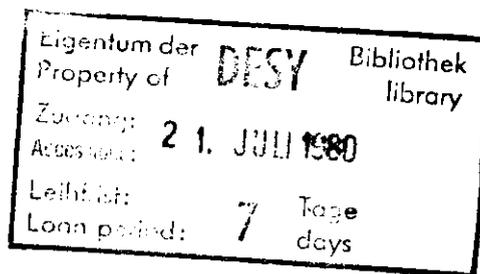


Interner Bericht  
DESY F41  
HASYLAB 80/07  
Juni 1980



ATOMARE EFFEKTE IN DEN VAKUUMULTRAVIOLETTSPEKTREN  
DER METALLE BARIUM, CER UND NICKEL,  
DER KRISTALLINEN CÄSIUMHALOGENIDE  
SOWIE VON NaCl-OBERFLÄCHEN

von

Hans-Wilhelm Wolff

DESY behält sich alle Rechte für den Fall der Schutzrechtserteilung und für die wirtschaftliche Verwertung der in diesem Bericht enthaltenen Informationen vor.

DESY reserves all rights for commercial use of information included in this report, especially in case of apply for or grant of patents.

"DIE VERANTWORTUNG FÜR DEN INHALT  
DIESES INTERNEN BERICHTES LIEGT  
AUSSCHLIESSLICH BEIM VERFASSER."

ATOMARE EFFEKTE IN DEN VAKUUMULTRAVIOLETTSPEKTREN  
DER METALLE BARIUM, CER UND NICKEL,  
DER KRISTALLINEN CÄSIUMHALOGENIDE  
SOWIE VON NaCl-OBERFLÄCHEN

DISSERTATION  
ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES  
DES FACHBEREICHES PHYSIK  
DER UNIVERSITÄT HAMBURG

VORGELEGT VON  
HANS-WILHELM WOLFF  
AUS MARIENWERDER

HAMBURG

1979

Gutachter der Dissertation

Prof. Dr. B. Sonntag

Prof. Dr. J. Appel

Gutachter der Disputation

Prof. Dr. J. Appel

Prof. Dr. C. Kunz

Datum der Disputation

20.4.79

Prof. Dr. H.V. von Geramb  
Vorsitzender des  
Promotionsausschusses

Prof. Dr. H.V. von Geramb  
Sprecher des  
Fachbereichs Physik

## Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>		<u>Seite</u>
1. Einleitung	1	5. Weitere Beispiele für atomare Effekte in Festkörpern	117
2. Experimenteller Aufbau zur Untersuchung der Vakuum-Ultraviolett-Photoabsorption von Atomen und Molekülen	5	5.1 Oberflächenzustände auf der (100)-Oberfläche von NaCl	117
2.1 Absorptionszelle	7	5.2 Rumpf-Rumpf-Übergänge am Beispiel der 4d/4f-Photoabsorption von Barium und Cer	125
2.1.1 Zelle für Temperaturen bis 1000 °C	7	5.2.1 Feinstruktur am Einsatz der 4d-Absorption von metallischem und atomarem Barium	127
2.1.2 Hochtemperaturzelle	10	5.2.2 Feinstruktur am Einsatz der 4d-Absorption von - metallischem und atomarem Cer	134
2.2 Messung der $Cs^+$ -4d-Photoabsorption von molekularem CsF und CsBr	14	5.3 Atomare Effekte in der Photoemission von metallischem Nickel	143
3. Ein Modell zur Beschreibung von atomaren Effekten in den elektronischen Zuständen von Molekülen und Festkörpern	17	5.3.1 Das '6 eV-Maximum' in der 3d-Photoemission von Nickel	144
3.1 Das einzelne Atom	17	5.3.2 Resonante Photoemission bei metallischem Nickel	158
3.1.1 Nichtrelativistischer Hamiltonoperator	17	6. Zusammenfassung	172
3.1.2 Spin-Bahn-Wechselwirkung	25	Literaturverzeichnis	180
3.1.3 Optische Übergänge	29		
3.1.4 Elektronenkorrelation am Beispiel der 5s,5p-Photoemission von Xenon	32		
3.2 Atomare Zustände unter dem Einfluß einer Umgebung	43		
3.2.1 Hamiltonoperator des Gesamtsystems	44		
3.2.2 Elektron-Elektron-Wechselwirkung	45		
3.2.3 Intra- und interatomare Wechselwirkungen	54		
3.2.4 Matrixelemente der Kristallfeld- und Ligandenfeld-Theorie	59		
4. $Cs^+$ -4d-Photoabsorption der Cäsiumhalogenide	62		
4.1 $Cs^+$ -4d-Absorptionsfeinstruktur der molekularen Cäsiumhalogenide	62		
4.1.1 $Cs^+$ -4d-Photoabsorption im Felde einer Punktladung	72		
4.1.2 $Cs^+$ -4d-Photoabsorption von CsF unter Berücksichtigung der Ladungsverteilung des $F^-$ -Ions	94		
4.2 $Cs^+$ -4d-Absorptionsfeinstruktur der festen Cäsiumhalogenide	106		

## 1. Einleitung

Seit der eigentlichen Erschließung des vakuumultravioletten Spektralbereiches durch Anwendung der Synchrotronstrahlung in optischen Experimenten existiert eine Vielzahl von Festkörperspektren (Kun 73, Kun 76, KKS 77, Com 78, Son 78, Kun 78), deren physikalische Interpretation zum Teil beträchtliche Schwierigkeiten bereitet. Herkömmliche Modelle, hierbei insbesondere das Einelektronenbändermodell, deren Erfolg bei elektronischen Zuständen insbesondere in der Nähe der Fermi-Energie nicht so sehr umstritten sind, scheinen hier entweder teilweise oder sogar ganz zu versagen. Die Ursache hierfür liegt zum einen in dem Auftreten von Vielelektroneneffekten, welche im Einelektronenmodell natürlich nicht enthalten sind, und zum anderen darin, daß lokale, atomare Effekte eine Rolle spielen, deren Bedeutung vergleichbar ist mit jener von Bandstruktureffekten oder sie sogar noch übersteigt. So ist es typisch für den Bereich des Vakuumultravioletts, welcher Photonenenergien von 6eV bis 6keV umfaßt, daß bei der optischen Anregung eines Festkörpers Elektronenlöcher erzeugt werden, welche meist räumlich auf die eigentlichen Atomrümpfe begrenzt sind. Da sich im Rumpfbereich die Einelektronenorbitale nicht sehr stark von denen eines freien Atoms unterscheiden, ist verständlich, daß die zugehörigen elektronischen Wechselwirkungen sehr ähnlich zu denen des freien Atoms sind, so daß sich im Festkörperspektrum atomare Phänomene zeigen können. Als mittlerweile klassisches Beispiel für diese atomaren Effekte sind die Absorptionsspektren der seltenen Erden anzuführen, welche am 4d-Absorptionseinsatz eine Vielzahl von scharfen Linien zeigen, deren Erscheinungsform für einen Festkörper und dabei insbesondere für ein Metall geradezu ungewöhnlich ist. Die Erklärung für diese Absorptionseinstruktur ist darin zu sehen, daß die zugehörigen optischen 4d→4f-Übergänge ausschließlich innerhalb des atomaren Rumpfes ablaufen. Diese Spektren lassen sich daher mit Erfolg im Rahmen der atomaren Multiplett-Theorie beschreiben.

Eine weitere Gruppe von Festkörpern, bei denen atomare Effekte feststellbar sind, liegt mit den ionischen Verbindungen vor. Die Vakuumultraviolettspektren dieser Substanzen zeigen an den Absorptionseinsätzen der einzelnen Elektronenschalen oft recht scharfe Linien, welche mit lokalen Übergängen zu interpretieren sind. Im Unterschied zu den 4d→4f-Übergängen der seltenen Erden sind die Einelektronenzustände nach der Anregung so sehr ausgedehnt, daß die räumliche Umgebung des Atomrumpfes deutlichen Einfluß auf die Spektren haben kann. Die zugehörigen Energieniveaus zeigen dabei oft Aufspaltungen, welche charakteristisch für die jeweilige, lokale Symmetrie sind. Die entsprechenden Wechselwirkungen werden - zumindest im Ansatz - durch die Kristallfeld-Ligandenfeld-Theorie beschrieben.

Atomare Effekte scheinen auch bei den 3d-Übergangsmetallen eine Rolle zu spielen. Anzeichen hierfür ergeben sich insbesondere in der 3d-Photoemission von metallischem Nickel, für welches schon seit vielen Jahren 6eV unterhalb der Fermi-Energie ein Maximum gefunden wird, welches im Rahmen der Bandstruktur bislang nicht erklärt werden konnte; zusätzlich zeigt sich hier neuerdings ein Resonanzeffekt, welcher eigentlich nur in einem atomaren Bild verständlich ist. Trotz des Einsatzes einer Vielzahl von Wissenschaftlern ist die Ursache dieser sehr interessanten Phänomene im Detail noch unverständlich.

Um nun solche atomaren Effekte, welche Gegenstand der vorliegenden Untersuchungen sind, in Festkörperspektren aufzuspüren, nachzuweisen und näher zu verstehen, bieten sich im wesentlichen zwei Wege an: Zum einen gibt es die Möglichkeit, experimentell die Atome, aus denen der jeweilige Festkörper aufgebaut ist, in der Dampfphase mit Hilfe der Absorptionsspektroskopie zu untersuchen und anschließend einen Vergleich mit dem zugehörigen Festkörperspektrum durchzuführen. Der Aufbau eines solchen Absorptionsexperiments zur Untersuchung von Atomen und Molekülen mit Hilfe der Synchrotronstrahlung

wird in Kapitel 2 behandelt. Diese experimentelle Methode findet ihre Grenzen aber dort, wo es aus technischen Gründen nicht gelingt, genügend hohe Temperaturen zur Erzeugung ausreichender Dampfdichten zu erreichen. Wir stellen daher in Kapitel 2.1 eine Hochtemperaturabsorptionszelle vor, durch welche der sonst zugängliche Temperaturbereich zur Erzeugung von atomaren und molekularen Dämpfen deutlich erweitert wird. Weitere technologische Schwierigkeiten in der atomaren Absorptionsspektroskopie ergeben sich, wenn es darum geht, Atome in ausreichender Dichte in speziellen elektronischen Ausgangszuständen zu präparieren oder etwa Ionen zu erzeugen, in Zuständen, wie sie tatsächlich auch in ionischen Festkörpern auftreten. Hier bietet sich an Stelle der experimentellen Methode ein zweiter Weg an, nämlich eine quantenmechanische Berechnung der interessierenden atomaren oder ionischen, gebundenen Zustände. Nach dem bisherigen Stand der theoretischen Atomphysik ist es aber zunächst unklar, ob diese Theorie in der Lage ist, mit einer gewissen Zuverlässigkeit ab initio die atomare Feinstruktur von Rumpfspektren wiederzugeben, welche nachfolgend dann für einen Vergleich mit dem entsprechenden Festkörperspektrum herangezogen werden soll. Die theoretische Atomphysik hat sich im Bereich der Rumpfspektren bislang überwiegend mit der Berechnung von absoluten Wirkungsquerschnitten der Kontinuumsabsorption von Atomen mit geschlossenen Schalen beschäftigt; bei der Untersuchung der atomaren Feinstruktur insbesondere bei Problemen mit offenen Elektronenschalen liegen dagegen sehr viel weniger Erfahrungen vor. Die Ursachen hierfür sind zweifellos in der beträchtlichen Kompliziertheit zu sehen, welche sich bei offenen Schalen ergibt. Zur Überwindung dieser Schwierigkeiten behandeln wir in Kapitel 3.1 leistungsfähige, theoretische Methoden, welche sich zur 'ab initio'-Berechnung der Zustände von beliebigen Vielelektronenatomen anwenden lassen; unser Ziel ist dabei, ein zuverlässiges Hilfsmittel in die Hand zu bekommen, welches auf Anhieb die wichtigsten Details von atomarer Feinstruktur wiederzugeben vermag. Die Möglichkeiten dieser Verfahren werden in Kapitel 3.1.4 am Beispiel der 5s-Photoemission von atomarem

Xenon demonstriert. In Kapitel 3.2 werden diese vielversprechenden, atomaren Methoden dann erweitert, um die Wechselwirkung eines Vielelektronenatoms mit einem Nachbaratom zu untersuchen. Kapitel 3.2.4 insbesondere behandelt die Berechnung von Matrixelementen im Rahmen der Kristallfeld- und Ligandenfeld-Theorie. Alle diese Methoden werden dann in Kapitel 4 zur Untersuchung der  $Cs^+$ -4d-Photoabsorption der molekularen und der kristallinen Cäsiumhalogenide verwendet. Dabei wird gezeigt, wie sich experimentelle und theoretische Methoden zur Untersuchung der Frage ergänzen, welche Rolle die lokale Punktsymmetrie dieser ionischen Verbindungen spielt. Von Bedeutung ist die lokale Symmetrie auch für die Anregung von Oberflächenzuständen auf ionischen Kristallen, wie nachfolgend in Kapitel 5.1 am Beispiel von NaCl-Oberflächenanregungen erläutert wird. Kapitel 5.2 ist den atomaren Effekten in der 4d $\rightarrow$ 4f-Photoabsorption von metallischem Barium und Cer mit den dort auftretenden Multiplettlinien gewidmet. In Kapitel 5.3 dann greifen wir die aktuelle Diskussion über atomare Effekte in der 3d-Photoemission von metallischem Nickel auf und unterziehen mit Hilfe unserer theoretischen Methoden die bisherigen Interpretationsvorschläge einer kritischen Prüfung. Kapitel 6 schließlich faßt die wichtigsten Ergebnisse unserer Untersuchungen noch einmal zusammen.

## 2. Experimenteller Aufbau zur Untersuchung der Vakuum-Ultraviolet-Photoabsorption von Atomen und Molekülen

Um atomare oder auch molekulare Effekte in Festkörpern zu studieren, bietet sich experimentell die Möglichkeit, bei bekannten Festkörperspektren zusätzlich die Spektren der Atome oder Moleküle, aus denen der jeweilige Festkörper aufgebaut ist, zu ermitteln und anschließend zu vergleichen.

Der experimentelle Aufbau zur Untersuchung von Atomen und Molekülen, wie er im Bereich des Vakuum-Ultravioletts vom Verfasser verwendet wurde, ist in Abb. 2.1 schematisch dargestellt. Als Strahlungsquelle wurde das Deutsche Elektronensynchrotron DESY mit seiner Synchrotronstrahlung benutzt. Die hervorragenden Eigenschaften dieser Strahlungsquelle, wie hohe Intensität und kontinuierliche Spektralverteilung, insbesondere auch im Bereich des Vakuum-Ultravioletts, und damit ihre Überlegenheit gegenüber konventionellen Lichtquellen jenes Spektralbereichs, sind schon oft beschrieben worden, so daß wir auf andere Autoren (z.B. God 69, KKS 77) verweisen können. In unserem Falle gelangte die Synchrotronstrahlung vom Tangentialpunkt T der Elektronenbahn E durch ein Vakuumrohr über eine Entfernung von etwa 44 m zum eigentlichen Experiment. Die Strahlung erfolgte über zwei Spiegel  $S_1$  und  $S_2$  mit einem Glanzwinkel von jeweils  $70^\circ$ . Während  $S_1$  ein Planspiegel war, kam mit  $S_2$  ein Toroidspiegel zur Anwendung, der die leicht divergente Synchrotronstrahlung fokussierte, um die Akzeptanz des sich anschließenden Systems zu erhöhen. Mit A folgte die eigentliche Absorptionszelle, in welcher der Probendampf durch Erhitzen des Probematerials erzeugt wurde. Der Zylinderspiegel  $S_3$  diente der Abbildung der nach der Photoabsorption noch durchgelassenen Strahlung auf den Eintrittsspalt eines Vakuumgitterspektrographen SP.

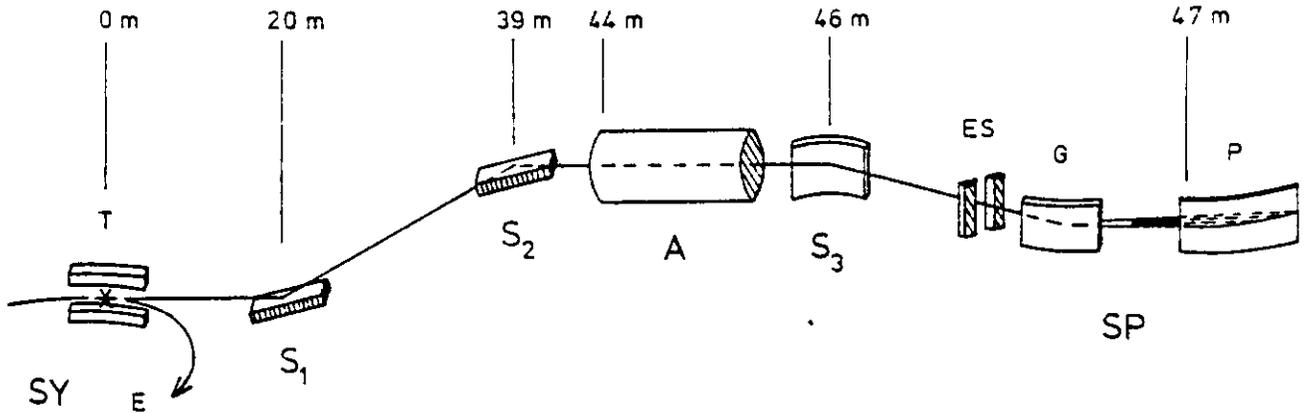


Abb. 2.1: Schematischer Aufbau und Strahlführung des Absorptionsexperiments am Synchrotron (Die Entfernungsangaben beziehen sich auf den Tangentialpunkt).

- |                                      |   |
|--------------------------------------|---|
| SY: Synchrotron                      | S <sub>3</sub> : Zylinderspiegel                  |
| E: Elektronenbahn im Synchrotron     | SP: Vakuulgitterspektrograph in Rowlandmontierung |
| T: Tangentialpunkt im Ablenkmagneten | ES: Eintrittspalt                                 |
| S <sub>1</sub> : Planspiegel         | G: Reflexionsgitter                               |
| S <sub>2</sub> : Toroidspiegel       | P: Photoplatte                                    |
| A: Absorptionszelle                  |   |

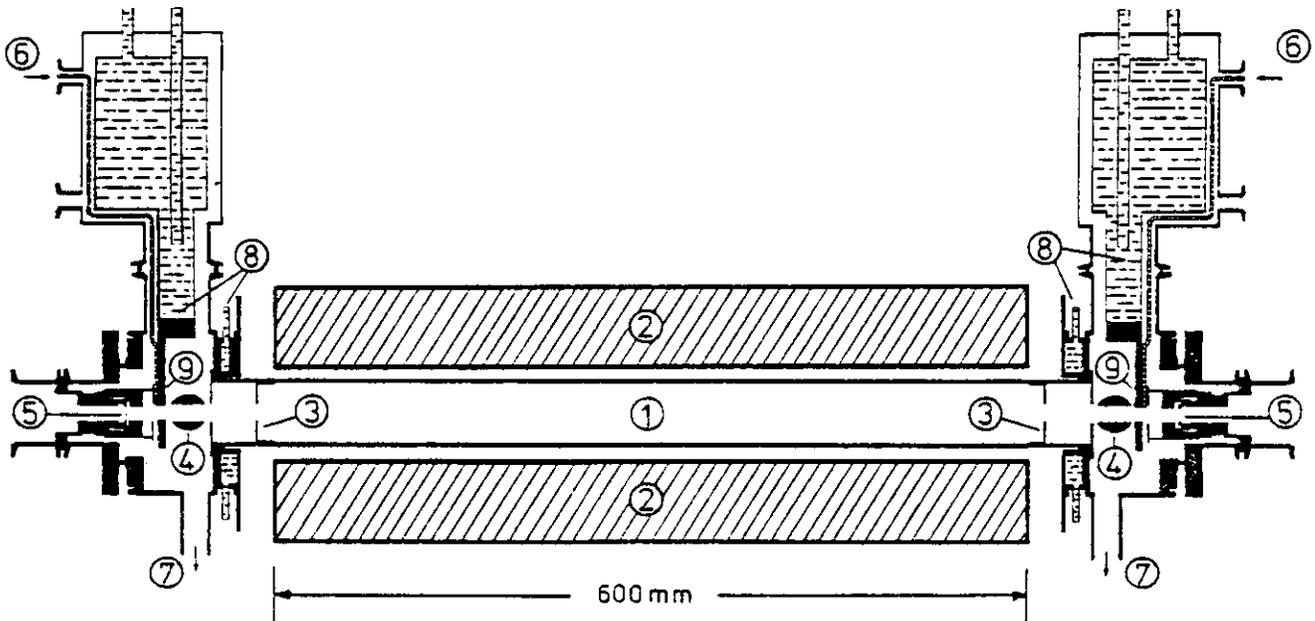


Abb. 2.2: Aufbau der Absorptionszelle (max. Betriebstemperatur 1000° C, Rad 74)

- |  |                                     |
|--|-------------------------------------|
| 1: Absorptionsrohr mit Probedampf                | 5: Fensterfolie                     |
| 2: Rohrofen                                      | 6: Puffergaseinlaß                  |
| 3: Blende zur Begrenzung des Flüssigkeitspiegels | 7: Puffergasauslaß                  |
| 4: Blende, durch 90°-Drehung verschließbar       | 8: Kühlung                          |
|  | 9: Kühlfinger mit Gaseinlaßröhrchen |

## 2.1 Absorptionszelle

Besonderes Augenmerk verdient die eigentliche Absorptionszelle A in Abb. 2.1. Für die Untersuchung von Proben, die unter Normalbedingungen im festen Aggregatzustand vorliegen, muß die Zelle heizbar sein, um einen Dampf ausreichender Dichte zu erzeugen. Zur Verwendung im Spektralbereich des Vakuumultravioletts zeigen wir zwei verschiedene Absorptionszellen, von denen die erste für Arbeitstemperaturen bis etwa 1000 °C und die zweite bis weit über 2000 °C benutzt werden kann.

### 2.1.1 Zelle für Temperaturen bis 1000 °C

Diese Absorptionszelle (Abb. 2.2) besteht im wesentlichen aus einem ca. 70 cm langen Edelstahlrohr (1), in welchem sich der Probendampf befindet und welches von außen mit Hilfe eines Rohrofens (2) beheizt wird. Die hier gezeigte Zelle entspricht, abgesehen von geringfügigen Änderungen, jener, welche von Radler (Rad 74) zur Untersuchung von Alkalihalogeniden verwendet wurde. Ein ähnlicher Aufbau war vorher vom Verfasser zur Messung der Photoabsorption von Natrium (Wol 72, WRS 72) benutzt worden. Die obere Temperaturgrenze ist hauptsächlich gegeben durch die Warmfestigkeit des Edelstahlrohres gegenüber dem äußeren Atmosphärendruck sowie durch die starke Oxidation des heißen Rohres an der Luft.

Um die heiße Dampfsäule räumlich auf den Bereich des Absorptionsrohres (1) zu begrenzen, läßt sich über zwei Röhrchen (6) bei (9) ein Puffergas - meist ein Edelgas - einlassen. Dadurch wird die mittlere freie Weglänge des Probendampfes an den Enden des Absorptionsrohres (1) so stark reduziert, daß Materialverluste durch Kondensation an den kälteren Teilen jenseits der Enden des Rohres (1) weitgehend verhindert werden. Zur Stabilisierung des Puffergasdrucks hat sich ein dynamisches Gleichgewicht durch gleichzeitiges Einlassen und Abpumpen bei (6) beziehungsweise (7) bewährt. Um das Hochvakuum des angrenzenden Strahlrohres und des Spektrographen aufrechtzuerhalten, wird der Raum von Dampf- und Puffergas-säule an den Enden durch zwei sehr dünne Fensterfolien (5) begrenzt. Die Stärken

dieser Fenster werden im Bereich von typisch 50 bis 1000 Å so gewählt, daß sie einerseits der Druckdifferenz (Puffergas/Hochvakuum) von einigen Torr standhalten, andererseits aber im interessierenden Spektralbereich noch genügend Licht für das eigentliche Absorptionsexperiment durchlassen. Gelegentlich bietet es sich an, solche Fenstermaterialien auszuwählen, die auf Grund ihrer Filtereigenschaft zusätzlich höhere Beugungsordnungen im Gitterspektrographen unterdrücken.

In einzelnen Fällen bewährt es sich, die Wandung des Probentubes außerdem noch mit einem Netz auszukleiden. Ein solcher Aufbau ist von Vidal und Cooper (VCo 69) unter dem Namen 'heat pipe' (GCE 64) für die Anwendung in der Absorptionsspektroskopie vorgeschlagen worden. Auch hier wird die Dampfsäule durch Einlassen eines Puffergases auf den Bereich des Absorptionsrohres begrenzt. Das an den Enden des Rohres kondensierte Material wird, insofern es die Auskleidung benetzt, von Kapillarkräften stetig in die Mitte zurücktransportiert. Es ergibt sich eine Dampfsäule hoher zeitlicher Stabilität und entlang des Rohres eine über weite Strecken nahezu konstante, räumliche Temperaturverteilung sowie an den Rohrenden ein sehr steiler Temperaturabfall. Ein derartiges Temperaturprofil kann die Bestimmung der lokalen Dampfdichte mit Hilfe von bekannten Dampfdruckdaten und damit die Berechnung der optischen Weglänge sehr erleichtern (siehe zum Beispiel ClW 77). Auf Grund des steten Kreisprozesses - Verdampfung, Kondensation an den Enden, Rückfluß der Flüssigkeit über das Netz, Wiederverdampfung usw. - lassen sich mit einer einzigen Probenfüllung in günstigen Fällen nahezu beliebig lange Betriebszeiten erreichen. Entsprechend gute Erfahrungen wurden vom Verfasser mit einem derartigen 'heat pipe'-System bei der Untersuchung der Photoabsorption von Natrium gemacht (Wol 72). Leider läßt sich ein 'heat pipe'-Betrieb nach Vorwahl der Dampfdichte (und damit nach Vorwahl von Dampfdruck und Temperatur) nicht bei jeder Probensubstanz anwenden. Dieses gilt für jene Fälle, in denen

die Probe bei den Betriebstemperaturen nicht in flüssiger Phase vorliegt oder zwar flüssig ist, aber die Auskleidung nicht benetzt. Im letzteren Falle ergibt sich ein Ausweg mit Hilfe des rotierenden 'heat pipe'-Systems von Hessel und Lucatorto (HLa 73), wobei die kondensierte Flüssigkeit an den konischen Enden durch Zentrifugalkräfte in die Mitte zurücktransportiert wird. Ansonsten ist ein steter Rückfluß des Probenmaterials nicht möglich, was insbesondere die Betriebszeiten stark verringert. In solchen Fällen bewährt es sich, den Druck des Puffergases um wenige Torr zu erhöhen, wodurch die Strömung des Probendampfes zu den kalten Rohrenden vermindert wird und damit die erreichbaren Betriebszeiten verlängert werden. Meist läßt sich das an den Enden in fester Phase niedergeschlagene Material in den Experimentierpausen durch Hochheizen zur Mitte des Probenrohres zurückschmelzen, so daß neues Probenmaterial nicht eingefüllt und damit das Vakuumsystem nicht geöffnet werden muß.

Eine Alternative zu der in Abb. 2.2 gezeigten Zelle ist ein fensterloses System (GHa 71), in dem der Materialverlust (pro Zeiteinheit) nicht durch ein Puffergas, sondern durch ein enges Absorptionsrohr (Tra 75) auf Grund des Strömungswiderstandes vermindert wird. Um den Dampf nicht in das anschließende Hochvakuumssystem austreten zu lassen, sind an den Enden zusätzlich enge, gekühlte Blenden notwendig. Die Wirkung dieser Blenden hängt im wesentlichen von der Streuung des Dampfstrahls ab, der das Probenrohr verläßt. Neben der Eigenstreuung des Probendampfes scheinen hier Restgase, die bei der Verdampfung frei werden, und ebenso der Restgasanteil im angrenzenden Hochvakuumssystem eine wichtige Rolle zu spielen. Eine derartige Absorptionszelle, wie sie von Connerade (Con 78) vorgezogen wird, zeichnet sich dadurch aus, daß das Photoabsorptionsspektrum nicht durch die zusätzliche Absorption von Fenstern und Puffergas überlagert wird. Solange aber Spektrographen verwendet werden, bei denen ohnehin Folien oder Gase als Filter zur Unterdrückung höherer Beugungsordnungen eingesetzt werden, läßt sich jener Vorteil nicht nutzen. Vielmehr ist es dann in den

meisten Fällen günstiger, ein System mit Fenstern und Puffergas zu benutzen, weil es gegenüber der fensterlosen Zelle große Vorteile bietet. Es sind dieses insbesondere seine hohe Stabilität, der weite Bereich, in dem die Dampfdichte variiert werden kann und nicht zu vergessen, die Selbstreinigung des Systems durch die stete Spülung mit dem Puffergas. Insgesamt ergibt sich eine größere Vielseitigkeit dadurch, daß zusätzlich zur Wahl der Arbeitstemperatur auch noch ein weiterer Parameter, nämlich der Puffergasdruck, variiert werden kann.

Darüber hinaus vermuten wir, daß sich dieses System viel eher im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, als es bei der fensterlosen Zelle der Fall ist. Dieses ist insbesondere von großer Bedeutung, wenn mit Hilfe der Quantenstatistik die Besetzungswahrscheinlichkeiten der möglichen Ausgangszustände des zu untersuchenden Atoms oder Moleküls ermittelt werden.

### 2.1.2 Hochtemperaturzelle

Unglücklicherweise haben eine Reihe von Substanzen, die in der festen Phase wegen ihrer teilweise sehr atonähnlichen Spektren besonderes Interesse verdienen, wie zum Beispiel seltene Erden und 3d-Übergangsmetalle, sehr hohe Schmelzpunkte und benötigen für die Photoabsorption im Vakuumultraviolett (bei typischen Absorptionslängen von ca. 50 nm) Dampfdichten, die zum Teil erst weit oberhalb 1000 °C erreicht werden. Um diesen Temperaturbereich zu erschließen, wurde daher vom Verfasser eine Absorptionszelle entwickelt, welche mit einer maximalen Temperatur von über 2000 °C die Untersuchung vieler Probensubstanzen erst ermöglicht. Mit einer Anordnung, bei der das eigentliche Heizelement der Luft zugänglich ist, wie bei der Zelle von Kapitel 2.1.1, sind solche Temperaturen schon allein wegen der Zerstörung durch Oxidation nicht erreichbar. Der eigentliche Ofen wurde daher innerhalb des Vakuumsystems aufgebaut. Im Bereich der heißen Zonen kamen hochschmelzende Metalle, wie Wolfram, Tantal und Molybdän, zur Anwendung. Unter den beiden grundsätzlichen Möglichkeiten zur Heizung der Zelle, wie Widerstands-

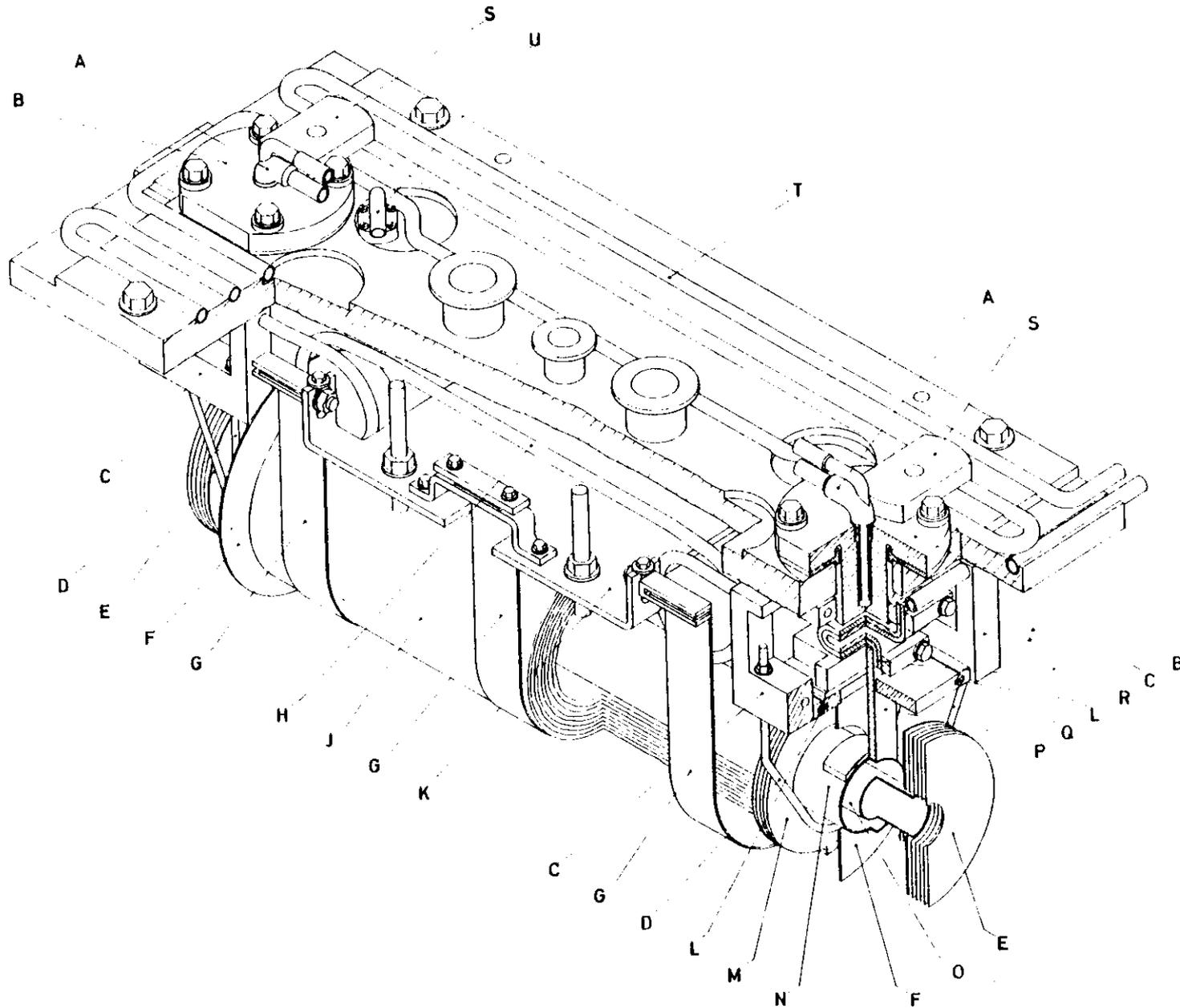


Abb. 2.3: Aufbau der Hochtemperaturabsorptionszelle, perspektivisch (max. Betriebstemperatur 2200°C, Zeichenerklärung siehe Abb. 2.4)

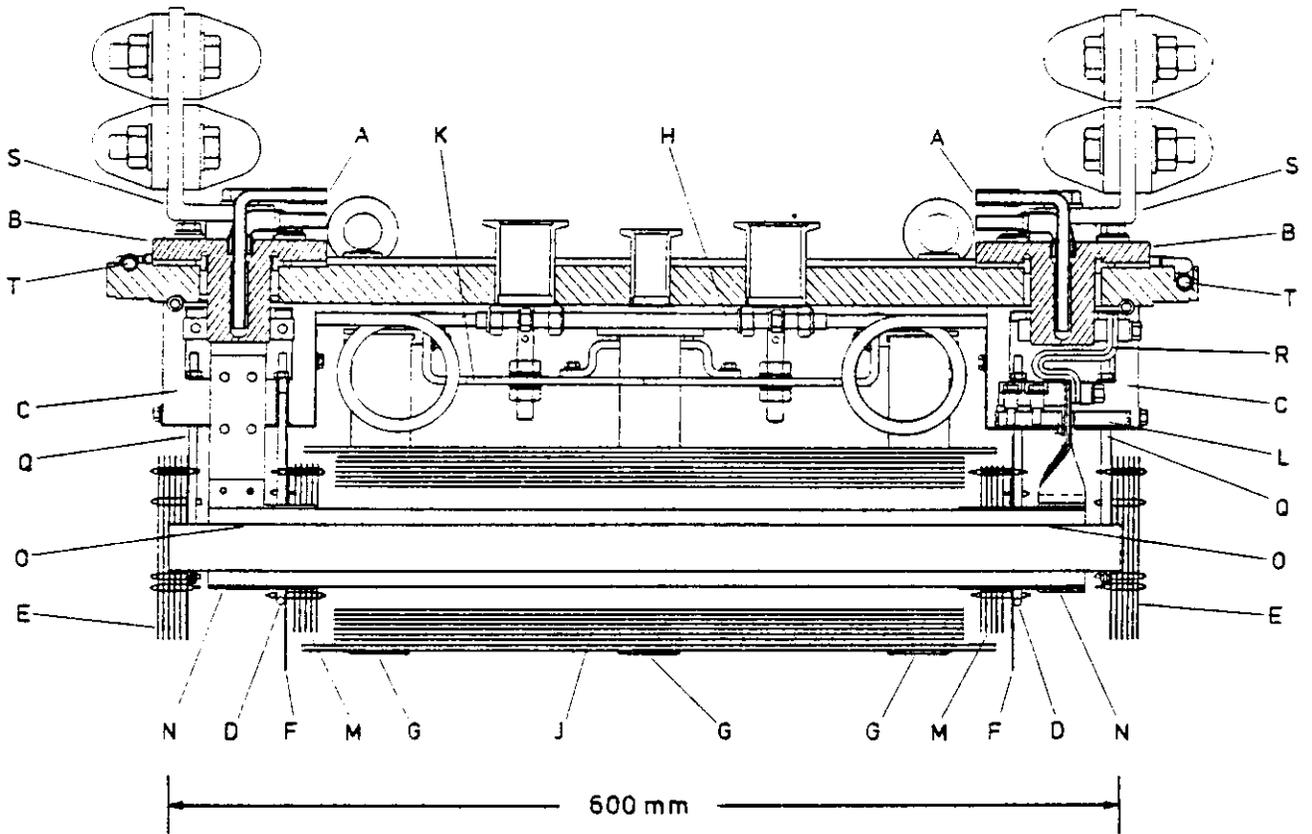


Abb. 2.4: Aufbau der Hochtemperaturabsorptionszelle, Längsschnitt

- |   |   |   |                                     |
|---|---|---|-------------------------------------|
| A | Wasserkühlung der Stromdurchführung                 | L | Kugellager für bewegliche Elektrode |
| B | Stromdurchführung                                   | M | Strahlungsschild                    |
| C | wassergekühlter Schutzkäfig der Elektroden          | N | Heizrohr                            |
| D | Heizrohrhalterung                                   | O | Probenrohr                          |
| E | Strahlungsschild                                    | P | Stromzuführung zum Heizrohr         |
| F | Strahlungsschild                                    | Q | Probenrohrhalterung                 |
| G | Haltebänder des coaxialen Strahlungsschildsystems J | R | flexible Stromzuführung             |
| H | Kühlkreislauf für C                                 | S | Stromanschluß                       |
| J | Strahlungsschildsystem                              | T | Wasserkühlung (Deckel)              |
|   |   | U | Wasseranschluß zur Kühlung von C    |

heizung und Hochfrequenzheizung, wurde die erstere ausgewählt. Hierbei war entscheidend, daß ernste Störungen der empfindlichen Elektronik benachbarter Experimente durch einen Hochfrequenzsender von vornherein nicht ganz ausgeschlossen werden konnten.

Die Zelle besteht aus einem doppelwandigen, wassergekühlten Vakuumtank, der an Stelle von A in Abb. 2.1 in den Strahlengang gebracht werden kann. Dieser Vakuumtank besitzt an den Enden ein Puffergaseinlaßsystem sowie dünne Folien als Fenster - ähnlich wie der Ofen von Kapitel 2.1.1. Diese Teile sind dort schon beschrieben, so daß wir hier nicht näher darauf eingehen müssen.

Das Herz der Absorptionszelle, der eigentliche Ofen mit dem Probenrohr, wurde so konstruiert, daß er an dem Deckel jenes Tanks hängt und damit schnell durch Anheben des Deckels mit Hilfe eines elektrischen Zugs geöffnet werden kann und dann gut zugänglich ist. Eine perspektivische Zeichnung des Deckels ist in Abb. 2.3 sowie ein Längsschnitt in Abb. 2.4 gezeigt. Die Probensubstanz befindet sich während des Experiments im innersten Rohr (O) (600 mm Länge, 30 mm Durchmesser) und wird dort durch Heizen in die dampfförmige Phase gebracht. Durch dieses Rohr wird auch die Synchrotronstrahlung geführt; hier findet die eigentliche Photoabsorption statt. Das Heizelement besteht aus einem Tantalrohr (N) (550 mm Länge, 50 mm Durchmesser, 0,35 mm Wandstärke), welches das Probenrohr (O) umgibt. Die maximale Heizleistung beträgt 40 kW (20 Volt, 2000 Ampere). Die Stromzuführung von außen erfolgt an jedem der beiden Anschlüsse (S) über jeweils 4 Kupferkabel von je  $300 \text{ mm}^2$  Querschnitt. Schwierig gestaltete sich der Stromanschluß an den Enden des Heizelements (N) innerhalb des Vakuumsystems. Wegen der beträchtlichen thermischen Ausdehnung des Heizrohrs (ca. 10 - 20 mm) konnte dieses Rohr nur an einem Ende mit der Stromdurchführung (B) starr verbunden werden. Das andere Ende dagegen hängt an einem Schlitten, der bei Ausdehnung des Heizrohrs in axialer Richtung beweglich ist und über ein Keramikrollager (I.) linear

geführt wird. Der elektrische Anschluß des Heizelements an die zugehörige Stromdurchführung erfolgt hier über ein flexibles Kupferband (K) mit stark vermindertem Querschnitt (ca.  $150 \text{ mm}^2$ ). Um die Zerstörung dieses Kupferbandes und der stromführenden Klemmungen durch Selbsterhitzung und durch die Wärmestrahlung des Heizelements zu verhindern, werden Kupferband und Stromklemmen von einem wassergekühlten Käfig (C) umgeben. Zur weiteren Abschirmung der Wärmestrahlung des Heizrohrs (N) in radialer Richtung dienen 8 koaxiale Hitzeschilde (J), von denen die drei inneren aus Wolfram- und die übrigen aus Molybdänblech hergestellt sind. Weitere Blendenpakete aus Molybdän (E, F, M) vermindern die Strahlungsverluste in axialer Richtung.

Die beschriebene Hochtemperaturzelle wurde im Rahmen eines Photoabsorptionsexperiments mit Cer als Probensubstanz (VBR 76) getestet und erreichte dabei Temperaturen von über  $2200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Als Puffergas diente Helium, als Fenster wurden dünne Kohlenstofffolien verwendet. Die experimentellen Spektren werden in Kapitel 5.2.2 zum Vergleich mit theoretischen Rechnungen des Verfassers gezeigt. Die gleiche Hochtemperaturzelle wurde von Bruhn (Bru 79) zur Untersuchung der  $\beta\text{-}$ Absorption von  $3d$ -Übergangsmetallatomen benutzt. Im Unterschied zur Messung am Cer waren hier Korrosionsprobleme innerhalb des Probenrohrs zu lösen, die durch Einsatz von Keramik überwunden wurden.

## 2.2 Messung der $\text{Cs}^{+4d}$ -Photoabsorption von molekularem $\text{CsF}$ und $\text{CsBr}$

Die  $\text{Cs}^{+4d}$ -Photoabsorption der ionischen Moleküle  $\text{CsF}$  und  $\text{CsBr}$  wird in Kapitel 4 für einen Vergleich mit den entsprechenden Festkörperspektren sowie mit theoretischen Rechnungen von besonderer Bedeutung sein. Die experimentellen Bedingungen der zugehörigen Messungen sollen hier kurz näher beschrieben werden.

Die Untersuchung der Photoabsorption von molekularem  $\text{CsF}$  und  $\text{CsBr}$  wurde mit dem vorher in Abb. 2.1 beschriebenen Aufbau mit Hilfe der Synchrotronstrahlung durch-

geführt. Als Ausgangsmaterial für den Probendampf wurden Salze verwendet, welche von der Firma E. Merck, Darmstadt, in der Qualität "Selectipur" (CsF) und "Suprapur" (CsBr) bezogen wurden. Als Absorptionszelle diente die Edelstahlzelle von Kapitel 2.1.1. Ihre maximale Arbeitstemperatur von etwa 1000 °C war ausreichend, um eine Dampfdichte zu erhalten, welche im '4d-Bereich' von Cs<sup>+</sup> bei vorgegebener Länge des Absorptionsrohres von ca. 50 cm zu einer meßbaren Photoabsorption führte. Die Messungen wurden durchgeführt für Dampfdrücke zwischen 0,1 und 5 Torr. Auf Grund von thermodynamischen Daten (HCP 70) war für einen typischen Dampfdruck von 1 Torr eine Temperatur von 708 °C für CsF (Schmelzpunkt 682 °C) und 746 °C für CsBr (Schmelzpunkt 636 °C) notwendig. Als Puffergas zur Begrenzung der Dampfsäule wurden Helium oder Krypton verwendet. Dünne Kohlenstoffolien in Stärken zwischen 50 und 140 Å trennten als Fenster die Apparatur mit einigen Torr Puffergasdruck von den angrenzenden Hochvakuumssystemen des Synchrotrons und des Vakuumspektrographen. Der Spektrograph (Kepherson Modell 247) arbeitete in Rowlandmontierung mit einem Kreisdurchmesser von 2,1 m. Für alle Messungen wurde ein goldbedampftes Konkavgitter mit 1200 Strichen pro mm und 294° Blazewinkel verwendet. Höhere Beugungsordnungen wurden im untersuchten Photonenenergiebereich (um 80 eV) durch die Wahl des Einfallswinkels von 82,5° sowie durch das Abschmeideverhalten der Reflexion an den Spiegeln, welche zur Strahlführung dienen (s. Kapitel 2) weitgehend unterdrückt.

Ein 'heat pipe'-Betrieb war bei den eingestellten Temperaturen, insbesondere wegen der auftretenden Sublimation an den Enden des Probenrohres, nicht möglich. Trotzdem gelang es, durchgehend über mehrere Stunden zu messen, bis die Probensubstanz von der Mitte des Probenrohres zu den Enden weggedampft war und dort auskristallisierte. Der Transport des Probenmaterials zurück in die Mitte des Rohres gelang durch Hochheizen auf ca. 1100 °C unter einer Edelgasatmosphäre mit einem Druck von einigen hundert Torr. Dabei lief die Alkalihalogenid-Schmelze von den Enden des Probenrohres in die Mitte zurück.

Die Registrierung der Spektren erfolgte mit Photoplatten (Kodak SWR), die innerhalb des Vakuumspektrographen entlang des Rowland-Kreises gebogen waren. Die Aufnahmen dauerten einige Minuten bis zu mehreren Stunden. Zur Kontrolle der Belichtung wurde ein System aufgebaut, welches mit Elektrometerverstärker, Spannungsfrequenzwandler und digitalem Zähler die Integration über nahezu beliebig lange Zeiten ermöglichte. Als Signal für die Intensität wurde wahlweise der Photostrom einer der goldbedampften Spiegel (S<sub>2</sub> oder S<sub>3</sub>, siehe Abb. 2.1) oder auch des Spektrographengitters benutzt. Zur Temperaturstabilisierung der Absorptionszelle wurde ein elektronischer Regler gebaut, der es ermöglichte, die Temperatur der Dampfsäule in engen Grenzen (± 0,2 °C) konstant zu halten. Hiermit sowie insbesondere mit der oben erwähnten Belichtungskontrolle wurden Bedingungen geschaffen, welche gestatteten, auch bei sehr instabilem Betrieb des Synchrotrons reproduzierbare Messungen über längere Zeiten durchzuführen.

Die Auswertung der so erhaltenen Photoplatten erfolgte ähnlich wie in früheren Arbeiten (siehe z.B. Rad 74) mit einem Densitometer. Wegen des beträchtlichen Aufwandes und wegen der großen Unsicherheiten, die mit der Bestimmung der Dampfdichte entlang des Absorptionsrohres verbunden sind, wurde ähnlich wie in vorhergehenden Untersuchungen auf eine Absoluteichung des Absorptionsquerschnitts verzichtet. Zur Eichung der Energien dienten die Krypton-Linien (K<sub>α</sub> 64) bei 90 eV. Die Genauigkeit der Eichung war ± 0,2 eV. In Übereinstimmung mit den Daten des Spektrographen wurde mit dem verwendeten Konkavgitter bei einer Eintrittsspaltbreite von 10 µ eine Auflösung von besser als 0,1 eV erreicht. Die auf diese Weise erhaltenen Spektren werden in Kapitel 4 gezeigt und diskutiert.

### 3. Ein Modell zur Beschreibung von atomaren Effekten in den elektronischen Zuständen von Molekülen und Festkörpern

Zum theoretischen Verständnis von atomaren Effekten in den Vakuumultraviolett-spektren von Molekülen und Festkörpern ist es zunächst zweckmäßig, die entsprechenden Zustände eines einzelnen Atoms möglichst umfassend zu behandeln. Zu diesem Zweck werden im folgenden Kapitel überaus leistungsfähige Methoden zur Berechnung der Matrixelemente von Vielelektronenzuständen vorgestellt. An einem Beispiel wird dann die Bedeutung von atomaren Vielteilcheneffekten und ihre Behandlung mit Hilfe der Methode der Konfigurationswechselwirkung erläutert. Hieran schließt sich die Entwicklung eines Vielteilchenmodells an, welches den Einfluß einer Umgebung auf die atomaren Zustände beschreiben kann.

#### 3.1 Das einzelne Atom

##### 3.1.1 Nichtrelativistischer Hamiltonoperator

Der nichtrelativistische Hamiltonoperator für die Elektronenhülle eines Atoms wird in atomaren Einheiten (a.u.) beschrieben durch

$$H_{NR} = H_1 + H_2 + H_3 \quad (3.1)$$

mit

$$H_1 = - \sum_i \frac{v_i^2}{2} \quad (3.2)$$

$$H_2 = - \sum_i \frac{Z}{r_i} \quad (3.3)$$

$$H_3 = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.4)$$

Hierbei ist  $H_1$  der Operator für die kinetische Energie der Elektronen,  $H_2$  beschreibt die Wechselwirkung zwischen Kern und Elektronen und  $H_3$  erfährt die elektrostatische Wechselwirkung der Elektronen untereinander, die in hohem Maße für Korrelationseffekte verantwortlich ist. Relativistische Effekte, wie zum Beispiel Spin-Bahn-Wechselwirkung, werden in einem späteren Kapitel betrachtet.

Zur Berechnung der Matrixelemente von  $H_{NR}$  soll, ohne Beschränkung der Allgemeinheit, von LS-gekoppelten Basistfunktionen

$$| \alpha L S J M \rangle \quad (3.5)$$

ausgegangen werden.  $\alpha$  steht für den Satz der übrigen Quantenzahlen, die notwendig sind, um den Zustand eindeutig zu beschreiben. Wir setzen dabei voraus, daß diese Funktionen Slater-Determinanten oder Linearkombinationen von Slater-Determinanten sind. Die darin enthaltenen Spinorbitale  $\phi_j$  seien orthonormiert und in der üblichen Weise darstellbar als

$$\phi_i = R_{nl}(r) Y_{ml}^l(\theta, \phi) \chi_{ms} \quad (3.6)$$

mit der Radialfunktion  $R_{nl}$ , der Kugelflächenfunktion  $Y_{ml}^l$  und der Spinfunktion  $\chi_{ms}$ .

Die Matrixelemente der Operatoren  $H_1$  und  $H_2$  sind besonders einfach zu ermitteln, wenn sie diagonal sind. Für den Fall, daß auf beiden Seiten des Matrixelements die gleiche Elektronenkonfiguration vorliegt, gilt

$$\begin{aligned} \langle \alpha L S J M | &= \sum_i \left( -\frac{v_i^2}{2} + \frac{Z}{r_i} \right) | \alpha' L' S' J' M' \rangle \\ &= \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{LL'} \delta_{SS'} \delta_{JJ'} \delta_{MM'} \sum_i I(n_i l_i, n_i l_i) \end{aligned} \quad (3.7)$$

Die Summe läuft über alle Spinorbitale. Der Term  $I(n_i l_i, n_i l_i)$  enthält nur die radialabhängigen Anteile des Matrixelements und ergibt sich durch radiale Integration

$$I(n_i l_i, n_j l_j) = \int P_{n_i l_i}(r) \left[ \frac{1}{2} \left( -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l_i(l_i+1)}{r^2} \right) - \frac{Z}{r} \right] P_{n_j l_j}(r) dr \quad (3.8)$$

wobei

$$P_{n_i l_i}(r) = r R_{n_i l_i}(r) \quad (3.9)$$

gesetzt wurde.

Schwieriger wird die Berechnung der Matrixelemente für den Fall, daß sie nicht diagonal in den Elektronenkonfigurationen sind. Solche Elemente sind in der Standardliteratur, zum Beispiel bei Slater (Slater 60), nicht angegeben. Da wir diese Matrixelemente aber bei der späteren Berücksichtigung von Vielteilchen-effekten benötigen, mußten sie von uns für den Allgemeinfall abgeleitet werden.

In Anlehnung an Fano's Behandlung der Matrixelemente des Zweiteilchenoperators  $1/r_{ij}$  (Fano 65) gingen wir für die Elektronenkonfiguration der Zustände von einem gemeinsamen Schema von Elektronenschalen  $1s, 2s, 2p, 3s, \dots$  aus. Bezüglich dieser Anordnung lassen sich die Elektronenkonfigurationen in einer Standardreihen-folge angeben durch

$$1s^{N_1} 2s^{N_2} 2p^{N_3} \dots = \prod_i n_i \ell_i^{N_i} \quad (3.10)$$

$N_i$  gibt die Besetzungszahl der Schale mit dem Index  $i$  an. Das Problem der Antisymmetrie wurde ähnlich wie bei Fano durch Rückführung der Vielteilchen-Matrix-elemente auf unsymmetrische Matrixelemente und schließlich auf die Wechselwir-kung eines einzigen Probeelektrons gelöst. Die Abtrennung der wechselwirkenden Orbitale aus den Vielteilchenfunktionen erfolgte über 'Fractional Parentage'-Entwicklungen (Rac 43).

Die anschließende Separation der Variablen und die Ausführung der Integration führt unter Zuhilfenahme von Racah's Tensoralgebra (Rac 42a,b, Rac 43, Rac 49) zum Ergebnis (Wol 79)

$$\begin{aligned} \langle \alpha L S J M | -\sum_i \left( \frac{V_i^2}{2} + \frac{Z}{r_i} \right) | \alpha' L' S' J' M' \rangle &= \delta_{LL'} \delta_{SS'} \delta_{JJ'} \delta_{MM'} \\ &\times \sum_{\rho \rho'} \delta_{\ell_\rho \ell_{\rho'}} (-1)^{\Delta P} (N_\rho N_{\rho'})^{1/2} \\ &\times \sum_{f.p.} \sum_{f.p.} (\ell_\rho^{N_\rho} \alpha_{\rho L S_\rho} \{ | \ell_\rho^{N_\rho} \bar{\alpha}_{\rho L S_\rho} \ell_{\rho'}^{N_{\rho'}} \bar{\alpha}_{\rho' L' S_{\rho'}} \rangle \\ &\times (\ell_{\rho'}^{N_{\rho'}} \bar{\alpha}_{\rho' L' S_{\rho'}} \{ | \ell_{\rho'}^{N_{\rho'}} \bar{\alpha}_{\rho' L' S_{\rho'}} \ell_\rho^{N_\rho} \bar{\alpha}_{\rho L S_\rho} \rangle \\ &\times (\bar{S}_1 \dots \bar{S}_{\rho-1} (S_\rho s_N) S_\rho \dots, \alpha | \bar{S}_1 \dots \bar{S}_{\rho-1} (\bar{S}_\rho s_N) S_\rho \dots, \alpha')^{(S)} \\ &\times (\bar{L}_1 \dots \bar{L}_{\rho-1} (\bar{L}_\rho \ell_\rho) L_\rho \dots, \alpha | \bar{L}_1 \dots \bar{L}_{\rho-1} (\bar{L}_\rho \ell_\rho) L_\rho \dots, \alpha')^{(L)} \\ &\times I(n_\rho \ell_\rho, n_{\rho'} \ell_{\rho'}) \end{aligned} \quad (3.11)$$

mit den 'Fractional Parentage'-Koeffizienten  $(\ell_\rho^{N_\rho} \{ | \ell_\rho^{N_\rho} \})^{N-1}$  (NKO 64) und den Spin- bzw. Bahndrehimpuls-Umkopplungskoeffizienten  $(\bar{S}_1 \dots, \alpha | \bar{S}_1 \dots, \alpha')^{(S)}$  bzw.  $(\bar{L}_1 \dots, \alpha | \bar{L}_1 \dots, \alpha')^{(L)}$ .  $s_N$  ist die Spinquantenzahl des Probeelektrons und ist gleich  $1/2$  zu setzen. Durch den Querstrich (z.B. bei  $\bar{S}_1$ ) sind die Quantenzahlen jener Orbitale gekennzeichnet, auf die der Operator gerade nicht angewandt wird (Beobachterelektronen). Die Summationen  $\sum$  laufen über sämtliche 'Parent'-Terme der jeweiligen Schalen  $\ell_\rho^{N_\rho}$  bzw.  $\ell_{\rho'}^{N_{\rho'}}$ . Die Summe  $\sum_{\rho \rho'}$  erstreckt sich über nur solche Kombinationen von wechselwirkenden Schalen  $\rho$  und  $\rho'$ , welche berücksichtigen, daß ein Einelektronenoperator vorliegt. Das bedeutet, daß nach Wahl von  $\rho$  und  $\rho'$  die Konfigurationen der Beobachterelektronen in den 'bra' und den 'kets' jeweils übereinstimmen müssen. In Abhängigkeit von  $\rho$  und  $\rho'$  ergibt sich dann der Pauli-Phasenfaktor  $(-1)^{\Delta P}$ , der durch die Antisymmetrie bedingt ist, aus einer Summation über die Besetzungszahlen  $\bar{N}_\lambda$  der Beobachterschalen

$$\Delta P = \sum_{\lambda=\rho_<}^{\rho_>} \bar{N}_\lambda \quad \text{mit} \quad \begin{aligned} \rho_< &= \text{Min}(\rho, \rho') \\ \rho_> &= \text{Max}(\rho, \rho') \end{aligned} \quad (3.12)$$

Aus Gl. (3.11) ergeben sich leicht die Auswahlregeln der Operatoren  $H_1$  und  $H_2$ .

$$\begin{aligned} \Delta l &= 0 \\ \Delta L &= 0 \\ \Delta S &= 0 \\ \Delta J &= 0 \\ \Delta M &= 0 \end{aligned} \quad (3.13)$$

Bei der Berechnung der Matrixelemente ist zu beachten, daß sich nur von Null verschiedene Werte ergeben können, wenn sich die Zustände links und rechts höchstens in dem Orbital eines einzigen Elektrons unterscheiden; das ist eine unmittelbare Folge davon, daß  $H_1$  und  $H_2$  Einelektronenoperatoren sind.

Die entsprechende allgemeine Formulierung der Matrixelemente des Operators  $H_3$  ist schwieriger, weil mit  $H_3$  ein Zweielektronenoperator vorliegt. Ähnlich wie bei  $H_1$  und  $H_2$  ist auch hier eine Darstellung als Summe von Produkten von Winkel- und Radialteilen möglich:

$$\begin{aligned} & \langle \alpha L S J M | \sum_{i < j} 1/r_{ij} | \alpha' L' S' J' M' \rangle \\ &= \sum_{\rho, \sigma, \rho', \sigma'} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} c_{k\rho\sigma\lambda\mu} R^k(n_{\rho} \ell_{\rho}, n_{\sigma} \ell_{\sigma}; n_{\rho'} \ell_{\rho'}, n_{\sigma'} \ell_{\sigma'}) \end{aligned} \quad (3.14)$$

Der Radialteil der Matrixelemente ist in den verallgemeinerten Slater-Integralen  $R^k$  enthalten.

$$\begin{aligned} & R^k(n_{\rho} \ell_{\rho}, n_{\sigma} \ell_{\sigma}; n_{\rho'} \ell_{\rho'}, n_{\sigma'} \ell_{\sigma'}) \\ &= \iint P_{n_{\rho} \ell_{\rho}}(r_1) P_{n_{\sigma} \ell_{\sigma}}(r_2) \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_{n_{\rho'} \ell_{\rho'}}(r_1) P_{n_{\sigma'} \ell_{\sigma'}}(r_2) dr_1 dr_2 \\ & \quad \text{mit } r_{<} = \text{Min}(r_1, r_2) \\ & \quad \quad r_{>} = \text{Max}(r_1, r_2) \end{aligned} \quad (3.15)$$

Die bekannten Slater-Parameter  $F^k$  und  $G^k$  ergeben sich hieraus als Spezialfälle

$$\begin{aligned} \text{von } R^k \text{ mit } & F^k(n_{\rho} \ell_{\rho}, n_{\sigma} \ell_{\sigma}) = R^k(n_{\rho} \ell_{\rho}, n_{\sigma} \ell_{\sigma}; n_{\rho} \ell_{\rho}, n_{\sigma} \ell_{\sigma}) \\ \text{und} & G^k(n_{\rho} \ell_{\rho}, n_{\sigma} \ell_{\sigma}) = R^k(n_{\rho} \ell_{\rho}, n_{\sigma} \ell_{\sigma}; n_{\sigma} \ell_{\sigma}, n_{\rho} \ell_{\rho}). \end{aligned}$$

Die Berechnung des Winkelanteils der Matrixelemente erfordert, soweit nicht extrem einfache Fälle vorliegen, ganz erheblichen Aufwand. Das ist auch der Grund, warum in der Literatur selten kompliziertere Fälle behandelt werden. Bei kleineren Problemen läßt sich Slaters Determinanten-Methode (Slater 60) benutzen; in den anderen Fällen erscheint die Anwendung von Racahs Tensor-Operatoren und 'Fractional Parentage'-Entwicklungen, die wir bereits zur Ermittlung der Matrixelemente von  $H_1$  und  $H_2$  benutzt haben, unumgänglich. Diese Methode wird ebenfalls in dem von Fano vorgeschlagenen allgemeinen Verfahren benutzt (Fano 65). In der üblichen Weise wird dazu der Operator  $1/r_{ij}$  nach Legendre-Polynomen  $P_k(\cos(\vec{r}_i, \vec{r}_j))$  entwickelt, die sich wiederum als Produkt von Tensor-Operatoren  $C_q^{(k)}$  darstellen lassen.

$$\frac{1}{r_{ij}} = \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \sum_k P_k(\cos(\vec{r}_i, \vec{r}_j)) \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \quad (3.16)$$

$$= \sum_k \sum_q C_q^{(k)}(\theta_i, \phi_i) C_q^{(k)*}(\theta_j, \phi_j) \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}}$$

$$\begin{aligned} \text{mit } r_{<} &= \text{Min}(r_i, r_j) \\ r_{>} &= \text{Max}(r_i, r_j) \\ \vec{r}_i &= (r_i, \theta_i, \phi_i) \end{aligned}$$

In der Phasenkonvention von Fano und Racah (Fano 59), die hier ausschließlich benutzt werden soll, ist  $C_q^{(k)}$  definiert durch

$$C_q^{(k)}(\theta, \phi) = i^k \left( \frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} Y_q^k(\theta, \phi) \quad (3.17)$$

Für die genaue Ableitung der Matrixelemente  $\{1/r_{ij}\}$  können wir auf Fano (Fano 65) verweisen und geben daher nur die wichtigsten Beziehungen an. Wir haben dazu statt der Darstellung  $SLM_S M_L$  die Darstellung  $LSJM$  gewählt und außerdem geringfügige Druckfehler behoben.



