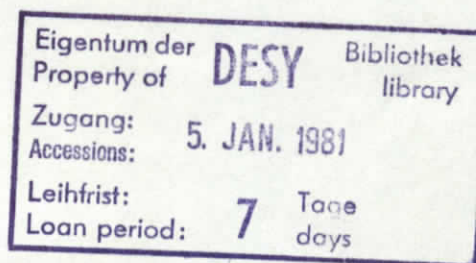


Interner Bericht  
DESY F41  
HASLAB 80/13  
Oktober 1980

Optische Anregung der 4d-Elektronen in molekularem  
und kristallinem  $\text{TeF}_6$  und  $\text{TeF}_4$

---



von

Dierk Schröder

**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 FOR DEN INHALT  
DIESES INTERNEN BERICHTES LIEGT  
AUSSCHLIESSLICH BEIM VERFASSER."**

I N H A L T  
=====

Optische Anregung der 4d-Elektronen in molekularem  
und kristallinem  $\text{TeF}_6$  und  $\text{TeF}_4$

experimentelle physikalische Diplomarbeit  
des Fachbereichs Physik  
der Universität Hamburg

vorgelegt von  
Dierk Schröder  
Hamburg 1978

	Seite
<u>1. Einleitung</u>	1
<u>2. Grundbegriffe</u>	3
2.1. Optische Konstanten	3
2.2. Struktur und Symmetrie der Moleküle	5
2.3. Elektronenorbitale in Molekülen	9
2.4. Elektronenübergänge	18
2.5. Verzögerter Einsatz der 4d $\rightarrow$ $\epsilon$ f-Übergänge	20
2.6. Potentialbarriere im Molekül	23
<u>3. Durchführung der Experimente</u>	26
3.1. Meßanordnung	26
3.2. Präparation der Proben	27
3.2.1. Eigenschaften der Proben	27
3.2.2. Präparation der festen Proben	30
3.2.3. Präparation der gasförmigen Proben	34
3.3. Probenträger und Gaszellenfenster	39
3.4. Durchführung der Messungen und Auswertung	42
3.4.1. Nachweiselektronik	42
3.4.2. Kalibrierung des Spektrographen	44
3.4.3. Durchführung der Messungen	46
3.4.4. Auswertung	47
3.4.5. Fehlerabschätzung des Wirkungsquerschnitts	48
<u>4. Ergebnisse und Diskussion</u>	50
4.1. Vorstellung der Meßergebnisse	50
4.1.1. $\text{TeF}_6$ -Meßergebnisse	50
4.1.2. $\text{TeF}_4$ -Meßergebnisse	56
4.2. Vorstellung anderer Untersuchungen von $\text{TeF}_6$ und $\text{TeF}_4$	61

	Seite
4.3. Interpretation	61
4.3.1. Kontinuumsabsorption	62
4.3.2. Innere Resonanz	65
4.3.3. Molekülübergänge am Einsatz der 4d-Absorption	68
4.3.4. Einfluß durch veränderte chemische Umgebung	72
<u>5. Zusammenfassung</u>	76
Literatur	78
Danksagung	84

### 1. Einleitung

Die Anregung in innere Resonanzzustände aus kernnahen Ausgangszuständen hat in der letzten Zeit großes Interesse gefunden. Bei den Kontinuumsübergängen  $2p \rightarrow \epsilon d$  in den Molekülen  $SF_6$  und  $SiF_4$  wurden sie eindeutig nachgewiesen. Das unveränderte Erscheinen dieser Anregungen im Festkörper ist ein Hinweis darauf, daß die Wellenfunktionen überwiegend innerhalb des Molekülgerüsts lokalisiert sind. In einem einfachen Modell wird das Auftreten dieser Resonanzzustände durch einen von den Fluorliganden erzeugten Potentialwall (Pseudopotential) beschrieben (Deh 72).

Einen weiteren Zugang zum Verständnis eröffnete folgende Vorstellung: Der auslaufenden Welle des angeregten Elektrons überlagert sich die an den Nachbarn zurückgestreute Welle. Die Interferenz am Kernort führt zu einer Modulation des Matrixelementes des Überganges (EXAFS: Extended X-ray Absorption Fine Structure) (Deh 76).

Genauere Rechnungen liegen für die Resonanzen in den K-Spektren der Moleküle  $N_2$  und CO vor. Die von Dehmer et.al. mit Hilfe der Multiple-Scattering-Methode berechneten Spektren sind in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen (Deh 76).

Bislang konnten bei den Fluoriden innere Resonanzzustände nur bei den  $2p \rightarrow \epsilon d$ -Übergängen nachgewiesen werden. Eingehende Untersuchungen der  $4d \rightarrow \epsilon f$ -Übergänge der Xenonfluoride ergaben im wesentlichen einen atomaren Verlauf der Kontinuumsabsorption. Es existiert kein experimenteller Hinweis auf die Existenz der Anregung in Resonanzzustände.

Damit stellte sich die Frage, ob die Xenonfluoride eine Ausnahme bilden, oder ob grundsätzlich bei  $4d \rightarrow \epsilon f$ -Übergängen in Fluoriden diese Resonanzerscheinungen fehlen.

Zum Vergleich sollten deshalb die Fluoride eines dem Xenon elektronisch sehr ähnlichen Atoms untersucht werden. Die Wahl fiel auf das im Periodensystem dem Xenon benachbarte Tellur mit seinen Fluoriden  $TeF_6$  und  $TeF_4$ .

In den Xenonfluoriden wurden mit zunehmender Fluorligandenzahl Übergänge vom 4d-Zustand in Rydbergorbitale unterdrückt. Beim XeF<sub>6</sub> konnten sie gar nicht nachgewiesen werden. Die Anregung der 2p-Elektronen des Si im SiF<sub>4</sub> zeigte deutlich Anregungen in Rydbergorbitale. Das Experiment sollte klären, ob diese Übergänge wie bei den Xenonfluoriden unterdrückt sind oder wie im SiF<sub>4</sub> noch deutlich auftreten.

In den Spektren der Xenonfluoride verschiebt sich der 4d-Einsatz mit zunehmender Fluorligandenzahl zu höheren Energien. Diese Verschiebung war auch bei den Tellurfluoriden zu erwarten.

## 2. Grundbegriffe

### 2.1. Optische Konstanten

Den Zusammenhang zwischen einfallender I<sub>0</sub> und durchgelassener Intensität I für eine homogene Probe der Dicke d beschreibt das Lambert-Beersche Gesetz:

$$I(h\nu) = I_0(h\nu) = e^{-\mu(h\nu) \cdot d} \quad (\text{Lot 69}).$$

Der Absorptionskoeffizient  $\mu(h\nu)$  ist eine von der Photonenenergie abhängige makroskopische Materialkonstante. Bei vorgegebener Teilchendichte  $n(p,T)$ , der zu untersuchenden Substanz, läßt sich aus  $\mu(h\nu)$  und  $n(p,T)$  der Wirkungsquerschnitt  $\sigma(h\nu)$  berechnen.

$$\sigma(h\nu) = \frac{\mu(h\nu)}{n(p,T)} .$$

Bei idealen Gasen ist

$$n(p,T) = \frac{p}{kT} \quad (\text{Bec 75}).$$

p	Druck	(N/m <sup>2</sup> )
k	Boltzmannkonstante	(J/K)
T	absolute Temperatur	(K)

Der totale Wirkungsquerschnitt läßt sich als Summe partieller Querschnitte darstellen:

$$\sigma(h\nu) = \sigma_A(h\nu) + \sigma_I(h\nu) + \sigma_D(h\nu)$$

$\sigma_A(h\nu)$  Photonenanregungsquerschnitt

$\sigma_I(h\nu)$  Photonenionisationsquerschnitt

$\sigma_D(h\nu)$  Photonendissoziationsquerschnitt

Bei den hier betrachteten Photonenenergien ist der Photonenstreuquerschnitt vernachlässigbar klein.

Neben der Absorption in der Probe tritt an der Probenoberfläche Reflexion auf. Abschätzungen ergaben, daß die Reflektivität im untersuchten Spektralbereich oberhalb 40 eV von TeF<sub>6</sub> und TeF<sub>4</sub> bei senkrechtem Einfall 1 % nicht übersteigt (Sam 67, Ilag 74) und damit vernachlässigt werden kann.

Die Fortpflanzung von Licht in optisch isotropen, homogenen Medien ist mit Brechungs- und Absorptionseffekten verbunden, die durch skalare Stoffkonstanten beschrieben werden können. Da die Wellenlängen im interessierenden Spektralbereich über 60 Å liegen, die groß gegen die Gitterkonstanten (vgl. 2.2.) der festen Substanzen sind, ist die Verwendung von makroskopischen Konstanten gerechtfertigt. Die komplexe Dielektrizitätskonstante kann dann folgendermaßen geschrieben werden:

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (\text{Haug 72}).$$

Der gemessene Absorptionskoeffizient ergibt sich zu

$$\mu(\hbar\omega) = \frac{\omega}{c} \frac{1}{n(\hbar\omega)} \epsilon_2(\hbar\omega),$$

c    Lichtgeschwindigkeit

Im untersuchten Spektralbereich ist  $n \approx 1$  (Haug 72), d. h.

$$\mu(\hbar\omega) \approx \frac{\omega}{c} \epsilon_2(\hbar\omega).$$

Für  $E_a = 0$  und  $E_b = \infty$  läßt sich die Gesamtzahl der Elektronen des untersuchten Atoms oder Moleküls nach der Regel von Thomas-Reiche-Kuhn folgendermaßen berechnen

$$N_{\text{eff}} = (9,11 / m_b \cdot \text{keV}) \int_a^{E_b} \sigma \cdot dE \quad (\text{Coo 64, Fan 68}).$$

Für  $E_b < \infty$  und  $E_a > 0$  wird  $N_{\text{eff}}$  als die Zahl der Elektronen definiert, die pro Molekül in dem angegebenen Energieintervall effektiv zur Absorption beitragen.

Die Absorption elektromagnetischer Strahlung in Atomen, Molekülen und Kristallen beruht auf der Wechselwirkung der Strahlung mit den Elektronen der Probe.

Das elektromagnetische Feld kann in der Regel als geringe Störung behandelt werden. Die zeitabhängige Störungsrechnung in erster Ordnung ergibt in Dipolnäherung (Sla 60, Con 70):

$$\sigma_{i,f}(\hbar\omega) \propto g \cdot S_{if} \cdot \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

g    statistischer Faktor bei entarteten Zuständen

$\delta$     Dirac'sche Deltafunktion

$S_{if}$     Matrixelement des Überganges

$$S_{if} = \left| \int u_f^*(\vec{r}) M u_i(\vec{r}) d\vec{r} \right|^2$$

M Operator des Dipolmomentes

$u_f$  und  $u_i$     End- bzw. Ausgangszustand.

Der Wirkungsquerschnitt wird außer durch den statistischen Faktor g wesentlich durch das Matrixelement  $S_{if}$  des Überganges bestimmt.

## 2.2. Struktur und Symmetrie von molekularem und festem $\text{TeF}_4$ und $\text{TeF}_6$

### $\text{TeF}_6$ :

Für das molekulare  $\text{TeF}_6$  wird wie bei den meisten Molekülen dieses Typs die oktaedrische Struktur angenommen (vgl. Abb. 2.1.). Durch Elektronenbeugungsexperimente wurde der Abstand  $r = 1,824 \pm 0,004$  Å der Fluorliganden vom zentralen Tellur bestimmt (Gme 40, Gme 77). Wir vernachlässigen die geringfügige Deformation des Oktaeders (Es werden folgende Bastiansen-Morino-Schrumpfeffekte für die Abstände im Molekül berechnet:  $\delta(\text{F} \dots \text{F}) = 0,00061$  Å,  $\delta(\text{F} - \text{Te} - \text{F}) = 0,00452$  Å (Gme 77).) und nehmen die Punktgruppe  $O_h$  für das molekulare  $\text{TeF}_6$  an.

$\text{TeF}_6$  kristallisiert wie  $\text{SeF}_6$  und  $\text{SF}_6$  unterhalb des Schmelzpunktes mit kubischer Symmetrie und der Gitterkonstanten  $a = 6,33 \pm 0,02$  Å. Die Umwandlung in eine rhombische Tieftemperaturphase erfolgt nach Untersuchungen des Raman-Spektrums bei  $-74,5^\circ$  C; die Gitterkonstanten sind nicht bekannt (Gme 77, Bli 67).

### $\text{TeF}_4$ :

Das molekulare  $\text{TeF}_4$  kann man sich aus dem molekularen  $\text{TeF}_6$  dadurch entstanden denken, daß zwei benachbarte Fluoratome aus dem Verband herausgenommen worden sind (vgl. Abb. 2.1. und 2.2., in Abb. 2.1. die beiden vorderen). Dabei wird der Winkel  $\alpha$  auf ca.  $100^\circ \pm 5^\circ$  vergrößert der Winkel  $\beta$  auf ca.

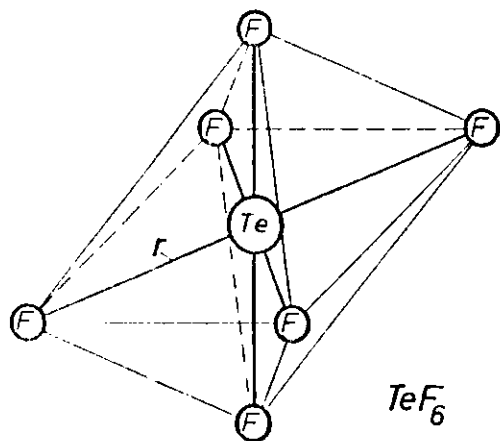


Abb. 2.1: Oktaedrische Struktur des  $\text{TeF}_6$ -Moleküles (Gme 77)

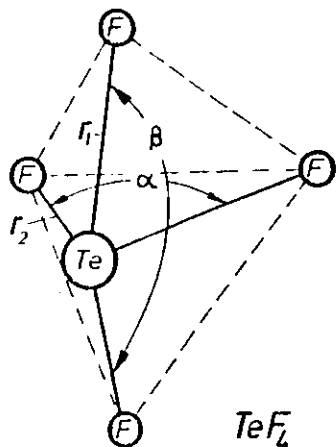


Abb. 2.2: Struktur des  $\text{TeF}_4$ -Moleküles (Gme 77)

$155^\circ \pm 5^\circ$  verkleinert (Gme 77, Ada 72).

Die Abstände der Fluorliganden vom Zentralatom betragen  $r_1 = 1,90 \pm 0,02 \text{ \AA}$  und  $r_2 = 1,79 \pm 0,02 \text{ \AA}$ . Die Punktgruppe ist  $C_{2v}$ , wie sich aus IR- und Raman-Untersuchungen ergibt (Ada 72).

Beim Übergang in den festen Zustand wird die Struktur des  $\text{TeF}_4$  stark verändert (vgl. Abb. 2.3.) (Edw 68).  $\text{TeF}_4$  bildet orthorhombische Kristalle:  $a = 5,36 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,22 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,64 \pm 0,01 \text{ \AA}$ .

In die Nähe des Telluratoms rückt ein weiteres Fluoratom  $F_{4'}$ . In der Abb. 2.3. bedeuten konische Verbindungen, daß das Atom am dickeren Ende näher beim Betrachter liegt als das am dünneren Ende. Parallele Verbindungen deuten an, daß sich beide Atome nahezu in einer Ebene parallel zur Zeichenebene befinden. Die Lagen der mit  $F_1$  bis  $F_4$  bezeichneten Fluoratome und des mit Te bezeichneten Telluratoms sind der Literatur zu entnehmen (Edw 68).

Die Winkel  $\alpha (F_1, \text{Te}, F_3)$  und  $\beta (F_2, \text{Te}, F_4)$  nehmen die Werte  $\alpha = 88,5^\circ \pm 2,3^\circ$  und  $\beta = 161,1 \pm 2,7^\circ$  an. Die Abstände der Fluorliganden vom Telluratom kann Tabelle 2.1. entnommen werden. Die Raumgruppe wird mit  $F2_12_12_1$  angegeben. Das Te-Atom befindet sich mit den Fluorliganden  $F_1, F_2, F_4$  und  $F_{4'}$  nahezu in einer Ebene.

Tabelle 2.1: Abstände der Fluorliganden vom Tellur

Te - $F_1$	1,87 (3) $\text{ \AA}$
Te - $F_2$	1,92 (3) $\text{ \AA}$
Te - $F_3$	1,80 (2) $\text{ \AA}$
Te - $F_4$	2,08 (3) $\text{ \AA}$
Te - $F_{4'}$	2,26 (3) $\text{ \AA}$

(Standardabweichungen jeweils in Klammern dahinter) (nach Edw 68)

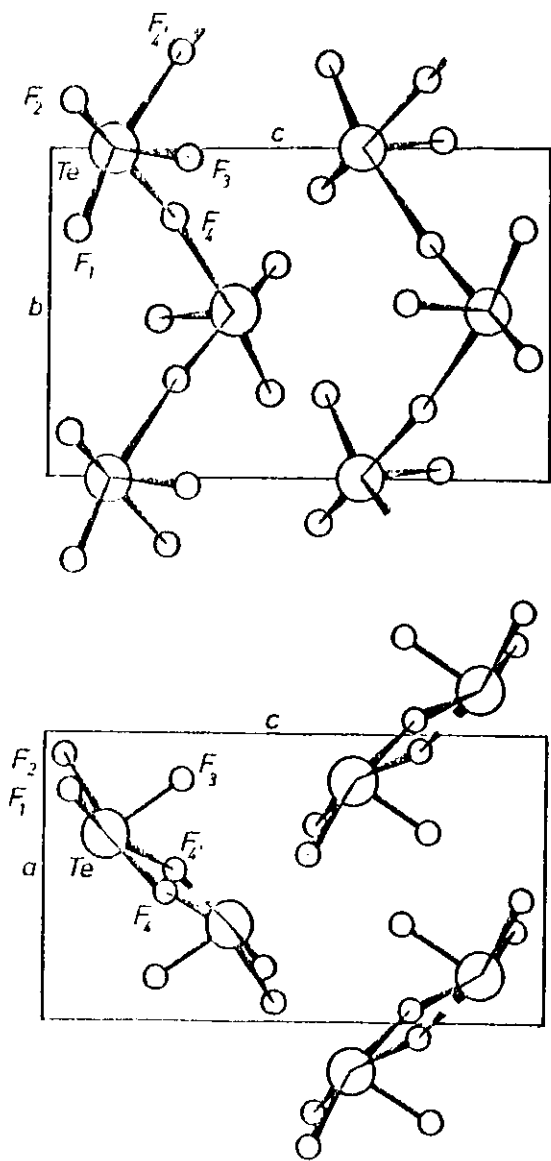


Abb. 2.3: Struktur des festen  $\text{TeF}_4$  (Edw 68)

### 2.3. Elektronenorbitale in Molekülen

Die Lösung der Schrödingergleichung ist für Vielteilchensysteme, wie sie die Moleküle  $\text{TeF}_6$  und  $\text{TeF}_4$  darstellen, exakt nicht möglich. Numerisch ist sie unter Berücksichtigung aller Wechselwirkungen nur für einfache Moleküle gelöst worden (H McI 73).

Born-Oppenheimer-Näherung (Her 66, Her 73, Hol 75, Hel 74)

Da die Kerne sehr viel größere Massen besitzen als die Elektronen, benötigt man zur Anregung der Relativbewegungen der Kerne (Schwingungen) und der Rotationen des Kerngerüsts wesentlich weniger Energie als zur Anregung der zu untersuchenden Elektronenübergänge. Diese erfolgen meistens so schnell, daß die Anordnung der Kerne während des Überganges als starr angenommen werden kann (adiabatische Näherung). Es ist deshalb möglich, die Wellenfunktion des Moleküls in einen Elektronen- und einen Kernteil zu separieren, ebenso die Energie:

$$u = u_{el} \cdot u_n$$

$$E = E_{el} + E_n$$

Einelektronenmodell (Her 66, Hol 75, Schl 67)

Auch im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung stellt die Lösung der Schrödingergleichung noch ein großes Problem dar. Beim  $\text{TeF}_6$  z. B. hat man es mit der Lösung eines 106-Elektronensystems zu tun. Man geht deshalb meistens vom Einelektronenmodell aus, in dem man die Bewegung eines Elektrons im Potential der Kerne des Moleküls und dem gemittelten Potential der restlichen Elektronen betrachtet. Die meisten Ergebnisse beruhen auf selbstkonsistenten (SCF-Rechnungen) Hartree-Fock-Rechnungen (Sla 63, Sla 65, Scha 72).

Die einzigen uns bekannten SCF-Rechnungen der Elektronenzustände wurden von Rösch et.al. (Rös 74) für die niedrigsten Ionisationspotentiale des  $\text{TeF}_6$  nach der Xa-Methode durchgeführt.



Symmetrie der Molekülorbitale (Her 66, Hol 75, Schl 67)

Das Molekül  $\text{TeF}_6$  gehört der Punktgruppe  $O_h$  an, das  $\text{TeF}_4$  Molekül  $C_{2v}$  (vgl. 2.2.). Elemente der Punktgruppe (Drehungen, Spiegelungen usw.) bringen die Atome des Moleküles in äquivalente Positionen, z. B. beim  $\text{TeF}_6$  eine Drehung um  $90^\circ$  um die vertikale Achse.

Diese Symmetrieeoperationen können durch Symmetrieeoperatoren dargestellt werden. Die Wellenfunktionen müssen bei nicht entarteten Punktgruppen (hier  $C_{2v}$  vom  $\text{TeF}_4$ ) Eigenzustände des Symmetrieeoperators sein mit dem Eigenwert  $\pm 1$ .

$$Q \cdot u = \pm u$$

Bei entarteten Punktgruppen (hier  $O_h$  beim  $\text{TeF}_6$ ) werden die durch die entarteten Zustände aufgespannten Teilräume durch die Symmetrieeoperationen auf sich selbst abgebildet.

Zu jeder Punktgruppe gibt es eine endliche Anzahl von Darstellungen. Sie werden bei den hier diskutierten Molekülen folgendermaßen bezeichnet:

$$\text{TeF}_4: a_1, a_2, b_1, b_2 \quad (C_{2v})$$

$$\text{TeF}_6: a_{1g}, a_{2g}, e_g, t_{1g} = f_{1g}, t_{2g} = f_{2g}, a_{1u}, a_{2u}, e_u, t_{1u} = f_{1u}$$

$$t_{2u} = f_{2u} \quad (O_h)$$

a, b bedeuten nichtentartete Darstellungen, e zweifach und t = f dreifach entartete Darstellungen.

Aufspaltung der Atomorbitale (Her 66, Hol 75)

Zentralatom:

Der Einfluß des Molekülfeldes auf die Atomorbitale des Zentralatoms kann als Störung bekannter Symmetrie betrachtet werden, welche die Entartung der Atomorbitale ganz oder teilweise aufhebt. In den Molekülen  $\text{TeF}_4$  und  $\text{TeF}_6$  wird der Einfluß der Fluorliganden auf die Te-Atomorbitale als eine solche Störung betrachtet. In Tabelle 2.2. sind die erwarteten Aufspaltungen der hier betrachteten Molekülorbitale aufgelistet. d-Orbitale spalten in der Gruppe  $O_h$  z. B.

