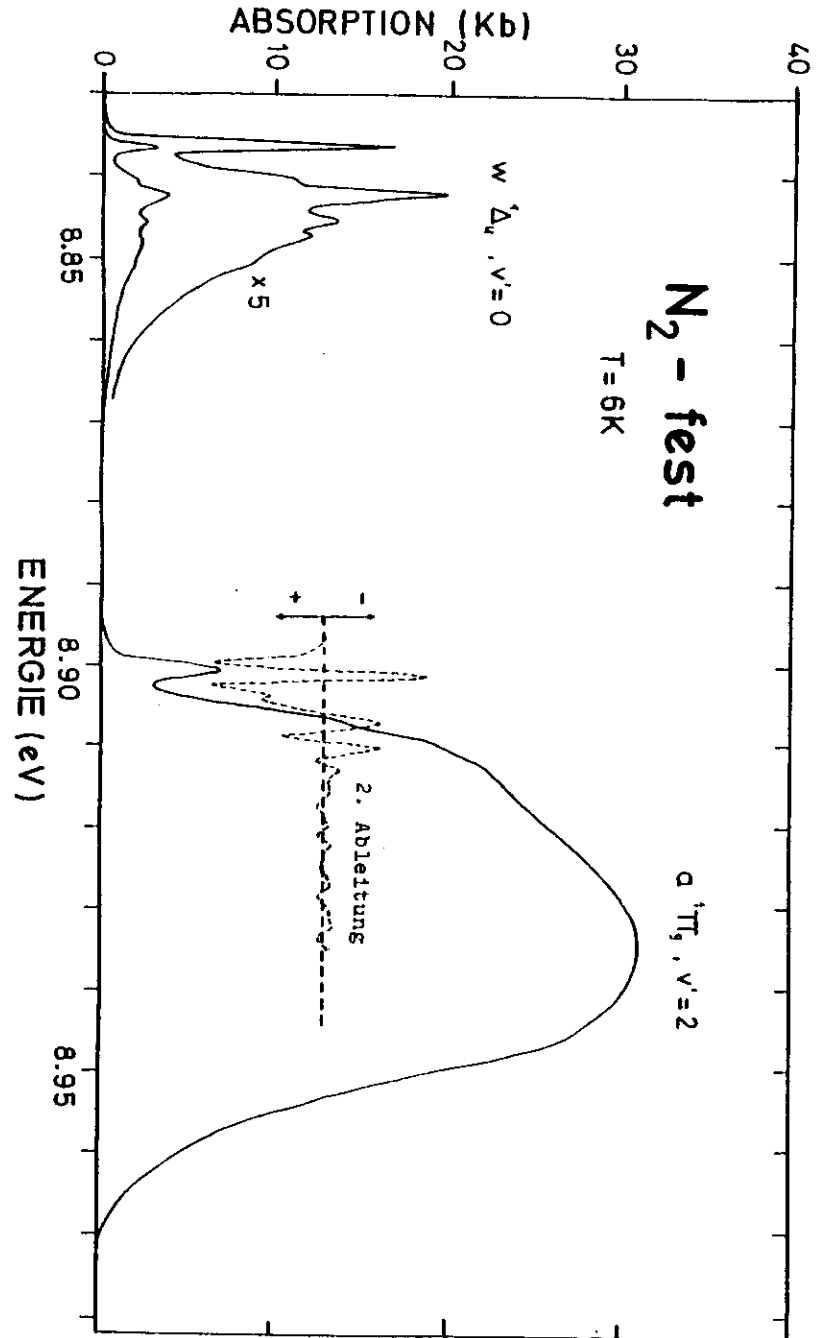


Abb. 4.2c: Feinstruktur jeweils einer Bande der Zustände $a^1\Pi_g$ und $w^1\Delta_u$ im Absorptionsspektrum vom festen N₂. Die 2. Ableitung zeigt deutlich die Struktur in der Flanke des $a^1\Pi_g$ -Zustandes.

nur auf der Flanke als Schultern erscheinen.

Es gibt aber auch noch einen weiteren Grund, der diese beiden Anregungen so verschieden erscheinen läßt. Wie oben schon angedeutet, ist der Übergang $a^1\Pi_g + X^1\Sigma_g^+$ auch im Festkörper verboten und kann erst in magnetischer Dipolstrahlung auftreten. Durch Ankoppeln von Phononen mit ungerader Symmetrie kann dieser Übergang aber erlaubt werden und dies führt zu der oben beschriebenen Erhöhung der Oszillatorstärke im Festkörper. In diesem Fall darf jedoch das Modell der starken Exziton-Phonon Kopplung nicht mehr angewendet werden, weil die Condon-Näherung nicht mehr gilt. Streng genommen handelt es sich bei der phononeninduzierten Anregung um einen anderen elektronischen Übergang als bei der reinen elektronischen Anregung, und deshalb ist die Angabe eines Kopplungsparameters für den $a^1\Pi_g$ -Zustand etwas fragwürdig. Dieser Umstand zeigt sich auch deutlich im Temperaturverhalten und in der ν' -Abhängigkeit, wie weiter unten dargestellt wird. Im folgenden soll deshalb nur die Phononenstruktur des $w^1\Delta_u$ -Zustandes eingehender behandelt werden.

In Abschnitt 2.4 wurde dargelegt, daß der Verlauf der Einphononenanregung die Phononenzustandsdichte des Kristalles widerspiegelt, allerdings modifiziert mit einer Kopplungsfunktion. Es wäre also lohnend, die Phononenseitenbande der $w^1\Delta_u$ -Anregung mit Messungen an Phononen des N_2 Kristalles zu vergleichen. Die einfachsten Methoden, Kristallphononen anzuregen, sind die Raman- und die Infrarotspektroskopie (AL 66, RS 67, BRS 69, CL 69, ASD 70, MA 71). Mit der Raman-Spektroskopie können die Librationsmoden angeregt werden und mit der Infrarot-Spektroskopie die Translationsmoden. Diese spektroskopischen Methoden haben jedoch den Nachteil, daß man ohne Impulsübertrag anregt, und deshalb nur die Energie der Phononen bei $k=0$, also am Γ -Punkt der Brillouinzone erhält. Da aber die optischen Phononenbänder im allgemeinen relativ flach sind, stimmen die Maxima in diesen Messungen gut mit den Maxima in der Zustandsdichte der Phononen überein.

In Abbildung 4.2d ist die Phononenseitenbande unserer Messung verglichen mit einer Raman- und einer Infrarotmessung. Dabei wurden die einzelnen Spektren so verschoben, das die NPL unserer Messung zusammenfällt mit den Einsätzen der anderen Messungen. Man sieht,

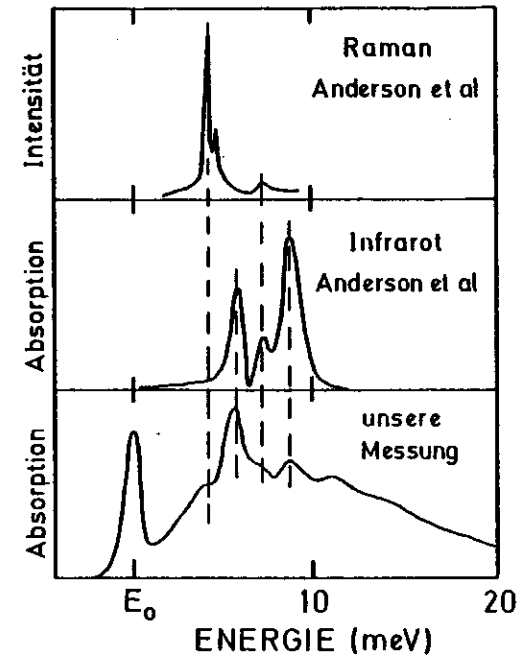


Abb. 4.2d; Vergleich der Phononenstruktur unserer Messung am N_2 -Kristall, $w^1\Delta_u$, $\nu'=0$ mit Raman Messungen (AL 66) am N_2

daß die Peaks im Raman-Spektrum nicht in der Infrarot-Messung auftauchen und umgekehrt, daß aber alle Anregungen mit Maxima in der Phononenseitenbande unserer Messung korrespondieren. Es koppeln also offensichtlich alle Schwingungsmoden an den elektronischen Übergang. Die zusätzlichen Strukturen in unserer Messung werden oberhalb von 10 meV erzeugt durch Mehrphononenanregungen und direkt oberhalb der NPL durch den Beitrag der akustischen Phononen, die sich im Raman- und im Infrarot-Spektrum nicht bemerkbar machen, da ihre Energie bei $k=0$ verschwindet.

Um Kenntnis über den Verlauf der Phononenbänder zu erhalten, und damit die Phononenzustandsdichte auszurechnen, kann man ein bestimmtes Potential im Kristall annehmen, und dann die Phononenzweige des Kristalles berechnen. Die Rechnungen sind schon deshalb mit großen Fehlern behaftet, weil bei einem Molekülkristall die Anzahl der Phononenzweige relativ groß ist. In unserem Fall gibt es 20 Zweige, 12 translatorische und 8 libratorische. Bei früheren Rechnungen konnten als experimentelle Daten zur Bestimmung der Parameter des Potentials nur die Phononenenergiewerte am Γ -Punkt aus Raman- und Infrarotmessungen, sowie allgemeine Angaben über Gitterkonstanten, Ausdehnungskoeffizienten usw. genommen werden (KO 60, SR 69, KWS 70, GH 71, DUN 72, JS 73, HUZU 75, TC 77). Deshalb sind die Ergebnisse auch relativ ungenau.

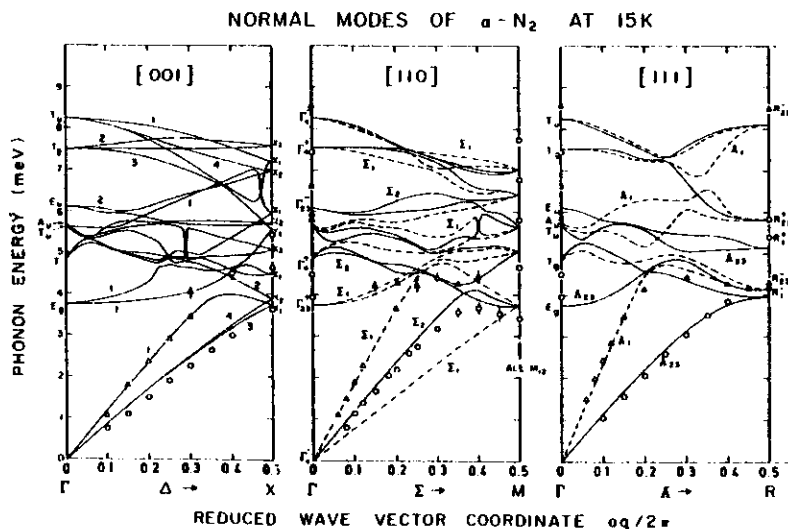


Abb. 4.2e: Dispersionskurven der Phononenzweige in festem N₂ entlang der (001), (110), und (111) Richtung. Die Dreiecke und Kreise geben die experimentell bestimmten Werte an, und die Linien die theoretischen Berechnungen. (Aus der Arbeit (KD 75) über unelastische Neutronenbeugung).

Erst in jüngerer Zeit ist es möglich geworden, mit Hilfe der Unelastischen Neutronenbeugung den Verlauf einzelner Phononenzweige direkt zu vermessen, und mit diesen Daten die Rechnungen durchzuführen. Eine solche Messung und anschließende Rechnung wurde von Kjems et al durchgeführt (KD 75), und das Ergebnis ist auf der Abbildung 4.2e zu sehen. Abgebildet sind alle 20 Zweige in drei verschiedenen Richtungen hoher Symmetrie in der Brillouinzone. Am Γ -Punkt sind die Gruppentheoretischen Symbole der einzelnen Zweige angegeben, die wegen der Zentrosymmetrie des Kristalles in ungerade und gerade klassifiziert werden. Leider ist in dieser Arbeit die Phononenzustandsdichte nicht berechnet worden. Um unsere Messung mit dem theoretischen Verlauf vergleichen zu können, müssen wir also auf frühere Rechnungen zurückgreifen, die nur die experimentell bestimmten Phononenenergien am Γ -Punkt berücksichtigen.

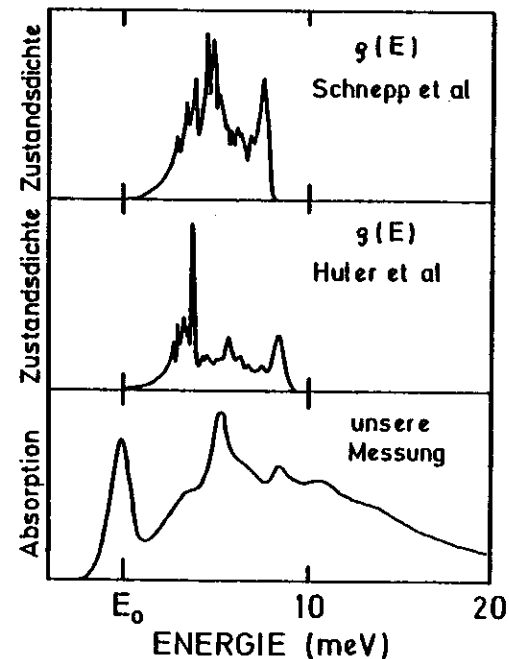


Abb. 4.2f: Vergleich der Phononenstruktur unserer Messung mit Phononenzustandsdichte-Berechnungen von Schnepf et al (SR 69) und Huler et al (HUZU 75) im N₂ Kristall

In Abbildung 4.2f sind zwei Rechnungen der Phononenzustandsdichte verglichen mit unserer Messung. Dabei sind die Skalen so verschoben, daß die NPL in unserer Messung energetisch zusammenfällt mit dem Einsatz der Phononenzustandsdichte bei $E=0$. In beiden Rechnungen wurden verschiedene Potentiale angenommen und sie unterscheiden sich sowohl in den Energielagen der Maxima als auch in deren Intensitätsverhältnissen. Im Vergleich mit unserer Messung erhält man Übereinstimmung in den Energielagen mit der Rechnung von Huler et al (HUZU 75) und in den Intensitätsverhältnissen mit Schnepf et al (SR 69).

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Feinstruktur der elektronischen Anregung $w^1\Delta_u + X^1\Sigma_g^+$ widerspruchsfrei erklärt werden kann im Bilde der starken Exziton-Phonon Kopplung an Punktdefekten. Die Anregung koppelt an das Phononenspektrum des Kristalles und der Verlauf der Feinstruktur beschreibt näherungsweise die Phononenzustandsdichte des N_2 -Kristalles. Eine solche Art von Messung kann also benutzt werden, um die Phononenzustandsdichte eines Kristalles experimentell zu bestimmen.

4.2.3 Temperaturabhängigkeit

Die Spektren von festem N_2 , wie sie im vorherigen Abschnitt gezeigt wurden, sind bei einer Temperatur von 6 K gemessen worden. Erhöht man die Temperatur, so verändert sich die Feinstruktur der Anregung drastisch. Die NPL wird breiter und verliert gegenüber dem Phononenseitenzweig an Intensität. Die experimentellen Ergebnisse sind in den Abbildungen 4.2g und 4.2h dargestellt. Man sieht aus ihnen, daß die Halbwertsbreite Γ und der Kopplungsparameter S temperaturabhängig sind. Im Abschnitt 2.4 wurden die Beziehungen für diese beiden Größen angegeben:

$$S(T) = 1/\hbar^2 \cdot \sum_s \frac{V_{sS}^2}{\omega_s^2} \cdot (2n_s(T)+1)$$

$$\Gamma(T) = \pi/\hbar^2 \cdot \sum_{s,s'} V_{ss'} \cdot (n_s(T)+1) \cdot n_{s'}(T) \cdot \delta(\omega_s - \omega_{s'})$$

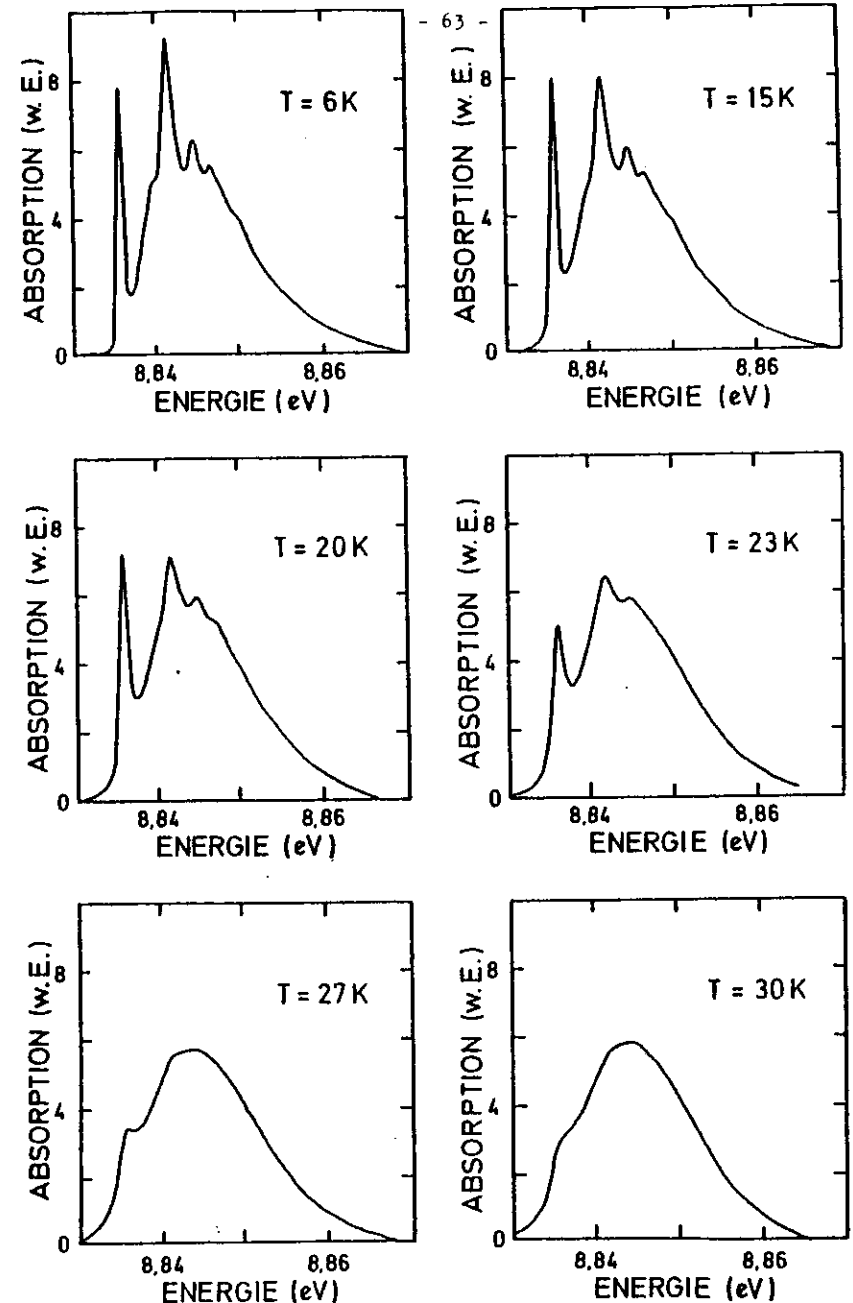


Abb. 4.2g: Temperaturabhängigkeit der Feinstruktur des Überganges $w^1\Delta_u + X^1\Sigma_g^+$ im festen N_2

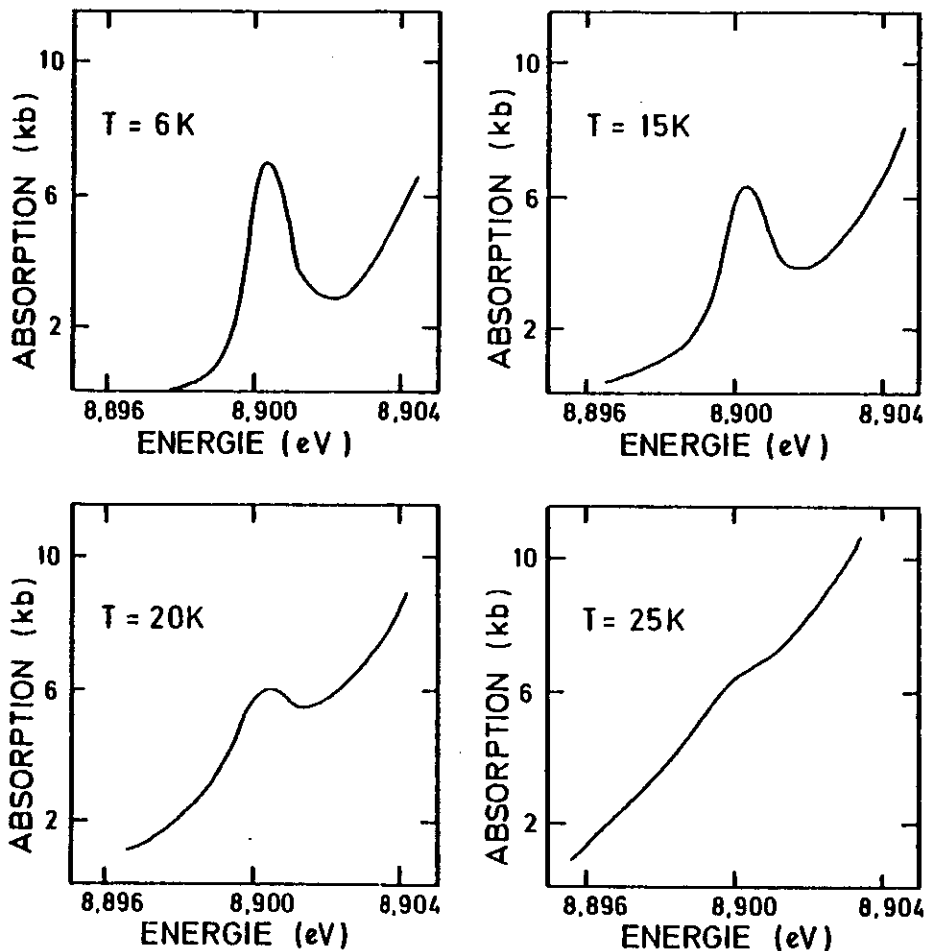


Abb. 4.2h: Temperaturabhängigkeit der Null-Phononen-Linie des Überganges $a^1 \Pi_g, v'=2 + X^1 \Sigma_g^+$ im festen N_2

Nimmt man als Näherung für die Phononenzustandsdichte einen Verlauf nach dem Debye-Modell, und eine Bose-Einstein Verteilung der Besetzungszahl der Phononenzustände im elektronischen Grundzustand, so erhält man (siehe auch 2.4):

$$S(T) = S(0) \cdot (1 + 4(T/\theta)^2 \cdot \int_0^{\theta/T} \frac{x}{(e^x - 1)} dx)$$

$$\Gamma(T) = D^2 \theta \cdot 162 \pi k \cdot (T/\theta)^7 \cdot \int_0^{\theta/T} \frac{x^6 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

In diesen Formeln bedeutet θ die Debye-Temperatur, D der Kopplungsparameter für die quadratische Kopplung und x ist eine Abkürzung:

$$x = \hbar \omega / kT$$

Für $T \ll \theta$ kann die obere Grenze der Integrale als ∞ angenommen werden und die Integrale haben einen konstanten Wert. Der Kopplungsparameter S geht dann mit der 2. Potenz der Temperatur und die Halbwertsbreite Γ mit der 7. Potenz. Die Debye-Temperatur von festem N_2 liegt zwischen 80.6K bei 4K und 68K bei 20K (BKMP 68). Bei unserer Messung wurden Temperaturen bis zu 30K erreicht, also ein T/θ von $\approx 0,4$. Es fragt sich natürlich, wie weit die Näherung $T \ll \theta$ angewandt werden kann. Um dies festzustellen, ist in Abbildung 4.21 der Verlauf der Integrale in Abhängigkeit vom Verhältnis T/θ aufgetragen. Man sieht, daß der Verlauf von f_1 sehr flach ist, und deshalb als konstant angenommen werden darf, während der Verlauf von f_2 äußerst steil ist. Im zweiten Fall muß also für jede Temperatur das Integral f_2 numerisch berechnet werden.