Die Auswahlregeln des Operators  $H_3$  ergeben sich aus den Kronecker-Deltas von

$$\begin{aligned}
 \text{Gl. (3.18)} \quad \Delta L &= 0 \\
 \Delta S &= 0 \\
 \Delta J &= 0 \\
 \Delta M &= 0
 \end{aligned}
 \tag{3.24}$$

Eine weitere Analyse der reduzierten Matrixelemente ergibt, daß die Matrixelemente von  $H_3$  verschwinden für den Fall, daß die Zustände unterschiedliche Parität besitzen.

### 3.1.2 Spin-Bahn-Wechselwirkung

Zur Berücksichtigung von relativistischen Effekten soll der nichtrelativistische Hamiltonoperator  $H_{NR}$  von Gl. (3.1) korrigiert werden. Ein wesentlicher Beitrag hierbei ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung. Für das Einelektronenatom läßt sie sich in Pauli-Näherung aus der Dirac-Gleichung ableiten (BSa 57)

$$V = \xi(r) \vec{l} \cdot \vec{s} \tag{3.25}$$

$$\text{mit} \quad \xi(r) = \frac{\alpha^2}{2} \frac{1}{r} \frac{\partial U(r)}{\partial r} \tag{3.26}$$

$\vec{l}$  und  $\vec{s}$  sind Bahndrehimpuls- bzw. Spin-Operator des Elektrons,  $\alpha$  die Feinstrukturkonstante und  $U(r)$  das elektrostatische Potential des Kerns. Die direkte Übertragung auf ein Vielelektronenatom ist ohne weiteres nicht möglich. Eine Untersuchung der Breit-Gleichung in Pauli-Näherung (BSa 57) zeigt, daß neben der durch das Kernfeld bedingten Spin-Bahn-Wechselwirkung noch eine Reihe recht komplexer Wechselwirkungen zu berücksichtigen sind, von denen die meisten sogar Zweiteilchenwechselwirkungen sind. Der Vollständigkeit halber muß hier angemerkt werden, daß jene Näherung bei vorgegebener effektiver Kernladung  $Z_{\text{eff}}$  eigentlich nur unter der Nebenbedingung  $(\alpha^2/2)Z_{\text{eff}}^3 \ll 1$  sinnvoll ist und auch dann nur bis zur ersten Ordnung einer Störungsrechnung benutzt werden sollte (BSa 57). Rechnungen des Autors allerdings zeigen, daß dieser Ansatz in Einzelfällen auch für schwerere Atome zu guter Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen führen kann. Das gilt insbesondere, wenn es weniger um Absolutenergien als vielmehr um Feinstruktur-

turaufspaltungen geht. Dieses ist auch in Übereinstimmung zum Beispiel mit Untersuchungen von Ermolaev und Jones (EJo 72). Von den Beiträgen, die Einfluß auf die Feinstrukturaufspaltung haben und damit für eine Berechnung in gemischter Kopplung ('intermediate Coupling') notwendig sind, seien die wichtigsten nun angegeben (Bwa 62).

$$\begin{aligned}
 V = & \frac{\alpha^2}{2} Z \sum_i \frac{1}{r_i^3} \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i - \frac{\alpha^2}{2} \sum_{i \neq j} \left( \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^3} \cdot \vec{p}_i \right) \cdot \vec{s}_i \\
 & - \frac{\alpha^2}{2} \sum_{i \neq j} \left( \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^3} \cdot \vec{p}_i \right) \cdot 2\vec{s}_j + \frac{\alpha^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}^3} (\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j) \frac{(\vec{s}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{s}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^2}
 \end{aligned}
 \tag{3.27}$$

Der erste Term ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung im Kernfeld; der zweite beschreibt die Spin-Bahn-Wechselwirkung des  $i$ -ten Elektrons im Coulombfeld des  $j$ -ten Elektrons (auch 'mutual spin-orbit interaction' genannt); der dritte Term berücksichtigt die magnetische Wechselwirkung zwischen dem Spin des  $j$ -ten Elektrons und dem Kreisstrom des  $i$ -ten Elektrons auf seiner Bahn ('spin-other-orbit interaction'). Der vierte Term steht für die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der magnetischen Momente von Spin  $i$  und Spin  $j$  ('Spin-Spin-Wechselwirkung'). Blume und Watson (Bwa 62) haben die Matrixelemente von Gl. (3.27) mit Ausnahme des letzten Terms näher untersucht. Sie geben Formeln für jene Beiträge an, die sich ähnlich wie der erste Term durch einen effektiven Einteilchenoperator  $\sum_i \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$  beschreiben lassen. Alle diese Beiträge fassen wir als Matrixelement eines Operators  $H_4$  zusammen, der zum nichtrelativistischen Operator  $H_{NR}$  Gl. (3.1) hinzu zu addieren ist.

$$\langle \alpha L S J M | H_4 | \alpha' L' S' J' M' \rangle = \zeta_{\alpha L S J M}^{\text{BW}} \langle \alpha L S J M | \sum_i \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i | \alpha' L' S' J' M' \rangle \tag{3.28}$$

$\zeta^{\text{BW}}$  enthält alle radialen Anteile des Matrixelements sowie einen Teil der winkelabhängigen Beiträge. Zur genaueren Ableitung verweisen wir auf (Bwa 62). Bei der Berechnung der Matrixelemente von  $H_4$  bleiben zwei Probleme zu lösen. Blume und Watson haben  $\zeta^{\text{BW}}$  nur für den Fall gleicher Elektronenkonfigurationen behandelt; für unsere späteren Zwecke mußten wir deren Methode daher verallgemeinern für den Fall von Matrixelementen, die nichtdiagonal in den Elektronenkonfigurationen sind (Wol 79).

Wir wollen darauf aber nicht weiter eingehen. Das zweite Problem ist die Berechnung der winkelabhängigen Matrixelemente  $\sum \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$ . In der Literatur werden diese Matrixelemente meist nur für eine jj-gekoppelte Basis und dann auch oft nur für den Fall eines einzigen Elektrons oder einer fast gefüllten Elektronenschale angegeben (siehe z.B. (CSb 35). Außerdem sind die bekannten Formeln beschränkt auf den Fall gleicher Elektronenkonfigurationen und damit nicht anwendbar für die Berücksichtigung von Konfigurationswechselwirkung. Aus diesem Grunde haben wir diese Matrixelemente für den allgemeinsten Fall abgeleitet. Einige Details sollen kurz skizziert werden. Die Herleitung erfolgt mit Hilfe von Tensor-Operatoren und 'Fractional Parentage'-Entwicklungen, ähnlich wie vorher bei  $H_1$  und  $H_2$ . Die Vektoroperatoren  $\vec{l}_i$  und  $\vec{s}_i$  werden als Tensor-Operatoren  $l_i^{(1)}$  und  $s_i^{(1)}$  vom Range 1 interpretiert. Mit Hilfe von Fano und Racah (FRA 59, Gl. 15.6) kann das Skalarprodukt  $\vec{l}_i^{(1)} \cdot \vec{s}_i^{(1)}$  ausgedrückt werden durch die reduzierten Matrixelemente von  $l_i^{(1)}$  und  $s_i^{(1)}$

$$\begin{aligned}
 & (\alpha L S J M | \vec{l}_i^{(1)} \cdot \vec{s}_i^{(1)} | \alpha' L' S' J' M') \\
 & = \delta_{JJ'} \delta_{MM'} (-1)^{L'+S+J+1} \begin{Bmatrix} L & L' & 1 \\ S' & S & J \end{Bmatrix} (\alpha L || l_i^{(1)} || \alpha' L') (\alpha S || s_i^{(1)} || \alpha' S')
 \end{aligned} \quad (3.29)$$

Hierdurch gelingt es, die Integrationen, die von Bahndrehimpuls und Spin abhängen, zu trennen. Das erste reduzierte Matrixelement wirkt dabei nur auf den Bahndrehimpulsraum und entsprechend das zweite nur auf den Raum der Spins. Die Berücksichtigung der Antisymmetrie der Vielteilchenfunktionen erfolgt ähnlich wie bei der Herleitung der Matrixelemente von  $H_1$  und  $H_2$ . Insgesamt ergibt sich (Wol 79)

$$\begin{aligned}
 & (\alpha L S J M | \sum_i \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i | \alpha' L' S' J' M') \\
 & = \delta_{JJ'} \delta_{MM'} (-1)^{L'+S+J} ((2L+1) (2S+1))^{1/2} \begin{Bmatrix} L & L' & 1 \\ S' & S & J \end{Bmatrix} \\
 & \times \sum_{\rho \rho'} \sum_{\nu \nu'} \delta_{\nu \nu'} \delta_{\rho \rho'} (-1)^{\Delta P} (N_{\nu} N_{\rho}')^{1/2} (l_{\rho} (l_{\rho}+1) s_{\rho} (s_{\rho}+1))^{1/2} \\
 & \times \sum_{f.p.} \sum_{f.p.} (l_{\rho}^{\nu} \alpha_{\rho} L S_{\rho} || l_{\rho}^{\nu} || l_{\rho}^{\nu} \alpha_{\rho} \bar{L} \bar{S} \bar{L} S_{\rho}) \\
 & \times (l_{\rho}^{\nu} \alpha_{\rho}' L' S_{\rho}' || l_{\rho}^{\nu} || l_{\rho}^{\nu} \alpha_{\rho}' \bar{L}' \bar{S}' \bar{L}' S_{\rho}') \\
 & \times (\bar{S}_1 \dots \bar{S}_{\rho-1} (\bar{S}_{\rho} (s_{\rho}, k) s_{\rho}) S_{\rho} \dots \alpha | (\bar{S}_1 \dots \bar{S}_{\rho-1} (\bar{S}_{\rho} s_{\rho}) S_{\rho} \dots) S' k, \alpha')^{(S)} \\
 & \times (\bar{L}_1 \dots \bar{L}_{\rho-1} (\bar{L}_{\rho} (l_{\rho}, k) l_{\rho}) L_{\rho} \dots \alpha | (\bar{L}_1 \dots \bar{L}_{\rho-1} (\bar{L}_{\rho} l_{\rho}) L_{\rho} \dots) L' k, \alpha')^{(L)}
 \end{aligned} \quad (3.30)$$

Der Pauli-Phasenfaktor  $(-1)^{\Delta P}$  ist bereits durch Gl. (3.12) definiert; die Drehimpulsquantenzahl  $k$  ist gleich 1 zu setzen; die Spinquantenzahlen  $s_{\rho}$  und  $s_{\rho}'$  haben den Wert 1/2.

Aus dem 6j-Symbol und den Kronecker-Deltas von Gl. (3.30) lassen sich unmittelbar die Auswahlregeln der Spin-Bahn-Wechselwirkung ablesen. Es sind dieses

$$\begin{aligned}
 \Delta L & = 0 \\
 \Delta L & = 0, \pm 1 \\
 \Delta S & = 0, \pm 1 \\
 \Delta J & = 0 \\
 \Delta M & = 0
 \end{aligned} \quad (3.31)$$

Die Auswahlregel  $\Delta S = 0, \pm 1$  ist insbesondere jene, die zuläßt, daß LS-gekoppelte Basisfunktionen unterschiedlicher Multiplizität gemischt werden können. Dieses kann je nach Größe der Spin-Bahn-Wechselwirkung (im Verhältnis zu den elektrostatischen Wechselwirkungen) zu einem völligen Zusammenbruch der LS-Kopplung führen.

### 3.1.3 Optische Übergänge

Der Photoabsorptionsquerschnitt  $\sigma(\nu)$  ist gegeben durch

$$\sigma(\nu) = \frac{\pi e^2}{mc} \frac{df}{d\nu} \quad (3.32)$$

mit der Oszillatorstärke  $f$  und der Photonenenergie  $h\nu$  (FCo 68). Daher ist mit der Spektralverteilung der Oszillatorstärke das Absorptionsverhalten eindeutig bestimmt.

Die Oszillatorstärke einer Absorptionslinie bei einem Übergang von einem atomaren Anfangszustand  $|a'J'M'\rangle$  der Energie  $E(a'J')$  in die entarteten Endzustände  $|aJM\rangle$  der Energie  $E(aJ)$  ergibt sich für elektrische Dipolstrahlung durch (CSH 35)

$$f(aJ, a'J') = \frac{1}{2J+1} \frac{8\pi^2 m}{3e^2 h} \nu(aJ, a'J') S(aJ, a'J') \quad (3.33)$$

mit 
$$\nu(aJ, a'J') = \frac{E(aJ) - E(a'J')}{h}$$

Die Linienstärke  $S$  ist dabei definiert als Summe der Betragsquadrate der Dipolmatrixelemente über sämtliche  $M$  und  $M'$ .

$$S(aJ, a'J') = \sum_M \sum_{M'} |(aJM | \vec{p} | a'J'M')|^2 \quad (3.34)$$

In Gl. (3.33) wurde vorausgesetzt, daß die Strahlung isotrop und unpolarisiert ist. Zur Berechnung der Matrixelemente ersetzen wir den Dipoloperator

$$\vec{p} = - \sum_i e \vec{r}_i \quad (3.35)$$

durch Tensor-Operatoren vom Range 1.

$$p = -e \sum_i r_i C^{(1)}(\theta_i, \phi_i) = -e \sum_i r_i \sum_q (-1)^q C_q^{(1)}(\theta_i, \phi_i) \vec{u}_{-q} \quad (3.36)$$

Die komplexen sphärischen Einheitsvektoren  $\vec{u}_q$  lassen sich mit Hilfe von orthogonalen, kartesischen Einheitsvektoren  $\vec{u}_x$ ,  $\vec{u}_y$  und  $\vec{u}_z$  definieren

$$\begin{aligned} \vec{u}_{+1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (i\vec{u}_x - \vec{u}_y) \\ \vec{u}_0 &= -i\vec{u}_z \\ \vec{u}_{-1} &= -\frac{1}{\sqrt{2}} (i\vec{u}_x + \vec{u}_y) \end{aligned} \quad (3.37)$$

Die Anwendung des Wigner-Eckart-Theorems auf eine einzelne Linienkomponente  $|a'J'M'\rangle \rightarrow |aJM\rangle$  liefert

$$\begin{aligned} (aJM | -e \sum_i r_i C_q^{(1)}(\theta_i, \phi_i) | a'J'M') \\ = (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} (aJ || -e \sum_i r_i C^{(1)}(\theta_i, \phi_i) || a'J') \end{aligned} \quad (3.38)$$

Da das 3j-Symbol nur unter der Bedingung

$$q = M - M' = \Delta M \quad (3.39)$$

von Null verschieden ist, ergibt sich mit Hilfe der sphärischen Einheitsvektoren  $\vec{u}_q$  in Gl. (3.36) eine direkte Zuordnung zwischen einzelnen Linienkomponenten und Polarisation der zugehörigen Strahlung. Diese Zuordnung werden wir später zur Untersuchung der winkelabhängigen Photoabsorption an Festkörperoberflächen noch benötigen.

Die weitere Berechnung der Matrixelemente ist kompliziert, so daß in der Literatur nur Formeln für sehr spezielle Übergänge angegeben sind. Ähnlich wie bei den Operatoren  $\Pi_1$ ,  $\Pi_2$  und  $\Pi_4$  haben wir daher auch hier eine Formel zur Berechnung des Allgemeinfalls abgeleitet. Da Matrixelemente dieser Art, wie wir noch in Kapitel 3.2 sehen werden, eine ganz besondere Bedeutung für die Wechselwirkung eines Atoms mit seiner Umgebung haben, ist die Formulierung sehr allgemein gehalten. Sie gilt für jeden Tensor-Operator  $T^{(k)}$ , der nur auf die Variablen des Bahndrehimpulsraumes angewandt werden soll. Unser Ergebnis für die Matrixelemente der Komponente  $q$  dieses Operators bezüglich antisymmetrischer Vielteilchenzustände lautet allgemein (Wol 79)

$$\begin{aligned}
 & \langle \alpha L S J M | \sum_i T_q^{(k)}(i) | \alpha' L' S' J' M' \rangle \\
 & = \delta_{SS'} (-1)^{L+S-M} \left\{ (2J+1)(2J'+1)(2L+1) \right\}^{1/2} \begin{pmatrix} J' & k & J \\ M' & q & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & J' & k \\ L & L & S \end{pmatrix} \\
 & \times \sum_{\rho, \rho'} (-1)^{\Delta\rho} (N_{\rho} N_{\rho'})^{1/2} (2k_{\rho} + 1)^{-1/2} \\
 & \times \sum_{f.p.} \sum_{f.p.} \langle \ell_{\rho}^{N_{\rho}} \nu_{\rho} \alpha_{\rho} L_{\rho} S_{\rho} || \ell_{\rho}^{N_{\rho}-1} \bar{\nu}_{\rho} \bar{\alpha}_{\rho} \bar{L}_{\rho} \bar{S}_{\rho} \ell_{\rho'} L_{\rho'} S_{\rho'} \rangle \\
 & \times \langle \ell_{\rho'}^{N_{\rho'}-1} \bar{\nu}_{\rho'} \bar{\alpha}_{\rho'} \bar{L}_{\rho'} \bar{S}_{\rho'} \ell_{\rho} \nu_{\rho} \alpha_{\rho} L_{\rho} S_{\rho} || \ell_{\rho}^{N_{\rho}} \nu_{\rho} \alpha_{\rho} L_{\rho} S_{\rho} \rangle \\
 & \times (\bar{S}_1 \dots \bar{S}_{\rho-1} (\bar{S}_{\rho} s_N) S_{\rho} \dots, \alpha | \bar{S}_1 \dots \bar{S}_{\rho-1} (\bar{S}_{\rho} s_N) S'_{\rho} \dots, \alpha') (S) \\
 & \times (\bar{L}_1 \dots \bar{L}_{\rho-1} (\bar{L}_{\rho} \ell_{\rho} k) \ell_{\rho} L_{\rho} \dots, \alpha | \bar{L}_1 \dots \bar{L}_{\rho-1} (\bar{L}_{\rho} \ell_{\rho} k) L_{\rho} \dots, \alpha') (L) \\
 & \times \langle \ell_{\rho} || T^{(k)} || \ell_{\rho'} \rangle
 \end{aligned} \tag{3.40}$$

Der Phasenfaktor  $(-1)^{\Delta\rho}$  ist durch Gl. (3.12) bereits definiert. Aus dem reduzierten Matrixelement, dem Kronecker-Delta sowie dem 3j- und dem 6j-Symbol ergeben sich die folgenden Auswahlregeln:

$$\Delta\ell = 0, \pm 1, \dots, \pm k$$

mit der einschränkenden Nebenbedingung, daß  $\ell_{\rho} + \ell_{\rho'} + k$  gerade sein muß.

$$\Delta L = 0, \pm 1, \dots, \pm k$$

$$\Delta S = 0$$

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

$$\Delta M = q$$

(3.41)

Die möglichen Werte für q bei vorgegebenem k sind

$$q = 0, \pm 1, \dots, \pm k$$

(3.42)

Die Auswahlregeln von L und J sind außerdem dadurch zu ergänzen, daß Übergänge von 0 nach 0 verboten sind.

Wir merken hier an, daß unsere Gl. (3.40) fundamentale Bedeutung für die gesamte Kristallfeld- und Ligandenfeld-Theorie hat, weil hiermit eine allgemeine Formulierung der dort notwendigen, winkelabhängigen Matrixelemente gefunden wurde. Sie umfaßt alle bisher bekannten, speziellen Ansätze und ermöglicht damit die Behandlung beliebiger, komplizierter Fälle. Wir werden darauf später noch eingehen.

Die Anwendung von Gl. (3.40) auf optische Übergänge ergibt sich für elektrische Multipolstrahlung einfach durch die Substitution

$$\sum_i T_q^{(k)}(i) \rightarrow -e \sum_i r_i^k C_q^{(k)}(\theta_i, \phi_i) \tag{3.43}$$

Die zugehörigen reduzierten Matrixelemente lassen sich nach Separation der Variablen schreiben als

$$\langle \ell_{\rho} || -e r^k C^{(k)} || \ell_{\rho'} \rangle = -e \langle \ell_{\rho} || C^{(k)} || \ell_{\rho'} \rangle \int P_{\nu_{\rho} \ell_{\rho}}(r) r^k P_{\nu_{\rho'} \ell_{\rho'}}(r) dr \tag{3.44}$$

Mit Gl. (3.40) ist es dadurch möglich, beliebige Matrixelemente für elektrische Multipolstrahlung zu berechnen. Im speziellen Fall der elektrischen Dipolstrahlung ist  $k=1$  zu setzen. Aus Gl. (3.41, 3.42) ergeben sich dann die bekannten Auswahlregeln.

### 3.1.4 Elektronenkorrelation am Beispiel der 5s, 5p-Photoemission von Xenon

In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, wie sich die Methoden der Kapitel 3.1.1 bis 3.1.3 zur Untersuchung von Vielteilcheneffekten einsetzen lassen. Die Berechnung der Zustände eines einzelnen Atoms stößt gerade wegen jener Korrelationseffekte auf beträchtliche Schwierigkeiten. Hartree-Fock-Rechnungen (HF) berücksichtigen

wichtigen nur einen sehr kleinen Teil jener Elektronenkorrelation, - im wesentlichen nur die elektronische Relaxation. Weitergehende Methoden, wie zum Beispiel MCHF ('Multiconfigurational Hartree-Fock', siehe z.B. (Pro 69)) lassen sich dagegen wegen des hohen Aufwandes nur für eine sehr begrenzte Anzahl von Zuständen gleichzeitig verwenden. Größere Möglichkeiten schafft die Anwendung von Methoden, wie MBPT- ('Many Body Perturbation Theory') und CI-Verfahren ('Configuration Interaction', Methode der Konfigurationswechselwirkung).

Zu den MBPT-Methoden (Kelly (Kel 76)) wollen wir wegen ihrer Ähnlichkeit auch RPA und RPAE ('Random Phase Approximation with Exchange') von Amusia (Ach 75) und Wendin (Wen 76a) zählen. Bei der Bestimmung von theoretischen Photoabsorptionsspektren ist diesen Verfahren gemeinsam, daß ohne getrennte Berechnung von Grund- und Endzuständen die spektrale Polarisierbarkeit der Atomhülle direkt ermittelt wird. Dieses geschieht durch Summation der Beiträge von vielen Orbitalen, - störungstheoretisch mit Hilfe von Graphen, zum Teil sogar bis zu unendlicher Ordnung. Ein unmittelbarer Bezug zu feineren Details der Elektronenkonfigurationen, wie zum Beispiel Multiplettaufspaltung, ist dadurch sehr erschwert; dieses und auch die fehlende Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung sind bisher der Grund, warum sich jene Methoden nicht für die Untersuchung von solchen Vielteilcheneffekten eignen, wie sie sich zum Beispiel in Multiplettaufspaltungen zeigen. Berechnungen liegen daher fast nur für Atome mit geschlossenen Schalen (oder auch fast geschlossenen Schalen) vor. Respektable Erfolge konnten dort verzeichnet werden bei der Bestimmung von absoluten Kontinuumsquerschnitten und Korrelationsenergien (Kel 76, Wen 76a, Ach 75).

Beim CI-Verfahren dagegen werden die Vielteilchenzustände des Atoms als Linearkombinationen von Wellenfunktionen vorgewählter Elektronenkonfigurationen ermittelt. Der Sprachgebrauch ist uneinheitlich, so daß wir in Abgrenzung zur MCHF-Methode darunter nur solche Verfahren verstehen wollen, die keine Variation der Orbitale

über SCF-Iterationen einschließen. Als Beispiel sei die SOC-Methode ('Superposition of Configurations') von Weiss (Wei 67) genannt. Zu der MBPT-Methode sind die CI-Verfahren äquivalent in dem Sinne, daß sie zum gleichen Ergebnis führen würden, wenn alle Wechselwirkungen berücksichtigt werden könnten. Bei der Anwendung auf die Photoabsorption ist die CI-Methode aber erheblich aufwendiger. Dadurch, daß Anfangs- und Endzustände unabhängig voneinander berechnet werden und anschließend auch noch die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen diesen Zuständen ermittelt werden müssen. Dieses Verfahren läßt sich auf offene Schalen anwenden, wobei die Berechnung der Matrixelemente der Vielelektronenzustände sehr mühsam und kompliziert sein kann. Bedingt durch diesen zum Teil außerordentlich großen Aufwand wird die Anzahl der Basisfunktionen und damit die Berücksichtigung von Korrelationen meist sehr begrenzt. Daher haben sich CI-Verfahren bisher nicht im gleichen Maße durchgesetzt wie MBPT-Rechnungen. Trotzdem soll im folgenden von uns ausschließlich eine CI-Methode benutzt werden, weil sie eher einen Zugang zu Vielteilcheneffekten bei offenen Schalen eröffnet, als die anderen Verfahren.

Wir wollen nun die Methode, so wie wir sie benutzen, kurz skizzieren und anschließend an einem Beispiel erläutern. Im Gegensatz zu Weiss (Wei 67) nehmen wir keine Optimierung der Orbitale vor. Wir arbeiten stattdessen mit ungewöhnlich großen Basisätzen (bis zu ca. 1000 Basisfunktionen<sup>†</sup>) und berücksichtigen zusätzlich relativistische Effekte, wie zum Beispiel die Spin-Bahn-Wechselwirkung. Wir benutzen damit den vollen Hamiltonoperator  $H$

$$H = H_1 + H_2 + H_3 + H_4 \tag{3.45}$$

Die einzelnen Operatoren haben wir bereits in den Kapiteln 3.1.1 und 3.1.2 definiert und dort auch allgemeine Methoden zur Berechnung ihrer Matrixelemente angegeben.

<sup>†</sup>) Analog zur Definition in Gl. (3.5) verstehen wir darunter atomare Gesamtwellenfunktionen und nicht etwa einzelne Orbitale.

Die Radialfunktionen der Orbitale ermitteln wir mit Hilfe von Hartree-Fock-Rechnungen, bei denen eigene Programme oder jene von Froese (Fro 69, Fro 72) verwendet werden, oder aus bekannten Tabellen, wie denen von Herman und Skillman (HSK 63) und Clementi (Cle 65). Bezüglich einer vorgewählten Basis von Vielelektronenfunktionen erfolgt dann die Berechnung sämtlicher Matrixelemente nach den Methoden der vorherigen Kapitel. Die anschließende Lösung des Eigenwertproblems

$$H\psi = E\psi \quad (3.46)$$

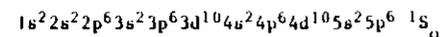
liefert eine Näherung für die zu berechnenden Zustände  $\psi$  sowie für deren Energien  $E$ . Um ein theoretisches Absorptionsspektrum zu bekommen, wird diese Methode getrennt für Anfangs- und Endzustände angewandt. Die Linienstärken ergeben sich dann nach Berechnung der Multipolmatrixelemente bezüglich der Basisfunktionen und anschließende Transformation in das System der Lösungsfunktionen  $\psi$ .<sup>†)</sup> Bei Beschränkung der Basis auf eine einzige Elektronenkonfiguration ('Einkonfigurationsnäherung') ist dieses Verfahren identisch mit einer sogenannten 'Intermediate Coupling'-Rechnung (gemischte Kopplung), bei der die Matrixelemente ohne Beschränkung auf einen speziellen Kopplungstyp (z.B. LS- oder jj-Kopplung) allgemein ermittelt werden.

<sup>†)</sup> Die Berechnung und Verarbeitung sämtlicher Matrixelemente erfolgt bei uns durch intensiven Einsatz eines Großrechners IBM 370/168. Mit ungefähr 60 verschiedenen Programmen, die überwiegend in Fortran geschrieben sind und einen Gesamtumfang von über 45000 Karten besitzen; werden die Methoden der vorherigen Kapitel 3.1.1 bis 3.1.3 angewandt. Für eine typische atomare Rechnung benötigen wir als Arbeitsspeicher 1 Mbyte Hauptspeicher, 23 permanente Plattendatensätze mit einer Größe zwischen 1 'Track' und 600 'Tracks' (à 13 Kbyte) und zusätzlich ungefähr 10 temporäre Plattendatensätze vergleichbarer Größe. Die Rechenzeiten für ein einzelnes Problem bewegen sich zwischen 1 Stunde und 50 Stunden ('CPU'-Zeit). Auf diese Weise wurden vom Verfasser im Vergleich zu anderen Autoren die bislang bei weitem umfangreichsten atomaren CI-Rechnungen in gemischter Kopplung durchgeführt. Einige Ergebnisse werden in diesem und in späteren Kapiteln noch vorgestellt und diskutiert.

Am Beispiel der 5s,5p-Photoemission des Xenons soll nun die Leistungsfähigkeit unserer Methode, die wir in späteren Abschnitten auch für die Untersuchung atomarer Effekte in Molekülen und Festkörpern benutzen wollen, kurz erläutert werden. Abb. 3.1a zeigt das experimentelle Spektrum von Gelius (Gel 74) für die Anregung mit AlK $\alpha$ -Strahlung. Sehr ähnliche Ergebnisse wurden von Spears et al. (SFC 74) für MgK $\alpha$ -Strahlung und kürzlich von Adam et al. (ANS 78) für die Anregung mit Synchrotronstrahlung gefunden. Um die Abhängigkeit von der Photonenenergie zu zeigen, sind in Abb. 3.2 zum Vergleich die Daten von Adam et al. für  $h\nu = 87,7$  eV und 75,5 eV gezeigt.

Auf Grund der Einelektronentheorie, - d.h. ohne Vielteilcheneffekte -, sind nur die zwei intensiven Linien der 5p-Anregung sowie die 5s-Linie zu erwarten. Die übrigen schwachen Linien bei höheren Bindungsenergien als 24 eV wurden von Gelius als 'Shake up'-Linien interpretiert. Im Rahmen von Åberg's 'Shake'-Theorie (Åbe 76) verbindet man damit einen Zweistufenprozeß, dessen erster Schritt die Anregung eines Photoelektrons ist; die dadurch bedingte plötzliche Änderung des Potentials im verbleibenden Atomrumpf führt in einem zweiten, zeitlich getrennten Schritt zu einem Übergang (Monopolübergang) eines weiteren Elektrons in diskrete Zustände ('Shake up') oder in freie Zustände ('Shake off'). Die Interpretation von Gelius wurde später von Spears et al. (SFC 74) dadurch teilweise in Zweifel gezogen, daß von ihnen nur einige Linien als 'Shake up'-, die übrigen dagegen als Korrelationsatelliten gedeutet wurden.

Um die Rolle der Elektronenkorrelation bei dem so interpretierten experimentellen Spektrum zu untersuchen, wurden von uns für die Endzustände CI-Rechnungen durchgeführt. Als Ausgangszustand wurde nur der Grundzustand



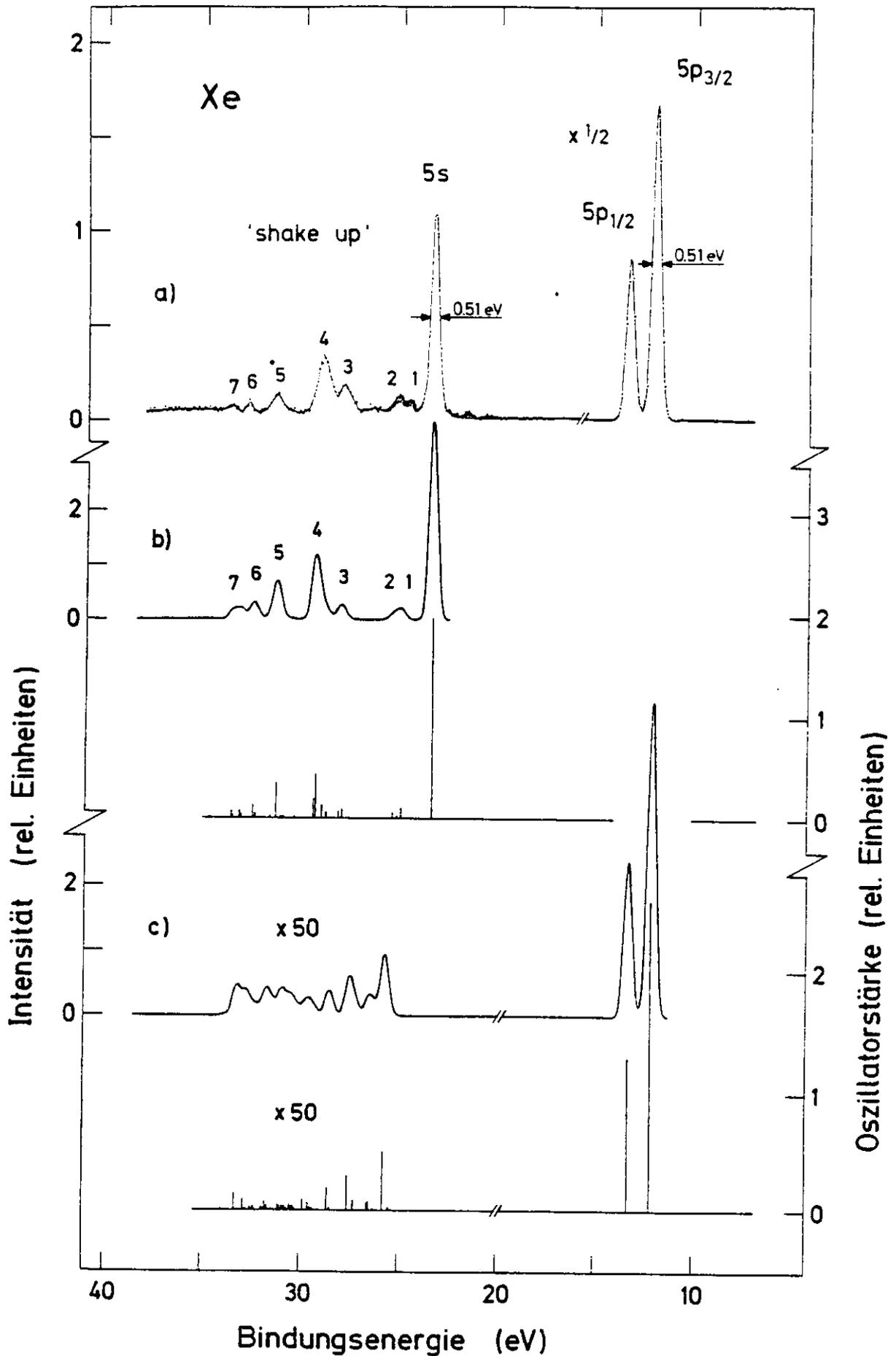


Abb. 3.1: 5s,5p-Photoemission von Xenon. a) Anregung mit AlK $\alpha$ -Strahlung (Gel 74) (schraffiert, Beitrag inelastisch gestreuter Elektronen). Theorie: b) 5s-Anregung, c) 5p-Anregung

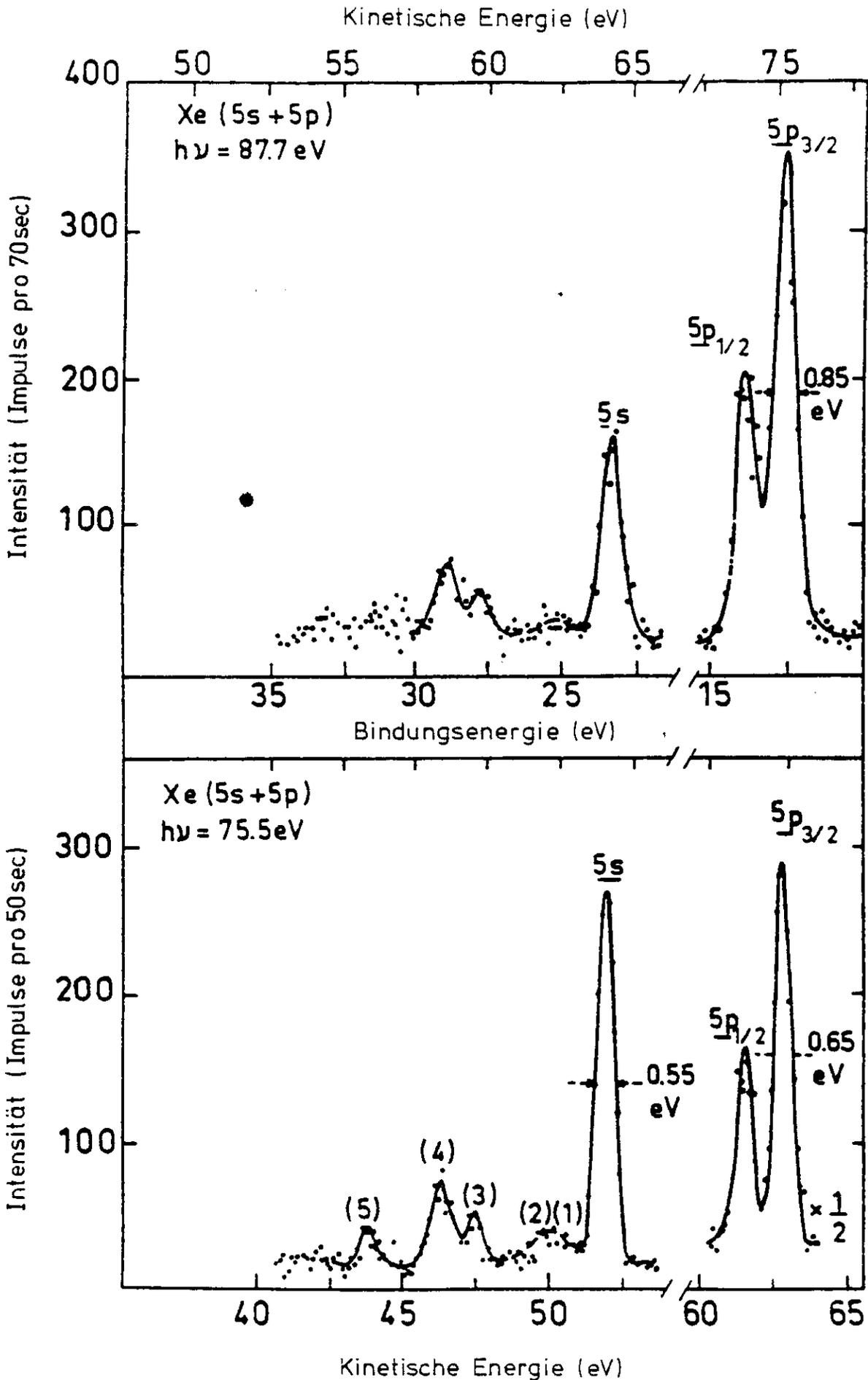


Abb. 3.2: 5s,5p-Photoemission von Xenon für Photonenenergien  $h\nu = 87,7 \text{ eV}$  und  $75,5 \text{ eV}$  (AWS 78).

berücksichtigt. Die Basis der Endzustände umfaßte alle Vielelektronenfunktionen mit Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $J=1$  aus den Elektronenkonfigurationen des Typs

$$\begin{aligned} \text{a) } & 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 \epsilon_1 p \\ & \dots 4d^{10} 5s^2 5p^4 n s \epsilon_2 p \quad n = 6 \text{ bis } 10 \\ & \dots 4d^{10} 5s^2 5p^4 m d \epsilon_3 p \quad m = 5 \text{ bis } 9 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{b) } & 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^5 \epsilon_4 s, \epsilon_5 d \\ & \dots 4d^{10} 5s^2 5p^4 o p \epsilon_6 s, \epsilon_7 d \quad o = 6 \text{ bis } 10 \\ & \dots 4d^{10} 5s^2 5p^4 q f \epsilon_8 s, \epsilon_9 d \quad q = 4 \text{ bis } 8 \end{aligned}$$

Die Berechnung erfolgte in der Näherung für hohe kinetische Energien der freien Elektronen. Dazu wurde die Basis begrenzt auf Konfigurationen mit

$$\begin{aligned} \text{a) } & \epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_3 \\ \text{b) } & \epsilon_4 = \epsilon_5 = \dots = \epsilon_8 = \epsilon_9 \end{aligned} \quad (3.47)$$

weil die in  $\epsilon$  diagonalen Matrixelemente die dominanten Beiträge liefern.

Sämtliche Wechselwirkungen der freien Elektronen untereinander sowie zwischen freien Elektronen und Rumpfelektronen wurden vernachlässigt, so daß nur die Elektronenkorrelation im zurückbleibenden Ionenrumpf berücksichtigt wurde. Unsere Näherung ist besonders sinnvoll für solche Photoemissionsspektren, bei denen Bindungsenergien und relative Intensitäten nahezu unabhängig von der Photonenenergie sind. Das ist insbesondere bei hohen kinetischen Energien der Fall; - allerdings nur insoweit, als nicht andere Photoabsorptionsachsen im gewählten Photonenenergiebereich liegen. Unter diesen Annahmen läßt sich das gesamte Spektrum dann als additive Überlagerung von zwei Spektren, - einem '5s'-Spektrum (a) und einem '5p'-Spektrum (b) interpretieren, die völlig unabhängig voneinander berechnet werden können.

Um einen möglichst großen Teil der Relaxationseffekte zu berücksichtigen, wurden die radialen Wellenfunktionen von Grundzustand und Endzuständen in Analogie zu ASCF-Rechnungen aus getrennten ionischen HF-Iterationen bestimmt. Die Radialwellenfunktionen wurden dabei nur für die Schwerpunktsenergie der jeweiligen Elektronenkonfiguration ermittelt ('HF configuration average'). Orthogonalitätsprobleme zwischen Endzuständen wurden dadurch umgangen, daß dort nur die Ionenkonfiguration  $5p^4 6s$  'völlig relaxiert' berechnet wurde. Bei den anderen Endzustandskonfigurationen wurden die radialen Rumpforbitalfunktionen von  $5p^4 6s$  unverändert übernommen; sämtliche ionischen Orbitale außerhalb der 5p-Schale wurden darauf unter Festhalten des jeweiligen Rumpfes ('fixed core') durch SCF-Iteration bestimmt. Orthogonalitätsfehler zwischen diesen äußeren Orbitalen stellten sich als gering heraus. Anschließend berechneten wir sämtliche Matrixelemente des Operators  $H$  in Gl.(3.45). Dabei wurden die nichtdiagonalen Matrixelemente sowie bei den Diagonalelementen alle von der Schwerpunktsenergie (der jeweiligen Elektronenkonfiguration) abweichenden Beiträge mit einem Faktor 0,75 multipliziert. Dieses Verfahren wurde für die Matrixelemente aller Operatoren - mit Ausnahme jener von  $H_4$  - durchgeführt. Diese Prozedur, welche wir 'a priori'-Skalierung nennen wollen, berücksichtigt pauschal einen großen Teil jener Konfigurationswechselwirkungen, welche im Rahmen des gewählten CI-Ansatzes nicht enthalten sind. Ähnliche Faktoren, die die Übereinstimmung der theoretischen Ergebnisse mit experimentellen Spektren beträchtlich verbessern können, sind vorher zum Beispiel von Sugar (Sug 72), Combet Farnoux (CfA 74) und vom Verfasser (WBR 76) verwendet worden. Eine Bestätigung für die Berechtigung dieses Verfahrens ergibt sich auf Grund von atomaren Rechnungen am Beispiel des Lanthans, mit denen Starace (Sta 74) erstmalig zeigte, daß Korrelationseffekte tatsächlich zu einer Verminderung von Energieaufspaltungen führen, welche sich durch gezielte Verkleinerung ('a priori'-Skalierung) von Matrixelementen simulieren läßt. Die Übergangsmatrixelemente wurden für elektrische Dipolstrahlung ermittelt. Orthogonalitätsfehler, bedingt durch die getrennte Berechnung von Grund- und Endzuständen, stellten sich als gering heraus. Soweit wir nur an relativen Intensitäten interessiert sind, ist eine Berechnung der freien Orbitale  $\epsilon l$  nicht notwendig, da sich alle von Null verschiedenen Matrixelemente

in Abhängigkeit von einem radialen Matrixelement

$$\int P_{nl}(r) r P_{n'l'}(r) dr \quad (3.48)$$

$$n'l' = 5s \text{ oder } 5p$$

darstellen lassen, das wir willkürlich  $\text{const} = 1$  setzen. Wir erhalten damit ein theoretisches Photoabsorptionsspektrum für eine feste (!) kinetische Energie  $\epsilon$  der Photoelektronen als Funktion der Photonenenergie. Wir nehmen nun an, daß die experimentelle Anregungsenergie  $h\nu$  genügend oberhalb der Ionisationsgrenzen  $E_i$  liegt; der gesamte Photoabsorptionsquerschnitt verläuft dann so flach, daß er über eine Energiebreite  $\Delta E$  als konstant angesehen werden kann,  $\Delta E$  sei dabei die Energiebreite des Systems von Ionisationsgrenzen. Wir können dann das obige theoretische Photoabsorptionsspektrum ( $\epsilon$  konstant,  $h\nu$  variabel) sehr einfach über die Grundbeziehung der Photoemission

$$\epsilon + E_i = h\nu \quad (3.49)$$

in das gewünschte Photoemissionsspektrum ( $\epsilon$  variabel,  $h\nu$  konstante Anregungsenergie) transformieren. Wir merken an, daß hierzu zur Bestimmung der Oszillatorstärken in Gl. (3.33) ein konstantes  $\nu$  eingesetzt werden muß, - im Gegensatz zur Berechnung von Photoabsorptionsspektren.

Die Ergebnisse unserer Rechnung sind in Abb. 3.1 b für die 5s- und in Abb. 3.1 c für die 5p-Anregung dargestellt. Da keine Absolutenergien berechnet wurden, ergab sich der Bezug zum experimentellen Spektrum durch Anpassung an die Energie der jeweiligen Hauptlinie. Für den Vergleich mit dem Experiment wurden die berechneten Linien mit einer Gauß-Kurve von 0,5 eV Halbwertsbreite gefaltet. Eine Anpassung der Intensitäten der Hauptlinien liefert sofort das Ergebnis, daß die 'Shake up'-Satelliten ausschließlich zum 5s-Spektrum gehören, wenn wir von dem 5p-bedingten Untergrund absehen. Gemessen an dem Schwierigkeitsgrad des Problems ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment sowohl bei den Aufspaltungen als auch den relativen Intensitäten außerordentlich gut. So, wie wir die Spektren berechnet haben, ergeben sich die Linien bereits beim primären Anregungsprozeß auf Grund von Korrelation in den Endzuständen, - also bei einem Einstufen-

prozeß! Ein zweiter sich anschließender Prozeß, wie ihn die 'Shake'-Theorie annimmt, ist nicht notwendig. Wir stellen daher im Gegensatz zu den bekannten Interpretationen fest, daß die 5s-'Shake up'-Linien nicht auf 'Shake up' zurückzuführen sind, sondern in Wirklichkeit ausschließlich Korrelationssatelliten sind.

Eine allgemeine Untersuchung der Matrixelemente, die in der 'Shake'-Theorie benötigt werden, zeigt, daß jene Matrixelemente bereits beim Photoionisationsprozeß eine wichtige Rolle spielen, wenn dort Vielteilcheneffekte berücksichtigt werden. Es besteht daher der überaus begründete Verdacht, daß in allen Fällen, wo bisher experimentelle Spektren mit 'Shake up' oder 'Shake off' erklärt wurden, in Wirklichkeit Korrelationseffekte vorliegen; das bedeutet, daß die Übergangsche 'Shake'-Theorie von falschen Voraussetzungen ausgeht und daher nicht anwendbar ist.

Die oben diskutierte 5s,5p-Photoemission wurde kürzlich von Wendin mit Hilfe seiner RPAE-Methode, die in enger Beziehung zu dem MBPT-Verfahren steht, untersucht (AWS 78, Wen 77). Bei den 5s-Satelliten gelang es ihm, nur die Beiträge zur Gesamtintensität der Übergänge in die ionischen Konfigurationen  $5p^45d$  und  $5p^46d$  abzuschätzen, ohne daß er diese Werte experimentellen Strukturen zuordnete. Die Schwierigkeit, die er nicht überwinden konnte, war die Tatsache, daß in dem betrachteten Energiebereich eine sehr große Anzahl sich gegenseitig überlappender Elektronenkonfigurationen liegt (siehe (Moo 49), Xe II Energieniveaus); auf Grund der Multiplettaufspaltung der einzelnen Konfigurationen und zusätzlich durch die Konfigurationswechselwirkung ergibt sich damit ein überaus kompliziertes System von Energieniveaus. Wir schließen hieraus, - wie auch bereits am Anfang dieses Kapitels begründet, daß unsere CI-Methode für derartige komplexe Probleme besser geeignet ist als die MBPT-Methoden in ihrer heutigen Form.

Das hier von uns vorgestellte Modell zur Berechnung von atomaren Photoemissionspektren unterscheidet sich von dem entsprechenden Modell von Manne und Åberg (MAB 70) dadurch, daß bei uns die freien Elektronen explizit berücksichtigt werden. Es gestattet daher die weitere Untersuchung des Einflusses der Wechselwirkung zwischen freien Elektronen, was zum Studium von zum Beispiel PCI-Effekten ('Post Collision Interaction', siehe z. B. (SSM 77)) nützlich sein könnte. Weitere, besonders interessante Anwendungsmöglichkeiten eröffnen sich darüber hinaus für den Fall der Wechselwirkung zwischen freien und gebundenen Elektronen; diese Wechselwirkung ist von großer Bedeutung für die Resonanzeffekte der Photoemission, welche in jüngster Zeit experimentell gefunden wurden (siehe z.B. (GBP 77, Kal 78)). Wir werden hierauf in Kapitel 5.3.2 noch näher eingehen, wenn wir mit Hilfe unseres Modells die resonante Photoemission bei metallischem Nickel untersuchen.

Vielteilcheneffekte, wie sie hier am Beispiel eines Atoms gezeigt wurden, spielen in verschiedener Form auch bei Molekülen und Festkörpern eine Rolle. Wir werden daher die Diskussion solcher Effekte in einem späteren Kapitel am Beispiel von Festkörperspektren fortsetzen. Doch zunächst sollen die Methoden, deren Leistungsfähigkeit wir hier für den Fall eines einzelnen Atoms demonstriert haben, erweitert werden für Atome unter dem Einfluß einer Umgebung.

### 3.2 Atomare Zustände unter dem Einfluß einer Umgebung

Wir wollen jetzt die Veränderung der Zustände von Atomen unter dem Einfluß einer Umgebung untersuchen. Unter Umgebung verstehen wir dabei eine beliebige Anordnung von Nachbaratomen, die die Zustände des betrachteten Aufatoms zwar verändern, aber dennoch gestatten, die Wellenfunktionen jenes Aufatoms bezüglich einer Basis von lokalen, atomaren Zuständen darzustellen. Wir denken dabei an dichte Gase, Moleküle, Adsorbate an Festkörperoberflächen oder vielleicht sogar an Festkörper, wie zum Beispiel feste Edelgase oder ionische Kristalle.

### 3.2.1 Hamiltonoperator des Gesamtsystems

In der Born-Oppenheimer-Näherung sehen wir von der Kernbewegung der Atome ab und schreiben nach Abzug der kinetischen Energie der Kerne für den Hamiltonoperator  $H'$  des gesamten Systems von Atomen

$$H' = H_1' + H_2' + H_3' + H_4' + H_5' \quad (3.50)$$

$$\text{mit } H_1' = - \sum_i \frac{v_i^2}{2} \quad (3.51)$$

$$H_2' = - \sum_K \sum_i \frac{Z_K}{r_{Ki}} \quad (3.52)$$

$$H_3' = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.53)$$

$$H_4' = \sum_i \xi_i^{BW} \vec{r}_i \cdot \vec{s}_i \quad (3.54)$$

$$H_5' = \sum_{K < L} \frac{Z_K Z_L}{R_{KL}} \quad (3.55)$$

mit den Kernladungen  $Z_K$  am Ort  $\vec{R}_K$ , dem Kern-Kern-Abstand  $R_{KL} = |\vec{R}_K - \vec{R}_L|$  und dem Kern-Elektron-Abstand  $r_{Ki} = |\vec{R}_K - \vec{r}_i|$ . Die Summationen  $i$  und  $j$  erstrecken sich über alle Elektronen des gesamten Systems.  $K$  und  $L$  laufen über alle Atomkerne. Im Vergleich zum rein atomaren Hamiltonoperator  $H$  in Gl. (3.45) ist hier die elektrostatische Elektron-Kern-Wechselwirkung auf alle Kerne ausgedehnt und außerdem die potentielle Energie der Kerne addiert worden. Der Operator  $\xi_i^{BW}$  in Gl. (3.54) deutet an, daß  $H_4'$  neben der üblichen Spin-Bahn-Wechselwirkung entsprechend zu Gl. (3.28) weitere relativistische Effekte enthalten soll.

Um einen direkten Bezug zu atomaren Zuständen zu erhalten, wählen wir für die weiteren Überlegungen als Basis solche Gesamtzustände, welche sich aus dem Produkt der Hilbert-Räume eines Aufatoms und seiner Umgebung ergeben. Die zu einem Gesamtzustand des Systems gehörige Slater-Determinante (gegebenenfalls auch Linearkombination von Slater-Determinanten) beschreiben wir durch

$$|AB\rangle \quad (3.56)$$

A kennzeichnet dabei den Zustand des Aufatoms und B entsprechend den Zustand seiner Umgebung. Soweit nicht anders angegeben, nehmen wir im folgenden für B ebenfalls ein einzelnes Atom an; die anschließenden Überlegungen lassen sich leicht auf viele Atome ausdehnen. Ähnlich wie in Kapitel 3.1 setzen wir voraus, daß sämtliche Spinorbitale orthonormal sind.

### 3.2.2 Elektron-Elektron-Wechselwirkung

Wir wollen uns auf die Diskussion des Operators  $\sum 1/r_{ij}$  beschränken, weil hierbei wesentliche Überlegungen angestellt werden, welche auch typisch für die anderen Operatoren sind. Im Prinzip sind die Matrixelemente von  $\sum 1/r_{ij}$  berechenbar, wie in Gl. (3.18, 3.19) für das einzelne Atom angegeben wurde. Die direkte Anwendung ist aber erschwert dadurch, daß die Spinorbitale hier bezüglich verschiedener Zentren definiert sind. Denkbar wäre, die Orbitale des gesamten Systems um ein gemeinsames Zentrum nach separablen Funktionen zu entwickeln, und dann Gl. (3.18, 3.19) anzuwenden. Nur bei kleineren Systemen scheint dieser Weg gangbar zu sein, so daß wir eine andere Methode benutzen wollen.

In Anlehnung an die Herleitung von Gl. (3.18, 3.19) können wir ähnlich wie bei Fano (Fan 65) die Zweiteilchenwechselwirkung aller N Elektronen zurückführen auf die Wechselwirkung zweier Probeelektronen, zum Beispiel des N-ten mit dem (N-1)-ten Elektron. Nach Einführung einer Standardreihenfolge erreichen wir dadurch eine Transformation der 'Wechselwirkung zwischen Elektronen' in die 'Wechselwirkung zwischen Orbitalen' des Systems!

Den Beitrag einer einzelnen Kombination von wechselwirkenden Orbitalen mit den Schalenindices  $\rho, \sigma, \rho', \sigma'$  wollen wir durch

$$(AB | \sum \frac{1}{r_{ij}} | A'B')^{\rho\sigma\rho'\sigma'} \quad (3.57)$$

kennzeichnen. Wir setzen bei dieser Schreibweise, die wir noch öfter benutzen werden, stillschweigend voraus, daß nur solche Kombinationen von wechselwir-

kenden Schalen berücksichtigt werden sollen, bei denen die Beobachterschalen in den 'bra' und den 'kets' übereinstimmen. Ähnlich wie in Gl. (3.18) sind zur Berechnung der Matrixelemente von  $H_3'$  die Beiträge sämtlicher Kombinationen von wechselwirkenden Orbitalen unter der Nebenbedingung

$$\rho \leq \sigma, \quad \rho' \leq \sigma' \quad (3.58)$$

aufzusummieren:

$$(AB | \sum \frac{1}{r_{ij}} | A'B') = \sum_{\rho\sigma\rho'\sigma'} (AB | \sum \frac{1}{r_{ij}} | A'B')^{\rho\sigma\rho'\sigma'} \quad (3.59)$$

Bei der Verteilung der wechselwirkenden Orbitale auf die Räume A und B können wir 3 verschiedene Fälle von Kombinationen unterscheiden:

- Fall 1: alle wechselwirkenden Orbitale nur an A
- Fall 2: alle wechselwirkenden Orbitale nur an B
- Fall 3: wechselwirkende Orbitale sowohl an A als auch an B

Die Fälle 1 und 2 sind besonders einfach, weil zur Berechnung hier direkt die Gl. (3.18) um das jeweilige Zentrum von A beziehungsweise von B angewandt werden kann. Nach Summation über sämtliche Kombinationen des jeweiligen Typs lassen sich diese Beiträge sehr einfach mit Hilfe des Operators  $H_3$  von Gl. (3.4) ausdrücken.

$$\sum_{\rho\sigma\rho'\sigma'} \sum_{\text{Fall 1}} (AB | \sum \frac{1}{r_{ij}} | A'B')^{\rho\sigma\rho'\sigma'} = \delta_{BB'} (A | H_3 | A') \quad (3.60)$$

$$\sum_{\rho\sigma\rho'\sigma'} \sum_{\text{Fall 2}} (AB | \sum \frac{1}{r_{ij}} | A'B')^{\rho\sigma\rho'\sigma'} = \delta_{AA'} (B | H_3 | B') \quad (3.61)$$

$\delta_{AA'}$  und  $\delta_{BB'}$  sorgen dafür, daß sich die an der Wechselwirkung gerade nicht beteiligten Beobachterelektronen von A, A' beziehungsweise B, B' links und rechts im Matrixelement jeweils in gleichen Spinorbitalen befinden.

Schwieriger ist die Behandlung des Falles 3, weil hier eine ganze Reihe verschiedener Kombinationen möglich ist, deren Beitrag auch darüber hinaus noch schwer zu ermitteln ist. Im allgemeinsten Fall - mindestens vier atomare Zentren vorausgesetzt - müssen hier Vierzentrenintegrale berücksichtigt werden. Um Unbequemlichkeiten zu umgehen, machen wir jetzt die Annahme, daß als Basis nur solche Zustände des gesamten Systems gewählt werden sollen, bei denen die Zahl der Elektronen in den Teilsystemen A,A' beziehungsweise B,B' jeweils konstant bleibt, d.h.  $N_A = N_{A'}$ , und  $N_B = N_{B'}$ , oder für den allgemeinen Fall von N Atomen  $A_i$

$$N_{A_i} = N_{A'_i} \quad (i = 1, \dots, N) \quad (3.62)$$

wenn  $N_{A_i}$  und  $N_{A'_i}$  die Zahl der Elektronen von  $A_i$  bzw.  $A'_i$  sind. Wir merken hier an, daß diese Annahme nicht notwendig eine Einschränkung ist, da sich prinzipiell jede beliebige Elektronenverteilung als Entwicklung nach derartigen Teilsystemen darstellen läßt. Wie wir noch sehen werden, sind durch diese Annahme Phänomene, wie zum Beispiel die Austauschwechselwirkung zwischen den Teilsystemen, keinesfalls ausgeschlossen.

Neben der Vereinfachung, welche sich auf Grund von Gl. (3.62) für unser System von zwei Atomen ergeben wird, führt die Analyse des Operators  $\sum 1/r_{ij}$  unter den obigen Annahmen für viele Atome auf das wichtige Ergebnis, daß sämtliche Drei- und Vierzentrenintegrale exakt gleich Null sind - infolge der vorausgesetzten Orthogonalität der Beobachterorbitale. Zu untersuchen sind damit nur Zweizentrenintegrale! Die folgenden Überlegungen für ein System von zwei Atomen, bei dem ohnehin höchstens nur Zweizentrenintegrale auftreten können, gelten daher entsprechend auch für Anordnungen von vielen Atomen.