Tabelle 2.2: Darstellungen von Atomorbitalen des Zentralatoms (Her 66)

Atomorbital	$O_h$	$C_{2v}$
s	$a_{1g}$	$a_1$
p	$t_{1u}$	$a_1 + b_1 + b_2$
d	$e_g + t_{2g}$	$2a_1 + a_2 + b_1 + b_2$
f	$a_{2u} + t_{1u} + t_{2u}$	$2a_1 + a_2 + 2b_1 + 2b_2$

Tabelle 2.3: Darstellungen von Atomorbitalen äquivalenter Liganden (Her 66)

Atomorbital	$O_h$	$C_{2v}$
(ns) x 6	$a_{1g} + e_g + t_{1u}$	-
(np) x 6	$a_{1g} + e_g + t_{1u}$ $+ t_{1g} + t_{1u} + t_{2g}$ $+ t_{2u}$	-
(ns) x 2		$a_1 + b_1$
(np) x 2		$2a_1 + a_2 + b_1 + 2b_2$

in einen  $t_{2g}$ - und einen  $e_g$ -Zustand auf.

Liganden:

Gleiche Orbitale äquivalenter Atome (Liganden) koppeln und zeigen eine Aufspaltung. Tabelle 2.3. gibt die erwarteten Darstellungen in den Molekülen  $TeF_6$  und  $TeF_4$  wieder. Beim  $TeF_4$  ist dabei zu beachten, daß jeweils nur zwei gegenüberliegende Fluorliganden äquivalent sind.

Niveauschema (Herr 66, Herr 63, Schl 67)

Wenn Orbitale gleicher Symmetrie des Zentralatoms und der Liganden annähernd gleiche Bindungsenergien besitzen und gegenseitig überlappen, werden neue gemeinsame Orbitale gebildet, und zwar bindende und antibindende (s. Abb. 2.6.) (Molekülfeldaufspaltung). Für  $TeF_6$  und  $TeF_4$  sind die in Abb. 2.4. und 2.5. dargestellten Niveauschemata zu erwarten.

Die Bindungsenergien der Atomorbitale wurden der Literatur entnommen (Herr 63).

In die obersten Orbitale des  $TeF_6$  Moleküls sind  $5 \times 6 = 30$  2p-Elektronen der Fluorliganden und  $2 \times 5s$  sowie  $4 \times 5p = 6$  Elektronen des Tellurs aufzunehmen. Verteilt man diese Elektronen der Reihe nach von unten nach oben auf die Orbitale  $a_{1g}$ ,  $t_{2g}$  usw., so stellt man fest, daß die obersten beiden Orbitale  $a_{1g}$  und  $t_{1u}$  leer bleiben. Beim  $TeF_4$  bleiben entsprechend die Orbitale  $a_1$ ,  $b_1$  und  $b_2$  unbesetzt.

Beim  $TeF_6$  sind die obersten 10 besetzten Orbitale durch Photoemission gemessen (Pot 70) und nach der X $\alpha$ -Methode berechnet (Rös 74) worden. Sie liegen nach den Messungen von Potts et.al. (Pot 70) zwischen 16,0 und 24,5 eV (vgl. 4.2.). Von Rösch et.al. wurde die Reihenfolge der Orbitale übernommen.

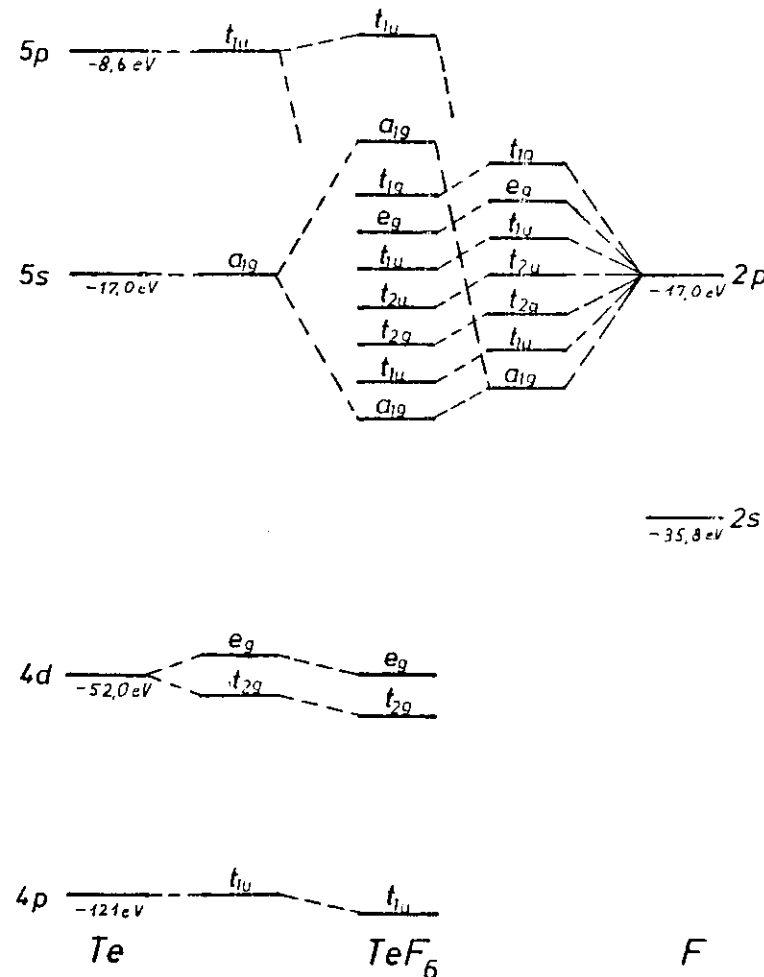


Abb. 2.4: Niveauschema des  $TeF_6$ -Moleküls unter Vernachlässigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung

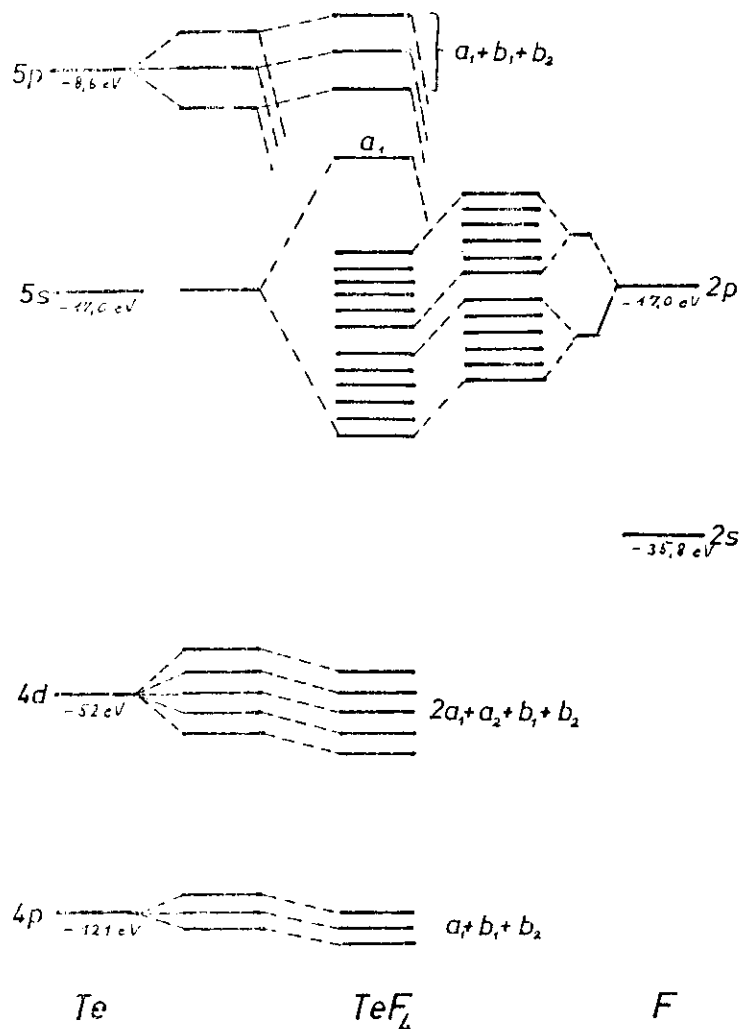


Abb. 2.5: Niveauschema des TeF<sub>4</sub>-Moleküls unter Vernachlässigung der Spin-Bahn-Aufspaltung

Symmetrie der Gesamtwellenfunktion

Die Darstellungen der Gesamtwellenfunktionen ergeben sich im Einelektronenmodell aus den Produkten der Darstellungen der Einelektronenorbitale (Her 66, Ho175). Die Darstellungen der Gesamtwellenfunktionen werden mit großen Buchstaben bezeichnet. Der Grundzustand der Moleküle TeF<sub>4</sub> und TeF<sub>6</sub> ist totalsymmetrisch, d. h. seine Darstellung ist A<sub>1g</sub>. Wird im TeF<sub>6</sub> ein 4d-Elektron aus den Zuständen e<sub>g</sub> bzw. t<sub>2g</sub> ins leere t<sub>1u</sub> Orbital angeregt, ergeben sich für den Gesamtzustand folgende Darstellungen:

$$e_g + t_{1u}: T_{1u} + T_{2u}$$

$$t_{2g} + t_{1u}: A_{2u} + E_u + T_{1u} + T_{2u}$$

Abb. 2.6. zeigt schematisch die Aufspaltung eines atomaren Zustandes in Abhängigkeit einer generalisierten Koordinate. E<sub>e1</sub> ist dabei die Gesamtenergie aller Elektronen des Moleküls in der Born-Oppenheimer-Näherung.

Spin-Bahn-Aufspaltung

Neben den Wechselwirkungen mit dem Molekularfeld führt die Spin-Bahn-Kopplung zu einer Aufspaltung der Energieniveaus (Con 68, Com 73/1, Nie 73, Nie 74/1). Eine Abschätzung der Spin-Bahn-Aufspaltung der Molekülorbitale erhält man aus der Aufspaltung der Atomorbitale, aus denen sie gebildet werden. Je mehr ein Molekülorbital atomaren Charakter besitzt, desto näher sollte die Spin-Bahn-Aufspaltung des Moleküls der des Atoms kommen.

4d:

Bei unseren Messungen war in Übereinstimmung mit den Messungen von Nielsen et.al. deshalb zu erwarten, daß die Spin-Bahn-Aufspaltung des 4d-Niveaus in den Tellurfluoriden etwa gleich der im Telluratom ist und die Ligandenfeldaufspaltung der einzelnen Spin-Bahn-Partner 0,5 eV nicht übersteigt. Beim 4d-Niveau ist also die Spin-Bahn-Wechselwirkung stärker als die Ligandenfeldstörung.

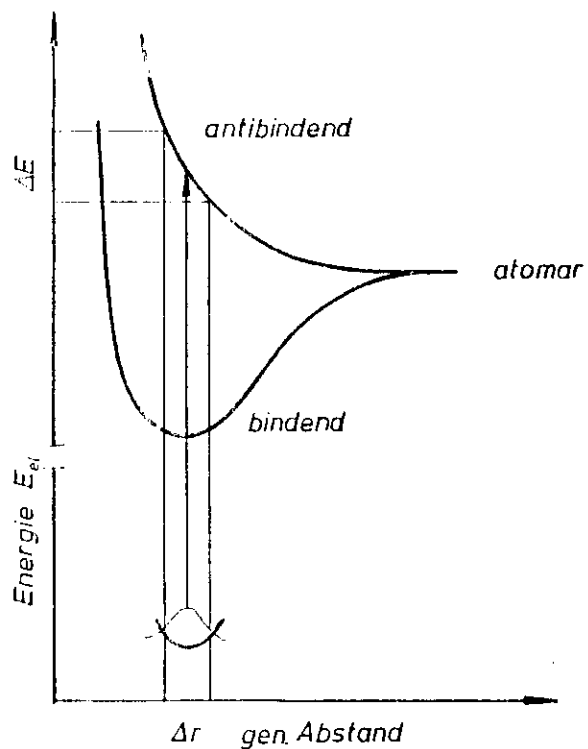


Abb. 2.6: Aufspaltung eines Elektronenzustands durch das Molekülfeld in Abhängigkeit einer generalisierten Abstandskoordinate

5p:

Da das 5p-Orbital des Tellurs über das ganze Molekül ausgedehnt ist, müssen Molekülfeld- und Spin-Bahn-Wechselwirkung in Betracht gezogen werden. Beim  $\text{TeF}_6$  führt das Molekülfeld den dreifach entarteten 5p-Zustand in den dreifach entarteten  $t_{1u}$ -Zustand (s. Abb. 2.4.) über. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung ergibt eine Aufspaltung in zwei Niveaus (s. Abb. 4.11). Beim  $\text{TeF}_4$  führen Molekülfeldaufspaltung und Spin-Bahn-Aufspaltung zu einer Aufspaltung in drei Niveaus (vgl. 4.3.3.b).

#### Elektron-Loch-Wechselwirkung

Neben den in den beiden letzten Teilabschnitten diskutierten Wechselwirkungen müsste im angeregten Zustand bei genauerer Betrachtung vor allem die Wechselwirkung des angeregten Elektrons mit dem verbliebenen Loch berücksichtigt werden. Die Elektron-Loch-Wechselwirkung kann zu einer Verschiebung der Übergangsenergie und zur Umverteilung der Oszillatorstärken führen (vgl. 4.3.3.), wie z. B. von Onodera et al. (Ono 67) und Friedrich (Fri 76) gezeigt wurde.

#### Rydbergorbitale (Her 66, Hol 75)

Bei Anregungen in Zustände, die dicht unterhalb der Ionisationsgrenze liegen, hat die Wellenfunktion im Bereich des Molekülumpfes nur eine schwache Amplitude. Außerhalb des Moleküls ist die Amplitude groß. Bei diesen Orbitalen erscheint der Rumpf des Moleküls für das Elektron nahezu als Punktladung. Die Niveaureihenfolge ist der des atomaren Wasserstoffes sehr ähnlich. Es gilt näherungsweise

$$E_n = - \frac{R}{(n-s)^2} \quad (\text{Rydbergformel})$$

R stellt dabei die Rydbergkonstante, n die Hauptquantenzahl des angeregten Elektrons dar. Der Quantendefekt s berücksichtigt, ähnlich wie bei den Spektren wasserstoffähnlicher Atome, die unvollständige Abschirmung der Kernladung

durch die übrigen Elektronen und hängt im wesentlichen von der Bahndrehimpulsquantenzahl der Rydbergorbitale ab.

#### 2.4. Elektronenübergänge

Ähnlich den Auswahlregeln für Elektronenübergänge in Atomen (Hel 70, Eng 73, May 77), gibt es Auswahlregeln für Elektronenübergänge im Molekül (Her 66, Hol 75).

Im Molekül sind wie im Atom erlaubte elektrische Dipolübergänge einige Größenordnungen wahrscheinlicher als magnetische Dipolübergänge und Multipolübergänge höherer Ordnung. Es werden deshalb hier nur elektrische Dipolübergänge diskutiert. Sei  $M$  der Operator des Dipolüberganges,  $u_f$  der End- und  $u_i$  der Ausgangszustand. Dann ist das Matrixelement des Dipolüberganges

$$M_{fi} = \int u_f^* M u_i d\tau.$$

Für erlaubte Übergänge muß  $M_{fi} \neq 0$  sein. Daraus folgt, daß das Produkt  $u_f^* M u_i$  totalsymmetrisch bezüglich aller Symmetrioperationen für nichtentartete  $u_f$  und  $u_i$  sein muß. Ist mindestens einer der Zustände  $u_f$  und  $u_i$  entartet, so genügt es, daß  $u_f^* M u_i$  die totalsymmetrische Darstellung enthält. Die Darstellungen des Produktes lassen sich berechnen, da in jeder Punktgruppe dem Dipoloperator  $M$  eine bestimmte Darstellung zugeordnet werden kann. Beim  $TeF_6$  hat  $M$  die Darstellung  $t_{1u}$ .

Daraus ergeben sich die Auswahlregeln. Tabelle 2.4. entnimmt man die erlaubten Übergänge in den Punktgruppen  $C_{2v}$  ( $TeF_4$ ) und  $O_h$  ( $TeF_6$ ).

Für stark am Kern konzentrierte Orbitale sind die atomaren Auswahlregeln näherungsweise gültig.

Elektronenübergänge erfolgen so schnell, daß während des Überganges das Kerngerüst als starr angenommen werden kann (adiabatische Näherung, vgl. 2.3.).

Das bedeutet, daß die Übergänge in dem Potentialkurvenschema (Abb. 2.6.) senkrecht erfolgen (d.h. ohne Änderung der generalisierten Abstandskordinate).

Tabelle 2.4: Erlaubte Übergänge (Her 66)

$C_{2v}$	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$	
$M_z$	f	$M_x$	$M_y$		$A_1$
$z$	$M_z$	$M_y$	$M_x$		$A_2$
		$M_z$	f		$B_1$
			$M_z$		$B_2$

$O(O_h)$	$A_1$	$A_2$	E	$T_1$	$T_2$	
	f	f	f	$M_{x,y,z}$	f	$A_1$
		f	f	f	$M_{x,y,z}$	$A_2$
			f	$M_{x,y,z}$	$M_{x,y,z}$	E
				$M_{x,y,z}$	$M_{x,y,z}$	$T_1$
					$M_{x,y,z}$	$T_2$

Bei der Gruppe  $O_h$  sind nur Übergänge  $g \leftrightarrow u$  erlaubt. ( $M_x, M_y, M_z$  Komponenten des Dipoloperators, f = forbidden).

Der Ausgangszustand besitzt im Schwingungs-Grundzustand des Kerngerüsts bereits eine Unschärfe in den generalisierten Koordinaten. Beim Elektronenübergang in Zustände mit stark ansteigenden, antibindenden Potentialkurven (s. Abb. 2.6.), ist eine Energieunschärfe der Übergangsenergie zu erwarten (Frank-Condon-Bereich).

### 2.5. Verzögerter Einsatz der 4d-e-Übergänge

Am Einsatz der 4d Übergänge tritt keine starke Absorptionskante auf (vgl. Abb. 4.1. bis 4.7.) (Schr 70, Son 73, Com 73/2), wie bei den meisten Röntgenspektren (Sägezahnverlauf der Absorption) (vgl. Abb.3.1..) (Hag 74, May 77, Hel 70, Eng 73).

Der Absorptionsquerschnitt zeigt zunächst ein ausgeprägtes Linienspektrum der 4d $\rightarrow$ np-Übergänge im reinen Te (Son 73) (vgl. Abb. 4.8.), bzw. der 4d-Molekülorbital-Übergänge und 4d $\rightarrow$ np-Rydbergübergänge der Tellurverbindungen. Er erreicht ca. 30 - 40 eV oberhalb des 4d-Einsatzes ein breites Maximum. Eine qualitative Beschreibung im Einelektronmodell kann folgendermaßen gegeben werden (Coo 64, Man 67, Fan 68, Schr 70, Nie 73, Herm 63). In der Nähe des Atomkerns wird die Kernladung  $Z \cdot e$  nur wenig durch die Raumladung der Elektronenschalen abgeschirmt. Man erwartet einen Potentialverlauf wie:

$$V(r) = -\frac{Z \cdot e^2}{r} \quad (\text{Coulombpotential})$$

Für sehr große Abstände vom Kern, erscheint der einfach ionisierte Molekülrümpf als Punktladung, d. h.:

$$V(r) = -\frac{e^2}{r} \quad (\text{Coulombpotential})$$

In einem Übergangsbereich muß das Potential  $V(r)$  einen vom Coulombpotential abweichenden Verlauf besitzen. Das zeigen SCF-Rechnungen der Atompotentiale (Herm 63).

Neben dem anziehenden Atompotential (Herm 63) ist durch den Drehimpuls  $L = \hbar \cdot \sqrt{l(l+1)}$  des Elektrons noch ein abstoßendes Zentrifugalpotential wirksam:

$$V_l = \frac{\hbar^2 \cdot l(l+1)}{2m \cdot r^2}$$

Es ergibt sich ein effektives Potential von:

$$V_{\text{eff}} = V(r) + \frac{\hbar^2 \cdot l(l+1)}{2m \cdot r^2}$$

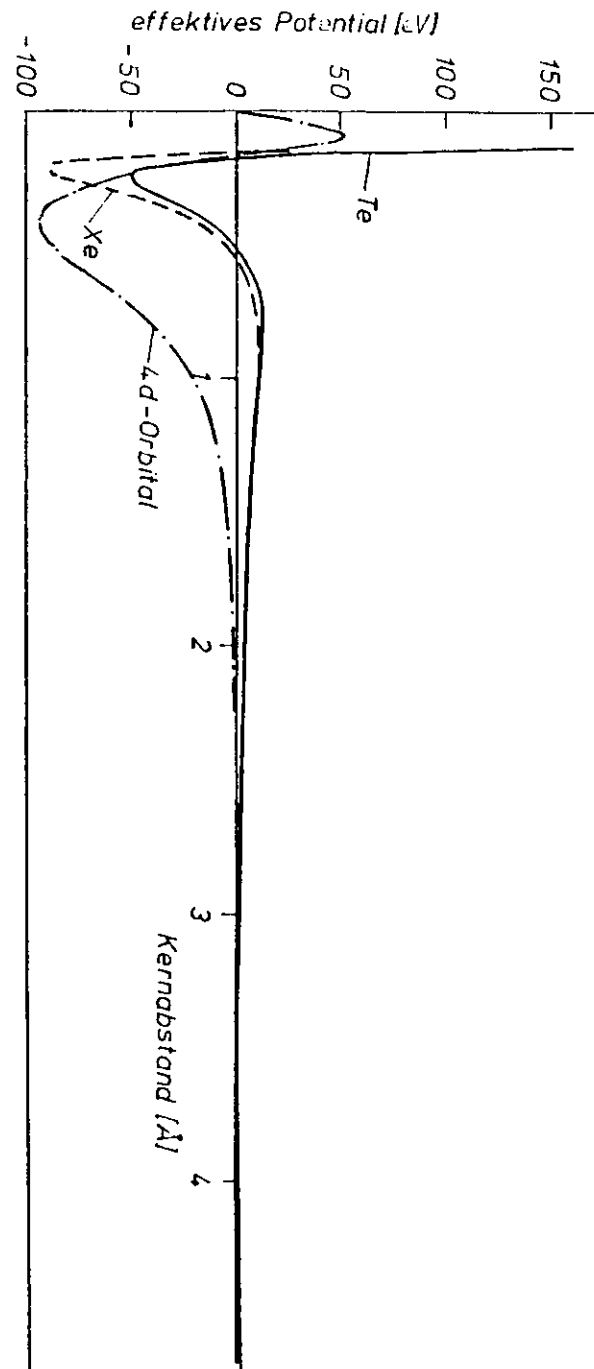


Abb. 2.7: Effektives Potential für f-symmetrische Zustände, Radialfunktion des 4d-Einelektronorbitals im Te-Atom

Abb. 2.7. zeigt den Verlauf von  $V_{\text{eff}}$  für f-symmetrische Zustände in den Atomen Te und Xe. Außerdem ist in Abb. 2.7. die Radialwellenfunktion  $P_{4,2}(r) = r R_{4,2}(r)$  von Te abgebildet, wobei  $R_{n,l}$  der Radialteil der separierten Atomwellenfunktion

$$\psi(n, l, m, s, r) = R_{n,l} Y_{l,m}(\theta, \phi) \chi_s$$

ist. Die Werte des Potentials  $V(r)$  sowie der Funktion  $P_{4,2}(r)$  sind einer Tabelle (Herm 63) entnommen worden (vgl. auch Schr 70). Tabelle 2.5. enthält einige typische Vergleichsdaten der effektiven Potentiale des Te bzw. Xe.