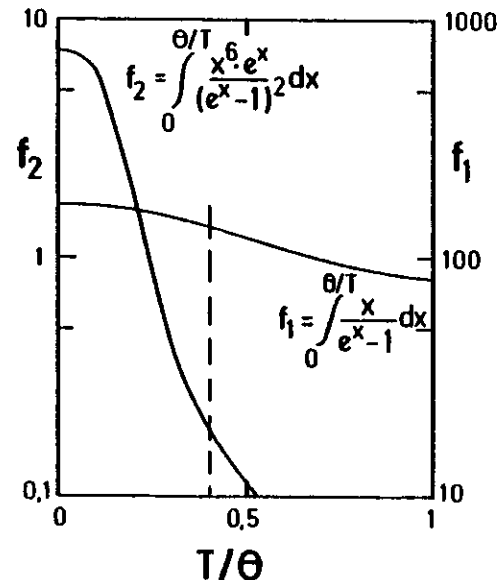


Abb. 4.21: Numerisch ermittelte Werte für die Integrale f_1 und f_2 in Abhängigkeit vom Verhältnis der Temperatur zur Debye-Temperatur θ . Gemessen wurde im Bereich bis $T/\theta = 0,4$.

Es ergeben sich also die endgültigen Formeln:

$$S(T) = S(0) \cdot (1 + 2/3 \cdot (T/\theta)^2)$$

$$\Gamma(T) = D^2 \cdot \theta \cdot (T/\theta)^7 \cdot 162 \cdot \pi k \cdot f_2$$

Die einzelnen Werte für S und Γ bei einer bestimmten Temperatur erhält man unmittelbar aus den Spektren. Dabei ergibt sich aber für niedrige Temperaturen die Komplikation, daß die Halbwertsbreite der NPL vergleichbar wird mit der Auflösung des Monochromators, und das gemessene Γ nicht dem realen entspricht. Die Werte für S und Γ müssen also auf die Auflösung korrigiert werden.

Bei den Messungen zur Temperaturabhängigkeit der Phononenstruktur betrug die Auflösung ca. 0,75 meV, das heißt die Restbreite der NPL bei 6K von 0,86 meV ist sehr stark durch die Auflösung bestimmt. Unter diesen Umständen wird nicht nur die Halbwertsbreite, sondern auch die gemessene Oszillatorstärke, also die Fläche unter der Kurve, durch die Auflösung beeinflusst. Aus den Ausführungen in Anhang 2 folgt, daß in den Fällen, in denen die Auflösung schlechter oder vergleichbar mit der Halbwertsbreite ist, die Breite und die Fläche kleiner als tatsächlich gemessen wird. Die gemessenen Daten sind also mit Hilfe der im Anhang entwickelten Formeln und Kurven zu korrigieren. Dabei ist der Einfluß der Auflösung auf die Halbwertsbreite leichter zu behandeln, weil er sich durch die Formel:

$$\Gamma_m = \sqrt{A^2 + \Gamma_r^2}$$

A: Auflösung
 Γ_r : reale Halbwertsbr.
 Γ_m : gemessene Halbw.

näherungsweise beschreiben läßt (siehe auch Anhang 2). Mit Hilfe dieser Beziehung werden bei gegebener Auflösung A die gemessene Halbwertsbreite Γ_m umgerechnet in die reale Halbwertsbreite Γ_r . Mit diesen Werten lassen sich dann die Korrekturfaktoren für die gemessenen Peakflächen numerisch mit Hilfe des im Anhang beschriebenen Programmes ausrechnen.

T (K)	Γ_m (meV)	Γ_r (meV) (1)	S_m	S_r (1)	$f(\times 10^{-7})$
6	0,86	0,42	2,63	2,12	3,20
15	0,98	0,63	2,65	2,41	3,18
20	1,20	0,94	2,83	2,72	3,19
23	1,32	1,09	3,17	3,10	3,18
25	1,69	1,51	3,33	3,31	3,19
27	2,18	2,05	3,57	3,56	3,18
30	2,60	2,49	3,91	3,91	3,15

(1) Die Werte Γ_r und S_r sind auf eine Auflösung von 0,75 meV korrigiert.

Tab. 4.2a: Die Halbwertsbreite Γ , der Kopplungsparameter S und die Oszillatorstärke f beim Zustand $w^1 \Delta_u, v'=0$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

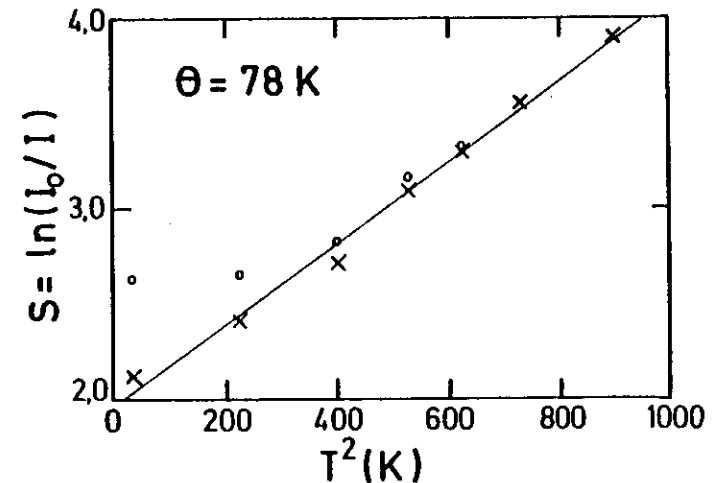


Abb. 4.2j: Verlauf des Kopplungsparameters S des Zustandes $w^1 \Delta_u, v'=0$ im festen N_2 als Funktion der Temperatur. o: gemessenes S, x: auf die Auflösung korrigiertes S, —: Verlauf nach dem Debye-Modell für eine Debye Temperatur von $\theta = 78K$

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4.2a für den elektronischen Übergang $w^1\Delta_u + X^1\Sigma_g^+$ dargestellt. Die Korrekturen sind besonders bei den tiefen Temperaturen doch recht drastisch und rechtfertigen im Nachhinein dieses aufwendige Korrekturverfahren. Zusätzlich zu diesen Meßwerten ist noch die Oszillatorstärke der Übergänge angegeben. Sie ist nahezu konstant und zeigt damit, daß die gesamte Oszillatorstärke unabhängig von der Temperatur ist, und sich nur Verschiebungen innerhalb der Bande ergeben.

Zum Vergleich der Werte für S mit dem theoretisch zu erwartenden Verlauf ist S in Abbildung 4.2j gegen das Quadrat der Temperatur aufgetragen. Nach dem Debye-Modell müßte sich dann eine Gerade ergeben, deren Steigung eine Funktion der Debye-Temperatur θ ist. Ein least square fit ergab bei einem θ von 78 K und mit $S(0)$ von 1,97 die beste Übereinstimmung mit dem Experiment. Dieser Wert für die Debye-Temperatur stimmt sehr gut mit anderen Messungen überein (BKMP 68) und zeigt, daß die Annäherung der Phononenzustandsdichte durch ein Debye-Spektrum, sowie die angenommene Abhängigkeit der Größe V_g von w_g (siehe 2.4) sinnvoll ist. Das bedeutet, daß alle Schwingungsmoden der akustischen Phononen an die elektronische Anregung ankoppeln.

Die Abhängigkeit der Halbwertsbreite von der Temperatur zeigt Abbildung 4.2k. Unter der Annahme eines quadratischen Kopplungsparameters D von 0,185 ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit dem Debye-Modell. Die bei $T=0$ K noch verbleibende Restbreite Γ_0 von 0,4 meV entsteht durch Inhomogenitäten im Kristall.

Auch für den Übergang $a^1\Pi_F + X^1\Sigma_g^+$ ist dieselbe Auswertung durchgeführt worden, obwohl, wie schon oben ausgeführt, hier die Verhältnisse anders liegen, weil das Modell der starken Exziton-Phonon Kopplung nicht mehr streng gilt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.2b und Abbildung 4.2l dargestellt. Es ergibt sich eine völlig andere Debye-Temperatur von 110 K, was beweist, daß an diesen elektronischen Übergang nicht alle Schwingungsmoden ankoppeln, sondern bevorzugt diejenigen mit ungerader Symmetrie.

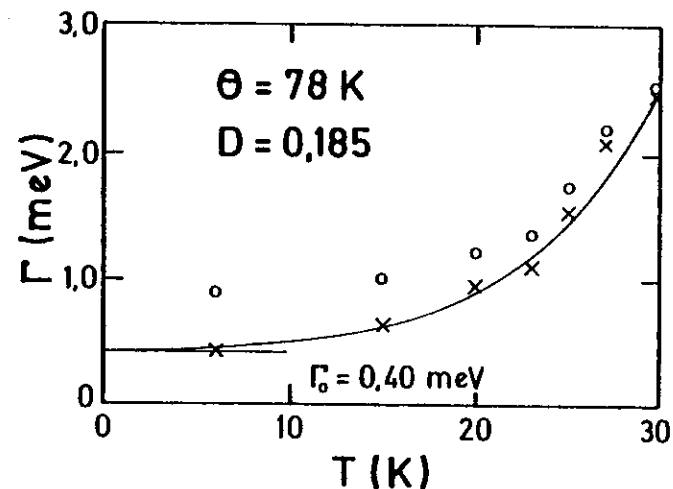


Abb. 4.2k: Verlauf der Halbwertsbreite Γ der Null-Phononen-Linie des Zustandes $w^1\Delta_u, v'=0$ im festen N_2 in Abhängigkeit von der Temperatur. o: Γ gemessen, x: Γ korrigiert auf die Auflösung, —: Verlauf nach dem Debye-Modell für eine Debye-Temperatur von $\theta = 78$ K und einem quadratischen Kopplungsparameter $D = 0,185$.

T (K)	Γ (meV)	Γ_r (meV) (1)	S	S_r (1)	$f(\times 10^{-6})$
6	1,27	1,02	4,81	4,62	11,8
15	1,50	1,30	5,15	5,04	12,0
20	1,80	1,64	5,57	5,52	12,6
25	-	-	-	-	13,7

(1) Die Werte Γ_r und S_r sind auf eine Auflösung von 0,75 meV korrigiert.

Tab. 4.2b: Die Halbwertsbreite Γ , Der Kopplungsparameter S und die Oszillatorstärke f beim Zustand $a^1\Pi_g, v'=2$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

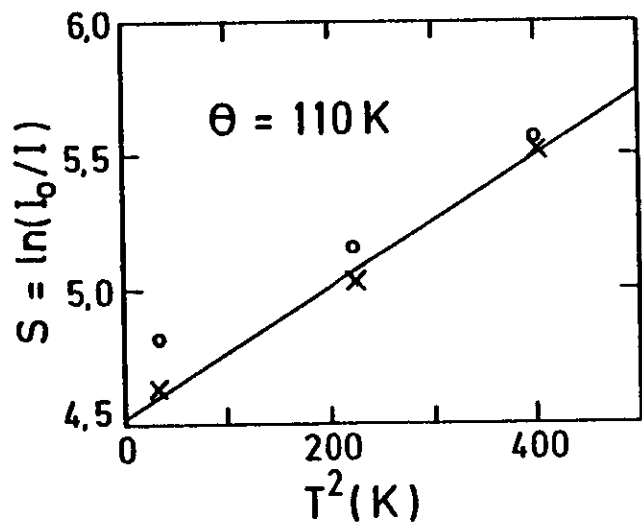


Abb. 4.21: Verlauf des Kopplungsparameters S des Zustandes $a^1\Pi_g, v'=2$ als Funktion der Temperatur. o: gemessenes S, x: auf die Auflösung korrigiertes S, —: Verlauf nach dem Debye-Modell für eine Debye-Temperatur θ von 110K.

Auch an der Temperaturabhängigkeit der Oszillatorstärke kann man den Unterschied der beiden Anregungen $a^1\Pi_g$ und $w^1\Delta_u$ noch einmal deutlich erkennen (Abbildung 4.2m). Während die Oszillatorstärke für den $w^1\Delta_u$ Zustand mit hoher Genauigkeit konstant bleibt, steigt sie für den $a^1\Pi_g$ Zustand drastisch mit der Temperatur an. Dieser Anstieg ist typisch für einen paritätsverbotenen Übergang (PRYC 66).

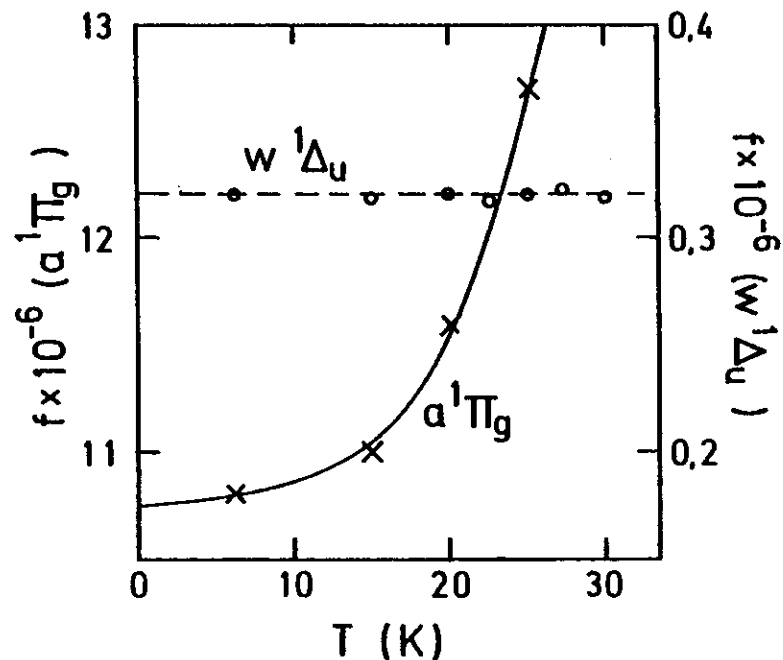


Abb. 4.2m: Verlauf der Oszillatorstärke für die beiden elektronischen Übergänge nach $w^1\Delta_u, v'=0$ und $a^1\Pi_g, v'=2$.

4.2.4 Abhängigkeit der Feinstruktur von der Schwingungsquantenzahl v'

Bei Anregung der verschiedenen Vibrationszustände der angeregten elektronischen Zustände werden folgende Größen verändert, die Einfluß auf die Form der Feinstruktur haben können:

- 1.) Der Gleichgewichtsabstand der beiden N-Atome nimmt leicht mit wachsendem v' zu.
- 2.) Mit wachsendem v' nimmt die Auslenkung der N-Atome während der Schwingung zu. Das N_2 -Molekül wird also über einen größeren Bereich verschmiert.
- 3.) Die Oszillatorstärke ist über die Franck-Condon Faktoren mit der Schwingungsquantenzahl v' verknüpft. In beiden untersuchten Systemen steigt die Oszillatorstärke zunächst an, erreicht ein Maximum und fällt zu höheren v' hin wieder ab.

Während die beiden ersten Größen direkt mit der Schwingung zusammenhängen und sich monoton mit v' ändern, hat die dritte Größe, die Oszillatorstärke, nicht direkt etwas mit der Schwingung zu tun. Falls die Feinstruktur eine Abhängigkeit von der Oszillatorstärke der Banden zeigen sollte, läßt sich dies nicht mehr mit Hilfe der Exziton-Phonon Kopplung beschreiben, sondern zeigt den Einfluß der Resonanz Wechselwirkung. Unsere experimentellen Ergebnisse zeigen, daß die Banden der beiden elektronischen Anregungen $a^1\Pi_g$ und $w^1\Delta_u$ sich sehr verschieden bezüglich einer Veränderung von v' verhalten. Deshalb sollen sie hier getrennt diskutiert werden.

$w^1\Delta_u$ -System

Bei dieser Anregung kann man die Progression über einen weiten Bereich von $v'=0$ bis $v'=21$ beobachten. Leider sind viele Banden durch Überlagerung mit den Schwingungssatelliten des $a^1\Pi_g$ -Zustandes gestört und die Struktur ist dadurch nicht eindeutig zu erkennen. In Abbildung 4.2n sind einige ungestörte Banden in der Reihenfolge ihrer Schwingungsquantenzahl v' aufgetragen. Man sieht, daß die Veränderung der Struktur durch ein verändertes v' sehr gering ist. Monoton mit wachsendem v' werden die Banden breiter, vor allem die NPL, und die Feinstruktur der Seitenbande verschmiert. Schon bei $v'=6$ kann man nur noch breite

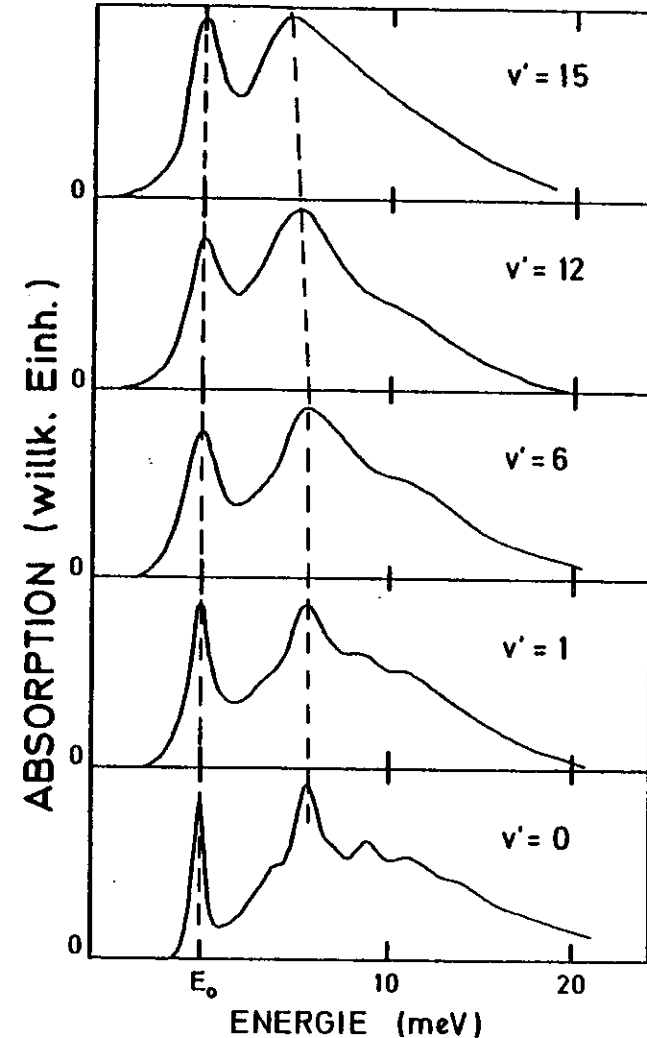


Abb. 4.2n: Abhängigkeit der Phononenstruktur des Überganges $w^1\Delta_u + X^1\Sigma_g^+$ im festen N_2 von der Schwingungsquantenzahl v' im angeregten Zustand

Hügel der 1,2 und 3 Phononen-Anregung ohne Feinstruktur erkennen. Außerdem nimmt der Abstand zwischen NPL und 1 Phononen-Anregung sowie die Halbwertsbreite der gesamten Bande geringfügig ab. Andererseits bleibt der Kopplungsparameter S konstant. (der visuelle Eindruck eines größeren S -wertes für niedrigere v' -Werte in Abbildung 4.2n täuscht, weil die scharfen NPLs der Banden mit $v'=0$ und 1 unter Berücksichtigung der Auflösung eine starke Korrektur erfahren).

Eine mögliche Erklärung der Verschiebung der Struktur bei konstantem S wäre die Veränderung der Kopplung der einzelnen Schwingungsmoden des Kristalles mit zunehmendem v' . Unter Umständen koppeln die Librationsmoden mit niedriger Energie bei höherem v' besser an die elektronische Anregung als die Translationsmoden, sodaß sich dadurch die Seitenbände verkleinert und näher an die NPL heranrückt. Dies müßte durch eine explizite Rechnung des Potentials im Kristall nachgewiesen werden.

Die Oszillatorstärke hat offensichtlich keinen Einfluß auf die Form der Struktur, sonst müßte die $v'=6$ Bande gegenüber der $v'=0$ Bande drastisch verändert sein, denn sie hat eine 30 mal größere Oszillatorstärke. Die Resonanz-Wechselwirkung spielt also bei diesem Übergang nur eine untergeordnete Rolle.

$a^1\Pi_g$ -System

Die Progression des Überganges $a^1\Pi_g + X^1\Sigma_g^+$ ist im Spektrum bis $v'=9$ zu verfolgen. Allerdings kann eine NPL nur bis $v'=3$ beobachtet werden, denn zu höheren v' Werten ist sie bereits so stark verbreitert, daß man sie in der Flanke des Phononenseitenzweiges nicht mehr erkennen kann. Aus diesem Grund ist es auch unmöglich, die Abhängigkeit des Kopplungsparameters S von v' zu diskutieren. Interessant ist aber die Variation der Halbwertsbreite des Phononenseitenpeaks mit zunehmendem v' . Wie schon oben dargelegt, wird dieser durch eine Ankopplung von Schwingungsmoden mit ungerader Symmetrie erheblich verstärkt gegenüber dem rein elektronischen Übergang. Unsere Analyse zeigt, daß man die Veränderung von Γ in zwei Beiträge aufteilen kann. Der eine Bei-

trag liefert eine Zunahme der Halbwertsbreite proportional zur Oszillatorstärke, der andere nimmt monoton mit v' ab. Der erste Effekt läßt sich ganz deutlich auf einen Einfluß der Resonanz-Wechselwirkung schließen, während der zweite ein Verhalten zeigt, wie es auch schon für den 1A_u -Zustand beobachtet wurde.

In Abbildung 4.2o ist die Halbwertsbreite aufgetragen als Funktion der Oszillatorstärke. Die Nummern an den Meßpunkten geben die Vibrationsquantenzahl v' an. Man sieht, daß Γ in guter Näherung proportional zur Oszillatorstärke ist, ein typisches Verhalten bei Resonanz-Wechselwirkung. Andererseits liegt die Halbwertsbreite bei höheren v' -Werten deutlich unter den Werten für niedrigere v' . Aus dieser Abhängigkeit folgt, daß im Falle des $a^1\Pi_g$ Zustandes keine reine lokalisierte Anregung mehr vorliegt, obwohl der Grenzfall starker Exziton-Phonon Kopplung noch gut gilt.

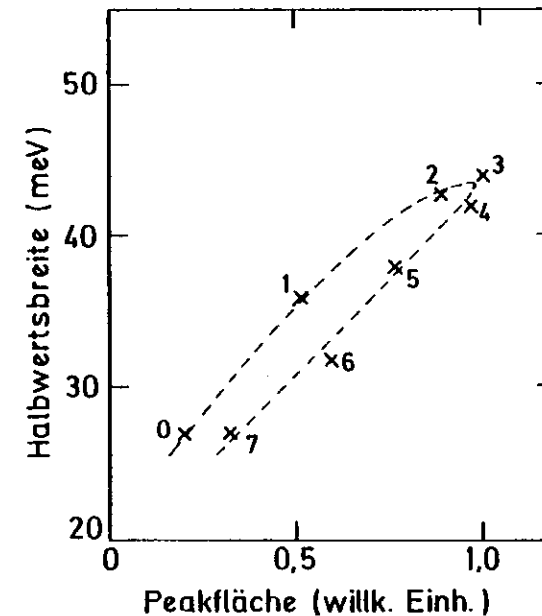


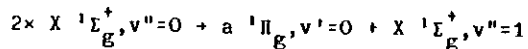
Abb. 4.2o: Halbwertsbreite in Abhängigkeit der Peakfläche bei der Schwingungsprogression des $a^1\Pi_g$ -Zustandes. Die Nummern geben die Vibrationsquanten-

4.2.5 Schwingungssatelliten

Mißt man das Spektrum vom festen N_2 im Bereich der verbotenen Übergänge nach $a\ ^1\Pi_g$ und $w\ ^1\Delta_u$ bei höheren Schichtdicken, so entdeckt man zwei weitere Progressionen, die allerdings äußerst kleine Wirkungsquerschnitte besitzen ($\sigma < 5\text{kb}$). In Abbildung 4.2p ist der Bereich, in dem sie am deutlichsten zu erkennen sind, noch einmal gezeigt. Die hohen, oben abgeschnittenen Banden gehören zu den Zuständen $a\ ^1\Pi_g$ und $w\ ^1\Delta_u$, die bei dieser Schichtdicke schon in der Totalabsorption sind. Aus den energetischen Lagen (siehe Tabellen 7f,g) der Banden können die Schwingungskonstanten berechnet werden, und man stellt fest, daß sie jeweils mit denen der Zustände $a\ ^1\Pi_g$ und $w\ ^1\Delta_u$ identisch sind. Auch die Feinstruktur der einzelnen Banden gleicht denen der Banden von $a\ ^1\Pi_g$ bzw. $w\ ^1\Delta_u$, wie man auf den Abbildungen 4.2q und 4.2r sieht. Es existiert also zu jeder Schwingungsbande der Zustände $a\ ^1\Pi_g$ und $w\ ^1\Delta_u$, um einen für alle Peaks konstanten Betrag zu höheren Energien verschoben, ein Schwingungssatellit.

