

Interner Bericht
DESY F41-73/1
Februar 1973

DESY-Bibliothek

8. MRZ. 1973

Photoabsorption von Caesium-Dampf im extremen Ultraviolett

von

Helmuth Petersen

Photoabsorption von Caesium-Dampf im
extremen Ultraviolett

Experimentelle physikalische Diplomarbeit
des
Fachbereichs Physik
der
Universität Hamburg

vorgelegt von

Helmuth Petersen

1972

Inhalt

	Seite
1. Einleitung	1
2. Atomphysikalische theoretische Grundlagen	3
2.1 Potential, Oszillatorstärke, Wirkungsquerschnitt	3
2.2 Zentralfeld-Näherung, Termenergien	4
3. Cs-Dampfsäule für die Absorptionsmessungen	8
3.1 Chemische Eigenschaften von Cs	8
3.2 Erzeugung einer stabilen Dampfsäule	10
4. Messung und Auswertung	13
4.1 Strahlführung, Vorgehen bei der Belichtung	13
4.2 Auswertung der Platten	14
5. Ergebnisse und Diskussion	16
5.1 Das Gesamtspektrum	16
5.2 Die 4d-Absorption	16
5.2.1 Gebundene f-symmetrische Zustände	17
5.2.2 Übergänge in p-symmetrische Zustände	17
5.2.2.1 Lage der Seriegrenzen	19
5.2.2.2 Interpretation der Linien am Einsatz der 4d-Absorption	22
5.2.3 Vergleich von atomarem Cs, kristallinem und molekularem CsCl im Bereich der 4d-Absorption	25
5.3 Das d→f Maximum	27
5.4 Doppelanregungen 4d+5p	29
5.5 Anregungen von 4p-Elektronen	30
6. Zusammenfassung	33
Anhang A: Test-Messungen im Fundamentalbereich	35
Anhang B: Ein Programm zur Errechnung von Kontinuumswellenfunktionen	36
Literaturverzeichnis	38

1. Einleitung

Im Energiebereich zwischen etwa 10 eV und 500 eV, dem sogenannten Vakuum-ultraviolett, können Festkörperabsorptionsspektren nur in wenigen Fällen durch das Einelektron-Bändermodell befriedigend beschrieben werden. Dies gilt sowohl am Einsatz von Übergängen aus inneren Schalen wie auch im Bereich von Kontinuumsübergängen.

Atomare Modelle sind hier erfolgreicher, weil die Anregungen innerer Elektronen im Festkörper stark lokalisiert sind, wie experimentell an vielen Beispielen gezeigt wurde¹. Dies war der Ansatzpunkt für einen Vergleich atomarer Spektren mit Festkörperspektren. Ein solcher Vergleich ermöglicht Aussagen darüber, welchen Einfluß die nächsten Nachbarn eines Atoms im Festkörper auf sein Absorptionsverhalten haben und wieweit sich bei Verbindungen die Absorption der beteiligten Elemente additiv zusammensetzt. Weiteren Aufschluß in dieser Hinsicht können Absorptionsmessungen an den entsprechenden Molekülen in der Dampfphase bringen.

Ein Vergleich von Gas- und Festkörperabsorptionsspektren im Vakuum-Ultraviolett ist bisher nur für wenige Elemente vorgenommen worden, besonders eingehend für die Edelgase²⁻⁷. Das hier beschriebene Absorptionsexperiment an Caesium-Dampf wurde im Rahmen einer Untersuchung des Absorptionsverhaltens von festen und dampfförmigen Alkalihalogeniden sowie festen und dampfförmigen Alkalimetallen durchgeführt.

Grundlage für den Vergleich mit Absorptionsspektren molekularer und kristalliner Caesiumhalogenide war eine detaillierte Kenntnis des Caesium-Absorptionsspektrums. Im Caesium wurden Elektronen aus der 4d- und der 4p-Unterschale über die abgeschlossene 5s- und 5p-Unterschale hinweg angeregt; sie traten in Wechselwirkung mit dem schwach gebundenen 6s-Elektron. Bei der Anregung entstand also eine Elektronenkonfiguration, in der eine voll besetzte Schale zwischen einer nicht vollständig gefüllten Unterschale und zwei schwach gebundenen Elektronen lag. Konfigurationen dieser Art sind bisher nicht untersucht worden. Es war daher von besonderem Interesse, welchen Einfluß die besetzte Schale mit der Hauptquantenzahl $n=5$ auf die Wechselwirkung zwischen dem Loch in einer Unterschale mit der Hauptquantenzahl $n=4$ und den beiden äußeren Elektronen ($n \geq 6$) hatte.

Zur Durchführung des Experiments würde die Synchrotronstrahlung des Deutschen Elektronen-Synchrotrons (DESY) benutzt. Die Eigenschaften der Synchrotronstrahlung⁸, insbesondere derjenigen des DESY^{9,10}, sind in verschiedenen Artikeln ausführlich beschrieben worden.

Im nachfolgenden 2. Kapitel werden die wichtigsten Beziehungen zur Beschreibung der Absorption von Licht durch Atome angegeben. Einige Größen, die für die Aufspaltung von Elektronenkonfigurationen in Terme verschiedener Energie von Bedeutung sind, werden beschrieben.

Im Kapitel 3 werden die chemischen Eigenschaften von Caesium kurz behandelt sowie die Folgerungen, die sich daraus für das experimentelle Vorgehen ergaben. Ferner wird die Erzeugung einer stabilen Cs-Dampfsäule besprochen.