Tabelle 2.5: Vergleichsdaten der effektiven Potentiale für f-symmetrische Zustände in den Atomen Xe und Te (Herm 63)

	Minimum	Maximum	Maximum
Te	= -50 eV	= 0,7 Å	= + 12 eV
Xe	= -85 eV	= 1,0 Å	= + 10 eV

Die Potentiale werden bei ca. 3 Å wieder negativ.

Durch den Potentialwall sind die f-symmetrischen Zustände nahe  $E = 0$  weiter vom Atomkern entfernt (Fan 68, Nie 73) als die 4d-Zustände. Die Wellenfunktionen überlappen daher wenig, wodurch die Matrixelemente für die Übergänge  $4d \rightarrow 4f$  am Einsatz klein sind. Bei höheren Photonenenergien kommen die 4f-Funktionen näher an den Kern heran, wodurch das Matrixelement für die Übergänge ansteigt. Das Matrixelement erreicht bei höherer Energie ein Maximum.

Bei den Tellurverbindungen wird der Verlauf des effektiven Potentials im wesentlichen nur im Bereich der Fluorliganden verändert (vgl. 2.6.). Es ist deshalb auch bei den Tellurverbindungen der verzögerte Einsatz der  $4d \rightarrow 4f$ -Übergänge zu erwarten (vgl. Nie 73).

## 2.6. Potentialbarriere im Molekül

Neben der atomaren Barriere für 4f-Elektronen (vgl. 2.5.) entsteht ein weiterer Potentialwall durch die elektronegativen Fluorliganden die das Te-Atom in den Molekülen  $\text{TeF}_6$  und  $\text{TeF}_5$  käfigartig umgeben. Beim  $\text{SF}_6$  und anderen Molekülen wurde diese Barriere für  $np \rightarrow 4d$ -Übergänge von mehreren Autoren diskutiert (Nef 68, Deh 72, Schw 74, Deh 76, Fri 76). Diese Barriere wird durch folgende Ursachen erzeugt:

1. Coulombwechselwirkung mit den an den Liganden konzentrierten Elektronen.
2. Austauschwechselwirkung mit diesen Elektronen.

Man denkt sich die dadurch entstehenden Kräfte durch ein effektives Molekülpotential repräsentiert (Pseudopotential) (Deh 72, Schw 74). Abb. 2.8. zeigt schematisch den Verlauf dieses effektiven Potentials für f-symmetrische Endzustände. Der Potentialwall bestimmt zwei Potentialbereiche:

1. Bereich innerhalb des Walls ("inner well"),
2. Bereich außerhalb des Walls ("outer well").

Als Folge des Potentialwalls haben die Elektronenwellenfunktionen mit Energien unterhalb des Maximums der Barriere entweder überwiegend innerhalb des Walls oder überwiegend außerhalb große Amplituden.

Da die 4d-Orbitale hauptsächlich innerhalb des Walls lokalisiert sind (vgl. Abb. 2.8., der Abstand der Liganden beträgt ca. 1,8 Å), ist der Überlapp dieser Orbitale mit den Rydbergzuständen außerhalb des Walls gering. Deshalb erwartet man nur Rydbergserien mit, im Vergleich zu den Übergängen in innere unbesetzte Molekülorbitale (vgl. Abb. 2.8.), schwacher Oszillatorstärke (Nak 71, Glu 76).

Durch den Potentialwall können innere Resonanzzustände oberhalb der Ionisationsgrenze entstehen (Deh 72, Schw 74, Fri 76, vgl. Abb. 2.8.).

Diese inneren Resonanzen sind bei den  $p \rightarrow d$ -Übergängen im  $\text{SF}_6$  und  $\text{SiF}_4$  deutlich als starke Modulation der  $p \rightarrow d$ -Kontinuumsabsorption zu sehen. Diese Zustände können durch den Tunneleffekt zerfallen (Deh 72). Infolge der daraus resultierenden kurzen Lebensdauer dieser Anregungen zeigen die zugehörigen Übergänge eine große natürliche Linienbreite. Übergänge in Rydbergorbitale sollten im Festkörper verschwinden, da die Bahnradien bereits so groß sind (typisch ca.  $15 \text{ \AA}$ , Fri 76), daß sie über andere Moleküle hinwegreichen und dadurch stark gestört werden. Die inneren Molekülorbitale und die inneren Resonanzen sollten dagegen nur wenig beeinflußt werden (siehe  $\text{SF}_6$  und  $\text{SiF}_4$ ). Da das Telluratom im  $\text{TeF}_6$  von zwei weiteren Fluorliganden mehr umgeben ist als das Telluratom in  $\text{TeF}_4$  (vgl. Abb. 2.1. und 2.2.), ist beim  $\text{TeF}_6$  eine stärkere Unterdrückung der Rydbergübergänge und das Auftreten ausgeprägterer Resonanzen zu erwarten.

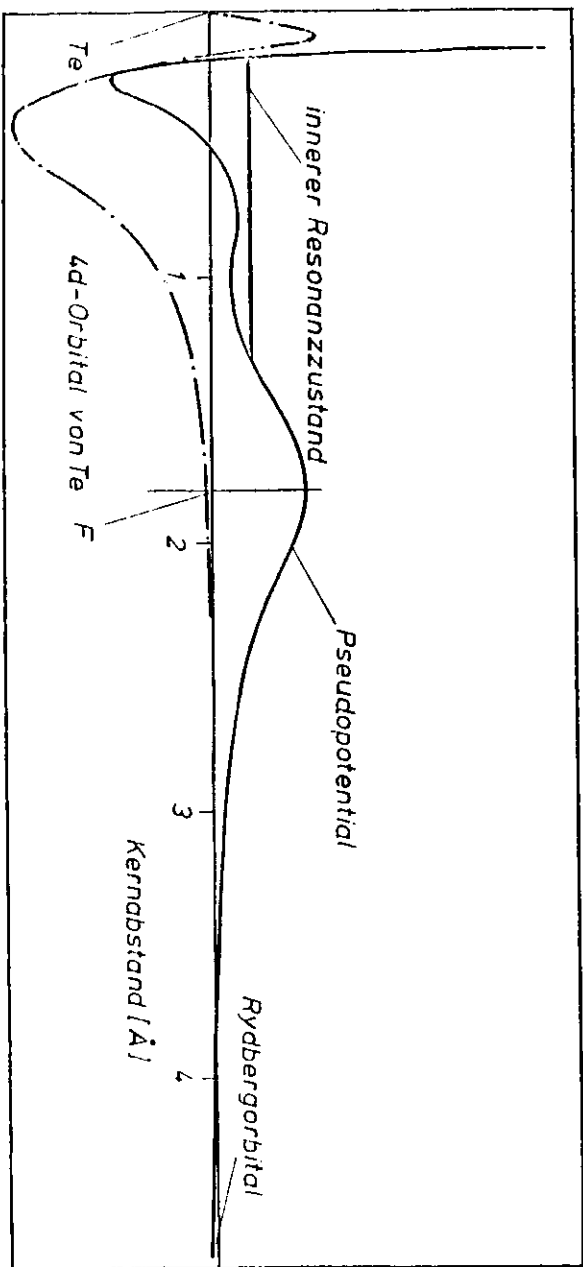


Abb. 2.8: Effektives Potential für  $f$ -symmetrische Zustände unter Berücksichtigung der Potentialbarriere durch die Fluorliganden (schematisch)



1. Durchführung der Experimente

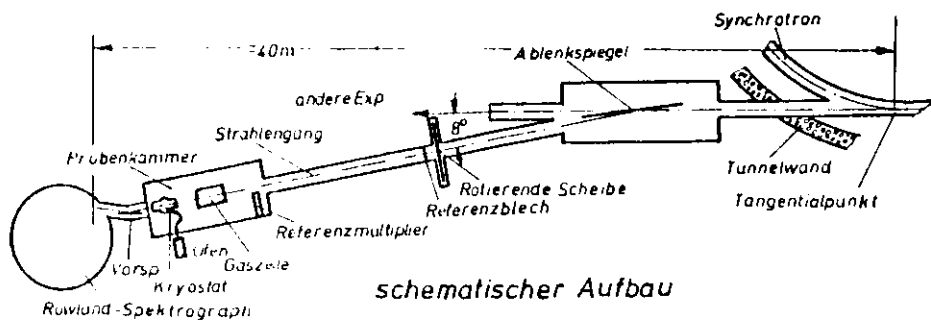
3.1. Meßanordnung

Ziel der Experimente war die Bestimmung der Te-4d-Absorption von TeF<sub>4</sub> und TeF<sub>6</sub> in gasförmiger und fester Phase. Als Strahlungsquelle diente die Synchrotronstrahlung, deren Eigenschaften von zahlreichen Autoren diskutiert worden sind (z. B. Hacu 65, Koch 77, Kun 76, God 69, Jack 75).

Für die hier diskutierten Messungen war besonders wichtig, daß sie in einem weiten Wellenlängenbereich einen glatten spektralen Verlauf und hohe Intensität aufweist.

Da alle Substanzen in dem zu untersuchenden Spektralbereich (VUV, XUV) große Wirkungsquerschnitte besitzen, ist es erforderlich, derartige Untersuchungen im Hochvakuum durchzuführen.

Abb. 3.1. zeigt schematisch den Aufbau des Experimentes.



schematischer Aufbau

Abb. 3.1:

Die vom Tangentialpunkt kommende Synchrotronstrahlung wird vom Ablenkspiegel um 8° abgelenkt. Eine rotierende Sektorscheibe moduliert die Strahlung mit 25 Hz. Durch die Probenkammer gelangt sie unter einem Einfallswinkel von ca. 85° auf den Vorseppel des Spektrographen (R = 12 m, Ø 5 cm), der sie auf

den Eintrittsspalt des Spektrographen fokussiert. An zwei Stellen kann ein Referenzsignal gemessen werden (Referenzblech und Referenzmultiplier). Die Modulation der Strahlung und die Verwendung der Referenz werden in Abschnitt 3.4.1. behandelt. Die Strahlung wird in dem Rowland-Spektrographen spektral zerlegt (vgl. 3.4.2) und die Strahlungsintensität in Abhängigkeit der Wellenlänge am Austrittsspalt durch einen offenen magnetischen Multiplier (vgl. 3.4.1.) gemessen. Die Eigenschaften des Spektrographen und die experimentelle Anordnung sind von mehreren Autoren diskutiert worden (z. B. Rad 69, Koch 77, Nie 74/1, Fri 76). In Tabelle 3.1. sind einige seiner typischen Daten aufgelistet.

Oberfläche des Gitters	Gold
Krümmungsradius d. Gitters	1 m
Strichzahl pro mm	2400
Blazewinkel des Gitters	4°16'
Blazemaximum	75 eV
Einfallswinkel	78°59'
Auflösungsvermögen	besser als 0,3 Å
Breite des Eintrittsspalt	20 µm

Tabelle 3.1: Typische Daten des Rowland Spektrographen

3.2. Präparation

3.2.1. Eigenschaften der Proben

TeF<sub>6</sub>:

TeF<sub>6</sub> ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas, das bei Konzentrationen > 0,01 mg/m<sup>3</sup> Luft, hochtoxisch ist, offenbar toxischer als das Element Tellur (Gme 77). TeF<sub>6</sub> reagiert mit V2A-Stahl und Aluminium nur sehr langsam (Sep 77).

Die Dampfdruckformel für den Übergang vom festen in den gasförmigen Zustand lautet nach Messungen zwischen  $-78,8^{\circ}\text{C}$  und  $-40,1^{\circ}\text{C}$

$$\log p = 9,1605 - 1471,4/T.$$

Der Tripelpunkt liegt bei ca. 235 K (Gme 77, Lan 60). Der Dampfdruck ist bis herab zu  $10^{-1}$  Torr tabelliert (Lan 60). Um die Arbeitstemperatur des  $\text{TeF}_6$  abzuschätzen, wurde die Dampfdruckkurve gemäß obiger Formel zu niedrigeren Drücken extrapoliert (Sep 77).

In Abb. 3.2. ist die Dampfdruckkurve von  $\text{TeF}_6$  in dem interessierenden Temperaturbereich dargestellt.

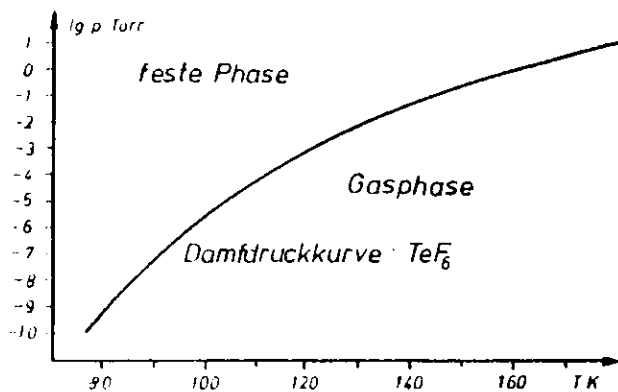


Abb. 3.2:

$\text{TeF}_4$  :

$\text{TeF}_4$  bildet bei Normalbedingungen farblose nadelförmige, in der Wärme weiche, in der Kälte starre, durchsichtige, äußerst hygroskopische Kristalle (Gme 40).  $\text{TeF}_4$  ist über den Schmelzpunkt ( $129,6^{\circ}\text{C}$ ) hinaus bis  $193,8^{\circ}\text{C}$  thermisch stabil. Oberhalb dieser Temperatur tritt Disproportionierung in  $\text{TeF}_6$  und niedere Fluoride und/oder elementares Te ein (Gme 77). Mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Gme 40), Ni (Gme 77) und VZA-Stahl (Sep 77) reagiert es nur sehr langsam.

Der Dampfdruck über der festen und der flüssigen Phase von  $\text{TeF}_4$  wird aufgrund experimenteller Daten zwischen  $100^{\circ}\text{C}$  und  $196^{\circ}\text{C}$  durch folgende Formeln beschrieben:

$$\log p = 9,0934 - 3174,3/T \quad (\text{fest})$$

$$\log p = 5,6397 - 1786,4/T \quad (\text{flüssig})$$

Der Tripelpunkt liegt bei 403 K (Gme 77, Lan 60). Wie für  $\text{TeF}_6$  wurde davon ausgegangen, daß die obigen Formeln mit hinreichender Genauigkeit zu niedrigen Drücken hin extrapoliert werden können (Sep 77).

Die Dampfdruckkurve zeigt Abb. 3.3.

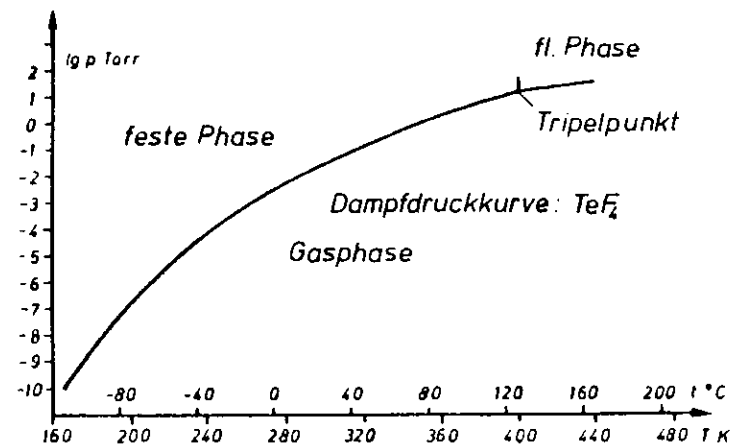


Abb. 3.3:

Anlieferung:

Bei Anlieferung befand sich das  $\text{TeF}_6$ -Gas in einem abgeschmolzenen Glaskolben (s. Abb.3.5.), der mit einem Nw 10 Kleinflansch versehen war, das  $\text{TeF}_4$  in einem verschweißten Thermoplaströhrchen.

Sicherheitsvorkehrungen:

Während des Umgangs mit den Substanzen wurde darauf geachtet, den Kontakt

mit den Substanzen so gering wie möglich zu halten. Dieses beinhaltet im Einzelnen:

Sicherheitsbehälter für  $\text{TeF}_6$ , Verwendung minimaler Substanzmengen, Schutzhandschuhe, getrennte Abgasleitung und Arbeiten in gut belüfteten Räumen.

### 3.2.2. Präparation der festen Proben

Setzt man voraus, daß der Partialdruck der zu untersuchenden Substanz im Rezipienten maximal ca.  $10^{-8}$  Torr betragen soll, so kommt man beim festen  $\text{TeF}_6$  nach Abb. 3.2. auf eine maximale Arbeitstemperatur von ca. 85 K, beim festen  $\text{TeF}_4$  nach Abb. 3.3. auf ca. 185 K. Zur Durchführung dieser Experimente stand ein Helium-Kryostat (Leyboldt) zur Verfügung. Dieser wurde mit einem geeigneten Probenhalter aus Elektrolytkupfer versehen (Abb. 3.4.). Zum Abdampfen der Probe diente ein Heizdraht, für die Temperaturmessung ein Chromel-Gold Thermoelement. Um eine bessere Wärmeisolierung zu erreichen, wurde eine Abschirmung aus V2A-Stahl angebracht (Abb. 3.4.), die zur Verringerung des Raumwinkels, von dem aus Gasmoleküle die Probe treffen und festfrieren können, in Strahlrichtung mit zwei Röhren versehen war. Ein weiteres Rohr war für die Aufdampfvorrichtung erforderlich. Wegen der niedrigen Arbeitstemperatur beim  $\text{TeF}_6$  mußten diese Messungen mit flüssigem Helium als Kühlmittel durchgeführt werden. Die Arbeitstemperaturen betragen zwischen 40 und 60 K. Beim  $\text{TeF}_4$  genügte es, mit flüssigem Stickstoff zu kühlen. Die Arbeitstemperaturen betragen zwischen 170 und 190 K. Für die Bedampfung des Probenträgers war die Konstruktion einer speziellen Aufdampfvorrichtung erforderlich. Dabei gab es für die beiden Substanzen  $\text{TeF}_6$  und  $\text{TeF}_4$  verschiedene Anforderungen.

#### $\text{TeF}_6$ :

Beim  $\text{TeF}_6$  ging es lediglich darum, das im Sicherheitsbehälter befindliche Gas in fein dosierten Mengen auf den Probenträger zu bekommen, nachdem dieser

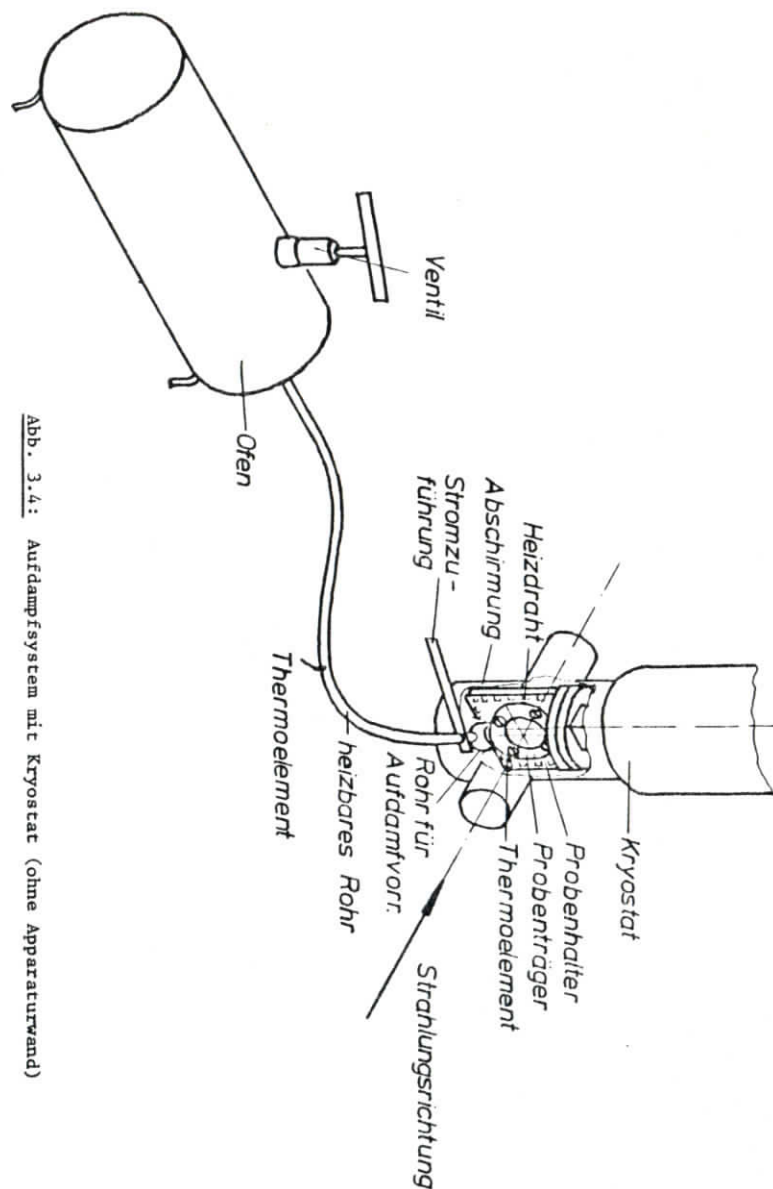


Abb. 3.4: Aufdampfsystem mit Kryostat (ohne Apparaturwand)

auf Arbeitstemperatur heruntergekühlt war. Dieses geschah mit einem ferngesteuerten Feinventil (Abb. 3.5.), welches bei gleichzeitiger Messung der Transmission der Folien so lange geöffnet wurde, bis ausreichende Absorption erreicht war. Dazu benutzten wir das heizbare Rohr, welches in Abb. 3.4. dargestellt ist. Das zweite in Abb. 3.5. skizzierte Ventil hatte den Zweck, die Anschlussleitung direkt abpumpen zu können.