Nun könnte man natürlich vermuten, daß diese zusätzlichen Progressionen durch einen experimentellen Fehler während der Messung entstanden ist. Es zeigt sich aber, daß die Verschiebung im Isotop geringer ist. Damit ist diese triviale Erklärung der Banden ausgeschlossen.

Die Energieverschiebung im $^{14}N_2$ und $^{15}N_2$ entspricht jeweils der Energie, die man benötigt, um ein Molekül vom elektronischen Grundzustand in das erste angeregte Schwingungsniveau zu heben (siehe Tabelle 4.2c). Es findet also eine Zweiteilchenanregung statt, wobei gleichzeitig mit der elektronischen Anregung ein zweites Molekül vibratorisch angeregt wird, zum Beispiel:



Der Unterschied dieses Effektes zu dem bei der Resonanzwechselwirkung besteht offensichtlich darin, daß in diesem Fall die vibratorische Anregung durch die Relaxation des Gitters verursacht wird. Dies ist schon daran zu erkennen, daß die Satelliten des

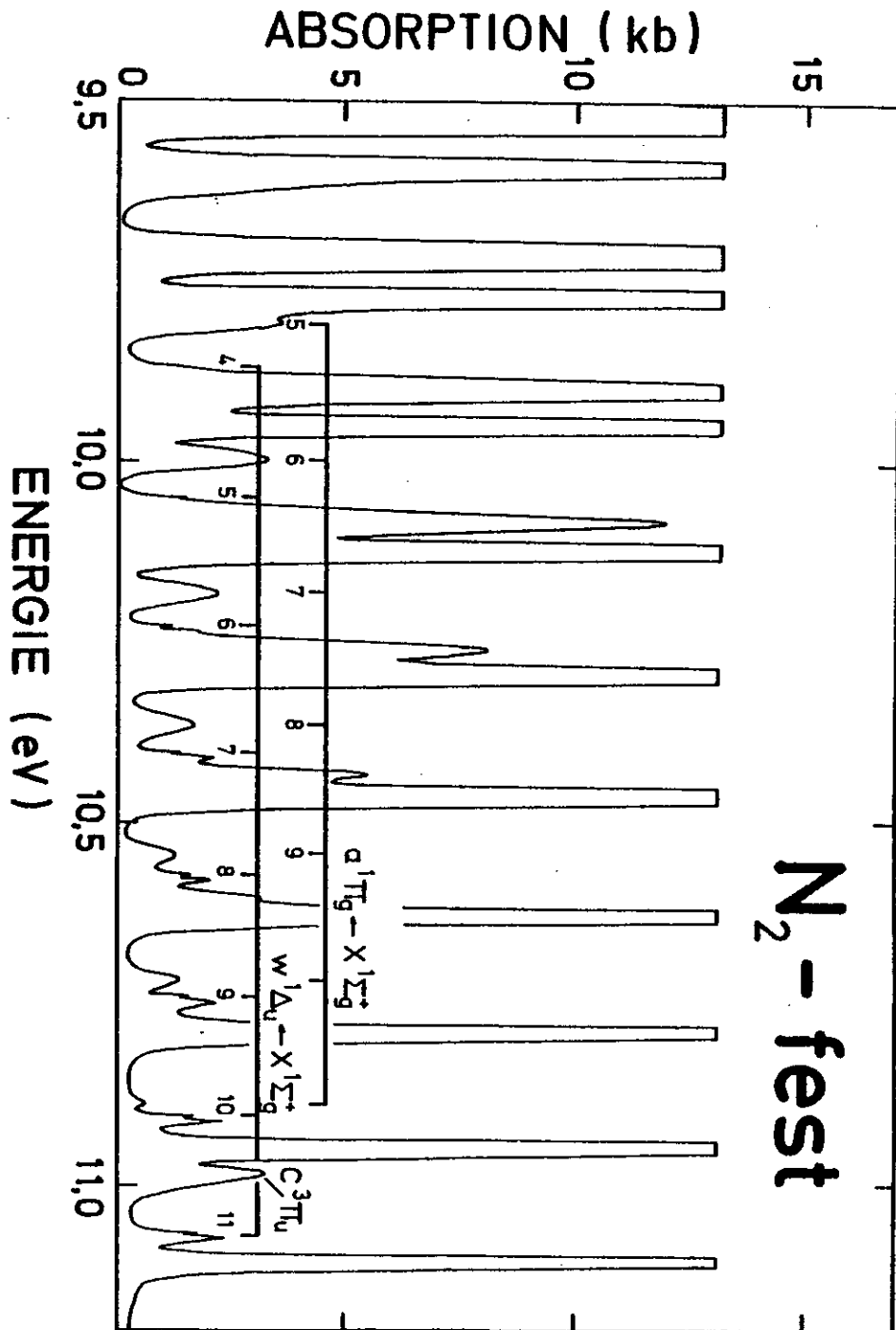


Abb. 4.2p: Progressionen der Schwingungssatelliten der Übergänge $a\ ^1\Pi_g$ und $w\ ^1\Delta_u$ im festen N_2 also der Übergänge $2 \times X\ ^1\Sigma_g^+, v''=0 + a\ ^1\Pi_g, v'=0$ od. $+ w\ ^1\Delta_u, v'=0 + X\ ^1\Sigma_g^+, v''=1$

ABSORPTION (kb)

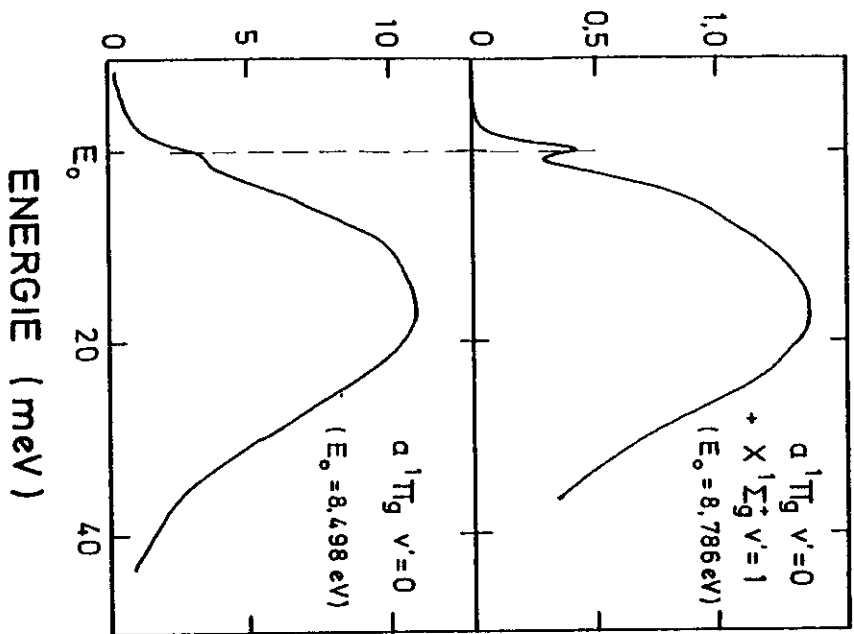


Abb. 4.2g: Vergleich der Bande $a\ ^1\Pi_g, v'=0$ mit ihrem Satelliten $a\ ^1\Pi_g, v'=0 + X\ ^1\Sigma_g^+, v'=1$

	$a\ ^1\Pi_g$			$w\ ^1\Delta_u$			(4) ΔG (meV)
	(1) ΔE (meV)	(2) f_S/f_0	(3) S_S/S_0	(1) ΔE (meV)	(2) f_S/f_0	(3) S_S/S_0	
$^{14}N_2$	289	0,15	0,80	291	0,028	0,97	288,9
$^{15}N_2$	276	-	-	278	-	-	279,2

- (1) Differenz der Energielagen von Peak und Schwingungssatellit
- (2) Verhältnis der Oszillatorstärken von Peak und Schwingungssatellit.
- (3) Verhältnis der Kopplungsparameter S von Peak und Schwingungssatellit
- (4) Literaturwerte für die Energie des vibratorischen Überganges von $v''=0$ nach $v''=1$ im elektronischen Grundzustand (BEND 74)

Tab. 4.2c: Vergleichswerte zwischen den Anregungen $w\ ^1\Delta_u$ und $a\ ^1\Pi_g$ und deren Satelliten $w\ ^1\Delta_u, a\ ^1\Pi_g + X\ ^1\Sigma_g^+, v''=1$. Die angegebenen Werte sind über die Progression gemittelt.

ABSORPTION (kb)

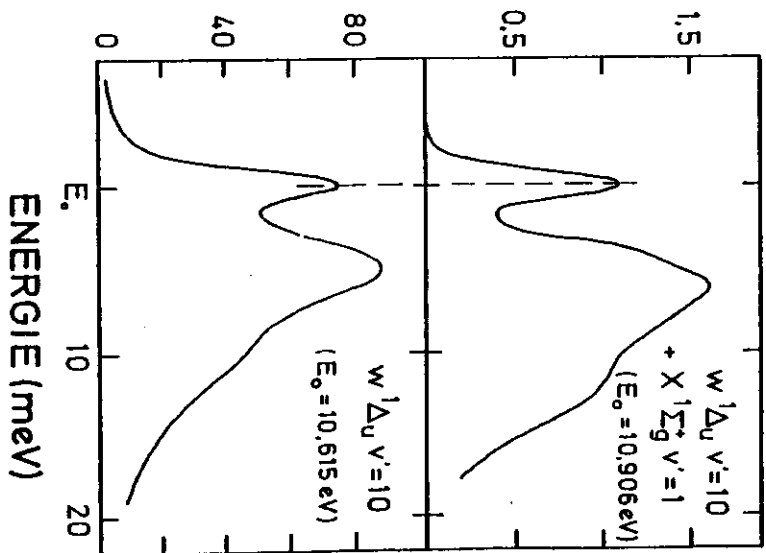


Abb. 4.2r: Vergleich der Bande $w\ ^1\Delta_u, v'=10$ mit ihrem Satelliten $w\ ^1\Delta_u, v'=10 + X\ ^1\Sigma_g^+, v''=1$

$a\ ^1\Pi_g$ -Zustandes eine sehr viel größere Oszillatorstärke besitzen, als die der $w\ ^1\Delta_u$ -Anregung (siehe Tabelle 4.2c), weil das Gitter bei dieser Anregung stärker relaxiert (größerer Kopplungsparameter S).

Die Anregung eines zweiten Moleküls in der Nähe des elektronisch angeregten erzeugt natürlich eine Asymmetrie, die sich in der Feinstruktur der Banden erkennen läßt. In Abbildung 4.2r kann man sehen, daß die Kopplung an die Phononen eine andere ist, denn die Seitenbande im oberen Bildteil hat eine etwas andere Gestalt als bei der Einteilchenanregung im unteren Bildteil. Der Kopplungsparameter S bleibt aber nahezu konstant, wie man aus Tabelle 4.2c ersieht. Interessanter ist der Effekt in Abbildung 4.2q. Die Anregung nach $a\ ^1\Pi_g$ ist ja im Festkörper verboten, weil der Kristall zentrosymmetrisch ist und deshalb die elektronischen Zustände in gerade und ungerade eingeteilt werden können. Durch das zweite angeregte Molekül wird diese Zentrosymmetrie gestört, und

der Übergang nach $a^1\Pi_g$ wird stärker. Man sieht dies einmal daran, daß die Satelliten vom $a^1\Pi_g$ -Zustand stärker sind als bei dem $w^1\Delta_u$ -Zustand, und zum anderen an der größeren NPL im oberen Teil von Abbildung 4.2q. Es ändert sich also bei dieser Anregung der Kopplungsparameter S.

4.2.6 Zusammenfassung

Die beiden in der Gasphase verbotenen elektronischen Anregungen vom Grundzustand nach $a^1\Pi_g$ und $w^1\Delta_u$ im festen N_2 wurden mit hoher Genauigkeit untersucht. Es zeigt sich, daß diese Anregungen so stark lokalisiert sind, daß sie mit dem Modell der starken Exziton-Phonon Kopplung - ursprünglich entwickelt für Punktdefekte in Kristallen - interpretiert werden können. Im Rahmen dieses Modelles werden die beobachteten Effekte wie Feinstruktur der Banden, die Temperatur- und die v' -Abhängigkeit sowie die Anregung von Schwingungssatelliten durch eine starke Relaxation des Gitters in der Umgebung des angeregten Moleküles erklärt. Für beide Progressionen werden auch deutliche Unterschiede beobachtet. Sie lassen sich aufgrund der Tatsache erklären, daß der Übergang nach $a^1\Pi_g$ auch im Festkörper verboten bleibt, der Übergang nach $w^1\Delta_u$ jedoch in der Kristallsymmetrie erlaubt wird.

5 ABSORPTIONSSPEKTREN DER MOLEKÜLE N_2 UND CO IN MATRITZEN

5.1 Einleitung

Die Matrix-Isolationsspektroskopie, also die spektroskopische Untersuchung von Atomen oder Molekülen, die voneinander isoliert in eine weitgehend inerte Matrix-Substanz eingebaut sind, wird schon seit Jahrzehnten intensiv betrieben. Sie bietet die Möglichkeit, einzelne Moleküle weit entfernt voneinander zu fixieren und ihre Absorptions-, Emissions- oder Photoemissionsspektren zu bestimmen. Die weitaus am häufigsten angewandte Absorptions-Matrix-Isolationsspektroskopie war z. B. besonders erfolgreich bei der Untersuchung von reaktionsfreudigen Radikalen (CH , CH_2 , CH_3) oder einzelnen Atomen (O , N , Cl). Dabei muß natürlich sichergestellt sein, daß die Matrix-Substanz in dem betreffenden Wellenlängenbereich nicht absorbiert und die Wechselwirkung der Gastmoleküle mit der Matrix möglichst klein ist.

Baut man nun Moleküle in eine Matrix ein, deren Spektren in der Gasphase gut bekannt sind, so werden die Messungen in der Matrix typische Unterschiede zur Gasphase aufweisen, die bedingt sind durch die spezielle Umgebung der Moleküle. Man hat also die Möglichkeit, den Einfluß einer definierten Umgebung auf die elektronische Struktur eines Moleküls zu studieren. Auf der anderen Seite können diese Moleküle auch sozusagen als Antenne benutzt werden, um die mikroskopische Struktur der Matrix-Substanz wie z. B. deren Kristallsymmetrie oder Phononenzustandsdichte zu untersuchen. Dabei ist natürlich zu berücksichtigen, daß durch den Einbau der Fremdmoleküle die Struktur des Matrix-Kristalles lokal gestört werden kann.

Die einzelnen Effekte, die in der Matrix im Unterschied zur Gasphase auftreten können, sind in mehreren Standardwerken ausführlich behandelt worden (z. B. ME 71, HA 73). Im einzelnen erwartet man folgende Veränderungen:

Statische Effekte:

Durch die unterschiedliche Wechselwirkung des Grundzustandes und des angeregten Zustandes mit der Matrix ergibt sich eine Verschiebung der Anregungsenergie relativ zur Gasphase.

Da das Molekül mit seiner Umgebung in der Matrix eine andere Symmetrie besitzt als das freie Molekül, ergeben sich neue Auswahlregeln für die elektronischen Übergänge. Dadurch können sich die Oszillatorstärken drastisch ändern.

Das Kristallfeld der Matrix am Ort des Fremdmoleküls kann zu Aufspaltungen der elektronischen Zustände führen, die in der Gasphase entartet sind.

Dynamische Effekte:

Über die Relaxation des Gitters in der Umgebung des angeregten Moleküls können die Kristallphononen angeregt werden. Man erhält dann eine Feinstruktur der Absorptionsbande, die mit dem Modell der starken Exziton-Phonon Kopplung erklärt werden kann (siehe 2.4)

Das Molekül ist durch elastische Kräfte in der Matrix gebunden, und kann deshalb als Ganzes im Kristall schwingen. Je nachdem, ob die Energie dieses Schwingungsquants innerhalb oder außerhalb der Energiebreite der Kristallphononen liegt, spricht man von resonanten oder lokalisierten Schwingungsmoden (FIT 68).

Je nach Stärke der Bindung des Moleküls an die Matrix kann es rotieren oder aber Drehschwingungen (Librationen) ausführen. Die Bedingungen für den einen oder den anderen Fall sind ausführlich untersucht worden (DEV 36, FLYG 63, SA 66). Man hat auch tatsächlich freie Rotationen von leichten Molekülen in Edelgas-Matrizen beobachtet (BF 65, TI 67). Diese Spektren sind deshalb interessant, weil die speziellen Auswahlregeln für Rotationsübergänge Rückschlüsse auf die Symmetrie am Gitterplatz des Moleküls zulassen

Die meisten dieser Effekte können auch in den VUV-Absorptionsspektren der Moleküle N_2 und CO in Matrizen beobachtet werden. Bei unseren Untersuchungen wurde als Matrix-Substanz das Edelgas Neon gewählt. Das bietet für die VUV-Matrix-Isolationsspektroskopie mehrere Vorteile:

- 1.) Der transparente Bereich erstreckt sich bis etwa 20 eV.
- 2.) Neon kristallisiert in fcc-Struktur und hat deshalb einen einfachen Aufbau.
- 3.) Die Kristalldaten wie Lennard-Jones Parameter oder Phononenzustandsdichten sind gut bekannt (KV 76).
- 4.) Die tetraedischen und oktaedrischen Lücken im fcc-Kristall von Neon sind so klein, daß die Moleküle nur an substitutionellen Gitterplätzen eingebaut werden können.
- 5.) Die Wechselwirkung zwischen den Molekülen und der Neon-Matrix ist extrem klein. Das bedeutet eine geringe Energieverschiebung und schwache Exziton-Phonon Kopplung. Deshalb tritt die Null-Phononen-Linie deutlich in Erscheinung. Damit kann die Energielage des reinen elektronischen Überganges auf etwa 0,5 meV genau angegeben werden.

Diesen Vorteilen steht als hauptsächlichlicher Nachteil die Tatsache gegenüber, daß Neon erst unterhalb von 8 K sublimiert und es deshalb insbesondere schwierig ist, dicke Schichten zu präparieren (siehe auch 3.3). Vor allen Dingen sind die Haftkoeffizienten der Moleküle N_2 und CO wohl verschieden von dem für Neon. Deshalb wird die Konzentration in der Matrix größer sein als im Gasgemisch. Aus diesem Grund mußte auch in den gezeigten Spektren darauf verzichtet werden, die Absorption in absoluten Einheiten anzugeben, weil die Bestimmung der Teilchendichte der Gastmoleküle in der Matrix mit großen Fehlern behaftet ist.

Im folgenden sollen zunächst die Spektren der Valenzanregungen von N_2 in einer Neon-Matrix behandelt werden und daran anschließend das Spektrum der vierten positiven Gruppe von CO in den Matrizen Neon und Stickstoff.

5.2 Stickstoff in einer Neon-Matrix

Wie auch in der festen Phase gibt es im Absorptionsspektrum des Stickstoffes in einer Matrix zwei Bereiche, die sich durch die Oszillatorstärken der Übergänge unterscheiden. Der eine Bereich umfaßt die verbotenen Valenzanregungen $a\ ^1\Pi_g$, $w\ ^1\Delta_u$ und $c\ ^3\Pi_u$, und der andere die erlaubten Übergänge nach $b\ ^1\Pi_u$ und $b\ ^1\Sigma_u^+$. Da die verbotenen Übergänge um 6 Größenordnungen schwächer sind, müssen sie bei höherer Konzentration und größerer Schichtdicke gemessen werden.

5.2.1 Die Übergänge $a\ ^1\Pi_g + X\ ^1\Sigma_g^+$ und $w\ ^1\Delta_u + X\ ^1\Sigma_g^+$

Bei höherer Konzentration und extrem dicken Schichten (bis zu 1mm) sieht man im Bereich von 8,5 bis 11,5 eV die Progressionen der beiden verbotenen Übergänge vom Grundzustand nach $a\ ^1\Pi_g$ und $w\ ^1\Delta_u$. Um bei diesen Schichtdicken noch scharfe Banden mit Feinstruktur beobachten zu können, muß die Schicht sehr sorgfältig präpariert werden (siehe auch 3.3). Das Ergebnis der Messung ist in Abbildung 5.2a wiedergegeben. Die einzelnen Banden erheben sich als scharfe Maxima mit einer Halbwertsbreite von ca. 15 meV über einem schwachen Untergrund. Wie in Abbildung 5.2e gezeigt ist, besitzen sie eine Feinstruktur, aus der die energetische Lage der Null-Phononen-Linie (NPL) abgelesen werden kann. Diese Daten sind in den Tabellen 7a und 7b angegeben. Gegenüber der Gasphase hat sich die Anregungsenergie in beiden Fällen um 13 meV verringert und die Schwingungskonstanten sind im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant geblieben (Tabelle 7h). Das zeigt, wie wenig die Anregungen durch die Neon Matrix gestört werden.

Drastische Änderungen ergeben sich aber für die Oszillatorstärken der Übergänge. Im freien Molekül ist der Übergang nach $a\ ^1\Pi_g$ in magnetischer Dipolstrahlung erlaubt. Die Anregung des $w\ ^1\Delta_u$ -Zustandes tritt erst mit elektrischer Quadrupolstrahlung auf und deshalb ist seine Oszillatorstärke um den Faktor 10^3 kleiner als für den $a\ ^1\Pi_g$ -Zustand (HJ 50). Wie man in Abbildung 5.2a sieht, sind in der Matrix die beiden Übergänge etwa gleich stark, das heißt die Kristallsymmetrie am Einbauplatz des N_2 -Moleküles muß so beschaffen sein, daß der Übergang $w\ ^1\Delta_u + X\ ^1\Sigma_g^+$ erlaubt wird.

ABSORPTION (willk. Einh.)