Das 4. Kapitel beschreibt die Durchführung der Absorptionsmessungen und die Auswertung dieser Messungen.

Im 5. Kapitel wird das Absorptionsspektrum diskutiert und mit den Spektren von kristallinem und molekularem Caesiumchlorid verglichen.

Eine kurze Zusammenfassung schließt sich an.

Im Anhang A werden Ergebnisse aus Vorversuchen gezeigt. Ein numerisches Verfahren zur Lösung der radialen Schrödingergleichung für Kontinuumswellenfunktionen sowie das dazu geschriebene FORTRAN-Programm werden im Anhang B angegeben.

2. Atomphysikalische theoretische Grundlagen

2.1 Potential, Oszillatorstärke, Wirkungsquerschnitt

Die Absorption von Photonen mit Energien zwischen 10 eV und 500 eV findet statt in einem Bereich des Atoms, in dem das Potential wesentlich vom Coulomb-Potential abweicht. Dies führt zusammen mit dem Zentrifugalpotential zum Beispiel zu einer Unterdrückung der Absorption am Einsatz und einem breiten Absorptionsmaximum bei höheren Photonenenergien. Zur Erklärung dieses Absorptionsverhaltens hat sich ein wasserstoffähnliches Potential als erfolglos erwiesen. Fano, Manson und Cooper¹¹⁻¹³ sowie McGuire¹⁴ benutzten ein realistisches Potential, das von Herman und Skillman¹⁵ errechnet wurde, für Modellstudien zum spektralen Verlauf der Absorption im Vakuumultraviolett (VUV). Weitere wichtige Überlegungen dazu stammen von Starace¹⁶.

Ein Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen und Rechnungen zeigt, daß sich typische Spektren im VUV mit Hilfe dieser Modelle und Theorien erklären lassen.

Die Berechnungen gehen aus von einem Ein-Elektronen-Modell des Atoms, d.h. die gesamte Absorption wird dargestellt als Summe der voneinander unabhängigen Beiträge der einzelnen Elektronenschalen.

Die Elektronen-Wellenfunktionen haben die Form:

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

in der üblichen Bezeichnungsweise. Ferner sei $R_{n,l}(r) = \frac{P_{n,l}(r)}{r}$.

$P_{n,l}(r)$ ist die Lösung der radialen Schrödingergleichung

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + V_{\text{eff}}(r) - E\right) \cdot P_{n,l}(r) = 0$$

V_{eff} hat dabei die Form $V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{l(l+1)}{r^2}$, E ist der Energie-Eigenwert zum Zustand $\psi(n,l,m,s)$. Alle Größen sind hier in "atomic units" angegeben, d.h. es ist $\hbar = m_e = 1$, r wird in Bohrschen Radien a_0 und E in Rydberg gemessen.

Entscheidend für die Bestimmung möglicher Dipolübergänge ist das Integral

$$\int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{r=0}^{\infty} R_{n_1, l_1} Y_{l_1, m_1}^* \cdot r \cdot R_{n_2, l_2} Y_{l_2, m_2} \cdot r^2 d\theta d\phi dr$$

Dieses Integral ist nur bei unterschiedlicher Parität der Kugelfunktionen ungleich Null, da r ungerade Parität hat, $R(r)$ gerade. Die Parität von Y_{lm} ist gerade für gerades l , ungerade für ungerades.

Damit ergibt sich für Ein-Elektronen-Übergänge die Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$. Bei Zwei-Elektronen-Übergängen ergibt sich analog $\Delta l_1 = \pm 1$, $\Delta l_2 = 0, \pm 2$. Zustände, die durch Anregung zweier Elektronen entstehen, zerfallen in vielen Fällen durch Autoionisation. Ihre Lebensdauer ist dadurch meist wesentlich kürzer und die spektrale Halbwertsbreite der Linien gemäß $\Gamma \cdot \Delta t \approx \hbar$ größer als diejenige von Ein-Elektronen-Anregungen, bei denen Autoionisation wesentlich seltener beobachtet wird (Γ spektrale Halbwertsbreite, Δt Lebensdauer des Zustandes).

Die Oszillatorstärke für den Übergang eines Zustandes mit den Quantenzahlen n und l in einen solchen mit n' und l' ist proportional dem Quadrat des radialen Matrixelements

$$R(n, l; n', l') = \int_0^{\infty} P_{n, l} \cdot r \cdot P_{n', l'} dr ,$$

ebenso der Photoionisations-Wirkungsquerschnitt.

Für Übergänge ins Kontinuum ist n' durch E zu ersetzen. E ist dabei die kinetische Energie des emittierten Elektrons.

2.2 Zentralfeld-Näherung, Termenergien

Wichtig für die Deutung von Spektren ist die Bestimmung der Aufspaltung von Elektronenkonfigurationen in Terme verschiedener Energien¹⁷⁻²¹. Die energetische Aufspaltung von Konfigurationen wird mit Hilfe der Zentralfeld-Näherung beschrieben.