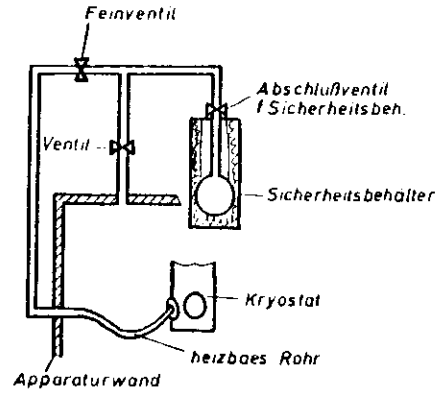


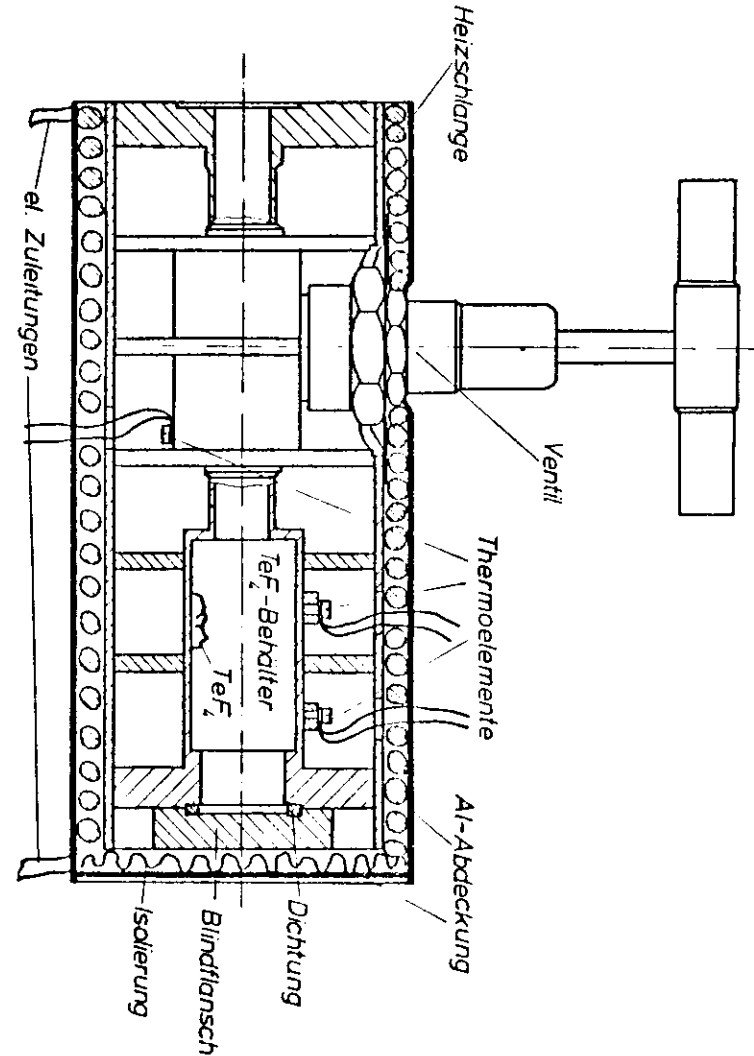
Abb. 3.5:

Tef<sub>4</sub>:

Tef<sub>4</sub> durfte nicht mit Luft in Berührung kommen, da es sehr hygroskopisch ist (vgl. 3.2.1.). Bei seiner Präparation mußte es deshalb zur Umgebung und zum Rezipienten hin, der gelegentlich belüftet werden mußte, vakuumdicht verschlossen sein. Um ausreichende Aufdampfraten zu erzielen, wurde davon ausgegangen, die Substanz im Ofen bis ca. 200° C heizen zu müssen, da in den Dampfdruckkurven (vgl. Abb. 3.3.) eine Unsicherheit anzunehmen war. Bei ausreichend dick bedampfter Schicht sollte ein weiteres Aufwachsen vermieden werden. Der Ofen sollte sich unter Schutzgas mit Tef<sub>4</sub> befüllen und vakuumdicht verschließen lassen.

Die gestellten Anforderungen führten zum Entwurf des in Abb. 3.6. dargestellten Ofens. Alle Innenteile sind aus V2A-Stahlteilen zusammengeschweißt. Da der Ofen bis 200° C erhitzt werden sollte, sind in alle lösbaren Verbindungen Metall-dichtungen eingebaut. Das Ventil (Nupro Company) ist bis über 200° C ausheizbar. Das äußere zylindrische Rohr dient der Heizschlange (Heraeus-Wittmann GmbH,

Abb. 3.6: Ofen zur Verdampfung des Tef<sub>4</sub>



650 W) als glatte Auflagefläche. Eine Al-Abdeckung hält die Heizschlange in ihrer Lage. Das Ventil ist möglichst weit in den Ofen integriert, damit es beim Heizen möglichst genau die Ofentemperatur annimmt, und das  $\text{TeF}_4$  sich während der Bedampfungsphase nicht im Ventil niederschlägt.

An drei Stellen kann die Temperatur im Ofen mit Eisen-Konstantan-Thermoelementen gemessen und der Blindflansch am hinteren Ende des Ofens zum Füllen des Ofens unter Schutzgas abgeschraubt werden. Ferner mußte eine geheizte Vorrichtung das gasförmige  $\text{TeF}_4$  zum Probenträger leiten. Hierzu diente ein dünnwandiges Rohr ( $\varnothing 5 \times 0,1 \text{ mm}$ ) aus einer Nickellegierung (Abb. 3.4.), dessen Wandung als Heizwiderstand diente. Mit einem Thermoelement konnte die Temperatur des Rohres gemessen werden. Bei Stromstärken von ca. 10 A ließ sich die Rohrtemperatur sehr gut konstant auf ca.  $110^\circ \text{C}$  halten.

Für die Herstellung der Schichten erwiesen sich Ofentemperaturen von  $81 \pm 2^\circ \text{C}$  hinsichtlich der Aufdampftrate am günstigsten. Die Schichten wurden in ca. 10 s durch Öffnen des Handventiles aufgedampft. Auf eine Schichtdickenmessung wurde verzichtet, da sie nur mit großem apparativem Aufwand durchzuführen gewesen wäre (Rei 59).

### 3.2.3. Präparation der gasförmigen Proben

#### $\text{TeF}_6$ :

Bei der Präparation der Gase machte wieder das  $\text{TeF}_6$  die geringeren Umstände, da es unter Normalbedingungen bereits gasförmig vorliegt (vgl. 3.2.1.). Es wurde eine 11,8 cm lange Gaszelle (Abb. 3.8.) benutzt, deren mittlerer Zylinder samt Anschlüssen aus V2A-Stahl und deren Fensterflansche sowie Abstandsringe aus Aluminium oder vernickeltem Stahl bestanden. Als Dichtung dienten Viton-O-Ringe. Die Gaszelle wurde an beiden Enden durch verschiedene Gaszellenfenster (vgl. 3.3.) abgeschlossen. Über den oberen Anschluß konnte die Gaszelle zusammen mit dem

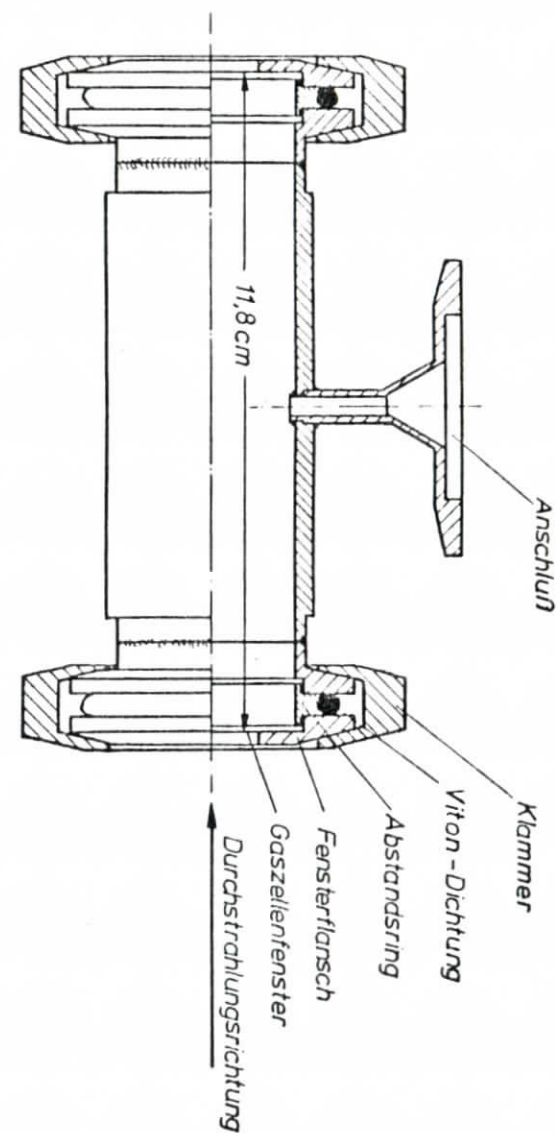


Abb. 3.8: Gaszelle (nicht geheizt)

Rezipienten abgepumpt werden, was sehr langsam zu geschehen hatte, da die Fenster nur geringe Druckunterschiede aushielten (= 5 Torr). Hierfür war eine Umwegleitung mit Umwegventil (Abb. 3.7.) erforderlich. Der Gaseinlaß erfolgte oben über ein ferngesteuertes Feinventil (Abb. 3.7.). Den Druck in der Gaszelle zeigte ein Manometer (Membran Vakuummeter von Datametrix Mod 511 A - 10) an. Wegen der Leckrate der Fenster mußte ständig etwas Gas nachfließen, um den Druck in der Zelle konstant zu halten. Bei den Messungen betrug der Druck in der Zelle

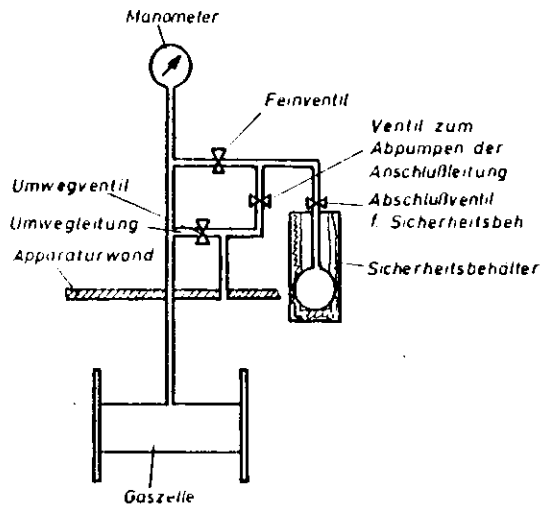


Abb. 3.7:

maximal 0,2 Torr. Dabei stieg der Druck am Ausgangsstutzen der Pumpe nicht über  $10^{-6}$  Torr. Wir schätzten den Druck im Rezipienten auf maximal  $10^{-5}$  Torr ab.

TeF<sub>4</sub>:

Zuerst wurde versucht, die jetzt mit einem auf dem zylindrischen Teil festgelegten Mantelheizleiter geheizte Gaszelle, über ein beheiztes Rohrleitungssystem vom Ofen aus zu befüllen. Es konnten keine TeF<sub>4</sub>-Strukturen im Spektrum erkannt werden, weil das TeF<sub>4</sub> vermutlich vor Erreichen der Gaszelle an einer kalten Stelle im Rohrleitungssystem kondensierte. Deshalb wurde das TeF<sub>4</sub> direkt in die Gaszelle gefüllt. Hierzu mußte die Apparatur mit trockenem Stickstoff geflutet werden, um zu erreichen, daß das TeF<sub>4</sub> möglichst wenig mit Wasser reagieren konnte. Vorher wurden bei abgepumpter Apparatur alle während der Messung

erwärmten mit TeF<sub>4</sub> in Berührung kommenden Teile zwecks Reinigung ca. 24 Stunden lang bei 200° C ausgeheizt. Zum Abpumpen und Befüllen mit Edelgasen (vgl. 3.4.2.) diente das in Abb. 3.9. skizzierte Leitungssystem. Auf eine Druckmessung wurde verzichtet, da kein geeignetes, heizbares Druckmeßgerät für eine Druckmessung in der Gaszelle zur Verfügung stand. Ein Mantelheizleiter erwärmte den zylindrischen Teil der Gaszelle, ein Heizdraht außerhalb des Vakuums das Rohr bis zum Umwegventil. Beim Abpumpen war das Umwegventil offen.

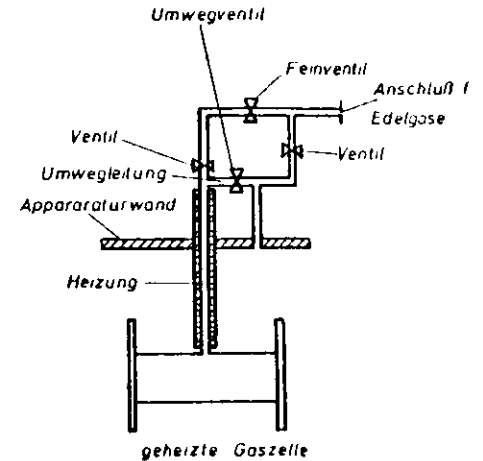


Abb. 3.9:

Nachdem der Druck im Rezipienten auf ca.  $10^{-5}$  Torr gefallen war, wurde die Zelle samt Leitung langsam aufgeheizt. Es ergab sich bei Temperaturen von ca. 75° C eine zunächst strukturlose Absorption, die ständig zunahm und schließlich bei Abkühlung in die des festen TeF<sub>4</sub> überging. Es wurde angenommen, daß zunächst Verunreinigungen in der Gaszelle verdampften und die strukturlose Absorption hervorriefen. Beim weiteren Heizen verdampfte das TeF<sub>4</sub> in der wärmeren Mitte der Zelle und schlug an den kälteren Fenstern nieder (vgl. Abb. 3.8.). Diese Einsicht führte zu der in Abb. 3.10. dargestellten endgültigen Entwicklung der Gaszelle. Die O-Ring-Dichtungen ersetzten Al-Ring-Dichtungen. Zwei Thermoelemente registrierten die Temperatur am Ende bzw. in der Mitte der Zelle. Die Heizungen wurden so eingestellt, daß die Zelle an den Enden stets ca. 10° C wärmer war als in der Mitte der Zelle. In der Mitte betrug die Temperatur bei optimalen Meßbedingungen 80 - 110° C.

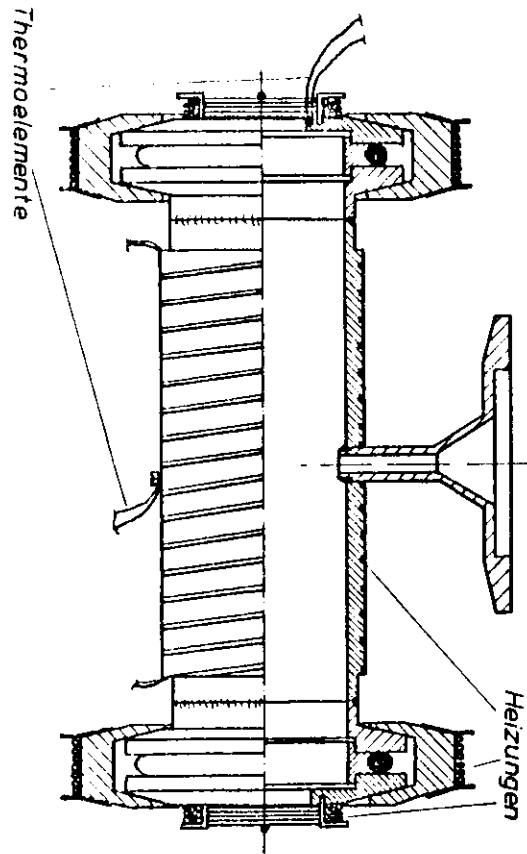


Abb. 3.10: Geheizte Gaszelle zur Messung des gasförmigen  $Tef_4$  (vgl. Abb. 3.3.)

### 3.3. Probenträger und Gaszellenfenster

#### a) Optische Anforderungen

Es wird für beide im interessierenden Spektralbereich eine hohe Transmission gefordert. Im höherenergetischen Bereich soll die Transmission niedrig sein, um Reflexionen des Gitters in höheren Ordnungen zu unterdrücken (vgl. 3.4.2.).

#### b) Mechanische Anforderungen

Die Probenträger sollen den aufgedampften Proben als Substrat dienen, die Gaszellenfenster als Druckstufe zwischen Gaszelle und Rezipient.

#### c) Widerstandsfähigkeit

Die Probe darf nicht mit dem Fenster- bzw. Trägermaterial reagieren.

#### zu a):

Aufgrund dieser Forderungen diente Aluminium bis zu einer Energie von ca. 70 eV ( $L_{II,III}$ -Kante), Silizium bis ca. 100 eV ( $L_{II,III}$ -Kante) als Folienmaterial, oberhalb 100 eV Kohlenstoff (Nag 74, Bro 70).

Die verwendeten Al-Folien hatten eine Stärke von ca. 700 Å. Dazu kommt noch, da sich Al mit einer Oxidschicht überzieht, auf jeder Seite eine  $Al_2O_3$ -Schicht, deren Stärke mit ca. 50 Å abgeschätzt wird. Die Stärke der Kohlenstofffolien betrug 500 Å. Die Siliziumfolien bestanden aus 1000 Å Si auf 500 Å C. Abb. 3.11. zeigt den Verlauf der Transmission dieser Folien in Abhängigkeit der Photonenenergie. Den Transmissionskurven in Abb. 3.11. entnimmt man, daß unterhalb der  $L_{II,III}$ -Kanten die höheren Ordnungen unterdrückt werden. Beim Kohlenstoff würde man vermuten, daß die höheren Ordnungen knapp oberhalb 100 eV nicht ausreichend unterdrückt sind. Für diesen Bereich ist aber wesentlich, daß bei dem Einfallswinkel  $79^\circ$  am Gitter die Reflektivität für Energien über 180 eV schon sehr klein ist. Dadurch ist das Spektrum oberhalb 100 eV praktisch frei von höheren

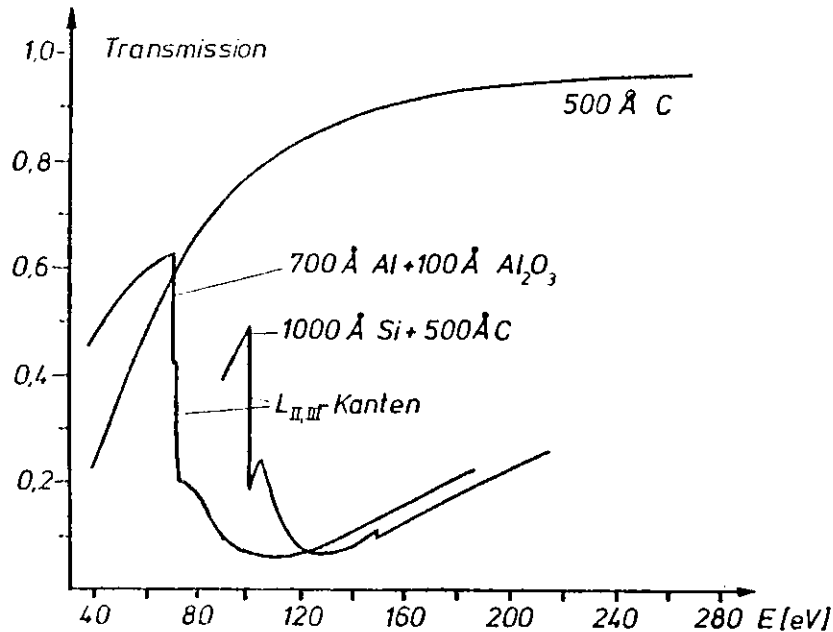


Abb. 3.11: Transmission der verwendeten Folien

Ordnungen. Es konnten die  $Cl_{II,III}$ -Strukturen der KCl-Kathode des Multipliers (siehe 3.4.2.) um 210 eV nur bei sehr großen Probendicken in zweiter Ordnung bei 105 eV nachgewiesen werden. Hierbei war entscheidend, daß bei dicker Probe, durch den Verlauf des Wirkungsquerschnittes (vgl. Abb. 4.1.) die durchgelassene Intensität bei 100 eV wesentlich mehr geschwächt wird als bei 200 eV.

Herstellung:

Al:  
Zur Herstellung der Al-Folien dienten mit einer Kollodiumschicht überzogene Objektträger aus Glas (ca. 20 x 60 mm). Die Schicht entstand durch Ein-

tauchen der Träger in eine Lösung von 2 g Kollodium auf 100 cm<sup>3</sup> Amylacetat. Nach 24 Stunden Trocknung wurden sie in einem Pumpstand mit Al bedampft und währenddessen die Schichtdicke mit einem Schwingquarz gemessen. Nach 24-stündiger Tauchung in iso-Butyl-methylketon hatte sich das Kollodium aufgelöst. Die Al-Folien schwammen in der Lösung.

C:

Die Kohlenstoffschichten wurden auf ebenfalls kleinen Objektträgern aus Glas mit einer NaCl-Trennschicht angeliefert. Sie ließen sich in lauwarmem Wasser in wenigen Sekunden ablösen.

Si:

Die Siliziumschichten entstanden durch nachträgliches Bedampfen von Kohlenstofffolien.

zu b):

Die sehr dünnen Fenstermaterialien (vgl. zu a)) konnten die in b) gestellten mechanischen Anforderungen freitragend nicht erfüllen. Deshalb wurden Kupfernetze mit einer Maschenweite von 35 µm bzw. 75 µm als Träger für die Fensterfolien auf die Probenträger- bzw. Gaszellenfensterflansche geklebt. Dazu diente bei den Kohlenstoff- bzw. Siliziumfolien eine Lösung von 2 g Kollodium auf 100 cm<sup>3</sup> Amylacetat als Klebstoff zwischen Träger und Netz, bei den Aluminiumfolien 1 g Formvar auf 100 cm<sup>3</sup> Dioxan. Die Transmission der Netze betrug ca. 70 %. Die Kohlenstoff- und Siliziumfolien wurden in Wasser, die Aluminiumfolien in iso-Butyl-methylketon auf die Netze aufgeschwemmt.

zu c):

TeF<sub>6</sub>:

Beim TeF<sub>6</sub> war bei allen drei Fenstermaterialien zwischen einem Leerspektrum (ohne Substanz) vor und nach der Messung kein nennenswerter Unterschied festzustellen. Wir schlossen daraus, daß die Reaktion der Probe mit der Unterlage



vernachlässigt werden kann.

TeF<sub>4</sub>:

Beim festen TeF<sub>4</sub> ergaben sich beim Si und C nur unwesentliche Veränderungen (nach Heizung des Probenhalters) im Leerspektrum. Bei Verwendung der Al-Träger blieben im Spektrum Strukturen erhalten. Der gleiche Befund ergab sich bei mit ca. 150 Å Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bedampften Al-Trägern. Wir nehmen an, daß eine Reaktion erst beim Erwärmen der Schicht stattfand, da bei kalter Probe nach der Bedampfung kaum Veränderungen der Spektren innerhalb einer Stunde festzustellen waren, bei Erwärmung jedoch rasch Veränderungen eintraten. TeF<sub>4</sub>-Gas reagierte mit den Al- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bedampften Al-Fenstern. Deshalb wurden Al-Fenster mit ca. 50 Å C bedampft. Mit diesen Fenstern waren nach der Messung nur unwesentliche Strukturen im Leerspektrum festzustellen.

3.4. Durchführung der Messungen und Auswertung

3.4.1. Nachweiselektronik

Einen Überblick über die verwendete Nachweiselektronik gibt Abb. 3.12.

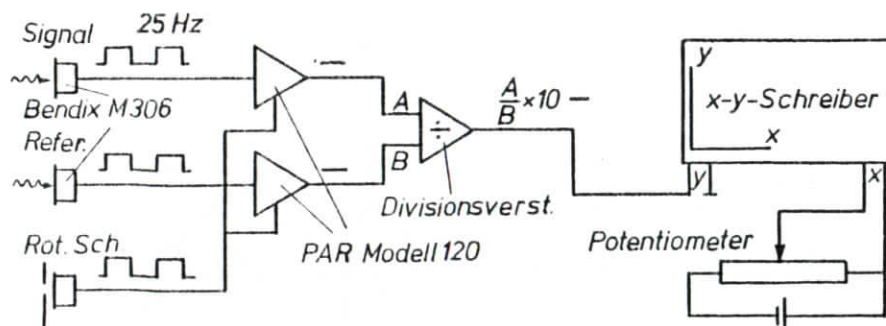


Abb. 3.12: Nachweiselektronik

Zum Nachweis der Photonen am Austrittsspalt des Spektrographen (Signal) diente ein offener magnetischer Multiplier (Bendix M 306) (Ben). Zur Erhöhung der

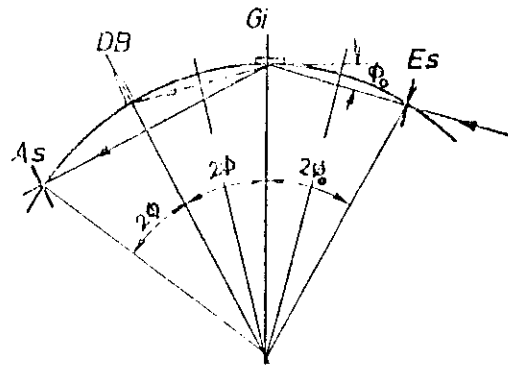
Photoausbeute wurde seine Kathode mit einer ca. 100 Å dicken KCl-Schicht bedampft. Die Ausbeute von KCl weist in dem Bereich zwischen 30 eV und 200 eV nur schwache Strukturen auf.