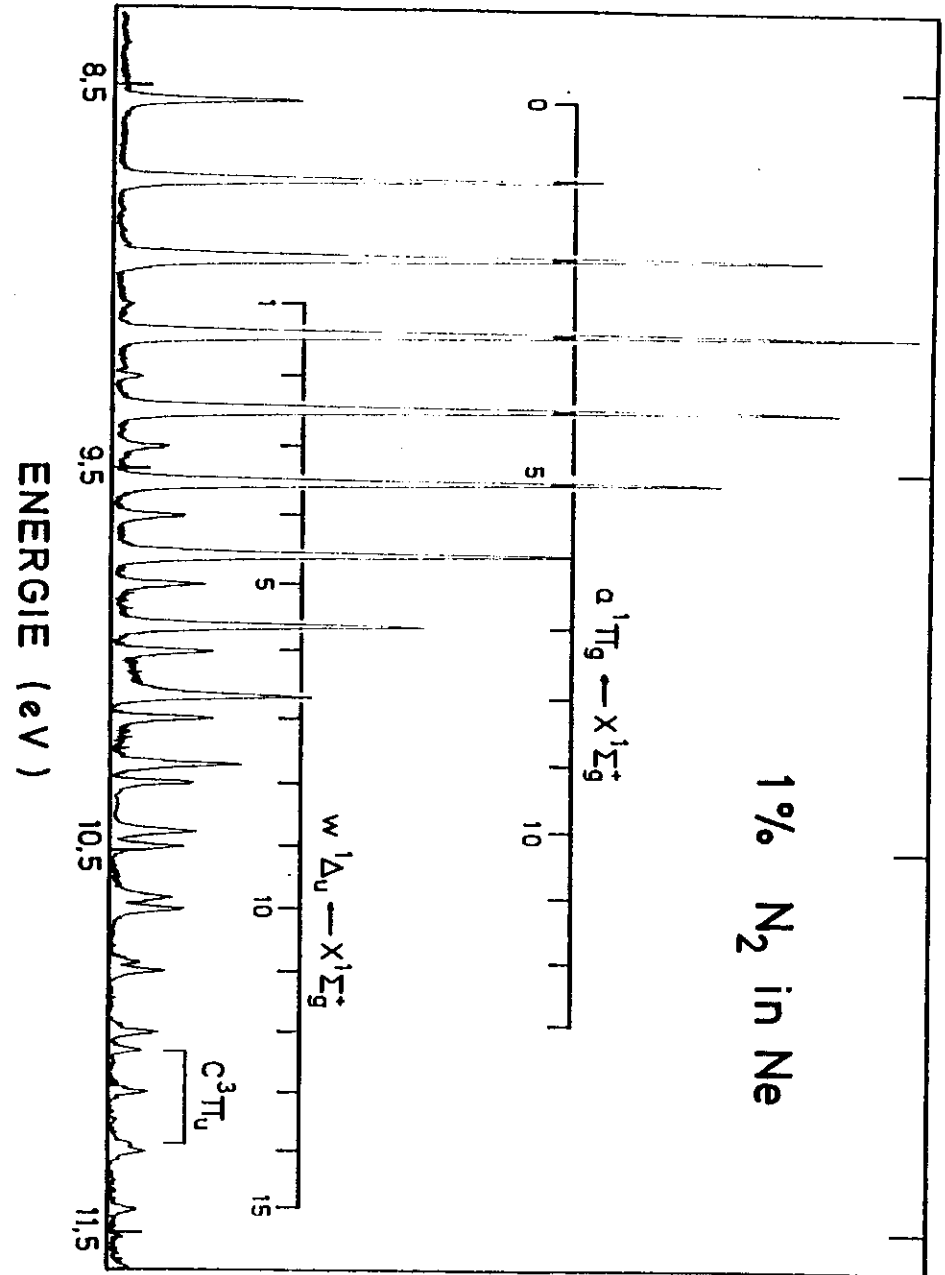


Abb. 5.2a: Übersichtsspektrum der Übergänge $a\ ^1\Pi_g$, $w\ ^1\Delta_u \rightarrow X\ ^1\Sigma_g^+$ von Stickstoff in Neon-Matrix

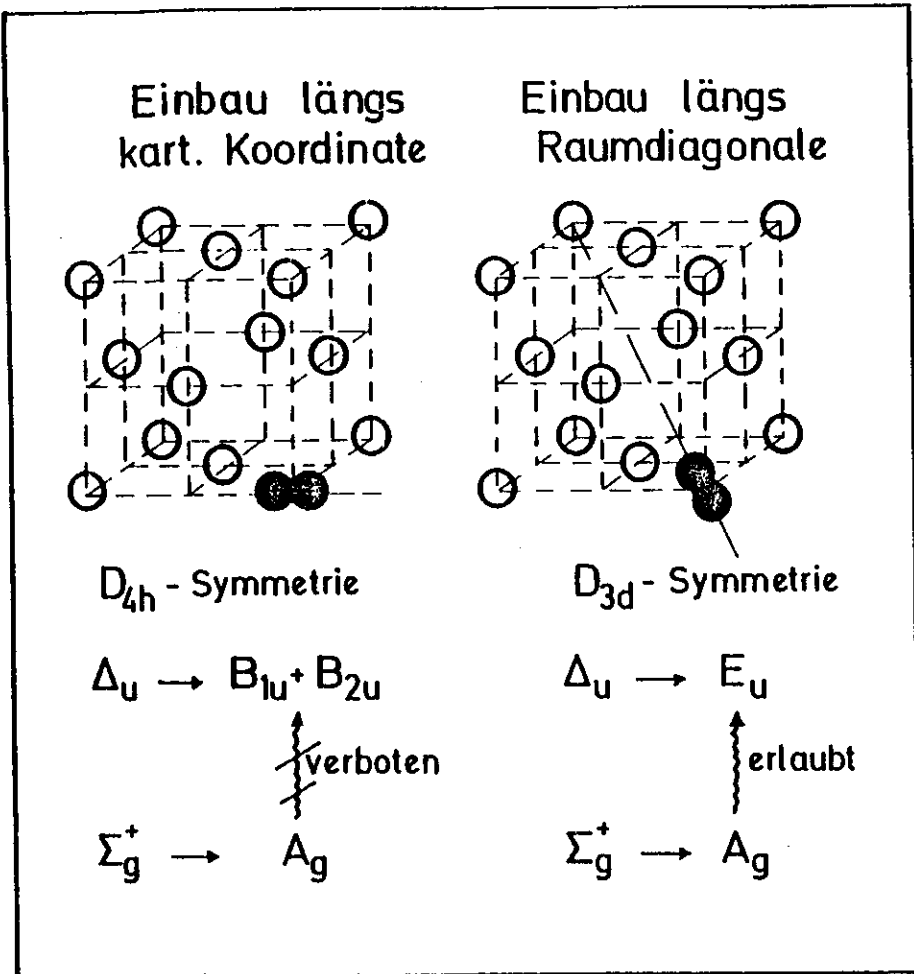


Abb. 5.2b: Die beiden Einbaumöglichkeiten eines Stickstoffmoleküles in eine Neon-Matrix und die daraus resultierenden Symmetrien der elektronischen Zustände.

Es gibt nun zwei Möglichkeiten, ein Stickstoff-Molekül in das fcc-Gitter des Neons einzubauen (MIDE 73), einmal längs einer kartesischen Koordinate (Symmetrie D_{4h}) oder längs einer Raumdiagonale (Symmetrie D_{3d}) (siehe Abbildung 5.2b). Der Grundzustand geht dabei in beiden Fällen von der Symmetrie Σ_g^+ über in A_g , während der angeregte Zustand in der D_{4h} Symmetrie von Δ_u übergeht nach $B_{1u} + B_{2u}$, in der D_{3d} -Symmetrie aber nach E_u . Erlaubt ist der Übergang $w \ ^1\Delta_u + X \ ^1\Sigma_g^+$ jedoch nur in der D_{3d} -Symmetrie als Übergang $E_u + A_g$. Daraus schließen wir, daß das Stickstoff-Molekül in dem Neon Gitter längs der Raumdiagonale orientiert ist.

Zu diesem Punkt sollte vielleicht noch angemerkt werden, daß Roncin et al in zwei Veröffentlichungen erwähnen, sie hätten keine Verstärkung des Überganges $w \ ^1\Delta_u + X \ ^1\Sigma_g^+$ in einer Neon-Matrix gefunden (RDR 67, RO 68). Leider zeigen sie aber keines ihrer fotografisch aufgenommenen Spektren

5.2.2 Die Übergänge $b \ ^1\Pi_u + X \ ^1\Sigma_g^+$ und $b \ ^1\Sigma_u^+ + X \ ^1\Sigma_g^+$

Diese beiden Valenzanregungen gehören zu den stärksten Übergängen im Stickstoff. Ihre langen Progressionen erstrecken sich über den Energiebereich von 12,5 bis 14 eV. In der Gasphase sind diese beiden Zustände durch die ebenfalls sehr starken Rydberganregungen in diesem Bereich gestört und die Zuordnung konnte nur aufgrund einer Rotationsanalyse aller Banden erfolgen (CACO 69). Es zeigt sich, daß sowohl die Oszillatorstärke als auch die Schwingungsabstände (ΔG -Werte) Unregelmäßigkeiten zeigen, wenn eine Valenzbande und ein Rydbergzustand energetisch eng beieinander liegen (GSK 77). Leoni hat diese Störungen quantitativ beschrieben und mit Hilfe von Entstörungrechnungen die Lage der ungestörten Niveaus bestimmt (LEO 72).

Eine Möglichkeit um eine Entstörung mit einer experimentellen Methode durchzuführen ist der Einbau der Moleküle in eine Matrix. Da die Rydbergorbitale eine größere räumliche Ausdehnung besitzen als die Orbitale der Valenzanregung, werden sie in der Matrix auch stärker gestört und verschmieren, sodaß sie nur zum Untergrund des Spektrums beitragen. Die Valenzanregungen sind dann als regelmäßige Progression zu beobachten, die nicht mehr gestört sind.

ABSORPTION (willk. Einh.)

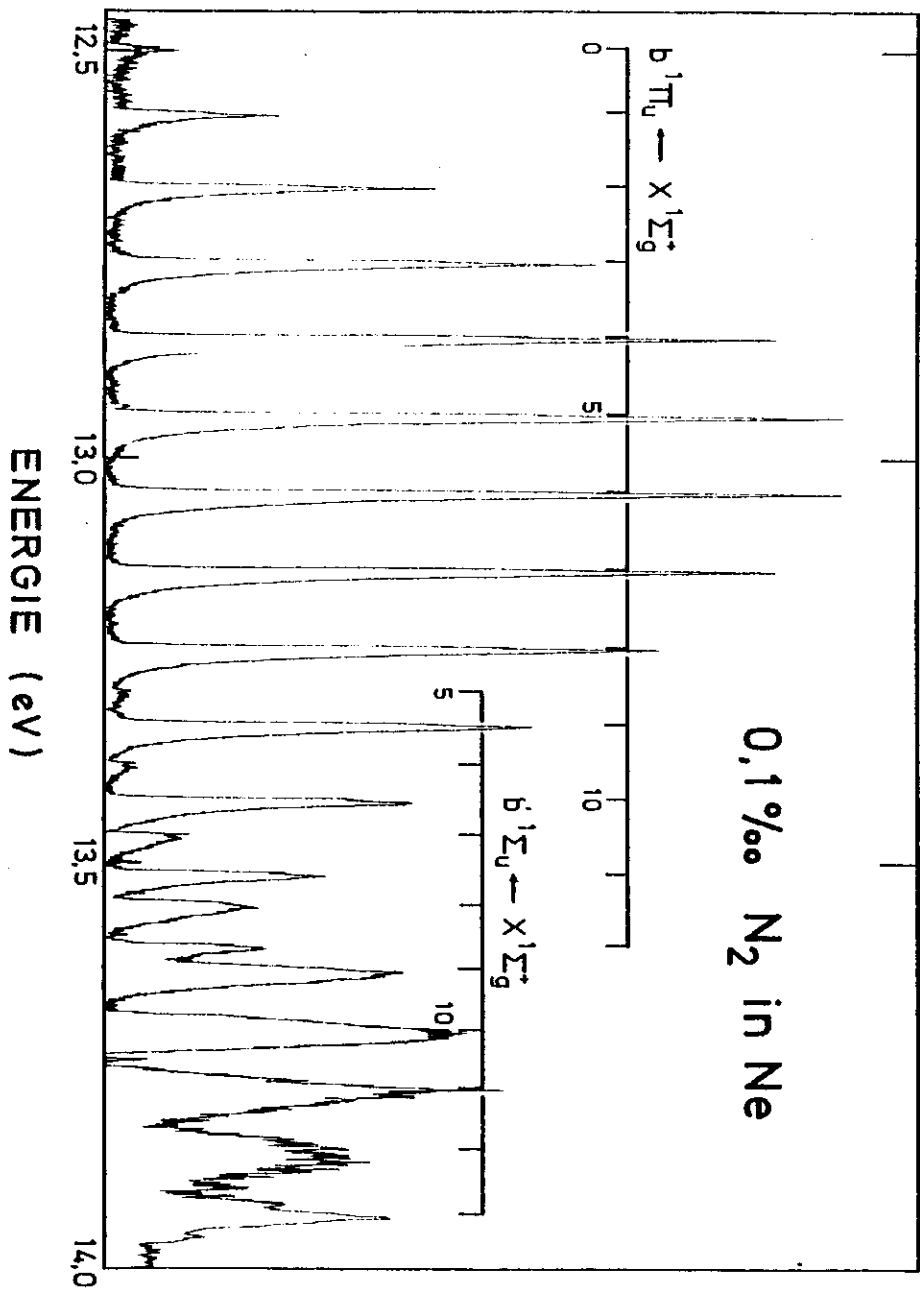


Abb. 5.2c: Übersichtsspektrum der Übergänge $b^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ und $b^1\Sigma_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ von Stickstoff in Neon

Speziell der Übergang $b^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ von N₂ in Ne-Matrix ist schon von mehreren Autoren untersucht worden (BR 71, DHSS 79), allerdings zeigen diese Messungen nur breite Strukturen ($\Gamma \sim 40$ meV) auf einem starken Untergrund, sodaß weder die Energielage noch die Peakfläche genau angegeben werden kann.

Durch eine verbesserte Präparationstechnik ist es uns gelungen Schichten herzustellen, deren Spektren nahezu keinen Untergrund besitzen und die scharfe Banden ($\Gamma \sim 10$ meV) mit einer detaillierten Feinstruktur zeigen. Dadurch war es auch möglich, zum ersten Mal den $b^1\Sigma_u^+$ -Zustand zu beobachten. In der Abbildung 5.2c ist die Messung in einer Übersicht wiedergegeben. Man sieht die beiden Progressionen der Zustände $b^1\Pi_u$ und $b^1\Sigma_u^+$ als scharfe Banden, wobei allerdings die Maxima des $b^1\Sigma_u^+$ -Zustandes mit zunehmendem v' diffuser werden. Die spektroskopischen Daten wie Energielage, Bandenfläche usw. sind in den Tabellen 7c, 7d und 7h zusammengestellt. Die energetische Lage der Null-Phononen-Linie kann mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5$ meV angegeben werden. Es zeigt sich, daß der Verlauf der Schwingungsabstände sowie der Peakfläche glatt ist und nicht die Sprünge aufweist, wie sie in der Gasphase beobachtet wurden. Der Einbau in die Neon-Matrix bewirkt also eine Entstörung der Valenzanregungen von den Rydbergzuständen.

Interessant ist nun ein Vergleich des theoretischen Entstörungsverfahrens von Leoni und der hier beschriebenen experimentellen Methode. Abbildung 5.2d zeigt den Verlauf der Bandenfläche und der Schwingungsabstände über die Progression des $b^1\Pi_u$ -Zustandes. Eingezeichnet sind die gestörten Werte im Gas (GSK 77) sowie die Ergebnisse der beiden Entstörungen. Man sieht, daß die entstörten Werte der beiden Verfahren sehr gut übereinstimmen. Das zeigt einerseits die Güte der theoretischen Rechnung und andererseits untermauert es die oft benutzte Arbeitshypothese, wonach der Einbau in eine Matrix als Methode zur Entstörung von elektronischen Anregungen gut geeignet ist.

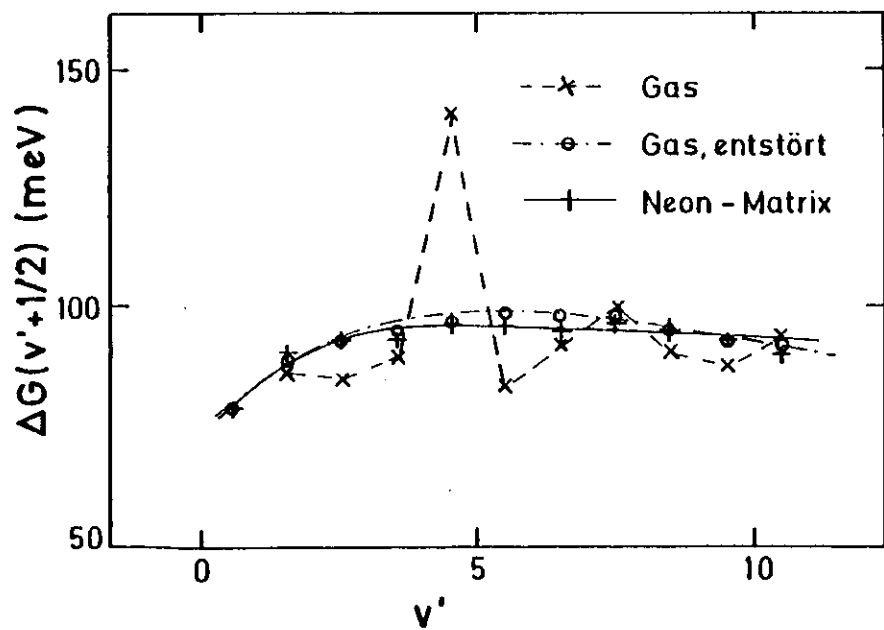
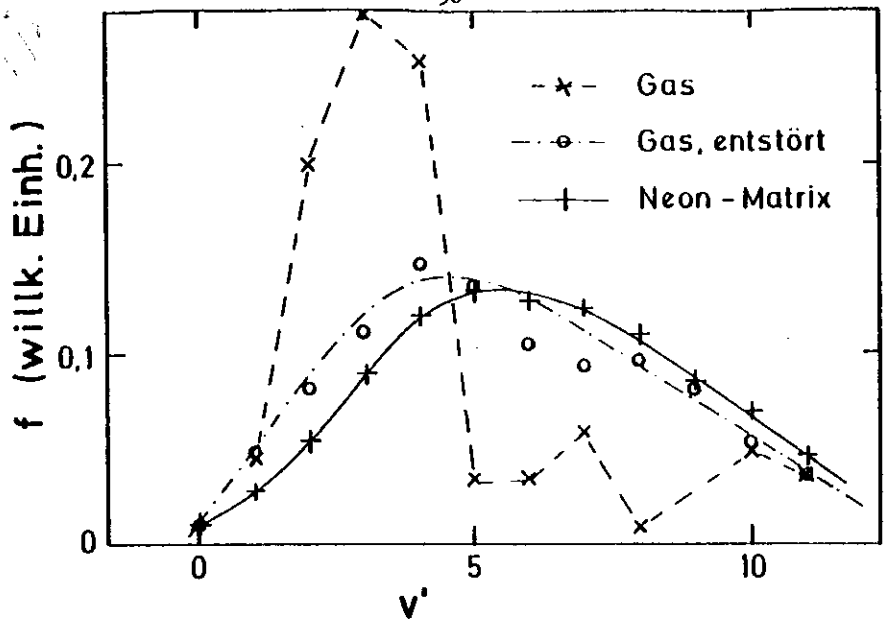


Abb. 5.2d: Die Peakfläche f und die Schwingungsabstände ΔG der Progression $b \ ^1\Pi_u + X \ ^1\Sigma_g^+$ im N_2 . Verglichen werden die gestörten Gaswerte (GSK 77) mit den theoretisch entstörten Gaswerten (LEO 72) und den experimentell entstörten in der Neon-Matrix.

5.2.3 Der Übergang $C \ ^3\Pi_u + X \ ^1\Sigma_g^+$

Im Spektrum beobachtet man bei 11,027 eV und 11,273 eV zwei Banden, die dem Singulett-Triplett Übergang $C \ ^3\Pi_u + X \ ^1\Sigma_g^+$ zugeordnet werden können (Abbildung 5.2a). Auch hier zeigt der Vergleich mit den Daten aus der Gasphase (TVW 65), daß die Energieverschiebung sehr klein ist (5meV) und daß der Schwingungsabstand konstant bleibt. (siehe Tabellen 7e und 7h). In der Gasphase ist ein solcher Übergang bei einem so leichten Molekül verboten. Dementsprechend klein ist die Oszillatorstärke von $f < 4 \times 10^{-6}$, also um etwa eine Größenordnung kleiner als für den $a \ ^1\Pi_g$ -Zustand (CCB 67). Diese Werte sind allerdings bei hohen Drücken gemessen worden und stellen bestenfalls obere Grenzen für die Oszillatorstärke dar. Auch in der Matrix hat der Übergang nach $C \ ^3\Pi_u$ nur ungefähr 1/10 der Intensität des $a \ ^1\Pi_g$ Überganges, der Singulett-Triplett Übergang wird also in der Matrix nicht verstärkt. Dies steht in einem gewissen Widerspruch zu der Theorie, daß solche Übergänge durch den Einbau in eine Matrix verstärkt werden sollten ("heavy atom-effect", siehe ME 71), läßt sich aber vermutlich damit erklären, daß die Neon Atome eine sehr leichte und weiche Matrix bilden.

5.2.4 Feinstruktur der Banden

Bei der spektroskopischen Untersuchung von N_2 in der Neon-Matrix zeigen von den fünf beobachteten Übergängen drei, nämlich die Übergänge :

- a $\ ^1\Pi_g$ +
- b $\ ^1\Pi_u$ + $X \ ^1\Sigma_g^+$
- b $\ ^1\Sigma_u$ +

in ihren Schwingungsbanden eine detaillierte Feinstruktur, die jetzt genauer untersucht werden soll. Im Abschnitt 2.4 ist das Modell beschrieben, mit Hilfe dessen diese Feinstruktur erklärt werden kann. Da das angeregte Molekül andere Lennard-Jones Parameter besitzt als im Grundzustand, relaxiert die Umgebung des angeregten Moleküls. Dadurch werden die Phononen des Kristalles an-

geregt (siehe Abschnitt 2.4). Die Feinstruktur besteht also auf der niederenergetischen Seite aus einer scharfen Null-Phononen-Linie, die den reinen elektronischen Übergang ohne Beteiligung des Gitters darstellt, und daran anschließend die Phononenseiten-Bande, die der Phononenzustandsdichte des Neons sehr ähnlich sein sollte.

In der Abbildung 5.2e werden jeweils eine Bande der drei erwähnten Übergänge mit einer Phononenzustandsdichte-Berechnung von Behari et al (BT 71) verglichen. Die Banden sind energetisch so verschoben, daß ihre NPL zusammenfällt mit dem Einsatz der Phononenzustandsdichte. Man sieht dann, daß die beiden Π -Zustände eine sehr ähnliche Struktur besitzen, und zwar besteht sie aus einem prominenten Peak mit einem Abstand von 4,4 meV von der NPL und mehreren kleineren Maxima dazwischen. Das Maximum bei 4,4 meV stimmt in seiner Lage gut mit dem Maximum der transversalen Phononen der Neon-Matrix überein (oberer Teil der Abbildung 5.2e). Hier zeigt sich also in der Feinstruktur die Anregung des Ein-Phononen-Spektrums des Neons. Allerdings fehlt der longitudinale Phononenzweig in der Feinstruktur nahezu gänzlich, nur bei der $a^1\Pi_g$ -Anregung könnte die Schulter bei 7 meV diesen Phononen zugeordnet werden. Dieser Phononenzweig koppelt also nur sehr schwach an die elektronische Anregung der Π -Zustände.

Interessanterweise kommen Boursey et al in einer Arbeit über den $B^2\Pi$ -Zustand von NO in Neon zu einem ganz ähnlichen Ergebnis (BR 75), auch hier koppelt nur der transversale Phononenzweig an die Anregung.

Die Ankopplung des $b^1\Sigma_u^+$ -Zustandes sieht anders aus. Der Seitenzweig besteht hier nur aus einem Maximum, das zusammenfällt mit dem Maximum des longitudinalen Phononenzweiges, während die Kopplung an den transversalen Zweig sehr gering ist.