Für unser System von zwei Atomen führen wir nun ähnlich wie in Kapitel 3.1.1 für die Elektronenschalen willkürlich eine Standardreihenfolge ein, wobei die Indices der Schalen an A,A' immer kleiner seien als jene an B,B'. Für die Schalen der

wechselwirkenden Orbitale ergibt sich dann mit der Nebenbedingung Gl. (3.58) die folgende Zuordnung zu den Teilsystemen:  $\rho$  an A,  $\rho'$  an A',  $\sigma$  an B und  $\sigma'$  an B'. Während für die Fälle 1 und 2 mit Gl. (3.60, 3.61) sowohl die direkte als auch die Austauschwechselwirkung voll berücksichtigt ist, wollen wir hier für den Fall 3 diese Wechselwirkungen getrennt behandeln. Zunächst zum direkten Anteil. Dieser läßt sich interpretieren als klassische Coulomb-Wechselwirkung der Raumladung  $A^*A'$  mit der Raumladung  $B^*B'$ . Entwicklung des Operators  $1/r_{ij}$  nach Tensor-Operatoren Gl. (3.16) um das Zentrum von A,A' und anschließende Integration führt zu

$$\sum_{\rho} \sum_{\sigma} \sum_{\rho'} \sum_{\sigma'} (AB | \sum \frac{1}{r_{ij}} | A'B')^{\rho\rho'\sigma\sigma'}$$

Fall 3 direkt

$$= \sum_{\rho} \sum_{\rho'} \sum_{k} \sum_{q} (A | \sum_i C_q^{(k)}(i) | A')^{\rho\rho'} Y_{A\rho\rho'}^{kq} \quad (3.63)^{+}$$

mit

$$Y_{A\rho\rho'}^{kq} = \sum_{\mu} \sum_{\mu'} r_{\mu\mu'} \left( \int \int \int \int \Phi_{\mu}^*(r_2, \theta_2, \phi_2) P_{\rho, \mu}^{kq}(r_1) C_q^{(k)*}(\theta_2, \phi_2) \right. \\ \left. \times \frac{r_1^k}{r_1^{k+1}} \Phi_{\mu'}(r_2, \theta_2, \phi_2) P_{\rho', \mu'}^{kq}(r_1) dr_1 r_2^2 dr_2 \sin\theta_2 d\theta_2 d\phi_2 \right) \quad (3.64)$$

Bei der Ableitung von Gl. (3.63) wurde der winkelabhängige Teil der Orbitale von A,A' von den restlichen Variablen getrennt, so daß im Teilsystem A,A' Einteilchenmatrixelemente von  $C_q^{(k)}$  zu berechnen sind. Der Index  $\rho\rho'$  an diesen Matrixelementen soll andeuten, daß hier der Beitrag der Schalen  $\rho$  und  $\rho'$  gemeint ist. Das Integral  $Y_{A\rho\rho'}^{kq}$ , Gl. (3.64) können wir interpretieren als Matrixelement eines

<sup>+</sup> Das  $i$  im Argument von  $C_q^{(k)}(i)$  soll die Kurzschreibweise für den Satz von Koordinaten des Elektrons  $i$  sein. Hier und in späteren Formulierungen der Matrixelemente setzen wir stillschweigend voraus, daß die Elektronenkoordinaten der Operatoren sich ausschließlich nur auf solche Elektronen beziehen, die in den entsprechenden Räumen der 'bra' und der 'kets' enthalten sind.

Einteilchenoperators bezüglich der Teilzustände B und B'. Die Summation  $\mu, \mu'$  läuft hierbei über die Beiträge von allen Spinorbitalen  $\phi_\mu$  und  $\phi_{\mu'}$  von B und B'. Zu beachten ist, daß die Integrationskoordinaten ihren Ursprung im Zentrum A, A' haben; damit sind die Spinorbitale von B, B' bezüglich dieser Koordinaten nicht mehr separabel.  $f_{\mu\mu'}$  steht stellvertretend für die Integration über den Spin der Orbitale  $\mu$  und  $\mu'$  sowie für die Orthogonalitätsintegrale über die verbleibenden Spinorbitale der Beobachterelektronen (von B und B'); gegebenenfalls muß es durch einen Umkopplungskoeffizienten ersetzt werden. Wir haben in Gl. (3.64) indirekt vorausgesetzt, daß B und B' jeweils nur durch eine einzige Slater-Determinante darstellbar sind; wenn das nicht möglich ist, muß über die Beiträge verschiedener Slater-Determinanten summiert werden. Im Falle von B=B' ergibt sich für  $Y_{A\rho\mu}^{kq}$  einfach

$$Y_{A\rho\mu}^{kq} = \iiint \bar{\rho}_B(r_2, \theta_2, \phi_2) P_{\mu, \rho}^{kq}(r_1) C_q^{(k)*}(\theta_2, \phi_2) \times \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} P_{\mu, \rho}^{kq}(r_1) dr_1 r_2^2 dr_2 \sin\theta_2 d\theta_2 d\phi_2 \quad (3.65)$$

mit der Ladungsdichte von B

$$\bar{\rho}_B = \sum_{\mu} \phi_{\mu}^* \phi_{\mu} \quad (3.66)$$

Die Berechnung des Austausches ist unbequemer, als es bei der direkten Wechselwirkung der Fall ist. Das ist insbesondere darin begründet, daß sich hier die Integration über die Winkelanteile nicht wie vorher separieren läßt in eine Integration über den Raum von A, A' und eine andere über B, B'. Wir ersetzen daher die an sich nichtlokale Austauschwechselwirkung durch ein lokales, spinabhängiges, statistisches Potential  $V_{ex}$ , ähnlich wie es bei den atomaren Rechnungen von Her-

man und Skillman (HSk 63) sowie bei der Xa-Methode (Sla 74) für Moleküle und für größere Anordnungen von Atomen ('Cluster') gebräuchlich ist und erfolgreich angewandt wird.

$$V_{ex} = V(r, \theta, \phi, \uparrow) \uparrow + V(r, \theta, \phi, \downarrow) \downarrow \quad (3.67)$$

Die Schreibweise soll andeuten, daß zum Beispiel der Operator  $V \uparrow$  nur auf Elektronen der entsprechenden Spinrichtung  $\uparrow$  anzuwenden ist. Unter Benutzung des üblichen Parameters  $\alpha$ , der Werte zwischen 2/3 und 1 annehmen kann, setzen wir

$$V(r, \theta, \phi, \uparrow) = -\frac{9}{4} \alpha \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \bar{\rho}(r, \theta, \phi, \uparrow)^{1/3} \quad (3.68)$$

wobei  $\bar{\rho}(r, \theta, \phi, \uparrow)$  die Elektronendichteverteilung sämtlicher Elektronen mit Spinrichtung  $\uparrow$  ist. Entsprechendes gilt für die andere Spinrichtung. Die Berechnung der Matrixelemente vereinfacht sich nun dadurch erheblich, daß wir statt des Zweiteilchenoperators  $1/r_{ij}$  einen Einteilchenoperator  $V$  vor uns haben. Nach Entwicklung des Operators  $V$  nach den Komponenten von Tensor-Operatoren  $C^{(k)}$  um das Zentrum von A, A' und zusätzlich um das Zentrum von B, B' läßt sich für die Austauschmatrixelemente schreiben

$$\begin{aligned} & (AB | \sum_i V_{ex}(i) | A'B') \\ &= \delta_{BB'} \sum_{\rho} \sum_{\rho'} \sum_k \sum_q (A | \sum_i C_q^{(k)}(i) | A')^{\rho\rho'} X_{A\rho\rho'}^{kq} \uparrow \\ &+ \delta_{AA'} \sum_{\sigma} \sum_{\sigma'} \sum_k \sum_q (B | \sum_i C_q^{(k)}(i) | B')^{\sigma\sigma'} X_{B\rho\rho'}^{kq} \uparrow \\ &+ \dots \dots \dots \left. \vphantom{\sum_i} \right\} \text{entsprechend für Spin } \downarrow \end{aligned} \quad (3.69)$$

$$\text{mit } X_{A\rho\rho}^{kq}, \dagger = \frac{2k+1}{4\pi} \iiint P_{n_\rho, \ell_\rho} (r) C_q^{(k)*}(\theta, \phi) V_A(r, \theta, \phi, \dagger) P_{n_\rho, \ell_\rho} (r) dr \sin\theta d\theta d\phi \quad (3.70)$$

$$X_{B\sigma\sigma}^{kq}, \dagger = \frac{2k+1}{4\pi} \iiint P_{n_\sigma, \ell_\sigma} (r) C_q^{(k)*}(\theta, \phi) V_B(r, \theta, \phi, \dagger) P_{n_\sigma, \ell_\sigma} (r) dr \sin\theta d\theta d\phi$$

entsprechend

$$X_{A\rho\rho}^{kq}, \dagger \text{ und } X_{B\sigma\sigma}^{kq}, \dagger$$

Der erste und dritte Term in Gl. (3.69) wird jeweils um das Zentrum A, A' als Koordinatenursprung berechnet, der zweite und vierte Term dagegen um B, B'.

Bei den Integrationen von Gl. (3.70) ist zu beachten, daß dem Index A oder B entsprechend die Koordinaten r, θ, φ ihren Ursprung im Zentrum A oder B haben; V<sub>A</sub>(r, θ, φ, †) ist daher das Austauschpotential V von Gl. (3.68), bezogen auf das Zentrum A.

Besonders einfach wird die Berechnung der Austauschwechselwirkung für Ladungsverteilungen mit

$$V(r, \theta, \phi, \dagger) = V(r, \theta, \phi, \dagger) \quad (3.71)$$

Das ist insbesondere bei geschlossenen Schalen der Fall. Dann ist der Austauschoperator, welcher auf ein einzelnes Elektron wirkt, unabhängig von seiner Spin-Komponente, so daß wir für die winkelabhängigen Operatoren in Gl. (3.69) schreiben können

$$\sum C_q^{(k)} \dagger + \sum C_q^{(k)} \dagger = \sum C_q^{(k)} \quad (3.72)$$

Für die Matrixelemente ergibt sich dann an Stelle von Gl. (3.69)

$$(AB | \sum_i V_{\text{ex}}(i) | A'B') = \delta_{BB'} \sum_\rho \sum_{\rho'} \sum_k \sum_q (A | \sum_i C_q^{(k)}(i) | A')^{\rho\rho'} X_{A\rho\rho}^{kq} + \delta_{AA'} \sum_\sigma \sum_{\sigma'} \sum_k \sum_q (B | \sum_i C_q^{(k)}(i) | B')^{\sigma\sigma'} X_{B\sigma\sigma}^{kq} \quad (3.73)$$

$$\text{mit } X_{A\rho\rho}^{kq}, \dagger = \frac{2k+1}{4\pi} \iiint P_{n_\rho, \ell_\rho} (r) C_q^{(k)*}(\theta, \phi) \bar{V}_A(r, \theta, \phi) P_{n_\rho, \ell_\rho} (r) dr \sin\theta d\theta d\phi \quad (3.74)$$

$$X_{B\sigma\sigma}^{kq}, \dagger = \frac{2k+1}{4\pi} \iiint P_{n_\sigma, \ell_\sigma} (r) C_q^{(k)*}(\theta, \phi) \bar{V}_B(r, \theta, \phi) P_{n_\sigma, \ell_\sigma} (r) dr \sin\theta d\theta d\phi$$

und

$$\bar{V}(r, \theta, \phi) = -\frac{9}{4} \alpha \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \left(\frac{1}{2} \bar{\rho}(r, \theta, \phi)\right)^{1/3} \quad (3.75)$$

Die gesamte Raumladungsdichte  $\bar{\rho}$  hängt von den Teilzuständen A, A', B und B' ab und ist bei Nichtdiagonalelementen nicht eindeutig festgelegt. Wir definieren  $\bar{\rho}$  als Summe der Beiträge der Teilsysteme

$$\bar{\rho} = \bar{\rho}_{AA'} + \bar{\rho}_{BB'} \quad (3.76)$$

$$\text{mit } \bar{\rho}_{AA'}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi r^2} \left( \sum_\nu N_\nu | P_{n_\nu, \ell_\nu} (r) |^2 + \sum_{\nu'} N'_{\nu'} | P_{n_{\nu'}, \ell_{\nu'}} (r) |^2 \right) \quad (3.77)$$

Hierbei sind N<sub>ν</sub> und N'<sub>ν'</sub>, die Besetzungszahlen der Schalen ν und ν' von A und A'. Bei nicht gefüllten Schalen ist  $\bar{\rho}_{AA'}$ , das sphärische Mittel der jeweiligen Ladungsverteilungen. Entsprechende Beziehungen gelten für  $\bar{\rho}_{BB'}$ , bezüglich des Zentrums von B, B'.

Die Matrixelemente des Operators  $V_{ex}$  in Gl. (3.73) enthalten Anteile des intraatomaren Austausches, der bereits in Gl. (3.60, 3.61) berücksichtigt wurde und sich dort viel genauer mit Hilfe des Operators  $U_3$  berechnen läßt. Um nur die interatomaren Beiträge zu erhalten, müssen wir daher den intraatomaren Anteil von Gl. (3.73) abziehen und erhalten schließlich für den Austauschbeitrag von

Fall 3

$$\sum_{\rho} \sum_{\sigma} \sum_{\rho'} \sum_{\sigma'} (AB | \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}} | A'B' \rangle)^{\rho\rho'\sigma\sigma'} = (AB | \sum_i V_{ex}(i) | A'B' \rangle) \quad (3.78)$$

Fall 3 Austausch

Hierbei entspricht der Operator  $V'_{ex}$  dem Operator  $V_{ex}$  von Gl. (3.73) mit dem Unterschied, daß statt des Potentials  $\bar{V}$  von Gl. (3.75) jetzt

$$\bar{V}' = -\frac{9}{8} \alpha \left(\frac{3}{n}\right)^{1/3} \left\{ (\bar{\rho}_{AA'} + \bar{\mu}_{BB'})^{1/3} - \bar{\rho}_{AA'}^{1/3} - \bar{\rho}_{BB'}^{1/3} \right\} \quad (3.79)$$

einzusetzen ist.

Für den Allgemeinfall des Austausches Gl. (3.69) läßt sich dementsprechend das Potential  $V(r, \theta, \phi, t)$  in Gl. (3.68) analog ändern.

Wir müssen hier noch anmerken, daß bei dem benutzten statistischen Ansatz des Austausches Gl. (3.79) eigentlich noch eine Korrektur der Selbstenergie vorgenommen werden müßte; wir verzichten darauf, weil wir bei den später noch zu betrachtenden Problemen keine große Änderung erwarten.

### 3.2.3 Intra- und interatomare Wechselwirkungen

Unsere Überlegungen für die Elektron-Elektron-Wechselwirkung lassen sich nun genauso auch für die anderen Terme des gesamten Hamiltonoperators  $H'$  aufstellen. Zusammenfassend wollen wir hier nur das Gesamtergebnis angeben.

Die kinetische Energie der Elektronen besitzt auf Grund der von uns gemachten Annahmen - wie Orthonormalität der Spinorbitale und Invarianz der Elektronenzahl in den Teilsystemen  $A, A'$  bzw.  $B, B'$  (siehe Gl. (3.62)) - nur intraatomare Anteile.

$$(AB | U_1' | A'B' \rangle = \delta_{BB'} (A | U_1 | A' \rangle) + \delta_{AA'} (B | U_1 | B' \rangle) \quad (3.80)$$

Die Kronecker-Deltas berücksichtigen, daß der Operator der kinetischen Energie ein Einteilchenoperator ist und damit alle anderen Elektronen, auf welche der Operator gerade nicht angewandt wird, Beobachterelektronen ('spectator electrons') sind. Gegebenenfalls müssen die Kronecker-Deltas durch Umkopplungskoeffizienten ersetzt werden.

Für spätere Zwecke geben wir noch eine statistische Formulierung der kinetischen Energie an. Beim Zusammenbringen der Atome ist - bedingt durch die Erhöhung der Ladungsdichte beim Überlappen der Elektronengase - eine Zunahme  $\Delta E_{kin}$  der kinetischen Energie zu erwarten. Wir erhalten diesen Beitrag ähnllich wie bei der Austauschwechselwirkung (s. Kapitel 3.2.2) durch Entwicklung des zugehörigen lokalen, statistischen Potentials nach den Komponenten des Tensor-Operators  $C^{(k)}$ .

$$\begin{aligned} \Delta E_{kin}(AB, A'B') = & \delta_{BB'} \sum_{\rho} \sum_{\rho'} \sum_k \sum_q (A | \sum_i C_q^{(k)}(i) | A' \rangle)^{\rho\rho'} W_{A\rho\rho}^{kq} \\ & + \delta_{AA'} \sum_{\sigma} \sum_{\sigma'} \sum_k \sum_q (B | \sum_i C_q^{(k)}(i) | B' \rangle)^{\sigma\sigma'} W_{B\sigma\sigma}^{kq} \end{aligned} \quad (3.81)$$

$$\text{mit } W_{A\rho\rho'}^{kq} = \frac{2k+1}{4\pi} \iiint P_{\rho, \ell, \rho'}(r) C_q^{(k)*}(\theta, \phi) \bar{V}_A^{\text{Ekin}}(r, \theta, \phi) \times P_{\rho, \ell, \rho'}(r) dr \sin\theta d\theta d\phi \quad (3.82)$$

$$W_{B\sigma\sigma'}^{kq} = \frac{2k+1}{4\pi} \iiint P_{\sigma, \ell, \sigma'}(r) C_q^{(k)*}(\theta, \phi) \bar{V}_B^{\text{Ekin}}(r, \theta, \phi) \times P_{\sigma, \ell, \sigma'}(r) dr \sin\theta d\theta d\phi$$

Das Potential  $\bar{V}^{\text{Ekin}}$  übernehmen wir aus der statistischen Theorie (GKI 72, Gom 56)

$$\bar{V}^{\text{Ekin}} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \left( \bar{\rho}_{AA'}^{2/3} + \bar{\rho}_{BB'}^{2/3} - \bar{\rho}_{AA'}^{2/3} - \bar{\rho}_{BB'}^{2/3} \right) \quad (3.83)$$

Ähnlich wie bei der statistischen Formulierung des Austauschpotentials Gl. (3.79) haben wir hier die intraatomaren Anteile abgezogen. Die Summation über  $\rho$  und  $\rho'$  bzw.  $\sigma$  und  $\sigma'$  in Gl. (3.81) erstreckt sich jeweils nur über die Schalen des Atoms  $A, A'$  bzw.  $B, B'$ . Die Integrationsvariablen  $r, \theta$  und  $\phi$  in Gl. (3.82) sind um das jeweilige Zentrum von  $A, A'$  oder  $B, B'$  als Ursprung definiert.

Für die Matrixelemente der Kern-Elektron-Wechselwirkung schreiben wir

$$(AB | H_2^k | A'B') = \delta_{BB'} (A | H_2 | A') + \sum_{\rho} \sum_{\rho'} \sum_k \sum_q (A | \sum_i C_q^{(k)}(i) | A')^{\rho\rho'} Z_{A\rho\rho'}^{kq} + \delta_{AA'} (B | H_2 | B') + \sum_{\sigma} \sum_{\sigma'} \sum_k \sum_q (B | \sum_i C_q^{(k)}(i) | B')^{\sigma\sigma'} Z_{B\sigma\sigma'}^{kq} \quad (3.84)$$

$$\text{mit } Z_{A\rho\rho'}^{kq} = -Z_B \int P_{\rho, \ell, \rho'}(r) C_q^{(k)*}(\theta, \phi_B) \times \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_{\rho, \ell, \rho'}(r) dr \quad (3.85)$$

mit  $r_{<} = \text{Min}(r, R_B)$ ,  $r_{>} = \text{Max}(r, R_B)$ , wobei  $R_B, \theta_B$  und  $\phi_B$  die Koordinaten des Kerns des Atoms  $B, B'$  (mit der Kernladung  $Z_B$ ) bezüglich des Zentrums von  $A, A'$  als Ursprung sind. Entsprechende Beziehungen gelten für  $Z_{B\sigma\sigma'}^{kq}$ .

Die Matrixelemente der Elektron-Elektron-Wechselwirkung ergeben sich durch Zusammenfassung von Gl. (3.60, 3.61, 3.63 und 3.78)

$$(AB | H_3^k | A'B') = \delta_{BB'} (A | H_3 | A') + \delta_{AA'} (B | H_3 | B') + \sum_{\rho} \sum_{\rho'} \sum_k \sum_q (A | \sum_i C_q^{(k)}(i) | A')^{\rho\rho'} (Y_{A\rho\rho'}^{kq} + \delta_{BB'} X_{A\rho\rho'}^{kq}) + \delta_{AA'} \sum_{\sigma} \sum_{\sigma'} \sum_k \sum_q (B | \sum_i C_q^{(k)}(i) | B')^{\sigma\sigma'} X_{B\sigma\sigma'}^{kq} \quad (3.86)$$

Die Integrale  $Y_{A\rho\rho'}^{kq}$ ,  $X_{A\rho\rho'}^{kq}$  und  $X_{B\sigma\sigma'}^{kq}$  sind bereits in Gl. (3.64, 3.74) definiert, wobei zur Berechnung des Austauschpotentials Gl. (3.79) anzuwenden ist. Es sei daran erinnert, daß dieses Potential angegeben ist für gepaarte Spins und für eine sphärische Mittelung der Ladungsdichte um das zugehörige atomare Zentrum (siehe Gl. (3.77)). In Fällen, wo dieses eine schlechte Näherung ist, muß ähnlich wie in Gl. (3.69) eine aufwendigere, spinabhängige Beziehung benutzt werden. Der intraatomare Austausch bleibt hiervor unberührt; er wird in seiner exakten, nichtlokalen Formulierung (Operator  $H_3$  in Gl. (3.86)) berücksichtigt.

Die Matrixelemente des Operators  $H_4^k$ , der relativistische Wechselwirkungen enthält, sind

$$(AB | H_4^k | A'B') = \delta_{BB'} (A | H_4 | A') + \delta_{AA'} (B | H_4 | B') \quad (3.87)$$

Interatomare Beiträge wurden hierbei vernachlässigt; sie lassen sich über den Operator  $\epsilon_1^{BW}$  von Gl. (3.54) berücksichtigen. Bei der Untersuchung von Rumpfspektren, welche Gegenstand der späteren Kapitel sind, nehmen wir jene Beiträge als gering im Vergleich zu anderen Wechselwirkungen an.

Besonders einfach sind die Matrixelemente der Kern-Kern-Wechselwirkung

$$(AB | H_5' | A'B') = \delta_{AA'} \delta_{BB'} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.88)$$

mit den Kernladungen  $Z_A$  und  $Z_B$  sowie dem Abstand der Kerne  $R_{AB}$ .

Außerdem seien noch die Matrixelemente für optische Übergänge bei elektrischer Dipolstrahlung angegeben.

$$(AB | - \sum_i e \vec{r}_i | A'B') = \delta_{BB'} (A | - \sum_i e \vec{r}_i | A') + \delta_{AA'} (B | - \sum_i e \vec{r}_i | B') \quad (3.89)$$

Wie man in Gl. (3.80, 3.84, 3.86, 3.87, 3.88) leicht erkennt, lassen sich die Matrixelemente des Operators  $H'$  in intra- und interatomare Beiträge aufteilen.

$$(AB | H' | A'B') = (AB | H' | A'B')_{intra} + (AB | H' | A'B')_{inter} \quad (3.90)$$

mit

$$(AB | H' | A'B')_{intra} = \delta_{BB'} (A | H_1 + H_2 + H_3 + H_4 | A') + \delta_{AA'} (B | H_1 + H_2 + H_3 + H_4 | B') \quad (3.91)$$

und

$$\begin{aligned} & (AB | H' | A'B')_{inter} \\ &= \sum_{\mu \rho} \sum_{\nu \sigma} \sum_k \sum_q (A | \sum_i C_q^{(k)}(i) | A')^{\rho\rho'} (Y_{A\rho\rho}^{kq} + \delta_{BB'} (X_{A\rho\rho}^{kq} + Z_{A\rho\rho}^{kq})) \\ &+ \delta_{AA'} \sum_{\sigma \sigma'} \sum_k \sum_q (B | \sum_i C_q^{(k)}(i) | B')^{\sigma\sigma'} (X_{B\sigma\sigma}^{kq} + Z_{B\sigma\sigma}^{kq}) \\ &+ \delta_{AA'} \delta_{BB'} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \end{aligned} \quad (3.92)$$

Die Matrixelemente der Operatoren  $H_1, H_2, H_3$  und  $H_4$  in Gl. (3.91), welche die intraatomare Wechselwirkung beschreiben, lassen sich nach den leistungsfähigen Methoden des Kapitels 3.1 berechnen. Das gleiche gilt auch für die Dipolmatrixelemente der optischen Übergänge in Gl. (3.89). Die Matrixelemente des winkelabhängigen Operators  $C_q^{(k)}$ , der eine zentrale Rolle bei den interatomaren Wechselwirkungen in Gl. (3.92) spielt, sind ebenfalls dort angegeben, wenn in Gl. (3.40) der Tensor-Operator  $T_q^{(k)}$  mit  $C_q^{(k)}$  identifiziert wird. Aus Gründen einer einheitlichen Phasenwahl muß dabei das reduzierte Matrixelement  $(\epsilon_\rho || C^{(k)} || \epsilon_\rho)$  nach Gl. (3.23) berechnet werden.

Die obigen Beziehungen Gl. (3.90, 3.91, 3.92) für die Matrixelemente einer Anordnung von zwei Atomen können leicht für den Allgemeinfall von mehreren Atomen angegeben werden. Es läßt sich damit der unmittelbare Einfluß studieren, den die äußere Ladungsverteilung einer Umgebung auf die Zustände eines Zentralatoms hat. Dieses Modell scheint insbesondere für solche Fälle nützlich zu sein, bei denen atomähnliche Feinstruktur in den Vakuumultraviolettspetren sichtbar ist und damit auf die lokale Natur von Zuständen hinweist. Im Mittelpunkt des Modells stehen daher die intraatomaren Wechselwirkungen, deren Matrixelemente so formuliert sind, daß sie die atomare Multipllett-Theorie (in gemischter Kopplung) vollständig umfassen und über einen CI-Ansatz ermöglichen, atomare Korrelationseffekte zu berücksichtigen. Bei den interatomaren Wechselwirkungen sind wesentliche Elemente der Kristallfeld- und Ligandenfeld-Theorie enthalten; die statistische Formulierung des interatomaren Austausches erinnert an die X $\alpha$ -Methode. Eine Anwendung dieses Modells auf eine Anordnung von wenigen Atomen ('Cluster'), zum Beispiel eine ionische Verbindung, ist denkbar. Für unsere spätere Untersuchung ist die in Gl. (3.90, 3.91, 3.92) angegebene Formulierung für den Fall von zwei Atomen ausreichend; wir werden sie in Kapitel 4.1.2 im Rahmen eines CI-Ansatzes zur Berechnung der Cs<sup>+</sup>-4d-Photoabsorption des CsF-Moleküls verwenden.

### 3.2.4 Matrixelemente der Kristallfeld- und Ligandenfeld-Theorie

Unser Modell von Kapitel 3.2.3 beinhaltet als einfachen Sonderfall die Kristallfeld- und Ligandenfeld-Theorie. Die Kristallfeld-Wechselwirkung wird dabei durch jene Terme in Gl. (3.92) erfaßt, welche das Integral  $Z_{A\rho\rho}^{kq}$ , bzw.  $Z_{B\sigma\sigma}^{kq}$ , enthalten und damit den Einfluß einer äußeren Ladung - dort Kernladung des Nachbaratoms - berücksichtigen. Wegen der Bedeutung, welche die Kristallfeld- und Ligandenfeld-Theorie in Kapitel 4 für die zu untersuchenden ionischen Proben haben wird, betrachten wir nun noch den Allgemeinfall eines einzelnen Atoms im Felde von vielen äußeren Punktladungen  $Q_K$ . Im zugehörigen Hamiltonoperator

$$H^r = H_1 + H_2 + H_3 + H_4 - \sum_K \sum_i \frac{Q_K}{r_{Ki}} \quad (3.93)$$

kommt zu den intraatomaren Wechselwirkungen die Kristallfeldwechselwirkung hinzu, welche durch den letzten Term beschrieben wird. Dabei ist  $r_{Ki}$  der Abstand zwischen der Ladung  $Q_K$  und dem Elektron mit dem Index  $i$ . Ähnlich wie in den vorangehenden Kapiteln entwickeln wir den Operator  $1/r_{Ki}$  mit Hilfe von Gl. (3.16) nach Tensoroperatoren  $C_q^{(k)}$  und erhalten nach Separation der Variablen für die Matrixelemente

$$\begin{aligned} & \langle \alpha L S J M | - \sum_K \sum_i \frac{Q_K}{r_{Ki}} | \alpha' L' S' J' M' \rangle \\ &= \sum_{\rho \rho'} \sum_k \sum_q \langle \alpha L S J M | \sum_i C_q^{(k)}(i) | \alpha' L' S' J' M' \rangle^{\rho \rho'} Z_{\rho \rho'}^{kq}, \end{aligned} \quad (3.94)$$

mit

$$Z_{\rho \rho'}^{kq} = - \sum_K Q_K C_q^{(k)*}(\theta_K, \phi_K) \int P_{n, \ell, \rho}^{r_< k}(\tau) \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} P_{n, \ell, \rho'}(\tau) d\tau \quad (3.95)$$

mit  $r_< = \text{Min}(R_K, r)$ ,  $r_> = \text{Max}(R_K, r)$  und der Ladung  $Q_K$  am Orte  $(R_K, \theta_K, \phi_K)$ .

Im Unterschied zu den üblichen Annahmen der Kristallfeld- und Ligandenfeld-Theorie läßt die Formulierung von  $Z_{\rho \rho'}^{kq}$  in Gl. (3.95) eine Überlappung des Zentralatoms mit den äußeren Ladungen zu. Für den Fall nicht überlappender Ladungen formen

wir Gl. (3.95) um in

$$Z_{\rho \rho'}^{kq} = - \int P_{n, \ell, \rho}^{r_< k}(\tau) \tau^k P_{n, \ell, \rho'}(\tau) d\tau \sum_K \frac{Q_K}{R_K^{k+1}} C_q^{(k)*}(\theta_K, \phi_K) \quad (3.96)$$

Ein direkter Vergleich mit der Ligandenfeld-Theorie von Schläfer und Gliemann (SGL 67) zeigt, daß die Summe in Gl. (3.96) identisch ist mit deren Kristallfeldparameter  $A_{kq}$ , wenn wir von der unterschiedlichen Phasenwahl abschen. In unserem Ansatz wählen wir einheitlich die Phasenkonvention von Fano und Racah (FRa 59) (siehe auch Gl. (3.17)). Die in der Ligandenfeld-Theorie sonst übliche Phasenwahl von Condon und Shortly (CSH 35) kann dagegen bei Berücksichtigung von Konfigurationswechselwirkung durch das Auftreten von nichthermiteschen Matrixelementen zu ernststen Schwierigkeiten führen.

Von zentraler Bedeutung in der Kristallfeld- und Ligandenfeld-Theorie ist die Berechnung der winkelabhängigen Anteile der Matrixelemente. Während in der Standardliteratur bei Schläfer und Gliemann (SGL 67) sowie bei Ballhausen (Bal 62) die recht anschauliche, aber wenig leistungsfähige Determinantenmethode von Slater benutzt wird und damit nur relativ einfache Elektronenkonfigurationen behandelt werden können, gestattet die von uns benutzte Tensor-Operator-Methode (Gl. (3.94) mit Gl. (3.40) und (3.17)) die Untersuchung von sehr viel komplizierteren Problemen. Im Falle von nur wenigen Elektronen kann die Determinantenmethode zwar sehr bequem angewandt werden, sie erreicht aber bei Problemen mit mehreren nicht ganz gefüllten Elektronenschalen wegen des großen Aufwandes schnell ihre Grenzen. Die Ursache ist darin begründet, daß die Slater-Determinanten in den 'bra' und den 'kets' entwickelt werden müssen (bei  $N$  Elektronen in  $N!$  Terme) und daß anschließend für alle Kombinationen von Termen die Matrixelemente einzeln zu berechnen und aufzusummieren sind. Anders verhält es sich dagegen bei der Tensor-Operator-Methode, welche gerade bei den komplizierteren Problemen auf vergleichsweise elegantem Wege über 'Fractional Parentage'-Ent-

wicklungen und Umkopplungskoeffizienten zum Ergebnis führt (s. auch Gl. (3.40)).

Diese Ausführungen gelten genauso auch für die intraatomaren Teiloperatoren

$H_1$ ,  $H_2$ ,  $H_3$  und  $H_4$  von Gl. (3.93); ihre Matrixelemente sind bereits in Kapitel 3.1

mit Hilfe von Tensor-Operatoren formuliert worden. Mit den Beziehungen Gl. (3.11,

3.18, 3.28, 3.30, 3.94 mit 3.40) haben wir damit eine umfassende und überaus

leistungsfähige Formulierung zur Berechnung aller Matrixelemente angegeben, welche

für den Allgemeinfall von gemischter Kopplung ('intermediate coupling') in der

Kristallfeld- und Ligandenfeld-Theorie benötigt werden. Wir werden diese Methoden

in Kapitel 4 im Rahmen eines umfangreichen CI-Ansatzes zur Untersuchung der

$Cs^+$ -4d-Photoabsorption von molekularem und festem Cäsiumfluorid verwenden.

#### 4. $Cs^+$ -4d-Photoabsorption der Cäsiumhalogenide

Es soll nun an einem Beispiel gezeigt werden, wie die experimentellen

Methoden von Kapitel 2 sowie die theoretischen Modelle von Kapitel 3

sich ergänzen können, um lokale, atomare Effekte in den Vakuumultra-

violettspektren von Molekülen und Festkörpern aufzuspüren und nachzu-

weisen. Wir haben für diese Untersuchung die Cäsiumhalogenide ausgewählt,

die sich als Moleküle und Kristalle mit ausgeprägter ionischer Bindung

dafür besonders eignen sollten. Die Wahl traf dabei auf die  $Cs^+$ -4d-

Absorption, weil eine Rumpfanregung noch ausgeprägtere lokale Effekte

zeigen sollte als die Anregung äußerer Schalen, wie zum Beispiel der

$Cs^+$ -5p-Schale. Günstig war auch, daß mit den Experimenten von Cardona et al.

(CHL 70) sowie Brown et al. (BGF 70) die  $Cs^+$ -4d- Spektren der festen Sub-

stanzen bereits recht gut untersucht waren. Als besondere Herausforderung

wurde dabei empfunden, daß die verschiedenen Autoren bei der Interpretation

ihrer Spektren zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen kamen.

#### 4.1 $Cs^+$ -4d-Absorptionsfeinstruktur der molekularen Cäsiumhalogenide

Einige der Alkalihalogenid-Moleküle sind bereits von Radler (Rad 74) im

Bereich des Vakuumultravioletts experimentell untersucht worden. Seine

Ergebnisse für das  $CsCl$ -Molekül sind in Abb. 4.1 im Vergleich zu den

experimentellen Spektren von festem  $CsCl$  (CHL 70),  $Cs$ -Metall (Pet 75)

und atomarem Cäsium (PRS 75) wiedergegeben. Auf die große Ähnlichkeit der

Erscheinungsform all dieser Spektren wurde bereits von Radler und Sonntag

(RSO 76) hingewiesen. Alle Kurven zeigen unabhängig von der lokalen Umgebung

des  $Cs$ -Rumpfes bei ca. 110 eV ein prominentes, etwa 30 eV breites Maximum.

Dieses Maximum ist bisher in vielen 4d-Spektren verschiedener Substanzen und

insbesondere beim Xenon, sowie den seltenen Erden unabhängig von deren

Aggregatzustand gefunden worden und ist als rein atomarer Effekt wohl ver-

standen. Es wird erklärt durch den verzögerten Einsatz der Oszillatorstärke:

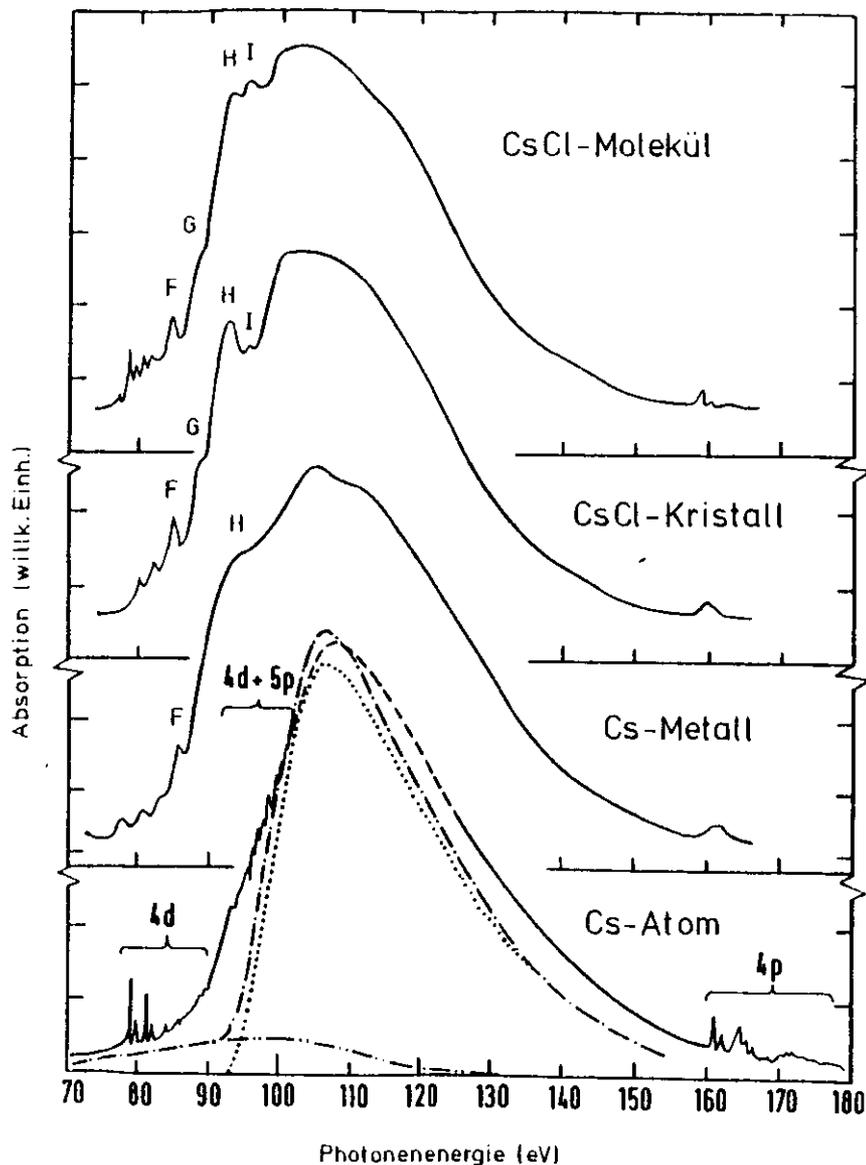


Abb. 4.1:  
 Cs-4d-Absorption von molekularem (Rad 74) und kristallinem CsCl (CHL 70),  
 Cs-Metall (Pet 75) und atomarem Cs (PRS 75).  
 Theorie (Amu 74): ..... 4d-Absorption, - - - - - Beitrag äußerer Schalen und  
 - - - - - Gesamtwirkungsquerschnitt. (siehe auch RSo 76).

der  $4d \rightarrow \epsilon f$ -Übergänge (FCu 68). Amusia (Amu 74) gelang es, mit Hilfe von atomaren Rechnungen in der 'Random Phase Approximation' (RPA) diesen Kontinuumsverlauf für das atomare Cs-Spektrum wiederzugeben. Wie ein Vergleich der verschiedenen Spektren in Abb. 4.1 zeigt, reagiert dieses Absorptionskontinuum im Grobverlauf nicht sehr empfindlich auf eine Änderung der Umgebung des Cs-Rumpfes. Deutlicher dagegen macht sich der Einfluß der Umgebung bei der Feinstruktur der Linien zwischen 75 und 105 eV bemerkbar. Das gilt insbesondere für die Strukturen unmittelbar am Absorptionseinsatz (Abb. 4.2). Da diese Linien sehr viel charakteristischer für die einzelne Proben substanz sind als der Kontinuumsverlauf, wollen wir die nachfolgenden Untersuchungen auf diese Feinstruktur zwischen 76 und 88 eV beschränken.

Nach der Interpretation von Radler (Rad 74) ist die Feinstruktur des CsCl-Moleküls durch optische Anregung der  $Cs^+ 4d$ -Elektronen im Felde des  $Cl^-$ -Ions zu erklären. Insbesondere sind die Struktur A durch Übergänge nach  $6p$  und die Maxima  $B_1$  bis  $C_2$  durch Übergänge nach  $6p$  zu deuten. Eine Bestätigung dieser Interpretation ergibt sich auf Grund von HF-Rechnungen am freien  $Cs^+$ -Ion mit Hilfe eines unserer Rechenprogramme. Die Aufspaltung zwischen den Maxima  $B_1$  und  $C_1$  bzw.  $B_2$  und  $C_2$  ist bedingt durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung des  $4d$ -Loches. Die Energiedifferenz zwischen  $B_1$  und  $B_2$  sowie zwischen  $C_1$  und  $C_2$  wird als  $\pi$ - $\sigma$ -Aufspaltung des  $6p$ -Orbitals im axialsymmetrischen Feld des Moleküls erklärt. Die Reihenfolge  $\pi, \sigma$  ergibt sich auf Grund einer plausiblen Abschätzung der elektrostatischen Wechselwirkung sowie durch einen Vergleich der Verhältnisse der experimentellen Oszillatorstärken mit der statistischen Besetzung der Energieniveaus. Eine weitere Bestätigung liefert ein Vergleich mit bekannten Zuständen des BaCl auf Grund des  $(Z+1)$ -Analogie-Modells (RSo 76).

Um diese Interpretation genauer zu prüfen und um insbesondere den Einfluß

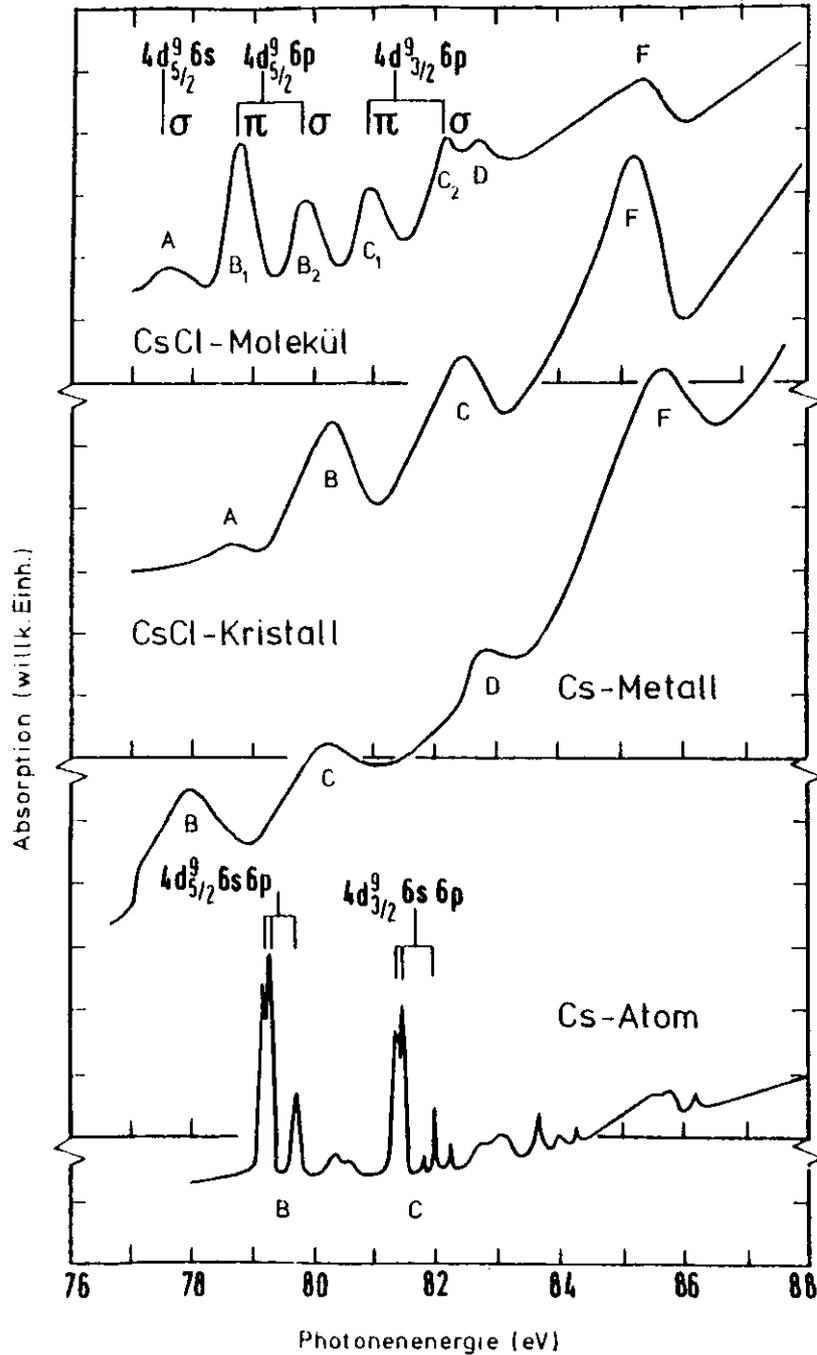


Abb. 4.2: Cs-4d-Absorptionsfeinstruktur von molekularem (Rad 74) und kristallinem CsCl (CHL 70), Cs-Metall (Pet 75) und atomarem Cs (PRS 75). (siehe auch RSu 76).

der lokalen Umgebung auf das  $\text{Cs}^+$ -Ion zu studieren, wurden von uns entsprechende Photoabsorptionsexperimente an CsF- und CsBr-Molekülen durchgeführt. Die genaueren Details der Messungen sind in Kapitel 2.2 näher beschrieben. Wünschenswert wäre außerdem noch die experimentelle Untersuchung der  $\text{Cs}^+$ -4d-Feinstruktur für das molekulare CsJ gewesen; ein Versuch war bereits von Radler (Rad 74) unternommen worden, führte aber wegen des sehr hohen Untergrundes der  $\text{J}^-$ -4d-Absorption zu nur schwer überwindbaren, experimentellen Problemen.

Die experimentellen Ergebnisse sind in Abb. 4.3 im Vergleich zum bereits bekannten CsCl-Spektrum dargestellt. Eine Zusammenstellung der Energielagen der Maxima findet sich in Tabelle 4.1. Ähnlich wie beim CsCl kann auch bei CsF und CsBr das Vorliegen dimerer Moleküle im Dampf weitgehend ausgeschlossen werden (MKu56, BCh58, Ebi64), so daß wir die Spektren den monomeren Molekülen zuordnen können.

	CsF	CsCl	CsBr
A	76,92	77,50	77,17
B <sub>1</sub>	78,44	78,72	78,36
B <sub>2</sub>	79,45	79,83	79,52
C <sub>1</sub>	80,57	80,90	80,57
C <sub>2</sub>	81,81	82,15	81,74
D	82,81	82,69	82,27
F	85,52	85,47	84,59
C <sub>1</sub> -B <sub>1</sub>	2,13	2,18	2,21
C <sub>2</sub> -B <sub>2</sub>	2,36	2,32	2,22
B <sub>2</sub> -B <sub>1</sub>	1,01	1,11	1,16
C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>	1,24	1,25	1,17

Tabelle 4.1: Energielagen und Energieabstände der Linien am  $\text{Cs}^+$ -4d-Absorptionseintritt der Moleküle CsF, CsCl und CsBr (in eV).

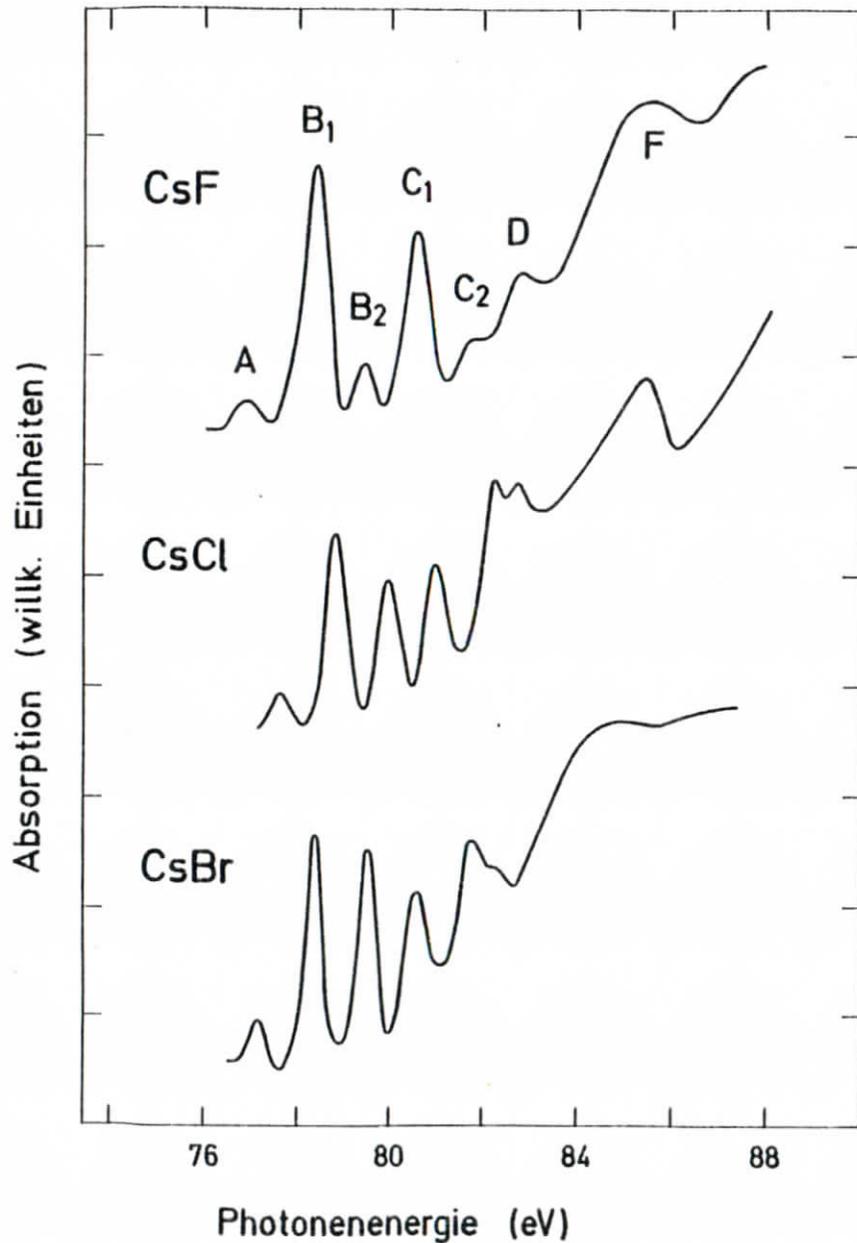


Abb. 4.3:  $\text{Cs}^+$ -4d-Absorptionsfeinstruktur von molekularem Cäsiumfluorid, Cäsiumchlorid (Rad 74) und Cäsiumbromid.

Bemerkenswert in Abb. 4.3 ist die große Ähnlichkeit der Spektren der verschiedenen Moleküle. So lassen sich die Maxima A bis F beim Übergang von CsF zu CsBr ohne Schwierigkeiten von Spektrum zu Spektrum verfolgen. Beachtlich ist der geringe Unterschied in den Absolutenergien, in den Aufspaltungen und ebenso bei einigen Oszillatorstärkeverhältnissen. Die Spin-Bahn-Aufspaltung von  $\approx 2,2$  eV läßt sich in den Spektren mehrfach wiederfinden (s. Tabelle 4.1,  $C_1-B_1$ ,  $C_2-B_2$ ). Das gleiche gilt auch für die  $\pi$ - $\sigma$ -Aufspaltung des 6p-Orbitals ( $B_2-B_1$  sowie  $C_2-C_1$ ), welche nahezu unabhängig von der Umgebung des  $\text{Cs}^+$ -Ions ist, so daß das Maximum  $B_2$  in allen Spektren in der Mitte zwischen  $B_1$  und  $C_1$  liegt. Unterschiede in den Spektren fallen am ehesten bei den relativen Oszillatorstärken auf. So steigt beim Übergang von CsF zu CsBr die Oszillatorstärke von  $B_2$  im Verhältnis zu jener von  $B_1$  stetig an, so daß schließlich die Linie  $B_2$  fast genauso intensiv wie das prominente Maximum  $B_1$  ist. Parallel dazu kehrt sich das Verhältnis der Oszillatorstärken der Maxima  $C_2$  und D um; außerdem vermindert sich die Aufspaltung zwischen A und  $B_1$ , zwischen  $C_2$  und D sowie der Abstand von F gegenüber dem Liniensystem  $B_1B_2C_1C_2$ . Gleichzeitig ist eine Verminderung der Halbwertsbreite der prominenten Maxima am Einsatz festzustellen (Für Maximum  $B_1$ : 0,49 eV (CsF), 0,42 eV (CsCl), 0,35 eV (CsBr)). Diese Tendenz weist auf Grund der Massenabhängigkeit auf einen Einfluß von Molekülschwingungen auf die Linienbreite hin. Den Beitrag anderer Ursachen zur Linienverbreiterung, wie zum Beispiel Autoionisation (Prädissoziation), nehmen wir für alle betrachteten Moleküle näherungsweise als gleich an; die Linienbreite der 4d-Anregung des zum  $\text{Cs}^+$ -Ion isoelektronischen Xenon mit etwa 0,1 eV (EMA 75) kann dabei als Anhalt für die Beiträge sämtlicher intraatomaren Prozesse dienen.

Die absoluten Energien der Moleküllinien (zum Beispiel des Maximums  $B_1$ ) in Abhängigkeit von der Wahl des Halogenions läßt zunächst keine klare Tendenz

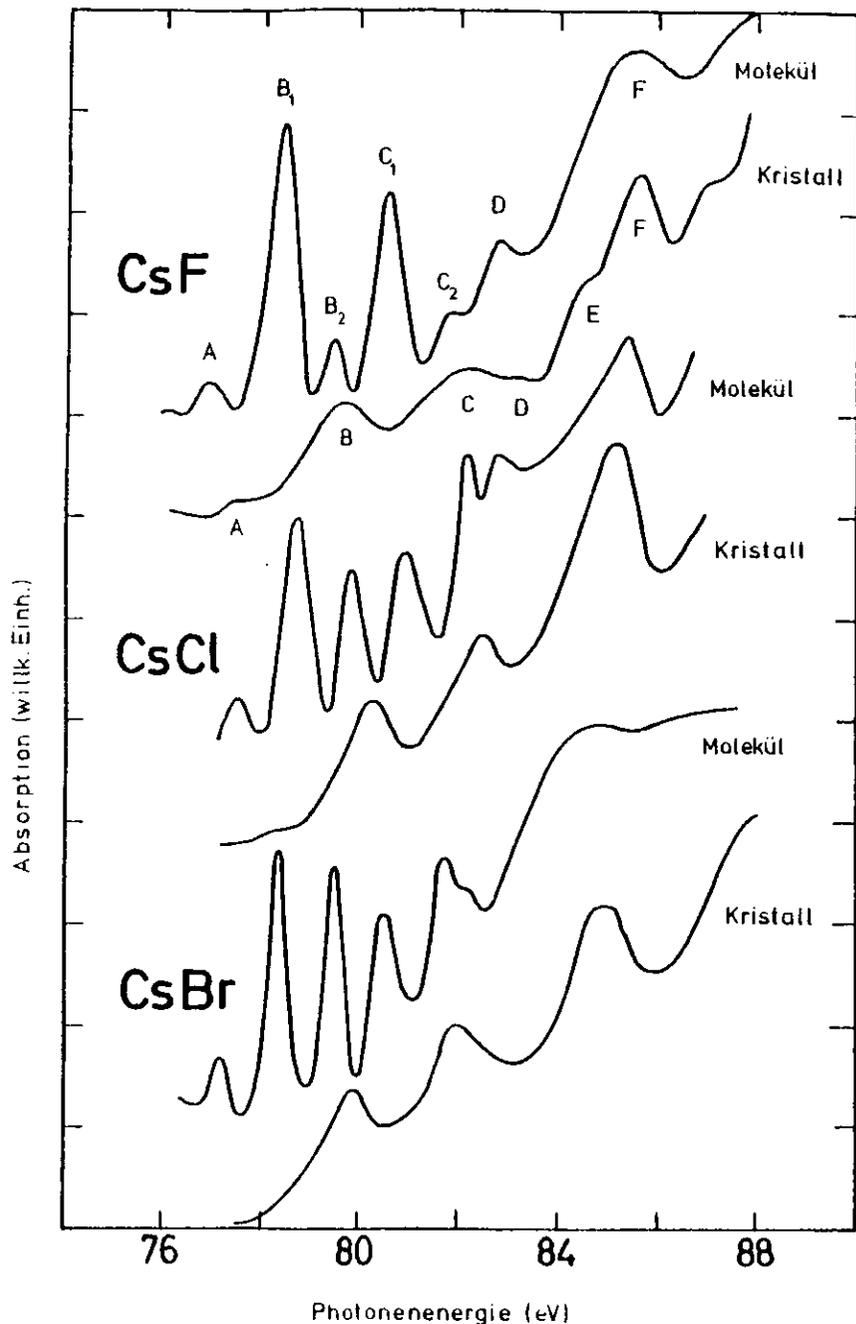


Abb. 4.4: Cs<sup>+</sup>-4d-Absorptionsfeinstruktur der molekularen Cäsiumhalogenide CsF, CsCl und CsBr im Vergleich zu den Spektren der entsprechenden Kristalle (CHL 70).

erkennen. Ein Vergleich mit den entsprechenden Festkörperspektren von Cardona et al. (CHL 70) in Abb. 4.4 offenbart für das Maximum B ein qualitativ ähnliches Verhalten: Beim Übergang von CsF zu CsCl stellen wir eine Erhöhung der Energie sowie von CsCl zu CsBr eine Erniedrigung fest. Diese Verminderung der Absolutenergie wird beim Übergang zum festen CsJ (siehe CHL 70) weiter fortgesetzt, so daß es naheliegend ist, zum CsJ-Molekül hin die gleiche Tendenz zu erwarten. Interessant bei diesem Vergleich zwischen Molekül und Festkörper ist, daß die Energiedifferenz zwischen Festkörpermaximum B und Moleküllinie B<sub>1</sub> mit 1,3 eV für CsF, 1,0 eV für CsCl und 1,7 eV für CsBr keine sehr starken Unterschiede zeigt. In jenen Trend der absoluten Einsatzenergien, den wir zwischen CsCl und CsJ festgestellt haben, paßt das CsF sowohl als Molekül als auch als Festkörper nicht hinein. Auf Grund der Abstände nächster Nachbarn in Tabelle 4.2 läßt sich dieses Verhalten nicht ohne weiteres erklären; allerdings ist dabei anzumerken, daß die Zahlenwerte in Tabelle 4.2 beim Übergang von CsF zu CsCl den deutlichsten Sprung zeigen.

	Molekül (Ros 70)	Kristall (Wyc 65)	
		NaCl-Struktur	CsCl-Struktur
CsF	2,34546	3,004	
CsCl	2,9062	3,51 (+)	3,571 (**)
CsBr	3,0720		3,712
CsJ	3,3150		3,955

Tabelle 4.2: Abstand nächster Nachbarn für molekulare (zweiatomige) und feste Cäsiumhalogenide (in Å). (+) bei 450° C, (\*\*) bei 25° C

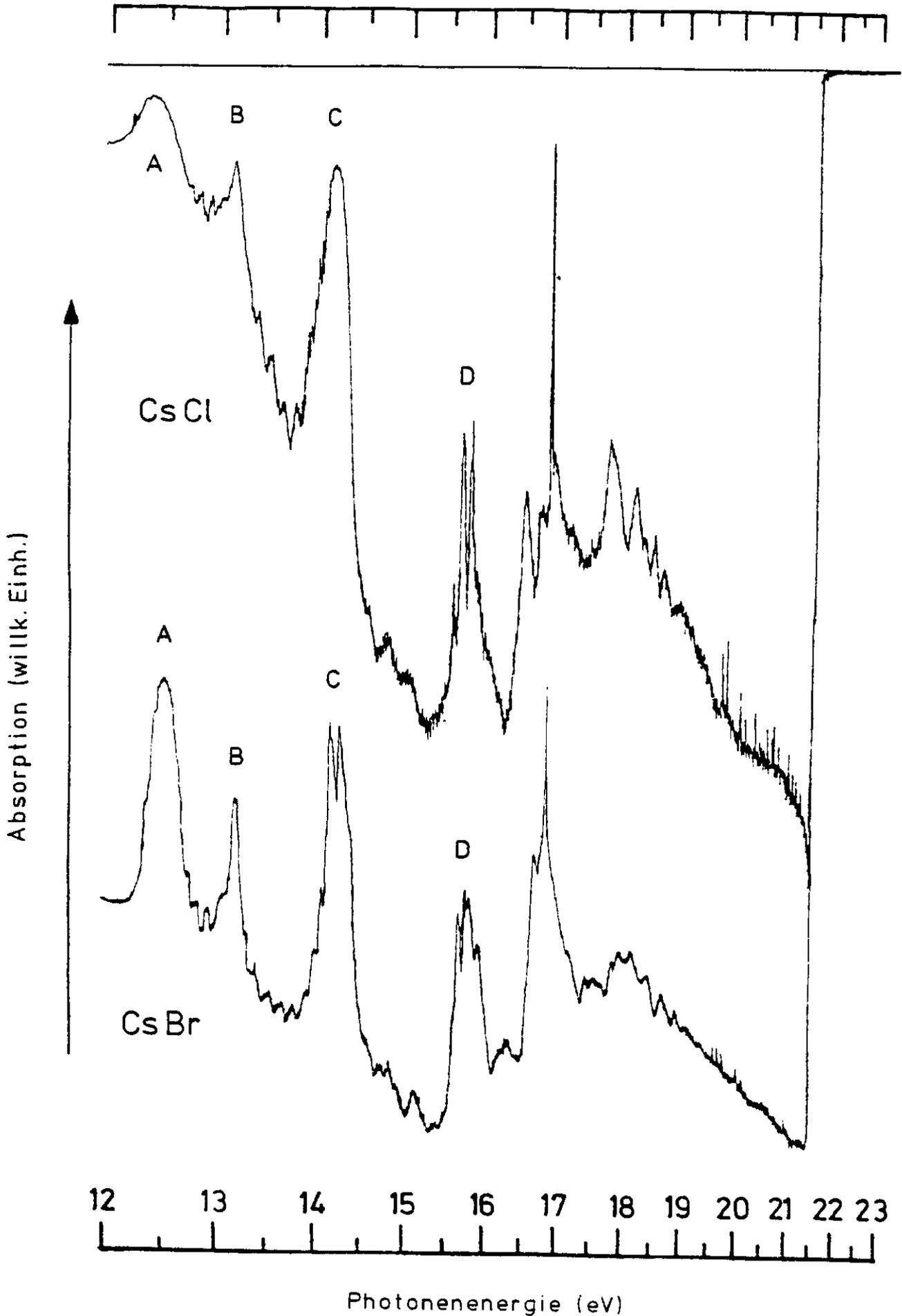


Abb. 4.5: Densitometerkurven der  $\text{Cs}^+$ -5p-Absorptionsspektren von Cäsiumchlorid (Spr 75) und Cäsiumbromid (Die scharfe Linie bei 16,85 eV ist auf das Ne-Puffergas zurückzuführen).