Der Hamilton-Operator für das Atom hat in dieser Näherung die Form

$$H_{\text{op}} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{\mu} p_{i,\text{op}}^2 - \frac{2Z}{r_i} + \xi(r_i) L_{\text{op}} \cdot S_{\text{op}} \right) + \sum_{i>j} \frac{2}{r_{ij}}$$

mit

$$\xi(r_i) = \frac{1}{\mu^2 c^2} \left(\frac{1}{r_i} \frac{dV(r)}{dr} \right) \quad (\mu \approx 1, \text{ reduzierte Masse des Elektrons})$$

Entscheidend für die Aufspaltung einer Konfiguration in verschiedene Terme, wie z.B. Singlett und Triplet und dieser Terme wieder in Zustände mit unterschiedlichem Gesamtdrehimpuls J sind die Operatoren

$$\xi(r_i) L_{\text{op}} \cdot S_{\text{op}} \quad \text{und} \quad \frac{2}{r_{ij}} = g_{ij}$$

Aus dem ersten Operator ergibt sich der Spin-Bahn-Parameter gemäß

$$\zeta_{n,l} = \hbar^2 \int_0^{\infty} P_{n,l}^2 \xi(r) dr$$

Bei Berücksichtigung des Pauli-Prinzips haben die diagonalen Matrixelemente von g_{ij} die Form

$$\langle ij | g_{ij} | ij \rangle - \langle ij | g_{ij} | ji \rangle$$

i und j bedeuten in den Klammern Ein-Elektronen-Wellenfunktionen. Die Integration erstreckt sich über das ganze Atom.

Der Ausdruck $\langle ij | g_{ij} | ij \rangle$ wird als Coulomb-Integral bezeichnet,

der Ausdruck $\langle ij | g_{ij} | ji \rangle$ als Austausch-Integral.

Sowohl Coulomb- als auch Austausch-Integral lassen sich zurückführen auf Integrale über die Radialteile P(r) der Ein-Elektronen-Wellenfunktionen

$$\langle ij | g_{ij} | ij \rangle = \sum_{K=0}^{\infty} a^K(l_i, m_i, l_j, m_j) F^K(n_i, l_i, n_j, l_j)$$

mit

$$F^K(n_i, l_i, n_j, l_j) = \int_{r_1=0}^{\infty} \int_{r_2=0}^{\infty} P_{n_i, l_i}(r_1) P_{n_j, l_j}(r_2) \frac{2r_{<}^K}{r_{>}^{K+1}} P_{n_i, l_i}(r_1) P_{n_j, l_j}(r_2) dr_1 dr_2$$

und

$$\langle ij | g_{ij} | ji \rangle = \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \sum_{K=0}^{\infty} b^K(l_i, m_{l_i}, l_j, m_{l_j}) \cdot G^K(n_i, l_i; n_j, l_j)$$

mit

$$G^K(n_i, l_i; n_j, l_j) = \int_{r_1=0}^{\infty} \int_{r_2=0}^{\infty} P_{n_i, l_i}(r_1) P_{n_j, l_j}(r_2) \frac{2r_{<}^K}{r_{>}^{K+1}} P_{n_j, l_j}(r_1) P_{n_i, l_i}(r_2) dr_1 dr_2$$

Dabei ist im Operator g_{ij} mit $i=1$ und $j=2$ r_{12} der Abstand zwischen den durch r_1, θ_1, ϕ_1 und r_2, θ_2, ϕ_2 gegebenen Punkten. $r_{<}$ ist der kleinere, $r_{>}$ der größere der beiden Radien r_1 und r_2 . Für den Index K gelten die Bedingungen:

$$(1) K+1+l' = 2g, \text{ wobei } g \text{ ganzzahlig ist,}$$

$$(2) |l-l'| \leq K \leq l+l'$$

Durch die Koeffizienten a^K und b^K werden die Symmetrietypen der beiden Ein-Elektronen-Wellenfunktionen i und j berücksichtigt.

Die energetische Lage verschiedener Terme einer Konfiguration zueinander läßt sich bestimmen, wenn Spin-Bahn-Parameter sowie Coulomb- und Austausch-Integrale dieser Konfiguration bekannt sind.

Zur numerischen Bestimmung von Potentialen, radialen Wellenfunktionen, Energien, Coulomb- und Austausch-Integralen sowie Spin-Bahn-Parametern wird im allgemeinen die Zentralfeld-Näherung benutzt. Rechnungen werden mit verschiedenen Modifikationen der Hartree-Methode²² durchgeführt.

Hartrees Idee war, zur Berechnung der radialen Wellenfunktionen iterativ vorzugehen, wobei die Anfangswerte der Iteration geschätzte wasserstoff-ähnliche Wellenfunktionen $P_{n,1}^0(r)$ sind. Durch Integration der Poisson-Gleichung $\Delta\phi = -4\pi\rho$ wird daraus ein Potential $V^0(r)$ bestimmt und mit diesem Potential in der radialen Schrödingergleichung wiederum Wellenfunktionen $P_{n,1}^1(r)$ und so fort.

Dieses Verfahren konvergiert unter gewissen Bedingungen²² und man erhält schließlich mit großer Genauigkeit selbstkonsistente Werte für

$$P \text{ und } V: P_{n,1}^{i+1}(r) = P_{n,1}^i(r) \quad \text{und} \quad V^{i+1}(r) = V^i(r).$$

Eine entscheidende Modifikation wurde durch Fock²³ eingeführt. Er ergänzte die Hartree-Methode in der Weise, daß die Antisymmetrie der Gesamtwellenfunktion des Atoms berücksichtigt wurde. Der damit entstandene Algorithmus zur Bestimmung der oben genannten Größen ist als Hartree-Fock-Methode bekannt.