Diese unterschiedliche Kopplung der verschiedenen elektronischen Anregungen an die Phononen des Wirtskristalles läßt sich im Prinzip erklären durch eine unterschiedliche Störung des Gitters durch das Gastmolekül. Die Wirtsatome sowie die Gastmoleküle

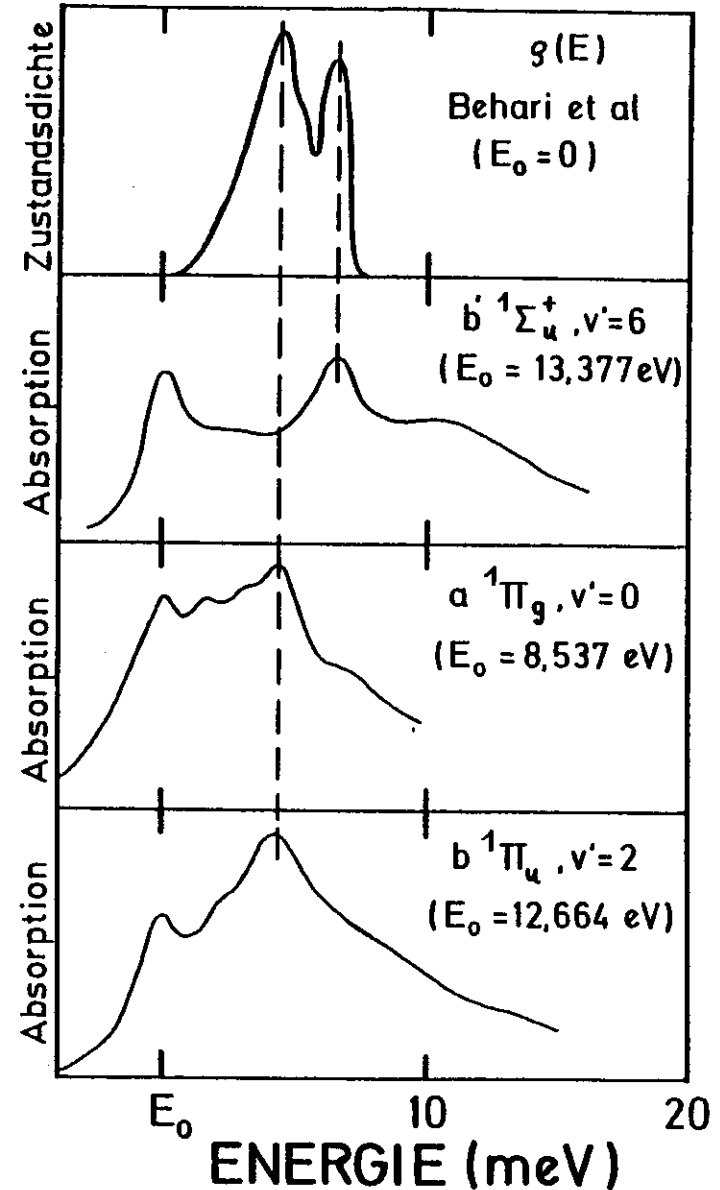


Abb. 5.2e: Vergleich der Phononenstruktur verschiedener elektronischer Anregungen von N_2 in einer Neon-Matrix mit der theoretisch berechneten Phononenzustandsdichte in Neon (BT 71).

wechselwirken durch Van der Waals Kräfte miteinander. Diese Wechselwirkung kann durch ein Lennard-Jones Potential beschrieben werden. Die einzelnen elektronisch angeregten Zustände haben nun verschiedene Lennard-Jones Parameter und bewirken dadurch eine unterschiedliche Störung des Kristalles. Bei genauer Kenntnis der Parameter kann diese Störung berechnet werden und daraus die jeweilige Kopplungsfunktion der elektronischen Anregung an die Kristallphononen (MANN 67, MANN 71, MACO 71). Boursey et al haben in ihrer Veröffentlichung eine solche Berechnung für den $B^2\Pi$ -Zustand von NO in einer Neon-Matrix durchgeführt und finden eine gute Übereinstimmung mit ihrem Experiment (BR 75). Leider fehlen solche Rechnungen für die Zustände von N_2 in Neon noch, sodaß die experimentellen Resultate nicht mit theoretischen Ergebnissen verglichen werden können.

Unter Umständen können auch noch die verschiedenen Symmetrien der einzelnen Phononenzweige im Neon-Kristall eine Rolle bei der Exziton-Phonon Kopplung spielen. Für diese Überlegung spricht die Tatsache, daß die elektronischen Zustände gleicher Symmetrie, wie zum Beispiel die Π -Zustände, eine sehr ähnliche Feinstruktur besitzen. Es ist aber schwer abzuschätzen, wie sich die Symmetrie der Phononenzweige ändert, wenn das Gitter durch die Gastmoleküle modifiziert wird, da ja auch die Lage des Moleküls im Kristall die Symmetrie beeinflusst. Erste Ansätze zur Klärung dieses Sachverhaltes gibt es in den Arbeiten von Loudon und Miller et al (LOUD 64, MIDE 73), doch reichen diese Arbeiten noch nicht aus, um z. B. Auswahlregeln für die kombinierte Anregung von einem elektronischen Zustand und einem Phonon anzugeben.

Es soll nun noch auf die Natur der kleinen Peaks zwischen der NPL und dem Maximum der Gitterphononen eingegangen werden. Der energetische Abstand von der NPL (1,5 bzw. 2,0 meV) ist zu klein, um sie als Anregungen von Gitterphononen zu erklären. Es handelt sich hier um Rotations- bzw. Librationsanregungen des Stickstoffmoleküls. Je nach Stärke der Wechselwirkung zwischen Gastmolekül und Wirtsatomen können die Moleküle freie bzw. behinderte Rotationen ausführen, oder aber bei stärkerer Bindung zu Librationen, also Torsionsschwingungen um die Ruhelage, angeregt werden. Diese verschiedenen Möglichkeiten sind in mehreren theoretischen Arbei-

ten ausführlich diskutiert worden (DEV 36, FLYG 63, SA 66, MIDE 73). Dabei hat man freie Rotationen von leichten Molekülen in Edelgasmatritzen beobachtet (BF 65, TI 67). Andererseits weiß man von Infrarot- bzw. Raman-Messungen am N_2 in Edelgasmatritzen, daß ein N_2 -Molekül keine Rotationen ausführt (RWB 71), es kann sich bei den Peaks also nur um Librationsanregungen handeln. Dafür spricht auch die Tatsache, daß zum Beispiel beim $a^1\Pi_g$ -Zustand der zweite Peak genau doppelten Abstand von der NPL hat, wie der erste (1,5 und 3,0 meV, siehe Abbildung 5.2f), ein typisches Verhalten für die Energieniveaus eines Librators, der ein Potential analog zum harmonischen Oszillator hat und dementsprechend äquidistante Energieniveaus besitzt.

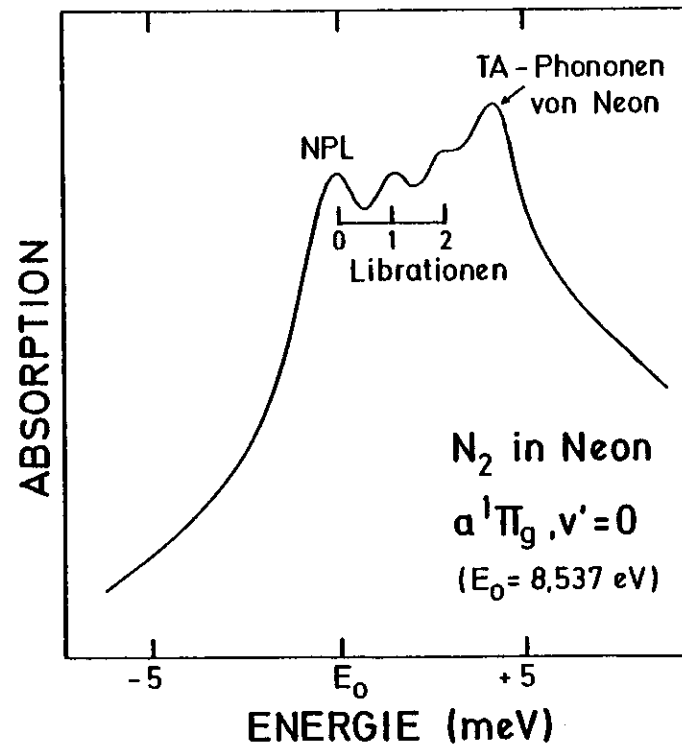


Abb. 5.2f: Feinstruktur der $v' = 0$ Bande des Überganges $a^1\Pi_g + X^1\Sigma_g^+$ von Stickstoff in Neon

5.3 Kohlenmonoxid in einer Neon-Matrix

Da das CO-Molekül isoelektronisch zu dem des Stickstoffes ist, sollte man erwarten, daß es ein ähnliches Absorptionsspektrum aufweist. Tatsächlich gibt es in der Gasphase auch viele Ähnlichkeiten vor allem im Bereich der Rydberganregungen (FO 79). Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß die Symmetrie des CO-Moleküles eine andere ist, weil es im Gegensatz zum N_2 aus verschiedenen Atomen besteht. Deshalb sind viele Übergänge erlaubt, die im N_2 aus Symmetriegründen verboten sind. Das Spektrum ist deshalb weitaus komplizierter. Die am häufigsten untersuchte Valenzanregung im CO ist die vierte positive Gruppe, also der Übergang $A \ ^1\Pi + X \ ^1\Sigma^+$. Sie entspricht der Anregung $a \ ^1\Pi_g + X \ ^1\Sigma_g^+$ im N_2 , ist aber im CO erlaubt und dementsprechend hoch ist die Oszillatorstärke. Die anderen erlaubten Valenzanregungen $G \ ^1\Pi$ und $S \ ^1\Sigma^+$ liegen schon im Bereich der Rydberganregungen und werden durch diese stark gestört (FO 79). Sie korrespondieren mit den Zuständen $b \ ^1\Pi_u$ und $\delta \ ^1\Sigma_u^+$ im N_2 (AFL 77).

Für die Messung von CO in einer Neon-Matrix würde man also erwarten, daß im Bereich von 8 bis 10 eV der Zustand $A \ ^1\Pi$ zu beobachten ist und im Bereich von 12 bis 14 eV die beiden Zustände $G \ ^1\Pi$ und $S \ ^1\Sigma^+$. Tatsächlich findet man aber nur die vierte positive Gruppe als lange, ungestörte Progression von 8 bis 9,5 eV, im höherenergetischen Bereich zeigt sich nur eine schwache, kontinuierliche Absorption. Dieses Ergebnis ist sehr erstaunlich, weil man ja im Spektrum von N_2 in Neon-Matrix diese beiden Zustände sehr gut beobachten kann. Unter Umständen handelt es sich bei den Zuständen $G \ ^1\Pi$ und $S \ ^1\Sigma^+$ doch nicht um die Valenzanregungen, die man in diesem Energiebereich erwarten würde.

Im folgenden soll das Spektrum der vierten positiven Gruppe, also des Überganges $A \ ^1\Pi + X \ ^1\Sigma^+$ behandelt werden, und zwar zunächst an isolierten Molekülen, also bei niedriger CO-Konzentration. Darauf folgt die Diskussion der Spektren bei wachsender CO-Konzentration bis hin zum reinen CO-Kristall.

ABSORPTION (willk. Einh.)

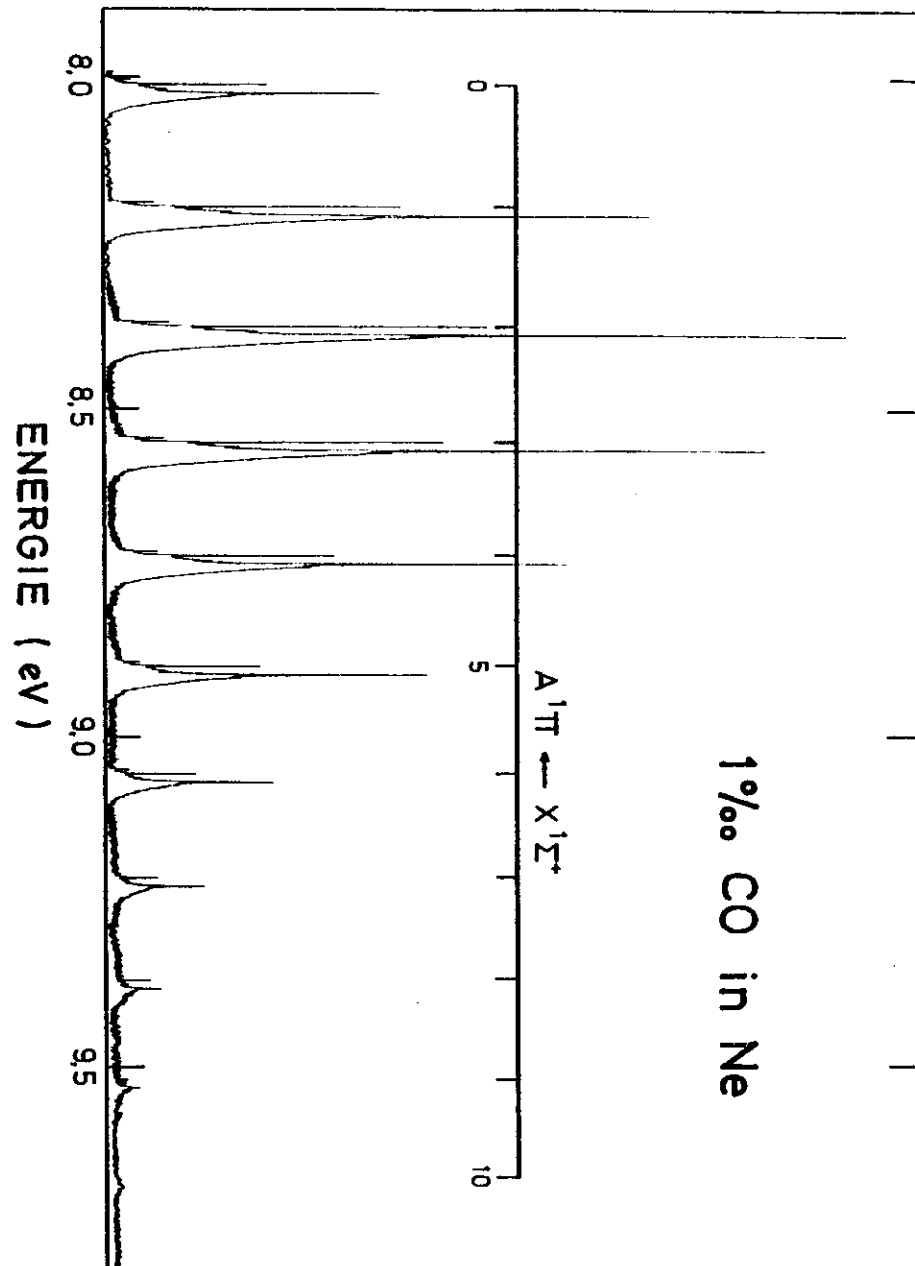


Abb. 5.3a: Übersichtsspektrum des Überganges $A \ ^1\Pi + X \ ^1\Sigma^+$ von CO in einer Neon-Matrix

5.3.1 Spektren isolierter CO-Moleküle

Bei kleinen Konzentrationen ($c < 1\%$) kann man eine CO-CO Wechselwirkung ausschließen. Das Spektrum zeigt das Absorptionsverhalten isolierter CO-Moleküle. Die vierte positive Gruppe besteht dann aus einer Progression von scharfen Banden, deren Feinstruktur durch eine Wechselwirkung mit der Neon-Matrix entsteht. Die gesamte Progression ist in Abbildung 5.3a gezeigt, in den Tabellen 71 und 72 sind die spektroskopischen Daten zusammengestellt. Der Verlauf der Progression hinsichtlich der Intensität der einzelnen Banden und ihrer Abstände voneinander ist sehr gleichmäßig, der rein elektronische Übergang ist um 15 meV zu niedrigeren Energien gegenüber der Gasphase verschoben und die Schwingungskonstanten sind im Rahmen der Meßgenauigkeit die gleichen geblieben. Die von uns gemessenen Franck-Condon Faktoren der einzelnen Banden stimmen sehr gut mit theoretisch berechneten und mit Elektronen-Energieverlust Messungen in der Gasphase überein (SBT 69). Allerdings ergeben neuere optische Absorptionsmessungen in der Gasphase andere Franck-Condon Faktoren und auch eine sehr viel kleinere Gesamtoszillatorstärke (FO 79). Die Tatsache, daß in der Matrix die Werte mit den theoretisch berechneten übereinstimmen, läßt auf eine starke Störung des Zustandes in der Gasphase schließen, die in der Matrix wegfällt.

Alle Banden der Progression zeigen die gleiche ausgeprägte Feinstruktur, wie sie in Abbildung 5.3b zu sehen ist. Wie man aus Tabelle 5.3a ersehen kann, sind die energetischen Abstände und die relativen Intensitäten der drei prominentesten Maxima 0, 1 und 2 für alle Banden nahezu gleich. Bei einer derartigen Struktur erhebt sich natürlich die Frage, welches der drei Maxima als elektronischer Übergang gedeutet werden soll. Wir haben uns für das mittlere, also für Nummer 0 entschieden, weil dann die Verschiebung gegenüber der Gasphase 15 meV beträgt, ein Wert, der gut mit der Verschiebung des korrespondierenden Überganges in $N_2, a^1\Pi_g$, übereinstimmt. Roncin et al messen eine Verschiebung von 8 meV, die wohl dadurch zustande kommt, daß sie die Feinstruktur nicht auflösen konnten, und deshalb über die Bande gemittelt haben. (RDR 67). Auch Boursey et al ordnen Maximum 0 dem elektronischen Übergang zu (BC 77).

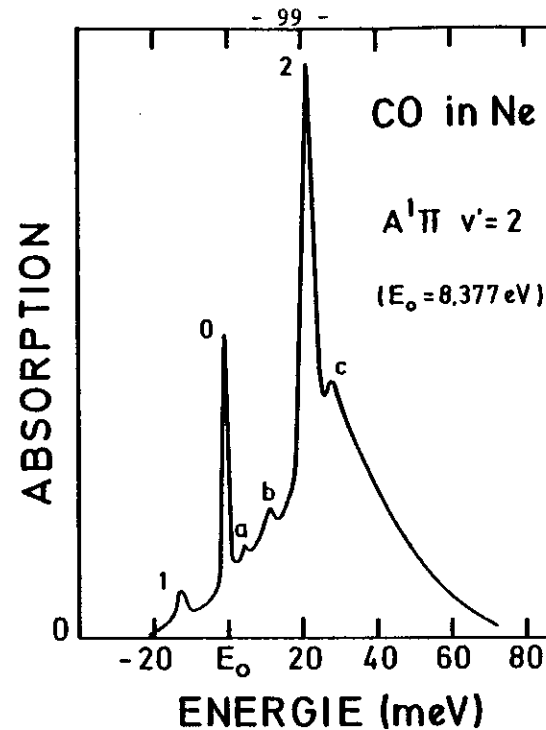


Abb. 5.3b: Feinstruktur der Bande $v'=2$ des Überganges $A^1\Pi + X^1\Sigma^+$ von CO in einer Neon-Matrix. Alle Banden dieser Progression zeigen dieselbe Feinstruktur.

v'	$E_0 - E_1$ (meV)	$E_0 - E_2$ (meV)	I_0/I_1	I_0/I_2
0	-6	13	6,6	0,59
1	-7	15	6,1	0,55
2	-8	13	5,8	0,52
3	-7	13	5,7	0,51
4	-7	14	4,6	0,50
5	-6	14	4,4	0,48

Tab. 5.3a: Energetische Abstände und Intensitätsverhältnisse in der Feinstruktur des $A^1\Pi$ -Zustandes von CO in einer Neon-Matrix.

Zur Zeit gibt es keine Modellvorstellung, die die Feinstruktur der Banden befriedigend interpretieren kann. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die aber alle mit Widersprüchen behaftet sind. Diese Möglichkeiten sind im einzelnen:

1.) Man könnte sich vorstellen, daß die Maxima a,b und c in der Feinstruktur durch Librationsanregungen oder durch ankoppeln an die Neon-Phononen entstanden sind, und daß die beiden Maxima 1 und 2 lokalisierte Schwingungen des CO Moleküls in der Matrix darstellen. Das Maximum 0 wäre dann die Null-Phononen-Linie, das Maximum 2 wäre eine Anregung vom Grundzustand in ein lokalisiertes Schwingungsniveau im angeregten Zustand und Maximum 1 wäre ein Übergang von einem angeregten Schwingungszustand im elektronischen Grundzustand in den angeregten elektronischen Zustand. Gegen diese Vorstellung spricht aber die Tatsache, daß bei Infrarot-Absorptionsmessungen von CO in Neon keine lokalen Schwingungen beobachtet wurden (DUB 76).

2.) Schließt man weitreichende CO-CO Wechselwirkungen nicht aus, so könnte ein Teil der Struktur durch eine solche Wechselwirkung hervorgerufen werden. Dann müßte die Struktur aber extrem konzentrationsabhängig sein, wie dies zum Beispiel für CO in Argon nachgewiesen wurde (DA 72, JPK 75). Wir finden jedoch keine nennenswerten Veränderungen des Spektrums im Bereich von 0,01% bis 1% CO in Neon, erst bei noch höherer Konzentration entstehen neue Strukturen, die dann ganz eindeutig auf eine CO-CO Wechselwirkung schließen lassen (siehe Abschnitt 5.3.2). Es gibt aber noch ein weiteres Argument gegen eine solche Wechselwirkung. Da die CO-Moleküle statistisch im Neon-Kristall verteilt sind, wird man keine so scharfen Linien aufgrund einer CO-CO Wechselwirkung erwarten.

3.) Eine weitere Möglichkeit wäre der Einbau des CO-Moleküls in verschiedene, wohldefinierte Plätze im Gitter der Neon-Matrix. Verschiedenen Plätzen würden dann jeweils eine unterschiedliche energetische Verschiebung relativ zur Gasphase entsprechen. Diese Vorstellung steht aber im krassen Widerspruch zu Infrarot-Messungen (DA 72, DUB 76, JPK 75). Außerdem würde man dann eine starke Abhängigkeit der Struktur von den Präparationsbedingungen erwarten, wir finden aber keine derartige Abhängigkeit.

4.) Auch eine Aufspaltung des entarteten Π -Zustandes durch das Kristallfeld des Neons wäre denkbar, wie es auch für CO in Stickstoff-Matrix gefunden worden ist (siehe Abschnitt 5.4). Dann ist allerdings verwunderlich, warum nicht auch andere heteronukleare Moleküle wie zum Beispiel NO in Neon aufspalten (BR 75, B 76).

Um sich für eines dieser Modelle zu entscheiden, bedarf es wohl noch weiterer experimenteller Untersuchungen, wie zum Beispiel die Messung der Temperaturabhängigkeit oder auch eine kombinierte VUV- und IR-Spektroskopie

5.3.2 Spektren bei höherer CO-Konzentration

Geht man bei der Untersuchung von CO in Neon zu höheren Konzentrationen über, so verändern sich die Spektren erheblich. Dies rührt daher, daß sich die einzelnen CO-Moleküle im Mittel so nahe kommen, daß ihre Wechselwirkung untereinander nicht mehr zu vernachlässigen ist. Diese Wechselwirkung kann in zwei Beiträge unterteilt werden. Zum einen ist das CO-Molekül nicht mehr von einer reinen Neon-Matrix umgeben, sondern von einem CO-Neon-Mischkristall, der eine größere Gas-Matrix Verschiebung und eine Aufspaltung analog zum CO in N_2 -Matrix bewirkt. Andererseits setzt die Resonanz-Wechselwirkung zwischen den CO-Molekülen ein und erzeugt eine Rotverschiebung sowie eine Davidov-Aufspaltung der Banden (siehe Abschnitt 2.2 und 4.1.2). Beide Beiträge bewirken also mit wachsender Konzentration eine Rotverschiebung und eine Aufspaltung der Banden, wobei es nicht möglich ist, die Größe der beiden Beiträge gegeneinander abzuschätzen. Höchstens die Aufspaltung der CO-Anregung in einer Stickstoff-Matrix bietet einen Anhaltspunkt für den reinen Matrix - Effekt (siehe Tabelle 71). Danach sind die beiden Beiträge etwa gleich groß. Die Konsequenzen daraus für die Berechnung der Davidov-Aufspaltung in reinen CO-Kristallen werden in Abschnitt 4.1.2 ausführlich behandelt.