Da aufgrund von Stromschwankungen im Synchrotron die Intensität der mit 25 Hz modulierten Strahlung (vgl. 3.1.) zeitlich nicht konstant war, wurden beide Spektren auf die jeweils einfallende Intensität normiert. Dieses geschah mit Hilfe eines Referenzsignals (Refer), welches entweder an einem magnetischen Multiplier (M 306) mit Wolfram-Kathode oder an einem Referenzblech (Cu-Be-Blech) abgegriffen wurde. Am Referenzblech war der durch die Strahlung ausgelöste Photoelektronenstrom ein Maß der ankommenden Intensität. Signal und Referenzsignal verstärkten zwei durch einen an der rotierenden Scheibe erzeugten Triggerimpuls angesteuerte phasempfindliche Verstärker (PAR Modell 120) (PAR 67). Damit ließen sich die Störungen durch die 50 Hz Netzspannung unterdrücken. Ein Divisionsverstärker dividierte zwecks Normierung die Ausgangssignale der phasempfindlichen Verstärker. Sein Ausgang war mit der y-Ablenkung eines x-y-Schreibers verbunden. Die am Spektrographen eingestellte Wellenlänge ist eine Funktion der an einem Potentiometer des Spektrographen abgegriffenen Spannung (vgl. 3.4.2.). Diese Spannung wurde an die x-Ablenkung des Schreibers angeschlossen.

Zunächst verwendeten wir nur das Blech als Referenz. Bei starken Stromschwankungen im Synchrotron von ca. 50 % traten im Meßspektrum ebenfalls Intensitätssprünge von ca. 10 % auf. Damit war eine Normierung nur unbefriedigend möglich. Wir sahen die Ursache darin, daß die Referenz zu weit vom Spektrographen entfernt war, und darin, daß wir zwei unterschiedliche Meßkanäle verwendeten. Deshalb wurde als Referenz ebenfalls ein offener magnetischer Multiplier möglichst nahe der Probe eingesetzt, um Referenzkanal und Signalkanal nahezu gleich zu gestalten. In dieser Anordnung waren die Sprünge auf ca. 3 % zu reduzieren. Später bei den TeF<sub>4</sub>-Gas-Messungen traten unerwartete Sprünge im Spektrum auf. Wahrscheinlich verschmutzte der Referenzmultiplier durch TeF<sub>4</sub>, welches während

der Messung aus der geheizten Gaszelle entwich. Aus diesem Grund diente später bei Tet<sub>4</sub>-Gas nur noch das Blech als Referenz, und zwar in einem Zeitraum, in dem die Maschinenbedingungen ausreichend stabil waren.

3.4.2. Kalibrierung des Spektrographen und Auflösung



- Es Eintrittsspalt
- As Austrittsspalt
- DB direktes Bild
- Gi Gitter
- $\phi_0$  Einfallswinkel

Abb. 3.13:

Die Monochromatorfunktion des Rowland-Spektrographen lautet:

$$m\lambda = d(\cos \phi_0 - \cos (\phi_0 + \phi)) \quad (\text{Sam 67}).$$

$\lambda$  Wellenlänge,  $m$  Ordnung der Reflexion,  $d$  Strichabstand des Gitters,  $\phi, \phi_0$  entsprechend Abb. 3.13. Gemessen wurde in 1. Ordnung ( $m=1$ ) (vgl. 3.3.). Zur Kalibrierung des Spektrographen dienten die in Tabelle 3.2. aufgeführten sehr genau bekannten Absorptionslinien der Edelgase (Cod 64, Cod 67, Kei 70, Schr 70). Am Spektrographen greift man an einem Potentiometer eine dem Winkel  $\phi$  proportionale Spannung  $U$  ab. Die entsprechende Abhängigkeit lautet:

$$\lambda = d (\cos \phi_0 - \cos (\phi_0 + C (U - U_{DB})))$$

$C$  Spektrographen-Konstante

$U$  abgegriffene Spannung (1 ..... 4 V)

$U_{DB}$  abgegriffene Spannung im direkten Bild ( $\approx 1,13$  V)

Tabelle 3.2: Absorptionslinien der Edelgase

Ne:	$2s^2 2p^6 \rightarrow 2s 2p^6 3p$	$\approx 45,546 \pm 0,008$ eV
Xe:	$4d_{5/2} \rightarrow 6p$	$\approx 66,09 \pm 0,01$ eV
	$4d_{5/2} \rightarrow 7p$	$\approx 66,35 \pm 0,01$ eV
	$4d_{5/2} \rightarrow 8p$	$\approx 66,83 \pm 0,01$ eV
	$4d_{3/2} \rightarrow 6p'$	$\approx 67,02 \pm 0,01$ eV
Kr:	$4d_{3/2} \rightarrow 7p'$	$\approx 68,32 \pm 0,01$ eV
	$3d_{5/2} \rightarrow 5p$	$\approx 91,22 \pm 0,01$ eV
	$3d_{3/2} \rightarrow 5p'$	$\approx 92,44 \pm 0,01$ eV
	$3d_{5/2} \rightarrow 6p$	$\approx 92,57 \pm 0,01$ eV
	$3d_{3/2} \rightarrow 6p'$	$\approx 93,81 \pm 0,01$ eV

$\phi_0$  und  $d$  wie vorher

Mit einem Fortran-Programm, in welches die Wellenlängen der Eichlinien, die zugehörigen abgegriffenen Spannungswerte, die Lage des direkten Bildes und die Gitterkonstante eingegeben wurden, approximierten wir nach der Methode der kleinsten Quadrate die Größen  $\phi_0$  und  $C$ .

Bei späteren Messungen veränderte sich die im direkten Bild abgegriffene Spannung leicht ( $\pm 1$  mV). Deshalb wurde im Anschluß mehrerer Meßschichten, ausgenommen den Messungen in der festen Phase, die Eichung mit Hilfe der Edelgase wiederholt. Wurden die Konstanten  $\phi_0$  und  $C$  festgelassen und die neuen Werte  $U-U_{DB}$  eingesetzt, konnten die Lagen der Linien beim Neon und Xenon auf besser als 0,04 eV reproduziert werden. Beim Krypton lag die maximale Abweichung bei 0,1 eV.

Eine grobe Abschätzung der Kalibrierung über 100 eV erhielten wir aus den Photoausbeute-Strukturen der KCl-Kathode des Signalmultipliers bei ca. 210 eV (Ait 71, Gäh 70). Die Abweichung des Spektrographen betrug hier ca. 1,5 eV. Die Auflösung  $\Delta\lambda$  ist unabhängig von der Wellenlänge (Rad 69, Sam 67). Wir bestimmten sie aus der Halbwertsbreite des direkten Bildes. Nach der Spektrographenfunktion gilt  $\Delta\lambda = d \sin(\phi_0 + \phi)\Delta\phi$ . Im direkten Bild ist  $\phi = 0$ , d. h.  $\Delta\lambda = d \sin \phi_0 \Delta\phi$ ,  $\Delta\phi = C\Delta U$ . Daraus erhielten wir  $\Delta\lambda = 0,30 \text{ \AA}$ . Es ergibt sich für Energien kleiner als 65 eV eine Auflösung von besser als 0,1 eV, für Energien kleiner als 120 eV besser als 0,33 eV und bei 92 eV demzufolge die Auflösung ca. 0,21 eV. Bei unseren Kalibriermessungen konnten wir bei den Übergängen  $3d_{5/2} \rightarrow 6p \approx 92,57$  beim Krypton-Gas  $\Delta E = 0,13$  eV die 6p Linie gerade noch als Schulter an der 5p' Linie erkennen. Dieses steht im Einklang mit der obigen Abschätzung der Auflösung.

### 3.4.3. Durchführung der Messungen

Zu Beginn jeder Meßschicht wurden, damit möglichst viel Intensität in den

Spektrographen kommen konnte, die Spiegelstellungen optimiert und die Einstellungen der phasenempfindlichen Verstärker überprüft. Dabei ergab sich die Lage des direkten Bildes. Danach wurde ein Leerspektrum gemessen. Jeweils nach der Herstellung verschieden dicker Schichten, bzw. Einstellung verschiedener Drucke in der Gaszelle, wurden die Spektren aufgenommen. Zum Schluß wurde wieder ein Leerspektrum und ein direktes Bild gemessen, um festzustellen, ob sich während der Messung etwas verändert hat. An manchen Meßtagen (vgl. 3.4.2.) wurde die Eichung des Spektrographen überprüft. Aufgenommen wurde jeweils die am Austrittsspalt des Spektrographen registrierte, einfallende Intensität als Funktion der Wellenlänge.

### 3.4.4. Auswertung

Die am x-y-Schreiber auf Papier aufgezeichneten Spektren wurden an einer Digitalisierungseinrichtung (Nie 74/2) digitalisiert und in den Kernspeicher einer Rechenmaschine PDP 8/e eingelesen. Von hier konnten die Daten über eine On-Line-Verbindung an einer Großrechenanlage (IBM 370) ausgewertet werden. Hierzu gehörte das Dividieren der Meßspektren durch das zugehörige Leerspektrum, um die Transmission zu erhalten, die Umrechnung von Transmission in Wirkungsquerschnitt und die Umrechnung der Potentiometerspannung in Photonenenergie. Die errechneten Wirkungsquerschnitte ließen wir auf einem x-y-Plotter ausplotten. Die in Abb. 4.1. bis 4.7. dargestellten Ergebnisse erhielten wir als Mittelwert mehrerer Messungen.

Nur beim  $\text{TeF}_6$ -Gas wurde eine absolute Wirkungsquerschnittbestimmung durchgeführt. In den durch die drei Fenstermaterialien bedingten Anschlüssen bei 70 und 100 eV stimmten die Wirkungsquerschnitte auf ca 5 % überein. Für  $\text{TeF}_4$  und  $\text{TeF}_6$ -fest wurde nur der relative Verlauf des Wirkungsquerschnittes bestimmt. Die Anpassung der mit verschiedenen Fenstern gemessenen Spektrenteilen geschah durch Maßstabsfaktoren.

### 3.4.5. Fehlerabschätzung des Wirkungsquerschnittes

Während der Messung der gasförmigen Proben wurde nur beim  $\text{TeF}_6$  eine Druckmessung durchgeführt (vgl. 3.2.3.), bei der Messung der festen Proben auf eine Schichtdickenmessung verzichtet. Es kann dadurch nur der Wirkungsquerschnitt von  $\text{TeF}_6$ -Gas in absoluten Einheiten angegeben werden. In der Fehlerabschätzung wird deshalb nur für  $\text{TeF}_6$ -Gas ein absoluter Fehler angegeben, beim festen  $\text{TeF}_6$  und beim  $\text{TeF}_4$  ein Fehler im relativen Verlauf.

Der Fehler im Betrag des Wirkungsquerschnittes wird bestimmt von folgenden Komponenten (nur die wichtigsten diskutiert):

a) Intensitätsverhältnis 1. Ordnung zu höheren Ordnungen (vgl. 3.4.2) und Streulicht. In der verwendeten Spektrographenjustierung gelangten fast nur Photonen mit Energien  $< 200$  eV auf die Kathode des Multipliers, was durch den Intensitätsverlauf im Leerspektrum nachgewiesen wurde. Deshalb war das Spektrum oberhalb 100 eV so gut wie frei von höheren Ordnungen. Unterhalb 100 eV wurden durch die Folien aus Al und Si höhere Ordnungen unterdrückt (vgl. 3.3., Abb. 3.11.). Da die Meßsubstanzen durch ihr Absorptionsverhalten (vgl. 4.1.) selbst wie ein Filter wirken, es werden bevorzugt Photonen mit Energien  $> 120$  eV durchgelassen, läßt sich der Fehlereinfluß durch höhere Ordnungen und Streulicht aus der Druck- bzw. Schichtdickenabhängigkeit des gemessenen Wirkungsquerschnitts abschätzen. Da der Einfluß von der Photonenenergie abhängig ist, wird sowohl der absolute als auch der relative Verlauf beeinflusst.

b) Fehler bei der Druckmessung. Wird vom Druckmeßgerät ein falscher Druck angezeigt, ist aber der Druck in der Gaszelle zeitlich stabil, so wird dadurch nur der absolute Fehler beeinflusst (s. 2.1.).

c) Zeitlich instabiler Druck. Während der Messung war der Druck des  $\text{TeF}_6$ -Gases in der Gaszelle auf ca. 3 % stabil, was zu einem Fehlerbeitrag (absolut und relativ) von 3 % führt (s. 2.1.).

d) Lecks in der Gaszelle. Der Einfluß durch Gas aus Lecks der Gaszelle spielen, da der Druck im Rezipienten nicht über  $10^{-5}$  Torr stieg

(s. 3.2.3.), eine untergeordnete Rolle (ca. 0,1 %).

e) Kontamination des Probenträgers mit Fremdgasen bei den Messungen der festen Proben. Beim festen  $\text{TeF}_4$  war die Arbeitstemperatur relativ hoch (ca. 185 K, vgl. 3.2.2.), wodurch Sauerstoff und Stickstoff nicht festfrieren konnten. Bei der tiefen Arbeitstemperatur der Messungen des festen  $\text{TeF}_6$  (ca. 85 K, vgl. 3.2.2.), konnten auch Sauerstoff und Stickstoff festfrieren. Aus der Intensitätsabnahme in Abhängigkeit der Zeit wird dieser relative Fehler abgeschätzt.

f) Ungleichmäßige Dicke einer Schicht. Bei ungleichmäßiger Dicke einer Schicht läßt sich die Intensitätsabnahme nach 2.1. nicht einfach in den Wirkungsquerschnitt umrechnen.

g) Anschlußpunkte. Ein weiterer relativer Fehler entsteht dadurch, daß mit verschiedenen Folien (vgl. 3.3.) gemessene Spektrentteile aneinander angepaßt werden mußten.

h) Chemische Reaktion mit den Folien. Die Reaktion mit den Folien wird als vernachlässigbar angesehen.

$\text{TeF}_6$ -Gas:

Nach den oben diskutierten Punkten wird der absolute Fehler des gasförmigen  $\text{TeF}_6$  zwischen 48 und 120 eV mit 25 % abgeschätzt, oberhalb 120 eV mit 40 %, der relative Fehler innerhalb kleiner Energieintervalle (ca. 5 eV) auf 5 % an den Anschlußpunkten (70 u. 100 eV) auf 8 %.

$\text{TeF}_6$ -fest:

Der relative Fehler wird, da wir wegen der Kontamination durch Restgase einen Untergrundanteil von ca. 20 % nicht anschließen können, mit 35 % im ganzen Spektrum abgeschätzt.

$\text{TeF}_4$ :

Beim gasförmigen  $\text{TeF}_4$  wird der relative Fehler mit 10 % abgeschätzt, beim festen  $\text{TeF}_4$  in einer Umgebung von + 5 eV vom Einsatz mit 10 %, im Gesamtspektrum mit 25 %.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Vorstellung der Meßergebnisse

4.1.1.  $\text{TeF}_6$ -Meßergebnisse

a)  $\text{TeF}_6$ -Gas:

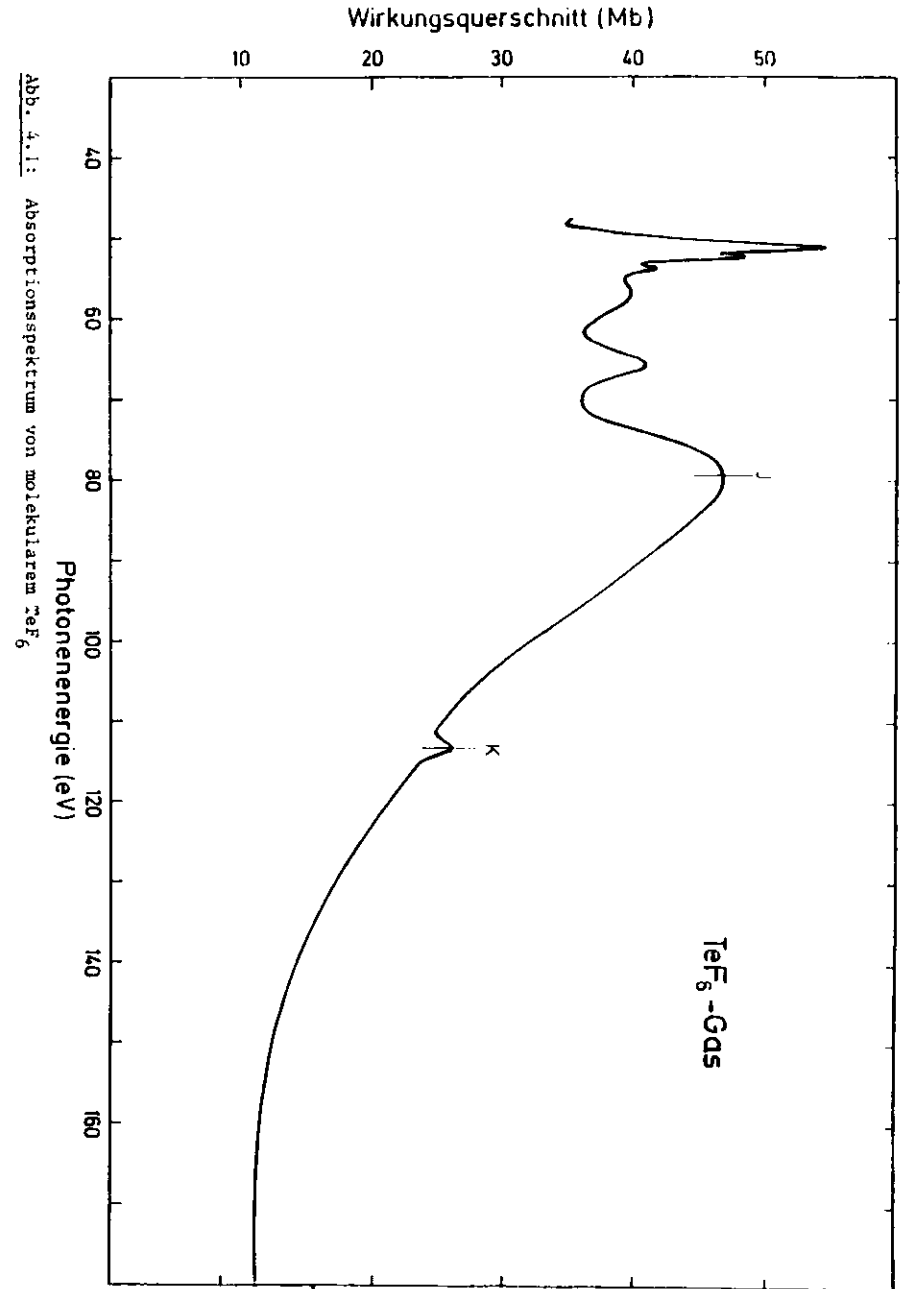
In Abb. 4.1. ist der spektrale Verlauf des Wirkungsquerschnittes des molekularen  $\text{TeF}_6$  zwischen 48 und 180 eV dargestellt. Abb. 4.2. zeigt den Verlauf zwischen 48 und 73 eV vergrößert. Die Energiewerte der Absorptionsstrukturen sind Tabelle 4.1. zu entnehmen.

Ab ca. 50 eV ist die Photonenenergie ausreichend, um die 4d-Niveaus des Te-Atoms im  $\text{TeF}_6$ -Molekül anzuregen. Es wird am Einsatz eine intensive Absorptionsbande (A-C) beobachtet, auf deren höherenergetischen Seite sich zwei Linien (D und F) anschließen. Bei 57 eV mißt man ein flaches, breites Maximum, dem bei 66 eV ein stärkeres folgt. Das Maximum des Kontinuumsverlaufes wird bei ca. 80 eV erreicht. Bei 113 eV ist die Energie ausreichend, um die 4p-Elektronen des Te-Atoms anzuregen, wodurch im abfallenden Teil des Kontinuumsverlaufes eine weitere Linie (K) zu beobachten ist.

b)  $\text{TeF}_6$ -fest:

Abb. 4.3. und Abb. 4.4. zeigen die entsprechenden spektralen Verläufe der Absorption des festen  $\text{TeF}_6$ . Die Energiewerte der Strukturen sind in Tabelle 4.1. aufgelistet. Der Wirkungsquerschnitt ist in willkürlichen Einheiten angegeben, da auf eine Schichtdickenmessung verzichtet wurde (vgl. 3.2.2.).

Der Kontinuumsverlauf des festen  $\text{TeF}_6$  ist dem des gasförmigen  $\text{TeF}_6$  sehr ähnlich (vgl. Abb. 4.1. mit Abb. 4.3.). Die Bande (A-C) am Einsatz ist etwas verbreitert, die Linien D und F werden praktisch völlig unterdrückt.