Die große Ähnlichkeit der Molekülspektren untereinander sowie auch der Festkörperspektren deutet auf einen nur geringen Einfluß des speziellen Halogenions hin. Wir sehen darin einen sehr deutlichen Hinweis dafür, daß das  $\text{Cs}^+$ -Ion die wesentlichen Eigenschaften der Spektren bereits bestimmt. Es ist dabei naheliegend, den Unterschied zwischen Molekül- und Festkörperspektren durch die unterschiedliche lokale Symmetrie um das  $\text{Cs}^+$ -Ion zu erklären. Ein entsprechender Hinweis ergibt sich auch aus dem  $\text{Cs}^+$ -5p-Absorptionsspektrum des  $\text{CsCl}$ -Moleküls, welches von Sprüssel (Spr 75) untersucht und den bekannten optischen Daten des freien  $\text{Cs}^+$ -Ions (Moo 49) zugeordnet wurde. In dieses Bild paßt ebenso auch das  $\text{Cs}^+$ -5p-Spektrum, welches wir nachfolgend an  $\text{CaBr}$ -Molekülen gemessen haben. Die große Ähnlichkeit der entsprechenden Spektren von  $\text{CsCl}$  (Spr 75) und  $\text{CaBr}$  im Energiebereich von 12 bis 16 eV ist in Abb.4.5 anhand von Densitometerkurven zu erkennen. Wir sehen auch hier wiederum, insbesondere bei den Linien A bis D, deutlich eine gewisse Unempfindlichkeit gegenüber einer Variation des Halogenions. Bei der Interpretation der  $\text{Cs}^+$ -4d-Spektren nun sind die Bedingungen nicht so günstig, weil im Unterschied zur 5p-Anregung die Daten des freien  $\text{Cs}^+$ -Ions nicht bekannt und auch schwer meßbar sind. Zur weiteren Untersuchung kann auch das Experiment nur sehr bedingt beitragen. Wir versuchen daher im folgenden, mit Hilfe theoretischer Methoden eine Lösung zu finden, welche die  $\text{Cs}^+$ -4d-Spektren der  $\text{Cs}$ -Halogenide - sowohl der Moleküle als auch der Festkörper - in einem einheitlichen Bild zu erklären vermag.

4.1.3  $\text{Cs}^+$ -4d-Photoabsorption im Felde einer Punktladung

Aus unseren experimentellen Ergebnissen ergeben sich sehr deutliche Hinweise dafür, daß die  $\text{Cs}^+$ -4d-Spektren der Cäsiumhalogenid-Moleküle im wesentlichen durch das  $\text{Cs}^+$ -Ion bestimmt sind und erst in zweiter Linie durch das spezielle Halogenion beeinflusst werden. Es ist daher sehr naheliegend, zu untersuchen, ob jene Spektren nicht bereits schon als optische Anregungen des  $\text{Cs}^+$ -Ions im Felde einer äußeren, negativen Punktladung erklärt werden können.

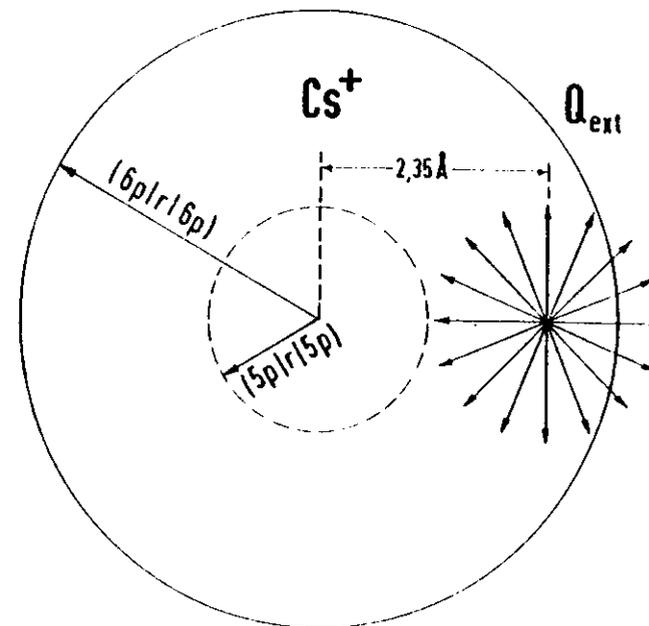


Abb. 4.6: Geometrie für ein  $\text{Cs}^+$ -Ion im Felde einer Punktladung  $Q_{\text{ext}}$  in der Entfernung von  $2,35 \text{ \AA}$ , welche dem Kernabstand im  $\text{CaF}$ -Molekül entspricht. Die nach dem Hartree-Fock-Verfahren berechneten mittleren Radien von 5p- bzw. 6p-Orbital zeigen, daß das  $\text{Cs}^+$ -Ion im Unterschied zum Grundzustand im angeregten Zustand  $\text{Cs}^+ 4d^9 6p$  deutlich mit der äußeren Ladung  $Q_{\text{ext}}$  überlappt.



zunächst völlig getrennte Rechnungen für den Grundzustand und eine angeregte Elektronenkonfiguration von Gl. (4.3) durch. Die Wahl traf dabei auf  $Cs^+ 4d^9 6p$ , weil diese Konfiguration auf Grund der bisherigen Interpretation eine wesentliche Rolle für die  $Cs^+ 4d$ -Feinstruktur spielt. Die HF-Rechnungen der übrigen Elektronenkonfigurationen folgten dann unter Festhalten des Rumpfes der  $Cs^+ 4d^9 6p$ -Konfiguration, wobei jeweils nur das äußere Orbital (6s oder 5d oder 4f) variiert wurde. Auf diese Weise umgingen wir Orthogonalitätsprobleme in den CI-Matrixelementen.

2S+1 L	(4f r 4f)		G <sup>1</sup> (4d,4f) eV
	a. u.	Å	
1 <sub>P</sub>	8,6	4,5	0,01
1 <sub>F</sub>	3,5	1,9	5,56
1 <sub>G</sub>	2,6	1,4	7,58
3 <sub>P</sub>	2,1	1,1	9,08
3 <sub>H</sub>	4,7	2,5	3,90

Tabelle 4.3: LS-Termabhängigkeit von radialem Erwartungswert (4f|r|4f) und Austauschintegral G<sup>1</sup>(4d,4f) für einige LS-Terme der Konfiguration  $Cs^+ 4d^9 4f$  (LS-Termabhängige HF-Rechnung unter Festhalten des Rumpfes von  $Cs^+ 1s^2 \dots 4d^9 5s^2 5p^6 6p$ ) (a.u., atomare Einheiten).

Bei der HF-Rechnung der  $Cs^+ 4d^9 4f$ -Konfiguration begegneten wir einem Problem, welches wir bereits von der 4d-Anregung des atomaren Barium her kannten. Die 4f-Radialfunktionen zeigten je nach Startbedingungen der SCF-Iteration mal räumlich stark lokalisierte, mal sehr ausgedehnte Lösungen. Der radiale Erwartungswert (4f|r|4f) schwankte dabei zwischen 2,1 und 8,6 a.u. (atomare Einheiten). Wir erinnern, daß wir uns mit Cäsium und Barium im Periodensystem

nl	(nl r nl)	
	a.u.	Å
1s	0,028	0,015
2s	0,119	0,063
2p	0,101	0,053
3s	0,311	0,165
3p	0,302	0,160
3d	0,273	0,145
4s	0,718	0,380
4p	0,745	0,394
4d	0,818	0,433
5s	1,752	0,927
5p	1,961	1,038

Tabelle 4.4:

Radiale Erwartungswerte (nl|r|nl) der Rumpforbitale der Elektronenkonfiguration  $Cs^+ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^9 5s^2 5p^2 6p$  (HF-Rechnung für den Energieschwerpunkt der Elektronenkonfiguration ('configuration average')).

nl	(nl r nl)	
	a.u.	Å
6s	4,756	2,517
7s	9,351	4,948
8s	15,411	8,155
6p	5,730	3,032
7p	10,853	5,743
8p	17,453	9,236
5d	3,306	1,749
6d	8,541	4,520
7d	14,859	7,863
4f <sup>†</sup>	2,085	1,103
5f	10,797	5,713

Tabelle 4.5:

Radiale Erwartungswerte (nl|r|nl) der angeregten Elektronenorbitale nl der Konfiguration  $Cs^+ 4d^9 nl$  (HF-Rechnung für den Energieschwerpunkt der jeweiligen Konfiguration unter Festhalten des Rumpfes von  $Cs^+ 4d^9 6p$ ).

†) siehe Text

vor den seltenen Erden befinden, wo ein Übergang von ausgedehnten zu lokalisierten 4f-Funktionen erfolgt.<sup>†)</sup> Während alle 4f-Zustände des neutralen Cs-Atoms ausgedehnt sind, wandelt sich das Bild beim angeregten Cs<sup>+</sup>-Ion. Auf Grund der verminderten, äußeren Abschirmung der Kernladung sind hier neben ausgedehnten auch gleichzeitig sehr lokale 4f-Zustände möglich. Die Ergebnisse für  $\langle 4f | r | 4f \rangle$ , die wir mit Hilfe von LS-Term-abhängigen HF-Rechnungen unter Festhalten des Rumpfes der Konfiguration 4d<sup>9</sup>6p<sup>9</sup> ermittelten, sind in Tab. 4.3 angegeben. Noch größere Unterschiede in der räumlichen Ausdehnung waren festzustellen, wenn wir außerdem die Funktionen des Rumpfes frei variieren ließen. Auf Grund zusätzlicher Relaxation des Rumpfes ergaben sich so LS-Term-abhängige 4f-Lösungen mit radialen Erwartungswerten zwischen 1 und 15 a.u.. Für die Basis unserer CI-Rechnung am Cs<sup>+</sup>-Ion (Gl.(4.3)) wählten wir einheitlich die 4f-Radialfunktion mit geringster räumlicher Ausdehnung (<sup>3</sup>P in Tab.4.3). Dieses erschien uns zweckmäßig, weil für die Cs<sup>+</sup>-4d<sup>9</sup>4f-Zustände niedrigster Energie im Bereich der Feinstruktur des 4d-Absorptionseinsatzes überwiegend lokale 4f-Funktionen vorliegen, welche vermutlich sogar im Felde einer negativen Punktladung auf Grund der zugehörigen äußeren Potentialbarriere noch mehr in den Cs<sup>+</sup>-Rumpf hineingedrängt werden, als es im freien Cs<sup>+</sup>-Ion schon der Fall ist.

Nachdem sämtliche Matrixelemente des Hamiltonoperators H' Gl.(3.93) für die Geometrie des CsF-Moleküls (s.Abb.4.6) ab initio berechnet wurden, führten wir für die intraatomaren Matrixelemente mit Ausnahme jener des Operators H<sub>4</sub> eine 'a priori'-Skalierung (s.Kap.3.1.4) mit einem Faktor 2/3 durch. Auf Grund der Erfahrungen, die wir bei freien Atomen und Ionen gemacht haben, sollte damit jener Teil der intraatomaren Cs<sup>+</sup>-Elektronenkorrelation pauschal berücksichtigt werden, der über unseren CI-Ansatz Gl.(4.3) hinausgeht. Anschließend erfolgte die Lösung des Eigenwertproblems des Hamiltonoperators.

†) siehe auch Kap. 5.2.1

Zur Berechnung der Oszillatorstärken wurden die Dipol-Matrixelemente in das System der Lösungsfunktionen transformiert und dabei Gl.(4.1) angewandt. Um den Einfluß der äußeren Ladung zu studieren, wurden die Berechnungen für Q<sub>ext</sub>-Werte von 0,0 bis -1,5 a.u. durchgeführt. Wie dabei die Übergangsenergien aus denen des freien Cs<sup>+</sup>-Ions (Q<sub>ext</sub>=0) hervorgehen, ist in Abb. 4.7a zu erkennen. Es handelt sich dabei um ein sogenanntes Tanabe-Sugano-Diagramm, welches berücksichtigt, daß die Energieniveaus sowohl der angeregten Cs<sup>+</sup>-Zustände als auch des Cs<sup>+</sup>-Grundzustandes im Feld der äußeren Ladung verändert werden; es stellt daher unmittelbar den Verlauf der Übergangsenergien dar. Das Diagramm ist auf Grund der Vielzahl der Energieniveaus recht verwirrend und eine direkte Zuordnung zu den vergleichsweise einfachen experimentellen Spektren von Abb. 4.3 ist nur schwer möglich. Eine Einbeziehung der Oszillatorstärke in den Vergleich ist unerlässlich. Zu diesem Zweck haben wir daher zunächst in Abb. 4.7b nur solche Energieniveaus dargestellt, deren zugeordnete Oszillatorstärke den relativen Wert 10<sup>-6</sup> der Gesamtoszillatorstärke aller berechneten Übergänge übersteigt. Hier läßt sich unmittelbar erkennen, wie eine Vielzahl von Übergängen, welche beim freien Cs<sup>+</sup>-Ion (Q<sub>ext</sub>=0) verboten sind, durch den Einfluß der äußeren Ladung erlaubt werden. Noch deutlicher wird dieses in Abb. 4.8, wo die theoretischen Spektren für Q<sub>ext</sub> = 0, -1 und -1,5 a.u. dargestellt sind. Um einen unmittelbaren Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen zu ermöglichen, wählten wir aus den vielen theoretischen Spektren jenes aus, welches in den relativen Energielagen der experimentellen Maxima B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> und C<sub>1</sub> (siehe Abb. 4.3) am besten übereinstimmt. Dieses Spektrum mit Q<sub>ext</sub> = -0,4 a.u. ist insgesamt in Abb. 4.9 dargestellt. Der Bereich des Cs<sup>+</sup>-4d-Absorptionseinsatzes wird in Abb. 4.10 mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Um den Vergleich zu erleichtern wurden die theoretischen Oszillatorstärken mit einem Gauß-Profil von 0,4 eV Halbwertsbreite getaltet.

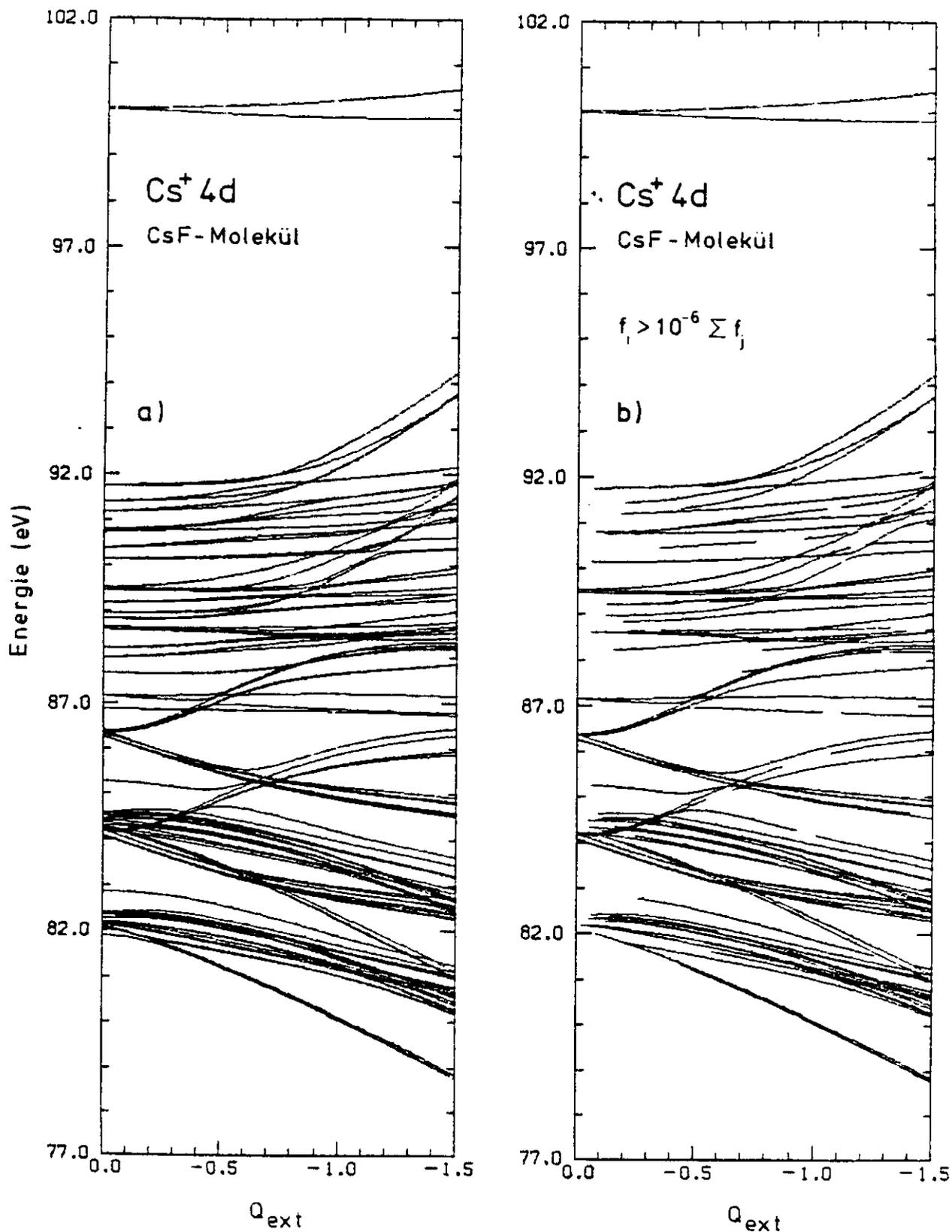


Abb. 4.7: Übergangsenergien für die Cs<sup>+</sup>-4d-Anregung eines Cs<sup>+</sup>-Ions im Felde einer Punktladung  $Q_{ext}$  (Basis Gl. (4.3)); a) Übergangsenergien in Abhängigkeit von  $Q_{ext}$ ; b) wie a), aber Darstellung nur solcher Energieniveaus, deren zugeordnete Oszillatorstärke den relativen Anteil von  $10^{-6}$  der Gesamtoszillatorstärke aller berechneten Übergänge übersteigt.

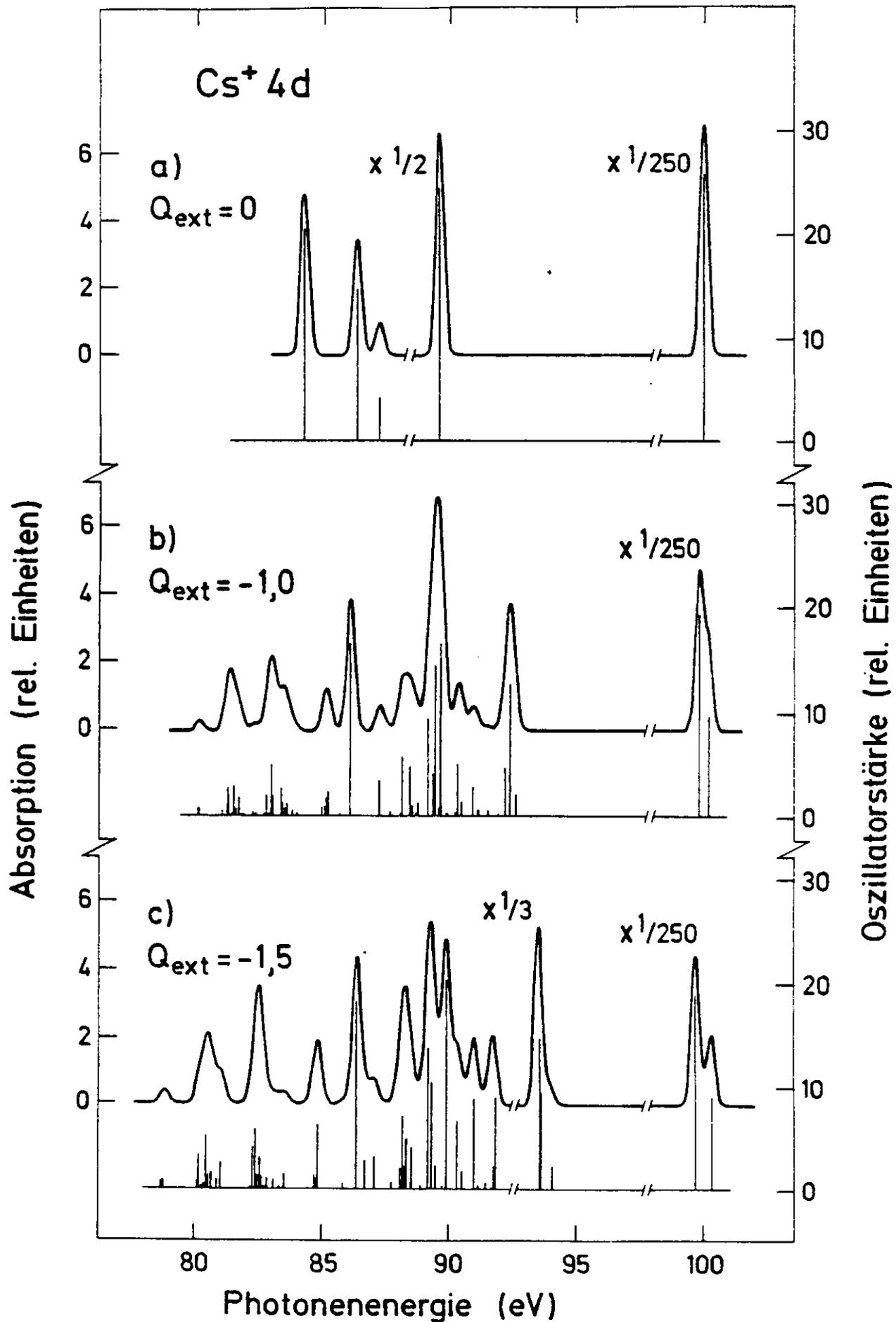


Abb. 4.8: Berechnete Cs<sup>+</sup> 4d-Absorptionsfeinstruktur für die Anregung eines Cs<sup>+</sup>-Ions im Felde einer Punktladung für verschiedene Werte Q<sub>ext</sub> dieser Ladung (Basis G1. (4.3), Faltung mit Gauß-Kurve von 0,4 eV Halbwertsbreite).

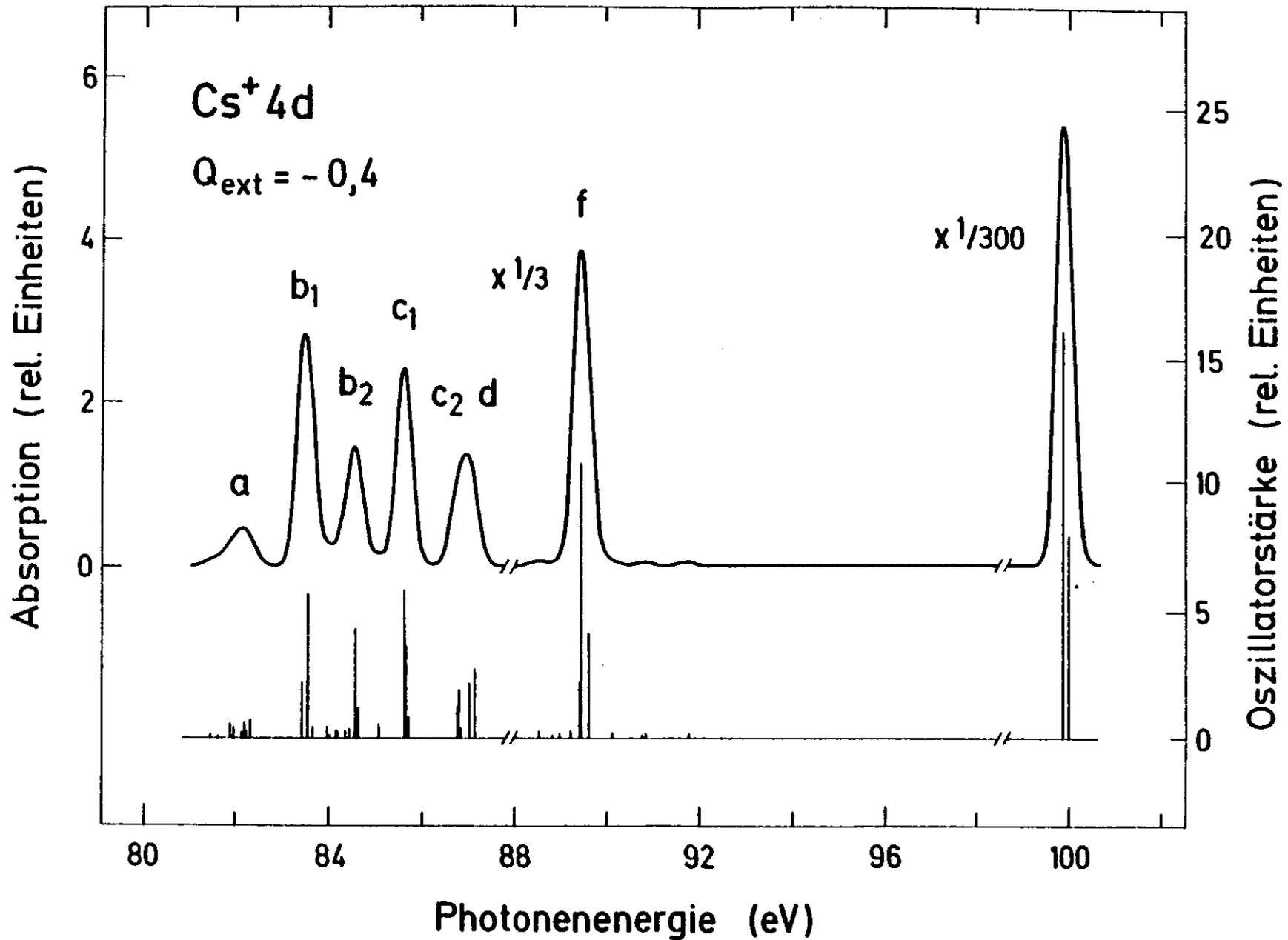
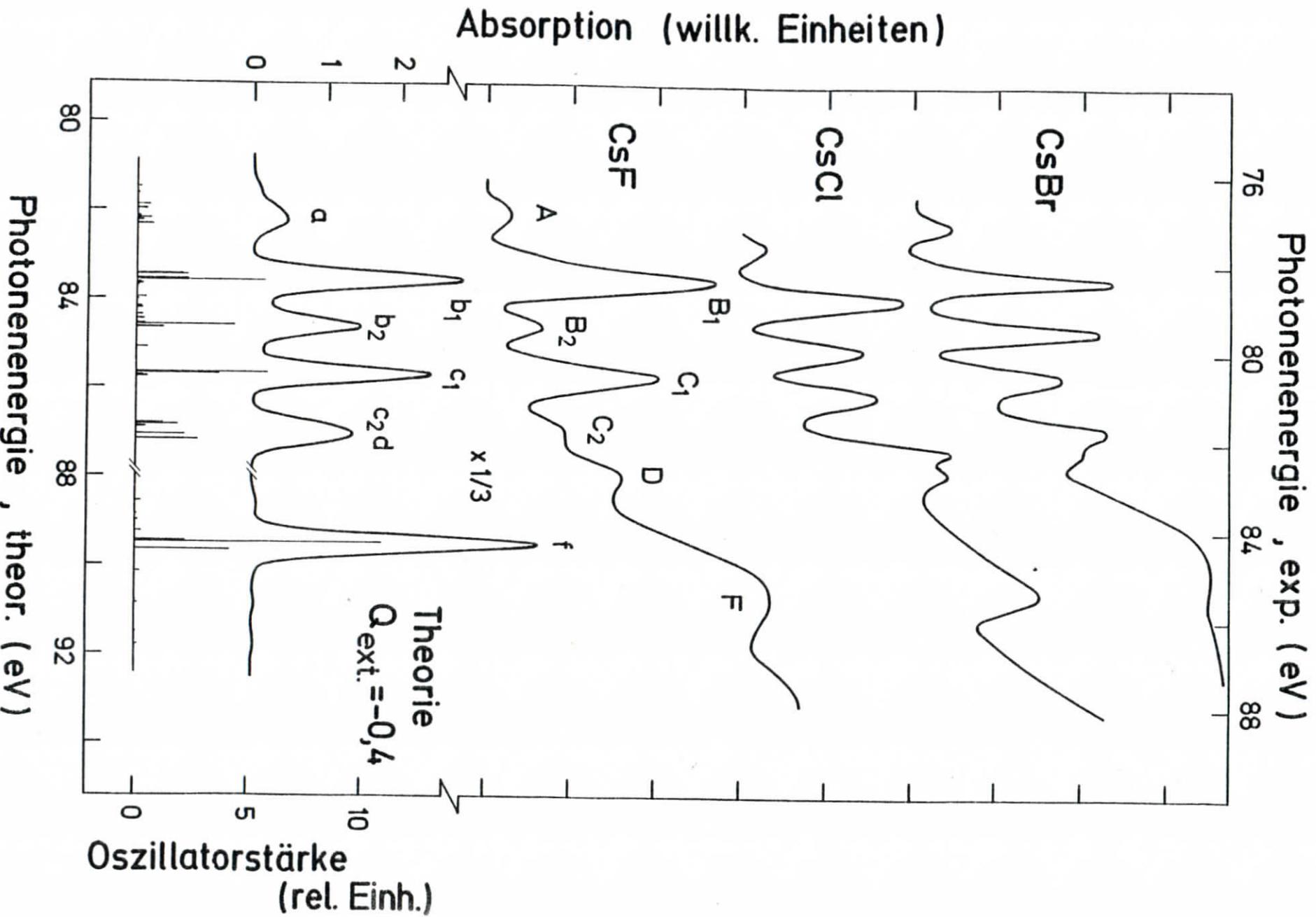


Abb. 4.9: Berechnete  $\text{Cs}^+$ -4d-Absorptionsfeinstruktur für die Anregung eines  $\text{Cs}^+$ -Ions im Felde einer Punktladung von  $Q_{\text{ext}} = -0,4$  a.u. (Basis Gl. (4.3), Faltung mit Gauß-Kurve von 0,4 eV Halbwertsbreite).



**Photonenenergie , theor. (eV)**

Abb. 4.10: Experimentelle  $Cs^+-4d$ -Absorptionsfeinstruktur von molekularem CsBr, CsCl und CsF im Vergleich zur theoretisch berechneten Photoabsorption eines  $Cs^+$ -Ions im Felde einer äußeren Punktladung für  $Q_{ext} = -0,4$  a.u. (Basis Gl.(4.3)):

Eindeutig lassen sich die Maxima A, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> und C<sub>1</sub> zuordnen. Statt des aufgespaltenen Maximums C<sub>2</sub>,D liefert die Theorie eine einzige verbreiterte Linie. Daß sich hier aber tatsächlich zwei Liniengruppen verbergen, geht aus der Verbreiterung der theoretischen Linie hervor und ergibt sich auch zweifelsfrei nach Variation von Q<sub>ext</sub>. Das große Maximum mit der berechneten Energie von 89,5 eV ordnen wir im Experiment der Struktur F zu.

Die relativen Energielagen stimmen recht gut mit dem Experiment überein. Insbesondere die Spin-Bahn-Aufspaltung zwischen den Linien B<sub>1</sub> und C<sub>1</sub> sowie auch zwischen B<sub>2</sub> und C<sub>2</sub> wird von der Theorie sehr gut reproduziert. Die relativen Oszillatorstärken der Maxima werden durch die Rechnung befriedigend wiedergegeben. Es fällt auf, daß das relative Höhenverhältnis der Linien B<sub>1</sub> und C<sub>1</sub> zu dem Liniensystem B<sub>2</sub> und C<sub>2</sub> im Experiment beim CsF-Molekül größer ist als aus der Rechnung hervorgeht. Dieses theoretische Ergebnis liegt auf Grund der deutlichen Tendenz, die sich aus den experimentellen Spektren von CsF, CsCl und CsBr ablesen läßt, zwischen den experimentellen Daten von CsF und CsCl.

Wir wollen uns nun der Interpretation der einzelnen Linien zuwenden. Die experimentellen Maxima A sowie B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub> wurden für das CsCl-Molekül von Radler (Rad 74) mit Übergängen von Cs<sup>+</sup>4d<sup>10</sup> nach 4d<sup>9</sup>6s und 4d<sup>9</sup>6p erklärt (siehe Abb. 4.2). Mit Hilfe unserer Rechnungen können wir diese Interpretation im wesentlichen bestätigen. Bemerkenswert aber ist, daß auf Grund unseres Vielelektronenmodells jede der prominenten, experimentellen Linien aus einer Vielzahl von kleineren Linien besteht. Die zugehörigen kleinen Energieaufspaltungen haben ihre Ursache in der Wechselwirkung zwischen 4d-Loch und äußerem Elektron sowie zusätzlich in der Kristallfeldaufspaltung des 4d-Loches. Diese weniger intensiven Linien, die sich nicht unbedingt

symmetrisch um die stärksten Linien gruppieren, erklären auch die Asymmetrie einiger experimenteller Maxima wie zum Beispiel von B<sub>1</sub> in CsF. Offenbar ist hierin auch eine weitere Ursache für die Verbreiterung aller experimentellen Maxima zu sehen. Das gilt insbesondere auch für die Struktur A; die Schulter, welche in dem zugehörigen theoretischen Maximum zu sehen ist, wird vom Experiment allerdings nicht wiedergegeben; sie verschwindet aber bei Berücksichtigung weiterer Elektronenkorrelation, wie wir später noch sehen werden. Die Vielzahl der theoretischen Linien, welche wir in Abb. 4.10 dem Maximum A zuordnen, ist in unserem Vielelektronenansatz schwerlich allein mit den Endzuständen Cs<sup>+</sup>4d<sup>9</sup>6s zu erklären. Im Unterschied zur vorgeschlagenen Interpretation von Radler spielt hier zusätzlich die Konfiguration Cs<sup>+</sup>4d<sup>9</sup>5d eine wesentliche Rolle. Dieses läßt sich leicht dadurch belegen, daß bereits beim freien Cs<sup>+</sup>-Ion die Schwerpunktsenergie der Basiskonfiguration 4d<sup>9</sup>5d nur 0,15 eV oberhalb jener von 4d<sup>9</sup>6s liegt<sup>\*)</sup>; zum anderen ergibt sich eine ausgeprägte intraatomare Konfigurationswechselwirkung, welche auf Grund der Überlappung der Orbitale 6s und 5d verständlich ist. Bereits im freien Cs<sup>+</sup>-Ion sind die entsprechenden Gesamtzustände daher als Mischung von 4d<sup>9</sup>6s mit 4d<sup>9</sup>5d zu interpretieren. Diese Cs<sup>+</sup>-Zustände, welche die gleiche Parität wie der Grundzustand besitzen, können im freien Cs<sup>+</sup>-Ion optisch (für elektrische Dipolstrahlung) nicht erreicht werden (siehe auch Abb. 4.7b für Q<sub>ext</sub>=0). Daß sie im Molekülspektrum dennoch sichtbar sind, ergibt sich auf Grund unserer Rechnungen im äußeren Feld durch zusätzliche Mischung mit den Cs<sup>+</sup>4d<sup>9</sup>6p-Basiszuständen, wodurch auch Oszillatorstärke übertragen wird. Die vier charakteristischen, experimentellen Maxima B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub> dagegen gehen aus zwei Linien hervor, welche bereits beim freien Cs<sup>+</sup>-Ion erlaubt sind und mit Übergängen nach Cs<sup>+</sup>4d<sup>9</sup>6p zu interpretieren sind. Im freien Ion (Abb. 4.8a) zeigen

\*) Dieses gilt nur für die verwendeten Basiskonfigurationen, die unter Festhalten des Ionenraumpfes Cs<sup>+</sup>4d<sup>9</sup>6p aus HF-Rechnungen hervorgingen. Für HF-Rechnungen, bei denen jeweils alle Orbitale frei variiert werden, liegt Cs<sup>+</sup>4d<sup>9</sup>5d sogar 1 eV unterhalb von 4d<sup>9</sup>6s.

jene zwei Linien die 4d-Spin-Bahn-Aufspaltung und werden im Molekül durch die zusätzliche äußere Wechselwirkung wiederum in jeweils zwei Liniengruppen aufgespalten, so daß sich insgesamt vier prominente Maxima ergeben. Wie sich diese Aufspaltung in Abhängigkeit von der äußeren Ladung  $Q_{\text{ext}}$  verändert, ist aus Abb. 4.7b zu erkennen. Jene Aufspaltung wurde von Radler (Rad 74) mit der  $\pi$ - $\sigma$ -Aufspaltung des 6p-Orbitals erklärt; eine Überprüfung an Hand einiger unserer Lösungsfunktionen durch Transformation von der benutzten Darstellung  $|LSJM\rangle$  in die Darstellung  $|LSM_L M_S\rangle$  bestätigt jene Interpretation. Gleichzeitig ist aber anzumerken, daß die  $\pi$  und  $\sigma$  entsprechenden magnetischen Quantenzahlen eines einzelnen Elektrons im Gegensatz zur Quantenzahl M in unserem Vielelektronenmodell, - insbesondere bei gemischter Kopplung -, keine 'guten' Quantenzahlen sind und sich nur näherungsweise zur Klassifizierung von Zuständen eignen. Stattdessen müßten eigentlich sämtliche Eigenvektorkomponenten angegeben werden; wegen des beträchtlichen Umfangs und auch wegen der Erfahrung, daß solche Angaben meist nur mühsam zu interpretieren und wenig anschaulich sind, verzichten wir aber darauf. Eine weitere Rolle im  $\text{Cs}^+$ -4d-Spektrum spielen die Zustände der Konfiguration  $4d^9 4f$ . Hierzu gehört insbesondere das überaus prominente Maximum bei 100 eV in Abb. 4.9, dessen exponierte Energielage mit der starken Austauschwechselwirkung zwischen 4d-Loch und 4f-Orbital zu erklären ist. Es erinnert damit an die entsprechenden 4d+4f-Spektren zum Beispiel von Barium und Cer (siehe Kap. 5.2). Wegen der Vielzahl der in diesem Energiebereich nicht berücksichtigten Zustände, insbesondere wegen der Wechselwirkung mit den Kontinuumszuständen, kann dieses Maximum nicht unmittelbar mit dem experimentellen Spektrum verglichen werden. Der einzig zulässige Schluß ist der, daß der Übergang nach  $\text{Cs}^+ 4d^9 4f$  einen wesentlichen Beitrag zur Oszillatorstärke des 4d+4f-Maximums liefert. Zur Konfiguration  $\text{Cs}^+ 4d^9 4f$

gehört auch die intensive, theoretische Linie bei 89,5 eV (Abb. 4.10). Wegen ihrer Lage ordnen wir sie im Experiment dem Maximum F zu. Auf Grund der Tatsache, daß die Struktur F sowohl im molekularen CsCl als auch in den festen Cs-Halogeniden sowie im Cs-Metall (siehe Abb. 4.2) ohne große Veränderung immer wieder auftritt, und damit nahezu unempfindlich gegenüber einer Variation der Umgebung des  $\text{Cs}^+$ -Kumpfes ist, schlossen Radler und Sonntag (RSO 76), daß der zugehörige Endzustand als lokalisiert angenommen werden muß. Sie identifizierten das Maximum F daher mit Übergängen zu lokalen  $\text{Cs}^+ 4d^9 4f$ -Zuständen. Die relative Energielage dieser Übergänge in unserer theoretischen Rechnung liefert eine Bestätigung für diese Interpretation.

Daraus, daß sich für eine äußere Ladung  $Q_{\text{ext}}$  von -0,4 a.u. und nicht etwa für die Elementarladung (-1 a.u.) die günstigste Übereinstimmung mit dem Experiment ergibt, darf nun keineswegs geschlossen werden, daß das Fluorion eine Überschußladung von nur 0,4 Elektronen besitzt. Dieses stände auch im Gegensatz zu der überwältigenden Fülle von experimentellen wie theoretischen Ergebnissen, welche seit mehreren Jahrzehnten für die molekularen und kristallinen Alkalihalogenide bekannt sind (siehe zum Beispiel BMA 32, Pau 60, Tos 64). Wenn überhaupt Abweichungen von dem Wert -1 a.u. im Grundzustand auftreten, so sind diese mit Sicherheit recht klein. Eine andere Frage ist, ob diese Aussagen auch für die angeregten Zustände gelten. In der Tat wäre denkbar, daß sich hier der Bindungscharakter völlig ändert. Zumindest für die angeregten Zustände unmittelbar am jeweiligen Absorptionseinsatz, welche meist räumlich nur wenig ausgedehnt sind, können wir annehmen, daß ähnlich wie im Grundzustand die Energiebilanz das Vorliegen von einfach geladenen Ionen im Molekül begünstigt. Wesentlich scheint hier die große Elektronenaffinität des Halogenions zu sein. Im übrigen weisen wir darauf hin, daß eine starke Ladungsverschiebung während des Photoabsorptions-

prozesses als Mehrelektronenübergang (unter Einbeziehung von Elektronen-orbitalen auf verschiedenen Zentren) zu interpretieren ist und folglich mit geringerer Wahrscheinlichkeit als ein Einelektronenübergang im Spektrum auftauchen würde. Als Arbeitshypothese behalten wir daher die Annahme bei, daß auch in den von uns untersuchten angeregten Zuständen des Alkalihalo-genid-Moleküls einfach geladene Ionen vorliegen. Die Abweichung unserer optimalen äußeren Ladung  $Q_{ext}$  (-0,4 a.u.) von dem Werte -1 a.u. muß dann natürlich andere Ursachen haben. Denkbar ist, daß sich der Kernabstand des Moleküls beim optischen Übergang ändert, was natürlich einen Einfluß auf die Aufspaltung der angeregten Zustände hat. Dieser Effekt ist aber sicherlich kleiner als die Abweichung unserer 'ab initio'-Rechnung von den experimentellen Daten. Damit verbleiben zur Erklärung dieser Diskrepanz im wesentlichen nur zwei Möglichkeiten. Zum einen ist der Ersatz des Fluor-tons durch eine negative Punktladung  $Q_{ext}$  eine Näherung; wie gut diese Näherung ist, werden wir im folgenden Kapitel noch untersuchen. Zum anderen gibt es über unseren CI-Ansatz hinaus weitere Korrelationsbeiträge, die nicht berücksichtigt wurden. Die Elektronenkorrelation führt, wie wir bereits aus atomaren Rechnungen wissen, zu einer Kompression des theoretischen Spektrums, welche sich durch Verkleinerung von Matrixelementen simulieren läßt (s. auch 'a priori'-Skalierung in Kap. 3.1.4). In Bezug auf die Wechselwirkung zwischen Elektronen und äußerer Ladung  $Q_{ext}$  hat eine Verkleinerung der zugehörigen Matrixelemente über eine 'a priori'-Skalierung in etwa den gleichen Effekt wie eine Verminderung des Betrages der äußeren Ladung. In diesem Sinne ist es denkbar, die Übereinstimmung von Theorie und Experiment für den benutzten Wert  $Q_{ext} = -0,4$  a.u. so zu interpretieren, daß stattdessen eine äußere Ladung von -1 a.u. angenommen wird und daß zusätzlich mit einem Skalierungsfaktor X von etwa 0,4 eine 'a priori'-Skalierung der zugehörigen Matrixelemente durchzuführen ist, wodurch auf panschale Weise nicht berücksichtigte Korrelationsbeiträge

ausgeglichen werden. Ein großer Teil der Abweichung des in den Rechnungen benutzten  $Q_{ext}$ -Wertes (-0,4 a.u.) von dem einer ganzen, negativen Elementarladung ist vermutlich durch solche Korrelationseffekte zu erklären. Wir haben dieses näher untersucht, indem wir im Rahmen eines CI-Ansatzes, der gegenüber der Basis von Gl. (4.3) sehr viel umfangreicher ist, weitere Korrelationsbeiträge berücksichtigten. Dazu wählten wir als Basis die folgenden angeregten Gesamtzustände

$$\begin{array}{llll}
 \text{Cs}^+ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^9 5s^2 5p^6 ns, & (n=6,7,8) & & \\
 \text{Cs}^+ & \dots mp, & (m=6,7,8) & \\
 \text{Cs}^+ & \dots od, & (o=5,6,7) & M = 0, 11 \\
 \text{Cs}^+ & \dots qf, & (q=4,5) & 
 \end{array} \quad (4.4)$$

Der Gang der Rechnungen war der gleiche wie vorher. Die zusätzliche Orthogonalitätsforderung für die äußeren Radialfunktionen gleichen Bahndrehimpulses aber verschiedener Hauptquantenzahl bereitete keine Probleme. Insgesamt wurden so 404 verschiedene Gesamtzustände berücksichtigt. Für die einzelnen Operatoren des Hamiltonoperators  $H'$  Gl. (3.93) waren insgesamt etwa 300 000 einzelne Matrixelemente zu berechnen, von denen die meisten jeweils wiederum als Linearkombination von mehreren Multipol-Matrixelementen zwischen Slater-Determinanten (oder Linearkombinationen von Slater-Determinanten) dargestellt wurden. Nach Kenntnis des Autors handelt es sich hierbei wohl um die bislang umfangreichsten Ligandenfeld-Rechnungen dieser Art überhaupt; es muß dabei angemerkt werden, daß im Vergleich zu dieser Untersuchung, welche durch konsequente Anwendung der Tensor-Operator-Methode eigentlich erst möglich wird, bei der Überwiegenden Zahl der weniger umfangreichen Rechnungen keine Konfigurationswechselwirkung und nicht einmal die Spin-Bahn-Wechselwirkung berücksichtigt wird.

Unsere Ergebnisse sind ab initio für eine äußere Ladung  $Q_{ext} = -1$  a.u. in Abb. 4.11a dargestellt. Wie vorher war für sämtliche intraatomaren Matrix-

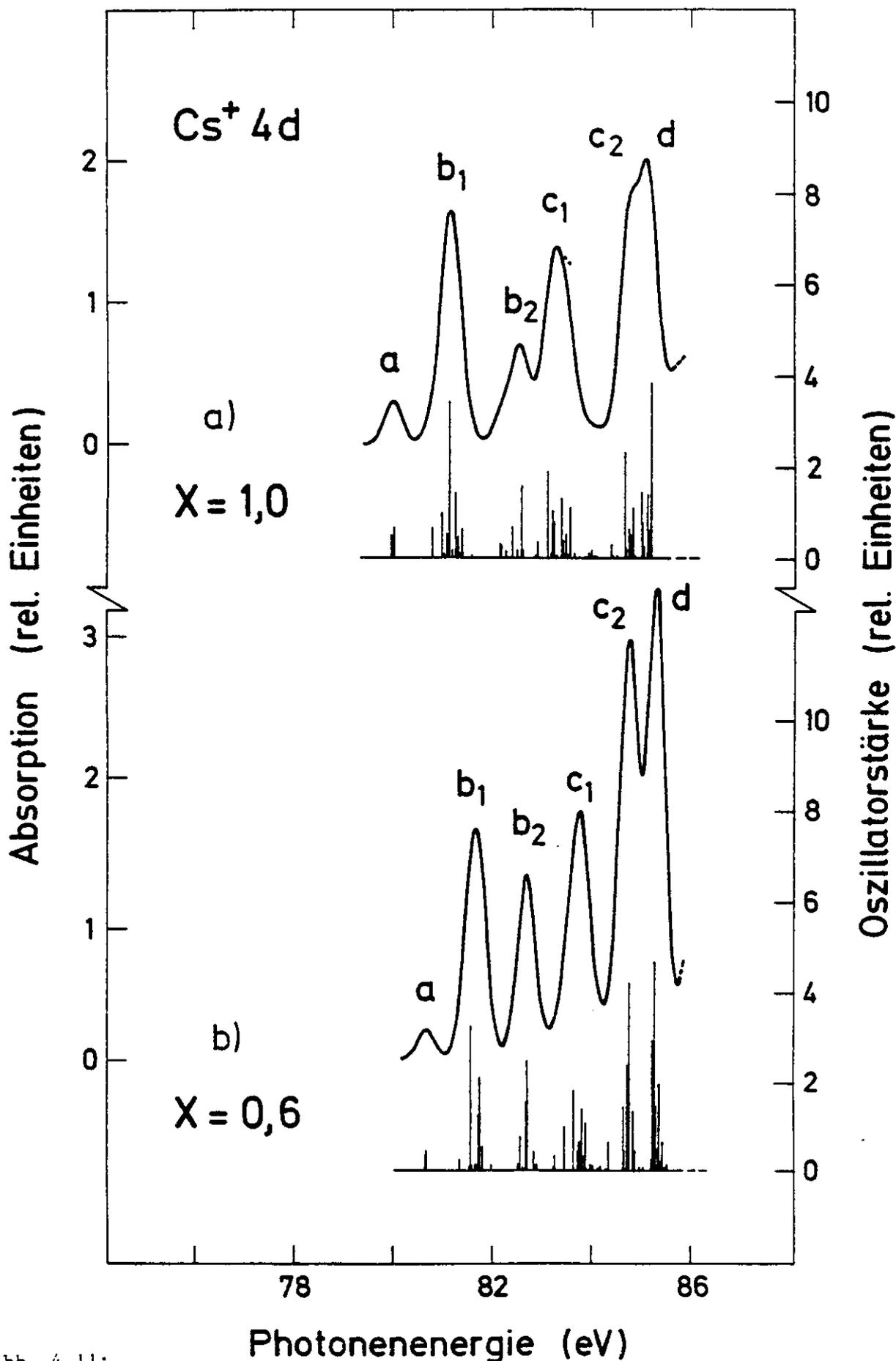


Abb. 4.11:  
Berechnete  $Cs^+$ -4d-Absorptionsfeinstruktur für die Anregung eines  $Cs^+$ -Ions im Felde einer Punktladung  $Q_{ext} = -1$  a.u. für verschiedene interatomare Skalierungsfaktoren  $X$  (Basis Gl. (4.4), Faltung mit Gauß-Kurve von 0,4 eV Halbwertsbreite).

elemente mit Ausnahme jener des Operators  $\Pi_4$  eine 'a priori'-Skalierung mit dem Faktor 2/3 vorgenommen worden. Im Vergleich zur entsprechenden Rechnung mit der kleineren Basis (Abb. 4.8b) fällt auf, daß jetzt das theoretische Spektrum bereits viel eher den experimentellen Ergebnissen entspricht. So finden wir in Abb. 4.11a ein Maximum  $b_2$ , welches wir dem experimentellen  $B_2$  zuordnen und welches im Unterschied zu Abb. 4.8b bereits auf der niederenergetischen Seite von  $c_1$  liegt. Zur Verbesserung der Übereinstimmung mit dem Experiment benötigen wir jetzt nur noch einen Faktor  $X$  zwischen 0,6 und 0,7 (statt vorher  $\approx 0,4$ ), mit dem die Matrixelemente der äußeren Wechselwirkung 'a priori' zu skalieren sind, damit das Maximum  $b_2$  etwa in der Mitte zwischen  $b_1$  und  $c_1$  liegt (siehe Abb. 4.11b, 4.12). Wir haben auf diese Weise gezeigt, daß der vorher bei der kleineren Basis Gl. (4.3) anzuwendende Skalierungsfaktor (von  $\approx 0,4$ ), wie vermutet, einen großen Teil von Korrelation absorbiert. Verbesserungen stellen wir auch bei der Absolutenergie der Übergänge fest. Während die Rechnungen mit der Basis Gl. (4.3) für das Maximum  $b_1$  eine Energie ergeben (s. Abb. 4.10), welche im Vergleich zum experimentellen  $B_1$  um etwa 5 eV zu hoch liegt, vermindert sich diese Abweichung jetzt auf nur noch 3 eV. Ansonsten fällt auf, daß sich die Erscheinungsform des theoretischen Spektrums insbesondere im Bereich der Strukturen a,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $c_1$ ,  $c_2$  nicht sehr stark von den theoretischen Ergebnissen in Abb. 4.10 unterscheidet. Wir stellen auch hier wiederum fest, daß die theoretischen Oszillatorstärkeverhältnisse dieser Maxima eine Zwischenposition einnehmen zwischen den entsprechenden experimentellen Intensitätsverhältnissen des CsF und des CsCl (siehe Abb. 4.12). Es ist nicht klar, ob sich diese Abweichungen durch Berücksichtigung weiterer Korrelation vermindern lassen. Es wäre dazu allerdings zweckmäßig, die benutzten Methoden insbesondere auch auf die Beiträge der Absorptionskontinua anzuwenden. Nur so scheint es auch möglich, die weiteren Absorptionsstrukturen (z. B. bei 95 eV in Abb. 4.1) des  $Cs^{+4d-}$

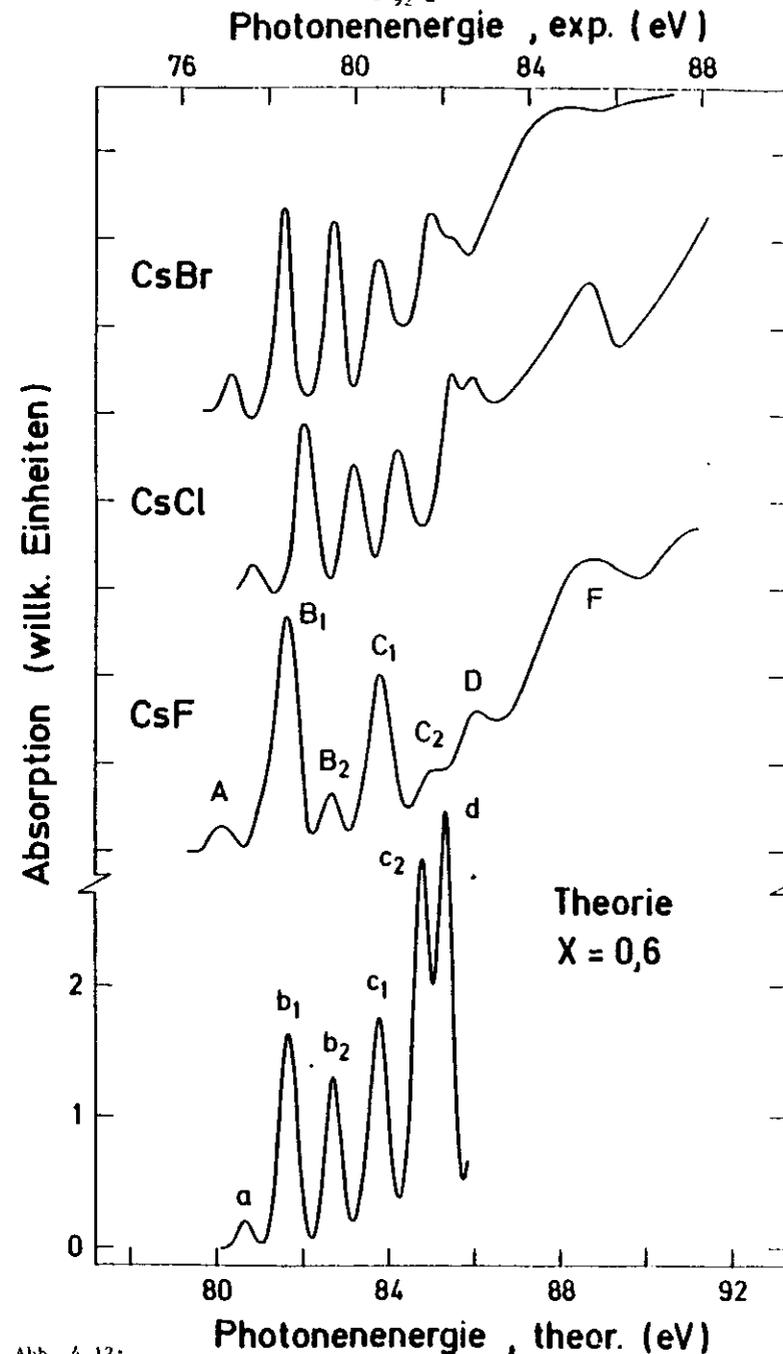


Abb. 4.12: Experimentelle  $Cs^{+4d}$ -Absorptionsfeinstruktur von molekularem CsBr, CsCl und CsF im Vergleich zur theoretisch berechneten Photoabsorption eines  $Cs^{+}$ -Ions im Felde einer Punktladung  $Q_{ext} = -1$  a.u. für einen interatomaren Skalierungsfaktor  $X = 0,6$  (Basis Gl. (4.4), Faltung mit Gauß-Kurve von 0,4 eV Halbwertsbreite).

Spektrums zu reproduzieren. Wir geben dabei zu bedenken, daß auf Grund unserer HF-Rechnungen die Ionisationsgrenzen  $Cs^{+}4d^9$  im Felde der Punktladung bereits bei 84,9 eV ( $4d^9_{5/2}$ ) und 87,1 eV ( $4d^9_{3/2}$ ) zu erwarten sind. Sämtliche Strukturen unserer Rechnung in diesem Energiebereich und oberhalb davon dürfen daher wegen der nicht berücksichtigten Wechselwirkung mit den Kontinua nur mit größter Vorsicht betrachtet werden. Außerdem muß daran erinnert werden, daß in dem Hamiltonoperator  $H'$  Gl. (3.93) nur ein Teil von relativistischen Effekten berücksichtigt wurde und zwar insbesondere jener, welcher die Feinstrukturaufspaltungen im wesentlichen mitbestimmt (siehe Kap. 3.1.2); andere Beiträge, die insbesondere Einfluß auf die Absolutenergien haben, wurden vernachlässigt. Zur Berechnung genauerer Absolutenergien für ein so schweres Ion wie  $Cs^{+}$  ist die Berücksichtigung jener Beiträge unumgänglich.

Trotz jener verbleibenden Abweichungen zwischen Theorie und Experiment können mit den gezeigten theoretischen Ergebnissen wesentliche Details der experimentellen Spektren wiedergegeben werden. Dabei spielt zur Verbesserung der Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Daten die 'a priori'-Skalierung der Matrixelemente eine wichtige Rolle. Ähnlich wie bei den rein atomaren Spektren läßt sich durch dieses Verfahren auf pauschale Weise ein großer Teil von Elektronenkorrelation berücksichtigen, der über unseren CI-Ansatz hinausgeht. Ein Vergleich mit den entsprechenden  $Cs^{+}4d$ -Spektren der Moleküle  $CsCl$  und  $CsBr$  in Abb.4.12 läßt wegen der Ähnlichkeit mit dem untersuchten Cäsiumfluorid wenige Zweifel daran, daß der von uns benutzte Ansatz auch diese Spektren erklären kann. Dieses ist bemerkenswert insofern, als für ein Molekül eine Ligandenfeldnäherung benutzt wurde, welche neben einer weitgehenden Berücksichtigung von angeregten  $Cs^{+}$ -Zuständen das Halogen-Ion pauschal durch eine einzige Punktladung ersetzt. Eine zentrale Frage bleibt dabei,

warum diese Näherung so erfolgreich ist, obwohl im Unterschied zum Grundzustand des Moleküls die angeregten  $Cs^{+}$ -Zustände mit der Ladungsverteilung des Halogen-Ions deutlich überlappen.