Die Veränderung einer Bande des Spektrums bei steigender Konzentration ist in Abbildung 5.3c zu sehen. Für alle Banden der Progression ergibt sich in etwa derselbe Verlauf. Das unterste

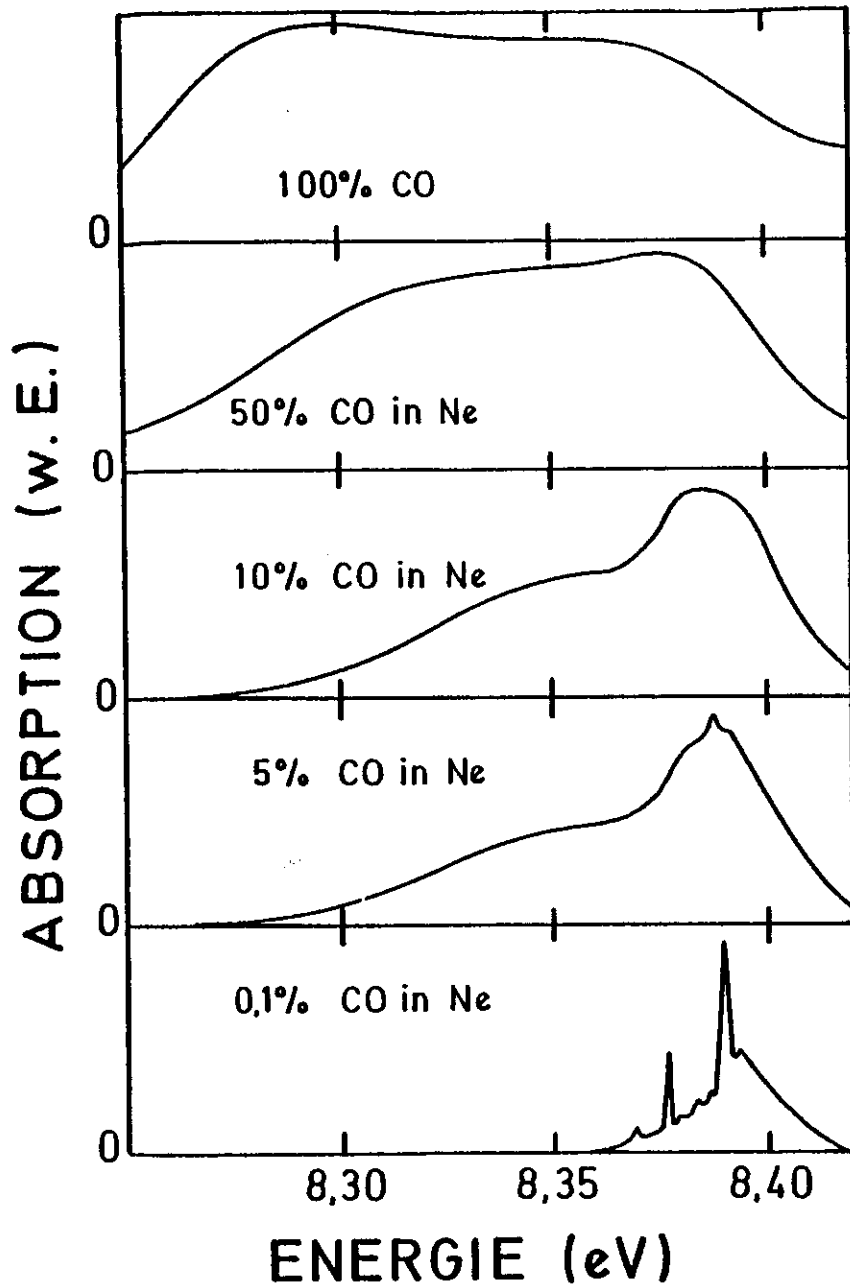


Abb. 5.3c: Abhängigkeit der Kurvenform von der Konzentration beim Zustand $A^1\Pi, v'=2$. Die anderen Banden der Progression zeigen ein ähnliches Verhalten.

Bild zeigt die Struktur eines isolierten Moleküls in einer Neon-Matrix und das obere Bild die in einem reinen CO-Kristall. Schon bei 5% CO in Neon ist die Struktur des isolierten Moleküls nahezu verschwunden, nur noch die stärkste Linie 2 erscheint, allerdings zu niedrigerer Energie verschoben. Die Bande besteht jetzt aus zwei breiten, asymmetrischen Kurven, von denen die höherenergetische größer ist. Dabei hat sich der Schwerpunkt der Bande zu niedrigerer Energie verschoben. Mit wachsender Konzentration verschiebt sich der Schwerpunkt weiter, die Aufspaltung wird größer und der niederenergetische Peak wächst an, bis beide im reinen CO gleich intensiv sind. Die Verschiebung und Aufspaltung ist begründet durch die beiden oben beschriebenen Wechselwirkungen. Die höhere Intensität der höherenergetischen Komponente bei kleinerer Konzentration läßt sich dadurch erklären, daß noch ein Teil der CO-Moleküle isoliert ist, und deren Absorption überlagert sich mit dieser Komponente.

Auch für die Asymmetrie der Banden gibt es eine vernünftige Erklärung. Die CO-Moleküle sind statistisch in der Neon-Matrix verteilt, und diejenigen, in deren Umgebung sich viele CO-Moleküle befinden, liefern Beiträge zur Absorption, die breit und rotverschoben sind. Andererseits liefern die CO-Moleküle, die noch relativ gut isoliert sind, scharfe Linien, die nur wenig rotverschoben sind. Deshalb ist die Struktur auf der höherenergetischen Flanke steiler als auf der niederenergetischen.

Es ist schwierig, einen quantitativen Zusammenhang zwischen Verschiebung bzw. Aufspaltung und der Konzentration anzugeben, weil einerseits die Bestimmung der Konzentration mit einem großen Fehler behaftet ist und weil andererseits die genaue Bestimmung der energetischen Lage wegen der Asymmetrie und der Breite der Banden sehr ungenau ist. Qualitativ stimmt aber die Veränderung der Struktur mit zunehmender Konzentration überein mit den Modellvorstellungen wie Resonanz-Kopplung oder Matrix-Verschiebung.

Ein weiterer interessanter Effekt zeigt sich, wenn man die Temperatur der Matrix erhöht und damit dem CO-Molekül die Möglichkeit gibt, durch den Wirtskristall zu diffundieren. Abbildung

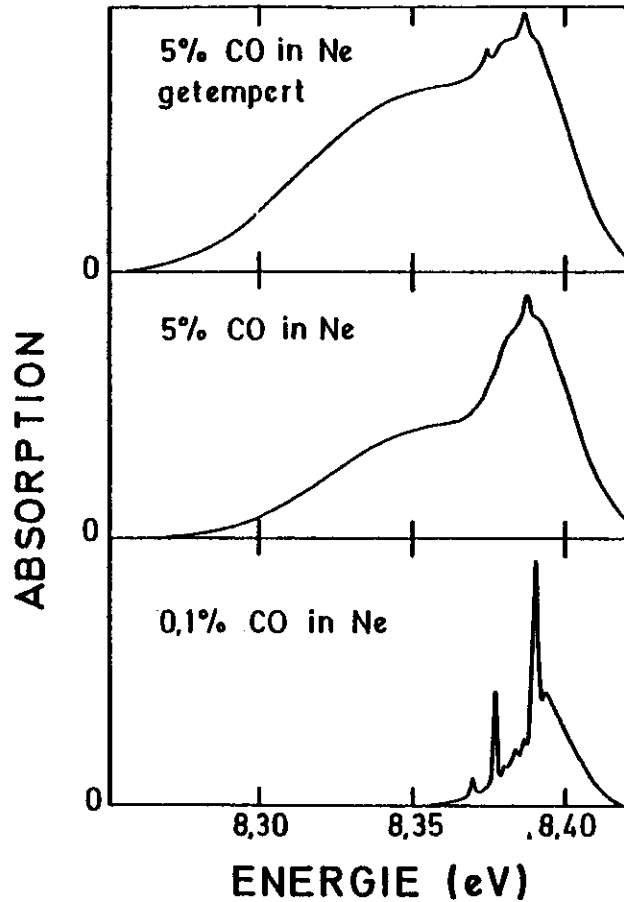


Abb. 5.3d: Vergleich der Struktur der $v'=2$ Bande des Überganges $A \ ^1\Pi + X \ ^1\Sigma^+$ von 5% CO in Neon an einer getemperten und einer ungetemperten Probe. Zum Vergleich dazu ist außerdem noch das Spektrum isolierter Moleküle abgebildet.

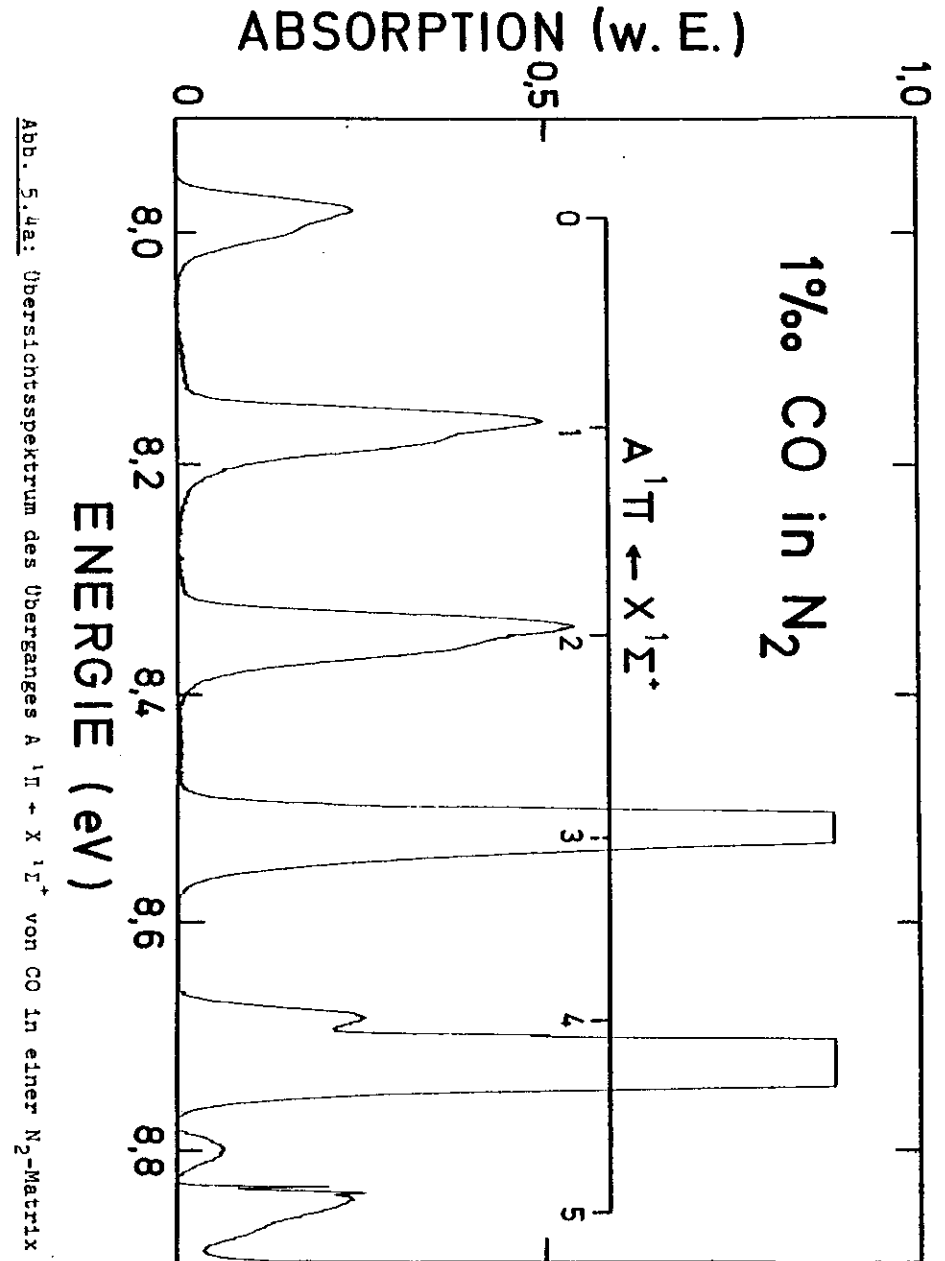
5.3d zeigt im mittleren und oberen Teil jeweils die $v'=2$ Bande des Überganges $A \ ^1\Pi + X \ ^1\Sigma^+$ von 5% CO in Neon. Das Spektrum im mittleren Teil wurde gleich nach der Präparation der Probe gemessen, während die Messung im oberen Bildteil nach einer Temperung von 10 Minuten bei 9° K aufgenommen wurde. Da die Kräfte zwischen den CO-Molekülen in der Neon-Matrix attraktiv sind, diffundieren sie während des temperns aufeinander zu und bilden Cluster, der Kristall entmischt sich also. Man erkennt dies im Spektrum daran, daß die niederenergetische Komponente der Bande stark angewachsen ist, die Struktur also eine Gestalt hat, wie sie typisch ist für höherer Konzentrationen (siehe Abbildung 5.3c). Außerdem scheinen aber durch die Entmischung ein Anteil von gut isolierten Molekülen entstanden zu sein, denn man sieht im Spektrum der getemperten Probe auf der höherenergetischen Komponente eine Struktur, die derjenigen isolierter Moleküle entspricht.

5.4 Kohlenmonoxid in einer Stickstoff-Matrix

Das Spektrum von CO-Molekülen in einer Stickstoff-Matrix ist deswegen interessant, weil die Kristallstruktur von festem N_2 genau der von CO entspricht. Man untersucht also einen Kristall von geometrisch fast gleichen und isoelektronischen Molekülen. Der Unterschied zum reinen CO besteht dann darin, daß die Resonanz-Wechselwirkung wegfällt und das Spektrum gegenüber der Gasphase nur durch Matrix-Effekte wie Rotverschiebung und Aufspaltung infolge des Kristallfeldes modifiziert wird. Man hat also die Möglichkeit, mit einer solchen Messung den Matrix-Anteil abzuschätzen und dies bei der Berechnung des Spektrums von reinem festen CO zu berücksichtigen.

Das Spektrum der vierten positiven Gruppe, also des Überganges $A \ ^1\Pi + X \ ^1\Sigma^+$ von 0,1% CO in N_2 zeigt die Abbildung 5.4a in einer Übersicht. Die Progression ist nur bis $v'=2$ klar zu erkennen, die höheren Vibrationsbanden überlagern sich mit den Anregungen im N_2 . Die einzelnen Banden sind relativ breit ($\Gamma=40$ meV) und bestehen aus zwei Komponenten, von denen die höherenergetische schwächer ist. Wie man aus Tabelle 71 ersieht, sind die Franck-Condon Faktoren ähnlich denen in der Gasphase. Die Energielage und die Aufspaltung S der beiden Komponenten wurde folgendermaßen gewonnen. Mit einem Rechenprogramm wurde jede Bande durch die Summe zweier Gaußkurven approximiert, wobei man die Parameter der Gaußkurven so optimiert, daß die mittlere quadratische Abweichung der Meßkurve und der berechneten Kurve minimal wird (least square fit).

Das Ergebnis einer solchen Anpassung ist in Abbildung 5.4b zu sehen. Die Übereinstimmung der beiden Kurven ist sehr gut und beweist, daß die Annahme von Gaußprofilen für die Komponenten der Bande sinnvoll ist. Aus den Parametern der gefitteten Kurve erhält man die Energielage der Bande als arithmetisches Mittel und die Aufspaltung als Differenz der Energielagen der Einzelkurven. Die Verschiebung relativ zur Gasphase beträgt für alle Banden 51 meV, und die Aufspaltung hat für alle Banden den gleichen Wert von 22 meV (siehe Tabellen 7i und 7j), es handelt



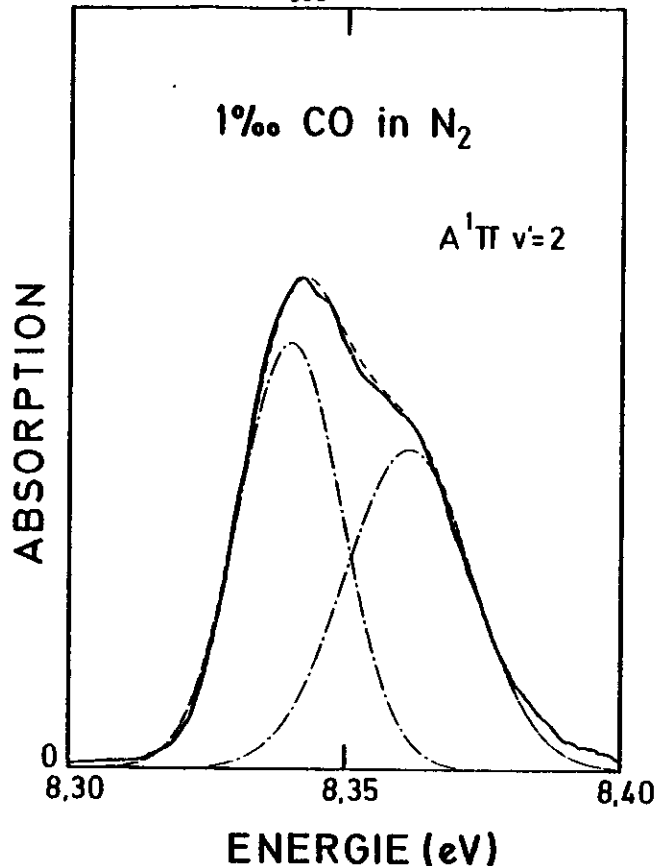


Abb. 5.4b: Vergleich von Messung und Fit bei der $v'=2$ Bande des Überganges $A^1\Pi + X^1\Sigma^+$ von CO in einer N_2 -Matrix. — : Meßkurve, --- : Fit, - · - : einzelne Komponenten.

sich hier also um typische Matrix-Effekte, bei denen die gesamte elektronische Anregung rotverschoben wird und der entartete Π -Zustand im Kristallfeld aufspaltet. Die Konsequenzen daraus für das Spektrum von reinem CO werden in Abschnitt 4.1.2 genauer diskutiert.

6 ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden die Valenzanregungen der Moleküle N_2 und CO in der festen und in der matrix-isolierten Phase untersucht. Da die Wechselwirkungen in Molekülkristallen und in der verwendeten Neon-Matrix sehr klein sind, haben die Spektren noch eine große Ähnlichkeit mit denen der Gasphase. (Die Spektren der Gasphase wurden in früheren Arbeiten am selben Monochromator ausführlich untersucht (GSK 77, FO 79)). Die typischen Unterschiede wie energetische Verschiebung, Aufspaltung und Veränderung der Oszillatorstärke wurden gemessen und mit theoretischen Modellvorstellungen verglichen.

Als Voraussetzung für die Aufnahme der Spektren mußten zunächst die Präparationsbedingungen für die Kristalle optimiert werden, um Proben zu erhalten, die scharfe Strukturen und einen geringen Streuuntergrund zeigen. Es gelang, mehrere Millimeter dicke Schichten herzustellen, deren Spektren scharfe Strukturen bis zu einer Halbwertsbreite von unter 1 meV zeigen.

Die experimentellen Ergebnisse sind im einzelnen:

Erlaubte Übergänge im festen N_2 und CO

Die beiden erlaubten Übergänge $b^1\Pi_u + X^1\Sigma_g^+$ im festen N_2 und $A^1\Pi + X^1\Sigma^+$ im festen CO wurden in Absorption untersucht. Die Progressionen bestehen aus breiten Banden, von denen die intensivsten aufgespalten sind. Da beide Übergänge dieselbe Oszillatorstärke haben, müßte auch die Davidov-Aufspaltung gleich groß sein. Wir finden aber im CO eine doppelt so große Aufspaltung, es muß also im CO noch eine andere Wechselwirkung geben, die diese Aufspaltung vergrößert. Bei der Messung von CO in einer N_2 -Matrix konnten wir eine Kristallfeldaufspaltung des $A^1\Pi$ -Zustandes beobachten. Wir folgern daraus, daß dieser Zustand auch im festen CO zusätzlich zur Davidov-Aufspaltung eine Kristallfeldaufspaltung zeigt, die im festen N_2 fehlt oder sehr klein ist.

Verbotene Übergänge im festen N_2

Die beiden in der Gasphase verbotenen Übergänge $a^1\Pi_g + X^1\Sigma_g^+$ und $w^1A_u + X^1\Sigma_g^+$ sind in fester Phase als lange Progressionen von scharfen Banden zu beobachten. Die einzelnen Komponenten der

Feinstruktur in den Banden des $w^1\Delta_u$ -Zustandes gehören mit einer Halbwertsbreite von unter 1 meV zu den schärfsten Strukturen, die je in reinen Festkörpern in elektronisch angeregten Zuständen gefunden wurden. Die Interpretation dieser Feinstruktur als Davidov-Aufspaltung, wie sie in früheren Veröffentlichungen vorgeschlagen worden ist, können wir aufgrund unserer Analyse widerlegen. Es war uns möglich, den Verlauf der Struktur sowie die starke Temperaturabhängigkeit mit Hilfe des Modelles der starken Exziton-Phonon Kopplung an Punktdefekten widerspruchsfrei zu erklären.

Die Struktur besteht aus einer Null-Phononen-Linie, die den reinen elektronischen Übergang ohne Beteiligung des Gitters darstellt und einem Phononenseitenzweig, der die Phononenzustandsdichte des N_2 -Kristalles widerspiegelt. Man hat hier also die Möglichkeit, die Phononenzustandsdichte mit einer optischen Methode direkt zu vermessen. Aus der Temperaturabhängigkeit konnte die Debye-Temperatur des N_2 -Kristalles bei tiefen Temperaturen zu $\Theta = 78$ K bestimmt werden. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem anderer Messungen überein.

N_2 in einer Neon-Matrix

Durch sorgfältige Präparationsmethoden gelang es, vier Valenzanregungen des Stickstoffes in der Neon-Matrix zu beobachten. Dabei konnte der $\sigma^1\Sigma_u^+$ und der $w^1\Delta_u$ -Zustand zum ersten mal beobachtet werden. Durch die spezielle Symmetrie am Einbauplatz des N_2 -Moleküles im Neon-Gitter wird der Übergang $w^1\Delta_u + X^1\Sigma_g^+$ im Gegensatz zur Gasphase erlaubt. Durch Symmetrieüberlegungen war es uns möglich, die Lage des N_2 -Moleküles zu bestimmen. Es befindet sich auf einem substitutionellen Gitterplatz und ist längs der Raumdiagonale des Neon fcc-Gitters orientiert.

Zum ersten mal konnte bei drei der vier Valenzanregungen eine Feinstruktur der Banden beobachtet werden. Sie besteht aus einer Null-Phononen-Linie, mehreren Librationsanregungen sowie Phononenanregungen des Neon-Kristalles.

CO in einer Neon-Matrix

Der Übergang $A^1\Pi + X^1\Sigma^+$ von CO bildet in der Neon-Matrix eine lange Schwingungsprogression. Die einzelnen Banden zeigen eine detaillierte Feinstruktur von scharfen Linien. Zur Zeit ist noch keine widerspruchsfreie Interpretation dieser Struktur möglich. Es könnte sich um eine Kristallfeldaufspaltung mit gleichzeitiger Phononenanregung handeln. Geht man zu höherer Konzentration der CO-Moleküle über, so setzt die CO-CO Wechselwirkung ein und die Form der Banden geht mit wachsender Konzentration über in die des reinen CO-Molekülkristalles.

CO in einer N_2 -Matrix

Aufgrund der sehr ähnlichen Kristallstruktur von festem N_2 und CO war die Untersuchung von CO in einer N_2 -Matrix von Interesse. Dabei konnten die ersten drei Banden der Anregung $A^1\Pi + X^1\Sigma^+$ zum ersten mal beobachtet werden. Sie zeigen eine Kristallfeldaufspaltung in zwei Komponenten. Diese Information ist sehr wichtig für die Interpretation des Spektrums von reinem festem CO (siehe oben).

Anhang 1: Tabellen der spektroskopischen Daten

In diesem Abschnitt sind zusammenfassend die spektroskopischen Daten wie Energielage, Oszillatorstärke usw. zusammengestellt. Sie sind geordnet nach Substanzen und innerhalb einer Substanz nach den einzelnen elektronischen Übergängen. So hat man für jeden elektronischen Übergang den Vergleich zwischen Gasphase, Matrix und Molekülkristall. In den Fällen, in denen keine eigenen Messungen vorhanden waren, sind die derzeit besten Werte aus der Literatur angegeben. Im folgenden sollen noch kurz Erläuterungen zu den einzelnen Größen gegeben werden:

Energielage E: Aus den aufgenommenen Spektren konnte der Wellenlängenwert eines Überganges mit einer absoluten Genauigkeit von 0,2 Å abgelesen werden. Dieser Wert wurde umgerechnet in eV mit dem Faktor:

$$E(\text{eV}) = 12398,52/\lambda(\text{Å})$$

Als Wert wurde bei den Gasmessungen die Lage des Bandenkopfes genommen und bei den Matrix- und Festkörpermessungen, falls nicht anders vermerkt, die Lage des Null-Phononen Überganges.