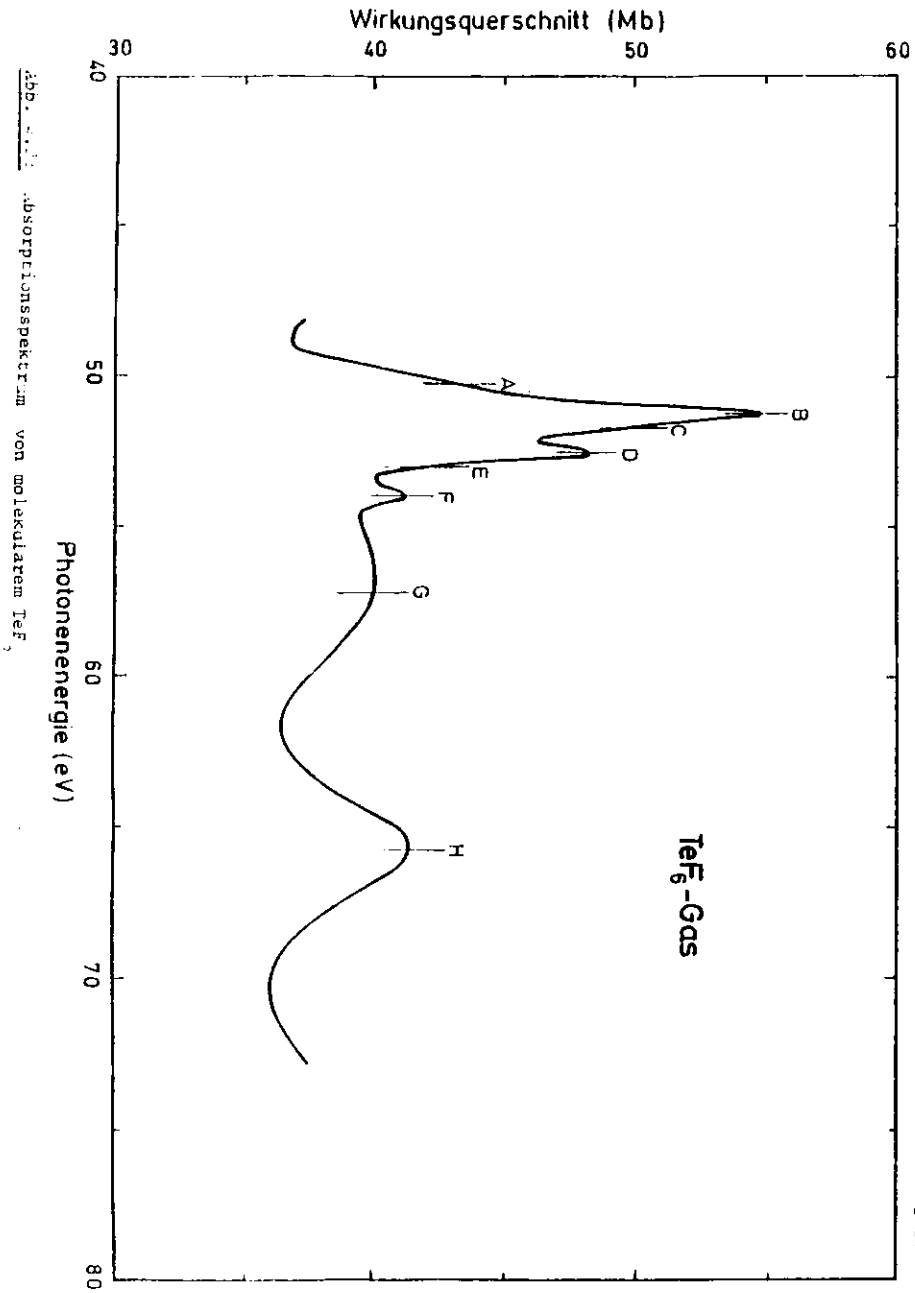
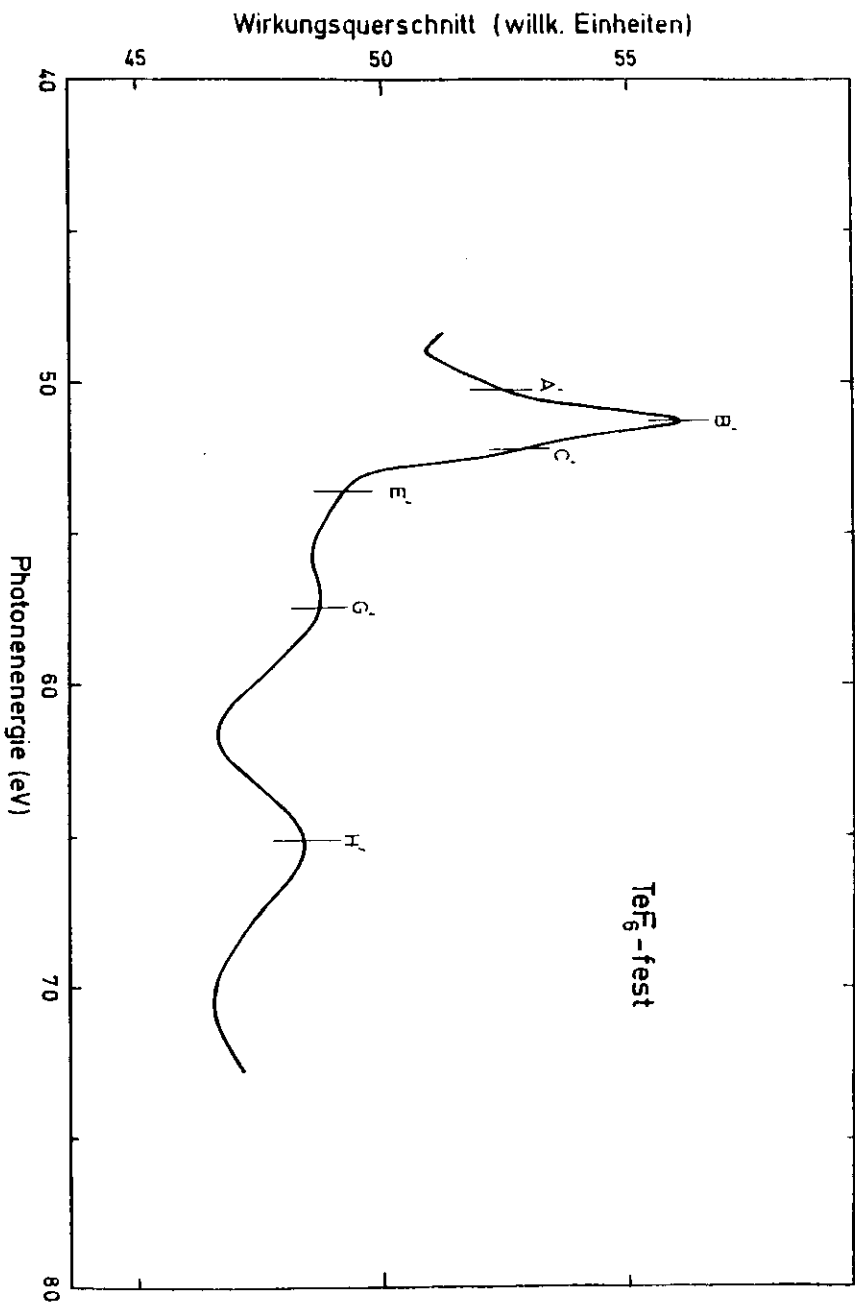
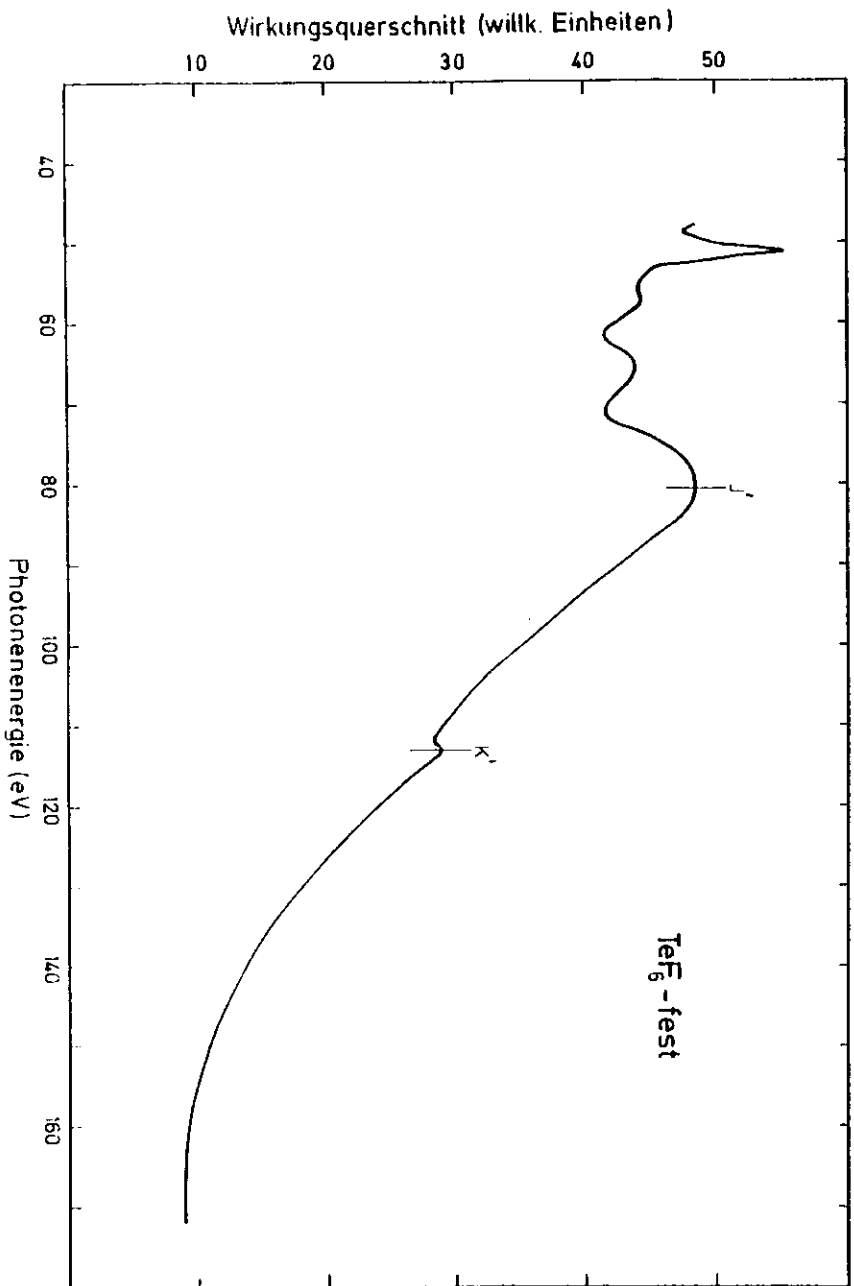


Tabelle 4.1: Energiewerte der Absorptionsstrukturen des  $\text{TeF}_6$

Gas		fest	
Linie	E (eV)	Linie	E (eV)
A	$50,2 \pm 0,4$	A'	$50,2 \pm 0,4$
B	$51,19 \pm 0,15$	B'	$51,19 \pm 0,20$
C	$51,9 \pm 0,3$	C'	$52,1 \pm 0,3$
D	$52,52 \pm 0,15$		
E	$53,1 \pm 0,3$	E'	$\approx 53$ eV
F	$53,8 \pm 0,4$		
G	57	G'	57
H	65,7	H'	65,1
J	79,5	J'	80,5
K	$113,2 \pm 0,7$	K'	$113,1 \pm 0,7$



4.1.2.  $\text{TeF}_4$ -Meßergebnisse

a)  $\text{TeF}_4$ -Gas:

Da das  $\text{TeF}_4$ -Gas nur im Energiebereich der Al-Fenster (vgl. 3.3.) gemessen wurde, liegt der spektrale Verlauf des Wirkungsquerschnittes nur zwischen 43 eV und 71 eV vor. Er ist in Abb. 4.5. dargestellt. Tabelle 4.2. gibt die energetischen Lagen der Absorptionsstrukturen wieder. Weil auf eine Druckmessung verzichtet werden mußte (vgl. 3.2.3.), ist der Wirkungsquerschnitt nur in relativen Einheiten angegeben.

Am Einsatz der 4d-Absorption werden zwischen 44 eV und 47,5 eV 3 intensive Absorptionsbanden (A, B + C, D) beobachtet, auf der höherenergetischen Flanke des Bandes (D) eine Schulter (E) und zwischen 49 eV und 53 eV drei Linien (F, G und H). Der Kontinuumsverlauf beginnt mit zwei schwachen ausgeschmierten Strukturen bei 55,5 eV und 58,5 eV, denen bei 66 eV ein breites Maximum folgt.

b)  $\text{TeF}_4$ -fest:

Abb. 4.6. und Abb. 4.7. zeigen die Verläufe des Wirkungsquerschnittes des festen  $\text{TeF}_4$  zwischen 43 eV und 175 eV bzw. vergrößert zwischen 43 eV und 72 eV. Die Energiewerte können Tabelle 4.2. entnommen werden. Auf eine Schichtdickenmessung wurde verzichtet (vgl. 3.2.2.). Deshalb liegt auch für festes  $\text{TeF}_4$  nur der relative Verlauf vor. Am 4d-Einsatz werden ein schwächeres und ein kräftiges Absorptionsband (C') mit einer Schulter (D') auf seiner höherenergetischen Seite beobachtet. Bei 55 eV mißt man ein sehr schwaches, bei 65 eV ein etwas kräftigeres Maximum. Das Maximum des Kontinuumsverlaufes wird bei ca. 80 eV angenommen. Ab 113 eV reicht die Photonenenergie aus, um die 4p-Elektronen des Te anzuregen, weshalb eine ausgeschmierte Linie auf dem abfallenden Ast des Kontinuumsverlaufes beobachtet wird.

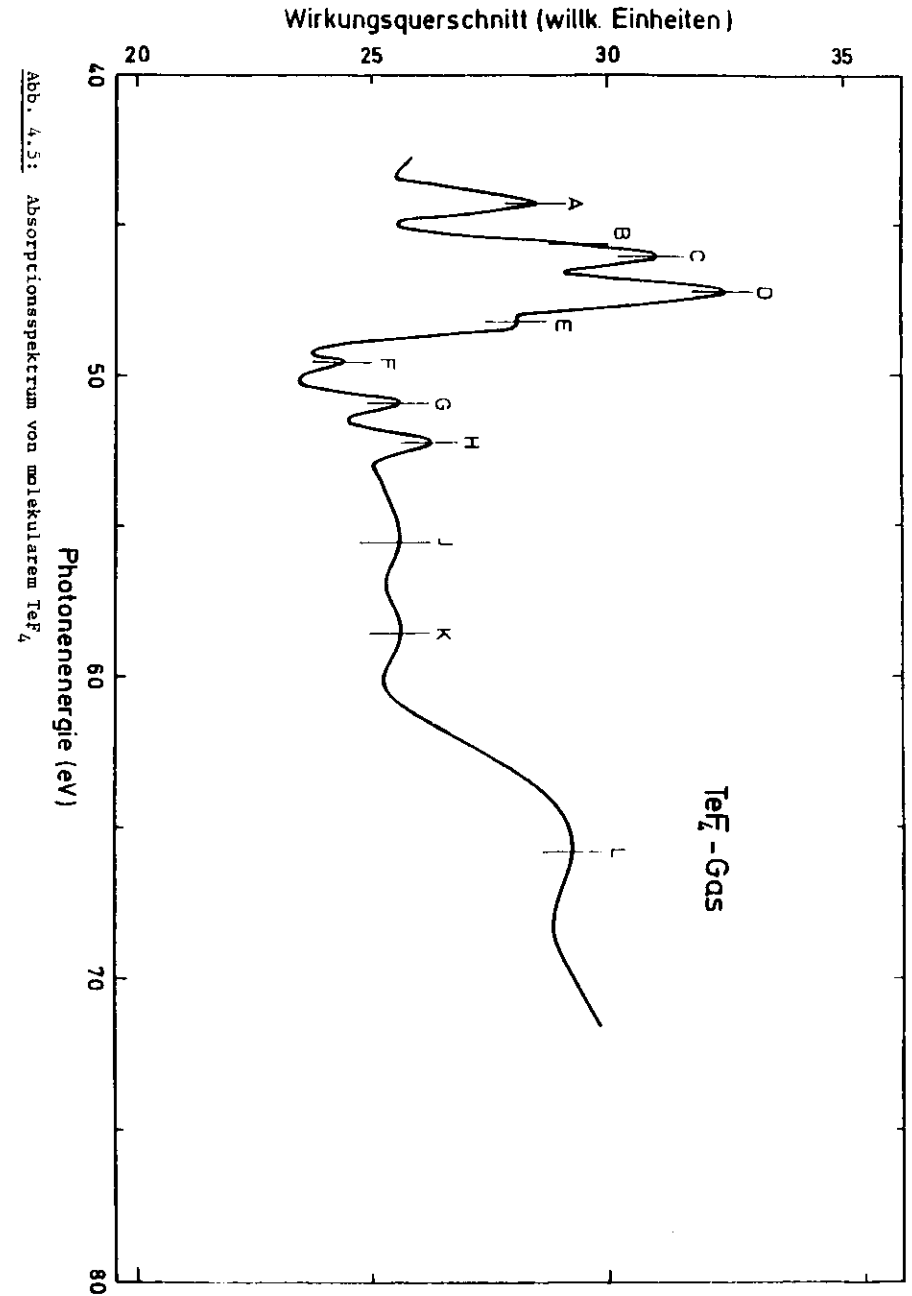
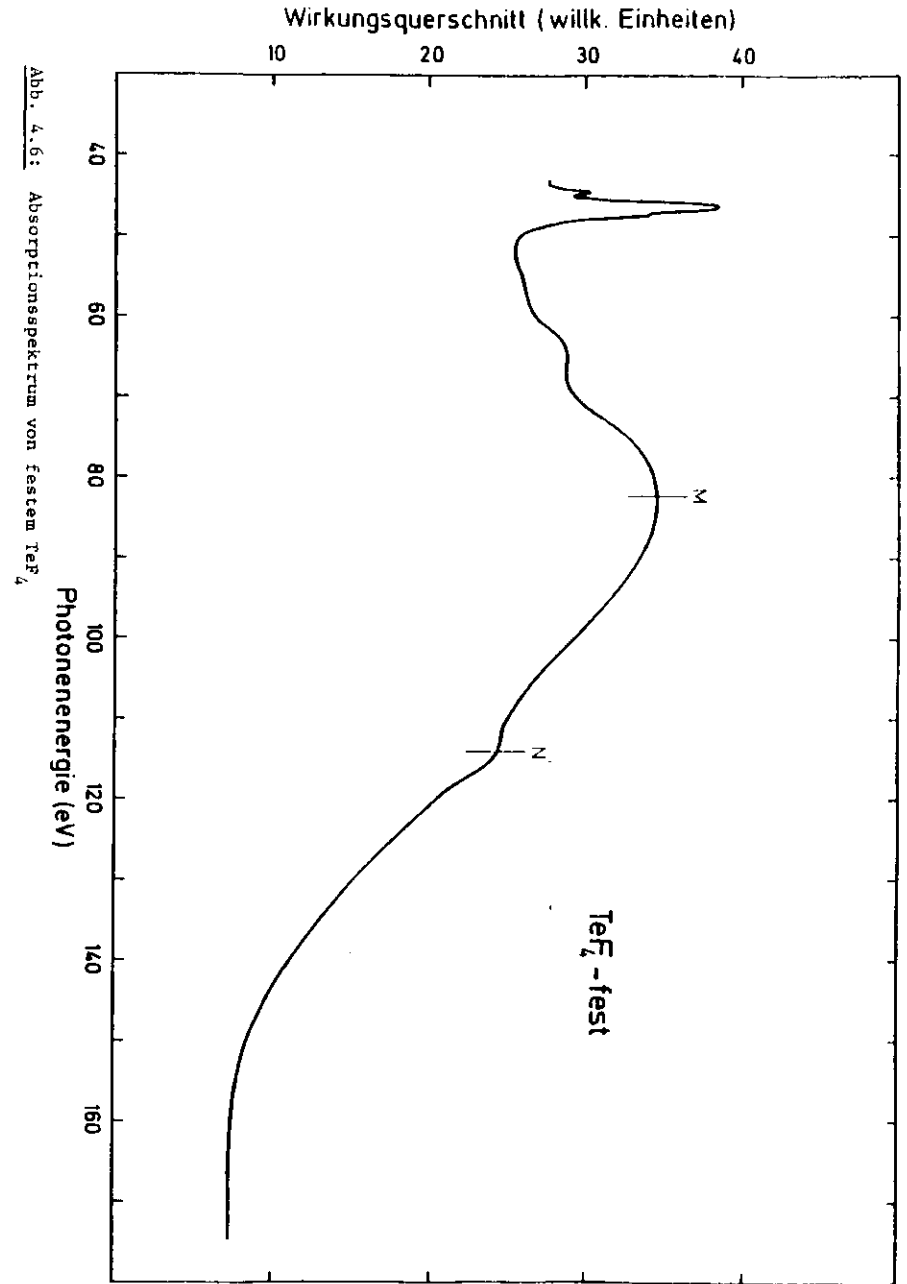


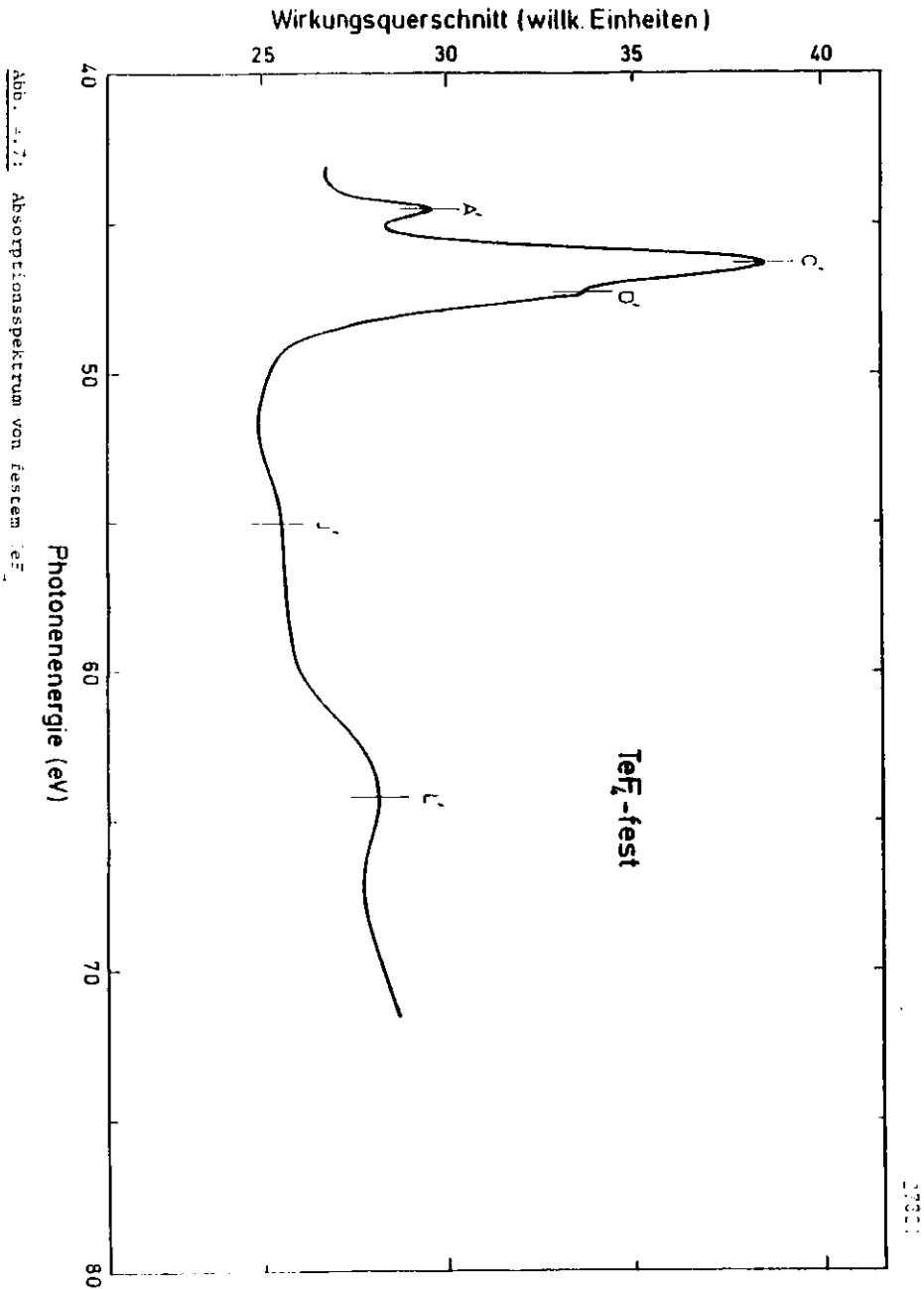
Abb. 4.5: Absorptionsspektrum von molekularem  $\text{TeF}_4$



Tabelle 4.2.: Energiewerte der Absorptionsstrukturen des  $\text{TeF}_4$

Gas		fest	
Linie	E (eV)	Linie	E (eV)
A	$44,22 \pm 0,10$	A'	$44,57 \pm 0,15$
B	$45,5 \pm 0,20$		
C	45,97	C'	$46,36 \pm 0,15$
D	$47,27 \pm 0,10$	D'	$47,25 \pm 0,20$
E	$48,23 \pm 0,20$		
F	$49,53 \pm 0,10$		
G	$50,92 \pm 0,10$		
H	$52,27 \pm 0,10$		
J	55,5	J'	55,0
K	58,5		
L	65,8	L'	64,1
		M'	83,2
		N'	$114,3 \pm 1$





#### 4.2. Vorstellung anderer Untersuchungen von $\text{TeF}_6$ und $\text{TeF}_4$

Uns sind keine Meßergebnisse von  $\text{TeF}_6$  und  $\text{TeF}_4$  im Photonenenergiebereich 40 - 180 eV bekannt.