Mit einem von Froese-Fischer²⁴ entwickelten Hartree-Fock-Programm wurden die zur Interpretation des Cs-Spektrums notwendigen Größen bestimmt.

Zur Erzeugung der wasserstoffähnlichen Wellenfunktionen als Anfangswerte für die Iteration mußten neben Kernladung, Konfiguration und einigen anderen programmspezifischen Parametern Abschirmzahlen für jede Unterschale eingegeben werden. Dabei konnten teilweise semiempirische Formeln nach Slater²⁵ benutzt werden.

3. Cs-Dampfsäule für die Absorptionsmessungen

3.1 Chemische Eigenschaften von Cs

Caesium ist als stärkstes elementares Reduktionsmittel chemisch im Periodensystem sozusagen das Gegenstück zum Fluor: Cs hat mit 0,7 die niedrigste Elektronegativität aller Elemente, F mit 4,0 die höchste²⁶. Cs verbrennt bei Sauerstoffzutritt zu dem Hyperoxyd CsO_2 , mit Wasser reagiert es explosionsartig zu CsOH , der stärksten bekannten Lauge, die sogar Glas angreift^{27,28}.

Auf Grund dieser Tatsachen war mit erheblichen experimentellen Schwierigkeiten zu rechnen.

Das Cs wurde von der Firma Merck in Vakuumampullen zu je 5g geliefert. Es hatte nach Angaben der Firma folgende Zusammensetzung:

Cs-Gehalt	99,98 %
Chlorid (Cl)	0,005 %
Schwermetalle (als Pb)	0,001 %
Eisen (Fe)	0,0005 %
Aluminium (Al)	0,0005 %
Calcium (Ca)	0,001 %
Magnesium (Mg)	0,002 %
Natrium (Na)	0,005 %
Kalium (K)	0,001 %
Rubidium (Rb)	0,003 %

Wegen der oben geschilderten Eigenschaften des Cs mußte das Material für das Rohr, in dem die Cs-Dampfsäule erzeugt werden sollte, sehr sorgfältig ausgesucht werden.

Als Rohrmaterial wurde Tantal gewählt, das Strauss²⁹ als geeignetes Behältermaterial für flüssiges Rubidium und Caesium nannte. Nach Abschluß der Messungen wurde bestätigt, daß Cs Tantal nicht löst.

Das Tantalrohr mit V_2A -Kühlungsteilen und angeflanschten VAT-Handventilen zeigt Abb. 1.

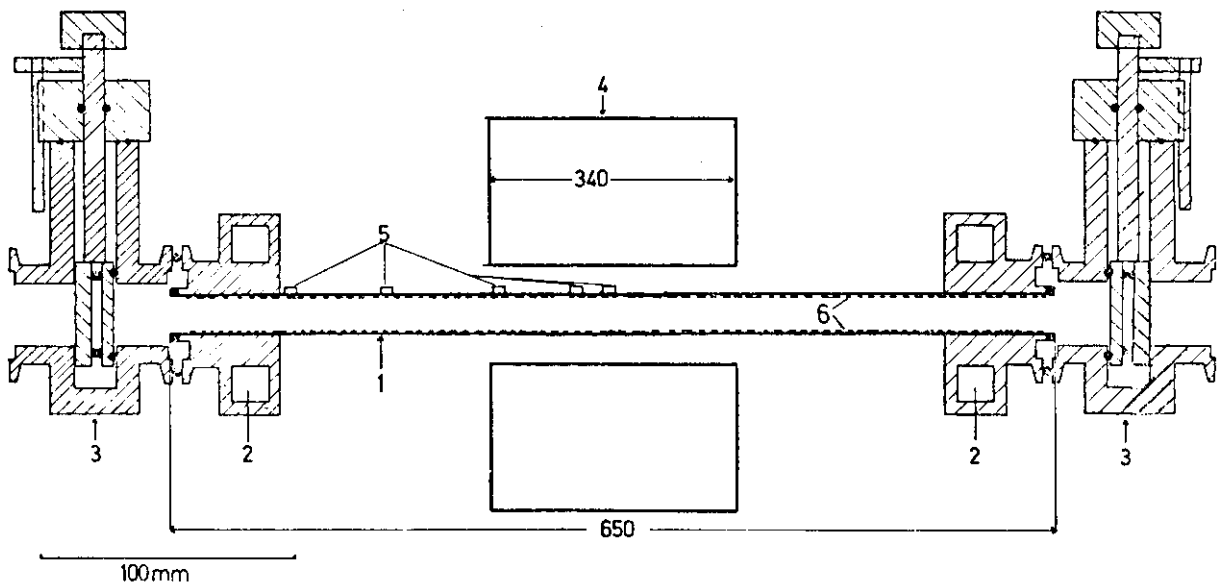


Abb. 1 Tantalrohr mit V2A-Kühlungsteilen und Ventilen

- | | |
|--------------------|-------------------|
| 1: Tantalrohr | 4: Rohrofen |
| 2: Wasserkühlung | 5: Thermoelemente |
| 3: V2A-Handventile | 6: V2A-Netz |

Die Rohrlänge und die Ofenabmessungen sind nicht maßstabsgetreu eingezeichnet. Die Ventile werden im folgenden mit V_5 und V_6 bezeichnet.