#### 4.1.2 $Cs^{+}4d$ -Photoabsorption von $CsF$ unter Berücksichtigung der Ladungsverteilung des $F^{-}$ -Ions

Wir haben bisher das  $F^{-}$ -Ion durch eine negative Punktladung ersetzt und wollen stattdessen nun die Ausdehnung des  $F^{-}$ -Ions explizit berücksichtigen. Es handelt sich hier um ein molekulares Problem, welches eigentlich mit Hilfe eines MO-Verfahrens (MO, 'Molecular Orbital') zum Beispiel nach der SCF- oder der CI-Methode gelöst werden müßte. Der Aufwand aber für ein derartiges Molekül mit 64 Elektronen ist selbst mit schnellen Rechnern beträchtlich. Zum anderen sehen wir es als fraglich an, ob mit vertretbarem Aufwand diese konventionellen Methoden zu so detaillierten Ergebnissen im Bereich der  $Cs^{+}4d$ -Feinstruktur kommen können, wie wir es wünschen. Wir wollen stattdessen das Modell von Kapitel 3.2.3 für den Fall von zwei Atomen (Ionen) anwenden. Hierbei ist anzumerken, daß sich die einander entsprechenden Rumpforbitale bei einem Molekül und dem zugehörigen freien Atom meist nicht stark unterscheiden. Wir gehen daher zur Berechnung der Zustände des  $CsF$ -Moleküls von getrennt selbstkonsistent berechneten Atomen (Ionen) aus. Es ist dabei zweckmäßig, die Ladungsübertragung vom Cäsium- zum Fluoratom, welche bei der Bildung des Moleküls auftritt, von vornherein vorzusetzen und mit den einfach geladenen Ionen  $Cs^{+}$  und  $F^{-}$  zu beginnen. Kleinere Ladungsverschiebungen beim Übergang von den getrennten Ionen zum Molekül berücksichtigen wir über einen umfangreichen CI-Ansatz. Die zugehörigen Matrixelemente des Moleküls ermitteln wir mit Hilfe unseres Modells von Kapitel 3.2.3 bei Anwendung von Gl. (3.90, 3.91, 3.92) auf zwei Ionen. Die Basis der Gesamtzustände  $|AB\rangle$  des Systems  $Cs^{+}F^{-}$  konstruieren wir über sämtliche Kombinationen von A und B, wobei A und B Gesamtzustände der

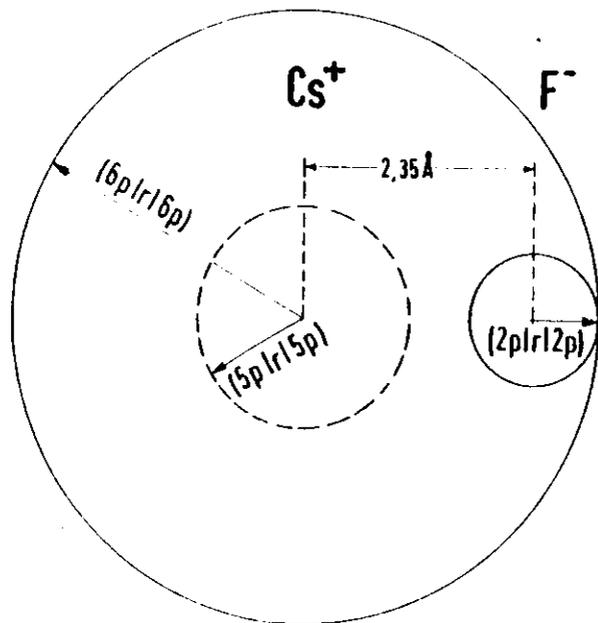


Abb. 4.13: Anordnung eines  $\text{Cs}^+$ - und  $\text{F}^-$ -Ions in der Entfernung von  $2,35 \text{ \AA}$ , welche dem Kernabstand im  $\text{CsF}$ -Molekül entspricht. Die nach dem Hartree-Fock-Verfahren berechneten mittleren Radien der äußeren Orbitale zeigen, wie  $\text{Cs}^+$ -Ion und  $\text{F}^-$ -Ion im angeregten Zustand  $\text{Cs}^+ 4d^9 6p$  deutlich überlappen.

Teilsysteme  $\text{Ca}^+$  bzw.  $\text{F}^-$  sind. A soll dabei sämtliche Gesamtzustände von Gl. (4.4) durchlaufen, während wir für B nur

$$\text{F}^- 1s^2 2s^2 2p^6 \quad {}^1S_0 \quad (4.5)$$

wählen. Weitere Zustände des  $\text{F}^-$ -Ions werden nicht berücksichtigt, da auf Grund der hohen Elektronegativität sehr starke Ladungsverschiebungen dieses Ions im  $\text{Ca}^+$ -4d-angeregten Zustand des Moleküls nicht zu erwarten sind. Zusätzlich zu den Radialfunktionen der  $\text{Ca}^+$ -Basiszustände, die wir aus dem vorigen Kapitel übernehmen, ist daher nur noch der Grundzustand des  $\text{F}^-$ -Ions nach dem Hartree-Fock-Verfahren zu berechnen.

Da, wie in Abb. 4.13 erkennbar,  $\text{F}^-$ -Ion und angeregtes  $\text{Ca}^+$ -Ion der Konfiguration  $\text{Ca}^+ 4d^9 6p$  im Unterschied zum Grundzustand bei einem Kernabstand von  $2,35 \text{ \AA}$  deutlich überlappen, ergeben sich Orthogonalitätsprobleme zwischen  $\text{F}^-$ -Funktionen und den äußeren  $\text{Ca}^+$ -Orbitalen. Daher müßte vor Anwendung unseres Modells von Kapitel 3.2.3, welches ein Orthonormalsystem von Spin-orbitalen voraussetzt, zunächst eigentlich eine Orthonormierung durchgeführt werden. Es liegt hier ein ähnliches Problem vor, wie es von den Heitler-London-Verfahren her bekannt ist.

Interessant in diesem Zusammenhang sind nun Untersuchungen von Gordon und Kim, welche mit einem statistischen Ansatz die Potentialkurven von Edelgasmolekülen (GKI 72) und leichten Alkalihalogenidmolekülen (KGo 74c) berechnet haben und dabei; gemessen an der Einfachheit der benutzten Methode, respektable Ergebnisse erzielten. Jene Autoren gingen hierbei zunächst von getrennt berechneten Atomen aus. Die interatomare Coulomb-Wechselwirkung berechneten sie für die Ladungsverteilungen, die denen der getrennten Atome entsprachen, wobei das interatomare Orthogonalitätsproblem völlig ignoriert wurde. Die Austauschwechselwirkung, den Zuwachs der kinetischen Energie sowie einen Beitrag von Elektronenkorrelation im Bereich der Überlappung der beiden Atome ermittelten sie in statistischer

Formulierung mit Hilfe der lokalen Dichte der gesamten Elektronenverteilung. Diese Gesamtladungsverteilung bestimmten sie einfach durch Addition der Elektronendichteverteilung der getrennten Atome. Besonders bemerkenswert für unsere Untersuchungen sind auch die Berechnungen, welche von jenen Autoren mit der gleichen Methode für feste Alkalihalogenide (KGo 74a) durchgeführt wurden. Hierbei konnte sogar für den Abstand nächster Nachbarn, die Bindungsenergie des Kristalls und den Kompressionsmodul durchweg eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Werten erzielt werden als bei den Rechnungen von Löwdin (Löw 56) mit Hilfe der LCAO-Methode ('Linear Combination of Atomic Orbitals'). Der Erfolg dieses Modells von Gordon und Kim ist bisher völlig unverstanden. Wir vermuten, daß trotz fehlender Orthonormierung auf Grund des atomaren, statistischen Ansatzes bereits ein großer Teil von Korrelation berücksichtigt wird, der zum Beispiel bei der LCAO-Rechnung nicht enthalten ist. Zum anderen hat es den Anschein, daß bei Problemen mit gefüllten Schalen, und hierbei insbesondere bei ionischen Verbindungen, der Einfluß der durch eine Orthogonalitätskorrektur bedingten Effekte im Verhältnis zu den ohne Korrektur bereits vorliegenden Wechselwirkungen stark überschätzt wird. Um aber dieses genauer zu untersuchen, sind vergleichende Berechnungen im Rahmen der verschiedenen Modelle notwendig, wofür sich insbesondere die Methode der Dichtematrizen von Löwdin (Löw 55a,b) zu zeigen scheint, weil sie gerade für den Fall von nichtorthonormierten Spinorbitalen formuliert wurde.

Wir wollen uns nun wieder dem Cäsiumfluoridmolekül zuwenden. Da bei den  $\text{Cs}^{+4d}$ -angeregten Zuständen offene Schalen vorliegen, ist die oben erwähnte Methode von Gordon und Kim nicht anwendbar. Eine genauere Analyse allerdings zeigt, daß unser Modell von Kapitel 3.2.3 als Verallgemeinerung jener Methode auf den Fall von beliebigen Elektronenkonfigurationen und

damit insbesondere auf Probleme mit offenen Schalen interpretiert werden kann, wenn wir auf die Forderung der Orthogonalität zwischen Orbitalen an verschiedenen atomaren Zentren verzichten.<sup>\*)</sup> Wir müssen dazu allerdings den statistischen Ansatz für den Zuwachs der kinetischen Energie, welche durch Erhöhung der Elektronendichte im Bereich der Überlappung der beiden Atome bedingt ist, in unser Modell miteinbeziehen. Wir benutzen dazu die Gl. (3.81) mit Gl. (3.82, 3.83), welche der Winkelverteilung der Spinorbitale Rechnung trägt und damit im Unterschied zur Formulierung von Gordon und Kim (GKi 72) auch auf den Allgemeinfall von Systemen mit offenen Schalen anwendbar ist. Ähnliche Beziehungen haben wir in Kapitel 3.2.2 auch für die statistische Formulierung des interatomaren Austausches angegeben; die gefüllten Schalen des  $\text{F}^{-}$ -Ions begünstigen dabei die Anwendung der interatomaren Austauschwechselwirkung in der spinunabhängigen Formulierung Gl. (3.86, 3.74) mit dem Austauschpotential Gl. (3.79). In diesem lokalen, statistischen Potential, welches mit Hilfe von Gl. (3.68) ähnlich wie bei der X $\alpha$ -Methode formuliert wurde, ist ein  $\alpha$ -Parameter mit dem Wert  $2/3$  zu verwenden, damit für den Fall geschlossener Schalen Übereinstimmung mit dem Modell von Gordon und Kim erhalten wird. Das Austauschpotential in Gl. (3.68), welches Grundlage unserer Ableitung ist, entspricht dann auch genau jenem, welches unter dem Namen Kohn-Sham-Potential (KSh 65, Gas 54) sehr oft in theoretischen Rechnungen verwendet wird. Für die intraatomaren Wechselwirkungen enthält unser Modell von Kapitel 3.2.3 im Unterschied zur Methode von Gordon und Kim bereits die gesamte atomare Multipllett-Theorie, einschließlich der atomaren CI-Methode. Dabei werden alle Matrixelemente der intraatomaren Austauschwechselwirkung in ihrer exakten, nichtlokalen Formulierung berücksichtigt. Die im Rahmen unseres Modells gegebene Möglichkeit zur Anwendung der Methode der Konfigurationswechselwirkung (CI-Methode) legt es nahe, auf die statistische Formulierung der Elektronenkorrelation von

<sup>\*)</sup> Die Orthonormierungsbedingung für Spinorbitale innerhalb desselben atomaren Teilsystems wird dabei aufrechterhalten.

Gordon und Kim ganz zu verzichten und stattdessen Korrelationsbeiträge über einen CI-Ansatz zu berücksichtigen.

Die Matrixelemente des Hamiltonoperators  $H'$  des Gesamtsystems  $Cs^+F^-$  erhalten wir nun aus Gl. (3.90, 3.91, 3.92) unter zusätzlicher Berücksichtigung der interatomaren statistischen, kinetischen Energie Gl.(3.81).

$$(AB | H' | A'B') = (AB | H' | A'B')_{intra} + (AB | H' | A'B')_{inter} \quad (3.90)$$

$$(AB | H' | A'B')_{intra} = \delta_{BB'} (A | H_1 + H_2 + H_3 + H_4 | A') + \delta_{AA'} (B | H_1 + H_2 + H_3 + H_4 | B') \quad (3.91)$$

$$(AB | H' | A'B')_{inter} =$$

$$\sum_{\rho} \sum_{\rho'} \sum_{k} \sum_{q} (A | \sum_i C_q^{(k)}(i) | A')^{\rho\rho'} (Y_{A\rho\rho'}^{kq} + \delta_{BB'} (X_{A\rho\rho'}^{kq} + Z_{A\rho\rho'}^{kq} + W_{A\rho\rho'}^{kq})) + \delta_{AA'} \sum_{\sigma} \sum_{\sigma'} \sum_{k} \sum_{q} (B | \sum_i C_q^{(k)}(i) | B')^{\sigma\sigma'} (X_{B\sigma\sigma'}^{kq} + Z_{B\sigma\sigma'}^{kq} + W_{B\sigma\sigma'}^{kq}) + \delta_{AA'} \delta_{BB'} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (4.6)$$

Die intraatomaren Matrixelemente in Gl. (3.91) ergeben sich auf Grund der atomaren Methoden von Kapitel 3.1. Die interatomaren Matrixelemente der winkelabhängigen Operatoren  $C_q^{(k)}(i)$  in Gl. (4.6) mit dem  $Cs^+$ -Ion als Zentrum sind alle bereits im Rahmen der Rechnungen des vorangehenden Kapitels ermittelt worden. Die interatomaren Integrale  $Y_{A\rho\rho'}^{kq}$ ,  $X_{A\rho\rho'}^{kq}$ ,  $Z_{A\rho\rho'}^{kq}$  und  $W_{A\rho\rho'}^{kq}$  sind in Gl. (3.64, 3.74 mit 3.79, 3.85, 3.82) definiert; sie alle ersetzen das Integral  $Z_{\rho\rho'}^{kq}$  aus Gl. (3.95), welches wir vorher im Punktladungsmodell benutzt haben. Die entsprechenden Integrale mit dem  $F^-$ -Ion als Zentrum sind besonders einfach, da für den vorgewählten  $F^-$ -Basiszustand Gl. (4.5) wegen der vollen Schalen nur Monopolbeiträge ( $k = 0$ ) auftreten.

Um die Ergebnisse der verschiedenen interatomaren Integrale in den beiden Modellen, - im Punktladungsmodell des letzten Kapitels und im 'ausgedehnten' Modell dieses Abschnittes -, zu vergleichen, berechneten wir die Beiträge dieser Integrale zunächst nur für die  $Cs^+$ -Konfigurationen

$$Cs^+ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^9 5s^2 5p^6 6s$$

$$Cs^+ \dots 4d^9 \dots 6p \quad (4.7)$$

$$Cs^+ \dots 4d^9 \dots 5d$$

Hierzu gehören die  $Cs^+$ -Zustände, von denen wir auf Grund der Untersuchungen in Kapitel 4.1.1 wissen, daß sie für die Feinstruktur am  $Cs^+$ -4d-Einsatz maßgeblich sind. Stellvertretend für alle berechneten interatomaren Integrale zeigen wir in Tabelle 4.6 die Werte für die Elektronenkonfiguration  $Cs^+4d^96p$  und vergleichen diese mit den zugehörigen Zahlen des Punktladungsmodells. Es lassen sich dabei Schlüsse ziehen, die typisch auch für die anderen nicht gezeigten Integrale sind. Wir vergleichen zunächst die Ergebnisse des Punktladungsmodells ( $Z_{\rho\rho'}^{kq}$ ) mit der Summe aus direkter Elektron-Elektron- und der Kern-Elektron-Wechselwirkung ( $Y_{A\rho\rho'}^{kq} + Z_{A\rho\rho'}^{kq}$ ) des ausgedehnten Modells. Bei Entartung der  $F^-$ -Elektronverteilung in einen Punkt müßten hier beide Modelle zu dem gleichen Ergebnis kommen. Für die Monopol-Matrixelemente ( $k=0$ ) trifft dieses auch näherungsweise zu. Klar sichtbar ist dabei die Tendenz, daß diese Übereinstimmung natürlich für Rumpforbitale wie 4d ausgeprägter ist als für ausgedehnte Orbitale, wie 6p. Trotz deutlicher Überlappung des 6p-Orbitals mit dem Fluor-Ion (s. Abb.4.13)

		$\rho, \rho' \rightarrow$	4d, 4d		6p, 6p		
		$k, q \rightarrow$	0,0	2,0	4,0	0,0	2,0
ausgedehntes Modell	Punktladungsmodell $Q_{\text{ext}} = -1$ a.u.	$Z_{\rho\rho}^{kq}$	6,14	-0,24	0,015	4,85	-2,98
	direkte EL.-EL.- Wechselwirkung + EL.-Kern- Wechselwirkung	$(Y_{\rho\rho}^{kq} + Z_{\rho\rho}^{kq},)$	6,10	-0,21	0,0085	4,14	0,25
	Austausch- Wechselwirkung	$X_{\text{App}}^{kq}$	-0,0016	0,0024	-0,00099	-0,36	1,36
	kinetische Energie	$W_{\text{App}}^{kq}$	0,012	-0,014	0,0045	0,79	-3,39
	Summe $(Y_{\text{App}}^{kq} + Z_{\text{App}}^{kq} + X_{\text{App}}^{kq} + W_{\text{App}}^{kq})$		6,11	-0,22	0,012	4,58	-1,79

Tabelle 4.6: Werte (in eV) der interatomaren Integrale mit dem  $\text{Cs}^+$ -Ion als Zentrum im Vergleich zum Integral  $Z_{\rho\rho}^{kq}$ , des Punktladungsmodells. (Für die Teilzustände  $A \equiv \text{Cs}^+ 1s^2 \dots 4d^9 6p \text{ LSJM}$ ,  $A' \equiv \text{Cs}^+ 1s^2 \dots 4d^9 6p \text{ L'S'J'M'}$ ;  $B, B' \equiv F^- 1s^2 2s^2 2p^6 \text{ } ^1S_0$ ; Kernabstand  $2,35 \text{ \AA}$  )

Ist der Unterschied der zugehörigen Werte im Punktladungsmodell (4,85 eV) und im ausgedehnten Modell (4,14 eV) aber nicht besonders groß. Ganz anders verhält es sich bei den Multipolelementen ( $k > 0$ ). Für  $k=2$  und die 4d-Orbitale sind die Werte mit -0,24 eV bzw. -0,21 eV zwar noch sehr ähnlich; aber für  $k=2$  und das 6p-Orbital ist die Änderung so groß, daß sich sogar das Vorzeichen des Integrals beim Übergang vom Punktladungsmodell zum ausgedehnten Modell ändert. Dieses Vorzeichen entspräche im Punktladungsmodell der Wirkung einer positiven Punktladung. Da gerade die Multipol-Matrixelemente für die interatomare Feinstrukturaufspaltung verantwortlich sind, würde sich somit eine Umkehr der Reihenfolge einiger Energiezustände im theoretischen Spektrum ergeben. Noch größer ist die Diskrepanz zwischen den Werten von beiden Modellen, wenn wir zusätzlich im ausgedehnten Modell noch die Austauschwechselwirkung ( $X_{\text{App}}^{kq}$ ) addieren; wir erhalten einen Wert von +1,61 eV gegenüber -2,98 eV im Punktladungsmodell. Das Bild wandelt sich völlig, wenn wir noch den statistischen Beitrag zur kinetischen Energie ( $W_{\text{App}}^{kq}$ ) berücksichtigen. Bemerkenswert ist, daß sich dann insgesamt ein Wert von -1,79 eV ergibt, der sich in Vorzeichen und Größenordnung von dem des Punktladungsmodells (-2,98 eV) nicht mehr so stark unterscheidet.

Um den beträchtlichen Aufwand bei der Berechnung der mehrdimensionalen, interatomaren Integrale zu reduzieren, haben wir auf Grund der oben festgestellten Ähnlichkeit der Ergebnisse beider Modelle nur die Diagonal- und Nichtdiagonalelemente der für die Feinstruktur sehr wesentlichen Zustände Gl.(4.7) numerisch exakt ermittelt. Die restlichen Elemente wurden dagegen vom Punktladungsmodell (Kap.4.1.1) übernommen. Eine weitere Näherung wurde durchgeführt für jene interatomaren Monopol-Matrixelemente, die das  $F^-$ -Ion als Zentrum

besitzen ( $X_{\text{B00}}^{\text{00}}$ ,  $Z_{\text{B00}}^{\text{00}}$  und  $W_{\text{B00}}^{\text{00}}$ ); da Monopolelemente, wie wir vorher festgestellt haben, nicht sehr empfindlich auf feinere Details der äußeren Ladungsverteilung reagieren, wurde nur für diese Integrale die Elektronenverteilung der  $\text{Cs}^+$ -Zustände sphärisch gemittelt. Ähnlich wie vorher in Kapitel 4.1.1 wurde für die intraatomaren Matrixelemente eine 'a priori'-Skalierung mit dem Faktor 2/3 durchgeführt.

Das Ergebnis unserer Rechnungen ist in Abb. 4.14 dargestellt. Auf Grund der vorangegangenen Untersuchung der interatomaren Wechselwirkungen in den verschiedenen Modellen ist es nicht überraschend, daß das gezeigte Spektrum dem des Punktladungsmodells Abb. 4.12 sehr ähnlich ist. Ebenso wie dort wurde auch hier eine 'a priori'-Skalierung der interatomaren Matrixelemente mit einem Faktor X von 0,6 durchgeführt, wodurch sich im Vergleich zur 'ab initio'-Rechnung eine deutlich bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Spektren ergab. Wir stellen dabei allerdings fest, daß dieses theoretische  $\text{CsF}$ -Spektrum (III in Abb. 4.15) in den Verhältnissen der Oszillatorstärke dem experimentellen  $\text{CsCl}$ -Spektrum noch näher kommt, als wir es bereits beim Punktladungsmodell (II in Abb. 4.15) bemerkt haben. Bezüglich einer detaillierten Interpretation des experimentellen Spektrums mit Hilfe der Ergebnisse des ausgedehnten Modells gelten sinngemäß die Ausführungen von Kapitel 4.1.1, so daß wir darauf nicht mehr eingehen müssen.

Mit den vorliegenden Ergebnissen des ausgedehnten Modells haben wir gezeigt, daß sich Übereinstimmung sowohl mit den theoretischen Daten des Punktladungsmodells (Ligandenfeld-Modell, Kapitel 4.1.1) als auch mit den experimentellen Spektren erzielen läßt. Bezüglich des am Anfang betrachteten Problems der Orthogonalisierung merken wir noch an, daß im Hintergrund des benutzten ausgedehnten Modells die mehr pragmatische Einstellung steht, welche typisch auch für die gesamte Kristallfeld- und Ligandenfeld-Theorie ist. Dabei ist zu bedenken, daß die übliche Annahme der Kristallfeld- und Ligandenfeld-Theorie,

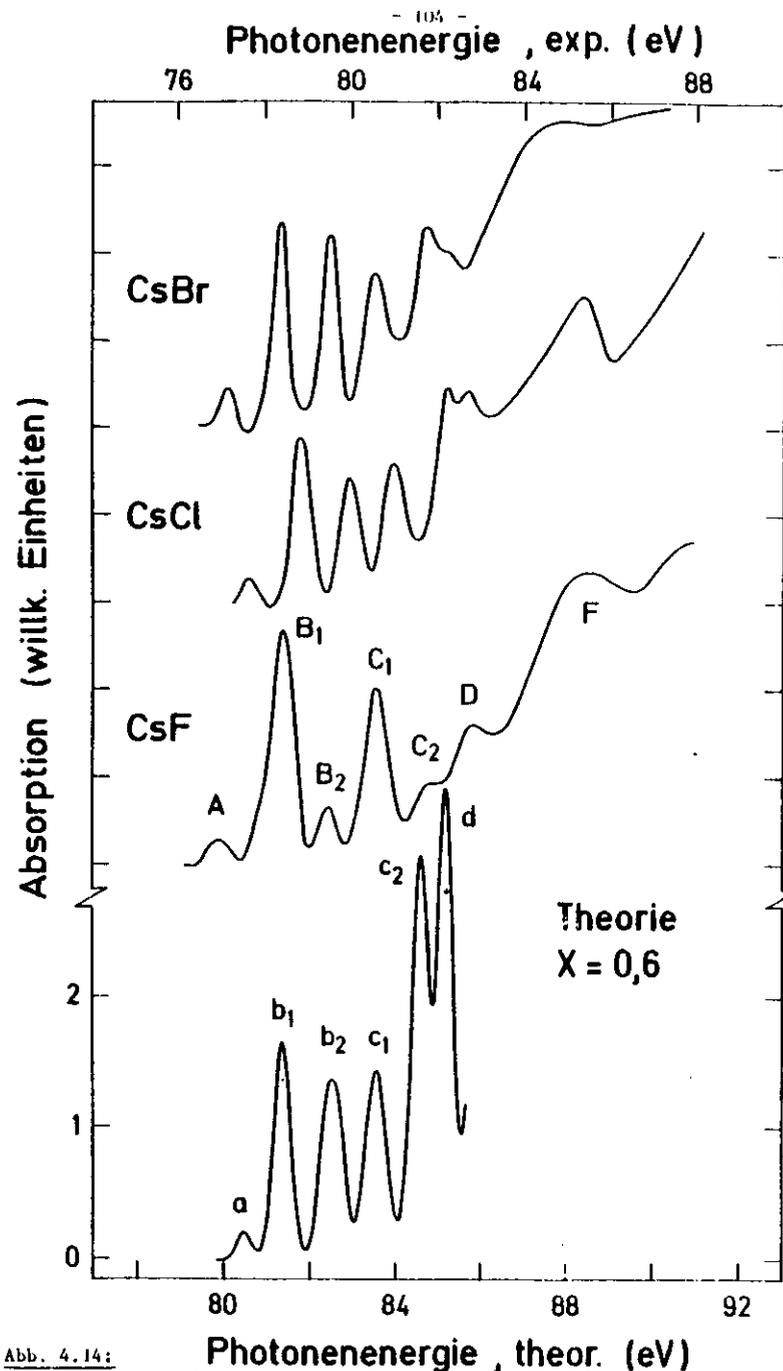


Abb. 4.14: Experimentelle  $\text{Cs}^+$ -4d-Absorptionsfeinstruktur von molekularem  $\text{CsBr}$ ,  $\text{CsCl}$  und  $\text{CsF}$  im Vergleich zur theoretisch berechneten  $\text{Cs}^+$ -4d-Photoabsorption von  $\text{CsF}$  unter Berücksichtigung des  $\text{F}^-$ -Ions ('ausgedehntes' Modell) für einen interatomaren Skalierungsfaktor  $X = 0,6$  (Faltung mit Gauß-Kurve von 0,4 eV Halbwertsbreite).

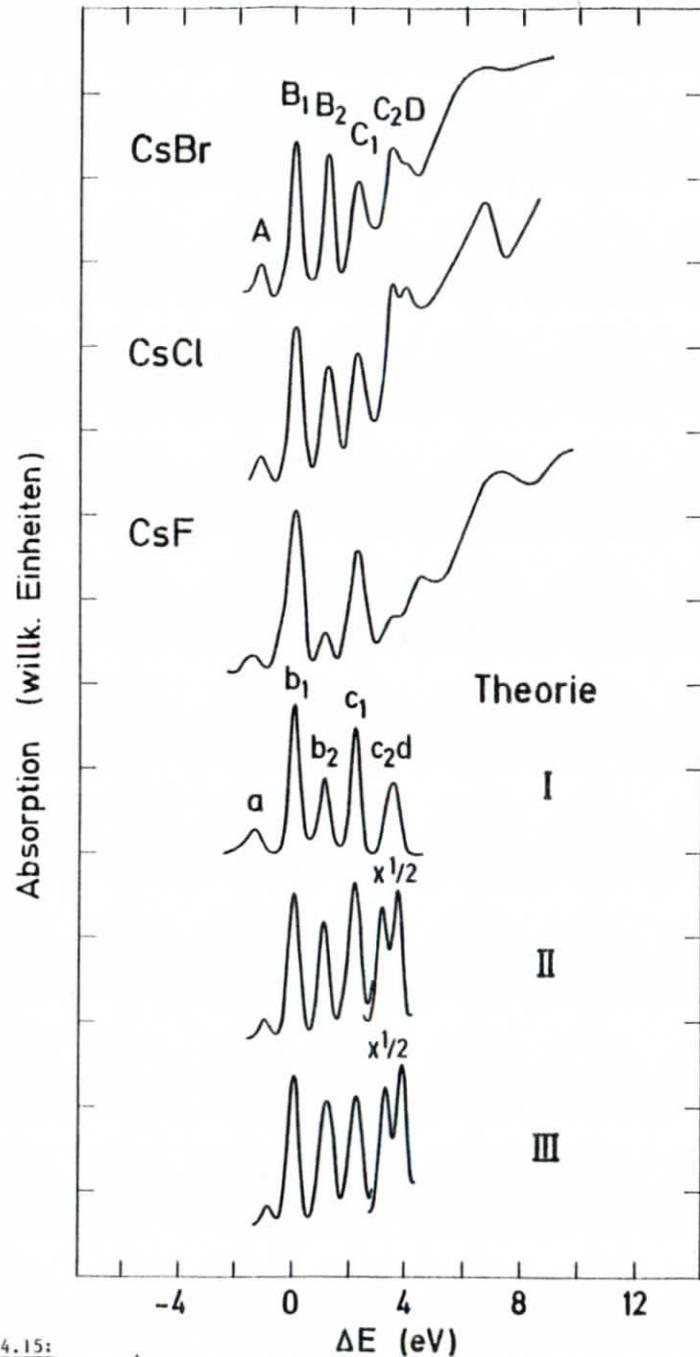


Abb. 4.15: Experimentelle  $Cs^+$ -4d-Absorptionsfeinstruktur von molekularem CsBr, CsCl und CsF im Vergleich zu den theoretischen Ergebnissen. I: Punktladungsmodell Basis Gl. (4.3),  $Q_{ext} = -0,4$  a.u.; II: Punktladungsmodell, Basis Gl. (4.4),  $Q_{ext} = -1$  a.u.,  $X = 0,6$ ; III: ausgedehntes Modell (CsF),  $X = 0,6$  (sämtliche Spektren wurden bei  $B_1$  bzw.  $b_1$  auf gleiche Intensität und Energie normiert).

- nämlich verschwindende Überlappung der zentralen atomaren Funktionen mit der Ladungsverteilung der Umgebung -, eigentlich nie exakt und in vielen Fällen nicht einmal näherungsweise erfüllt ist; trotzdem konnten mit dieser Theorie bisher große Erfolge verzeichnet werden. Besonders bemerkenswert bei unseren Untersuchungen ist, wie sich beim Ligandenfeld-Modell und auch beim ausgedehnten Modell die interatomaren Wechselwirkungen mit Hilfe derselben winkelabhängigen Matrixelemente  $(|\sum_q C_q^{(k)}|)^{\rho\rho'}$  formulieren lassen, wie ein Vergleich von Gl. (3.94) mit Gl. (4.6) unmittelbar zeigt. Aus diesen Ergebnissen sowie aus der Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment können wir nun schließen, daß für die untersuchten  $Cs^+$ -4d-Spektren des CsF-Moleküls die innere, atomare Struktur des  $Cs^+$ -Ions und seine Einbettung in die Symmetrie der Umgebung von ganz entscheidender Bedeutung ist.

#### 4.2 $Cs^+$ -4d-Absorptionsfeinstruktur der festen Cäsiumhalogenide

Die  $Cs^+$ -4d-Spektren der festen Cäsiumhalogenide von Cardona et al. (CHL 70) haben wir bereits im Bereich der  $Cs^+$ -4d-Feinstruktur mit den molekularen Spektren von CsF, CsCl und CsBr in Abb. 4.4 verglichen. Die Maxima am Absorptionseinsatz (Abb. 4.16)<sup>\*)</sup> wurden von Cardona et al. als Rumpfezitononen interpretiert. Im Gegensatz dazu orientierten sich Brown et al. (BGF 70), welche neben anderen ionischen Kristallen unter den Cäsiumhalogeniden nur CsCl und CsJ untersucht haben, am Einelektronenbändermodell und verwarfen eine Interpretation im Rahmen von Exzitonen. Später allerdings kamen Pantelides und Brown (PBr 74, Pan 75) zu dem Schluß, daß es im allgemeinen bei den Vakuumultraviolett-spektren der Alkali-halogenide nicht ausreichend ist, nur den Einfluß der Bandstruktur in Betracht zu ziehen, sondern daß auch exzitonische

\*) Die  $Cs^+$ -4d-Feinstruktur von CsJ, welche in Abb. 4.16 nicht dargestellt wurde, ähnelt der Feinstruktur von CsBr, - nur mit dem Unterschied, daß die CsJ-Strukturen B und C um 0,2 eV sowie F um 0,7 eV gegenüber den entsprechenden Maxima von CsBr zu kleineren Energien verschoben sind.

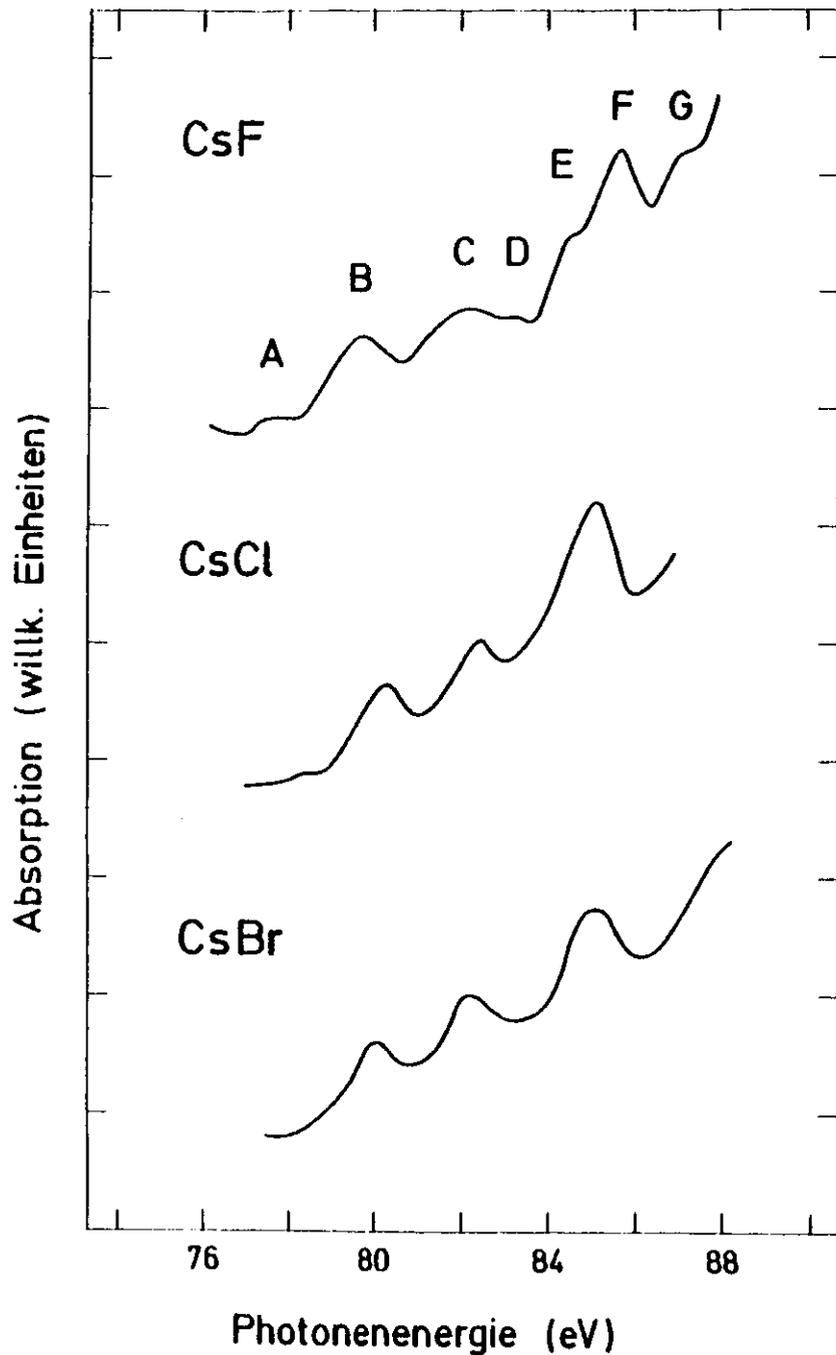


Abb. 4.16:  $\text{Cs}^+$ -4d-Absorptionsfeinstruktur von festem  $\text{CsF}$ ,  $\text{CsCl}$  und  $\text{CsBr}$  (CHI, 70).

Effekte eine große Rolle spielen. Diese gilt insbesondere unmittelbar an den Binätsen der Rumpfspektren - besonders der Spektren der Alkaliionen -, so daß dort die angeregten Zustände sogar fast ausschließlich exzitonischer Natur sind (Pan 75).

Wir wollen nun in Analogie zu unseren Untersuchungen an molekularem  $\text{CsF}$  auch die  $\text{Cs}^+$ -4d-Absorption des entsprechenden Festkörpers studieren. Es soll dabei ermittelt werden, inwieweit die Feinstruktur der Spektren bereits durch einen Ansatz, der nur lokale intra- und interatomare Wechselwirkungen berücksichtigt und dabei den Einfluß von Bandstruktureffekten vernachlässigt, verstanden werden kann. Auf Grund des Erfolges, der sich in Kapitel 4.1.1 beim  $\text{CsF}$ -Molekül mit Hilfe des Ligandenfeld-Modells erzielen ließ, berechnen wir jetzt die 4d-Feinstruktur eines  $\text{Cs}^+$ -Ions in einem Punktgitter, bei dem sämtliche Ionen mit Ausnahme des zentralen  $\text{Cs}^+$ -Ions durch Punktladungen ersetzt werden. Wir führen die Rechnung durch für  $\text{CsF}$  mit der NaCl-Kristallstruktur und einer Gitterkonstanten von  $6,00 \text{ \AA}$  (Wyc 65). Hier ist anzumerken, daß im Festkörper der Abstand eines  $\text{Cs}^+$ -Ions zum nächsten  $\text{F}^-$ -Ion mit  $3,00 \text{ \AA}$  deutlich größer als im Molekül ( $2,35 \text{ \AA}$ , siehe auch Tabelle 4.2) ist. Dieses begünstigt zweifellos die Anwendung eines Ligandenfeld-Modells.

Als Hamiltonoperator des  $\text{Cs}^+$ -Ions in diesem Feld wählten wir Gl. (3.93). Die Ionenladungen  $Q_k$  sind vom Betrage 1 a.u. und nehmen entsprechend der Polarität der zugehörigen Ionen positive oder negative Werte an. Für die Basis der  $\text{Cs}^+$ -Gesamtzustände benutzten wir die gleichen Elektronenkonfigurationen, die wir bereits in Gl. (4.2., 4.3.) für das  $\text{CsF}$ -Molekül verwendet haben, nämlich als Grundzustand

$$\text{Cs}^+ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 1s_0 \quad M = 0 \quad (4.8)$$

sowie für die angeregten Zustände sämtliche der folgenden 240  $\text{Cs}^+$ -Gesamtzustände

$$\begin{array}{l}
 \text{Cs}^+ \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^9 5s^2 5p^6 6s \\
 \text{Cs}^+ \quad \dots 4d^9 \quad \dots 6p \\
 \text{Cs}^+ \quad \dots 4d^9 \quad \dots 5d \\
 \text{Cs}^+ \quad \dots 4d^9 \quad \dots 4f
 \end{array}
 \quad M = 0, \pm 1, \pm 3, \pm 4 \quad (4.9)$$

Die Auswahl der magnetischen Quantenzahlen M erfolgte nach dem Gesichtspunkt, daß vom Grundzustand (M=0) nur die angeregten Basiszustände mit  $M = 0, \pm 1$  optisch erreicht werden (für elektrische Dipolstrahlung). Diese angeregten Basiszustände können auf Grund der vorliegenden Punktsymmetrie über den Kristallfeldoperator mit Zuständen anderer Quantenzahl M gemischt werden.

Als  $\text{Cs}^+$ -Radialfunktionen benutzten wir die gleichen Funktionen, die auch schon für das Molekül in Kapitel 4.1.1 verwendet wurden. Insbesondere wurde dabei wiederum angenommen, daß sämtliche 4f-Funktionen im Ionenrumpf lokalisiert sind. Da sich ein  $\text{Cs}^+$ -Ion im Festkörper quasi in einem Käfig von 6 negativen Fluor-Ionen befindet, ist hier die Annahme von lokalen 4f-Funktionen vermutlich noch sehr viel besser als im entsprechenden Molekül erfüllt. Unter der in der Kristallfeld- und Ligandenfeld-Theorie üblichen vereinfachenden Annahme, daß die Orbitale des zentralen Ions nicht zu sehr mit den Punktladungen des Gitters überlappen, ersetzen wir zur Berechnung der Matrixelemente des Kristallfeldoperators die Integrale  $Z_{\rho\rho}^{kq}$ , (siehe Gl. (3.95)) durch

$$Z_{\rho\rho}^{kq} = (n_{\rho} 1_{\rho} | r^k | n_{\rho} 1_{\rho}) \times S_q^k \quad (4.10)$$

$$\text{mit} \quad S_q^k = - \sum_K \frac{Q_K C_q^{(k)*}(\theta_K, \phi_K)}{R_K^{k+1}} \quad (4.11)$$

Der erste Term in Gl. (4.10) ist ein radiales Multipolmoment. Der zweite Term  $S_q^k$  stellt die Gittersumme dar, wobei der Strich am Summenzeichen andeutet, daß bei der Summation der Gitterplatz mit dem zentralen  $\text{Cs}^+$ -Ion auszulassen ist. Die Gittersumme berechneten wir nach der Methode von Evjen (Evj 32, Tos 64). Der Gang der übrigen Rechnungen war ansonsten der gleiche wie beim  $\text{CsF}$ -Molekül

In Kapitel 4.1.1, so daß wir darauf nicht näher eingehen müssen. Für die intraatomaren Matrixelemente des Hamiltonoperators führten wir wie vorher eine 'a priori'-Skalierung mit einem Faktor 2/3 durch. Zur Berechnung der gesamten Oszillatorstärke summierten wir jeweils alle drei Komponenten der elektrischen Dipolübergänge ( $\Delta M = 0, \pm 1$ ) mit gleichem Gewicht auf (siehe auch Gl. (4.1)).

Die Veränderung der  $\text{Cs}^+$ -4d-Übergangsenergien ist in Abb. 4.17a in Abhängigkeit von  $|Q_K|$  aufgetragen. Ähnlich wie beim Molekül in Abb. 4.7a fällt auch hier wieder die große Vielzahl der Energieniveaus auf. Eine merkliche Vereinfachung ergibt sich aber im Unterschied zum Molekül, wenn nur solche Energieniveaus dargestellt werden, die über optisch erlaubte Übergänge erreicht werden (Abb. 4.17b). Der deutliche Unterschied in der Zahl dieser Übergänge im Vergleich zu Abb. 4.7b ist eine unmittelbare Folge davon, daß die Punktsymmetrie im Kristall sehr viel höher als im Molekül ist. Diese hohe Symmetrie ist auch die Ursache dafür, daß bei Variation des  $|Q_K|$ -wertes das theoretische Festkörperspektrum über weite Strecken sehr große Ähnlichkeit mit dem des freien Ions ( $Q_K=0$ ) hat; beim Molekül dagegen bemerkten wir bereits bei kleinen  $Q_{\text{ext}}$ -Werten starke Abweichungen vom Spektrum des freien Ions. Zum unmittelbaren Vergleich mit den experimentellen Daten haben wir sämtliche theoretischen Spektren mit einem Gauß-Profil von 0,8eV gefaltet. Die günstigste Übereinstimmung mit dem Experiment ergibt sich ähnlich wie beim Molekül in Kapitel 4.1.1 für den Absolutbetrag der äußeren Ladungen  $|Q_K|$  von 0,4 a.u. (Abb. 4.18). Die relative Aufspaltung der experimentellen Strukturen B bis G wird von dem theoretischen Spektrum gut wiedergegeben. Auch die relativen Intensitäten stimmen qualitativ überein. Wiederum bemerkenswert ist, daß das Maximum F, welches wegen seiner relativen Unempfindlichkeit gegenüber einer Änderung der lokalen  $\text{Cs}^+$ -Umgebung von Radler und Sonntag (RSO 76) als lokale 4d+4f-Anregung interpretiert wurde (siehe Abb. 4.1), nach unseren Rechnungen tatsächlich im Bereich dieser Übergänge liegt.

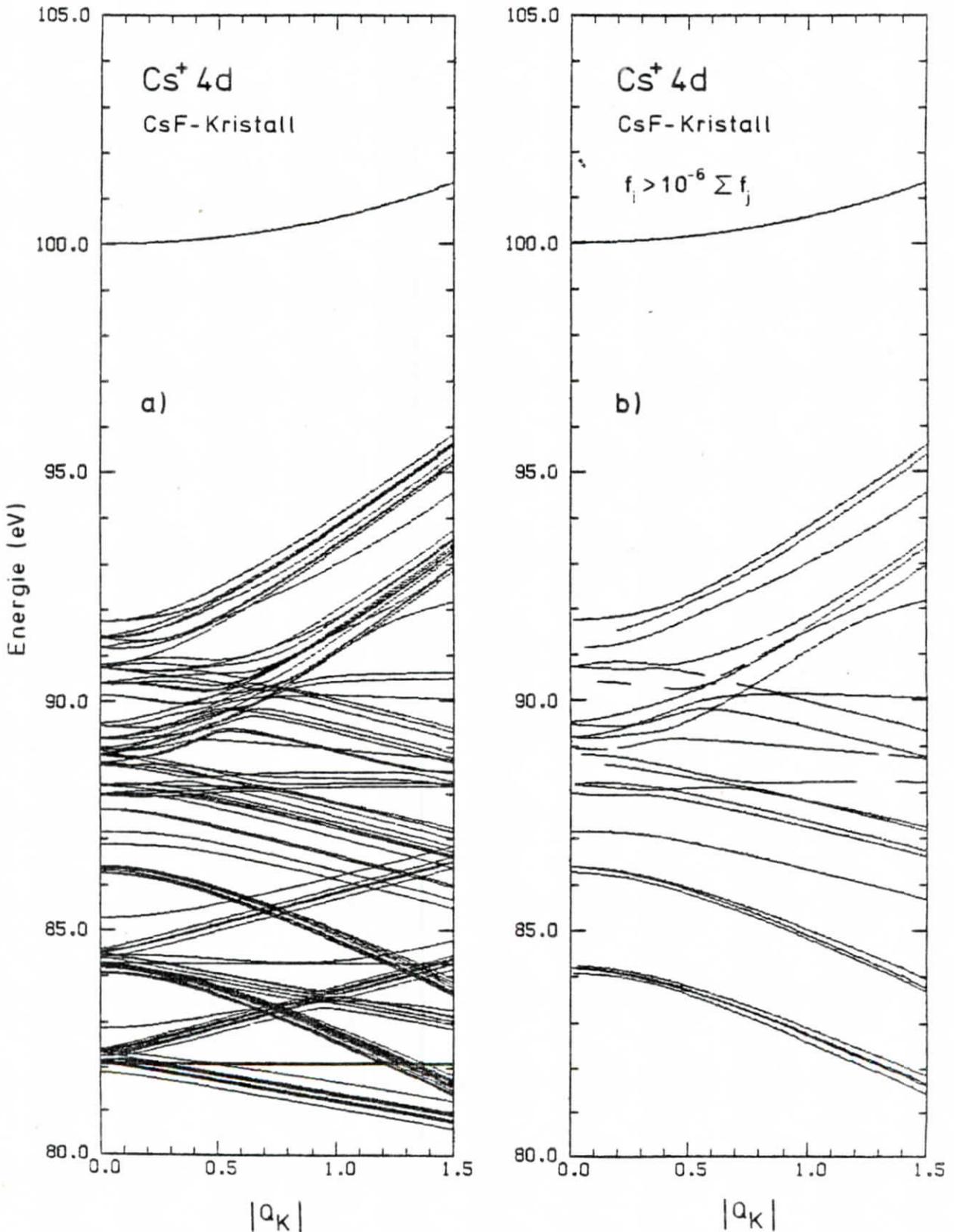


Abb. 4.17:  
Übergangsenergien für die Cs<sup>+</sup>-4d-Anregung eines Cs<sup>+</sup>-Ions im Kristallfeld von festem CsF ( $|Q_K| \equiv$  Absolutbetrag der Ladung der Kristallionen). a) Übergangsenergien in Abhängigkeit von  $|Q_K|$ ; b) wie a), aber Darstellung nur solcher Energieniveaus, deren zugeordnete Oszillatorstärke den relativen Anteil von  $10^{-6}$  der Gesamtoszillatorstärke aller berechneten Übergänge übersteigt.

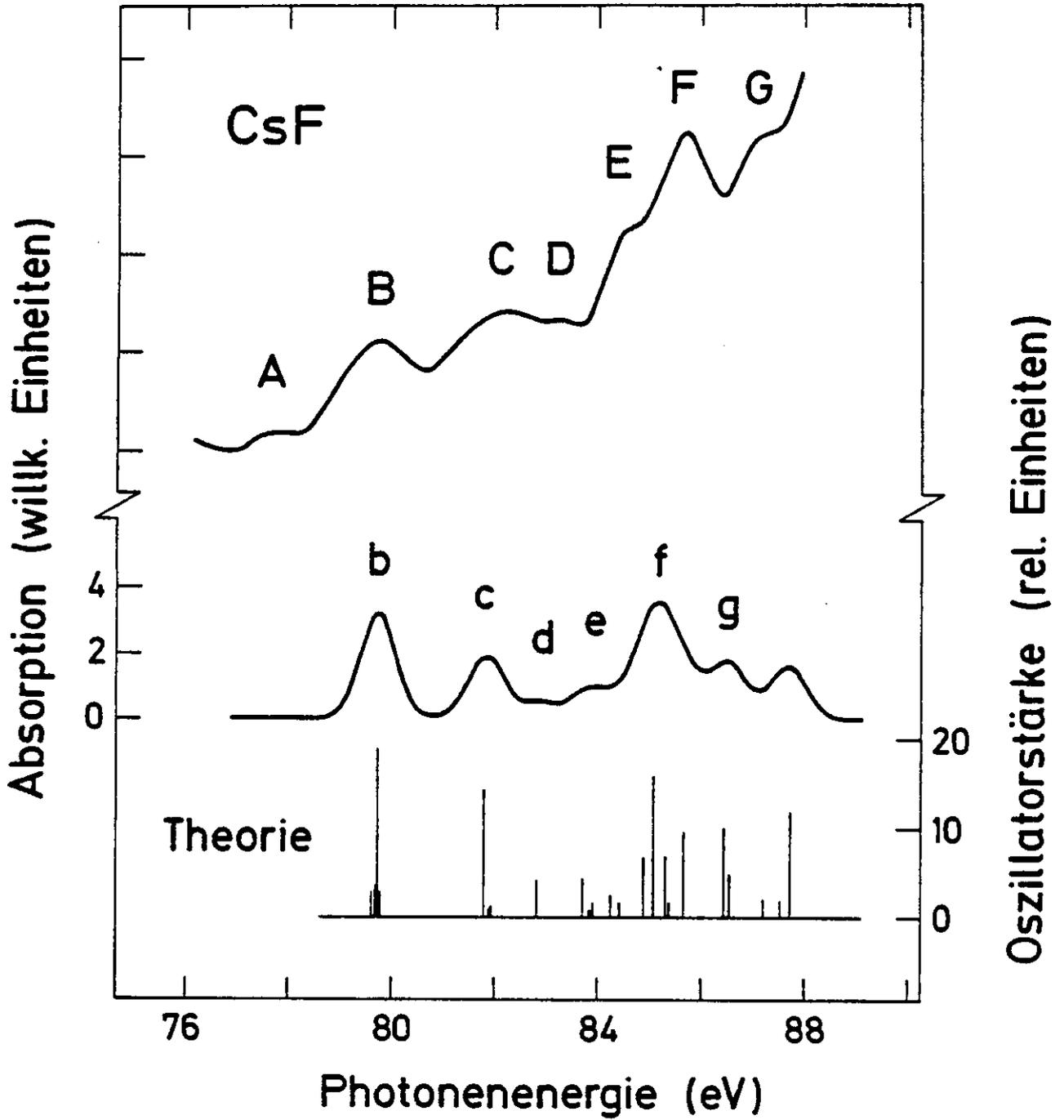


Abb. 4.18: Experimentelle und theoretische  $\text{Cs}^+$ -4d-Absorptionsfeinstruktur von festem CsF. (Theorie:  $|Q_K| = 0,4$  a.u., Anpassung des theoretischen Spektrums bei (B,b) an die Absolutenergie der experimentellen Kurve)

Dagegen wird das experimentelle Maximum A von der Rechnung nicht wiedergegeben; da in diesem Energiebereich ein optischer Übergang (für elektrische Dipolstrahlung) nicht erlaubt ist, wurde A bereits von Cardona et al. als verbotenes Exziton bezeichnet. Ein Vergleich mit dem Energieschema in Abb. 4.17a zeigt, daß unterhalb der tiefsten Energieniveaus, die optisch erreicht werden, genau in dem richtigen Energieabstand eine Vielzahl von eng benachbarten Zuständen liegt, die im Experiment zweifelsfrei dem Maximum A zugeordnet werden können. Da diese Zustände, die mit  $Cs^+4d^96s$  und  $4d^95d$  zu interpretieren sind, nur auf Grund einer Mischung mit Zuständen anderer Parität (z. B. mit  $Cs^+4d^96p$  oder  $4d^94f$ ) im Spektrum sichtbar sein können, ergibt sich die zuverlässige Aussage, daß die Punktsymmetrie und dabei insbesondere die Inversionssymmetrie des Festkörpers - oder zumindest der benutzten speziellen Proben - gestört sein muß. Wir erinnern daran, daß Cardona et al. bei ihren Messungen aufgedampfte Proben benutzt haben, welche zweifellos nicht einkristallin waren. Trotzdem kann davon ausgegangen werden, daß Mikrokristallite vorlagen, wobei durch die Probenpräparation bedingte Störungen der Punktsymmetrie wenig wahrscheinlich sind. Es ist vielmehr durchaus denkbar, daß auch ein idealer CsF-Einkristall die optisch verbotene Struktur A (Abb.4.18) im Absorptionsspektrum zeigt. Wenn wir von Oberflächeneffekten absehen, so können Abweichungen von der idealen Punktsymmetrie insbesondere durch Phononen auftreten. Eine ähnliche Erklärung wurde von Petroff et al. (PPC 71) für das Auftreten des optisch verbotenen Tripletteexzitons beim Kaliumjodid gegeben, welches vorher von Onodera und Toyozawa (OTO 67) vorausgesagt worden war.

Eine weitere Frage ist mit der Breite der experimentellen Strukturen von über 1 eV verbunden, welche von unserer Rechnung nicht wiedergegeben wird. Diese Breite kann schwerlich mit Autoionisation erklärt werden, da die entsprechenden Linienbreiten im CsF-Molekül und zum Beispiel beim atomaren

Xenon (EMA 75), welches isoelektronisch zum  $Cs^+$ -Ion ist, mit 0,5 eV bzw. 0,1 eV sehr viel kleiner sind. In dem molekularen Wert von 0,5 eV ist außerdem noch ein Anteil der Verbreiterung durch Feinstrukturaufspaltung sowie Molekülschwingungen enthalten. Für den Festkörper, den wir hier nun betrachten, sind insbesondere als direkte Beiträge zur Linienverbreiterung der Einfluß von Phononen sowie Bandstruktureffekte zu nennen. Ohne zusätzliche, gezielte Untersuchungen (experimentelle Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Linienbreiten, Bandstrukturrechnungen usw.) ist allerdings der jeweilige Anteil dieser genannten Ursachen nur schwer abzuschätzen. Einen weiteren Beitrag zur Linienverbreiterung liefert der gleiche Prozeß, mit dem wir vorher das Auftreten des eigentlich optisch verbotenen Maximums A begründet haben, - nämlich mit der Störung der Punktsymmetrie zum Beispiel durch Phononen. In diesem Falle ist im Unterschied zu vorher nicht der direkte Beitrag von Phononenenergien zur Linienbreite gemeint; wir denken dabei vielmehr an die mit den Gitterschwingungen einhergehende Verzerrung des Punktgitters, welche zum Auftreten von Linien führt, die bei idealer Punktsymmetrie optisch nicht erlaubt sind. Ein Blick in das Niveauschema in Abb. 4.17a und 4.17b zeigt, daß sich unmittelbar um die erlaubten Linien herum jeweils eine Vielzahl von Energieniveaus gruppiert, welche optisch nicht erreicht werden. Bei Erniedrigung der Symmetrie werden Übergänge in diese Zustände aber teilweise erlaubt und können damit durchaus Liniensysteme von jeweils etwa 1 eV Gesamtbreite bilden. Weitere Effekte wie insbesondere Lebensdauererweiterung und das Auftreten von Phononenseitenbändern können diese Liniengruppen dann verschmieren, so daß die einzelnen Linienkomponenten experimentell nicht mehr aufgelöst werden können.

Ein Vergleich der experimentellen Spektren in Abb. 4.16 zeigt, daß sich bei CsCl und CsBr im Unterschied zu CsF die beiden Strukturen D und E,

die auch aus unseren Rechnungen hervorgehen, nicht zeigen. Es ist nahe-  
liegend, dieses auf die unterschiedliche Kristallstruktur der Cäsium-  
halogenide zurückzuführen (siehe Tab. 4.2). Zumindest erscheint es  
plausibel, daß die schwereren Cäsiumhalogenide, welche CsCl-Struktur  
besitzen, auf Grund der höheren Punktsymmetrie (Koordinationszahl 8)  
weniger Aufspaltungen zeigen als das Cäsiumfluorid mit seiner NaCl-  
Struktur (Koordinationszahl 6). Dieses erklärt auch, warum jene Spektren  
noch mehr dem Spektrum des freien  $Cs^+$ -Ions in Abb. 4.8a ähneln als es  
schon beim CsF der Fall ist. Diese Vermutungen sollten sich mit einer  
Rechnung, wie wir sie für CsF durchgeführt haben, überprüfen lassen.  
Unabhängig von diesen feineren Details können wir aber feststellen, daß  
die Feinstruktur im Bereich des  $Cs^+$ -4d-Einsatzes aller Cäsiumhalogenide  
bereits sehr weitgehend durch die Energiezustände des  $Cs^+$ -Ions beschrieben  
werden kann. Der Einfluß von Bandstruktureffekten in diesem Bereich scheint  
gering zu sein; wir nehmen an, daß diese Effekte höchstens für einen Teil  
der Linienverbreiterung verantwortlich sind, welche experimentell gefunden  
wird.

Zusammenfassend läßt sich damit feststellen, daß ähnlich wie bei den ent-  
sprechenden von uns in Kapitel 4.1 untersuchten Molekülen die wesentlichen  
Details der  $Cs^+$ -4d-Spektren der festen Cäsiumhalogenide durch die Anregung  
eines  $Cs^+$ -Ions im Felde seiner lokalen Umgebung (Ligandenfeld) verstanden  
werden können. Wir haben damit gezeigt, daß ausgehend vom freien Ion  
sowohl beim Molekül als auch beim zugehörigen Festkörper die für den  
Aggregatzustand charakteristischen Aufspaltungen durch die Punktsymmetrie  
induziert werden.

Vergleichbare Kristallfeld-Ligandenfeld-Rechnungen dieser Art für Anregungen  
im Bereich des Vakuumultravioletts wurden bisher nur für die festen Kalium-

und Rubidiumhalogenide (3p- bzw. 4p-Anregung am Alkali-Ion) von  
Satoko und Sugano (SSu 73, Sat 73) durchgeführt. Wesentliche Unterschiede  
gegenüber unserer Rechnung sollen nun noch kurz erläutert werden. Satoko  
und Sugano führen keine 'ab initio'-Rechnung durch; die intraatomaren  
Wechselwirkungen ermitteln jene Autoren durch Anpassung an die bekannten  
optischen Daten des freien Alkali-Ions (Moo 49). Wir dagegen müssen die an-  
geregten Energiezustände des freien Ions ab initio berechnen, da entsprechende  
optische Daten unbekannt sind. Wir führen diese Untersuchungen im Rahmen  
eines umfangreichen CI-Ansatzes durch; zusätzlich wird damit eine Vielzahl  
von optisch nicht erreichbaren Energiezuständen berechnet, was sich zur  
Erklärung von verbotenen Linien in den experimentellen Spektren als nützlich  
erweist. Die Kristallfeld-Wechselwirkung wird sowohl bei Satoko und Sugano  
als auch bei uns mit einem einzigen Parameter variiert, um die theoretischen  
Aufspaltungen an die experimentellen Ergebnisse anzupassen. Im Unterschied  
zu den Arbeiten von Satoko und Sugano stellen wir zusätzlich bei dieser  
Wechselwirkung einen absoluten Bezug her und berechnen die zugehörigen  
Gittersummen. In Übereinstimmung mit den Erfahrungen beim entsprechenden  
Molekül können wir zeigen, daß nach Anwedung eines Faktors von etwa 0,4  
auf die Kristallfeld-Matrixelemente Übereinstimmung mit dem Experiment zu  
erhalten ist. Beim Molekül haben wir darüber hinaus im Rahmen eines CI-An-  
satzes gezeigt, daß die Abweichung des obigen Faktors vom Wert 1 zu einem  
großen Teil durch Elektronenkorrelation bedingt ist.

### 5. Weitere Beispiele für atomare Effekte in Festkörpern

Wir haben in dem letzten Kapitel am Beispiel der  $\text{Cs}^+$ -4d-Anregung der Cäsiumhalogenide gezeigt, wie es dort sowohl für das Molekül als auch für den Festkörper gelingen kann, ausgehend von einer atomaren Beschreibung wesentliche Details der Rumpfspektren wiederzugeben. Wir wollen nun an einigen weiteren Beispielen kurz skizzieren, wie sich ähnliche Ergebnisse auch bei den Vakuumultravioletspektren anderer Festkörper erzielen lassen. Ohne Zweifel eignet sich dieser Ausgangspunkt eher für die Rumpfspektren von ausgeprägt ionischen Substanzen als für die Spektren von Halbleitern oder etwa Metallen. Neben einem Beispiel an einem weiteren ionischen Festkörper soll anschließend erläutert werden, welche Rolle atomare Effekte auch bei Metallen und zwar insbesondere seltenen Erden und 3d-Übergangsmetallen spielen können.