##### TeF<sub>6</sub>:

Von Potts et. al. (Pot 70) sind die niedrigsten Ionisationspotentiale von  $\text{TeF}_6$  bis 26 eV durch Photoemissionsmessungen bestimmt worden. Das aus dem  $5s$ -Zustand hervorgegangene besetzte  $a_{1g}$ -Orbital besitzt eine Ionisationsenergie von ca. 25,5 eV, die darüberliegenden besetzten Molekülorbitale eine oberhalb 15,8 eV (vgl. Abb. 2.4.). Rösch et.al. (Rüs 74) haben diese Ionisationspotentiale nach der SCF-X $\alpha$ -Methode berechnet. Von Rösch haben wir die Reihenfolge der besetzten  $5p$ -Orbitale übernommen (s. Abb. 2.4.). Aus den Messungen des Raman-Spektrums von Classen et.al. (Cla 70) erhält man eine Abschätzung über die Anregungsenergien von Schwingungszuständen. Sie liegen unterhalb 0,1 eV. Molekülschwingungen sind deshalb schon bei Raumtemperatur angeregt.

##### TeF<sub>4</sub>:

Von Edwards et.al. (Edw 68) wurde die Kristallstruktur des festen  $\text{TeF}_4$  bestimmt. Adams et.al. (Ada 72) haben die Fundamentalschwingungen in festem und matrixisoliertem  $\text{TeF}_4$  gemessen. Die Anregungsenergien liegen beim  $\text{TeF}_4$  auch unterhalb 0,1 eV.

#### 4.3. Interpretation

In der folgenden Diskussion wird versucht, die beobachteten Spektren qualitativ mit den in 2.2. bis 2.6. dargestellten Modellen zu beschreiben.

Es werden drei Spektralbereiche diskutiert:

- 4.3.1. Kontinuumsabsorption (oberhalb 70 eV)
- 4.3.2. Resonanz (60 eV - 70 eV)
- 4.3.3. Molekülübergänge (bis 60 eV).



Schr. 70.), liegt das Maximum der  $4d \rightarrow \epsilon f$ -Übergänge beim Xe näher am Einsatz ( $\Delta E = 35 \text{ eV}$ ) als beim Te ( $\Delta E = 45 \text{ eV}$ ) (vgl. Abb. 4.12.).

Ein ähnlicher Unterschied wäre zwischen den Spektren des  $\text{TeF}_6$  und  $\text{XeF}_6$  zu erwarten. Bei  $\text{TeF}_6$  und  $\text{XeF}_6$  ist dieser Abstand jedoch näherungsweise gleich ( $\approx 30 \text{ eV}$ ) (s. Abb. 4.9.). In Abb. 4.9. wurde das von Nielsen et.al. gemessene  $\text{XeF}_6$ -Spektrum um  $15 \text{ eV}$  zu niedrigeren Energien verschoben und damit am Einsatz angepaßt. Links sind die Einheiten des Wirkungsquerschnittes für  $\text{TeF}_6$ , rechts für  $\text{XeF}_6$  angegeben.

Die effektiv zur Absorption beitragenden Elektronenzahlen  $N_{\text{eff}}$  haben die Werte:

Te (40 - 160 eV) :	11,2
$\text{TeF}_6$ (48 - 160 eV) :	29,5
Xe (64 - 160 eV) :	11,6
$\text{XeF}_6$ (64 - 160 eV) :	40,0
6 x Ne (48 - 160 eV):	25,3
6 x Ne (64 - 160 eV):	18,1

Auffällig ist: 1. daß die Summe der Elektronenzahlen von Te und 6x Ne beim  $\text{TeF}_6$  über dem Meßwert von  $\text{TeF}_6$  liegt, von Xe und 6x Ne beim  $\text{XeF}_6$  deutlich unter dem Meßwert, 2. der starke Abfall des  $\text{XeF}_6$ -Wirkungsquerschnittes oberhalb  $140 \text{ eV}$  (s. Abb. 4.12.) auf Werte, die erheblich kleiner als das sechsfache des Neon-Wirkungsquerschnittes sind.

Beides kann seine Ursache in einer Umverteilung der Oszillatorstärke beim  $\text{XeF}_6$  zu niedrigeren Energien in das breite Maximum haben. Die Oszillatorstärke ist im  $\text{TeF}_6$  über einen größeren Energiebereich verteilt.

Daß der Abstand Einsatz-Maximum der Kontinuumsabsorption im  $\text{XeF}_6$ -Spektrum gegenüber dem im Xe-Spektrum kaum verändert hat, im  $\text{TeF}_6$ -Spektrum gegenüber dem im Te-Spektrum jedoch um ca.  $10 \text{ eV}$ , kann folgenden Grund haben: Im Xe-Spektrum werden am Einsatz  $4d \rightarrow 6p$ -Übergänge beobachtet, im  $\text{XeF}_6$  ist der

$5p$ -Zustand teilweise entvölkert, so daß der energetisch niedriger liegende Übergang  $4d \rightarrow 5p$  wie im Te und  $\text{TeF}_6$  erlaubt ist (vgl. 4.3.4. u. Abb. 4.13.). Verglichen mit dem Spektrum des kristallinen Tellurs, erscheint die Anregung bei  $113 \text{ eV}$  in den Tellurfluorid-Spektren zunächst unerwartet. Sie läßt sich aber mit den in Kapitel 2 entwickelten Vorstellungen als Anregung der  $4p$ -Elektronen erklären. Im kristallinen Tellur ist das  $5s$ -Orbital besetzt, d. h. ein Übergang von  $4p \rightarrow 5s$  ist nicht möglich. Nach unseren Vorstellungen spaltet das  $5s$ -Niveau im  $\text{TeF}_6$  auf (vgl. Abb. 2.4.), wodurch ein leeres  $a_{1g}$ -Orbital entsteht. Aus dem  $4p$ -Orbital des Te-Atomes wird im  $\text{TeF}_6$ -Molekül ein dreifach entartetes  $t_{1u}$ -Orbital (Tab. 2.3.) gebildet. Nach den Auswahlregeln (vgl. 2.4., Tab. 2.4.) sind Übergänge von  $t_{1u}$  nach  $a_{1g}$  erlaubt. Da das Xe zwei  $5p$ -Elektronen mehr als das Te besitzt, ist das beim  $\text{TeF}_6$  leere  $a_{1g}$ -Orbital im  $\text{XeF}_6$  besetzt, so daß der beim  $\text{TeF}_6$  beobachtete  $4p \rightarrow 5s$ -Übergang nicht auftritt (s. Abb. 4.9. und 4.12.).

Eine Spin-Bahn-Aufspaltung konnte nicht beobachtet werden. Nach Rechnungen sollte sie im atomaren Te etwa  $9,5 \text{ eV}$  betragen (Herm 63). Das Fehlen des Spin-Bahn-Partners wird vermutlich durch Mehrteilcheneffekte zu erklären sein, wie sie von Wendin et.al. (Wen 76) diskutiert wurden.

#### 4.3.2. Innere Resonanz

Bei den  $2p \rightarrow \epsilon d$ -Übergängen des  $\text{SF}_6$  (Schw 74, Ble 72, Zim 67, Zim 71, Deh 72, Nak 71, Glu 76) und  $\text{SiF}_4$  (Fri 76) war eine deutliche Modulation der Kontinuumsübergänge eindeutig nachgewiesen worden. Bei den Xenonfluoriden (Nie 73, Nie 74/1, Com 73/1) konnte eine Resonanz bei den  $4d \rightarrow \epsilon f$ -Übergängen nicht beobachtet werden (vgl. Abb. 4.9. und 4.12.). Damit stellt sich die Frage, ob diese Modulation in den  $4d \rightarrow \epsilon f$ -Übergängen grundsätzlich nicht auftritt oder ob die Xenonfluoride eine Sonderstellung einnehmen. Die Klärung dieses Problems war einer der Hauptbeweggründe zur Durchführung dieser Messungen. Bei den Ergebnissen des  $\text{TeF}_6$  und  $\text{TeF}_4$  wird die Anregung bei  $66 \text{ eV}$  als Anregung

Wirkungsquerschnitt (Mb)

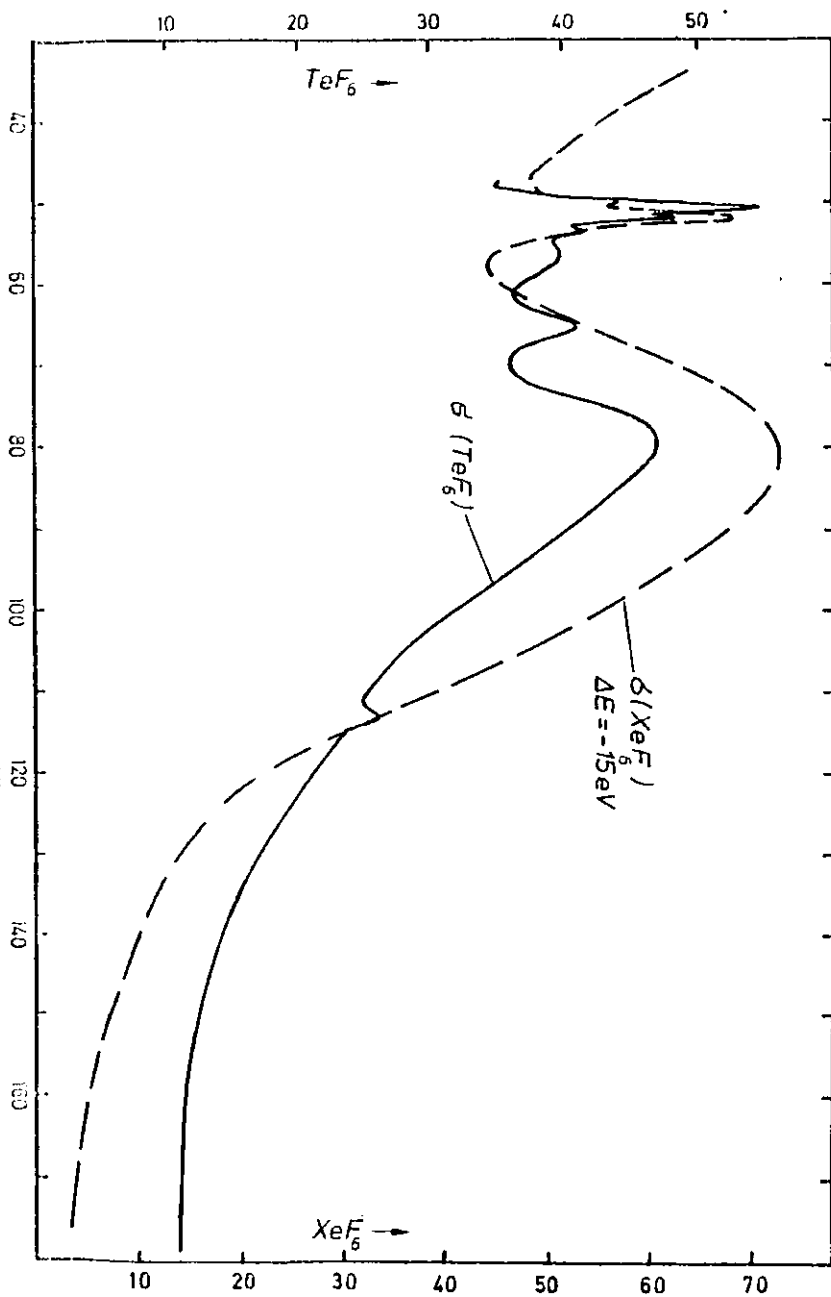


Abb. 4.3: Vergleich des Wirkungsquerschnittverlaufes von  $\text{TeF}_6$  mit dem von  $\text{XeF}_6$ , welcher um -15 eV zur Anpassung am Einsatz verschoben wurde.

in einen inneren Resonanzzustand gedeutet, dessen Entstehen wir mit der durch die Fluorliganden bedingten Potentialbarriere (vgl. 2.6.) erklären. Daß dieser Zustand innerhalb des Moleküles lokalisiert ist, wird dadurch begründet, daß der Übergang in diesen Zustand im Festkörper unverändert auftritt (s. Abb. 4.2., 4.4., 4.5. und 4.7.).

Diese Resonanz ist die erste, die für  $4d \rightarrow ef$ -Übergänge nachgewiesen wurde. Daß beim  $\text{XeF}_6$  keine Resonanzen gemessen wurden, kann folgende Ursachen haben:

1. Beim Te ist das Tal des effektiven atomaren Potentials für f-symmetrische Zustände flacher und der Wall höher und näher am Kern als beim Xe (vgl. 2.5. u. 2.7.). Dieses hat zur Folge, daß für Xe bei gleichem energetischen Abstand zum Einsatz die ef-Zustände näher am Zentralatom lokalisiert sind und es bei geringem Abstand zu einer maximalen Überlappung mit den 4d-Zuständen kommt, wodurch das Maximum der Kontinuumsabsorption näher am Einsatz liegt. Die f-symmetrischen Orbitale des  $\text{XeF}_6$  sind deshalb atomähnlicher und werden weniger durch die Liganden modifiziert.

2. Die Bindung im  $\text{TeF}_6$ -Molekül hat stärkeren ionischen Charakter als die Bindung im  $\text{XeF}_6$ -Molekül. Daraus folgt beim  $\text{TeF}_6$  eine höhere Barriere durch die Fluornachbarn. Beide Ursachen gemeinsam führen wahrscheinlich zu einer Aufspaltung der  $4d \rightarrow ef$ -Übergänge in  $\text{TeF}_6^-$  und  $\text{TeF}_4$ -Molekülen, die bei den Xenonfluoriden nicht in Erscheinung tritt (vgl. Abb. 4.10.). Da beim kristallinen Te keine Resonanz gemessen wurde (Son 73), ist die in Punkt 1. diskutierte atomare Potentialbarriere allein zur Beschreibung der Aufspaltung nicht ausreichend.

Der nur geringfügig größere Abstand der Fluorliganden im  $\text{XeF}_6$  ( $\text{TeF}_6$ : 1,82 Å,  $\text{XeF}_6$ : 1,89 Å,  $\Delta d = 4\%$  begünstigt das Entstehen atomähnlicher Orbitale. Im einseitig offeneren  $\text{TeF}_4$ -Molekül (vgl. Abb. 2.2. und 2.3.) sollte aufgrund einer weniger ausgeprägten Potentialbarriere eine schwächere Resonanzerscheinung auftreten, was mit dem experimentellen Befund übereinstimmt.

4.3.3. Molekülübergänge am Einsatz der 4d-Absorption

a)  $\text{TeF}_6$

Nach 2.3. spaltet das 4d-Orbital in die Zustände  $e_g$  und  $t_{2g}$  auf. Wir nehmen an, daß die Ligandenfeldaufspaltung des 4d-Niveaus klein ist (einige 0,1 eV). Die Spin-Bahn-Aufspaltung nehmen wir in etwa so groß wie im kristallinen Tellur an (= 1,3 eV) (vgl. 2.3., S. 73).

Der 5p-Zustand ist durch die Molekülbindung stark aufgespalten in einen bindenden  $t_{1u}$  und einen antibindenden leeren  $t_{1u}$ -Zustand (vgl. Abb. 2.4.).

Die Spin-Bahn-Aufspaltung ist mit ca. 0,8 eV in der Literatur angegeben (Herm 63). Dieser Wert stellt eine obere Grenze für die Spin-Bahn-Aufspaltung des antibindenden  $t_{1u}$ -Zustandes dar. Je mehr das 5p-Niveau des Tellurs zu dem  $t_{1u}$ -Zustand beiträgt, desto näher sollte die  $t_{1u}$ -Aufspaltung an 0,8 eV liegen.

Der nichtbindende 6p-Zustand sollte schon ziemlich starken Rydbergcharakter zeigen, d. h. außerhalb des Molekülverbandes große Aufenthaltswahrscheinlichkeit besitzen und kleine Spin-Bahn-Aufspaltung.

Der 5s-Zustand des Te ist in einen bindenden besetzten  $a_{1g}$  und einen antibindenden leeren  $a_{1g}$ -Zustand aufgespalten (vgl. Abb. 2.4.). Nach den Auswahlregeln (Kap. 2.4.) sind die Übergänge in diesen Zustand von den Ausgangsniveaus  $e_g$  und  $t_{2g}$  verboten.

Da die beiden Linien D und F beim Übergang zum Festkörper verschwinden, müssen sie Übergängen in Endzuständen zugeordnet werden, die außerhalb des Molekülverbandes große Amplituden besitzen (Schw 74). Die Linien D und F des  $\text{TeF}_6$ -Gases liegen ca. 1,3 eV auseinander, so daß D und F als Spin-Bahn-Partner des 4d-Ausgangszustandes betrachtet werden können.

Die Linien D und F werden dem Übergang  $4d_{3/2, 5/2} (e_g, t_{2g}) \rightarrow 6p_{1/2, 3/2} (t_{1u})$  zugeordnet (vgl. Abb. 4.10.). Mit Ausnahme der Linien D und F sind das Gas- und das Festkörper-Spektrum einander sehr ähnlich.

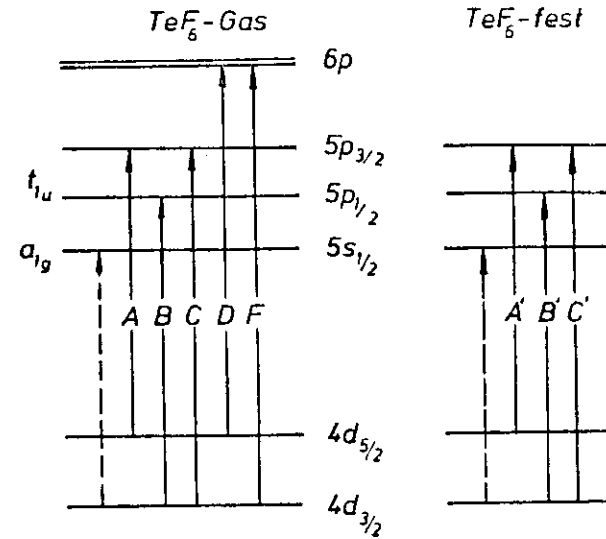


Abb. 4.10: Niveauschema des  $\text{TeF}_6$

Die noch übrige Bande A-B-C muß deshalb Übergängen in Orbitale zugeordnet werden, die innerhalb der F-Liganden lokalisiert sind. Es wird die Bande A-B-C als Übergang  $4d_{3/2, 5/2} (e_g, t_{2g}) \rightarrow 5p_{1/2, 3/2} (t_{1u})$  interpretiert (vgl. Abb. 4.10.). Vernachlässigt man die Ligandenfeldaufspaltung des 4d-Niveaus, sie sollte nach den Halbwertsbreiten der Linien D und F 0,5 eV nicht überschreiten, würde man drei Linien erwarten.

Auffallend ist der unterschiedliche Verlauf der  $\text{TeF}_6$  Festkörper- und Gaspektren am 4d-Einsatz. Möglicherweise spielt dabei der verbotene Übergang  $4d_{3/2, 5/2} (e_g, t_{2g}) \rightarrow 5s_{1/2} (a_{1g})$  eine Rolle, der im Festkörper schwach erlaubt

ist.

Bei dem in Abb. 4.10. mit den erwarteten Übergängen dargestellten Niveauschema wurde die Elektron-Loch-Wechselwirkung vernachlässigt.

Da das bei -8,6 eV liegende 5p-Orbital des Te-Atomes (vgl. Abb. 2.4.) hauptsächlich zum ersten leeren  $t_{1u}$ -Orbital beiträgt, schätzen wir, daß die Ionisationsgrenze ca. 8 eV oberhalb des Einsatzes liegt.

Eine Rydbergserie wäre, falls sie überhaupt nachgewiesen werden kann, in der Umgebung von G (s. Abb. 4.2.) zu erwarten. Bei unseren Messungen konnten in der Umgebung von G keine Strukturen nachgewiesen werden.

b)  $TeF_4$  :

Beim  $TeF_4$  werden auf der höherenergetischen Seite vom 4d-Einsatz Linienpaare mit 1,3 eV Abstand gemessen (E und F sowie G und H), der Spin-Bahnaufspaltung des 4d-Ausgangsniveaus (Son 73). Aus der Linienbreite der Linien F bis H wird abgeschätzt, daß die Ligandenfeldaufspaltung des 4d-Ausgangszustandes 0,5 eV nicht übersteigt. Das 4d-Ausgangsniveau spaltet auf in  $2a_1 + a_2 + b_1 + b_2$ -Orbitale (Tab. 2.2., Abb. 2.5.). Für das 5p-Orbital des gasförmigen  $TeF_4$  wird eine Aufspaltung in maximal drei Orbitale ( $p_1, p_2, p_3$ ) erwartet. Dieses ergibt sich aus der Spin-Bahn-Kopplungs-Matrix (Schw 78):

	$x\alpha$	$y\alpha$	$z\beta$	$z\alpha$	$y\beta$	$x\beta$
$x\alpha$	0	+i	1			
$y\alpha$	-i	0	+i		0	
$z\beta$	1	-i	0			
$z\alpha$				0	+i	1
$y\beta$		0		-i	0	+i
$x\beta$				1	-i	0

$$\cdot \frac{\lambda}{2}$$

- $\lambda$  : Spin-Bahn-Kopplungskonstante
- $x, y, z$  : p Eigenfunktionen für die die Potentialmatrix in der Symmetrie  $C_{2v}$  bereits diagonal ist
- $\alpha, \beta$  : Eigenfunktionen des Elektronenspins

Da die Potentialmatrix in dieser Darstellung bereits diagonal ist, gilt für die Eigenfunktionen  $x, y, z$ :

$$H x = E_x x, H y = E_y y \text{ und } H z = E_z z$$

H: Hamilton-Operator

$E_x, E_y, E_z$  : Energieeigenwerte ohne Spin-Bahn-Kopplung

Nach dem Einsetzen dieser Energieeigenwerte in die Diagonale zerfällt die Matrix immer noch in zwei 3 x 3 Untermatrizen. Wie man durch Spalten- und Zeilenvertauschung nachweist, besitzen beide Untermatrizen die gleiche Sekulargleichung 3. Grades zur Bestimmung der Eigenwerte dieser Untermatrizen. Da eine Gleichung 3. Grades höchstens 3 verschiedene Lösungen hat, werden 3 Energieeigenwerte erwartet.