Mit dem Cs wurde unter Schutzgas hantiert. Das in Abb. 2 gezeigte Schutzgasgefäß aus Plexiglas ließ sich auf etwa 0,5 Torr evakuieren. Es wurde mit Argon (normales Schweiß-Argon) gefüllt, nochmals evakuiert und wieder mit Ar gefüllt. Die Ar-Atmosphäre war dann rein genug, sie wurde mit Hilfe des in Abb. 2 erkennbaren zylindrischen Ofens im unteren Teil auf ca. 350 C erwärmt, die Cs-Ampullen wurden aufgesägt und das flüssige Cs (Schmelzpunkt 28,54° C) mit Hilfe einer Pipette in die Rohrmitte gebracht.

Nur eine sehr langsame Reaktion des Cs mit Verunreinigungen der Ar-Atmosphäre war zu beobachten, die sich dadurch zeigte, daß innerhalb von etwa 30 sec ein grauer Belag auf der anfangs metallisch glänzenden Cs-Oberfläche entstand. Nachdem das Rohr (Innendurchmesser 15 mm) mit ca. 25g Cs gefüllt worden war, wurde ein zweites Ventil angeflanscht und das Rohr mit den beiden geschlossenen Ventilen (siehe Abb. 1) konnte nach Abkühlung des Cs aus dem Gefäß herausgenommen und in die Versuchsanordnung eingebaut werden.

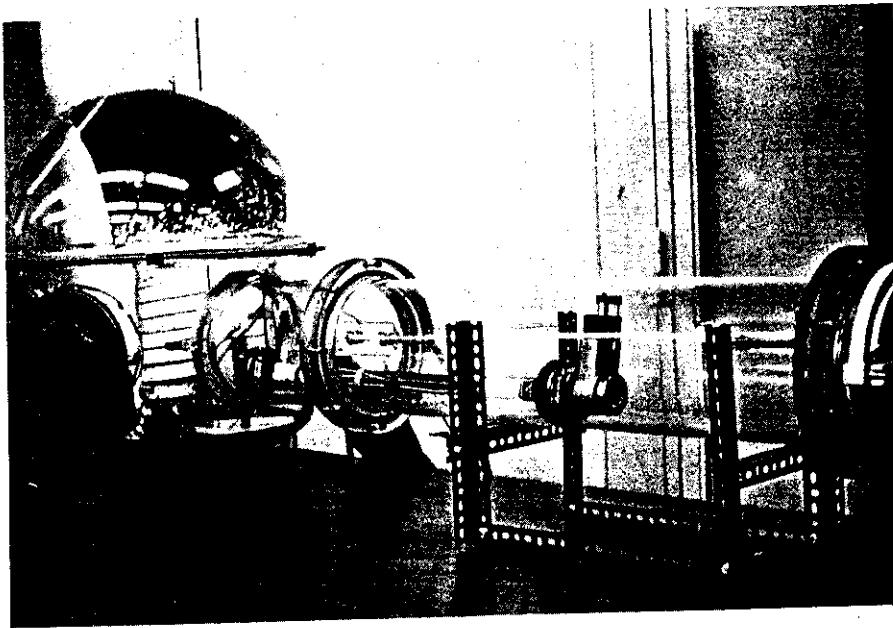


Abb. 2 Schutzgasgefäß

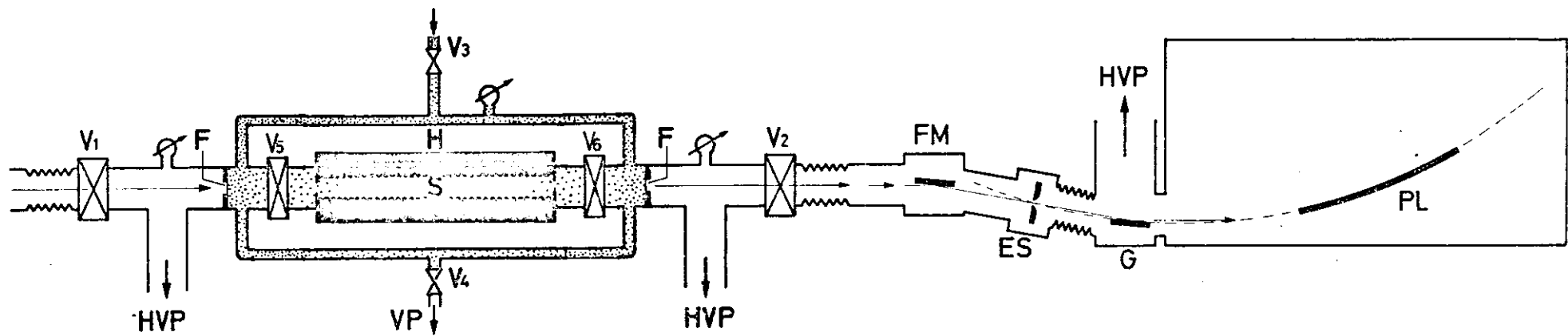


Abb. 3 Schema des experimentellen Aufbaus im Strahlungsbunker

3.2 Erzeugung einer stabilen Dampfsäule

Wie schon in 3.1 erwähnt, sollte in dem Tantal-Rohr eine stabile Cs-Dampfsäule erzeugt werden. Dazu wurde das sogenannte Heat-Pipe-Prinzip^{30,31} angewandt. Das Caesium wurde in der Rohrmitte durch einen Rohrofen erhitzt (siehe Abb. 1), verdampfte und schlug sich in Teilen des Tantalrohrs am Ofenrand und außerhalb des Ofens nieder. Der Rücktransport des Cs in die intensiv beheizten Teile des Rohres kam zustande durch Kapillar-Kräfte in dem sehr feinmaschigen Edelstahlnetz, mit dem die Innenwandung des Rohres ausgekleidet war (in Abb. 1 ist dieses Netz durch zwei gestrichelte Linien angedeutet). Um zu verhindern, daß Cs aus dem Tantalrohr heraus in andere Teile der Apparatur dampfte, wurde ein Puffergas verwendet. Abbildung 3 zeigt schematisch den Aufbau von Dampfexperimenten im Synchrotronstrahlungsbunker. Die Bereiche der Experimentierapparatur, die während der Messungen mit Puffergas gefüllt waren, sind punktiert.