Oszillatorstärke f: Für die Bestimmung von f in absoluten Einheiten wurde die Fläche unter der Bande durch numerische Integration bestimmt und dann f mit der Formel:

$$f = mc^2/we^2 \times 1/\lambda^2 \times \int \sigma(\lambda) d\lambda$$

ausgerechnet.

Bandenfläche $\int \sigma dv$: Bei einigen Messungen, vor allem den Matrixmessungen ist nur die relative Absorption gemessen worden. Hierbei wurde die jeweilige Fläche der Bande in relativen Einheiten angegeben, um den Verlauf innerhalb einer Progression zu verfolgen. Die Werte sind so normiert, daß die höchste Bande in der Progression die Fläche 1 hat.

Halbwertsbreite Γ : Bei einigen Progressionen ist die Halbwertsbreite der Banden als Energiebreite auf halber Höhe der Bande in meV angegeben.

Aufspaltung S: Bei den starken Übergängen in reinen Molekülkristallen bestehen die einzelnen Banden häufig aus mehreren Komponenten, deren Abstand in meV mit angegeben ist.

Vibrationskonstanten: Die energetische Lage der Banden innerhalb einer Schwingungsprogression läßt sich durch folgende Formel beschreiben (HI 50):

$$E(v') = T_e + \omega_e(v'+1/2) - \omega_e x_e(v'+1/2)^2$$

Die drei Konstanten T_e , ω_e und $\omega_e x_e$ lassen sich durch einen least square fit aus den spektroskopischen Daten gewinnen. Mit ihrer Hilfe kann das Morse-Potential des betreffenden elektronischen Zustandes berechnet werden.

Inhaltsübersicht:

N ₂ :	Tabelle 7a:	a ¹ Π _g
	7b:	w ¹ Δ _u
	7c:	b ¹ Π _u
	7d:	b' ¹ Σ _u ⁺
	7e:	C ¹ Π _u
	7f:	Satelliten von a ¹ Π _g
	7g:	Satelliten von w ¹ Δ _u
	7h:	Vibrationskonstanten
CO:	Tabelle 7i:	A ¹ Π
	7j:	Vibrationskonstanten

Tab. 7b: Der Übergang $w^1\Delta_u + X^1\Sigma_g^+$ im Stickstoff

v'	Gasphase		Ne - Matrix	feste Phase		$^{15}\text{N}_2$ - fest	
	E (eV) (1)	f($\times 10^{-8}$) (2)		E (eV)	f($\times 10^{-7}$) (3)	E (eV)	f σ dv
0	-	-					
1	9,085	-			8,835	3	8,837
2	9,272	-			9,026	14	9,022
3	9,457	0,83	9,259	0,20	9,214	37	9,203
4	9,639	1,40	9,441	0,39	9,398	68	9,384
5	9,818	0,95	9,623	0,64	9,580	94	9,559
6	9,994	-	9,805	0,84	9,760	103	9,733
7	10,168	-	9,982	0,89	9,936	114	9,904
8	10,338	-	10,152	0,89	10,111	132	10,073
9	10,504	-	10,324	1,00	10,283	127	10,240
10	10,669	-	10,492	-	10,450	117	10,402
11	10,831	-	10,660	-	10,615	103	10,563
12			10,819	0,73	10,778	91	10,722
13			10,979	0,64	10,939	81	10,878
14			11,135	0,53	11,097	62	11,032
15			11,292	-	11,252	48	11,182
16			11,444	0,42	11,404	36	11,331
17			11,592	0,27	11,555	33	11,478
18					11,703	31	11,620
19					11,847	25	
20					11,986	15	
21					12,128	--	
					12,266	--	

(1) Daten aus (TOJ 64)

(2) Daten aus (CCB 67)

(3) Gesamt-Oszillatorstärke $f = 13,3 \times 10^{-5}$

Tab. 7a: Der Übergang $a^1\Pi_g + X^1\Sigma_g^+$ im Stickstoff

v'	Gasphase		feste Phase			Ne - Matrix		$^{15}\text{N}_2$ - fest		
	E (eV)	f($\times 10^{-7}$) ⁽¹⁾	E (eV)	f($\times 10^{-7}$) ⁽²⁾	Γ (meV)	E (eV)	f σ dv	E (eV) ⁽⁴⁾	f σ dv	Γ (meV)
0	8,549	1,43	8,498	27,2	27	8,537	0,23	(5)	(5)	(5)
1	8,756	2,21	8,701	81,4	36	8,744	0,69	8,719	0,55	33
2	8,959	2,78	8,903	118,4	43	8,947	0,93	8,922	0,89	41
3	9,159	2,92	9,106	137,5	44	9,147	1,00	9,117	0,96	43
4	9,356	2,54	9,305	133,8	42	9,344	0,97	9,310	1,00	42
5	9,547	2,41	9,502	104,2	38	9,536	0,71	9,497	0,84	38
6	9,738	2,10	9,694	80,8	32	9,725	0,61	9,678	0,64	34
7	9,922	1,53	9,882	44,5	27	9,913	0,43	9,855	0,43	29
8	10,103	1,26	10,069	36,1	--	10,097	0,29	10,034	0,37	--
9	10,288	1,01	10,248	22,6	--	10,274	0,19	10,205	0,21	--
10	10,462	0,86				10,451	0,11	10,373	0,14	--
11	10,635	0,68				10,625	0,08	10,542	--	--
12	10,803	0,63				10,792	--			

(1) Gesamt $f = 22,4 \times 10^{-7}$

(2) Gesamt $f = 787 \times 10^{-7}$

(3) Bei den Banden, die keine ausgeprägte Null-Phononen Linie besitzen, wurde die Energielage aus der Lage des Maximums und der Halbwertsbreite abgeschätzt.

(4) Angegeben ist die Energielage des Maximums

(5) Die Banden sind überdeckt von Strukturen der CO-Verunreinigung

Tab. 7c: Der Übergang $b \ ^1\Pi_u + X \ ^1\Sigma_g^+$ im Stickstoff

v'	Gasphase		Ne - Matrix		feste Phase		
	E (eV) ⁽¹⁾	f _{0dv}	E (eV)	f _{0dv}	E (eV)	f _{0dv} ⁽²⁾	Γ (meV) ⁽²⁾
0	12,500	0,06	12,494	0,09	12,418	0,67	40
1	12,579	0,33	12,573	0,21	12,499	0,87	43
2	12,668	0,55	12,664	0,41	12,581	0,84	45
3	12,761	0,75	12,757	0,67	12,677	1,00	55
4	12,856	1,00	12,850	0,90	12,774	0,97	55
5	12,953	0,92	12,946	1,00	12,879	0,97	54
6	13,052	0,72	13,042	0,96	12,977	0,78	52
7	13150	0,64	13,137	0,93	13,079	0,63	50
8	13,248	0,66	13,233	0,83	13,179	0,49	48
9	13,343	0,55	13,328	0,70	13,272	0,37	47
10	13,436	0,36	13,422	0,52	13,371	0,23	45
11	13,528	0,25	13,512	0,35	13,465	0,15	43
12			13,602	--	13,558	0,13	46
13					13,649	0,10	--
14					13,732	--	--
15					13,819	--	--
16					13,893	--	--
17					13,962	--	--

(1) Entstörte Werte von Leoni (LEO 72)

(2) Die Werte für Γ und f_{0dv} sind ungenau, weil die einzelnen Schwingungsbanden überlappen und außerdem Kontinua den Peaks unterlagert sind.

Tab. 7d: Der Übergang $b \ ^1\Sigma_u + X \ ^1\Sigma_g^+$ im Stickstoff

v'	Gasphase(1)		Ne - Matrix	
	E (eV)	f _{0dv}	E (eV)	f _{0dv}
5	13,314	0,10	13,287	--
6	13,390	0,25	13,377	0,11
7	13,490	0,53	13,465	0,45
8	13,577	1,00	13,550	1,00
9	13,663	1,71	13,632	--
10	13,748	2,67	13,710	--

(1) Entstörte Gaswerte von Leoni (LEO 72)

Tab. 7e: Der Übergang $C \ ^3\Pi_u + X \ ^1\Sigma_g^+$ im Stickstoff

v'	Gasphase(1)	Ne - Matrix	feste Phase	
	E (eV)	E (eV)	E (eV)	Γ (meV)
0	11,032	11,027	10,978	30
1	11,279	11,273	11,225	--

(1) Gasdaten von Tilford et al (TWV 65)

Tab. 7f: Schwingungssatelliten von $a^1\Pi_g$ im festen N_2

v'	$^{14}N_2$			$^{15}N_2$
	E_0 (eV) (1)	E_{max} (eV) (2)	$f(\times 10^{-7})$	E_{max} (eV) (2)
0	8,786	8,801	3,2	8,795
1	8,990	--	-	8,994
2	9,192	--	-	--
3	--	--	-	--
4	--	--	-	--
5	--	9,809	-	--
6	9,977	9,996	8,9	9,956
7	10,160	10,179	6,0	10,128
8	--	10,367	5,0	10,308
9	10,521	10,544	-	10,482
10	--	10,713	-	--

(1) E_0 ist die Energielage der Null-Phononen Linie

(2) E_{max} bezeichnet die Energielage des Bandenmaximums

Tab. 7g: Schwingungssatelliten von $w^1\Delta_u$ im festen N_2

v'	$^{14}N_2$		$^{15}N_2$
	E (eV)	$f(\times 10^{-7})$	E (eV)
4	9,870	-	
5	10,051	-	
6	10,228	-	10,183
7	10,401	-	10,351
8	10,574	3,9	10,518
9	10,741	2,8	
10	10,906	3,0	
11	11,070	-	

Tab. 7h: Vibrationskonstanten für die untersuchten angeregten Zustände im Stickstoff

	Gasphase	Ne - Matrix	feste Phase	
$a^1\Pi_g$	T_e (eV)	8,445	8,432	8,389
	ω_e (meV)	210	210	211
	$\omega_e x_e$ (meV)	1,68	1,70	1,55
$w^1\Delta_u$	T_e (eV)	8,798	8,785	8,740
	ω_e (meV)	194 (1)	193	192
	$\omega_e x_e$ (meV)	1,46	1,37	1,33
$b^1\Pi_u$ (2)	T_0 (eV)	12,500	12,494	12,418
	ω_e (meV)	93 (3)	92	91
	$\omega_e x_e$ (meV)	--	--	--
$b^1\Sigma_u^+$	$T_{05}^{(4)}$ (eV)	13,314	13,287	--
	ω_e (meV)	87 (3)	85	--
	$\omega_e x_e$ (meV)	--	--	--
$c^3\Pi_u$	T_e (eV)	10,909	10,904	10,855
	ω_e (meV)	247 (5)	246	247
	$\omega_e x_e$ (meV)	--	--	--

(1) Daten aus (TOJ 64)

(2) Die Schwingungsniveaus lassen sich nicht durch ein Morsepotential beschreiben. Deshalb ist hier als T_0 die Energie des Überganges $v''=0 \rightarrow v'=0$ angegeben und ein gemitteltes ω_e

(3) Entstörte Daten aus (LEO 72)

(4) In der Neon Matrix ist die Progression erst ab $v'=5$ sichtbar. Deswegen wurde die Energielage des Überganges $v''=0 \rightarrow v'=5$ angegeben und ein gemitteltes ω_e

(5) Daten aus (TVW 65)

Tab. 71: Vibrationskonstanten für die unterschieden angeregten Zustände im Kohlenmonoxid

Zustand	Gasphase	Ne - Matrix	feste Phase	N ₂ - Matrix
A ¹ Π	T _e (eV) ω _e (meV) ω _e x _e (meV)	7,920 187 2,05	(2)	7,884 189 2,44

(1) Daten aus (SML 66)

(2) Die Progression ist durch Resonanz-Kopplung so stark modifiziert, daß eine Bestimmung der Konstanten unsinnig wäre

Tab. 71: Der Übergang A ¹Π + X ¹Σ⁺ im Kohlenmonoxid

v'	Gasphase		Ne - Matrix		N ₂ - Matrix				feste Phase				
	(1) E (eV)	(2) f _{adv}	(3) E (eV)	f _{adv}	E (eV)	f _{adv}	S (meV)	Γ (meV)	(4) E (eV)	f _{adv}	(4) S (meV)	Γ (meV)	(5) ΔE (meV)
0	8,028	0,45	8,013	0,42	7,978	0,44	22	38	7,950	0,74	62	121	-78
1	8,212	0,87	8,196	0,84	8,161	0,92	22	39	8,133	1,00	76	143	-79
2	8,391	1,00	8,377	1,00	8,340	1,00	22	39	8,321	0,97	70	131	-70
3	8,566	0,83	8,552	0,89	-	--	--	--	8,520	0,82	63	107	-46
4	8,737	0,56	8,723	0,67	8,684	--	--	--	8,699	0,64	45	89	-38
5	8,903	0,34	8,889	0,40	8,847	--	--	--	8,867	0,38	35	67	-36
6	9,066	0,20	9,052	0,22					9,024	0,34	24	61	-42
7	9,224	0,10	9,209	0,16					9,179	0,24	9	53	-45
8	9,377	0,05	9,364	0,11					9,337	0,07	2	48	-40
9	9,527	0,03	9,513	0,03									
10	9,672	--	9,664	--									

(1) Energielagen nach Skerbele et al (SML 66)

(2) Intensitäten nach Simmons et al (SBT 69)

(3) Als Energielage wurde die Peakspitze der mittleren scharfen Linie der Feinstruktur genommen. (näheres siehe Abschnitt 5.2).

(4) Die Werte wurden gewonnen, indem jede Bande als Summe zweier Gaußkurven approximiert wurde. S ist dann der energetische Abstand der beiden Maxima und E ist der Mittelwert.

(5) Der ΔE-Wert bezieht sich auf den Shift von der Gasphase zur festen Phase

Anhang 2: Einfluß der endlichen Auflösung des Monochromators auf die Kurvenform der Meßspektren

Die Strahlung, die durch den Austrittsspalt eines Monochromators in die Experimentierkammer eintritt, besteht nicht nur aus einer einzigen Wellenlänge, sondern setzt sich aus einem Band verschiedener Wellenlängen zusammen. Unter der Annahme einer idealen eins zu eins Abbildung des beleuchteten Eintrittsspalt auf den Austrittsspalt und gleicher Größe für beide Spalte würde man eine dreieckförmige Intensitätsverteilung der verschiedenen Wellenlängen erwarten. Unter realistischen Bedingungen ist aber wohl eine gaußförmige Intensitätsverteilung wahrscheinlicher, wie sie auch für die nullte Ordnung beobachtet wird:

$$S(\lambda) = 2/A \sqrt{k/\pi} \exp(-k(\lambda-\lambda')^2/A^2) \quad | \quad A = \text{Auflösung}$$

Will man bei optischen Messungen die Intensität hinter der Probenkammer berechnen, so muß die in den Monochromator fallende Intensität $T(\lambda)$ gefaltet werden mit der Auflösungsfunktion $S(\lambda)$ und der eventuell vorhandenen Absorptionsfunktion $A(\lambda)$ der Probe:

$$I(\lambda) = C \int d\lambda' \cdot T(\lambda) \cdot A(\lambda) \cdot S(\lambda-\lambda')$$

Beschränkt man die Untersuchung auf kleine Wellenlängenintervalle, so kann die Formel auch in Energiewerten geschrieben werden:

$$I(E) = C \int dE' \cdot T(E) \cdot A(E) \cdot S(E-E')$$

Im folgenden soll die Rechnung durchgeführt werden einmal für Emissions- und für Absorptionsexperimente, wobei als Kurvenform eine Gaußkurve mit der Halbwertsbreite Γ angenommen wird:

$$f(E) = \exp(-k(E-E_0)^2/\Gamma^2)$$

a) Emission

Im Falle einer Emissionsmessung besteht die Quellenfunktion $T(E)$ gerade aus der zu untersuchenden Gaußkurve und die Absorptionsfunktion $A(E)$ ist gleich 1:

$$I(E) = \int dE' \cdot \exp(-k(E'-E_0)^2/\Gamma^2) \cdot 2/A \cdot \sqrt{k/\pi} \cdot \exp(-k(E'-E)^2/A^2)$$

Zur Ausrechnung dieses Integrales werden die Exponentialfunktionen zusammengefaßt und durch quadratische Ergänzung umgeformt. Es läßt sich dann ein großer Teil der Formel vor das Integral ziehen. Durch Substitution läßt sich das Integral lösen und es ergibt sich

$$I(E) = \frac{\Gamma}{\sqrt{A^2+\Gamma^2}} \cdot \exp(-k(E-E_0)^2/(A^2+\Gamma^2))$$

Man erhält also wieder eine Gaußkurve, die aber flacher und breiter ist als die Originalkurve. Die neue Halbwertsbreite beträgt $\sqrt{A^2+\Gamma^2}$, und die Fläche unter der Kurve bleibt unverändert, wie man leicht durch Integration nachprüfen kann.

b) Absorption

Der Absorptionskoeffizient σ_r einer Substanz wird im Gegensatz zur Emission nicht direkt gemessen, sondern man bestimmt die Transmission mit und ohne Substanz und errechnet daraus die Absorption nach dem Lambert-Beerschen Gesetz:

$$I = I_0 \cdot \exp(-n \cdot l \cdot \sigma_r)$$

$$\sigma_m = \frac{1}{n \cdot l} \cdot \ln(I_0/I)$$

Bei verschwindend kleiner Auflösung ist der gemessene Absorptionskoeffizient σ_m gleich dem realen σ_r . Bei endlicher Auflösung müssen aber I und I_0 als Faltungsintegrale geschrieben werden und σ_m ist dann ungleich σ_r (HUDS 71).

$$I_0 = \int T(E') \cdot S(E'-E) \cdot dE'$$

$$I = \int T(E') \cdot \exp(-n \cdot l \cdot \sigma_r(E')) \cdot S(E'-E) \cdot dE'$$

O.B.d.A kann angenommen werden, daß $T(E)$ konstant über das Meßintervall ist. Dann ergibt sich:

$$\sigma_m = \frac{1}{n \cdot l} \cdot \ln \left(\frac{\int S(E'-E) dE'}{\int \exp(-n \cdot l \cdot \sigma_r(E')) \cdot S(E'-E) \cdot dE'} \right)$$

Nehmen wir wieder die obige Auflösungsfunktion und für σ_r eine Gaußkurve mit der Halbwertsbreite Γ , so erhalten wir:

$$\int S(E'-E) dE' = 1$$

$$\sigma_m(E) = -\frac{1}{n \cdot I} \cdot \ln \left[\frac{2}{A} \cdot \sqrt{k/\pi} \int dE' \cdot \exp(-n \cdot I \cdot \exp(-kE'^2/\Gamma^2)) \cdot \exp(-k(E'-E)^2/A^2) \right]$$

Dies Integral ist analytisch nicht mehr lösbar. Es wurde deshalb ein Programm geschrieben, daß diese Formel für verschiedene E' -Werte numerisch integriert. Dabei können die Parameter $n \cdot I$, Γ und A variiert werden. Der so gewonnene Verlauf von $\sigma_m(E)$ ist immer noch dem einer Gaußkurve mit größerer Halbwertsbreite ähnlich. Allerdings ändert sich, im Gegensatz zur Emissionsmessung, auch die Peakfläche unter Umständen drastisch.

Bevor nun die Ergebnisse in Abhängigkeit der einzelnen Parameter genauer untersucht werden, sollen noch kurz einige qualitative Überlegungen angestellt werden. Setzt man in die letzte Gleichung keinen speziellen Verlauf für σ_r ein, so erhält man:

$$\sigma_m(E) = -\frac{1}{n \cdot I} \ln \left[\int dE' \cdot \exp(-n \cdot I \cdot \sigma_r(E')) \cdot S(E'-E) \right]$$

Nehmen wir an, die Auflösung wäre beliebig gut, S also eine δ -Funktion, so folgt:

$$\sigma_m(E) = -\frac{1}{n \cdot I} \ln \left[\exp(-n \cdot I \cdot \sigma_r(E)) \right]$$

$$\Rightarrow \sigma_m = \sigma_r$$

Das heißt, für eine Auflösung, die sehr viel besser ist als die Halbwertsbreite der Kurve, mißt man den realen Absorptionskoeffizienten. In Abbildung 1 ist die Veränderung des Peaks mit der Auflösung zu sehen. Für ein Verhältnis von Halbwertsbreite zu Auflösung von 10 ist der gemessene Peak praktisch identisch mit dem realen. Doch mit schlechterer Auflösung nimmt die Halbwertsbreite schnell zu und die Peakhöhe sowie die Peakfläche ab.

Ein Näherungsverfahren zur Integration der obigen Formel kann angewendet werden, wenn $n \cdot I$ sehr klein ist. Die Exponentialfunktion und die Logarithmusfunktion lassen sich dann in eine Reihe entwickeln, die nach dem ersten Glied abgebrochen werden kann:

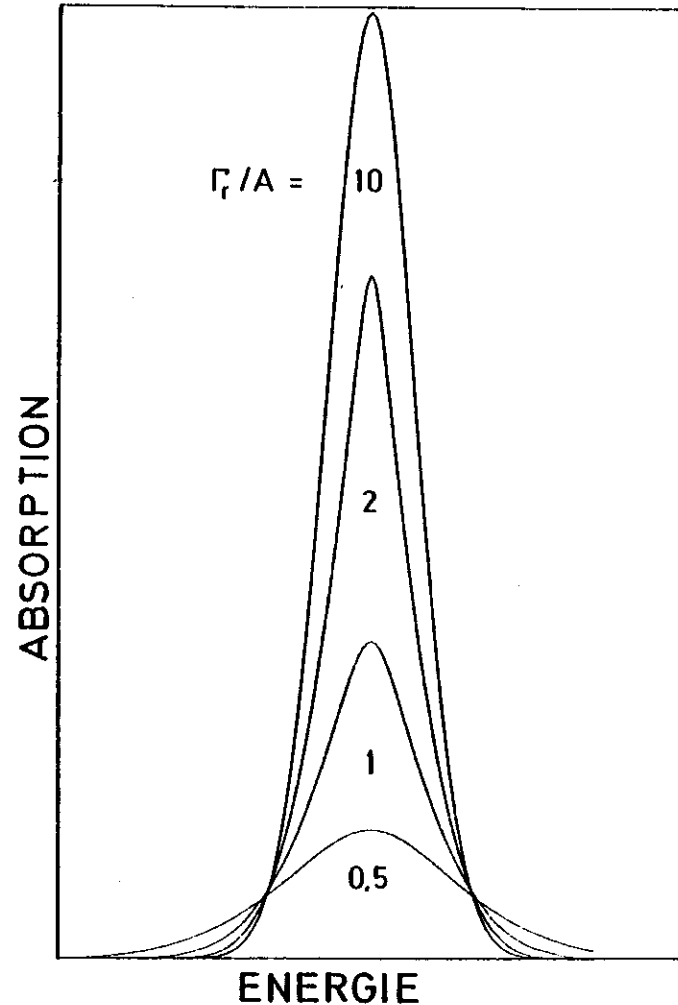


Abb. 1: Abhängigkeit der gemessenen Peakform von der Auflösung A bei verschiedenem Verhältnis von realer Halbwertsbreite zur Auflösung

$$\exp(-x) = 1-x$$

$$\ln(1-x) = -x$$

also

$$\sigma_m = -\frac{1}{n \cdot l} \cdot \ln\left(1 + n \cdot l \cdot \int \sigma_r \cdot S(E'-E) \cdot dE\right)$$

$$\sigma_m = -\frac{1}{n \cdot l} \cdot \ln(1 - n \cdot l \cdot \sigma_r^*)$$

$$\sigma_m = \sigma_r^*$$

Das σ_r^* hat den Verlauf einer Gaußkurve mit vergrößerter Halbwertsbreite, aber gleicher Fläche analog zur Emission. Das heißt, bei kleiner Teilchenflächendichte $n \cdot l$ stimmen zumindest die Peakflächen überein und die reale Halbwertsbreite läßt sich aus der gemessenen berechnen mit der Formel, die aus der Emissionsrechnung bekannt ist:

$$\Gamma_r = \sqrt{\Gamma_m^2 - A^2}$$

Wird die Teilchendichte jedoch größer, so gilt die Approximation nicht mehr und die Peakform verändert sich, wie in Abbildung 2 gezeigt. In dieser Abbildung sind die Meßkurven aufgetragen für verschiedene Werte von $n \cdot l \cdot \sigma_{max}$. Bei anwachsendem $n \cdot l \cdot \sigma_{max}$ nimmt die Peakfläche drastisch ab, während die Halbwertsbreite konstant bleibt. Allerdings sind die hohen Werte unrealistisch, da bei einer üblichen Absorptionsmessung, bei der die transmittierte Intensität etwa 1/3 der einfallenden sein sollte, ein Faktor $n \cdot l \cdot \sigma_{max}$ von ca. 1 eingestellt wird.