Es kann das gemessene Linienspektrum mit den in Abb. 4.11. dargestellten Übergängen

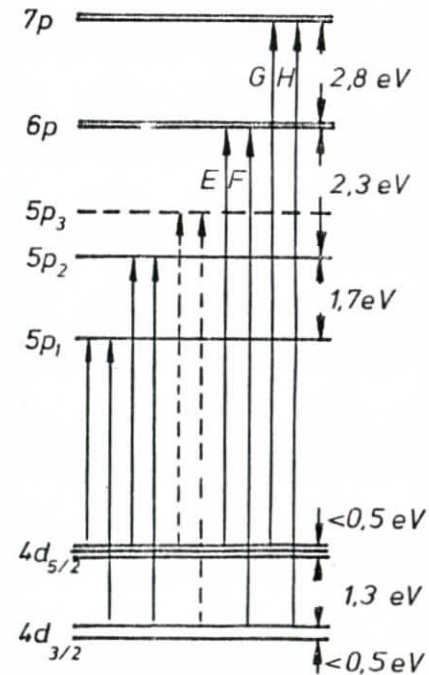


Abb. 4.12: Niveauschema von  $TeF_4$  unter Vernachlässigung der Elektron-Loch-Wechselwirkung beschrieben werden. Die vernachlässigte Elektron-Loch-Wechselwirkung kann zu einer Verschiebung

der Linien und Veränderung der Oszillatorstärkenverhältnisse führen (vgl.  $\text{XeF}_2$ , Nie 73, Com 73/1, Nie 74/1).

Die Linien E und F bzw. G und H werden als Übergänge von  $4d_{5/2, 3/2}$   $\rightarrow$   $6p_{3/2, 1/2}$  bzw.  $7p_{3/2, 1/2}$  gedeutet. Auffällig ist das Oszillatorstärkenverhältnis der Übergänge nach  $6p$  zu denen nach  $7p$ . Im atomaren Modell müßten die Übergänge nach  $7p$  wesentlich schwächer sein als die Übergänge nach  $6p$  (Pan 68). Die Spin-Bahn-Aufspaltungen der  $6p$ - und  $7p$ -Zustände sind so klein, daß sie nicht mehr aufgelöst werden konnten.

Wie beim  $\text{TeF}_6$  wird geschätzt, daß die Ionisationsgrenze ca. 8 eV oberhalb der  $5p$ -Zustände liegt.

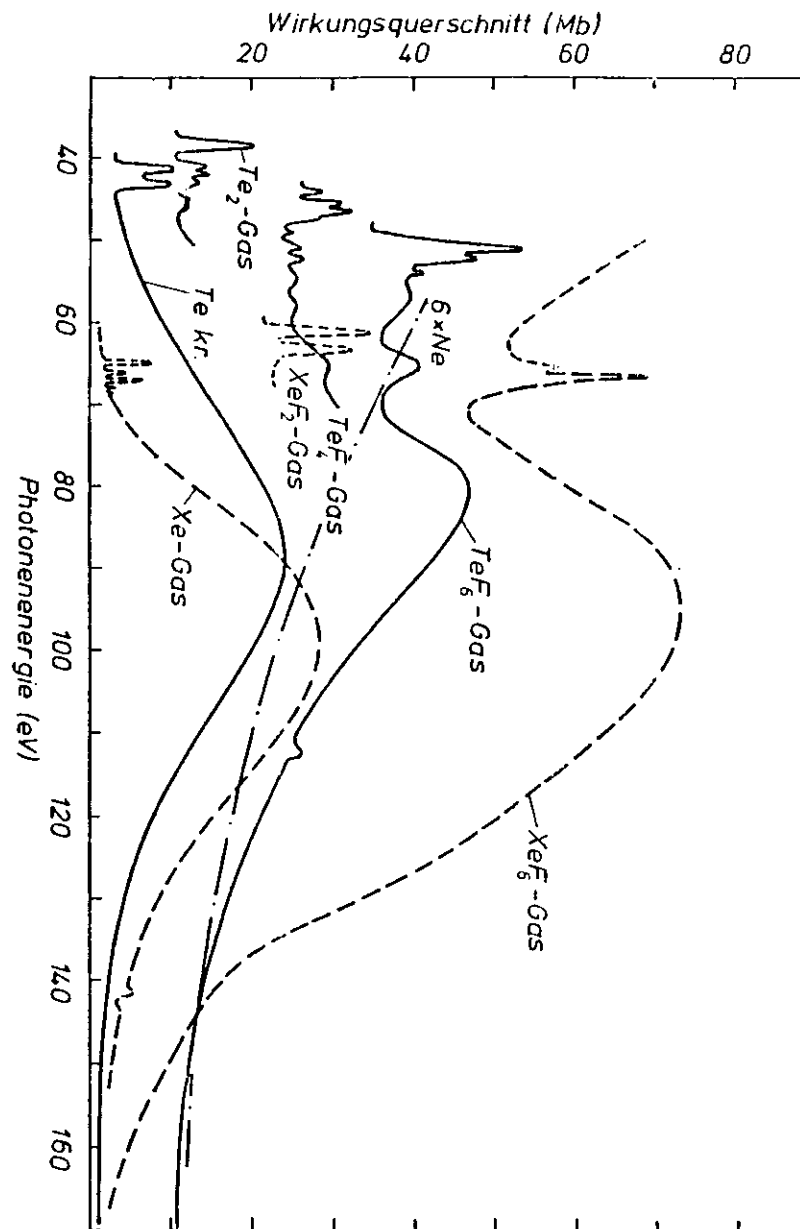
Es wurde die Oszillatorsomme des festen  $\text{TeF}_4$  mit der des gasförmigen  $\text{TeF}_4$  zwischen 43 und 50 eV (ausgenommen Anregung F) verglichen. Die Oszillatorsomme des festen  $\text{TeF}_4$  war nur ca. 10 % größer, was dafür spricht, daß die Übergänge A - D des gasförmigen  $\text{TeF}_4$  alle in der breiten Bande A' - D' des festen  $\text{TeF}_4$  vereinigt sind. (Bei der Bestimmung der Oszillatorsomme wurde angenommen, daß der kontinuierliche Untergrund in beiden Aggregatzuständen gleich groß ist. Die in relativen Einheiten gemessenen Spektren wurden durch entsprechende Maßstabsfaktoren angepaßt.)

Da beim festen  $\text{TeF}_4$  die chemische Umgebung des Te-Atomes gegenüber der Umgebung des gasförmigen  $\text{TeF}_4$  stark verändert ist (5 nächste Nachbarn (fest) statt 4 (Gas), s. Kap. 2.2.), ist beim  $\text{TeF}_4$  ein direkter Vergleich von Festkörper- und Gas-Spektrum nicht sinnvoll.

#### 4.3.4. Einfluß durch die veränderte chemische Umgebung

In Abb. 4.12. sind die Spektren der Wirkungsquerschnitte von kristallinem Te sowie den Gasen  $\text{Te}_2$ ,  $\text{TeF}_4$ ,  $\text{TeF}_6$ , Xe,  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_6$  und Ne dargestellt. Die Wirkungsquerschnitte von  $\text{Te}_2$  und  $\text{TeF}_4$  sind nur in relativen Einheiten angegeben. Das Spektrum des kristallinen Te wurde einer experimentellen Arbeit

Abb. 4.12: Verschiebung des  $4d$ -Einsatzes





von Sonntag et.al. entnommen (Son 73). Das Spektrum des  $\text{Te}_2$ -Gases wurde von Radler und Sonntag gemessen (Son 77). Die Werte für Xe (Schr 70), Ne (Kei 70) und Xenonfluoride (Nie 73) wurden den Dissertationen von Schreiber, Keitel und Nielsen entnommen.

Zunächst fällt auf, daß mit zunehmender Fluorligandenzahl der Einsatz der 4d-Absorption zu höheren Energien verschoben wird (vgl.  $\text{TeF}_4$  mit  $\text{TeF}_6$  und  $\text{XeF}_2$  mit  $\text{XeF}_6$ ). (Der  $\text{XeF}_4$ -Einsatz liegt zwischen den Einsatzen von  $\text{XeF}_2$  und  $\text{XeF}_6$ .) Auch beim Übergang vom molekularen  $\text{Te}_2$  bzw. kristallinem Te zu den Tellurfluoriden tritt dieser Effekt auf. Jedoch tritt beim atomaren Xe der Einsatz bei höheren Energien ein als beim  $\text{XeF}_2$ . Die Ursache für diese Erscheinung ist folgendermaßen zu deuten. Beim Te sowie bei den Tellurfluoriden sind die Linien am Einsatz als Übergänge  $4d \rightarrow 5p$  zu betrachten (s. Abb. 4.12.). Im Xe-Atom ist das 5p-Niveau voll besetzt. Deshalb sind im atomaren Xe die Übergänge  $4d \rightarrow 5p$  verboten. Die Linien am Einsatz werden als Übergang  $4d \rightarrow 6p$  gedeutet (Schr 70). Durch die Molekülbindung in den Xenonfluoriden wird das 5p-Niveau teilweise entvölkert, so daß die Übergänge  $4d \rightarrow 5p$  möglich werden (s. Abb. 4.13.).

Mit zunehmender Fluorligandenzahl wird das 5p-Niveau mehr entvölkert, wodurch die effektive Kernladung für das 4d-Orbital zunimmt, was eine Absenkung der Orbitale zur Folge hat (s. Abb. 4.13. schematisch). Der Einfluß auf die leeren Orbitale, die aus dem 5p-Zustand des Te hervorgegangen sind, ist schwerer zu erfassen. Einerseits werden sie durch die Molekülbindung, da sie antibindend sind, angehoben, andererseits durch die größere effektive Kernladung des Te weiter abgesenkt. Welcher Effekt überwiegt, ist in dieser einfachen Betrachtung nicht zu entscheiden.

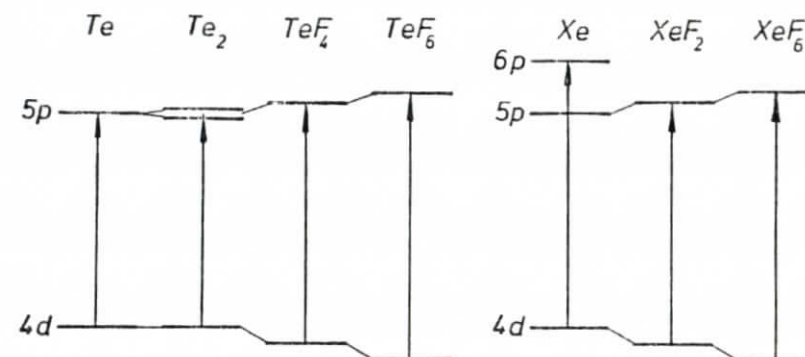


Abb. 4.13: Verschiebung des 4d-Einsatzes

## 5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das optische Absorptionsverhalten der Moleküle  $\text{TeF}_6$  und  $\text{TeF}_4$  in gasförmiger und fester Phase am Einsatz der Anregung der 4d-Elektronen des Telluratomes untersucht.

Als Lichtquelle diente die Synchrotronstrahlung des Deutschen Elektronen Synchrotrons DESY, die im untersuchten Photonenenergiebereich eine kontinuierliche Spektralverteilung aufweist. Die Messungen wurden an einem Rowland-Spektrographen mit Hilfe eines offenen magnetischen Elektronen-Multipliers durchgeführt.

Da das  $\text{TeF}_4$  sich mit Luftfeuchtigkeit bereits in wenigen Sekunden zu einer stark ätzenden Flüssigkeit umsetzt, war es erforderlich, für die Messungen des festen  $\text{TeF}_4$  einen besonderen Aufdampfofen mit Aufdampfleitung zu konstruieren. Zur Messung des gasförmigen  $\text{TeF}_4$  war die Entwicklung einer geheizten Gaszelle erforderlich.

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Der Kontinuumsverlauf der  $4d \rightarrow \epsilon f$ -Übergänge des Wirkungsquerschnittes der Tellurfluoride ist nach Abzug des Fluoranteiles dem des kristallinen Te sehr ähnlich. Die Oszillatorstärke ist bei den Tellurfluoriden über einen weiteren Energiebereich verteilt als bei den Xenonfluoriden.
2. Der Kontinuumsverlauf zeigt eine Modulation bei den  $4d \rightarrow \epsilon f$ -Übergängen, die, wie bei den  $2p \rightarrow \epsilon d$ -Anregungen im  $\text{SF}_6$  und  $\text{SiF}_4$ , als Übergänge in innere Resonanzzustände interpretiert wurde. Diese Interpretation wird durch das unveränderte Erscheinen im Festkörper gestützt. Damit gelang erstmals der Nachweis der Anregung in innere Resonanzzustände bei den  $4d \rightarrow \epsilon f$ -Übergängen.
3. Rydbergserien wurden wegen der elektronegativen Fluorliganden erwartungs-

gemäß nicht beobachtet. Nahe des Einsatzes konnten durch Vergleich zwischen dem Spektrum des Gases und des Festkörpers Übergänge in außerhalb des Molekülgerüsts liegende Rydbergähnliche-Orbitale nachgewiesen werden.

4. Mit gruppentheoretischen Modellen wurde eine Zuordnung der Linien am Einsatz im Rahmen des Einelektronenmodells gegeben. Bei zunehmender Fluorligandenzahl wird der Einsatz zu höheren Energien verschoben.
5. Eine weitere Linie wurde als  $4p \rightarrow 5s (a_{1g})$ -Übergang erkannt, der im atomaren Te wegen der gefüllten 5s-Schale verboten ist.

Literatur:

- Ada 72 C. J. Adams and A. J. Dows, *Spectrochimica Acta*,  
Vol. 28A, pp. 1841 to 1854, Pergamon Press 1972
- Ait 71 O. Aita, I. Nagakura and T. Sagawa, *Journ. of the Phys. Soc.*  
of Japan Vol. 30, No. 5, P. 1414 - 1422, May 1971
- Bec 75 R. Becker, *Theorie der Wärme*, Heidelberger Taschenbücher 1975
- Ben Bendix Scientific Instruments & Vacuum Division  
Instruction and Operation Manual for Magnetic Electron  
Multiplier Series 300 and Modell 1122 Power supply
- Ble 72 D. Blechschmidt, E. E. Koch, R. Haensel, U. Nielsen and  
T. Sagawa, *Interner Bericht DESY SR - 72/2*
- Bli 67 R. Blinc, G. Lahajnar, *Phys. Rev. Letters* 19, 685/7 (1967)
- Bro 70 F. C. Brown, Chr. Gähwiller, H. Fujita, A. B. Kunz,  
W. Scheifley, N. Carrera.  
*Extreme-Ultraviolet Spectra of Ionic Crystals*  
*Phys. Rev. B*, Vol. 2, No. 6 Sep. 1970
- Cod 64 K. Codling and R. P. Madden, *Phys. Rev. Letters* 12, 106 (1964)
- Cod 67 K. Codling, R. P. Madden and D. L. Ederer, *Phys. Rev.* 155, 26  
(1967)
- Com 73/1 F. J. Comes, R. Haensel, U. Nielsen and W. H. E. Schwarz,  
*Journ. of Chem. Phys.*, Vol. 58, No. 2, 15. Jan. 1973
- Com 73/2 F. J. Comes, U. Nielsen and W. H. E. Schwarz,  
*Journ. of Chem. Phys.*, Vol. 58, No. 6, 15. March 1973
- Con 70 E. U. Condon, G. H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*,  
Cambridge, University Press 1970
- Coo 64 J. W. Cooper, *Phys. Rev. Letters*, Vol. 13, No. 25, 21. Dez. 1964  
p. 762
- Deh 72 J. L. Dehmer, *J. Chem. Phys.* 56, 19 (1972)
- Deh 76 J. L. Dehmer, *Proceeding of the 2nd Intern. Conf. on*  
*Inner-Shell Ionization Phenomena*, March 29 - April 2,  
1976, Freiburg, West Germany
- Edw 68 A. J. Edwards and F. I. Hewaidi, *J. Chem. Soc. (A)*  
1968 pp. 2977 to 2980
- Eng 73 H. A. Enge, M. R. Wehr and J. A. Richards,  
*Introduction to Atomic Physics*, Addison-Wesley 1973
- Fan 68 U. Fano and J. W. Cooper, *Reviews of Modern Phys.*  
Vol. 40, No. 3, July 1968, D. 441
- Fri 76 H. Friedrich, *Diplomarbeit Univ. Hamburg* 1976
- Gäh 70 Chr. Gähwiller and Fr. Brown, *Phys. Rev. B* Vol. 2  
No. 6 Sep. 70
- Glu 76 E. S. Gluskin, A. A. Krasnopernova and V. A. Mazalov,  
*J. Structural Chemistry, USSR* 1, 185 (1976)
- Gme 40 Gmelin, *Handbuch d. Anorg. Chemie*, Tellur  
Verlag Chemie, Weinheim 1940
- Gme 77 Gmelin, *Handbuch der Anorg. Chemie*, Tellur Erg. Bd. B  
Verlag Chemie, Weinheim 1977
- God 69 R. P. Godwin, *Synchrotron Radiation as a Light Source*,  
*Springer Tracts in Modern Physics*, Vol. 51, 1969
- Haen 65 R. Haensel, *Experimente mit der Synchrotronstrahlung*  
*Interner DESY-Bericht* 1965 A2 101
- Hag 74 H.-J. Hagemann, W. Gudat and C. Kunz, *Optical Constants*  
*Interner DESY-Bericht* 1974 SR 74/7
- Haug 72 A. Haug, *Theoretical Solid State Physics*, Volume 1  
Pergamon Press, Oxford, 1972

- Hel 70 K. H. Hellwege, Einführung in die Physik der Atome,  
Heidelberger Taschenbücher 1970
- Hel 74 K. H. Hellwege, Einführung in die Physik der Molekeln,  
Heidelberger Taschenbücher 1974
- Her 66 G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure,  
Vol. III, Electronic Spectra and Electronic Structure of  
Polyatomic Molecules,  
Van Nostrand Reinhold Company, New York 1966
- Her 73 G. Herzberg, Einführung in die Molekülspektroskopie,  
Steinkopferverlag Darmstadt 1973
- Herm 63 F. Herman and S. Skillman, Atomic Structure Calculations,  
Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, New Jersey
- Il Mcl 73 F. Hermann, A. D. Mc Lean, R. K. Nesbest,  
Computational Methods for Large Molecules and Localized  
States in Solids, Plenum Press, New York, 1973
- Hol 75 J. M. Hollas, Die Symmetrie von Molekülen,  
W. de Gruyter Berlin, New York 1975
- Jack 75 J. D. Jackson, Classical Electrodynamics, John Wiley 1975
- Kei 70 G. Keitel, Dissertation, Interner DESY-Bericht 1970 F41-70/7
- Kit 73 Ch. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik,  
R. Oldenburg John Wiley 1973
- Koch 77 E. E. Koch und C. Kunz, Synchrotronstrahlung bei DESY  
Ein Handbuch für Benutzer, Interner DESY-Bericht 1977
- Kun 76 C. Kunz, Experimente mit Synchrotronstrahlung I und II,  
Physikalische Blätter 32. Jahrgang Jan/Febr. Heft 1/2, 1976
- Lan 60 Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik,  
Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, Bd. 2, Teil a,  
Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1960

- Lot 69 G. F. Lothian, Absorption Spectrophotometry,  
Adam Hilger, Ltd., London 1969
- Man 67 S. T. Manson and J. W. Cooper, Phys. Rev. Vol. 165,  
No. 1, 5. Jan. 1968, p. 126
- May 77 T. Mayer-Kuckuk, Atomphysik, Teubner Studienbücher Physik 1977
- Mc G 68 E. J. Mc Guire, Phys. Rev. 175, 20 (1968)
- Nak 71 M. Nakamura, Y. Morioka, T. Hayaishi, E. Ishiguro and  
Sasanuma, in Conference Digest of the III. Intern. Conf.  
on VUV Radiation Physics, edited by Y. Nakai, Tokyo (1971)
- Nef 68/1 V. I. Nefedov and V. A. Fomichev, Zh. Strukt. Khim. 11,  
299 (1968)
- Nef 68/2 V. I. Nefedov and V. A. Fomichev, J. Struct. Chem. 9,  
217, 1968
- Nie 73 U. Nielsen, Die optischen Eigenschaften der Xenonfluoride  
im Photonenenergiebereich zwischen 6 eV und 160 eV,  
Dissertation Interner Bericht DESY F 41 - 73/9
- Nie 74/1 U. Nielsen, R. Haensel, and W. H. E. Schwarz  
The Electronic and Geometric Structure of the Free  
XeF<sub>6</sub> Molecule,  
Interner Bericht DESY SR - 74/3
- Nie 74/2 U. Nielsen, Anleitung zur Benutzung des Programmsystems  
MOSES, Interner Bericht DESY F41 - 74/3
- Ono 67 Y. Onodera and Y. Toyozawa, J. Phys. Soc. Japan 22,  
833 (1967)
- PAR 67 PAR Instruction Manual Lock-In-Amplifieres Models 120  
and 122, 1967,  
Princeton Applied Research Corporation
- Pot 70 W. Potts, H.J. Lempka, D. G. Streets and W. C. Price  
Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A. 268, 59 - 76 (1970)

- Rad 69 K. Radler, Experimentelle Diplomarbeit Hamburg, 1969
- Rei 59 L. Reimers, Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden, Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1959
- Rös 74 N. Rösch, V. H. Smith and M. H. Whangbo  
J. of the American Chem. Soc./ 96 : 19/ Sep. 18, 1974
- Sau 67 J. A. R. Sanson, Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectrom- copy, John Wiley, 1967
- Schä 72 H. F. Schaefer, The Electronic Structure of Atoms and Molecules, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass., 1972
- Schl 67 H. L. Schläfer und G. Gliemann, Einführung in die Liganden- feldtheorie, Akad. Verlagsges., Frankfurt a. M., 1967
- Schr 70 P. Schreiber, Dissertation, Interner DESY-Bericht 1970 F41-70/5
- Schw 74 W. H. E. Schwarz, Angew. Chem. /86. Jahrg. 1974/ Nr. 14
- Schw 78 W. H. E. Schwarz, private Mitteilung, 1978
- Sep 77 K. Seppelt, private Mitteilung, 1977  
(Anorganisch chem. Inst. der Univ. Heidelberg)
- Slä 60 J. C. Slater, Quantum Theory of Atomic Structure I, II, Mc Graw - Hill Book Company, New York, 1960
- Slä 63 J. C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. I, Mc Graw - Hill Book Company, New York, 1963
- Slä 65 J. C. Slater Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. II, Mc Graw - Hill Book Company, New York, 1965
- Son 73 B. Sonntag, T. Tuomi and G. Zimmerer,  
phys. stat. sol. (b) 58, 101 (1973)
- Son 77 B. Sonntag, Interner Bericht DESY SR - 77/17
- Wen 76 G. Wendin and M. Olmo, Physica Scripta 14, 148 (1976)

- Zim 67 T. M. Zinkina and V. A. Fomichev,  
Soviet Physics-Doklady Vol. 11, No. 8, Febr. 1967
- Zim 71 T. M. Zinkina and A. S. Vinogradov,  
Journ. de Physique, Coll. C 4, sup. a. no. 10, Tome 32  
Octobre 1971, page C4-3

## D a n k s a g u n g

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 1976 - 1978 in der Abteilung Synchrotronstrahlung des II. Institutes für Experimentalphysik der Universität Hamburg.

Allen Mitgliedern der Gruppe F 41 des Deutschen Elektronen-Synchrotrons möchte ich für die gute Zusammenarbeit danken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Sonntag für die Überlassung des Themas dieser Arbeit, die Betreuung bei der Durchführung der Experimente und die lehrreichen Diskussionen.

Herr Dr. W. H. E. Schwarz (Bonn) gab Hinweise zur Interpretation.

Herrn Dr. K. Seppelt der Universität Heidelberg danke ich für die Herstellung der Proben und Herrn Zeiger der Gruppe F 41 für die Hilfe bei der Herstellung der Folien.

Meiner Schwester Kirsten Kieckbusch danke ich für die mühevollen Schreibarbeit.

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