Das Dampfsystem wurde vom Vakuumsystem getrennt durch Fenster (F) aus ca. 600 Å starken Bakelit-Folien auf Kupfernetzen mit einer Maschenweite von 75 µm. Das Absorptionsverhalten von Bakelit zeigt Abb. 4. Die Fenster hatten einen Durchmesser von 17 mm.

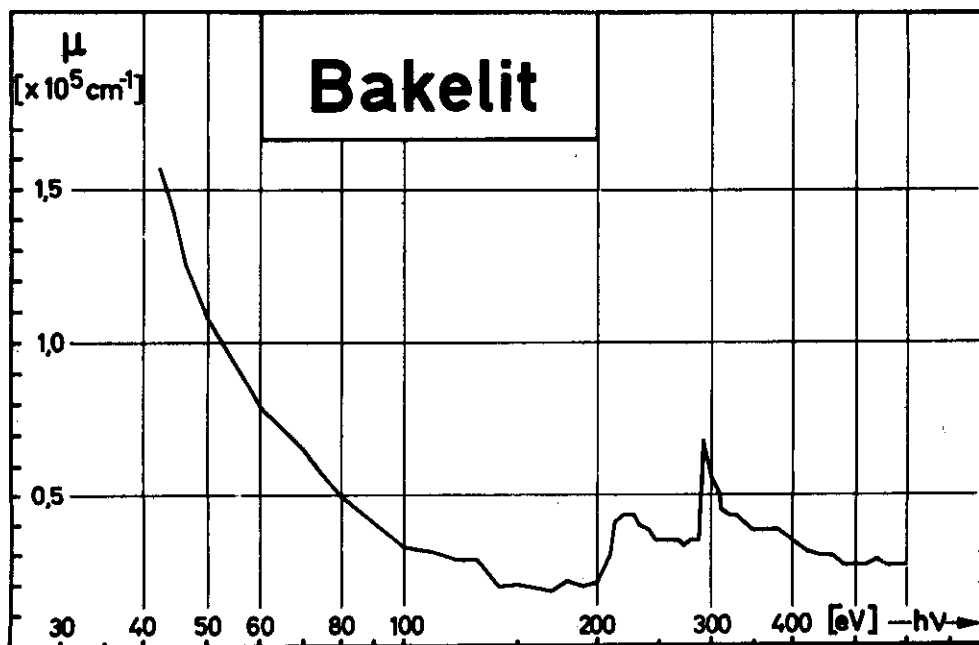


Abb. 4 Absorptionsverhalten von Bakelit³⁵

Die in Abb. 3 eingezeichneten Ventile V_1 und V_2 waren so geschaltet, daß sie bei Druckanstieg, etwa durch Bruch eines Fensters, schlossen. Dieser Fall ist allerdings während der Cs-Experimente nicht eingetreten.

Als Puffergas wurde Argon verwendet. Es hatte gegenüber Krypton und Xenon den Vorteil, daß seine Eigenabsorption im Energiebereich zwischen 75 eV und 180 eV gering ist, siehe Abb. 5 und Abb. 6. Gegenüber Neon und Helium ergab sich der Vorteil der wesentlich geringeren mittleren freien Weglänge von Cs in Ar. Zur Errechnung der mittleren freien Weglänge³² wurde folgendes Integral für die Stoßzahl pro Sekunde numerisch ausgewertet:

$$Z = \sigma_{\text{tot}} \cdot n_{\text{Cs}} \cdot n_{\text{E}} \frac{(m_{\text{Cs}} m_{\text{E}})^{3/2}}{(2\pi kT)^3} \cdot 16\pi^2 \cdot \int_{u=0}^{\infty} \int_{v=0}^{\infty} u^2 v^3 \cdot \exp\left(-\frac{1}{8kT} \left[(m_{\text{Cs}} + m_{\text{E}})v^2 + (m_{\text{Cs}} - m_{\text{E}})uv + (m_{\text{Cs}} + m_{\text{E}})u^2 \right]\right) dudv$$

u ist die Summe der Geschwindigkeitsbeträge v_1 des Cs-Atoms und v_2 des Edelgasatoms, v deren Differenz, m_{Cs} und m_{E} sind jeweils die Massen. σ_{tot} ist der totale Wirkungsquerschnitt für den Stoß Cs-Edelgas, n_{Cs} und n_{E} sind die Teilchenzahldichten. Es wird in Plarkoordinaten integriert, der Faktor $16\pi^2$ enthält den winkelabhängigen Teil.