#### 5.1 Oberflächenzustände auf der (100)-Oberfläche von NaCl

In Abb. 5.1 sind  $\text{Na}^+$ -2p-Elektronenausbeutespektren eines NaCl-Kristalls dargestellt, welche von Rehder et al. (Reh 77, RGH 77) gemessen wurden. Auf Grund der bekannten, allgemeinen Übereinstimmung von Elektronenausbeutespektren mit Photoabsorptionsspektren, welche von Lukirskii et al. (LBr 64, LZi 64, LEZ 66) sowie Gudat und Kunz (GKu 72) experimentell festgestellt wurde, können die vorliegenden Ergebnisse in Abb. 5.1 quasi als Photoabsorptionsspektren interpretiert werden. Durch geeignete Wahl der Schwellenenergie der kinetischen Energie der Photoelektronen konnte Rehder erreichen, daß nur solche Elektronen nachgewiesen wurden, welche überwiegend aus den oberen Atomlagen in der Nähe der Kristalloberfläche stammen (siehe BLL 76). Diese Oberflächenempfindlichkeit ließ sich dadurch beweisen, daß der zunächst im Ultrahochvakuum gespaltene NaCl-Kristall der Luft ausgesetzt wurde, wodurch die Struktur A im Gegensatz zum

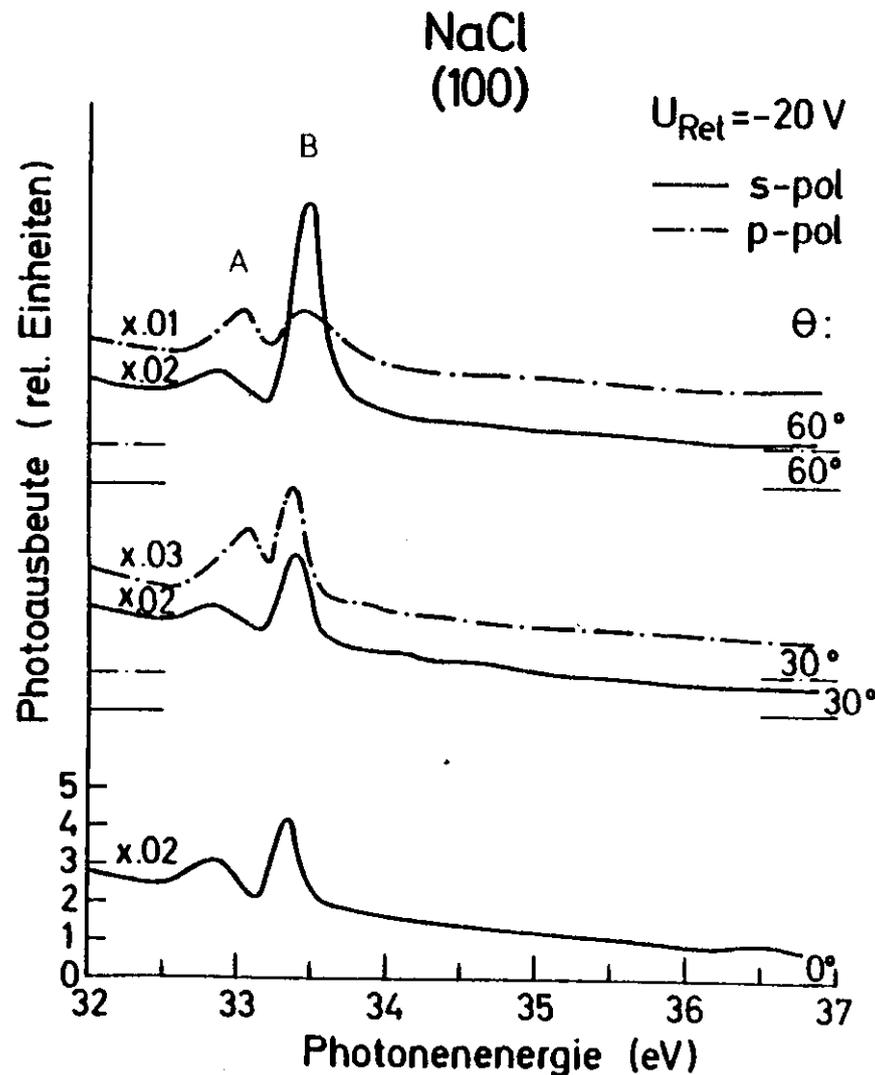


Abb. 5.1:  $\text{Na}^+$ -2p-Photoausbeutespektrum an der NaCl-(100)-Oberfläche für s- und p-Polarisation des einfallenden Lichtes mit Einfallswinkel  $0^\circ$ . Durch Wahl der Retardierungsspannung  $U_{\text{Ret}} = -20 \text{ V}$  wurden überwiegend Elektronen mit geringer Austrittstiefe berücksichtigt (Reh 77).

Maximum B völlig verschwand. Während B auf Grund dieses Verhaltens im wesentlichen mit Beiträgen von Elektronen aus dem Innern des Kristalls zu erklären ist und dabei - insbesondere auch wegen seiner Energielage und Erscheinungsform dem bekannten Spin-Bahn-Dublett am Einsatz der  $\text{Na}^+$ -2p-Photoabsorption (HKS 68, NIS 71) zugeordnet wird, ist die Struktur A als Anregung in einen Zustand an der Kristalloberfläche zu interpretieren. Der Untersuchung dieses Oberflächenzustandes wollen wir uns zuwenden. Eine Variation der Größe  $\theta$ , welche den Winkel zwischen dem einfallenden Licht und der Oberflächennormalen der NaCl-(100)-Oberfläche beschreibt, offenbart bei p-Polarisation des einfallenden Lichtes eine merkliche Veränderung des Maximums A. So verschiebt sich A von 32,85 eV für  $\theta = 0^\circ$  zu 33,08 eV für  $\theta = 60^\circ$  und zeigt dabei einen Übergang von einer nahezu symmetrischen zu einer asymmetrischen Struktur. Eine ähnliche Winkelabhängigkeit war auch bei der Photoabsorption der Oberflächenexzitonen der festen Edelgase (Sai 76, SSK 77) von Saile experimentell gefunden worden (Sai 77), nachdem diese Polarisationsabhängigkeit zuvor auf Grund unserer theoretischen Untersuchungen (Wol 77, SWo 77) vorhergesagt worden war.

Bei ihren Untersuchungen der  $\text{Na}^+$ -2p-Photoabsorption von massiven, aufgedampften Schichten haben Haensel et al. (HKS 68) das Spin-Bahn-Dublett am Absorptionseinsatz, welches in Abb. 5.1 dem Maximum B entspricht, - dort aber nicht aufgelöst wird, mit Hilfe von Exzitonen interpretiert. Nachfolgend gelang es Nakai et al. (NIS 71) unter Anwendung der Theorie von Onodera und Toyozawa (OTO 67) zu zeigen, daß die Aufspaltung und das Intensitätsverhältnis dieses Dubletts nicht allein mit der Spin-Bahn-Wechselwirkung sondern zusätzlich mit der Austauschwechselwirkung zwischen 2p- und äußeren 3s-ähnlichen Elektronen erklärt werden muß. Diese quasiautomare Elektronenloch-Wechselwirkung und ebenso auch die späteren Untersuchungen von Pantelides (Pan 75) geben einen deutlichen Hinweis auf den exzitonenischen

Charakter der betrachteten, angeregten Zustände, so daß von Rumpfexzitonen gesprochen werden kann. Bezüglich der entsprechenden Oberflächenzustände, die in Abb. 5.1 dem Maximum A zugeordnet werden, ist anzunehmen, daß diese Aussage gleichermaßen gilt. Wir benutzen daher, ähnlich wie in den vorangehenden Kapiteln, ein atomares Bild, um die 2p-Photoabsorption eines  $\text{Na}^+$ -Ions unter dem Einfluß des Feldes der Kristalloberfläche zu studieren. Wir betrachten dazu die optischen Übergänge zwischen den folgenden Gesamtzuständen des  $\text{Na}^+$ -Ions, welche unmittelbar am 2p-Absorptionseinsatz zu erwarten sind.

$$\text{Na}^+ 1s^2 2s^2 2p^6 \quad {}^1S_0 \quad + \quad 1s^2 2s^2 2p^5 3s \quad M = 0, \pm 1 \quad (5.1)$$

Bei der Berechnung der intraatomaren Matrixelemente der Teiloperatoren  $H_1, H_2, H_3$  und  $H_4$  (Gl. (3.2, 3.3, 3.4, 3.28)) des Hamiltonoperators ergibt sich ähnlich wie bei Onodera und Toyozawa (OTO 67), daß die Linienaufspaltung und die relativen Intensitätsverhältnisse nur durch den Spin-Bahn-Parameter  $\zeta^{BW}(2p, 2p)$  des 2p-Loches sowie durch die Austauschwechselwirkung zwischen 2p- und 3s-Elektron mit dem Slater-Integral  $G^1(2p, 3s)$  beeinflusst werden. Da die lokale Geometrie auf der Oberfläche eines realen NaCl-Kristalls nicht bekannt ist, machen wir zur Berechnung der interatomaren Wechselwirkung zwischen  $\text{Na}^+$ -Ion und Umgebung nur die Annahme, daß die Oberflächennormale Symmetrieachse (2-zählig oder höherzählig) dieser Wechselwirkungen ist. Ähnlich wie in der Kristallfeld- und Ligandenfeld-Theorie läßt sich dann zeigen, daß mit den angeregten Basiszuständen Gl. (5.1) aus Gründen der Symmetrie zur Aufspaltung an der Oberfläche nur solche interatomaren Matrixelemente beitragen, die sich mit Hilfe von winkelabhängigen Matrixelementen der Art  $\langle \alpha L S J M | \sum_i C_0^{(2)}(i) | \alpha' L' S' J' M' \rangle^{2p2p}$  darstellen lassen (siehe Gl. (3.94, 3.92)). Ohne uns genauer auf die spezielle Art der interatomaren Wechselwirkung, wie klassische elektrostatische Wechsel-

wirkung oder Austauschwechselwirkung, festzulegen, fassen wir unsere ganze Unkenntnis über die wirkliche interatomare Wechselwirkung in einem einzigen Parameter, den wir  $Z_{2p2p}^{20}$  nennen, zusammen. Zur Berechnung von Aufspaltungen und relativen Intensitäten sind wir damit in der Lage, mit Hilfe der Methoden von Kapitel 3.1. sämtliche intra- und interatomaren Matrixelemente der angeregten Basiszustände Gl. (5.1) als Linearkombination von  $\zeta^{BW}(2p,2p)$ ,  $G^1(2p,3s)$  und  $Z_{2p2p}^{20}$  darzustellen. Die beiden ersten Parameter bestimmen wir durch Anpassung an die Daten der Photoabsorption von Nakai et al. (NIS 71). Den interatomaren Parameter ermitteln wir danach durch wiederholte Lösung des Eigenwertproblems der angeregten Zustände im axialen Oberflächenfeld; dabei wird  $Z_{2p2p}^{20}$  so lange verändert bis eine günstige Übereinstimmung mit dem Experiment Abb. 5.1 vorliegt. Um die Winkelabhängigkeit der Photoabsorption zu berücksichtigen, setzen wir für die Oszillatorstärke einer einzigen Linienkomponente (siehe auch Gl.(3.33-3.26))

$$t(\alpha JM, \alpha' J' M') \sim v(\alpha JM, \alpha' J' M') \times |\vec{u}_k \cdot \vec{u}_q|^2 \times \left| \sum_i (\alpha JM) \begin{Bmatrix} 1 \\ i \end{Bmatrix} C_q^{(1)}(i) |\alpha' J' M'| \right|^2 \quad (5.2)$$

(q = M - M')

$\vec{u}_k$  ist dabei der Einheitsvektor des elektrischen Feldes der einfallenden elektromagnetischen Welle und  $\vec{u}_q$  ist bereits in Gl. (3.37) als sphärischer Einheitsvektor definiert. Die Ergebnisse für verschiedene Einfallswinkel bei p-Polarisation sind in Abb. 5.2 für  $\zeta^{BW}(2p,2p) = 0,11$  eV,  $G^1(2p,3s) = 0,24$  eV und  $Z_{2p2p}^{20} = 0,32$  eV gezeigt. Die relativen Oszillatorstärken wurden mit einem Gauß-Profil von 0,15 eV Halbwertsbreite gefaltet. Aus den Kurven geht hervor, daß sich bei Änderung des Winkels  $\theta$  von  $0^\circ$  zu  $90^\circ$  das Maximum der gezeigten Struktur von kleineren zu größeren Energien verschiebt, - ähnlich wie es im Experiment in Abb. 5.1 auch tatsächlich gesehen wird. Eine Analyse des theoretischen Spektrums zeigt, daß sich hier nicht etwa die einzelnen Linienkomponenten verschieben, sondern daß bei

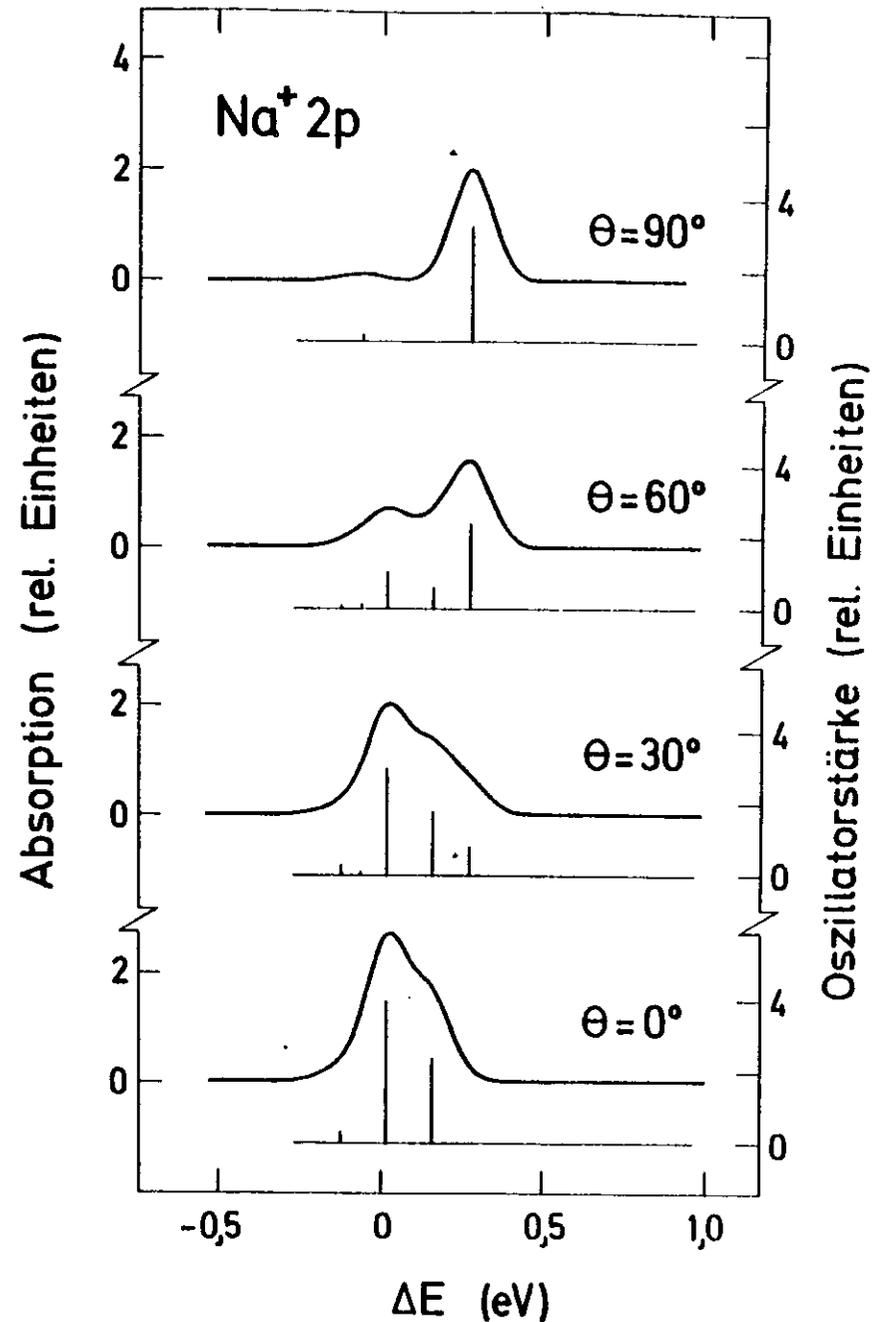


Abb. 5.2: Berechnete Na<sup>+</sup>-2p-Photoabsorption im axialen NaCl-Oberflächenfeld für p-polarisiertes Licht und verschiedene Einfallswinkel  $\theta$  (Die Energie  $\Delta E$  bezieht sich auf den Energieschwerpunkt der Konfiguration Na<sup>+</sup> 2p<sup>3</sup>s).

Änderung des Winkels von  $0^\circ$  auf  $90^\circ$  die Linienkomponenten niedriger Energien geschwächt werden, während jene bei höherer Energie intensiver hervorkommen.

Eine grobe Abschätzung des benutzten interatomaren Wechselwirkungsparameters  $Z_{2p2p}^{2o}$  im Rahmen eines Modells, in dem die Nachbarionen des  $\text{Na}^+$ -Ions durch Punktladungen auf den Gitterplätzen ersetzt werden, ergibt an der Oberfläche des Kristalls tatsächlich Werte der Größenordnung, die wir oben benutzt haben. Wir möchten aber betonen, daß die Berechnung des in Abb. 5.2 gezeigten theoretischen Spektrums mehr den Charakter einer Studie hat, welche helfen soll, die experimentellen Befunde qualitativ zu erklären. So haben wir mit Gl. (5.1) nur die Zustände einer einzigen angeregten Elektronenkonfiguration berücksichtigt. Genauere Untersuchungen, ähnlich wie jene in Kapitel 4 mit einem CI-Ansatz unter Verwendung einer größeren Zahl von Basiszuständen sind hier wünschenswert. Im übrigen müssen wir für eine ausführlichere Abhandlung der NaCl-Oberflächenzustände auf die Arbeiten von Rehder et al. (Reh 77, RGH 77) verweisen.

Bei Diskussionen ergibt sich oft die Frage, wieviele Atomlagen an der Kristalloberfläche zu den Oberflächenzuständen beitragen und von welcher Tiefe an der Festkörper nahezu ungestörte Volumeneigenschaften zeigt. Um in diesem Zusammenhang den Einfluß der rein elektrostatischen Wechselwirkungen im Bereich der Oberfläche des Ionenkristalls zu untersuchen, ersetzen wir alle Ionen des Kristalls durch einfach positive oder negative Punktladungen  $Q_k$  und berechneten die Gittersummen  $S_q^k$  (Gl. (4.11), Evj 32, Tos 64), welche sich für verschiedene Positionen eines  $\text{Na}^+$ -Probeions an der Kristalloberfläche ergeben. Die Position dieses Probeions, für welche nur  $\text{Na}^+$ -Gitterplätze gewählt wurden, ist in Tab. 5.1 als Abstand bezüglich der obersten Lage der (100)-Oberfläche in Einheiten der NaCl-Gitterkonstanten ( $5,64 \text{ \AA}$ ) angegeben. In der Tabelle wird deutlich, daß die größten Veränderungen der Gittersummen

Position ( $5,64 \text{ \AA}$ )	$S_0^0$ (eV)	$S_0^2$ ( $\text{eV/\AA}^2$ )
1/2	0,337	-0,425
0	8,586	0,425
-1/2	8,927	$-4,9 \times 10^{-3}$
-1	8,923	$5,7 \times 10^{-5}$
-3/2	8,923	$-6,8 \times 10^{-7}$
-2	8,923	$2,9 \times 10^{-12}$
$-\infty$ (Volumen)	8,923	0,0

Tabelle 5.1:

Werte der Gittersummen  $S_0^0$  und  $S_0^2$  für verschiedene Positionen des  $\text{Na}^+$ -Probeions im NaCl-Kristall. Die Positionsangabe gibt den Abstand (in Gitterkonstanten) des Probeions von der obersten Lage der (100)-Oberfläche an. Positive Positionsangaben geben Lagen außerhalb des Kristalls an; negative Angaben gelten für Positionen im Innern des Kristalls.

in der unmittelbaren Nähe der obersten Atomlage auftreten. Dabei ist bemerkenswert, daß der relative Unterschied der Gittersumme  $S_0^0$ , welche dem Betrage nach der Madelung-Energie entspricht, für die Position 0 (8,586 eV) im Vergleich zum Volumenwert (8,923 eV) nicht sehr groß ist. Unter der Bedingung, daß die betrachteten Zustände des  $\text{Na}^+$ -Ions nicht stark mit der Umgebung überlappen, hat die Madelungenergie eine unmittelbare Bedeutung für die absolute Energielage der Zustände des  $\text{Na}^+$ -Ions. In diesem Falle können aber die durch den Einfluß der Umgebung bedingten Unterschiede von  $S_0^0$  in einem Photoabsorptionsspektrum nicht festgestellt werden; sie fallen nämlich bei Berechnung der Übergangsenergien durch Differenzbildung heraus. Ganz anders verhält es sich dagegen mit den Gittersummen  $S_q^k$  für  $k > 0$ . Im Falle geringer Überlappung der  $\text{Na}^+$ -Zustände

mit der anisotropen Umgebung beeinflussen sie über  $Z_{\rho\rho}^{kq}$ , (Gl. 4.10)) unmittelbar die Aufspaltung von Energieniveaus und damit auch die Aufspaltung von Linien. Im Unterschied zu Veränderungen der Madelung-Energie kann dieses im Photoabsorptionsspektrum abgelesen werden. Als Beispiel ist in Tabelle 5.1 die Summe  $S_0^2$  angegeben, welche in enger Beziehung zur Aufspaltung der Energieniveaus der Zustände Gl. (5.1) im axialen Oberflächenfeld steht. So ergeben sich für  $S_0^2$  sehr starke relative Unterschiede, wenn man die Position des Probedions verändert. Bereits im Abstand einer Gitterkonstanten von der oberen Lage liegt nur noch ein Wert vor, der  $\approx 10^{-4}$  mal kleiner ist als jener an der Oberfläche; im Volumen ergibt sich schließlich der Wert 0. Dieser starke Abfall hat seine Ursache im wesentlichen in der Potenz  $R_K^{k+1}$  des Nenners in Gl. (4.11), so daß für alle anderen Gittersummen mit  $k > 0$  ein qualitativ ähnliches Verhalten zu erwarten ist. Damit ergeben sich sehr deutliche Hinweise dafür, daß die von Rehder et al. gefundenen Oberflächenzustände am NaCl-Kristall zu Ionen gehören, welche sich unmittelbar in den obersten Lagen an der Oberfläche befinden.

5.2 Rumpf-Rumpf-Übergänge am Beispiel der 4d→4f-Photoabsorption von Barium und Cer

Wir haben uns bisher ausschließlich mit ionischen Molekülen und Festkörpern beschäftigt. Dabei wurde am Beispiel der Photoabsorption der Cäsiumhalogenide sowie an der Anregung von NaCl-Oberflächenzuständen gezeigt, daß die elektronischen Übergänge von Rumpfelektronen in die ersten unbesetzten Orbitale außerhalb des Atomrumpfes am Absorptionseinsatz jeweils eine Feinstruktur zeigen, welche im Rahmen eines atomaren Bildes verstanden werden kann. Die Beschreibung der zugehörigen angeregten Zustände gelang unter Berücksichtigung der intraatomaren Wechselwirkung sowie der interatomaren Beiträge, welche ähnlich wie in der Kristallfeld- und Ligandenfeld-Theorie den Einfluß der unmittel-

baren Umgebung des jeweils betrachteten Aufatoms miteinbezogen. Diese interatomaren Wechselwirkungen führten insbesondere zu jener zusätzlichen Aufspaltung, welche charakteristisch für die Geometrie der jeweiligen Umgebung war. Der größte Beitrag kam dabei von der Wechselwirkung zwischen äußerem, angeregtem Elektron und den Nachbaratomen. Da sich die wichtigsten Details der untersuchten Festkörperspektren bereits mit den obigen Beiträgen wiedergeben ließen, wurde angenommen, daß Bandstruktureffekte bei jenen Spektren eine nachgeordnete Rolle spielen. Eine weitere Annahme dieser Untersuchungen war, daß sich die Ladungsverteilung der Umgebung während des Anregungsprozesses nicht stark verändert, - eine Annahme, die auf Grund im wesentlichen der hohen Elektronegativität der Halogenionen plausibel erschien.

Völlig andere Ergebnisse sind nun bei den entsprechenden Rumpfanregungen der Metalle zu erwarten. Hier erfolgen die Übergänge in die unbesetzten "Orbitale" der Leitungselektronen des Metalls. Diese Elektronen sind quasi-frei und können schwerlich einem einzigen atomaren Rumpf zugeordnet werden. Außerdem kann im Unterschied zu den ionischen Kristallen nicht mehr angenommen werden, daß die Ladungsverteilung in der Umgebung des erzeugten Elektronenloches nahezu unverändert bleibt. Vielmehr schirmen die Leitungselektronen das Rumpfloch ab, so daß die Wechselwirkung zwischen jenem Loch und dem angeregten äußeren Elektron weitgehend unterbunden wird. Das Auftreten von Exzitonen, d.h. angeregten Zuständen, bei denen Elektronenloch und angeregtes, äußeres Elektron noch unmittelbar miteinander wechselwirken und auf diese Weise einander zugeordnet sind, ist in Metallen daher nicht wahrscheinlich. Wenn wir außerdem noch annehmen, daß Bandstruktureffekte in Metallen eine größere Rolle als in den von uns untersuchten Ionenkristallen spielen, so ergibt sich, daß eine atomähnliche Feinstruktur am Einsatz von Rumpf-Leitungsband-Übergängen bei Metallen nicht erwartet werden kann.

Dieses ist in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen der Vakuumultraviolett-spektroskopie, insbesondere an einfachen Metallen (siehe z. B. (Kun 76)).

Die obigen Überlegungen für die Rumpfspektren von Metallen gelten nun aber nicht für die Rumpf-Rumpf-Übergänge. Wir verstehen darunter im Unterschied zu den bisher behandelten Anregungen Übergänge von Rumpfelektronen in Orbitale, welche räumlich auf das Innere des Atomrumpfes begrenzt sind. Klassische Beispiele hierfür sind die 4d-Spektren der seltenen Erdmetalle (ZFG 67, FZG 67, HRS 70, SNI 72), die am 4d-Absorptionseinsatz ausgeprägte Feinstruktur zeigen, welche für Metalle sonst untypisch und geradezu ungewöhnlich ist. Fomichev et al. (FZG 67) schlugen vor, diese Anregungen mit Übergängen



zu interpretieren. Daß es sich in der Tat um genau diese Anregungen handelt, wurde später auf Grund von rein atomaren, theoretischen Rechnungen bewiesen, wobei insbesondere die Feinstruktur am Einsatz der Spektren von Sugar (Sug 72) untersucht wurde (siehe auch DSF 71, Sta 72, DST 72, Sta 74). Warum nun diese atomaren Übergänge mit ihrer reichen Feinstruktur auch in den Metallspektren sichtbar sind, hat seine Ursache in der starken räumlichen Begrenzung der 4f-Orbitale auf den Atomrumpf, wodurch der optische Übergang Gl. (5.3) durch Elektronen außerhalb dieses Rumpfes kaum beeinflusst wird. Diese Unempfindlichkeit gegenüber der Umgebung geht ebenso auch aus einer Reihe von experimentellen Untersuchungen hervor, welche für die Verbindungen der seltenen Erden durchgeführt wurden (siehe z. B. HRS 70, Rab 74).

#### 5.2.1 Feinstruktur am Einsatz der 4d-Absorption von metallischem und atomarem Barium

Das 4d-Absorptionsspektrum von metallischem und auch von atomarem Barium (Rab 74, RRW 74) ist in Abb. 5.3 zum Vergleich dargestellt. Barium steht

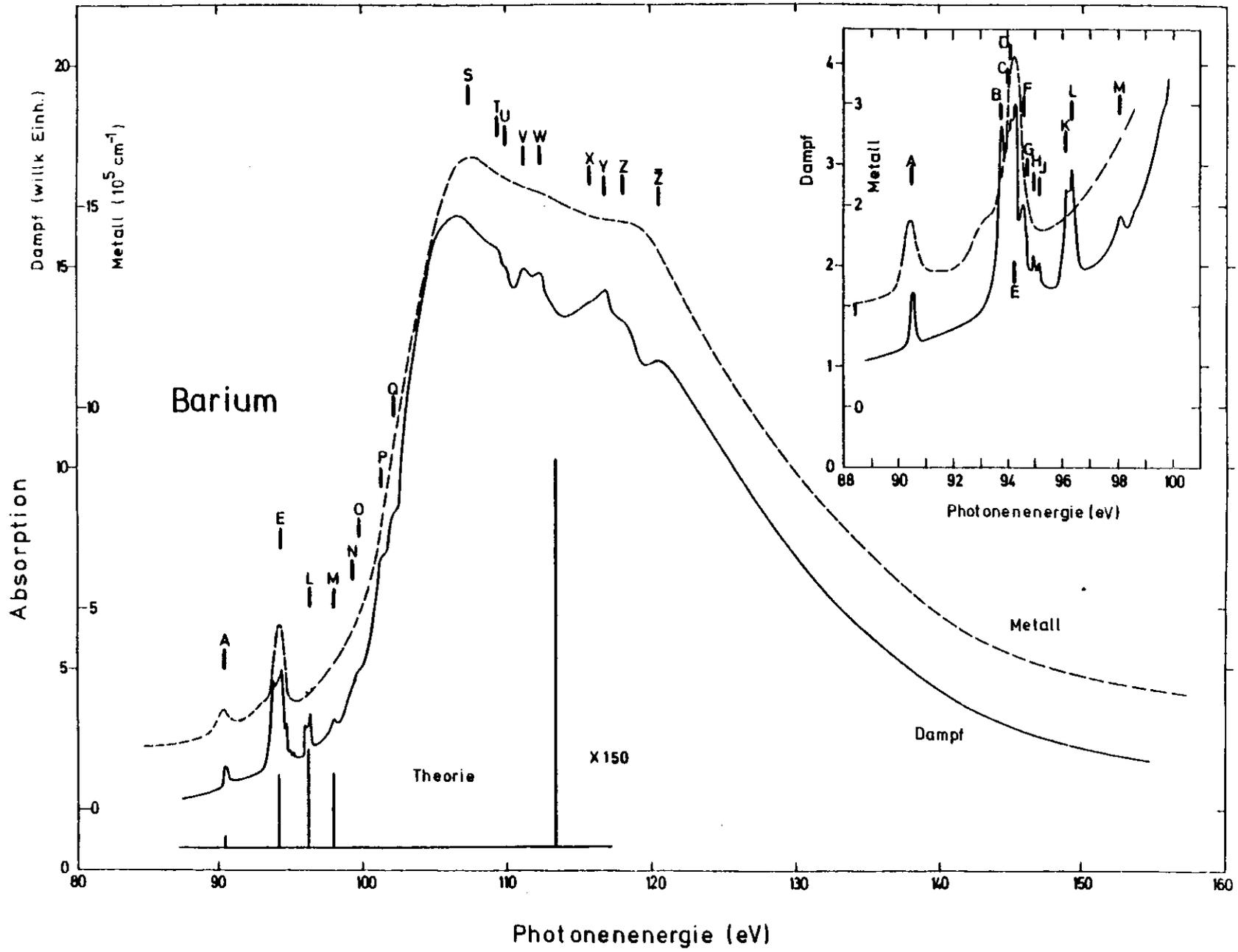


Abb. 5.3: 4d-Photoabsorption von dampfförmigem und metallischem Barium (RRW 74). Theorie: Berechnete, relative Oszillatorstärken der optischen Übergänge Ba  $4d^{10} \rightarrow 4d^9 4f$ ,  $4d^9 6p$ .

im Periodensystem zwischen Cäsium und Lanthan und zeigt ähnlich wie seine Nachbarn einen Grobverlauf der Kontinuumsabsorption mit breitem Maximum bei etwa 110 eV (siehe auch Abb. 4.1), welches auf den verzögerten Einsatz der Oszillatorstärke der  $4d \rightarrow 4f$ -Übergänge zurückzuführen ist (FCO 68). Der Verlauf dieses ausgeprägten Maximums der Kontinuumsabsorption ist bisher weitgehend von Wendin sowie Flitflet et al. (Wen 73, Wen 75, FCK 74) theoretisch untersucht worden. Wir wollen uns aber ähnlich wie in den vorangehenden Kapiteln mehr der Feinstruktur am Absorptionseinsatz zwischen 90 und 100 eV zuwenden, weil sich hier atomare Effekte in Festkörperspektren leichter identifizieren lassen als an Hand des Verlaufs der vielen, einander überlagernden Kontinua. Ein Vergleich der Linien am Absorptionseinsatz von Atom und Festkörper zeigt Maxima, welche vom Aggregatzustand nahezu unbeeinflusst sind, sowie andere Strukturen, welche dagegen nur im Spektrum von Barium-Dampf sichtbar sind. So tauchen in beiden Spektren insbesondere die Linien A und E auf, während die anderen atomaren Strukturen in der festen Phase kein Analogon besitzen. Rabe (Rab 74) wies darauf hin, daß diese beiden Linien sehr ähnlich auch im 4d-Spektrum von festem Lanthan gefunden werden (ZFG 67, FZG 67, SNI 72), welches im Periodensystem dem Barium benachbart ist. Dieses Lanthan-Spektrum war vorher bereits mit Rumpf-Rumpf-Übergängen der Art Gl. (5.3) (für  $n = 0$ ) interpretiert worden (DSF 71, Sug 72), so daß es naheliegend ist, beim Barium ebenfalls diese  $4d \rightarrow 4f$ -Übergänge anzunehmen. Ähnlich wie beim Lanthan ist dabei zu vermuten, daß die 4f-Funktionen räumlich auf den Atomrumpf begrenzt sind, da die zugehörigen Linien (A und E) sehr unempfindlich auf Änderungen des Aggregatzustandes reagieren. Die übrigen Linien im atomaren Ba-Spektrum dagegen sind im wesentlichen mit Übergängen von 4d nach 6p zu interpretieren, wobei die größere räumliche Ausdehnung des atomaren 6p-Orbitals erklärt, warum diese Maxima nicht im Metallspektrum wiedergefunden werden.

Zur Überprüfung der obigen Erklärung wurden von uns atomare Rechnungen in gemischter Kopplung ('intermediate coupling') durchgeführt; Konfigurationswechselwirkung wurde dabei nicht berücksichtigt. Sämtliche Übergänge zwischen den folgenden Gesamtzuständen wurden untersucht:

$$\text{Ba} \quad 4d^{10}5s^25p^66s^2 \quad {}^1S_0 \rightarrow 4d^94f \quad 5s^25p^66s^2 \quad J = 1 \quad (5.4)$$

$$\text{und Ba} \quad 4d^{10}5s^25p^66s^2 \quad {}^1S_0 \rightarrow 4d^95s^25p^66s^26p \quad J = 1 \quad (5.5)$$

Die Berechnung der Matrixelemente des Hamiltonoperators erfolgte wiederum für sämtliche Operatoren  $H_1$ ,  $H_2$ ,  $H_3$  und  $H_4$  (Gl. (3.2, 3.3, 3.4, 3.28)). Zur Bestimmung von relativen Oszillatorstärken wurden ebenso die Dipol-Matrixelemente der optischen Übergänge (siehe Kap. 3.1.3) berechnet. Um die Radialfunktionen zu erhalten, wurde für jede der beiden angeregten Elektronenkonfigurationen jeweils eine Hartree-Fock-Rechnung ('HF configuration average') für den Energieschwerpunkt der Konfiguration durchgeführt. Vor der Diagonalisierung der Matrix des Hamiltonoperators wurde eine 'a priori'-Skalierung der Matrixelemente mit einem Faktor 0,75 vorgenommen. Hierdurch sollte auf pauschale Weise ein Teil nicht berücksichtigter Konfigurationswechselwirkung ausgeglichen werden. Das Ergebnis der Rechnungen ist in Abb. 5.3 unten (Theorie) angegeben. Da von uns keine absoluten Energien berechnet wurden, wurde über die Schwerpunktsenergie der einzelnen Elektronenkonfiguration frei verfügt und eine Anpassung an die experimentellen Ergebnisse vorgenommen. Sehr ähnliche theoretische Rechnungen wurden nachfolgend von Ederer et al. (ELS 75) durchgeführt; unsere Ergebnisse und die sich daran knüpfende Interpretation des Barium-Spektrums (RRW 74) wurden dabei bestätigt.

Ein Vergleich zwischen den theoretischen Ergebnissen und dem Spektrum des Ba-Dampfes gibt für die beiden Linien A und E sehr gute Übereinstimmung sowohl in der Energieaufspaltung als auch in der relativen Oszillatorstärke.

Beide Linien gehören zur angeregten Konfiguration  $Ba 4d^9 4f$  von Gl. (5.4); dabei ist A mit Übergängen nach  $4d^9 4f \ ^3P_1$  und E mit der Anregung von  $4d^9 4f \ ^3D_1$  zu interpretieren. Zu dieser Elektronenkonfiguration gehört außerdem die sehr intensive, theoretische Linie bei etwa 113 eV, welche insbesondere durch die große Austauschwechselwirkung zwischen 4d- und 4f-Elektronen zu diesen hohen Energien geschoben wird; diese Linie ist mit Übergängen nach  $Ba 4d^9 4f \ ^1P_1$  zu interpretieren. Ihre Lage und auch ihre Oszillatorstärke dürfen wegen der nicht berücksichtigten Wechselwirkung mit Kontinuumszuständen (dabei insbesondere  $Ba 4d^9 4f \ ^1P_1$ ) nicht zu ernst genommen werden; aus dem Vorliegen dieser Linie kann nur gefolgert werden, daß ein ganz erheblicher Teil dieser Oszillatorstärke in den Bereich des breiten Maximums des Absorptionskontinuums übertragen wird. LS-Term abhängige Hartree-Fock-Rechnungen ( $HF_{LSD}$ ) von Hansen et al. (HF 75) zeigen im Unterschied zu den obigen Ergebnissen, welche sich auf eine Hartree-Fock-Rechnung ( $HF_{av}$ ) der Schwerpunktsenergie der Elektronenkonfiguration  $Ba 4d^9 4f$  beziehen, daß der Übergang nach  $Ba 4d^9 4f \ ^1P_1$  bereits bei 102 eV liegt und nur so geringe Oszillatorstärke besitzt, daß er im Experiment nicht gesehen werden kann. Diese Ergebnisse lösten eine breite Diskussion aus, bis Wendin zeigte (Wen 76b), daß jener Übergang auf der Basis von  $HF_{LSD}$ -Rechnungen zwar tiefer liegt als aus den  $HF_{av}$ -Rechnungen hervorgeht, daß aber trotzdem die Kontinuumsübergänge  $4d \rightarrow 4f$  einen großen Teil jener Oszillatorstärke ins große Kontinuumsmaximum übernehmen, welcher sich ursprünglich auf der Basis von  $HF_{av}$ -Rechnungen ergab. Wendin kam dabei der Veröffentlichung von Arbeiten von Cooper und des Verfassers (CWo 75) zuvor, in welchen gerade auf die unterschiedliche Basis der verschiedenen Methoden hingewiesen werden sollte (s. auch WSt 78).

Die übrigen berechneten Linien, welche den experimentellen Strukturen K, L sowie M zugeordnet sind, gehören zu Übergängen nach  $Ba 4d^9 6p$  in Gl. (5.5). Die weiteren, von den Rechnungen nicht wiedergegebenen experimentellen Linien (zum Beispiel B, C, D) können nicht mit Einelektronenübergängen erklärt werden

und sind mit hoher Wahrscheinlichkeit auf eine Korrelation zwischen 6s- und 5d-Elektronen zurückzuführen; wir müssen dabei allerdings offen lassen, ob diese Korrelation in dem Ausgangszustand der optischen Anregung, in dem Endzustand oder etwa in beiden Zuständen vorliegt. Diese Fragen lassen sich vermutlich mit einer CI-Rechnung beantworten.

Bei der Untersuchung der räumlichen Ausdehnung der 4f- und der 6p-Funktionen (Gl. (5.4, 5.5)) wird nun deutlich, warum am Absorptionseinsatz die Linien A und E, welche zu den Endzuständen  $Ba 4d^9 4f$  gehören, unabhängig vom Aggregatzustand des Bariums sind, während dagegen Übergänge nach  $Ba 4d^9 6p$  nur im Dampfspektrum zu sehen sind. So errechneten wir für die Endzustände der Linien A und E einen radialen Erwartungswert  $\langle 4f|r|4f \rangle = 0,62 \text{ \AA}$ ; für  $Ba 4d^9 6p$  ergab sich  $\langle 6p|r|6p \rangle = 2,96 \text{ \AA}$ . Zum Vergleich sei der Abstand nächster Nachbarn im metallischen Barium mit  $4,352 \text{ \AA}$  (Wyc 65) angegeben. Damit handelt es sich bei den Übergängen nach  $Ba 4d^9 4f$  in der Tat um Rumpf-Rumpf-Übergänge; die Unempfindlichkeit der zugehörigen Linien, welche von Rabe (Rab 74) zusätzlich auch für einige Ba-Verbindungen festgestellt wurde, gegenüber einer Änderung der Umgebung des Ba-Atomrumpfes wird damit verständlich.

Die obigen Ergebnisse zur radialen Ausdehnung der 4f-Wellenfunktionen sind insofern interessant, als lokale 4f-Funktionen (radialer Mittelwert  $< 1 \text{ \AA}$ ) im Periodensystem eigentlich erst mit Einsatz der seltenen Erden ab Cer zu erwarten sind. Dieses geht auch eindeutig aus Hartree-Fock-Rechnungen hervor, bei denen zum Beispiel für Barium statt des Grundzustandes  $Ba 6s^2$  die Konfiguration  $Ba 6s4f$  berechnet wird. Die 4f-Wellenfunktion ist dabei sehr ausgedehnt (der radiale Mittelwert beträgt mehrere  $\text{\AA}$ ) und die Gesamtenergie liegt höher als jene von  $Ba 6s^2$ . Unter dem Gesichtspunkt minimaler Energie stellt sich daher  $Ba 6s^2$  als Grundzustand ein. Andere Verhältnisse liegen bei den seltenen Erden vor; hier ist es von der Gesamtenergie her günstiger,

4f-Elektronen einzubauen, und die 4f-Funktionen sind dabei vom lokalen Typ. Alle diese Überlegungen gelten nur für die Grundzustände der betrachteten Atome. Bei Anregung eines Rumpfelektrons, zum Beispiel der 4d-Schale, kann die Abschirmung der Kernladung auf Grund des Rumpfloches derart vermindert werden, so daß bereits beim Barium auch lokale 4f-Funktionen möglich sind; hiermit haben wir ja gerade die Unempfindlichkeit der Ba-Linien A und E (Abb. 5.3) gegenüber einer Änderung des Aggregatzustandes erklärt.

Gehen wir im Periodensystem zum Element mit der nächst kleineren Ordnungszahl, zu Cäsium. Im Unterschied zu Barium reicht hier das Kernfeld nicht mehr aus, um bei Anregung eines 4d-Elektrons ein lokales 4f-Elektron zu binden; die 4f-Wellenfunktion ist daher vom ausgedehnten Typ. Infolge dieser großen Ausdehnung und damit wegen der geringen Überlappung mit den 4d-Orbitalen besitzen die Übergänge  $Cs\ 4d^{10}6s \rightarrow 4d^9 6s 4f$  nur eine sehr geringe Oszillatorstärke und konnten daher von Petersen et al. (PRS 75) im atomaren Photoabsorptionsspektrum nicht gefunden werden. Die Bedingungen ändern sich, wenn die Wirkung des attraktiven Kernfeldes bei Cäsium dadurch erhöht wird, daß das Atom in der äußeren Schale ionisiert wird. Auf Grund der verminderten äußeren Abschirmung wird der Durchgriff des Kernfeldes dann derart verstärkt, daß im Unterschied zum neutralen Cäsium nach Anregung eines 4d-Elektrons wiederum auch lokale 4f-Zustände möglich sind. Beispiele für die radialen Erwartungswerte der 4f-Funktionen der Konfiguration  $Cs^+ 4d^9 4f$  hatten wir bereits in Tabelle 4.3 angegeben. Es war dort allerdings festzustellen, daß dabei nicht notwendig alle Gesamtzustände dieser angeregten  $4d^9 4f$ -Konfiguration lokale Orbitale besitzen, sondern einige Zustände auch ausgedehnte 4f-Radialfunktionen zeigen. Aus diesen Überlegungen ergibt sich insgesamt, daß der Übergang von ausgedehnten zu lokalen 4f-Funktionen, der für die Grundzustände der Atome im Periodensystem sonst erst mit den seltenen Erden erwartet wird, durch Rumpfanregung sowie durch Ionisierung der Atome zu kleineren Ordnungszahlen hin verschoben werden kann.

### 5.2.2 Feinstruktur am Einsatz der 4d-Absorption von metallischem und atomarem Cer

Klassisches Beispiel für das Auftreten von atomaren Effekten in den Vakuumultraviolettspektren sind die 4d+4f-Übergänge der seltenen Erden. Wir hatten uns zu Beginn von Kapitel 5.2 mit diesen Übergängen bereits beschäftigt und sie Rumpf-Rumpf-Übergänge genannt, weil sie wegen der nur geringen räumlichen Ausdehnung der 4d- und 4f-Orbitale im Innern des atomaren Rumpfes ablaufen und daher nahezu unabhängig vom Aggregatzustand sind. Stellvertretend für diese 4d-Spektren, welche sich durch ausgeprägte atomare Feinstruktur am Absorptionseinsatz und durch das bekannte, breite Maximum des 4d+4f-Kontinuums auszeichnen, ist in Abb. 5.4 und 5.5 das entsprechende Spektrum des festen Cer (FZG 67, HRS 70, SIS 75) dargestellt. Daß jene Feinstruktur wirklich durch atomare Übergänge zu erklären ist, wurde von Sugar (DSF 71, Sug 72) mit Hilfe atomarer Rechnungen in gemischter Kopplung für die Übergänge



sehr eindrucksvoll gezeigt. Seine Ergebnisse für die relative Oszillatorstärke jener optischen Übergänge sind in Abb. 5.4 (gestrichelte Linien) und Abb. 5.5b dargestellt. Der endgültige experimentelle Beweis aber für den atomaren Charakter der Feinstruktur erfolgte schließlich mit der Messung der 4d-Absorption von Cer in der Dampfphase (WBR 76). Zur Durchführung dieses Experiments wurde die in Kapitel 2.1.2 vorgestellte Hochtemperatur-Absorptionszelle benutzt. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abb. 5.4 und 5.5 zum Vergleich mit dem Festkörperspektrum dargestellt. Auf den ersten Blick ist die Ähnlichkeit der Spektren von Dampf und Festkörper erstaunlich groß. Die früher geäußerten Vermutungen über den atomaren Charakter der Linien des Festkörpers finden damit ihre volle Bestätigung. Bemerkenswert ist dabei, daß einige Festkörperlinien sogar schärfer erscheinen als ihr Analogon im

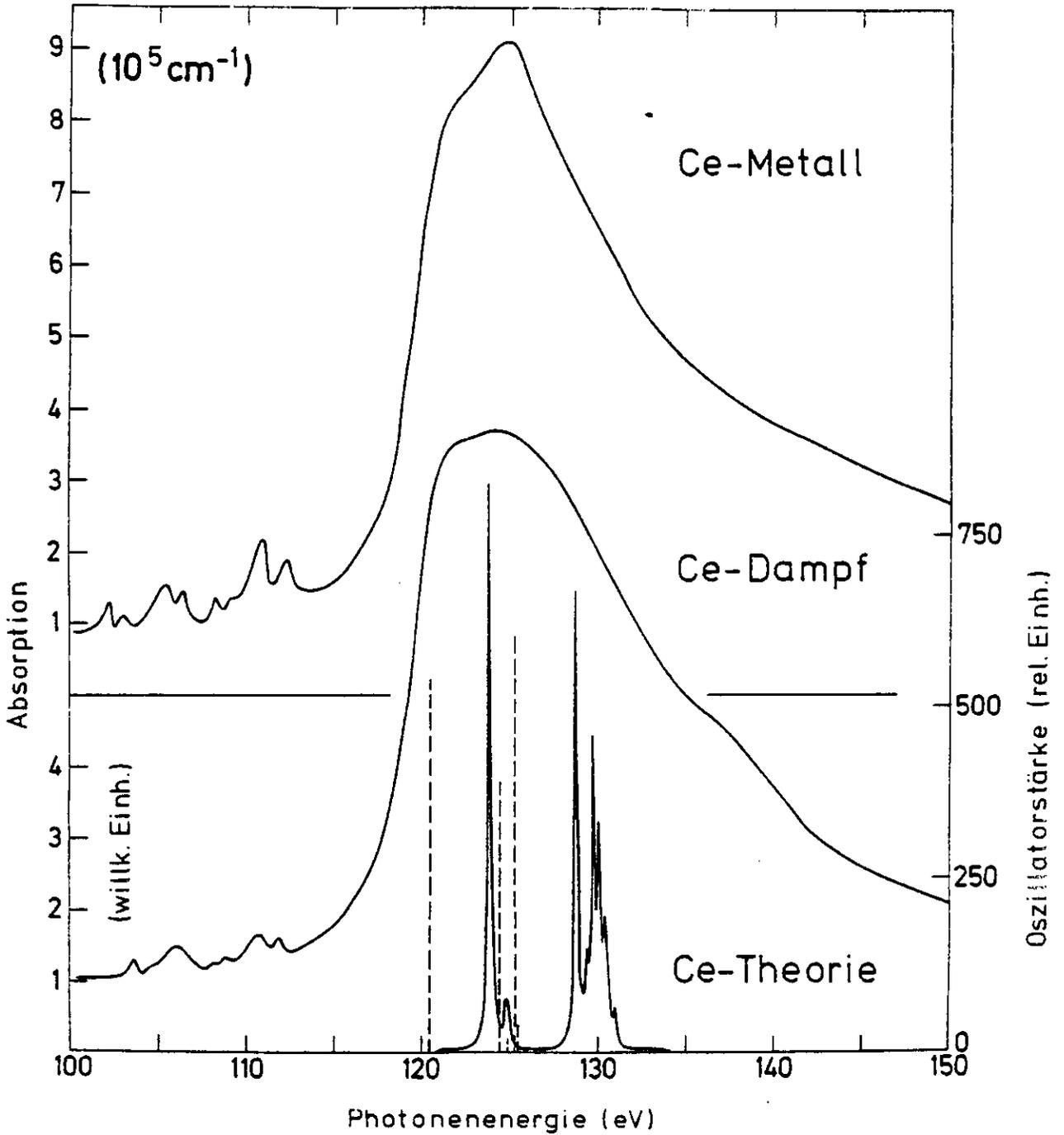


Abb. 5.4: 4d-Photoabsorption von Ce-Dampf und Ce-Metall (FZG 67, HRS 70, SIS 75). Theorie: Übergänge  $\text{Ce}^{3+} 4d^{10}4f \rightarrow 4d^9 4f^2$  (gestrichelt, Sug 72) und  $\text{Ce} 4d^{10} 4f 5d \rightarrow 4d^9 4f^2 5d$  (durchgezogene Kurve)

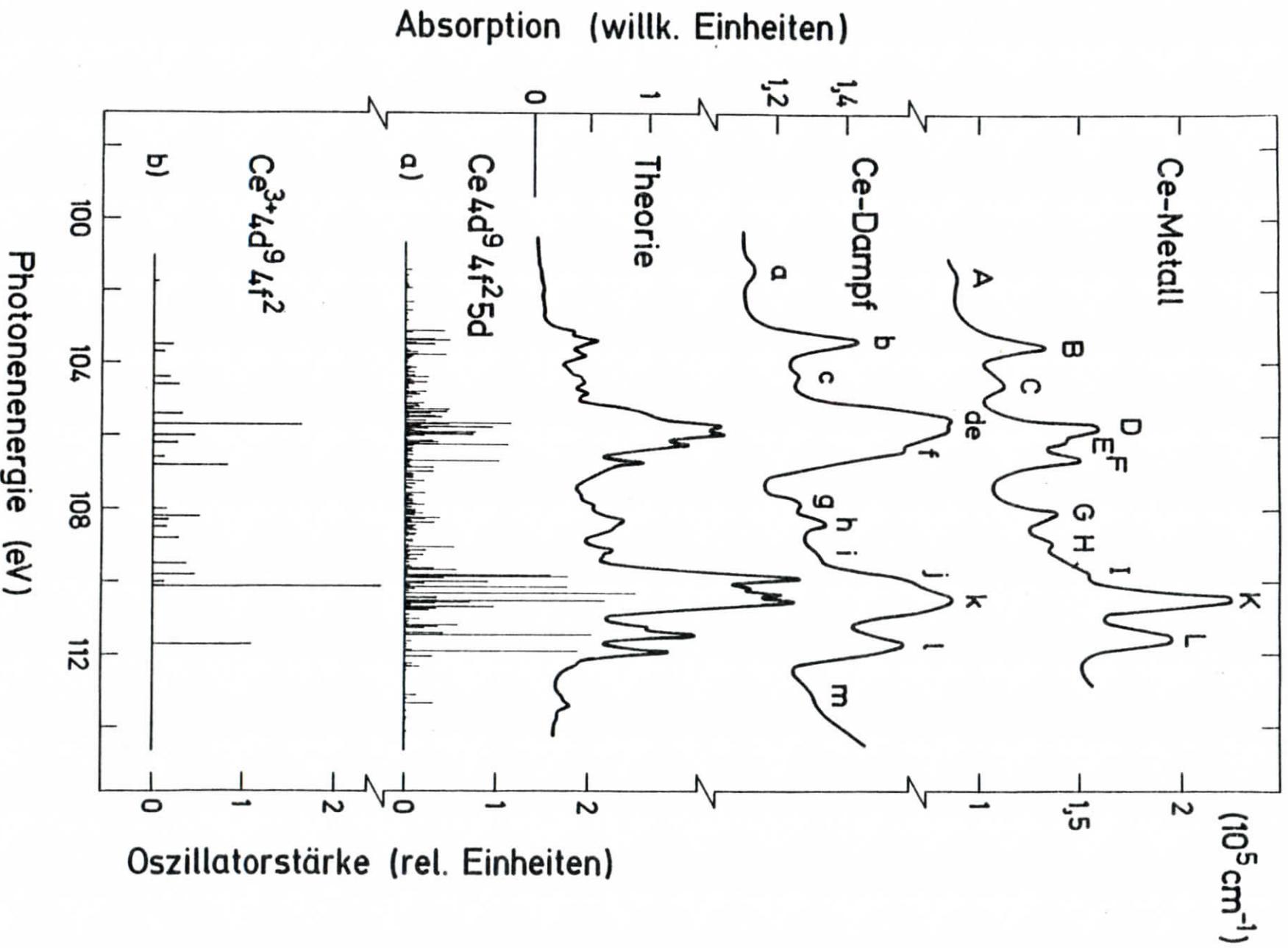


Abb. 5.5:

Feinstruktur der 4d-Photoabsorption von Ce-Dampf und Ce-Metall (FZG 67, HRS 70, SIS 75).

Theorie: Übergänge a)  $Ce\ 4d^{10}4f5d \rightarrow 4d^9 4f^2 5d$  und b)  $Ce^{3+}\ 4d^{10}4f \rightarrow 4d^9 4f^2$  (Sug 72).

Dampfspektrum. Die Unterschiede der beiden experimentellen Spektren in kleineren Details haben ihre Ursache im wesentlichen im unterschiedlichen Einfluß der äußeren Elektronen. Sugar hatte bei seiner Rechnung für das Ce-Metall angenommen, daß Cer im Metall dreifach ionisiert ist; er hatte dabei den Einfluß der Leitungselektronen des Metalls vernachlässigt.

Um nun beim freien Atom den Einfluß der äußeren  $5d6s^2$ -Elektronen zu untersuchen, führten wir Rechnungen in gemischter Kopplung durch. Die Berücksichtigung der nicht gefüllten  $5d$ -Schale brachte dabei im Vergleich zu den Rechnungen von Sugar eine beträchtliche Erhöhung des Rechenaufwandes mit sich. Darüber hinaus untersuchten wir nicht nur die angeregten Zustände, sondern auch den Grundzustand des Ce-Atoms. Dazu wurde zunächst eine Rechnung in gemischter Kopplung für sämtliche vier Gesamtzustände

$$\text{Ce } 4d^{10}4f^2 5s^2 5p^6 5d^2 6s^2 \quad J = 4 \quad (5.7)$$

durchgeführt, um den Grundzustand von Cer als Linearkombination dieser Zustände zu erhalten. Es ergab sich dabei, daß der Grundzustand zwar mit dem LS-Term  $^1G_4$  zu klassifizieren ist, daß aber über die Spin-Bahn-Wechselwirkung zusätzliche Beimischungen insbesondere von  $^3H_4$  auftreten. Insgesamt ermittelten wir die Zusammensetzung des Ce-Grundzustandes mit  $63\% \ ^1G_4$ ,  $6\% \ ^3F_4$ ,  $2\% \ ^3G_4$  und  $29\% \ ^3H_4$ . Eine zweite Rechnung in gemischter Kopplung schloß sich an für alle 461 Gesamtzustände von

$$\text{Ce } 4d^9 4f^2 5s^2 5p^6 5d^2 6s^2 \quad J = 3, 4, 5 \quad (5.8)$$

welche aus der Grundzustandskonfiguration Gl. (5.7) durch  $4d \rightarrow 4f$ -Übergänge hervorgehen. Anschließend wurde nach Transformation der zunächst bezüglich der Basiszustände berechneten Dipolmatrixelemente in das System der Lösungen (von Grundzustand und angeregten Zuständen) die Oszillatorstärke aller Übergänge ermittelt. Der Gang der Rechnungen im einzelnen ist sehr ähnlich zu dem, wie wir ihn mehrfach in den vorangehenden Kapiteln beschrieben haben. Berücksichtigt wurden die Matrixelemente aller Teiloperatoren

$H_1$ ,  $H_2$ ,  $H_3$  und  $H_4$  (Gl. (3.2, 3.3, 3.4, 3.28)) des Hamiltonoperators.

Die winkelabhängigen Matrixelemente einschließlich der Übergangsmatrixelemente wurden mit den Methoden von Kapitel 3.1 berechnet. Die radialen Matrixelemente ergaben sich aus zwei getrennten Hartree-Fock-Rechnungen, welche jeweils für den Energieschwerpunkt der Elektronenkonfigurationen Gl. (5.7) und Gl. (5.8) durchgeführt wurden. Es wurde dabei festgestellt, daß die elektronische Relaxation beim Übergang zwischen diesen Konfigurationen gering ist, so daß bei Berechnung der Übergangsmatrixelemente keine Orthogonalitätskorrekturen notwendig waren. Zum Ausgleich von nicht berücksichtigter Konfigurationswechselwirkung wurde eine 'a priori'-Skalierung der Matrixelemente des Hamiltonoperators mit einem Faktor 0,75 vorgenommen. Alle auf diese Weise berechneten Slater-Integrale, Racah-Parameter und Spin-Bahn-Integrale sind in Tabelle 5.2 für den Ce-Grundzustand und für die angeregte Konfiguration  $\text{Ce } 4d^9 4f^2 5d$  im Vergleich zu den von Sugar benutzten Parametern für  $\text{Ce}^{3+} 4d^9 4f^2$  (Sug 72) angegeben. Nach Diagonalisierung der Matrix des Hamiltonoperators stellten wir fest, daß die überwiegende Zahl der angeregten Zustände Gl. (5.8) nicht mehr mit LS-Termen klassifiziert werden kann und daß zur Charakterisierung dieser Zustände eigentlich alle 461 Eigenvektoren angegeben werden müßten; wegen des beträchtlichen Umfangs und der nur geringen Aussagekraft dieser Daten verzichteten wir aber darauf. Das auf diese Weise berechnete theoretische Spektrum paßten wir - ähnlich wie Sugar es tat - in der absoluten Energie an das experimentelle Spektrum an. Um bei der verwirrenden Anzahl von theoretischen Linien (siehe Abb. 5.5a) den Vergleich mit den experimentellen Daten zu erleichtern, wurden sämtliche Linien mit einem Lorentz-Profil von 0,2 eV Halbwertsbreite gefaltet und aufsummiert; das Ergebnis ist in Abb. 5.4 und 5.5 dargestellt.

Beim Vergleich der beiden theoretischen Spektren in Abb. 5.4 und 5.5 wird sofort der zusätzliche Einfluß insbesondere des atomaren  $5d$ -Elektrons deutlich, welcher im Unterschied zum  $\text{Ce}^{3+}$ -Spektrum zu weiteren Aufspaltungen führt.

Slater- Racah- Spin-Bahn-Integrale	Ce 4d <sup>10</sup> 4f 5d	Ce 4d <sup>9</sup> 4f <sup>2</sup> 5d	Ce <sup>3+</sup> 4d <sup>9</sup> 4f <sup>2</sup>
F <sup>2</sup> (4d, 4f)		10,50	10,3
F <sup>4</sup> (4d, 4f)		6,71	6,6
G <sup>1</sup> (4d, 4f)		12,43	10,13
G <sup>3</sup> (4d, 4f)		7,79	6,36
G <sup>5</sup> (4d, 4f)		5,51	4,49
F <sup>2</sup> (4f, 4f)		9,33	
F <sup>4</sup> (4f, 4f)		5,87	
F <sup>6</sup> (4f, 4f)		4,23	
E <sup>1</sup> (4f)		0,589	0,616
E <sup>2</sup> (4f)		0,003	0,003
E <sup>3</sup> (4f)		0,062	0,060
F <sup>2</sup> (4d, 5d)		1,66	
F <sup>4</sup> (4d, 5d)		0,67	
G <sup>0</sup> (4d, 5d)		0,33	
G <sup>2</sup> (4d, 5d)		0,41	
G <sup>4</sup> (4d, 5d)		0,33	
F <sup>2</sup> (4f, 5d)	2,21	2,21	
F <sup>4</sup> (4f, 5d)	1,08	1,07	
G <sup>1</sup> (4f, 5d)	1,02	0,99	
G <sup>3</sup> (4f, 5d)	0,82	0,81	
G <sup>5</sup> (4f, 5d)	0,63	0,62	
$\zeta^{BW}$ (4d, 4d)		1,23	1,35
$\zeta^{BW}$ (4f, 4f)	0,095	0,099	0,092
$\zeta^{BW}$ (5d, 5d)	0,079	0,080	

Tabelle 5.2: Slater-, Spin-Bahn-Integrale und Racah-Parameter für Ce 4d<sup>10</sup>4f 5d und 4d<sup>9</sup>4f<sup>2</sup>5d im Vergleich zu den von Sugar (Sug 72) verwendeten Integralen für Ce<sup>3+</sup> 4d<sup>9</sup>4f<sup>2</sup> (in eV).