Um aus einer Messung, die die Halbwertsbreite Γ_m und die Peakfläche F_m liefert, bei bekannter Auflösung A und bekanntem $n \cdot l$ auf die realen Werte Γ_r und F_r schließen zu können, wurden die Verhältnisse Γ_r/Γ_m und F_r/F_m numerisch für verschiedene Γ_r -Werte ermittelt. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 3a und 3b dargestellt.

In Abbildung 3a ist das Verhältnis der Halbwertsbreiten aufgetragen gegen das Verhältnis von realer Peakbreite zur Auflösung (Kurve ②). Für $n \cdot l$ wurde ein Wert von 0,85 gewählt. Die Kurve ① beschreibt das Verhältnis für verschwindend kleines $n \cdot l$ durch

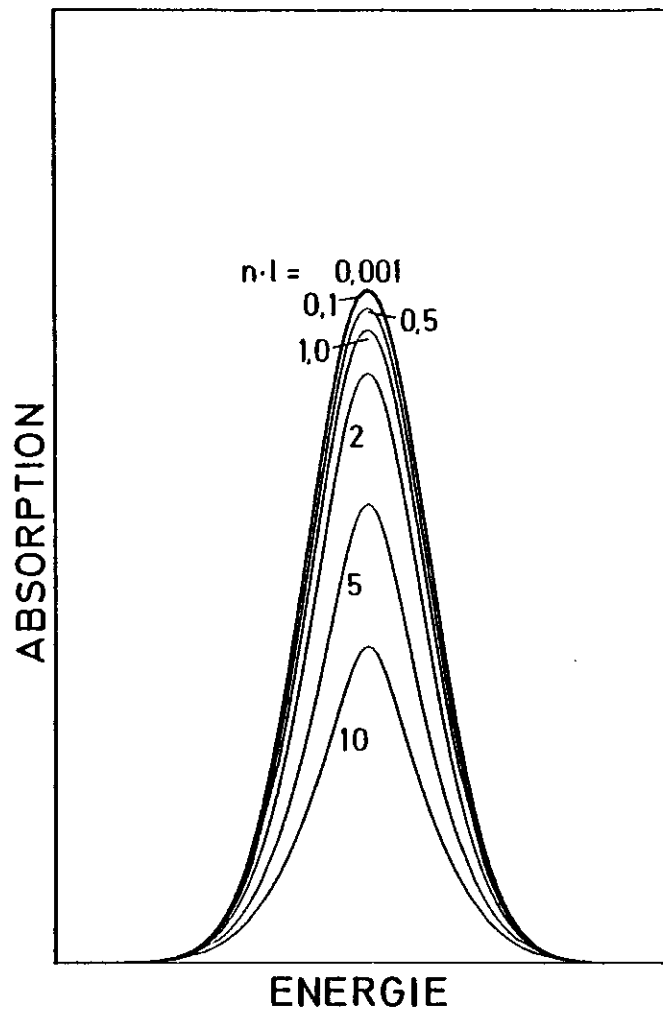


Abb. 2: Abhängigkeit der gemessenen Peakform von der Teilchenflächendichte $n \cdot l$ bei einem Verhältnis Halbwertsbreite zu Auflösung von 1

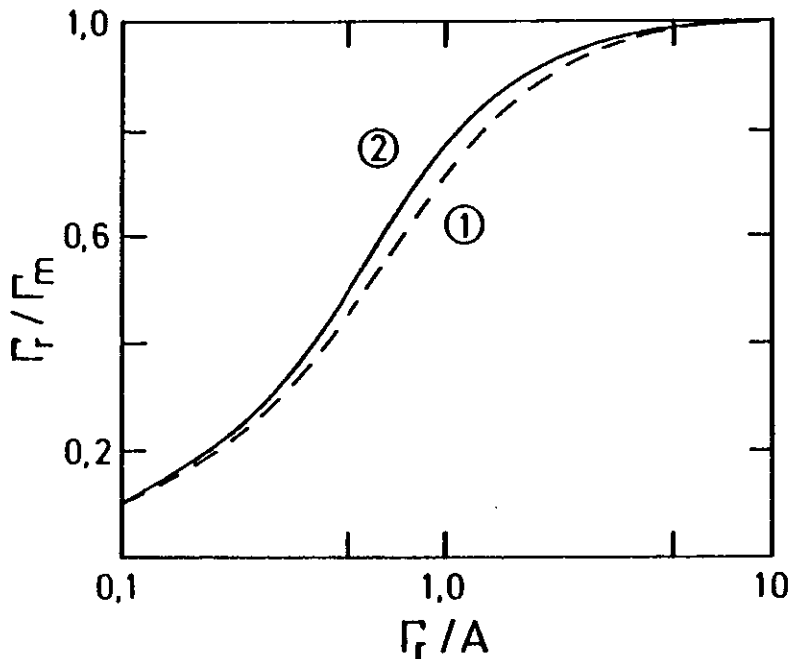


Abb. 3a: Verhältnis von realer Halbwertsbreite Γ_r zu gemessener Halbwertsbreite Γ_m in Abhängigkeit vom Verhältnis Γ_r zur Auflösung A

Kurve ①: bestimmt durch die Formel:

$$\Gamma_r/\Gamma_m = \Gamma_r/\sqrt{\Gamma_r^2 + A^2}$$

Kurve ②: bestimmt durch numerische Integration

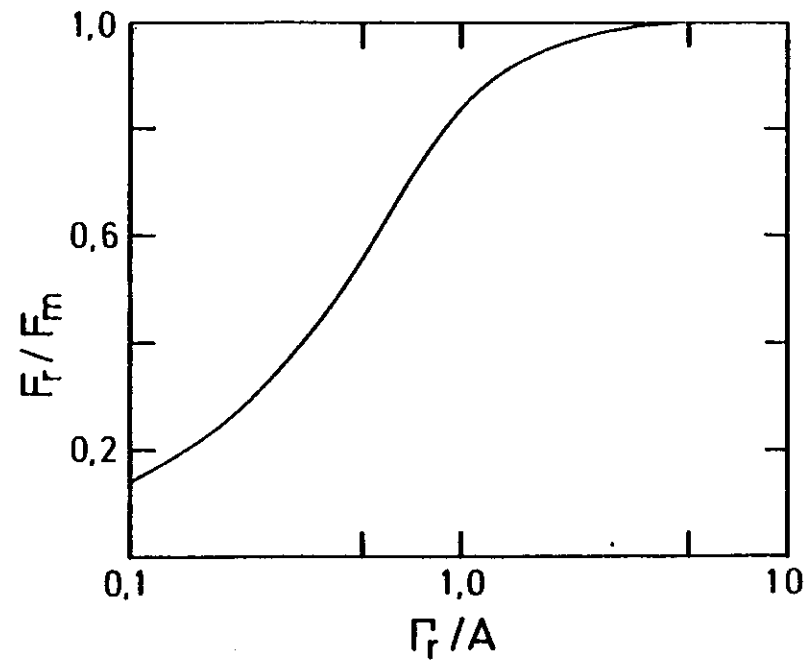


Abb. 3b: Verhältnis von realer Peakfläche F_r zu gemessener Peakfläche F_m in Abhängigkeit vom Verhältnis der realen Halbwertsbreite Γ_r zur Auflösung A bei einer Teilchenflächendichte von 0,85

die Formel:

$$\Gamma_r / \Gamma_m = \Gamma_r / \sqrt{\Gamma_r^2 + A^2}$$

die auch für Emission gilt. Man sieht aus der Abbildung, daß die Abweichung der numerisch berechneten Kurve (2) von der durch obige Formel berechneten Kurve (1) relativ klein ist, so daß man in fast allen Fällen die reale Halbwertsbreite mit Hilfe der obigen Formel aus der gemessenen bestimmen kann.

Mit Hilfe der errechneten realen Halbwertsbreite Γ_r kann dann aus Abbildung 3b das Verhältnis der Peakflächen abgelesen werden, und man erhält daraus die reale Peakfläche.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

AFL 77 L. Asbrink, C. Fridh, E. Lindholm, Chem. Phys. 27, 159 (1977)

AL 66 A. Anderson, G. E. Lerol, J. Chem. Phys. 45, 4359 (1966)

ASD 70 A. Anderson, T. S. Sun, M. C. A. Donkerslot, Can. J. Phys. 48, 2265 (1970)

B 69 E. C. Bruner Jr. J. Opt. Soc. America 59, 204 (1969)

B 76 E. Boursey, J. Mol. Spec. 61, 11 (1976)

BC 77 E. Boursey, V. Chandrasekharan, Proceedings of the Vth intern. Konferenz on VUV-Rad. Phys. Montpellier 1977

BCHS 70 D. N. Batchelder, M. F. Collins, B. C. G. Haywood, G. R. Sidey, J. Phys. C 3, 255 (1970)

BD 70 R. A. H. Buxton, W. W. Duley, Phys. Rev. Lettr. 25, 801 (1970)

BEND 74 J. Bendtsen, J. Raman Spectr. 2, 133 (1974)

BF 65 M. T. Bowers, W. H. Flyggare, J. Chem. Phys. 44, 1389 (1965)

BH 28 R. T. Birge, J. J. Hopfield, Astrophys. J. 68, 257 (1928)

BKMP 68 M. I. Bagatoskii, V. A. Kucheryavy, V. G. Manzhelli, V. A. Popov, Phys. Stat. Sol. 26, 453 (1968)

BOHU 54 M. Born, K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices Oxford Press 1954

BR 71 E. Boursey, J. Y. Roncin, Phys. Rev. Lettr. 26, 308 (1971)

BR 75 E. Boursey, J. Y. Roncin, J. Mol. Spec. 55, 31 (1975)

BRS 69 M. Brith, A. Ron, O. Schnepf, J. Chem. Phys. 51, 1318 (1969)

BS 65 M. Brith, O. Schnepf, Mol. Phys. 9, 473 (1965)

BT 71 J. Behari, B. B. Tripathi, J. Phys. Soc. Japan 31, 1639 (1971)

CACO 69 F. K. Carroll, C. P. Collins, Can. J. Phys. 47, 563 (1969)

- CB 77 E. Coletti, A. M. Bonnot, Chem. Phys. Lettr. 45, 580 (1977)
- CB 78 V. Chandrasekharan, E. Boursey, Ber. Bunsenges. Phys. Chemie 82, 49 (1978)
- CCB 67 B. K. Ching, G. R. Cook, R. A. Becker, J. Quant. Spec. Rad. Tranf. 7, 323 (1967)
- CK 55 M. H. Cohen, F. Keffer, Phys. Rev. 99, 1128 (1955)
- CL 69 J. E. Cahill, G. E. Lerol, J. Chem. Phys. 51, 1324 (1969)
- CT 71 K. Cho, Y. Toyozawa, J. Phys. Soc. Japan 30, 1555 (1971)
- CW 77 V. Chandrasekharan, S. H. Walmsley, Mol. Phys. 33, 573 (1977)
- DA 72 H. Dubost, L. Abouaf-Marguin, Chem. Phys. Lettr. 17, 269 (1972)
- DAV 71 A. S. Davidov, Theory of Molecular Exzitons, Plenum Press, New York 1971
- DE 42 D. L. Dexter, J. Chem. Phys. 21, 836 (1942)
- DEV 36 A. F. Devonshire, Proc. Roy. Soc. London A 153, 601 (1936)
- DH 77 J. C. Decius, R. M. Hexter, Molecular Vibrations in Crystals, Mc. Graw-Hill Inc. 1977
- DHSS 79 B. Drerup, J. Hormes, M. Sauer, R. Scullman, wird veröffentlicht
- DUB 76 H. Dubost, Chem. Phys. 12, 139 (1976)
- DUN 72 P. V. Dunmore, J. Chem. Phys. 57, 3348 (1972)
- EV 74 C. A. English, J. A. Venables, Proc. Roy. Soc. London A 340, 57 (1974)
- F 31 Y. I. Frenkel, Phys. Rev. 37, 1276 (1931)
- FG 64 R. L. Fulton, M. Gouterman, J. Chem. Phys. 41, 2280 (1964)
- PH 64 D. Fox, R. M. Hexter, J. Chem Phys. 41, 1125 (1964)
- FIT 68 D. B. Fitchen in: Physics of Colour Centers, ed. by W. B. Fowler, Academic Press, New York 1968
- FLYG 63 W. H. Flyggare, J. Chem. Phys. 39, 2263 (1963)
- FO 79 J. Fock, Diplomarbeit, Hamburg 1979
- FÜ 48 T. Förster, Ann. d. Phys. 2, 55 (1948)

- FÜ 49 T. Förster, Z. Naturforschung 4a, 321 (1949)
- FÜ 65 T. Förster, in: Modern Quantum Chemistry, ed. by O. Sinanoglu, Academic Press, New York 1965
- FR 70 S. Fischer, S. A. Rice, J. Chem. Phys. 52, 2089 (1970)
- G 72 R. K. Gupta, Bull. Acad. Roy. Belgium 57, 827 (1972)
- GH 71 D. A. Goodings, M. Henkelman, Can. J. Phys. 49, 2898 (1971)
- Gor 72 P. Giesecke, W. von der Osten, U. Röder, Phys. Stat. Sol. 51, 723 (1972)
- GSK 77 P. Gürtler, V. Saile, E. E. Koch, Chem. Phys. Letter 48, 245 (1977)
- GS 69 J. Geiger, B. Schröder, J. Chem. Phys. 50, 7 (1969)
- HI 50 G. Herzberg: Molecular Spectra and Molecular Structure Vol. I, Spectra of Diatomic Molecules, Van Nostrand Reinhold Co., New York 1950
- IIII 66 G. Herzberg: Molecular Spectra and Molecular Structure VIII, Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules, Van Nostrand Reinhold Co., New York 1966
- H 67 R. M. Hexter, J. Chem. Phys. 46, 2300 (1967)
- H 68 J. E. Hesser, J. Chem. Phys. 48, 2518 (1968)
- HA 73 B. Hallam: Vibrational Spectroscopy of Trapped Species, John Wiley a. Sons, New York 1973
- HGO 75 R. Heumüller, W. Gebhardt, W. von der Osten, Phys. Stat. Sol. 70, 107 (1975)
- III 55 G. Herzberg, T. J. Hugo, Can. J. Phys. 33, 757 (1955)
- IIITS 70 G. Herzberg, T. J. Hugo, S. G. Tilford, J. D. Simmons, Can. J. Phys. 48, 3004 (1970)
- HKNS 71 R. Hänsel, E. E. Koch, N. Kosuch, U. Nielsen, M. Skibowsky, Chem. Phys. Lettr. 9, 548 (1971)
- HP 74 R. M. Hochstrasser, P. N. Prasad, in: Excited States, ed. by E. C. Sim, Academic Press, New York 1974
- HUDS 71 R. D. Hudson, Rev. Geophys. and Space Phys. 9, (1971)
- HUZU 74 E. Huler, A. Zunger, Phys. Rev. B, 12, 5878 (1975)
- J 78 B. Jordan, Diplomarbeit, Hamburg 1978
- JACO 72 N. Jacobi, J. Chem. Phys. 57, 2505 (1972)

JASC 72 N. Jacobi, O. Schnepf, J. Chem. Phys. 57, 2516 (1972)

JOWO 65 G. O. Jones, J. M. Woodfine, Proc. Phys. Soc. 86, 101, (1965)

JPK 75 G. J. Jiang, W. B. Person, K. G. Brown, J. Chem. Phys. 62, 1201 (1975)

JS 72 N. Jakobi, O. Schnepf, J. Chem. Phys. 57, 2516 (1972)

JS 73 N. Jakobi, O. Schnepf, J. Chem. Phys. 58, 3647 (1973)

JSSL 64 T. H. Jordan, A. W. Smith, W. E. Streib, W. N. Libscomb, J. Chem. Phys. 41, 756 (1964)

K 63 R.S. Knox: The Theorie of Excitons, Academic Press, New York 1963

KD 75 J. K. Kjems, G. Dolling, Phys. Rev. B 11, 1639 (1975)

KITT 68 C. Kittel: Einführung in die Festkörperphysik, R. Oldenbourg Verlag, Wien 1968

KO 60 B. C. Kohin, J. Chem. Phys. 33, 882 (1960)

KRIVO 64 M. A. Krivoglaz, Soviet Physics - Solid State 6, 1340 (1964)

KV 76 M. L. Klein, J. A. Venables: Rare Gas Solids, Academic Press, London 1976

KWS 70 T.S. Kuan, A. Warshel, O. Schnepf, J. Chem. Phys. 52, 3012 (1970)

LAX 52 M. Lax, J. Chem. Phys. 20, 1752 (1952)

LDSF 68 J. A. Leake, W. B. Daniels, J. Skalyo, B. C. Frazer, G. Shirane, Phys. Rev. 181, 1251 (1968)

Leo 72 M. W. Leoni, Dissertation Eidgenössische Techn. Hochschule, Zürich 1972

LMD 68 G. M. Lawrence, D. L. Mickey, K. Dressler, J. Chem. Phys. 48, 1989 (1968)

LORW 68 F. Lanzl, W. von der Osten, U. Röder, W. Waldelich: Localized Excitations in Solids, Plenum Press 1968

LOUD 64 R. Loudon, Proc. Phys. Soc. 84, 379 (1964)

LS 71 E. N. Lassettre, A. Skerbele, J. Chem. Phys. 54, 1597 (1971)

MA 71 P. M. Mathai, E. J. Allin, Can. J. Phys. 49, 1973 (1971)

MACO 71 P. D. Mannheim, S. S. Cohen, Phys. Rev. 4, 3748 (1971)

MANN 67 P. D. Mannheim, Phys. Rev. 165, 1011 (1967)

MANN 71 P. D. Mannheim, Phys. Rev. B, 5, 745 (1971)

MARA 66 A. A. Maradudin, Solid State Physics 18, 273 (1966)

ME 71 B. Meyer: Low Temperature Spectroscopy, American Elsevier Publishing Co., New York 1971

ME 74 H. Meier: Organic Semiconductors, Verlag Chemie, Weinheim 1974

MIDE 73 R. E. Miller, J. D. Decius, J. Chem. Phys. 59, 4871 (1973)

MÖDL 69 H. Müdl, Z. angew. Physik 28, 110 (1969)

MS 69 K. Mathiak, P. Stingl: Gruppentheorie, F. Vieweg u. Sohn GmbH, Braunschweig 1969

MSZ 71 M. J. Mumma, E. J. Stone, E. C. Zipf, J. Chem. Phys. 54, 2627 (1971)

N 62 R. W. Nicholls, J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer 2, 433 (1962)

P 71 M. R. Philpott, J. Chem. Phys. 55, 2039 (1971) und Referenzen

P 72 M. R. Philpott, J. Chem. Phys. 56, 591 (1972)

PINE 63 P. Pines: Elementary Excitations in Solids, Benjamin Inc., New York 1963

PRYC 66 M. H. L. Pryce, in: Phonons in Perfect Lattices and in Lattices with Point Imperfections, ed. by R. W. H. Stevenson, Oliver and Boyd, Edinburgh 1966

PUD 75 D. Pudewill, Diplomarbeit, Hamburg 1975

RDR 67 J. Y. Roncin, N. Damany, J. Romand, J. Mol. Spec. 22, 154 (1967)

RO 68 J. Y. Roncin, J. Mol. Spec. 26, 105 (1968)

RS 67 A. Ron, O. Schnepf, J. Chem. Phys. 46, 3991 (1967)

RWBT 71 J. De Remigis, H. L. Welsh, R. Bruno, D. W. Taylor, Can. J. Phys. 49, 3201 (1971)

S 75 H. Sumi, 7th Molecular Crystal Symposium, Nikkon Japan 1975

S 76 V. Saile, Dissertation, München 1976

SA 66 P. Sauer, Z. Phys. 194, 360 (1966)

SBT 69 J. P. Simmons, A. M. Brass, S. G. Tilford, Astrophys. J. 155, 345 (1969)

- SJR 65 R. Silbey, J. Jortner, S. A. Rice, J. Chem. Phys. 42, 1515 (1965)
- SKKV W. Schulze, D. M. Kolb, G. Klipping, Vth International Cryogenic Engineering Konferenz
- SML 66 A. Skerbele, V. D. Meyer, E. N. Lasette, J. Chem. Phys. 44, 4069 (1966)
- SMSD 72 J. Skalyo, V. J. Minkiewicz, G. Shirane, W. B. Daniels, Phys. Rev. B, 6, 4766 (1972)
- SP 56 W. T. Simpson, D. L. Peterson, J. Chem. Phys. 26, 588 (1956)
- SPO 27 H. Sponer, Z. Phys. 41, 611 (1927)
- SPRU G. Sprüssel, wird veröffentlicht
- SR 69 O. Schnepf, A. Ron, Disc. Farad. Soc. 48, 26 (1969)
- SSSG 76 V. Saile, M. Skibowski, M. Steinmann, E. E. Koch, P. Gürtler, A. Kozevnikov, Appl. Optics 15, 2559 (1976)
- SW 71 S. R. Scharber, S. E. Webber, J. Chem. Phys. 55, 3977 (1971)
- TANA 61 Y. Tanaka, Congr. Colloq. Univ. Liege 20, 198 (1961)
- TC 77 M. M. Thiery, V. Chandrasekharan, J. Chem. Phys. 67, 3659 (1977)
- TERZ 76 N. Terzi in: Proceedings of a Winter College, Triest 1976
- TI 67 D. S. Tinti, J. Chem. Phys. 48, 1459 (1967)
- TJB 57 Y. Tanaka, A. S. Jursa, F. Le-Blanc, J. Chem. Phys. 26 (1957)
- TO 74 Y. Toyozawa, Technical Report of Institute for Solid State Physics, Tokyo 1974
- TOJ 64 Y. Tanaka, M. Ogawa, A. S. Jursa, J. Chem. Phys. 40, 3690 (1964)
- TOYO 67 Y. Toyozawa in: Summer Lectures in Theoretical Physics, Tokyo 1966, ed. by R. Kubo, H. Kamimura, W. A. Benjamin Inc. New York 1967
- TVW 65 S. G. Tilford, J. T. Vanderslice, P. G. Wilkinson, Astrophys. J. 142, 1203 (1965)
- VTW 65 J. T. Vanderslice, S. G. Tilford, P. G. Wilkinson, Astrophys. J. 141, 395 (1965)
- W 65 A. Witkowski, in: Modern Quantum Chemistry, ed. by O. Sinanoglu, Academic Press, New York 1965
- WALM 67 S. H. Walmsley, J. Chem. Phys. 48, 1438 (1967)
- ZUM 76 G. L. Zumofen, Dissertation, Zürich 1976

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 1977 bis 1979 innerhalb der Forschungsgruppe F41 am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY in Hamburg.

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

Zu großem Dank verpflichtet bin ich Herrn Dr. V. Saile, der mir jederzeit bei der Lösung von experimentellen und physikalischen Problemen geholfen hat.

Den Herren J. Fock und G. Sprüssel danke ich für die Unterstützung während der Experimente und viele anregende Diskussionen. Vor allem Herrn Sprüssel möchte ich für den Aufbau und die Betreuung der Elektronik am Experiment HONORMI danken.

Ein Teil der durchgeführten Experimente entstand in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Boursey vom CNRS in Paris, dem ich an dieser Stelle danken möchte.

Viele Mitglieder der Gruppe F41 haben mit Ratschlägen, Diskussionen und technischen Hilfen die Arbeit gefördert. Dafür danke ich ihnen. Namentlich den Herren O. Beimgraben, Dr. U. Hahn, B. Jordan und E. W. Weiner möchte ich für ihre Hilfe danken.