Bei einem Druck von 1 Torr ergab sich für die mittlere freie Weglänge von Cs in Ar 0,015 mm, in Ne 0,1 mm und in He 0,8 mm. Für Cs in Kr ergab sich 0,008 mm, in Xe 0,006 mm. Diese beiden Gase kommen aber wegen ihrer hohen Eigenabsorption als Puffergas nicht in Frage. Die gute Eignung von Argon als Puffergas wurde während der Experimente bestätigt. Tatsächlich sind die oben erwähnten Bakelit-Fenster nie bedampft worden und auch in den Ventilen V_5 und V_6 waren keine Spuren von Cs festzustellen.

Der Puffergasdruck wurde mit einem Datamatrix-Manometer registriert und mit den Dosierventilen V_3 und V_4 reguliert. Durch Variation der Heizleistung und des Puffergasdruckes wurden Druck und Länge der Cs-Dampfsäule bestimmt.

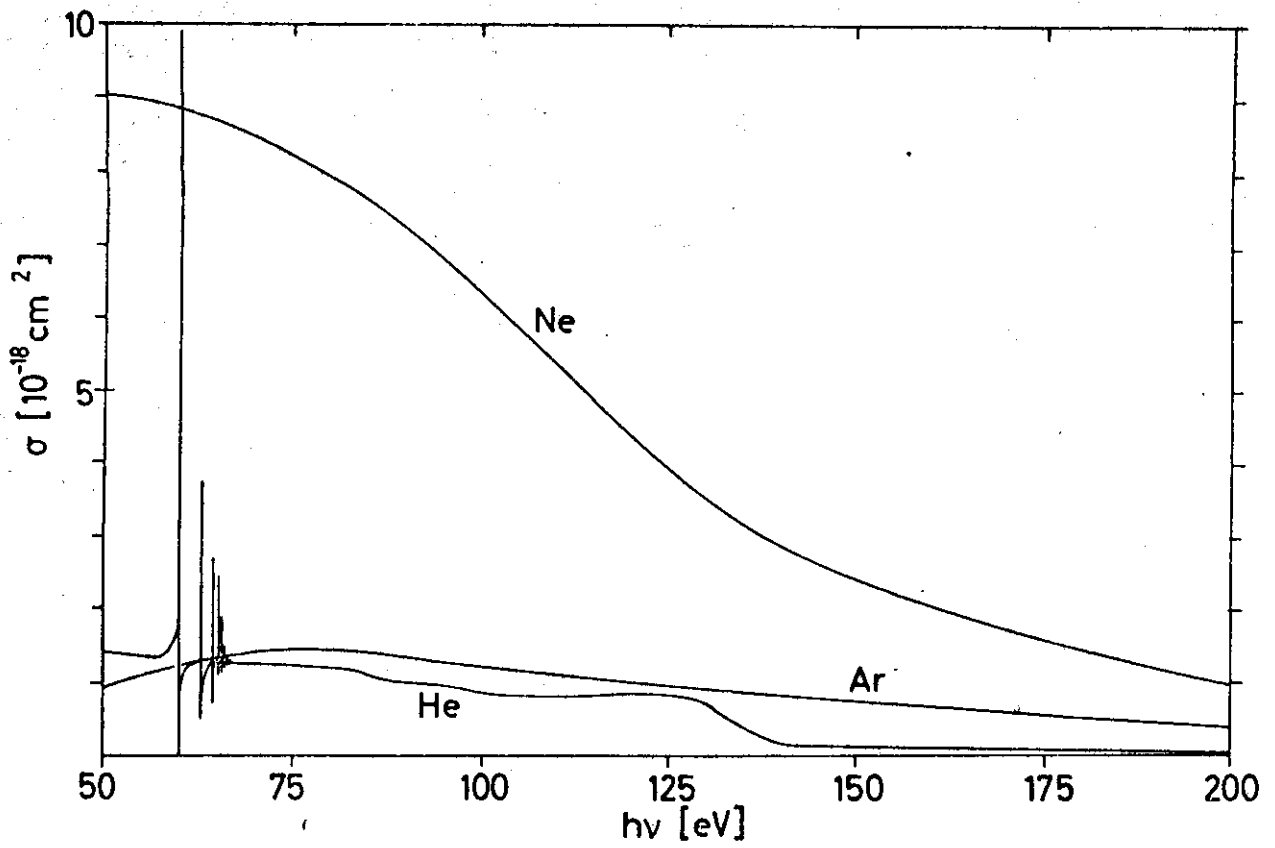


Abb. 5 Absorptionsspektren von Helium, Neon und Argon nach Hudson und Kiefer³³.