Ansonsten geben die Rechnungen von Sugar in etwa den Schwerpunkt der von uns berechneten Liniensysteme wieder. Das hat seine Ursache darin, daß die 4d-4f-Wechselwirkung (siehe Tabelle 5.2) für beide Rechnungen im wesentlichen das grobe Raster der Aufspaltungen bestimmt. Weitere Unterschiede ergeben sich hier auf Grund der Verwendung verschiedener Werte für die Slater-Integrale für diese Wechselwirkung. Sugar hatte seine Slater-Parameter an die experimentellen Ergebnisse des Cer-Metalls angepaßt. Im Vergleich zu den Werten aus Hartree-Fock-Rechnungen stellte er optimale Übereinstimmung mit dem Experiment für einen Skalierungsfaktor von 0,75 fest. Dieses ist auch der Faktor, der einheitlich von uns angewandt wurde. Eine Ausnahme gilt allerdings für das Austauschintegral G<sup>1</sup>(4d, 4f), welches Sugar stattdessen mit 2/3 multiplizierte. Gerade das letztere Integral hat Einfluß insbesondere auf die genaue Energielage der Übergänge zwischen 120 und 135 eV (s. Abb. 5.4). Die von Sugar berechneten Linien liegen daher jeweils bei kleineren Energien als die von uns ermittelten Übergänge. Wir möchten hier aber anmerken, daß uns besonderer Aufwand zur Anpassung dieser Linien an das Experiment nicht angebracht erscheint, da jene Strukturen ohnehin nur schwer dem Experiment zuzuordnen sind und auf Grund der starken Wechselwirkung mit den darunterliegenden Kontinua stark verbreitert und verschmiert werden. Ähnlich wie bei der entsprechenden Anregung von Barium (Ba 4d<sup>9</sup>4f <sup>1</sup>P<sub>1</sub>, siehe Kapitel 5.2.1) können jene Linien nur als deutlicher Hinweis dafür gewertet werden, daß diese diskreten Übergänge einen erheblichen Teil von Oszillatorstärke zum Kontinuumsmaximum beitragen.

Die Wechselwirkung jener diskreten Zustände mit den Kontinua ist von Starace und Dehmer (DSt 72, Sta 72, Sta 74) am Beispiel des Lanthans eingehend untersucht worden. Ein interessantes Ergebnis insbesondere der Arbeiten von Starace (Sta 74) ist dabei, wie er mit Hilfe der RPA-Näherung ('Random Phase Approximation') unter Berücksichtigung von virtuellen 4d-Anregungen zeigen konnte, daß die von Sugar (Sug 72) vorgenommene Verkleinerung der

elektrostatischen Integrale bei Lanthan tatsächlich den Einfluß von nicht berücksichtigter Konfigurationswechselwirkung simuliert. Dieses Ergebnis gilt nicht nur für Lanthan und die seltenen Erden, sondern ist von sehr grundsätzlicher Bedeutung für die Spektren aller Atome (und Moleküle). Dieses ergibt sich auch zum Beispiel auf Grund der deutlichen Verbesserung der Übereinstimmung von unseren Rechnungen mit dem Experiment, welche sich nach Durchführung der 'a priori'-Skalierung (s. Kap. 4.1.4) erzielen läßt.

Unsere theoretischen Ergebnisse für die 4d-Feinstruktur des atomaren Cer zwischen 100 und 114 eV geben sowohl die Erscheinungsform als auch zum Teil feinere Details des Ce-Dampfspektrums wieder. Mögliche Ursachen für die verbleibenden Abweichungen sollen nun kurz erläutert werden. Auf Grund der verwendeten hohen Temperaturen von bis zu etwa 2200°C zur Erzeugung des Ce-Dampfes ist nicht allein der Grundzustand Ausgang aller optischen Übergänge; auch Zustände mit geringfügig höherer Energie der Konfiguration  $Ce\ 4d^{10}4f\ 5s^25p^65d\ 6s^2$  sowie auch zum Beispiel Zustände von  $Ce\ 4d^{10}4f\ 5s^25p^65d^2\ 6s$  (Mar 71) sind bei diesen hohen Temperaturen thermisch bevölkert und müssen als Ausgangszustände der Photoabsorption berücksichtigt werden. Das experimentelle Spektrum ist daher als additive Überlagerung von vielen Photoabsorptionsspektren zu interpretieren, welche jeweils mit dem Gewicht der thermischen Population der Ausgangszustände eingehen. Wir sehen hierin neben der Lebensdauer verbreiterung eine Hauptursache dafür, daß besonders scharfe Linien im experimentellen Dampfspektrum nicht gefunden werden. Unsere Rechnung beschränkte sich außerdem nur auf Übergänge der Art  $4d \rightarrow 4f$ ; weitere optisch erlaubte Übergänge  $4d \rightarrow nf$ ,  $mp$  ( $n > 4$ ,  $m > 5$ ) und hierunter insbesondere  $4d \rightarrow 6p$ , welche beim 4d-Spektrum des Bariums in Kapitel 5.2.1 nachgewiesen werden konnten, wurden nicht in die Untersuchung mit einbezogen. Ähnlich wie beim Barium vermuten wir außerdem, daß auch die Korrelation zwischen 5d- und 6s-Elektronen eine Rolle spielt. Hierfür ergab sich dort

bereits ein Anhaltspunkt auf Grund der zusätzlichen Linien, welche mit den betrachteten Einelektronenübergängen allein nicht zu erklären waren. Der Vollständigkeit halber müßte auch noch der Einfluß von Ce-Molekülen auf das Photoabsorptionsspektrum in Betracht gezogen werden. Der molekulare Anteil im Ce-Dampf ist unbekannt; wir halten es aber für wenig wahrscheinlich, daß Moleküle im Dampfspektrum eine große Rolle spielen. Weitere Linien verbreiternde Effekte, wie zum Beispiel Dopplerverbreiterung ( $< 0,001\ eV$  für Ce-Atome bei 2200°C) sind im Vergleich zur experimentellen Auflösung (besser als 0,09 eV) zu vernachlässigen.

Wenn wir nun noch zum Schluß die beiden experimentellen Spektren in Abb. 5.5 - das Ce-Metall- und das Ce-Dampfspektrum - miteinander vergleichen, so fällt besonders auf, daß das Festkörperspektrum schärfere Linien als das Dampfspektrum zeigt. Normalerweise wird eigentlich genau das umgekehrte Verhalten erwartet. Zum einen ist dafür sicherlich die hohe Temperatur des Ce-Dampfes verantwortlich, wodurch, wie oben erläutert, auch andere atomare Ausgangszustände bevölkert werden, so daß sich hieraus eine Verbreiterung der Linien des Dampfspektrums ergibt. Außerdem muß im Vergleich zum Festkörper berücksichtigt werden, daß im atomaren Spektrum eine weitere Verbreiterung auf Grund der zusätzlichen Aufspaltung auftritt, welche ihren Ursprung in der Wechselwirkung der 4d- und 4f-Schalen mit den äußeren Elektronen und dabei insbesondere mit der 5d-Schale hat. Im Unterschied dazu wird beim Ce-Metall angenommen, daß hier  $Ce^{3+}$ -Ionen vorliegen, wobei die atomaren 5d- und 6s-Elektronen ins Leitungsband des Metalls übergehen, wodurch die Wechselwirkung mit den 4d- und 4f-Rumpfelektronen stark vermindert wird. Dieses war auch der Grund, warum Sugar zur Untersuchung der 4d-Absorption des Ce-Metalls die optischen Übergänge des  $Ce^{3+}$ -Ions (Sug 72) berechnete. Einen Eindruck von der zusätzlichen Aufspaltung, welche durch das atomare 5d-Elektron bedingt ist, vermittelt der Vergleich der theoretischen Ergebnisse von Sugar (Abb. 5.5b) mit den

unsrigen (Abb. 5.5a). Auf einen weiteren Effekt, der zu einer deutlichen Vereinfachung und zu einem Aufklaren des Festkörperspektrums im Vergleich zum atomaren Spektrum führt, hatten wir bereits beim Barium in Kap. 5.2.1 hingewiesen. Dort zeigte sich nämlich, daß sämtliche Anregungen der Art  $4d \rightarrow np$  ( $n \geq 6$ ) beim Übergang vom Atom zum Metall nicht mehr sichtbar sind. Wir begründeten dieses damit, daß jene Übergänge im Unterschied zur  $4d \rightarrow 4f$ -Anregung nicht Rumpf-Rumpf-Übergänge sind. Im Metall werden aus jenen Übergängen wegen der großen räumlichen Ausdehnung des äußeren Orbitals Rumpf-Leitungsband-Übergänge, wodurch sie im Spektrum nicht mehr als scharfe Linien gesehen werden können und nur zum kontinuierlichen Untergrund beitragen. Insbesondere führt dieser Effekt dazu, daß die eigentlichen Rumpf-Rumpf-Übergänge im Metallspektrum noch klarer als beim Atom herauskommen. Alle diese Ursachen machen schließlich verständlich, warum das  $4d$ -Spektrum des Ce-Metalls mit seinen klaren Linien "atomähnlicher" als das entsprechende Spektrum des Ce-Dampfes erscheint.

### 5.3 Atomare Effekte in der Photoemission von metallischem Nickel

Nickel gehört zu jenen Metallen, welche bisher am meisten sowohl experimentell als auch theoretisch untersucht worden sind. Als  $3d$ -Übergangsmetall zeigt es zwar metallische Eigenschaften; wegen seiner teilweise lokalen  $3d$ -Elektronen können aber lokale, atomare Phänomene nicht völlig ausgeschlossen werden. Besonderes Interesse verdienen die Ergebnisse von Photoemissionsmessungen, welche schon seit langer Zeit zum Vergleich mit theoretischen Bandstrukturrechnungen herangezogen werden. Gerade in der jüngsten Zeit konnten auf diese Weise mit Hilfe der winkelaufgelösten Photoemission sehr eindrucksvolle Fortschritte erzielt werden (siehe z. B. Eastmann et al. (EMK 78)). Abweichungen zwischen Theorie und Experiment zeigen sich aber nach wie vor insbesondere bei einem Photoemissionsmaximum - im nachfolgenden '6 eV-Maximum' genannt -,

welches bei einer Bindungsenergie von etwa 6 eV unterhalb der Fermi-Energie liegt und in neueren Experimenten zusätzlich ein ausgeprägtes Resonanzverhalten für Photonenenergien im Bereich der  $3p$ -Absorptionsschwelle zeigt.

#### 5.3.1 Das '6 eV-Maximum' in der $3d$ -Photoemission von Nickel

Bereits 1965 wurde von Spicer et al. (BSp 65, Spi 66) auf ein Maximum etwa 5 eV unterhalb der Fermi-Energie hingewiesen, welches mit Hilfe der Photoemission an Nickel-Metall gefunden wurde. Der Ursprung dieses Maximums konnte aber nicht angegeben werden, da die Zustandsdichte auf Grund von theoretischen Bandstrukturrechnungen 5eV unterhalb der Fermi-Energie so klein ist, daß eine Struktur hier nicht erwartet werden kann. Das Auftreten dieser 5eV-Struktur löste nachfolgend eine breite Diskussion aus, und eine Reihe von verschiedenen Erklärungen wurden vorgeschlagen. Mott (Mot 66) meinte, daß man neben der  $4d^9$ -Konfiguration des Atomrumpfes im Grundzustand des Metalls auch  $3d^8$  erwarten könne, zumal auch  $3d^8 4s^2$  die Konfiguration des Grundzustandes des freien Atoms sei. Phillips (Phi 65) sah in dem Vorliegen der experimentellen Befunde, die nicht im Einklang mit der theoretischen Bandstruktur sind, einen Beweis für den Zusammenbruch des Einelektronenmodells und vermutete Korrelationseffekte, welche sich in Vielteilchenresonanzen zeigen sollten. Nesbet und Grant (NGR 67) versuchten, das unverständliche Photoemissionsmaximum qualitativ durch indirekte Prozesse über sekundäre Phononen- und Elektronenpaaranregungen zu erklären. Die Diskussion nahm eine unvermutete Wende, als Eastman sowie Callcott und Mac Rae (Eas 69, CRa 69) zeigten, daß das 5eV-Maximum experimentell überaus oberflächenempfindlich ist und auf eine Verunreinigung der Metalloberfläche mit Sauerstoff zurückzuführen ist (Eas 71). Von nun an konnte zwar eine bessere Übereinstimmung zwischen Photoemissionsspektren und

theoretischer Bandstruktur festgestellt werden; diese Übereinstimmung war aber nicht voll befriedigend. Die obige Diskussion über das 5eV-Maximum wurde nämlich keinesfalls gegenstandslos, da nachfolgend trotz sorgfältiger Probenpräparation bei 6eV Bindungsenergie, - allerdings mit stark verminderter Intensität -, nach wie vor ein Maximum auftritt, welches mit Hilfe der Zustandsdichte der theoretischen Bandstruktur nicht verstanden werden kann. Es zeigt sich in der Photoemission sowohl im Bereich des Vakuumultravioletts <sup>1)</sup> (UPS, 'Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy') als auch bei Anregung mit Röntgenstrahlen (XPS, 'X-Ray Photoelectron Spectroscopy', siehe zum Beispiel Abb. 5.6a) und wurde im letzteren Falle von Baer et al. (BHH 70) als Oberflächenplasmon erklärt. Ebenfalls mit Hilfe der Röntgen-Photoemission (XPS) fanden Hüfner et al. (HWW 73, HWe 75), daß ein ähnliches Maximum etwa 6eV unterhalb der Hauptlinien auch bei Anregung der inneren Rumpfschalen von Ni-Metall auftritt. Jene Autoren schlugen vor, diese Satellitenlinien als Vielelektroneneffekt über die Erzeugung eines zusätzlichen 3d-Loches zu erklären, und stellten fest, daß die theoretische Bandstruktur für das Verständnis der experimentellen Spektren nicht ausreicht. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen auch Kemeny und Shevchik (KSh 75). Mit Hilfe von Photoemissionsexperimenten (XPS) an Ni-Zn-Legierungen ermittelten sie, daß das '6eV-Maximum' nur korreliert mit den Ni-Hauptlinien, aber nicht bei den Zn-Linien gefunden werden kann und daher intrinsisch erklärt werden muß (siehe Abb. 5.6 b). Alle jene Photoemissionsmessungen wurden unter Integration der Elektronen verschiedener Austrittsrichtungen durchgeführt. In neueren winkelaufgelösten Photoemissionsmessungen (UPS) von Smith et al. (SAH 77) an einem orientierten Kristall mit (001)-Oberfläche taucht das 6eV-Maximum ebenfalls wieder auf (siehe Abb. 5.6 c). Es zeigt dabei allerdings eine Einsatzschwelle, so daß es nur für Photonenenergien oberhalb von 24 eV gesehen werden kann. Auf Grund seines Dispersions-

<sup>1)</sup> Siehe z. B. bei (Kal 78); dort ist das 6eV-Maximum im gesamten, untersuchten Photonenenergiebereich (14 - 140 eV) erkennbar.

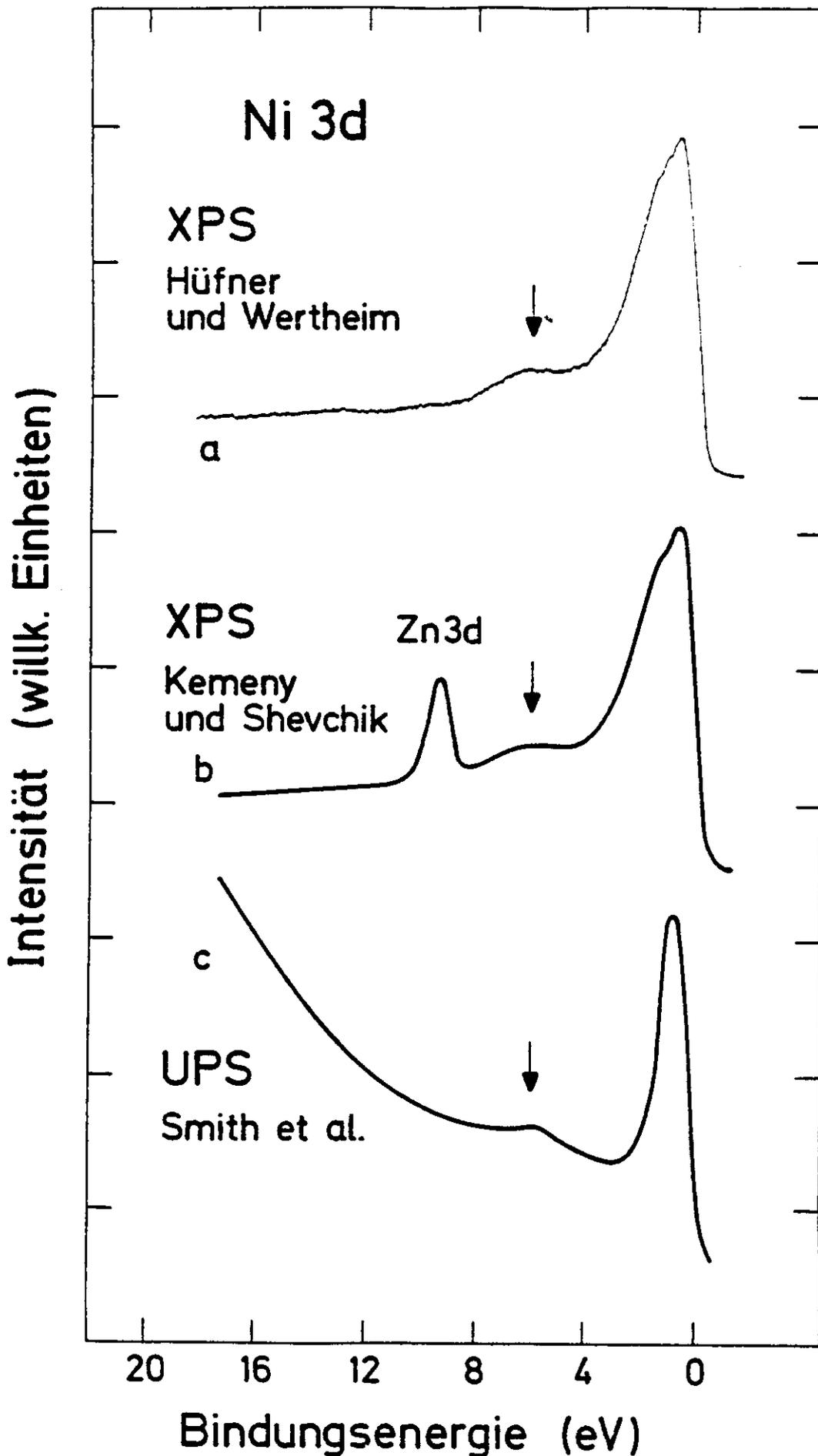


Abb. 5.6: 3d-Photoemission von Nickel  
a) polykristalline Ni-Schicht (HWe 74), b) Ni<sub>90</sub>Zn<sub>10</sub>-Legierung (KSh 75),  
c) (001)-Oberfläche eines Ni-Kristalls, winkelaufgelöst für senkrechte Austrittsrichtung, für p-polarisiertes Licht mit  $h\nu = 28\text{eV}$  (SAH 77).

verhaltens wurde es von jenen Autoren im Rahmen der Bandstruktur als Übergang aus dem s-p-Band ( $\Delta_1$ ) interpretiert; die Endzustände konnten dabei nicht angegeben werden. Im Unterschied dazu weisen jüngste wiederum winkelintegrierte Photoemissionsexperimente (UPS) von Tibbets und Egelhoff (TEg 78) darauf hin, daß das 6 eV-Maximum wohl quasiatomaren Ursprungs ist. Die Spektren, die für dünnste Ni-Bedeckung auf amorphem Kohlenstoff erhalten wurden, wobei isolierte Nickel-Adatome vorliegen sollen, zeigen ebenfalls ein 6 eV-Maximum (s. Abb. 5.7), welches dem des Ni-Metalls entspricht.

Tibbets und Egelhoff erklären das '6 eV-Verlust-Maximum', wie sie es nennen, mit der quasiatomaren 3d-Anregung von Ni  $3d^9 4s$ , wobei ein Energieverlust von 6 eV durch Übergang eines 4s-Elektrons nach 4p auftritt, so daß ein Ion mit der Elektronenkonfiguration  $Ni^+ 3d^8 4p$  zurückbleibt. Diese Interpretation mit den relativen Energielagen der ionischen Zustände  $Ni^+ 3d^8 4s$  und  $3d^8 4p$  wurde auf Grund optischer Daten (Moo 49) in Abb. 5.7 von jenen Verfassern dargestellt. Die Energieniveaus wurden dabei der atomaren Zustandsdichte entsprechend gewichtet.

Die Richtigkeit dieser Interpretation muß angezweifelt werden, da derartige Übergänge beim freien Atom sehr unwahrscheinlich sind. Dieses gilt unabhängig davon, ob man sich den Übergang in zwei Stufen oder in einem einzigen Schritt vorstellt. Beim Zweistufenprozeß wird zunächst ein 3d-Elektron in ein freies Orbital  $\epsilon_l$  der kinetischen Energie  $\epsilon$  angeregt; im zweiten Schritt wechselwirkt das freie Elektron  $\epsilon_l$  mit einem 4s-Elektron und regt es unter Energieverlust (von 6 eV) nach 4p an. Da auf Grund der experimentellen Befunde beide Prozesse am gleichen Atom ablaufen müssen, ist die Gesamtwahrscheinlichkeit des Zweistufenprozesses im Vergleich zu direkten, optisch erlaubten Einstufenprozessen,

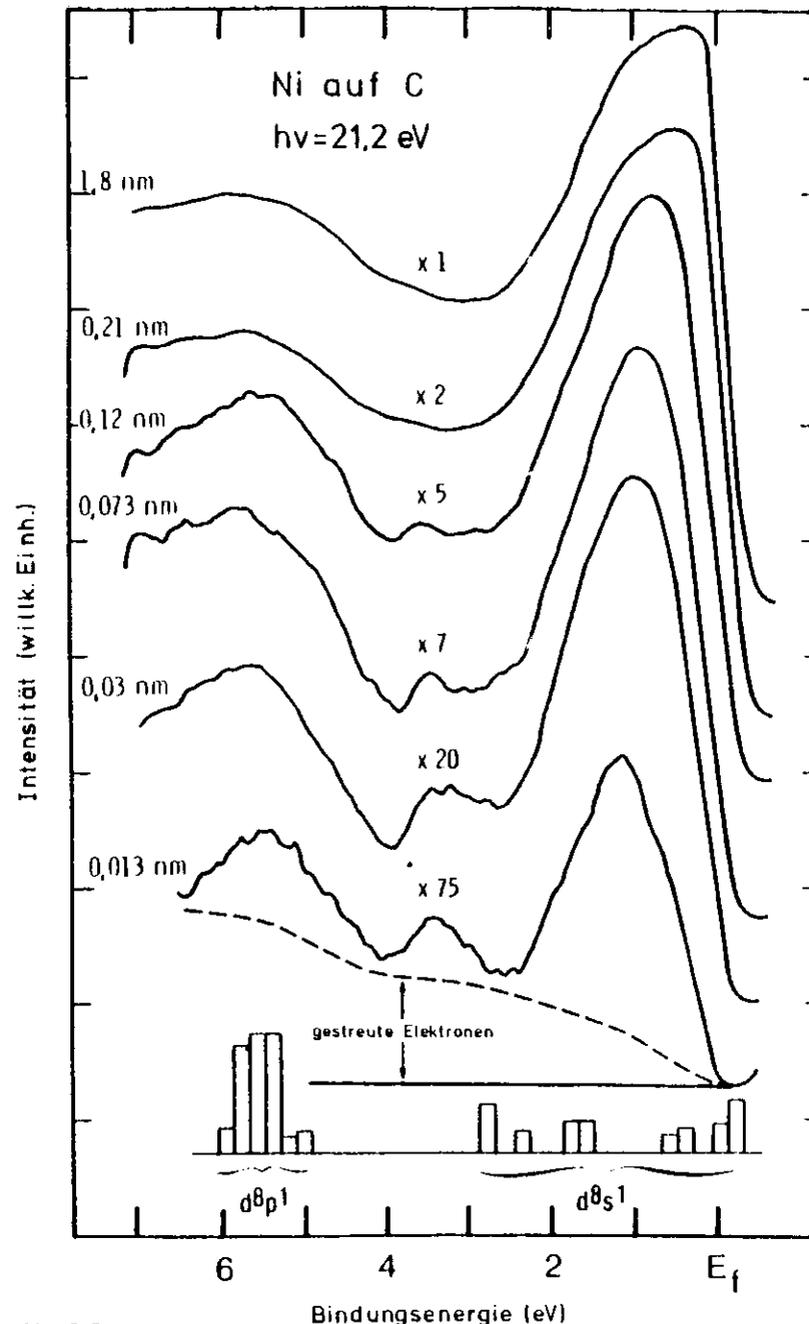


Abb. 5.7:

Photoemission von Ni-Adsorbatschichten auf einer Kohlenstoffunterlage für Schichtdichten von 0,013 bis 1,8 nm (TEg 78). (Differenzspektren nach Abzug der Photoemission der Unterlage; eine Ni-Monolage entspricht 0,2 nm).

welche den Hauptmaxima zuzuordnen sind, denkbar gering. Stellt man sich nun die Anregung in einem einzigen Schritt durch einen optischen Übergang der Art  $Ni\ 3d^9 4s + 3d^8 4p\ \epsilon l$  vor, so ergibt sich, daß dieser Prozeß ebenfalls sehr unwahrscheinlich ist. Der Grund liegt darin, daß es sich um einen Zweielektronenübergang handelt. Zweielektronenübergänge können in einzelnen Fällen zwar sehr intensiv sein; sie erhalten dann aber ihre Oszillatorstärke durch starke Konfigurationswechselwirkung mit solchen Zuständen, welche optisch direkt erreichbar sind. So gibt es in unserem Falle die Möglichkeit, jene Konfiguration  $Ni\ 3d^8 4p\ \epsilon l$  zu erreichen, und zwar zum Beispiel über die optischen Übergänge



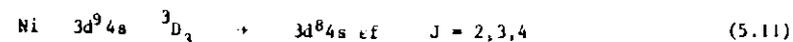
wobei die Endzustände über den Hamiltonoperator mit  $Ni\ 3d^8 4p\ \epsilon l$  ( $l$  gerade) wechselwirken:



Dieser Prozeß ist aber als sogenannter konjugierter 'Shake-up'-Übergang (für  $l=0$ ) sehr unwahrscheinlich und sollte insbesondere wegen des unterschiedlichen Verhaltens der freien Orbitale  $\epsilon p$  und  $\epsilon l$  ( $l$  gerade) eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Photonenenergie zeigen. Eine solche Abhängigkeit wird experimentell nicht festgestellt; die Experimente deuten eher darauf hin, daß sich die relative Intensität des 6eV-Maximums im Verhältnis zu jener der Hauptstrukturen der 3d-Photoemission nicht stark verändert, soweit wir von Resonanzeffekten an Absorptionsschwellen absehen. Wir schließen hieraus, daß das 6eV-Maximum seine Oszillatorstärke aus den optischen Übergängen  $3d \rightarrow \epsilon p, \epsilon f$ , welche für die Hauptstrukturen der 3d-Photoemission verantwortlich

sind, erhalten muß, ohne, daß dazu ein weiteres Kontinuum  $\epsilon l$  zur Übertragung notwendig ist. Zusammenfassend können wir daher nur feststellen, daß die Erklärung, welche von Tibbets und Egelhoff für das Auftreten des 6 eV-Maximums angegeben wurde, die entscheidenden physikalischen Prozesse vermutlich mit nur geringer Wahrscheinlichkeit richtig beschreibt. Wir glauben, daß dieses auch für Ni-Atome auf einer Kohlenstoffunterlage gilt, welche sich natürlich von freien Atomen unterscheiden.

Auf der Grundlage der experimentellen Ergebnisse von Kemény und Shevchik (KSh 75) sowie insbesondere von Tibbets und Egelhoff (TEg 78), welche deutlich auf den quasiatomaren Charakter des 6eV-Maximums hinweisen, wollen wir versuchen, eine andere, ebenfalls atomare Erklärung für dieses Maximum des metallischen Nickels zu geben. Dazu berechneten wir die Photoemission eines freien Ni-Atoms für die Übergänge zwischen den folgenden Gesamtzuständen



Wir wählten hier für die Ausgangszustände die Konfiguration  $Ni\ 3d^9 4s$ , welche im Unterschied zu den Zuständen  $Ni\ 3d^8 4s^2$  des freien Atoms beim Ni-Metall näherungsweise als Konfiguration des Grundzustandes angenommen wird. Mit einer gewissen Willkür entschieden wir uns dabei speziell für das Ausgangsniveau  $^3D_3$ , welches innerhalb von  $Ni\ 3d^9 4s$  bei der niedrigsten Energie liegt. Die Untersuchungen wurden in gemischter Kopplung unter Berücksichtigung des vollen Hamiltonoperators  $H$  (Gl. (3.45)) durchgeführt. Der Gang der Rechnungen war der gleiche wie beim 5s-Spektrum des Xenons

in Kapitel 3.1.4. Die Radialfunktionen von Ausgangs- und Endzustandskonfiguration wurden aus getrennten Hartree-Fock-Rechnungen ermittelt. Für die Matrixelemente des Hamiltonoperators wurde eine 'a priori'-Skalierung mit einem Faktor 0,75 vorgenommen, um einen Teil nicht berücksichtigter Konfigurationswechselwirkung auszugleichen. Die verwendeten Radialintegrale sind in Tabelle 5.3 angegeben. Die relative Oszillatorstärke der optischen Übergänge wurde für elektrische Dipolstrahlung ermittelt. Das Ergebnis der Rechnungen ist in Abb. 5.8 dargestellt.

$F^2 (3d, 3d)$	$F^4 (3d, 3d)$	$G^2 (3d, 4s)$	$\zeta^{BW} (3d, 3d)$
9,10	5,65	0,85	0,08

Tabelle 5.3: Slater-Integrale und Spin-Bahn-Integral der Konfiguration  $Ni^+ 3d^8 4s$  (in eV).

Bemerkenswert ist, daß sich im Abstand von etwa 6 eV vom intensiven Maximum der 3d-Photoemission - ähnlich wie im Experiment deutlich abgesetzt von den Hauptlinien - in der Tat eine Struktur zeigt, die wir dem experimentellen 6 eV-Maximum zuordnen. Sie ist auf Grund unserer Rechnung eindeutig mit Übergängen zu den Endzuständen  $Ni 3d^8(1S) 4s^2 S$   $ef$  zu erklären und entsteht beim Atom ohne Annahme zusätzlicher Zwischenprozesse durch direkte Anregung eines 3d-Elektrons. Ein Vergleich der relativen Lage unserer berechneten Energieniveaus mit den optischen Daten von Ni II  $3d^8 4s$  in den Tabellen von Moore (Moo 49) zeigt recht gute Übereinstimmung. Die Abweichung in der relativen Aufspaltung ist kleiner als 0,3 eV. Auch die Zuordnung der LS-Terme der  $3d^8 4s$ -Konfiguration, welche sich aus den größten Eigenvektorkomponenten

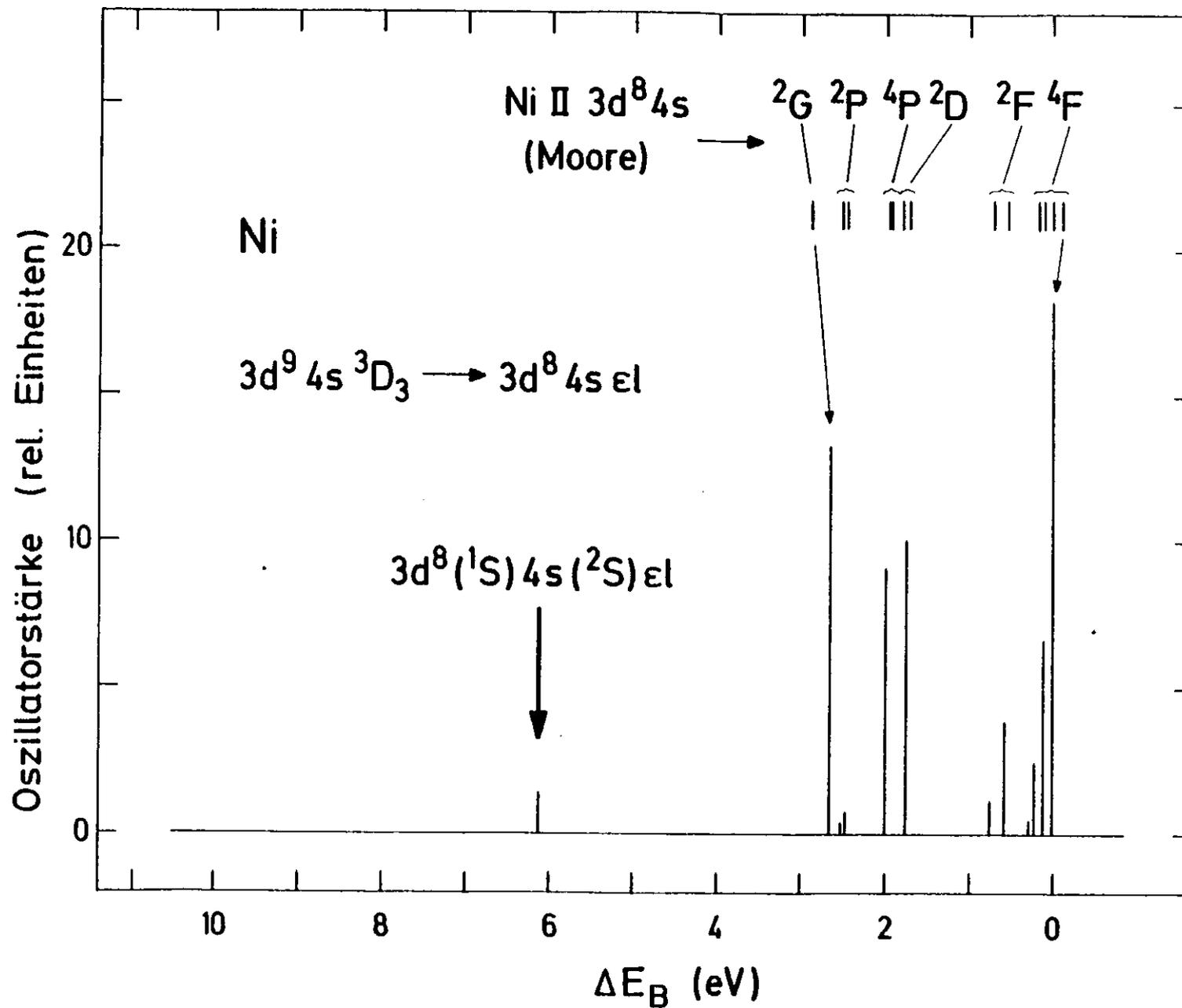


Abb. 5.8:  
 Theoretische 3d-Photoemission eines Nickelatoms mit den Ausgangszuständen  $\text{Ni } 3d^9 4s \ ^3D_3$  ( $\Delta E_B$  relative Bindungsenergie bezüglich des Einsatzes; zum Vergleich relative Aufspaltung von  $\text{Ni II } 3d^8 4s$  (Moo 49)).

unserer Rechnung ergibt, stimmt ausnahmslos mit der Interpretation von Shenstone (She 27, Moo 49) überein. Ein Kuriosum ist dabei, daß ausgerechnet der Term  $Ni^{+} 3d^8 (1S) 4s 2S$ , der den ionischen Endzuständen des 6 eV-Maximums entspricht, von Shenstone bei seiner Analyse der Ni-Funkenspektren nicht gefunden werden konnte und daher in den Tabellen von Moore (Moo 49) fehlt.

Wegen der im Verhältnis zu den elektrostatischen Matrixelementen kleinen Spin-Bahn-Wechselwirkung der 3d-Elektronen (siehe Tabelle 5.3) lassen sich die Zustände des zurückbleibenden Ions mit Hilfe von LS-Termen klassifizieren. Die diagonalen Matrixelemente des Zweielektronenoperators  $H_3 = \sum 1/r_{ij}$  geben dabei in guter Näherung bereits die Aufspaltung wieder. Für die Energiedifferenz zwischen den ionischen Endzuständen  $Ni^{+} 3d^8 (1S) 4s 2S_{1/2}$ , die wir dem 6eV-Maximum zugeordnet haben, und den ionischen Zuständen niedrigster Energie  $Ni^{+} 3d^8 (3F) 4s 4F_{9/2}$ , die dem Einsatz der 3d-Photoemission entsprechen, ermitteln wir mit Hilfe der Diagonalelemente

$$(2S_{1/2} | H | 2S_{1/2}) = 0,3175 \times F^2(3d,3d) + 0,3175 \times F^4(3d,3d) \quad (5.12)^{+}$$

$$(4F_{9/2} | H | 4F_{9/2}) = -0,1315 \times F^2(3d,3d) + 0,0113 \times F^4(3d,3d) - 0,2000 \times G^2(3d,4s) - 0,2083 \times C^{8W}(3d,3d) \quad (5.13)^{+}$$

sowie den Integralen aus Tabelle 5.3 einen Wert von 6,0 eV. Diese Aufspaltung ändert sich bei Diagonalisierung der Eigenwertmatrix des Hamiltonoperators nur geringfügig, so daß sich schließlich für die Differenz der zugehörigen Eigenwerte 6,1eV ergibt.

+) Alle Werte beziehen sich auf den Energieschwerpunkt der Konfiguration  $Ni^{+} 3d^8 4s$ .

Aus Gl. (5.12, 5.13) und Tabelle 5.3 ergibt sich unmittelbar, daß der obige Wert von etwa 6eV im wesentlichen nur durch die Multiplettaufspaltung des  $Ni^{+} 3d^8$ -Rumpfes - das heißt durch die elektrostatische Wechselwirkung der 3d-Elektronen untereinander - bedingt ist; die entsprechende Wechselwirkung zwischen 3d- und 4s-Elektronen spielt dabei eine nur geringe Rolle. Beim Einbau der Ni-Atome in den Festkörper ist daher beim Übergang der 4s-Elektronen ins Leitungsband - einhergehend mit der völligen Delokalisierung dieser Elektronen - zunächst kaum eine Änderung der Multiplettaufspaltung zu erwarten. Dieses gilt natürlich nur insoweit als die 3d-Elektronen quasiatomar betrachtet werden dürfen. Eine teilweise Delokalisierung dieser 3d-Orbitale sowie eine partielle Abschirmung ihrer Wechselwirkung durch den Einfluß der übrigen Metallelektronen kann dabei nicht ausgeschlossen werden. Wir werden hier unmittelbar an die Multiplettaufspaltung der Rumpfstände der seltenen Erdmetalle erinnert; diese Aufspaltung konnte in Kapitel 5.2.2 am Beispiel der 4d+4f-Übergänge des Ce-Metalls in einem rein atomaren Bild erklärt werden. Von großer Bedeutung war dabei die starke Lokalisierung der 4f-Funktionen innerhalb des Atomrumpfes. Im Falle der 3d-Übergangsmetalle sind die Bedingungen nicht ganz so eindeutig, da hier im Vergleich zu den 4f-Orbitalen der seltenen Erden die 3d-Funktionen auf Grund der räumlichen Geometrie stärker von der Umgebung beeinflusst werden \*) und damit vermutlich auch weniger lokalisiert sind. Hiernach hat es den Anschein, daß die betrachteten  $Ni^{+} 3d^8$ -Zustände des Ni-Metalls eine Übergangsposition

\*) Als Anhalt möge dabei die von uns berechnete Ausdehnung der atomaren Orbitale im Verhältnis zum Abstand nächster Nachbarn X im Metall (Wyc 65) dienen:

für Ce	$(4f   r   4f) = 0,5 \text{ \AA}$	$X = 3,6 \text{ \AA}$
für Ni	$(3d   r   3d) = 0,5 \text{ \AA}$	$X = 2,5 \text{ \AA}$
	$(4s   r   4s) = 1,4 \text{ \AA}$	

einnehmen zwischen einerseits dem rein atomaren Verhalten, welches typisch für die 4f-Orbitale der seltenen Erden ist, und andererseits dem delokalalen Verhalten, welches üblicherweise mit Hilfe einer Bandstruktur beschrieben wird. Hier ist anzumerken, daß die Multiplettaufspaltung innerhalb des Ni-Rumpfes nicht mit den existierenden Bandstrukturrechnungen vereinbar ist, welche auf der Einelektronen Näherung beruhen. Stattdessen scheint für den Fall des 6eV-Maximums, welches wir den Zuständen  $Ni^{++} 3d^8 (^1S)$  zuzuordnen, ein verallgemeinertes, exzitonisches Modell, welches gleichermaßen sowohl dem quasiatomaren als auch dem delokalalen Charakter der 3d-Elektronen Rechnung trägt, die angemessene Beschreibung zu sein. Da derartige Untersuchungen den hier vorgesehenen Rahmen sprengen, muß bezüglich einer weiteren Diskussion des 6eV-Maximums und insbesondere seiner Beziehung zur Bandstruktur des Nickels, sowie auch der Dispersion dieses Maximums, welche zuerst von Smith et al. (SAH 77) und kürzlich von Eastman et al. (EHK 78) experimentell gefunden wurde, auf weitere Arbeiten des Verfassers verwiesen werden (Wol 79). Es bleibt noch hinzuzufügen, daß unsere Interpretation des 6eV-Maximums, die auf der Multiplettaufspaltung der 3d-Schale beruht, konsistent ist mit den experimentellen Ergebnissen der 3d-Photoemission, welche entsprechende Satelliten auch zum Beispiel bei metallischem Eisen und Kobalt, aber nicht bei Kupfer zeigen (HWe 74). Bei Kupfer ist im Unterschied zu Eisen, Kobalt und Nickel ein solcher Satellit auch nicht zu erwarten, da hier auf Grund der gefüllten 3d-Schale in der Photoemission nur die Spin-Bahn-Aufspaltung von  $3d^9$  - ansonsten aber keine Multiplettaufspaltung auftreten kann.

Neben der Erklärung des 6eV-Maximums mit Hilfe der Endzustände  $Ni 3d^8 (^1S) 4s \epsilon l$  gibt es eine weitere Möglichkeit, nämlich die Elektronenkorrelation, welche einen zusätzlichen Beitrag liefern kann. Als Beispiel für einen derartigen Vielelektroneneffekt hatten wir bereits in Kap. 3.1.4 die Xe-5s-Korrelationsatelliten untersucht. So liegen, wie wir im folgenden Kapitel noch sehen werden, die Endzustände  $Ni 3d^7 4s^2 \epsilon l$  ebenfalls etwa 6eV entfernt von  $Ni 3d^8 (^3F) 4s \ ^4F_{9/2} \epsilon l$ . Aus atomaren Hartree-Fock-Rechnungen erhalten wir die Differenz der Energieschwerpunkte von

$Ni^+ 3d^7 4s^2$  und  $3d^8 4s$  einen Wert von 6,5 eV. Dieses ist somit die Energie, um ein 3d-Elektron nach 4s anzuheben. Bemerkenswert ist, daß dieses in etwa auch der Wert ist, der von Hüfner und Wertheim (HWe 75) in den XPS-Spektren von metallischem Nickel für den Abstand der Satelliten gegenüber den Hauptlinien gefunden wurde. Es ist daher naheliegend, eine Elektronenkorrelation der Art

$$3d^n \ 4s^m \ \leftrightarrow \ 3d^{n-1} \ 4s^{m+1} \quad \begin{matrix} (m \leq 1) \\ (n \leq 10) \end{matrix} \quad (5.14)$$

anzunehmen. Diese 3d-4s-Korrelation, durch welche Oszillatorstärke übertragen wird, kann dabei in den Ausgangszuständen ('ISCI'  $\equiv$  'Initial State Configuration Interaction') oder in den Endzuständen ('FISCI'  $\equiv$  'Final State Configuration Interaction') oder gleichzeitig in Anfangs- und Endzuständen auftreten. Zur genaueren Untersuchung des 6eV-Maximums haben wir daher atomare CI-Rechnungen unter Berücksichtigung der Konfigurationswechselwirkung zwischen den Endzuständen  $Ni 3d^8 4s \ \epsilon l$  und  $3d^7 4s^2 \epsilon l$  ('FISCI' für  $m = 1$  und  $n = 8$  in Gl. (5.14)) durchgeführt. Hierbei ergab sich, daß die Korrelation in den Endzuständen so gering ist, daß das 6eV-Maximum damit nicht erklärt werden kann. Eine andere Möglichkeit liegt mit der Korrelation in den Anfangszuständen ('ISCI') vor. Für die in Gl. (5.11) betrachteten, atomaren Ausgangszustände  $Ni 3d^9 4s \ ^3D_3$  tritt dieser Korrelationseffekt auf Grund der Auswahlregeln der zugehörigen Operatoren zwar nicht auf, kann aber für die übrigen Zustände der Konfiguration  $Ni 3d^9 4s$  nicht ausgeschlossen werden. Eine offene Frage ist dabei, welche atomaren Ausgangszustände (oder welche Linearkombinationen von solchen Zuständen) dem metallischen Nickel zuzuordnen sind, - soweit es überhaupt eine Entsprechung zwischen Atom und Metall gibt. Wir erinnern daran, daß nach Mott (Mot 66, Mot 64) Beiträge der Konfiguration  $Ni 3d^8 4s^2$  zum Grundzustand des Metalls nicht ganz ausgeschlossen werden können. In dem Maße, wie diese Konfiguration beim Metall vorliegt, ist dann natürlich auch die Konfiguration  $Ni 3d^7 4s^2 \ \epsilon l$  optisch direkt erreichbar und würde im Bindungsenergiebereich bei 6eV zur Photoemission beitragen. In dem gleichen Bild, - über Beiträge

von  $Ni\ 3d^8 4s^2$  im Grundzustand des Metalls -, sind dann genauso auch die Satellitenlinien erklärbar, welche von Hüfner und Wertheim (HWe 75) in den XPS-Spektren der inneren Schalen von metallischem Nickel jeweils etwa 6eV unterhalb der Hauptlinien gefunden werden. Wir müssen hierbei allerdings hinzufügen, daß auf Grund von atomaren CI-Rechnungen zumindest ein Teil dieser Satelliten auch ohne Grundzustandskorrelation erklärt werden kann, wie die gute Übereinstimmung zwischen experimentellen Daten und theoretischen Ergebnissen für einige dieser Spektren unmittelbar zeigt (Wol 79).

Zusammenfassend können wir daher feststellen, daß die vorher von Tibbets und Egelhoff (TEG 78) vorgeschlagene Erklärung des 6eV-Maximums in der Photoemission des Nickels von sehr unwahrscheinlichen physikalischen Prozessen ausgeht. Mit Bezug auf das quasiautomare Verhalten dieser Photoemission in den Experimenten der oben genannten Autoren sowie auch in den Messungen von Kemeny und Shevchik (KSh 75) haben wir für die Ni-3d-Photoemission ab initio atomare Rechnungen durchgeführt und dabei festgestellt, daß tatsächlich 6eV unterhalb der Hauptlinien ein Maximum erscheint, dessen relative Lage mit der Multipliettaufspaltung des  $3d^8$ -Rumpfes zu begründen ist. Die Multipliettaufspaltung erinnert unmittelbar an die atomare Aufspaltung in den Rumpfständen der seltenen Erdmetalle, welche in Kapitel 5.2.2 am Beispiel der Cer erläutert wurde. Bei den ionischen Endzuständen des Nickels, welche dem 6eV-Maximum zuzuordnen sind, handelt es sich um die Zustände  $Ni^+ 3d^9 ({}^1S) 4s$ , die in früheren Analysen der Ni-Funkenspektren nicht gefunden werden konnten (She 77) und deren Lage auf Grund unserer Rechnungen erstmalig angegeben werden kann. Zusätzliche Beiträge zum 6eV-Maximum durch die Anregung von  $Ni\ 3d^7 4s^2$  etc auf Grund von Konfigurationswechselwirkung können nicht ganz ausgeschlossen werden, scheinen aber eine nachgeordnete Rolle zu spielen. Der absolute Beitrag ist dabei schwer

abzuschätzen, weil die genaue Zusammensetzung des Grundzustandes im metallischen Nickel unbekannt ist. Dieser Korrelationseffekt sowie auch die  $3d^8$ -Multipliettaufspaltung sind in den existierenden Bandstrukturrechnungen nicht enthalten; stattdessen scheint für das 6eV-Maximum des Ni-Metalls ein quasiautomares, verallgemeinertes exzitonisches Modell die angemessene Beschreibung zu sein.

### 5.3.2 Resonante Photoemission bei metallischem Nickel

Bei Variation der Photoenergie zeigt das 3d-Photoemissionsspektrum von metallischem Nickel beim Durchgang durch den 3p-Absorptionseinsatz ( $h\nu \approx 66\text{eV}$ ) resonanzähnliches Verhalten, wobei insbesondere bei 6eV Bindungsenergie ein Maximum deutlich hervorkommt (C in Abb. 5.9). Die resonante Photoemission wurde erstmals von Guillot et al. (GBP 77) und unabhängig davon von Kalkoffen (Kal 78) gefunden. Kalkoffen zeigte auch, daß dieser Effekt besonders ausgeprägt für s-Polarisation des einfallenden Lichtes (bei einer Ni (110)-Oberfläche) ist und dagegen für p-Polarisation sehr viel schwächer erscheint. Die Erklärung dieser Resonanz (GBP 77, Kal 78) lehnt sich sehr eng an die Theorie von Fano (Fan 61) an, welche die Wechselwirkung eines diskreten Zustandes mit einem Kontinuum von Zuständen beschreibt. Typisch für diese Wechselwirkung ist, daß es beim Photoabsorptionsprozeß zu Interferenzeffekten in den Matrixelementen der elektrischen Dipol-Übergänge kommt, wodurch die bekannten asymmetrischen und verbreiterten Linien entstehen, die gelegentlich Fano-Profile genannt werden. Im vorliegenden Falle des Nickelmetalls wurde von Guillot et al. (GBP 77) eine entsprechende Interpretation vorgeschlagen, welche sich sehr eng an einem atomaren Bild orientiert, wobei allerdings der metallische Charakter des festen Nickels nicht ganz vergessen werden darf.

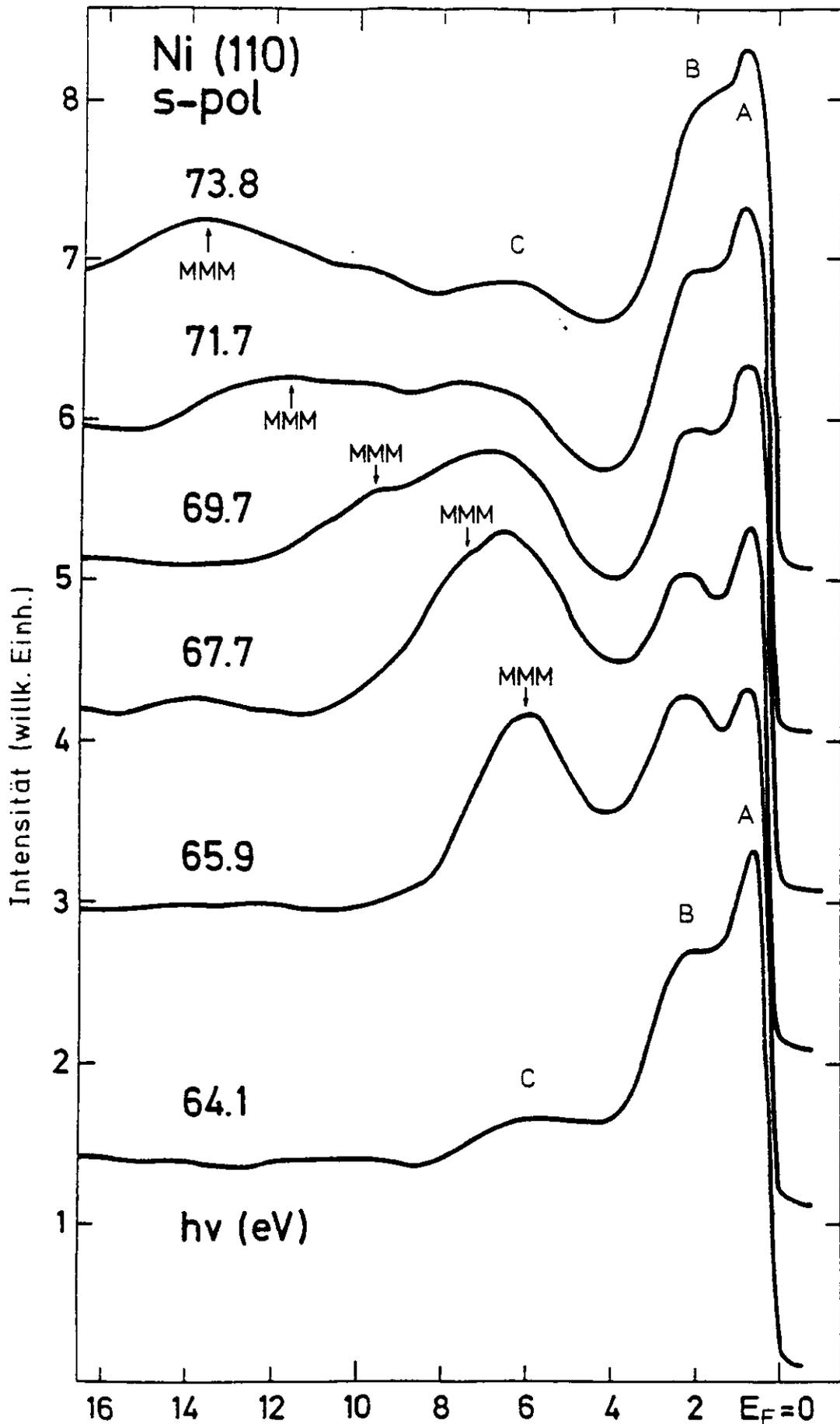


Abb. 5.9: Bindungsenergie (eV)  
Photoemission aus dem Valenzbandbereich einer Ni (110)-Oberfläche für verschiedene Photonenenergien im Bereich der 3p-Anregung und s-Polarisation des einfallenden Lichtes (Kurven auf gleiche Intensität bei A normiert; MMM deutet das M<sub>2,3</sub> M<sub>4,5</sub> M<sub>4,5</sub>-Auger-Maximum an) (Kal 78).

Danach sind als Kanal der diskreten Anregung die optischen Übergänge



und im Kontinuumskanal die Anregungen



zu betrachten. Durch Wechselwirkung zwischen den Endzuständen kommt es dabei zu dem Super-Coster-Kronig-Übergang



Dieser Zufallsprozeß hat besondere Bedeutung auch für die 3p-Photoabsorptionsspektren von metallischem und von atomarem Nickel, wie theoretische Untersuchungen von Davis und Feldkamp (DFe 76, DFe 78) sowie experimentelle Ergebnisse von Bruhn (Bru 79, BSW 78, BSW 79) zeigen.

Um den Zugang zum Verständnis des Resonanzverhaltens zu erleichtern, wollen wir jetzt nicht die Theorie von Fano oder von Davis und Feldkamp wiederholen; das Wesentliche läßt sich bereits qualitativ in der zeitunabhängigen Störungstheorie von Rayleigh und Schrödinger verstehen. Danach gilt in der ersten Ordnung für eine gestörte Wellenfunktion  $\tilde{\psi}$  unter Vernachlässigung der Orthonormalisierung

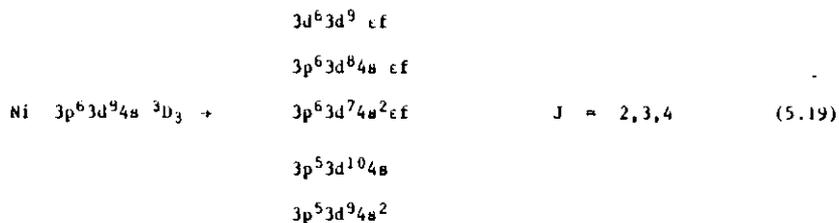
$$\tilde{\psi} = \psi_E + \frac{(\psi_D | H | \psi_E)}{E - E_D} \times \psi_D + \dots \quad (5.18) +$$

+) Eigentlich hätte ähnlich wie bei Fano (Fan 61) mit Hilfe der entsprechenden Integralbeziehung über sämtliche Beiträge  $dE$  des gesamten Kontinuums summiert und dabei der Hauptwert des Integrals berechnet werden müssen. Wir wollen hier aber nur qualitativ zeigen, welchen Einfluß die "Störung" auf einen einzelnen 'Probestreifen' des Kontinuums mit der Gesamtenergie  $E \neq E_D$  und der Breite  $\Delta E$  hat.

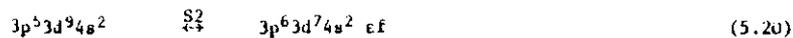
Zur Basisfunktion  $\psi_E$  des Kontinuums mit der Gesamtenergie  $E$  wird über das Matrixelement  $(\psi_D | H | \psi_E)$  ein Beitrag der diskreten Basisfunktion  $\psi_D$  der Energie  $E_D$  hinzugemischt. Als Folge davon kommt es bei den optischen Übergängen Gl. (5.15, 5.16) zu einer Übertragung von Oszillatorstärke aus dem Kanal der diskreten Anregung (Anregung von  $\psi_D$ ) Gl. (5.15) in den kontinuierlichen Anregungskanal (Anregung von  $\psi_E$ ) Gl. (5.16). Der umgekehrte Prozeß findet natürlich auch statt. Der Nennener in Gl. (5.18) deutet an, daß beim Durchstimmen der kontinuierlichen Energie  $E$  in der Nähe der diskreten Energie  $E_D$  resonanzartiges Verhalten zu erwarten ist. Eine derartige Resonanz zeigt sich in der 3d-Photoemission von metallischem Nickel in Abb. 5.9 beim Durchfahren der 3p-Absorptionsschwelle für Photonenenergien von etwa 66eV.

Unabhängig von den qualitativen Erklärungen konnte bisher nicht angegeben werden, warum in Abb. 5.9 gerade das Maximum bei 6eV Bindungsenergie den Resonanzeffekt besonders deutlich zeigt, während sich die Hauptmaxima in der Nähe der Fermi-Energie nicht so auffallend verändern. Auch die oft gestellte Frage, ob 6eV-Maximum (siehe Kapitel 5.3.1) und Resonanzmaximum auf die gleichen elektronischen Zustände zurückzuführen sind, konnte bisher nicht beantwortet werden. Einigkeit herrscht bisher nur darüber, daß es sich bei der Resonanz um einen quasiatomaren Effekt handeln muß (G&P 77, Kal 78). Die starke Lokalisierung der 3p-Funktion im Atomrumpf liefert in der Tat einen deutlichen Hinweis dafür. Eine weitere Bestätigung ist auch in den jüngsten Photoemissionsmessungen an Nickel-Phthalocyanin zu sehen, bei welchem ebenfalls ein Resonanzeffekt für Photonenenergien im Bereich der Ni-3p-Absorptionsschwelle gefunden wird (IKo 79).

Um nun jene Fragen zu untersuchen, wurden von uns umfangreiche, atomare CI-Rechnungen in gemischter Kopplung durchgeführt. Wir können hier nur die wichtigsten Details dieser Untersuchungen erläutern; weitere Einzelheiten müssen an anderer Stelle beschrieben werden (Wol 79). Die optischen Übergänge zwischen den folgenden Gesamtzuständen eines freien Atoms wurden in die Untersuchungen gleichzeitig mit einbezogen:



Es wurden hierbei wiederum die gleichen Ausgangszustände angenommen, die auch im vorangehenden Kapitel beim 6eV-Maximum des Ni-Metalls zugrunde gelegt wurden. Die Durchführung der Rechnungen erfolgte sehr ähnlich wie in den Untersuchungen der Xe-5s-Photoemission (Kap. 3.1.4) und des 6eV-Maximums (Kap. 5.3.1) unter Berücksichtigung des vollen Hamiltonoperators  $H$  (Gl.(3.45)). Die Übergangsmatrixelemente wurden für elektrische Dipolstrahlung berechnet. Bei der Konfigurationswechselwirkung zwischen den Endzuständen wurden unter den verallgemeinerten Slater-Integralen, welche Kontinuumsorbitale enthalten, nur solche berücksichtigt, welche in Super-Coster-Kronig-Übergängen auftreten. Neben dem Übergang Gl. (5.17) gibt es für unsere Basis von Endzuständen Gl. (5.19) eine weitere Möglichkeit für einen Super-Coster-Kronig-Übergang, nämlich



der ebenfalls berücksichtigt wurde. Die zugehörigen, verallgemeinerten

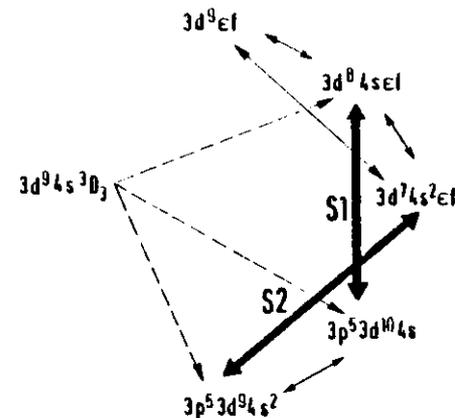


Abb.5.10: Untersuchte optische Übergänge und Wechselwirkungen. Gestrichelte Linien geben optische Übergänge an. Durchgezogene Linien deuten Konfigurationswechselwirkung an; S1 und S2 sind Super-Coster-Kronig-Übergänge.

Slater-Integrale brauchten wir nicht extra zu ermitteln, weil sie bereits von Mc Guire (McG 72) angegeben sind. Die Gesamtheit aller Wechselwirkungen, die von uns mit einbezogen wurde, ist in Abb.5.10 dargestellt. Zu bedenken ist, daß die einzelnen Teilprozesse nicht getrennt betrachtet werden dürfen, sondern auf Grund ihrer Phasen zu einem kohärenten Gesamtprozeß (Einstufenprozeß) gehören.

Für alle die vielen Kontinua in Gl. (5.19) wurde nun jeweils bei der kinetischen Energie  $\epsilon$  der freien Elektronen ein diskreter Probestreifen der Breite  $\Delta\epsilon$  (typisch 1eV) ausgewählt und das Eigenwertproblem des Hamiltonoperators für die Endzustände von Gl. (5.19) gelöst.

Anschließend erfolgte die Berechnung der Oszillatorstärke, wobei durch Projektion nur jener Beitrag betrachtet wurde, der auch tatsächlich im Photoelektronenspektrum erscheint.<sup>†)</sup> Dieses Verfahren wurde unter Veränderung der kinetischen Energie  $\epsilon$  mehrfach wiederholt, wobei mit der Gesamtenergie  $E$  der Kontinuumszustände

$$E = \epsilon + E_i \quad (E_i \text{ Energie des zurückbleibenden Ions}) \quad (5.21)$$

die Einsatzenergie  $E_D$  (siehe auch Gl. (5.18)) der diskreten  $3p$ -angeregten Gesamtzustände überfahren wurde. Es ergab sich dabei, daß der Kontinuumskanal mit den Endzuständen  $3d^8 ({}^1S) 4s {}^2S \epsilon f$ , welcher für das  $6eV$ -Maximum der nichtresonanten Photoemission in Kapitel 5.3.1 von Bedeutung ist, bei Überschreiten der  $3p$ -Absorptionsschwelle völlig unbeeinflusst bleibt. Dieses ist auch in Übereinstimmung mit den Ergebnissen einer Analyse, welche wir anschließend für sämtliche Matrixelemente des Hamiltonoperators  $H$  (Gl.(3.45)) bezüglich der Basiszustände Gl. (5.19) durchgeführt haben.

Bei dem obigen Verfahren zeigten mehrere Kontinuumskanäle beim Überschreiten der  $3p$ -Absorptionsschwelle ein deutliches Resonanzverhalten. Dieses entspricht qualitativ auch dem experimentellen Befund, nach dem im Falle der Resonanz nicht nur im Bereich des  $6eV$ -Maximums, sondern auch bei anderen Bindungsenergien Veränderungen im Spektrum festzustellen sind (Kal 78). Um zu ermitteln, warum nun gerade bei der Struktur mit  $6eV$  Bindungsenergie der Resonanzeffekt besonders ausgeprägt ist, hielten wir bei unseren folgenden Rechnungen im Unterschied zu vorher die kinetische Energie  $\epsilon$  der freien Elektronen konstant und vergrößerten die Super-Coster-Kronig-Matrixelemente über die zugehörigen Slater-Parameter  $R^1(3d,3d; 3p,\epsilon f)$  und  $R^3(3d,3d; 3p,\epsilon f)$ . Diese Vergrößerung entspricht auf Grund der Störungs-

<sup>†)</sup> Ein anderer Teil von Oszillatorstärke trägt zu den diskreten Übergängen bei und wird daher im Photoelektronenspektrum nicht gesehen

theorie Gl. (5.18) qualitativ einer Verminderung des Energieabstandes ( $E - E_D$ ) und damit einer Annäherung an die Resonanzstelle. Dieses Verfahren bietet gegenüber dem vorher benutzten den Vorteil, daß der Einfluß von Störungen, die durch Vernachlässigung von Kontinuumszuständen anderer kinetischer Energie  $\epsilon'$  (mit  $\epsilon' \neq \epsilon$ ) entstehen, recht gering ist. Die Vergrößerung der Super-Coster-Kronig-Matrixelemente erfolgte in einzelnen Schritten jeweils mit erneuter Diagonalisierung der Matrix des Hamiltonoperators bis die ersten kleinen Veränderungen im theoretischen Spektrum sichtbar wurden. Wir hatten vorher ausgeführt, daß die resonante Photoemission dadurch auftritt, daß Oszillatorstärke von den diskreten Übergängen in die Kontinuumsübergänge (und umgekehrt) übertragen wird. Wir erhöhten daher anschließend die Oszillatorstärke aller Übergänge zwischen diskreten Basiszuständen, um festzustellen, an welcher Stelle diese "diskrete" Oszillatorstärke im Photoelektronenspektrum wieder zum Vorschein kommt. Das Ergebnis dieser Rechnungen ist in Abb.5.11 dargestellt. Abb.5.11a zeigt zunächst das nahezu unveränderte  $3d$ -Photoemissionsspektrum mit dem bekannten  $6eV$ -Maximum ( $3d^8 ({}^1S) 4s$ ) aus Kapitel 5.3.1; Abb.5.11b und 5.11 c stellen das gleiche Spektrum dar, bei dem aber die ab initio berechneten radialen Dipolmatrixelemente ( $3d \mid r \mid 3p$ ) und ( $4s \mid r \mid 3p$ ) mit einem Faktor 2 bzw. 4 multipliziert wurden. Es ist leicht erkennbar, daß in Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis in Abb. 5.9 im Bereich von  $6eV$  und in der Umgebung zusätzliche Strukturen hervorkommen. Das in Kapitel 5.3.1 untersuchte  $6eV$ -Maximum ( $3d^8 ({}^1S) 4s$ ) bleibt dabei unverändert. Eine Analyse der Eigenvektoren zeigt, daß es sich bei den resonanten Maxima im Unterschied zu der von Guillot et al. (GBP 77) vorgeschlagenen Interpretation nicht um Endzustände der Art  $Ni \quad 3p^6 3d^8 4s \epsilon f$  sondern um  $3p^6 3d^7 4s^2 \epsilon f$  handelt. Entscheidend für die Resonanz ist dabei auch nicht der Super-Coster-Kronig-Übergang S1 in Gl. (5.17) sondern der Übergang S2 in Gl. (5.20). Besonders bemerkenswert ist, daß die Endzustände

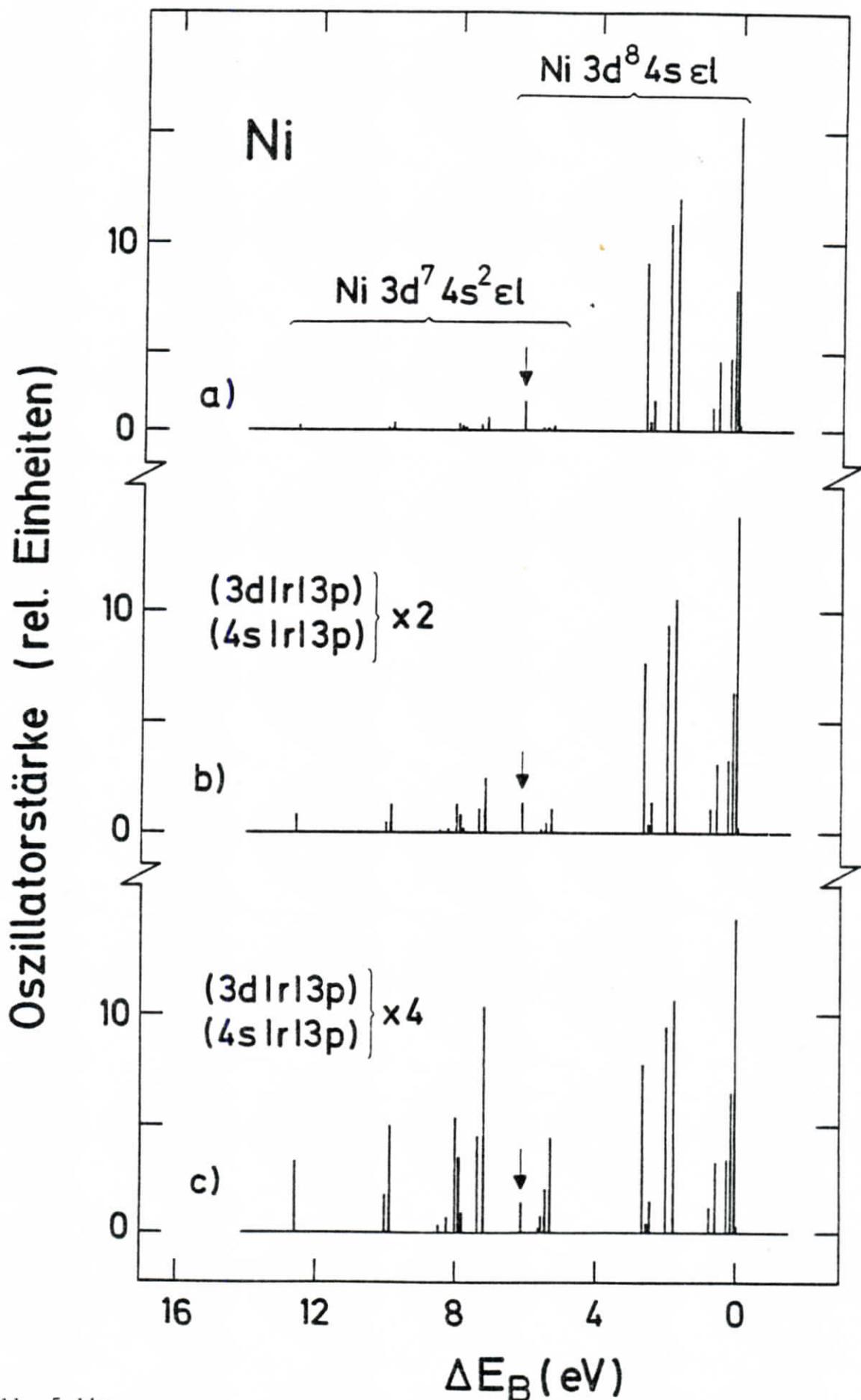


Abb. 5.11:

Berechnete resonante Photoemission eines Nickelatoms für optische Übergänge Gl.(5.19). a) Spektrum nach Erhöhung der Super-Coster-Kronig-Matrixelemente. b) und c) wie a), aber Multiplikation der Übergangsmatrixelemente der diskreten 3p-Anregung mit einem Faktor 2 bzw.4. (Der Pfeil markiert die Übergänge nach Ni  $3d^8(^1S)4s(^2S) \epsilon f$ ).

Ni  $3p^6 3d^7 4s^2 \epsilon f$  des resonanten Maximums von den Ausgangszuständen optisch nicht direkt erreichbar sind (siehe auch Abb. 5.10), weil es sich um einen Zweielektronenübergang handelt. Diese Anregung ist von Ni  $3d^9 4s^2 3d_3$  aus nur indirekt über die diskreten Zustände  $3p^5 3d^9 4s^2$  möglich und erfolgt dann resonanzartig für Photonenenergien im Bereich der 3p-Absorptionsschwelle.

Neben dem Resonanzverhalten des Maximums C in Abb. 5.9 ist deutlich zu sehen, wie mit Erhöhung der Photonenenergie die Struktur MMM zu höheren Bindungsenergien wandert. Dieses Maximum MMM entsteht über den

$M_{2,3} M_{4,5} M_{4,5}$  - Auger-Prozeß



Dabei füllt ein 3d-Elektron die 3p-Schale auf, und ein weiteres 3p-Elektron geht in das Orbital  $\epsilon f$ ; das Orbital  $n'k'$  auf beiden Seiten ist beim Auger-Prozeß ein Kontinuumsorbital. Bemerkenswert in Abb. 5.9 ist dabei insbesondere, wie die Struktur MMM aus dem Maximum C kontinuierlich hervorzugehen scheint. Bei genauerer Untersuchung ist das auch verständlich; der Super-Coster-Kronig-Übergang S2 in Gl. (5.20), der für die Übertragung von Oszillatorstärke bei der resonanten Photoemission verantwortlich ist, kann leicht als Sonderfall des MMM-Auger-Prozesses in Gl. (5.22) gedeutet werden, wenn hier auf beiden Seiten das Orbital  $n'k'$  durch 4s ersetzt wird. Das kontinuierliche Heranwachsen der MMM-Struktur aus dem Resonanzmaximum C erfolgt dabei unter Veränderung jenes äußeren Orbitals  $n'k'$  von 4s über 5s, 6s, ... bis zu den Kontinuumsorbitalen  $\epsilon' l'$  ( $\epsilon' = 0 \dots \infty$  (a.u.)). Interessant ist dabei, daß sowohl beim MMM-Auger-Prozeß als auch beim Super-Coster-Kronig-Übergang S2 in Gl. (5.20) die gleichen verallgemeinerten Slater-Integrale  $R^1(3d, 3d; 3p, \epsilon f)$  und  $R^3(3d, 3d; 3p, \epsilon f)$  die entscheidende Rolle für den jeweiligen Prozeß spielen. Der eigentliche MMM-Auger-Übergang kann dabei genauso wie das Verhalten des

Maximums C als resonante Photoemission interpretiert werden. Umgekehrt gibt die Intensität der MMM-Auger-Struktur in Abb. 5.9 einen deutlichen Hinweis darauf, daß der Super-Coster-Kronig-Übergang S2 in Gl. (5.20) tatsächlich eine wichtige Rolle beim Resonanzverhalten des Maximums C spielt. Dabei ist anzunehmen, daß der Resonanzeffekt bei C im Vergleich zur Intensität von MMM deswegen besonders ausgeprägt auftritt, weil im diskreten Einsatz der 3p-Absorption vermutlich mehr Oszillatorstärke übertragen wird als für die sich anschließenden  $3p \cdot \epsilon' l'$ -Kontinuumsübergänge.

Alle unseren bisherigen Untersuchungen haben sich beschränkt auf solche optischen Übergänge, welche von den atomaren Zuständen Ni  $3d^9 4s^2 3d_3$  ausgehen (siehe Gl. (5.19)). Ähnlich wie im vorangehenden Kapitel stellt sich dabei wieder die Frage, welche atomaren Ausgangszustände dem metallischen Nickel zuzuordnen sind. In dem Maße, wie die Zustände Ni  $3d^8 4s^2$  zum Grundzustand des Metalls beitragen, kann die Konfiguration Ni  $3d^7 4s^2 \epsilon f$ , welche für unsere bisherige Erklärung der Resonanz wesentlich ist, sogar direkt angeregt werden und ist dann, wie in Kapitel 5.3.1 erläutert, zusätzlich auch für das Auftreten des 6eV-Maximums außerhalb der Resonanz von Bedeutung. Bemerkenswert ist dabei, daß unabhängig von der Wahl der Ausgangszustände, - ob es sich nun um Ni  $3d^9 4s^2$  oder um Ni  $3d^8 4s^2$  handelt -, in jedem Falle der Super-Coster-Kronig-Übergang S2 in Gl. (5.20) für die Resonanz die entscheidende Rolle spielt.

In unseren Untersuchungen haben wir uns bisher nur mit der Photoemission der Kontinua  $\epsilon f$  (siehe Gl. (5.19)) beschäftigt. Ebenso sind aber auch 3d- $\epsilon p$ -Übergänge optisch erlaubt und sollten in die Betrachtungen mit einbezogen werden. Nach Guillot et al. (GBP 77) ist der Einfluß dieser  $\epsilon p$ -Kontinua auf die resonante Photoemission zu vernachlässigen, weil die gehörigen radialen

Matrixelemente des entsprechenden Super-Coster-Kronig-Übergangs

$$3p^5 3d^1 4s \quad \overset{S3}{\leftrightarrow} \quad 3p^6 3d^0 4s \quad \epsilon p \quad (5.23)$$

im Vergleich zu jenen des Übergangs S1 der  $\epsilon f$ -Kontinua (Gl. (5.17)) kleiner sind. Wir müssen hier aber anmerken, daß es in diesem Falle nicht ausreichend ist, allein nur die radialen Matrixelemente zu betrachten; auch die zugehörigen winkelabhängigen Anteile müssen berücksichtigt werden. So konnte von uns für die Endzustände  $Ni \ 3d^0 \ (1S) \ 4s \ \epsilon f$ , welche in Kapitel 5.3.1 für das 6eV-Maximum von Bedeutung sind, kein Resonanzeffekt festgestellt werden, da die zugehörigen winkelabhängigen Matrixelemente den Wert 0 haben und obwohl die radialen Matrixelemente dabei genauso groß sind, wie in den wichtigen Super-Coster-Kronig-Übergängen S1 und S2 der  $\epsilon f$ -Kontinua (Gl. (5.17, 5.20)). Anders verhält es sich mit den  $\epsilon p$ -Kontinua und den zugehörigen Endzuständen  $Ni \ 3d^0 \ (1S) \ 4s \ \epsilon p$ , welche ebenfalls bei einer Bindungsenergie von 6eV im Photoemissionsspektrum liegen. Die radialen Matrixelemente des Super-Coster-Kronig-Übergangs S3 in Gl. (5.23) sind zwar kleiner als bei dem entsprechenden Übergang der  $\epsilon f$ -Kontinua; im Unterschied zu vorher besitzen hier aber die winkelabhängigen Matrixelemente von Null verschiedene Werte. Innerhalb des Systems der Multipletts von  $Ni \ 3d^0 4s \ \epsilon p$  ergibt sich dabei sogar für die Struktur bei der Bindungsenergie von 6eV ( $Ni \ 3d^0 \ (1S) \ 4s \ \epsilon p$ ) das größte Matrixelement. Ein zusätzlicher Beitrag zur Resonanz des 6eV-Maximums über den Super-Coster-Kronig-Übergang S3 in Gl. (5.23) kann daher nicht ausgeschlossen werden.

Wir wollen nun unsere Ergebnisse zur resonanten Photoemission im Bereich des 6eV-Maximums in metallischem Nickel zusammenfassen. Dabei ist anzumerken, daß sich keine der vorher von anderen Autoren vorgeschlagenen Erklärungen des Resonanzeffektes im Detail als richtig erweist. Für optische Übergänge von

der Ausgangskonfiguration  $Ni \ 3d^9 4s$ , welche für metallisches Nickel überwiegend angenommen wird, ist der Resonanzeffekt in den  $\epsilon f$ -Kontinua für Bindungsenergien von etwa 6eV beim Überschreiten der 3p-Absorptionsschwelle nur möglich über den Super-Coster-Kronig-Übergang S2 in Gl. (5.20). Die Elektronenkonfiguration der zugehörigen Endzustände kann dabei mit  $Ni \ 3d^7 4s^2 \ \epsilon f$  identifiziert werden. Soweit ähnlich wie in Kapitel 5.3.1 beim Metall eine Hinzumischung (Hybridisierung) von  $Ni \ 3d^8 4s^2$  zum Grundzustand nicht ausgeschlossen werden kann, sind jene Endzustände im Unterschied zu vorher optisch direkt erreichbar und erklären ebenfalls über den gleichen Super-Coster-Kronig-Übergang S2 das resonante Verhalten. Die Bedeutung dieses Super-Coster-Kronig-Übergangs für den Resonanzeffekt dokumentiert sich unmittelbar in dem Auftreten des  $M_{2,3} \ M_{4,5} \ M_{4,5}$ -Auger-Prozesses in Abb. 5.9. Die Endzustände  $Ni \ 3d^0 \ (1S) \ 4s \ \epsilon l$ , welche in Kapitel 5.3.1 zur Erklärung des 6eV-Maximums herangezogen wurden, zeigen für f-symmetrische Kontinuumsorbitale kein Resonanzverhalten. Für die  $\epsilon p$ -Kontinua sind hier aber zusätzliche Beiträge zum Resonanzeffekt zu berücksichtigen. Alle diese Ergebnisse folgen entweder aus unseren CI-Rechnungen, - den ersten Rechnungen, welche bisher überhaupt zur resonanten Photoemission durchgeführt wurden -, oder aus Analysen der Matrixelemente der Super-Coster-Kronig-Übergänge, wobei nicht nur die radialen sondern auch die winkelabhängigen Anteile dieser Matrixelemente betrachtet wurden.

Diese Untersuchungen zur Erklärung der 3d-Photoemission des Nickelmetalls wurden für die Zustände von freien Atomen durchgeführt. Ohne Zweifel werden alle diese atomaren, elektronischen Zustände, welche für die Erklärung des 6eV-Maximums (in Kapitel 5.3.1) und des Resonanzeffektes betrachtet wurden, beim Übergang vom Atom zum Festkörper insbesondere im Bereich der äußeren Orbitale stark verändert. Hierbei ist zu bedenken, daß es sich beim festen Nickel um ein Metall handelt. Das quasiautomare Verhalten der Ni-Photoemission,

welches von Tibbets und Egelhoff (TEg 78) experimentell festgestellt wurde, sowie auch der atomare Ursprung des Resonanzeffektes deuten allerdings darauf hin, daß die betrachteten, physikalischen Prozesse im metallischem Nickel sehr ähnlich - nämlich quasiautomar - ablaufen. Gelegentlich wird der Vorschlag geäußert, zur Erklärung des Metallspektrums die Photoemission von freien Nickelatomen experimentell zu untersuchen; diese Daten sind in der Tat von großem Interesse. Wir geben dabei allerdings zu bedenken, daß damit aber nicht unbedingt das Metallspektrum erklärt werden kann, weil das Metall und das entsprechende Atom unterschiedliche Grundzustände besitzen, was ganz erheblichen Einfluß auf das Photoemissionspektrum hat. Soweit atomare Effekte im Festkörper eine Bedeutung haben, ist es vermutlich günstiger, unser Modell der Photoemission anzuwenden; im Unterschied zum atomaren Experiment ergibt sich dabei die Möglichkeit, einen speziellen Ausgangszustand (oder eine Linearkombination von solchen Zuständen) auszuwählen; außerdem können die einzelnen Wechselwirkungen viel gezielter studiert und damit schließlich auch verstanden werden. Die von uns benutzte Methode der Tensor-Operatoren in der Formulierung für alle Teiloperatoren des Hamiltonoperators in Kapitel 3.1 unter Einschluß von Konfigurationswechselwirkung sowie unser konsequenter Einsatz von Elektronenrechnern zur Berechnung der Matrixelemente machen dabei 'ab initio'-Rechnungen von vorher unbekannter Kompliziertheit möglich und können so auf Anhieb bereits viele wesentliche Details eines atomaren Spektrums wiedergeben. Die Qualität solcher Ergebnisse konnten wir in Kapitel 3.1.4 bei der 5s-Photoemission des Xenons im Vergleich zum Experiment demonstrieren. Eine ähnliche Zuverlässigkeit erwarten wir auch für unsere hier gezeigten Ergebnisse der Photoemission von Nickel; die gute Übereinstimmung der Aufspaltung der berechneten Energieniveaus von  $Ni^+ 3d^8 4s$  in Kapitel 5.3.1 mit den experimentellen Daten aus den Tabellen von Moore (Moo 49) möge als zusätzlicher Hinweis gewertet werden.

## 6. Zusammenfassung

Experimentelle und theoretische Methoden wurden behandelt, um atomare Effekte in den Vakuumultraviolettpektren von Festkörpern nachzuweisen und zu verstehen. Die vorliegende Arbeit ist dabei nur ein Teil einer Reihe von sehr viel breiter angelegten Untersuchungen des Verfassers, welche diesen Phänomenen gewidmet sind. Eingegangen wurde hier nur auf die atomaren Eigenschaften von elektronischen Zuständen sowie auch auf ihre Veränderung unter dem Einfluß einer Umgebung; d.h. es wurden nur rein lokale Aspekte behandelt. Weiterführende, auf diesen Ergebnissen aufbauende Untersuchungen, welche insbesondere die Beziehung zwischen lokalen Phänomenen einerseits und Festkörperbandstruktur andererseits zum Gegenstand haben und auf ein verallgemeinertes Exzitonenmodell führen, sprengen den vorgegebenen Rahmen und sind daher der Darstellung an anderer Stelle vorbehalten.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde für vergleichende, experimentelle Untersuchungen eine Hochtemperaturabsorptionszelle entwickelt. Zur Anwendung in der Absorptionsspektroskopie ermöglicht diese Apparatur die Erzeugung von atomaren und molekularen Dämpfen bei Temperaturen von bis zu 2200 °C. Unter Verwendung von hochschmelzenden Metallen (Mo, Ta, W) und einer Widerstandsheizung mit einer Leistung von bis zu 40 kW bei einer Absorptionslänge von etwa 500 nm steht damit eine Absorptionszelle zur Verfügung, welche gestattet, eine Vielzahl von Substanzen zu verdampfen, welche bei tieferen Arbeitstemperaturen wegen unzureichender Dampfdichten nicht untersucht werden können.

Neben dem experimentellen Weg zum Nachweis von atomaren Effekten in den Festkörperspektren durch Vergleich mit den zugehörigen atomaren Spektren wurden theoretische, atomare Methoden behandelt und weiterentwickelt. Diese Verfahren

gestatten unter Anwendung der Methode der Konfigurationswechselwirkung (CI-Methode) in gemischter Kopplung durch Einsatz eines Großrechners, Spektren von Vielelektronenatomen ab initio quantenmechanisch zu berechnen. Rechnungen dieser Art bei einer Basisgröße und Kompliziertheit, wie sie bisher unbekannt sind, - und dabei in gemischter Kopplung unter Einschluß der gesamten Multipllett-Theorie -, ermöglichen uns, bereits auf Anhieb ab initio die wesentlichen Details atomarer Feinstruktur von experimentellen Spektren wiederzugeben. Als Beispiel für die Leistungsfähigkeit unserer CI-Methode, welche bei der Wiedergabe von atomarer Feinstruktur dem konventionellen Hartree-Fock-Verfahren und auch der modernen Vielteilchenstörungsrechnung (MBPT, 'Many Body Perturbation Theory') in ihrer heutigen Form weit überlegen ist, wurde die 5s-Photoemission von atomarem Xenon ab initio berechnet und damit im Unterschied zu den Versuchen anderer Autoren erstmals theoretisch wiedergegeben. Die hervorragende Übereinstimmung zwischen dem Experiment von Gelius (Gel 74) und unserer Rechnung beweist, daß im Unterschied zu früheren Interpretationen die 5s-Satelliten nicht als 'shake up'-Linien sondern als Korrelationsatelliten zu erklären sind. Die grundsätzliche Berechtigung der 'shake'-Theorie von Åberg zur Erklärung von Satelliten in ähnlichen Spektren muß allgemein in Zweifel gezogen werden. Das von uns benutzte Modell der Photoemission unterscheidet sich von dem bekannten Modell von Manne und Åberg (MAb 70) dadurch, daß wir die freien Kontinuumselektronen explizit berücksichtigen; dieses erweist sich an anderer Stelle für die Untersuchung der resonanten Photoemission als unerlässlich.

Der Schlüssel zur effizienten Berechnung der Matrixelemente des Hamiltonoperators für antisymmetrische Vielelektronenzustände liegt in der Tensor-Operator-Methode, welche von Fano (Fan 65) für die Berechnung der Matrixelemente der elektrostatischen Elektron-Elektron-Wechselwirkung vorgeschlagen wurde. Diese Methode wurde von uns zusätzlich auch zur Berechnung der Matrixelemente von kinetischer Energie der Elektronen und elektrostatischer Kern-Elektron-Wechselwirkung angewandt. Bedingt durch relativistische Korrekturen

wurde neben der Spin-Bahn-Wechselwirkung auch die sogenannte "wechselseitige" Spin-Bahn-Wechselwirkung ('mutual spin-orbit interaction') und die "Spin-andere-Bahn"-Wechselwirkung ('spin-other-orbit interaction') berücksichtigt, und zwar insoweit, als sich diese Wechselwirkungen ähnlich wie bei Blume und Watson (BWA 62) durch einen effektiven Operator der Art  $\sum_i \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$  darstellen lassen. Zur Berechnung der winkelabhängigen Matrixelemente dieses Operators wurde wiederum die Tensor-Operator-Methode benutzt. Die zugehörigen Matrixelemente, die von Blume und Watson nur für die Einkonfigurationsnäherung formuliert wurden, mußten dazu in einer für die CI-Methode verallgemeinerten Form berechnet werden.

Weitere Beziehungen wurden abgeleitet, welche die Wechselwirkung eines Vielelektronenatoms mit der Ladungsverteilung eines Nachbaratoms beschreiben. Anschließend wurde erläutert, daß diese Methoden bei Anwendung auf äußere Punktladungen die gesamte Kristallfeld- und Ligandenfeld-Theorie umfassen. Im Unterschied zu der in den konventionellen Verfahren benutzten Determinantenmethode von Slater verwenden wir hier wiederum die Tensor-Operator-Methode, womit im Zusammenhang mit unseren atomaren Methoden Kristallfeld- und Ligandenfeld-Rechnungen (mit einem CI-Ansatz in gemischter Kopplung) von vorher nicht gekannter Kompliziertheit ermöglicht werden.

Die behandelten experimentellen und theoretischen Methoden wurden anschließend benutzt, um zu untersuchen, inwieweit die  $Cs^+4d$ -Spektren der molekularen und auch der festen Cäsiumhalogenide mit lokalen, atomähnlichen Anregungen erklärt werden können. Hierzu wurde zunächst die Feinstruktur am  $Cs^+4d$ -Absorptionseinsatz von CsF und CsBr mit Hilfe der Synchrotronstrahlung des Deutschen Elektronensynchrotrons (DESY) experimentell untersucht. Zur Erzeugung des Moleküldampfes wurde eine Edelstahlabsorptionszelle benutzt; zur spektralen Zerlegung des Lichtes diente ein 2m-Vakuumgitterspektrograph in Rowland-Montierung mit photographischer Registrierung. Bemerkenswertes Ergebnis dieser Messungen war, daß die  $Cs^+4d$ -Spektren der Cäsiumhalogenide einander so sehr ähnlich sind, daß der Einfluß des speziellen Halogenions eine nachgeordnete Rolle spielt.

Naheliegender war es daher, anzunehmen, daß diese Spektren im wesentlichen bereits mit der 4d-Anregung eines  $\text{Cs}^+$ -Ions im Felde einer äußeren, negativen Punktladung erklärt werden können. Zum Nachweis der Richtigkeit dieser Interpretation wurden nachfolgend unter Verwendung der vorher vorgestellten Methoden Kristallfeld-Ligandenfeld-Rechnungen mit einem CI-Ansatz in gemischter Kopplung durchgeführt. Das Ergebnis dieser Rechnungen - den bisher umfangreichsten dieser Art - zeigte gute Übereinstimmung mit den experimentellen Spektren. Bemerkenswert war aber, daß, um optimale Übereinstimmung zwischen 'ab initio'-Rechnung und Experiment herbeizuführen, der Betrag der äußeren Punktladung vermindert werden mußte. Eine sich anschließende CI-Rechnung mit stark erweiterter Basis ergab, daß durch jene Verminderung der äußeren Ladung, und damit der zugehörigen Matrixelemente, ein Teil von Korrelationseffekten pauschal ausgeglichen wird, welcher über den jeweiligen CI-Ansatz hinausgeht; dieser Befund erinnert an das Skalierungsverfahren, welches von uns auch bei rein atomaren Matrixelementen zum Ausgleich von Korrelation angewandt wird, und dessen Berechtigung zuvor von Starace (Sta 74) am Beispiel des Lanthans bewiesen wurde.

Unsere theoretischen Untersuchungen der  $\text{Cs}^+$ -4d-Absorption der molekularen Cäsiumhalogenide wurden für  $\text{CsF}$  fortgesetzt, wobei nun statt der äußeren Punktladung die ausgedehnte Ladungsverteilung des Halogenions explizit berücksichtigt wurde. Ausgegangen wurde dabei von den elektronischen Zuständen der freien  $\text{Cs}^+$ - und  $\text{F}^-$ -Ionen. Das interatomare Orthogonalitätsproblem wurde dabei völlig ignoriert. Für die kinetische Energie der Elektronen im Bereich der Überlappung der beiden ionischen Ladungsverteilungen wurde ein statistischer Ansatz benutzt. Ähnlich wie bei der X $\alpha$ -Methode kam ein lokales Kohn-Sham-Potential für die Austauschwechselwirkung in diesem Bereich zur Anwendung. Die intra- und interatomaren Matrixelemente des gesamten Systems  $\text{Cs}^+ \text{F}^-$  wurden dann im Rahmen eines umfangreichen CI-Ansatzes in gemischter Kopplung mit Hilfe der Tensor-Operator-Methode berechnet. Unser Modell läßt sich als Verallgemeinerung des statistischen Modells von Gordon und Kim

(GKI 72) ansehen, wobei es mit dem CI-Ansatz, der gemischten Kopplung (unter Einschluß der atomaren Multipllett-Theorie) und der Anwendbarkeit auf Systeme mit offenen Schalen über das Modell jener Autoren sehr weit hinausgeht. Ein Vergleich der Matrixelemente mit denen, welche vorher für eine äußere Punktladung berechnet wurden, zeigte große Ähnlichkeit in den einander entsprechenden Elementen. Insgesamt ergab sich daher ein theoretisches  $\text{Cs}^+$ -4d-Spektrum, welches dem des Punktladungsmodells sehr ähnlich war. Es konnte auf diese Weise gezeigt werden, daß die  $\text{Cs}^+$ -4d-Spektren der molekularen Cäsiumhalogenide am Absorptionseinsatz weitgehend erklärt werden durch die 4d-Photoabsorption eines  $\text{Cs}^+$ -Ions im Felde einer negativen Punktladung.

Anschließend wurde die  $\text{Cs}^+$ -4d-Absorption des kristallinen Cäsiumfluorids ebenfalls mit Hilfe des Kristallfeld-Ligandenfeld-Modells im Rahmen eines CI-Ansatzes in gemischter Kopplung untersucht. Hierbei ließ sich zeigen, daß ähnlich wie bei den molekularen Cäsiumhalogeniden, die  $\text{Cs}^+$ -4d-Absorptionsfeinstruktur als symmetrieinduzierte Aufspaltung zu erklären ist. Alle diese Ergebnisse - die experimentellen und die theoretischen - lassen damit keinen Zweifel daran, daß die Spektren der untersuchten Cäsiumhalogenide am  $\text{Cs}^+$ -4d-Absorptionseinsatz atomar zu erklären sind und daß Bandstruktureffekte eine nachgeordnete Rolle spielen.

Ein Nebenergebnis dieser Untersuchungen war außerdem, daß auf Grund von unseren LS-Term abhängigen Hartree-Fock-Rechnungen für die 4d-angeregten Zustände des  $\text{Cs}^+$ -Ions im Unterschied zum entsprechend angeregten Cs-Atom auch lokale 4f-Zustände möglich sind, welche sonst typisch für die seltenen Erden sind. Diese lokalen 4f-Zustände lassen sich auch experimentell mit dem Auftreten einer Struktur im  $\text{Cs}^+$ -4d-Spektrum nachweisen, welche nahezu unabhängig von dem Aggregatzustand der Cäsiumhalogenide erscheint.

Im Rahmen der Kristallfeld- und Ligandenfeld-Theorie wurde nachfolgend auch die  $\text{Na}^+$ -2p-Anregung einer NaCl-(100)-Kristalloberfläche studiert, welche von Rehder (Reh 77) zuvor experimentell untersucht worden war. Hierbei zeigten wir, daß sich die experimentell gefundene Winkelabhängigkeit der Photoabsorption in einem atomaren Bild erklären läßt. An Hand der Gittersumme der elektrostatischen Quadrupolwechselwirkung an der NaCl-Oberfläche wurde erläutert, daß die Energieaufspaltung der Oberflächenzustände nur bei Ionen in den obersten Lagen des Kristalls auftreten kann.

Während die Spektren der vorher untersuchten ionischen Substanzen Aufspaltungen zeigen, welche durch die Symmetrie der lokalen Umgebung zu erklären sind, erläuterten wir anschließend am Beispiel von metallischem und dampfförmigem Barium und Cer, wie hier die 4d+4f-Spektren nahezu unabhängig vom Aggregatzustand sind und damit atomar erklärt werden können. Insbesondere am Cer konnte beispielhaft gezeigt werden, wie Experiment und Theorie einander bei der Untersuchung von atomaren Effekten ergänzen. Die Messungen am Cer-Dampf waren dabei die Bewährungsprobe für die von uns entwickelte Hochtemperaturabsorptionszelle. Atomare Multiplettrechnungen in gemischter Kopplung erklärten den Ursprung der vielen Absorptionslinien. Im Vergleich zu der vorher von Sugar (Sug 72) durchgeführten Multiplettrechnung für  $\text{Ce}^{3+} 4d^9 4f^2$  konnte durch eine ähnliche Rechnung gezeigt werden, welchen Einfluß insbesondere der zusätzliche Einbau eines 5d-Elektrons beim freien Atom auf die Aufspaltung hat.

Während bei den seltenen Erdmetallen die 4f-Zustände atomar erklärt werden können, sind die Verhältnisse bei den 3d-Elektronen der 3d-Übergangsmetalle sehr viel verwickelter und noch nicht voll verstanden. Vor dem Hintergrund der langjährigen Kontroverse beim Nickel über den Ursprung des sogenannten 6eV-Maximums, welches 6eV unterhalb der Fermi-Energie liegt, beschäftigten

wir uns mit der Ni-3d-Photoemission. Dabei analysierten wir die jüngste von Tibbets und Egelhoff (TEg 78) gegebene atomare Interpretation, in welcher die Anregung der Zustände  $\text{Ni}^+ 3d^8 4p$  eine zentrale Rolle spielt. Diese Erklärung mußte von uns nach Betrachtung der zugehörigen Anregungswahrscheinlichkeiten mit Entschiedenheit verworfen werden. Zur weiteren Untersuchung berechneten wir im Rahmen unseres Modells der Photoemission in gemischter Kopplung erstmals die 3d-Photoemission eines Nickelatoms. Wir gingen im Ausgangszustand von der Konfiguration  $\text{Ni} 3d^9 4s$  aus, welche im Metall überwiegend angenommen wird. Dabei zeigte sich tatsächlich 6eV unterhalb des Einsatzes der Photoemission eine Linie, welche dem 6eV-Maximum des Metalls zuzuordnen ist. Die zugehörigen Endzustände sind mit  $\text{Ni} 3d^8 ({}^1S) 4s ({}^2S) \epsilon l$  zu klassifizieren; die entsprechenden Zustände des  $\text{Ni}^+$ -Ions konnten in früheren Analysen der Ni-Funkenspektren nicht gefunden werden und können auf Grund unserer Rechnung erstmals lokalisiert werden. Die exponierte Energielage jenes Maximums ist fast ausschließlich durch die Multiplettaufspaltung der  $3d^8$ -Schale bedingt. Damit konnte erstmalig ein Hinweis für die Multiplettaufspaltung eines 3d-Metalls gefunden werden, während dagegen das Auftreten solcher atomaren Aufspaltungen in den seltenen Erdmetallen schon längere Zeit als gesichert gelten kann.

Ebenso wurde die atomare Interpretation, welche für den Resonanzeffekt in der Nickel-3d-Photoemission von Guillot et al. (GBP 77) vorgeschlagen wurde, einer sorgfältigen Prüfung unterzogen. Dabei ergab sich, daß die Erklärung jener Autoren im Detail nicht haltbar sind. Zur weiteren Untersuchung wurde dabei erstmalig eine Berechnung der resonanten Photoemission durchgeführt; diese Rechnung erfolgte mit einem CI-Ansatz in gemischter Kopplung. Es ergab sich dabei, daß die Resonanz über die Kontinuumskanäle  $\text{Ni} 3d^7 4s^2 \epsilon f$  abläuft. Die Bedeutung dieser Zustände für den Resonanzeffekt konnten wir mit Hilfe des  $M_{2,3} M_{4,5} M_{4,5}$ -Auger-Übergangs, welcher im Experiment gesehen wird, be-

weisen. Die Zustände, mit welchen wir vorher das 6eV-Maximum erklärten, spielen keine Rolle bei der Resonanz in den ef-Kanälen; in den ep-Kanälen allerdings ergibt sich ein zusätzlicher Beitrag zum Resonanzeffekt, wie sich bereits mit Hilfe der Analyse von Matrixelementen ermitteln läßt.

Literaturverzeichnis

- Abe 76 T. Åberg, in Photoionization and other Probes of Many-Electron Interactions, Herausg. F. Wuilleumier, Plenum Press, New York (1976), p. 49
- ACh 75 M.Ya. Amusia und N.A. Cherepkov, Case Studies in Atomic Physics 5, 47 (1975)
- Amu 74 M.Ya. Amusia, in Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Herausg. E.E. Koch, R. Haensel und C. Kunz, Pergamon-Vieweg, Braunschweig (1974), p. 205
- AWS 78 M.Y. Adam, F. Wuilleumier, N. Sandner, V. Schmidt und G. Wendin, J.Physique 39, 129 (1978)
- Bal 62 C.J. Ballhausen, Introduction to Ligand Field Theory, McGraw-Hill Book Company, New York (1962)
- BCh 58 J. Berkowitz und W.A. Chupka, J.Chem.Phys. 29, 653 (1958)
- BGF 70 F.C. Brown, C. Gähwiler, H. Fujita, A.B. Kunz, W. Scheifley und N. Carrera, Phys.Rev. B 2, 2126 (1970)
- BHH 70 Y. Baer, F. Hedén, J. Hedman, M. Klasson, C. Nordling und K. Siegbahn, Physica Scripta 1, 55 (1970)
- BLL 76 F.L. Battye, J. Liesegang, R.C.G. Leckey und J.G. Jenkin, Phys.Rev. B 13, 2646 (1976)
- BMa 32 M. Born und J.E. Mayer, J. Physik 75, 1 (1932)
- Bru 79 R. Bruhn, Dissertation Universität Hamburg (1979)
- BSa 57 H.A. Bethe und E.E. Salpeter, Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms, Springer-Verlag, Berlin (1957)
- BSp 65 A.J. Blodgett, Jr. und W.E. Spicer, Phys.Rev.Lett. 15, 29 (1965)
- BSW 78 R. Bruhn, B. Sonntag und H.W. Wolff, Phys.Lett. 69A, 9 (1978)
- BSW 79 R. Bruhn, B. Sonntag und H.W. Wolff, J.Phys. B 12, 203 (1979)
- BWa 62 M. Blume und R.E. Watson, Proc.Roy.Soc. (London) 270A, 127 (1962)
- CFa 74 F. Combet Farnoux, Physica Fennica Suppl. Si 9, 80 (1974)

- CHL 70 M. Cardona, R. Haensel, D.W. Lynch und B. Sonntag, Phys.Rev. B 2, 1117 (1970)
- CHW 77 K. Codling, J.R. Hamley und J.B. West, J.Phys. B 10, 2797 (1977)
- Cle 65 E. Clementi, IBM Journal 9, 2 (1965), Supplement
- CMa 64 K. Codling und R.P. Madden, Phys.Rev.Lett. 12, 106 (1964)
- CMa 73 J.P. Connerade und M.W.D. Mansfield, Proc.Roy.Soc. (London) A 335, 87 (1973)
- Com 78 F. Combet Farnoux, J. Physique C4, 1 (1978)
- Con 78 J.P. Connerade, Nucl.Instr. 152, 271 (1978)
- CRa 69 T.A. Callcott und A.H. Mac Rae, Phys.Rev. 178, 966 (1969)
- CSh 35 E.U. Condon und G.H. Shortley, The Theory of Atomic Spectra, Cambridge University Press, Cambridge (1935)
- CWo 75 J.W. Cooper und H.W. Wolff, unveröffentlicht (1975)
- DFe 76 L.C. Davis und L.A. Feldkamp, Solid State Commun. 19, 413 (1976)
- DFe 78 L.C. Davis und L.A. Feldkamp, Phys.Rev. A 17, 2012 (1978)
- DSF 71 J.L. Dehmer, A.F. Starace, U. Fano, J. Sugar und J.W. Cooper, Phys.Rev.Lett. 26, 1521 (1971)
- DSt 72 J.L. Dehmer und A.F. Starace, Phys.Rev. B5, 1792 (1972)
- Eas 69 D.E. Eastman, J.Appl.Phys. 40, 1387 (1969)
- Eas 71 D.E. Eastman, Phys.Rev. B 3, 1769 (1971)
- Ebi 64 H. Ebinghaus, Z.Naturforschung 19a, 727 (1964)
- EHK 78 D.E. Eastman, F.J. Hinpsel und J.A. Knapp, Phys.Rev.Lett. 40, 1514 (1978)
- EJo 72 A.M. Ermolaev und M. Jones, J.Phys. B 5, L 225 (1972)
- ELS 75 D.L. Ederer, T.B. Lucatorto, E.B. Saloman, R.P. Madden und J. Sugar, J.Phys. B 8, L 21 (1975)
- EMa 75 D.L. Ederer und M. Manalis, J.Opt.Soc.Am. 65, 634 (1975)
- Evj 32 H.M. Evjen, Phys.Rev. 39, 675 (1932)
- Fau 61 U. Fano, Phys.Rev. 124, 1866 (1961)

- Fau 65 U. Fano, Phys.Rev. 140, A 67 (1965)
- FCK 74 A.W. Fliflet, R.L. Chase und H.P. Kelly, J.Phys. B 7, L 443 (1974)
- FCo 68 U. Fano und J.W. Cooper, Rev.Mod.Phys. 40, 441 (1968)
- FRA 59 U. Fano und G. Racah, Irreducible Tensorial Sets, Academic Press, New York (1959)
- Fro 69 C. Froese Fischer, Computer Phys. Comm. 1, 151 (1969)
- Fro 72 C. Froese Fischer, Computer Phys. Comm. 4, 107 (1972)
- FZG 67 V.A. Fonichev, T.M. Zimkina, S.A. Gribovskii und I.I. Zhlukova, Sov.Phys. - Solid State 9, 1163 (1967)
- Gas 54 R. Gaspar, Acta Phys.Acad.Sci.Hung. 3, 263 (1954)
- GBP 77 C. Guillot, Y. Ballu, J. Paigné, J. Lecante, K.P. Jain, P. Thiry, R. Pinchaux, Y. Petroff und L.M. Falicov, Phys.Rev.Lett. 39, 1632 (1977)
- GCE 64 G.M. Grover, T.P. Cotter und G.F. Erickson, J.Appl.Phys. 35, 1990 (1964)
- Gel 74 U. Gelius, J.Electr.Spectr. 5, 984 (1974)
- GKi 72 R.G. Gordon und Y.S. Kim, J.Chem.Phys. 56, 3122 (1972)
- GKu 72 W. Gudat und C. Kunz, Phys.Rev.Lett. 29, 169 (1972)
- God 69 R.P. Godwin, in Springer Tracts in Modern Physics Vol. 51, Herausg. G. Höhler, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1969) p. 15
- Gom 56 P. Gombas, Statistische Behandlung des Atoms, in S. Flüge (Herausgeber), Handbuch der Physik, Band 36, Springer-Verlag, Berlin (1956)
- HCP 70 Handbook of Chemistry and Physics, 51<sup>th</sup> edition, 1970-1971, The Chemical Rubber Co., 18901 Granwood Parkway, Cleveland, Ohio
- HPK 75 J.E. Hansen, A.W. Fliflet und H.P. Kelly, J.Phys. B 8, L 127 (1975)
- HKS 68 R. Haensel, C. Kunz, T. Sasaki und B. Sonntag, Phys.Rev.Lett. 20, 1436 (1968)
- HLu 73 M.M. Hessel und T.B. Lucatorto, Rev.Sci.Instr. 44, 561 (1973)
- HRS 70 R. Haensel, P. Rabe und B. Sonntag, Solid State Commun 8, 1845 (1970)

- HSk 63 F. Herman und S. Skillman, Atomic Structure Calculations, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1963)
- HWe 74 S. Hufner und G.K. Wertheim, Phys.Lett. 47A, 349 (1974)
- HWe 75 S. Hufner und G.K. Wertheim, Phys.Lett. 51A, 299 (1975)
- HW 73 S. Hufner, G.K. Wertheim und J.H. Wernick, Phys.Rev. B 8, 4511 (1973)
- Iko 79 M. Iwan und E.E. Koch, wird veröffentlicht
- Kal 78 G. Kalkoffen, Dissertation Universität Hamburg (1978)
- Kel 76 H.P. Kelly, in Photoionization and other Probes of Many-Electron Interactions, Herausg. F. Willeumier, Plenum Press, New York (1976), p. 83
- KGo 74a Y.S. Kim und R.G. Gordon, Phys.Rev. B 9, 3548 (1974)
- KGo 74b Y.S. Kim und R.G. Gordon, J.Chem.Phys. 60, 1842 (1974)
- KGo 74c Y.S. Kim und R.G. Gordon, J.Chem.Phys. 60, 4332 (1974)
- KKS 77 E.E. Koch, C. Kunz und B. Sonntag, Physics Reports 29C, 153 (1977)
- KSh 65 W. Kohn und L.J. Sham, Phys.Rev. 140, A 1133 (1965)
- KSh 75 P.C. Kemeny und N.J. Shevchik, Solid State Commun. 17, 255 (1975)
- Kun 73 C. Kunz, Comm. on Solid State Phys. 5, 31 (1973)
- Kun 76 C. Kunz, in Optical Properties of Solids - New Developments, Herausg. B.O. Seraphin, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1976), p. 473
- Kun 78 C. Kunz, J. Physique C4, 112 (1978)
- LBr 64 A.P. Lukirskii und I.A. Brytov, Fiz.Tverd. Tela 6, 43 (1964); Sov. Phys.-Solid State 6, 32 (1964)
- IEZ 66 A.P. Lukirskii, O.A. Ershov, T.M. Zinkina und E.P. Savinov, Fiz. Tverd. Tela 8, 1787 (1966); Sov. Phys.-Solid State 8, 1422 (1966)
- Löw 55a P.-O. Löwdin, Phys.Rev. 97, 1474 (1955)
- Löw 55b P.-O. Löwdin, Phys.Rev. 97, 1490 (1955)
- Löw 55c P.-O. Löwdin, Phys.Rev. 97, 1509 (1955)
- Löw 56 P.-O. Löwdin, Adv. Phys. 5, 1 (1956)
- Lzi 64 A.P. Lukirskii und T.M. Zinkina, Izv. AN SSSR, ser.fiz. 28, 765 (1964)

- MAB 70 R. Manne und T. Åberg, Chem.Phys.Lett. 7, 282 (1970)
- Mar 71 W.C. Martin, Phys.Rev. A 3, 1810 (1971)
- McG 72 E.J. McGuire, Sandia Laboratories Research Report SC-RR-71 0835 (1972)
- MKu 56 R.C. Miller und P. Kusch, J.Chem.Phys. 25, 860 (1956)
- Moo 49 C. Moore, Atomic Energy Levels, National Bureau of Standards, Circular No. 467, Washington, Vol. I (1948), Vol. II (1952), Vol. III (1958)
- Mot 64 N.F. Mott, Advan.Phys. 13, 325 (1964)
- Mot 66 N.F. Mott, in Optical Properties and Electronic Structure of Metals and Alloys, Herausg. F. Abelès, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1966), p. 314
- NGr 67 R.K. Nesbet und P.M. Grant, Phys.Rev.Lett. 19, 222 (1967)
- NIS 71 S. Nakai, T. Ishii und T. Sagawa, J.Phys.Soc. Japan 30, 428 (1971)
- NKo 64 C.W. Nielson und G.F. Koster, Spectroscopic Coefficients for p<sup>n</sup>, d<sup>n</sup> and f<sup>n</sup> Configurations, Technology Press MIT, Cambridge, Mass. (1964)
- OTo 67 Y. Onodera und Y. Toyozawa, J.Phys.Soc. Japan 22, 833 (1967)
- Pan 75 S.T. Pantelides, Phys.Rev. B 11, 2391 (1975)
- Pau 60 L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, Ithaca, New York (1960)
- PBr 74 S.T. Pantelides und F.C. Brown, Phys.Rev.Lett. 33, 298 (1974)
- Pet 75 H. Petersen, phys.stat.sol. (b) 72, 591 (1975)
- Phi 65 J.C. Phillips, Phys.Rev. 140, A 1254 (1965)
- PPC 71 Y. Petroff, R. Pinchaux, C. Chekroun, M. Balkanski und H. Kawamura, Phys.Rev.Lett. 27, 1377 (1971)
- PRS 75 H. Petersen, K. Radler, B. Sonntag und R. Haensel, J.Phys. B 8, 31 (1975)
- Rab 74 P. Rabe, Dissertation Universität Hamburg (1974)
- Rac 42a G. Racah, Phys.Rev. 61, 186 (1942)
- Rac 42b G. Racah, Phys.Rev. 62, 438 (1942)

- Rac 43 G. Racah, *Phys.Rev.* 63, 367 (1943)
- Rac 49 G. Racah, *Phys.Rev.* 76, 1352 (1949)
- Rad 74 K. Radler, Dissertation Universität Hamburg (1974)
- Reh 77 U. Rehder, Diplomarbeit Universität Hamburg (1977)
- RCH 77 U. Rehder, W. Gudat, R.G. Hayes und C. Kunz, Proc 7th Intern. Vacuum Congress and 3rd Conf. on Solid Surfaces, Herausg. R. Dobrozemsky, F. Rüdener, F.P. Viehböck und A. Breth, Wien (1977), p. 453
- Ros 70 B. Rosen, Tables Internationales de Constants Sélectionées, 17: Données Spectroscopiques relatives aux Molécules Diatomiques, Pergamon Press (1970)
- RRW 74 P. Rabe, K. Radler und H.W. Wolff, in Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Herausg. E.E. Koch, R. Haensel und C. Kunz, Pergamon-Vieweg, Braunschweig (1974), p. 247
- RSo 76 K. Radler und B. Sonntag, *Chem.Phys.Lett.* 39, 371 (1976)
- SAH 77 R.J. Smith, J. Anderson, J. Hermanson und G.J. Lapeyre, *Solid State Commun.* 21, 459 (1977)
- Sai 76 V. Saile, Dissertation Universität München (1976)
- Sai 77 V. Saile, unveröffentlicht (1977)
- Sat 73 C. Satoko, *Solid State Commun.* 13, 1851 (1973)
- SFC 74 D. Spears, E.J. Fishbeck und T.A. Carlson, *Phys.Rev.* A 9, 1603 (1974)
- SGL 67 H.L. Schläfer und G. Gliemann, Einführung in die Ligandenfeldtheorie, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main (1967)
- She 27 A.G. Shenstone, *Phys.Rev.* 30, 255 (1927)
- SIS 75 S. Suzuki, T. Ishii und T. Sagawa, *J.Phys.Soc. Japan* 38, 156 (1975)
- Sla 60 J.C. Slater, The Quantumtheory of Atomic Structure, Vol. I, Vol. II, McGraw-Hill Book Company, New York (1960)
- Sla 74 J.C. Slater, The Self-consistent Field for Molecules and Solids, Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. 4, McGraw-Hill Book Company, New York (1974)

- SNI 72 S. Suzuki, I. Nagakura, T. Ishii, T. Satoh und T. Sagawa, *Phys.Lett.* 41A, 95 (1972)
- Son 78 B. Sonntag, *J. Physique C4*, 9 (1978)
- Spi 66 W.E. Spicer, in Optical Properties and Electronic Structure of Metals and Alloys, Herausg. F. Abelès, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1966), p. 296
- Spr 75 G. Sprüssel, Diplomarbeit Hamburg (1975)
- SSK 77 V. Saile, W. Steinmann und E.E. Koch, Extended Abstracts, 5th Intern. Conf. on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Montpellier, Sept. 5.-9., 1977, Vol. 1, p. 199
- SSM 77 V. Schmidt, N. Sandner, W. Mehlhorn, M.Y. Adam und F. Willeminier, *Phys.Rev.Lett.* 38, 63 (1977)
- SSu 73 C. Satoko und S. Sugano, *J.Phys.Soc. Japan* 34, 701 (1973)
- Sta 72 A.F. Starace, *Phys.Rev.* B5, 1773 (1972)
- Sta 74 A.F. Starace, *J.Phys. B* 7, 14 (1974)
- Sug 72 J. Sugar, *Phys.Rev.* B5, 1785 (1972)
- SWo 77 V. Saile und H.-W. Wolff, Proc. 7th Intern. Vacuum Congress and 3rd Conf. on Solid Surfaces, Herausg. R. Dobrozemsky, F. Rüdener, F.P. Viehböck und A. Breth, Wien (1977), p. 391
- TEg 78 G.G. Tibbetts und W.F. Egelhoff, Jr., *Phys.Rev.Lett.* 41, 188 (1978)
- Toa 64 M.P. Tosi, *Solid state physics* 16, 1 (1964)
- Tra 75 D.H. Tracy, *Proc.Röy.Soc. (London)* A 344, 563 (1975)
- VCo 69 C.R. Vidal und J. Cooper, *J.Appl.Phys.* 40, 3370 (1969)
- WBR 76 H.W. Wolff, R. Bruhn, K. Radler und B. Sonntag, *Phys.Lett.* 59A, 67 (1976)
- Wei 67 A.W. Weiss, *Phys.Rev.* 162, 71 (1967)
- Wen 73 G. Wendin, *Phys.Lett.* 46A, 119 (1973)
- Wen 75 G. Wendin, *Phys.Lett.* 51A, 291 (1975)

- Wen 76a G. Wendin, in Photoionization and other Probes of Many-Electron Interactions, Herausg. F. Willeumier, Plenum Press, New York (1976), p. 61
- Wen 76b G. Wendin, J.Phys. B 9, I. 297 (1976)
- Wen 77 G. Wendin, Physica Scripta 16, 29b (1977)
- Wol 72 H. W. Wolff, Diplomarbeit Universität Hamburg (1972)
- Wol 77 H.W. Wolff, Extended Abstracts, 5<sup>th</sup> Intern. Conf. on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Montpellier, Sept. 5.-9., 1977, Vol. 1, p. 214
- Wol 79 H.W. Wolff, unveröffentlicht
- WRS 72 H. W. Wolff, K. Radler, B. Sonntag und R. Haensel, Z. Physik 257, 353 (1972)
- WSt 78 G. Wendin und A.F. Starace, J.Phys. B 11, 4119 (1978)
- Wyc 65 R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures, John Wiley & Sons, New York (1965), Second Edition, Vol. I
- ZFG 67 T.M. Zimkina, V.A. Fomichev, S.A. Gribovskii und I.I. Zhukova, Sov.Phys. - Solid State 9, 1128 (1967)

Die vorliegende Arbeit entstand in wesentlichen Teilen in den Jahren 1976 bis 1978 in der Abteilung Synchrotronstrahlung des II. Instituts für Experimentalphysik der Universität Hamburg und in der Forschungsgruppe F 41 des Deutschen Elektronen-Synchrotrons DESY.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof.Dr. B. Sonntag für sein förderndes Interesse an dem Fortgang dieser Untersuchungen.

Diese Arbeit ist undenkbar ohne die offene und breite Diskussion mit allen Mitgliedern von F 41, vor allem auch mit Herrn Prof.Dr. C. Kunz. Zum Gelingen trugen insbesondere die Gespräche mit jenen Wissenschaftlern bei, deren experimentelle Ergebnisse zum Teil Gegenstand unserer theoretischen Untersuchungen waren. Auch wenn nicht alle diese Beiträge im Rahmen der vorliegenden Arbeit berücksichtigt werden konnten, halfen sie doch den Horizont zu erweitern. Im einzelnen sind unter dem Stichwort der verschiedenen, bearbeiteten Gebiete zu nennen: Prof.Dr. B. Sonntag, Dr. K. Radler und Dipl.-Phys. G. Sprüssel (Alkalihalogenide); Dr. V. Saile und Dr. E.E. Koch (feste Edelgase und Oberflächenexzitonen); Prof.Dr. G. Zimmerer (Lumineszenz von Edelgasen); Dr. W. Gudat und Dipl.-Phys. U. Rehder (NaCl-Oberflächenexzitonen); Dr. P. Rabe und Dr. K. Radler (Barium); Prof.Dr. B. Sonntag und Dipl.-Phys. R. Bruhn (Übergangsmetalle); Dr.G. Kalkoffen, Dr. E.E. Koch und Dipl.-Phys. M. Iwan (resonante Photoemission von Nickel).

Mein Dank gebührt Herrn Dipl.-Phys. H. Dieckmann (Ing.-Büro Dieckmann, Hamburg) für den langjährigen Erfahrungsaustausch in Zusammenhang mit den technologischen Problemen beim Bau der Hochtemperaturabsorptionszelle, Herrn W. Trautsch, Frau E. Soltau und Frau M. Heydarian für die Zusammenstellung der zugehörigen, endgültigen Fertigungsunterlagen sowie den Werkstätten von DESY und des II. Instituts für Experimentalphysik für die Fertigung. Der Zusammenbau der Hochtemperaturabsorptionszelle schließlich wurde von Herrn Dipl.-Phys. R. Bruhn übernommen; mit ihm und Herrn Dr. K. Radler erfolgten die ersten Testmessungen am Cer-Dampf. Herr Ing.grad. H. Rahn half beim Bau der Ofensteuerung und weiterer elektronischer Geräte. Die Unterstützung durch die Techniker von F 41, insbesondere durch Herrn D. Michael, darf nicht unerwähnt bleiben; Herr H. Zeiger präparierte die dünnen Fensterfolien der Absorptionszelle.

Zu danken ist dem Rechenzentrum von DESY, insbesondere den Herren Dr. O. Hell, K. Holzhausen und Dr. J. Bleckwenn, für die Hilfsbereitschaft bei zum Teil ausgefallenen Anforderungen an die Rechenanlagen.

Frau V. Fischer sorgte für die zügige Anfertigung der Abbildungen, Herr J. Schmidt und Frau M. Sörensen für die photographische Reproduktion.

Die mühevollen Schreibebeiten lagen in den Händen von Frau M. Joswig und Frau E. Thumann.