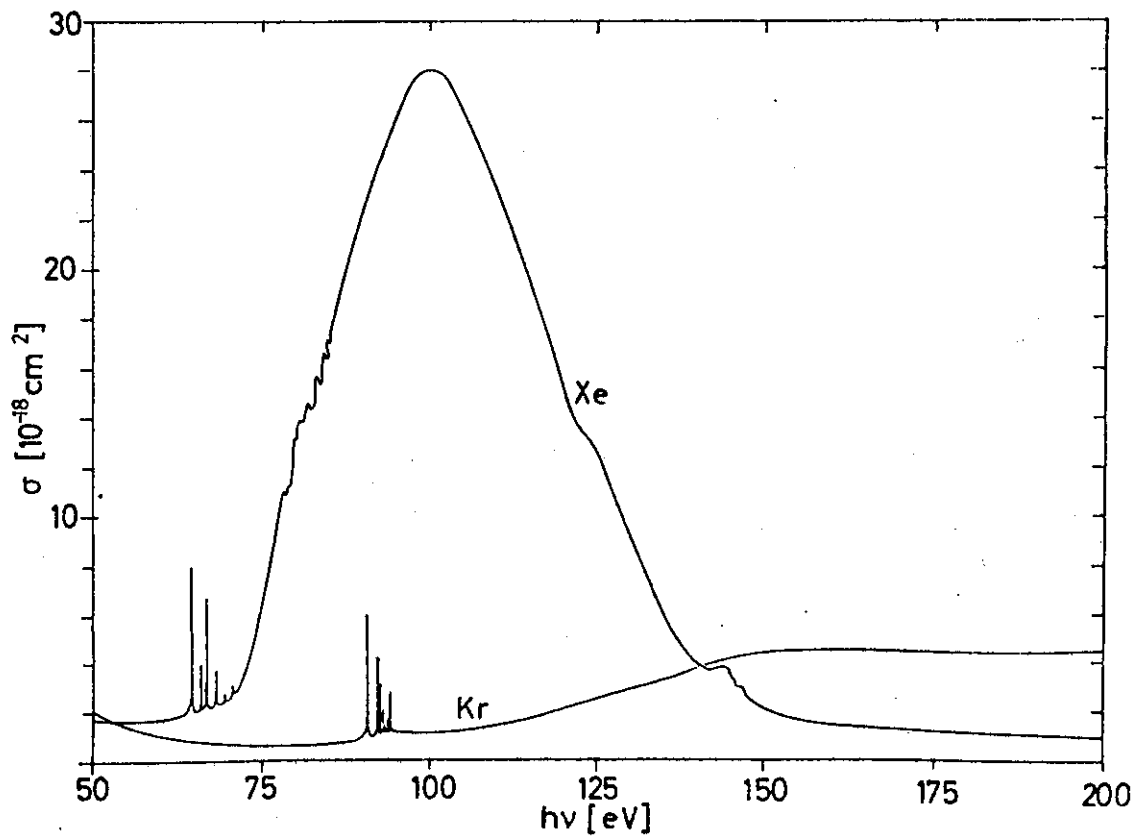


Abb. 6 Absorptionsspektren von Krypton und Xenon nach Schreiber².

Die Temperaturen entlang des Tantal-Rohres wurden mit fünf Eisen-Konstantan Thermoelementen gemessen. Da das Caesium im Heat-Pipe System bei etwa derselben Temperatur verdampft wie der Dampf kondensiert, stellte sich beim höchsten verwendeten Cs-Dampfdruck von 3 Torr wegen des intensiven Wärmetransports im Ofenbereich ein annähernd lineares Temperaturprofil ein: Ofenmitte: 333°C , Ofenrand: 292°C , zwischen Ofenrand und Kühlung 222°C , vor der Kühlung 105°C . Bei niedrigeren Drucken fielen die Temperaturen schon im Bereich der Ofenränder deutlich ab. Für 0,3 Torr ergaben sich folgende Temperaturen: 246°C - 147°C - 74°C - 49°C .

4. Messung und Auswertung

4.1 Strahlführung, Vorgehen bei der Belichtung

Die Strahlführung im Experiment ist aus Abb. 3 ersichtlich: Die von links kommende, nahezu parallele Synchrotronstrahlung wird nach Durchgang durch die Cs-Dampfsäule im Heat-Pipe System (HS) vom Fokussierspiegel (FM) auf den Eintrittsspalt (ES) des Spektrographen fokussiert. Nach der spektralen Zerlegung durch das Gitter (G) wird das Spektrum mit Hilfe einer Photoplatte (PL) registriert, die längs des Rowland-Kreises (Durchmesser 2217,6 mm) gebogen ist.

Verwendet wurde ein Rowland-Spektrograph der Firma McPherson, Modell 247. Eine ausführliche Beschreibung des Spektrographen hat Wolff³⁴ gegeben. Wir haben mit einem Eintrittsspalt von 10 μm und einem 1200 Strich/mm Bausch und Lomb-Gitter gearbeitet, es ergab sich eine Auflösung zwischen 0,08 eV bei 75 eV Photonenenergie und 0,25 eV bei 170 eV Photonenenergie. Der Einfallswinkel am Gitter betrug $82,5^\circ$, das Blazemaximum des Gitters lag bei 120 \AA . Das Spektrum wurde auf Photoplaten vom Typ Kodak SWR mit den Abmessungen 250x50 mm registriert. Die praktische Ausführung der beschriebenen Anordnung zeigt Abb. 7.

Die Bakelit-Fenster sind in dieser Abbildung nicht zu erkennen, sie befanden sich dicht an den Ventilen V_5 und V_6 , um die Absorption durch das Argon klein zu halten. Zur Beheizung wurde ein aufklappbarer Ofen vom Typ ROK 4/30 der Firma Heraeus verwendet. Die gesamte Dampf-Apparatur ließ sich in der Höhe verstellen, so daß eine Photoplatte mit vier je 3 mm breiten Streifen belichtet werden konnte.

Bei der Wahl der Belichtungszeit für einen solchen Streifen waren folgende Faktoren zu berücksichtigen:

1. Wegen der niedrigen Absorption von Cs am Einsatz und der hohen Absorption im Maximum waren Messungen bei Cs-Dampfdrücken zwischen 0,2 und 1,5 Torr erforderlich. Aus demselben Grund mußten bei einem bestimmten Druck Aufnahmen mit verschiedenen Belichtungszeiten gemacht werden, um im gesamten interessierenden Spektralbereich auswertbare Schwärzung zu erhalten.

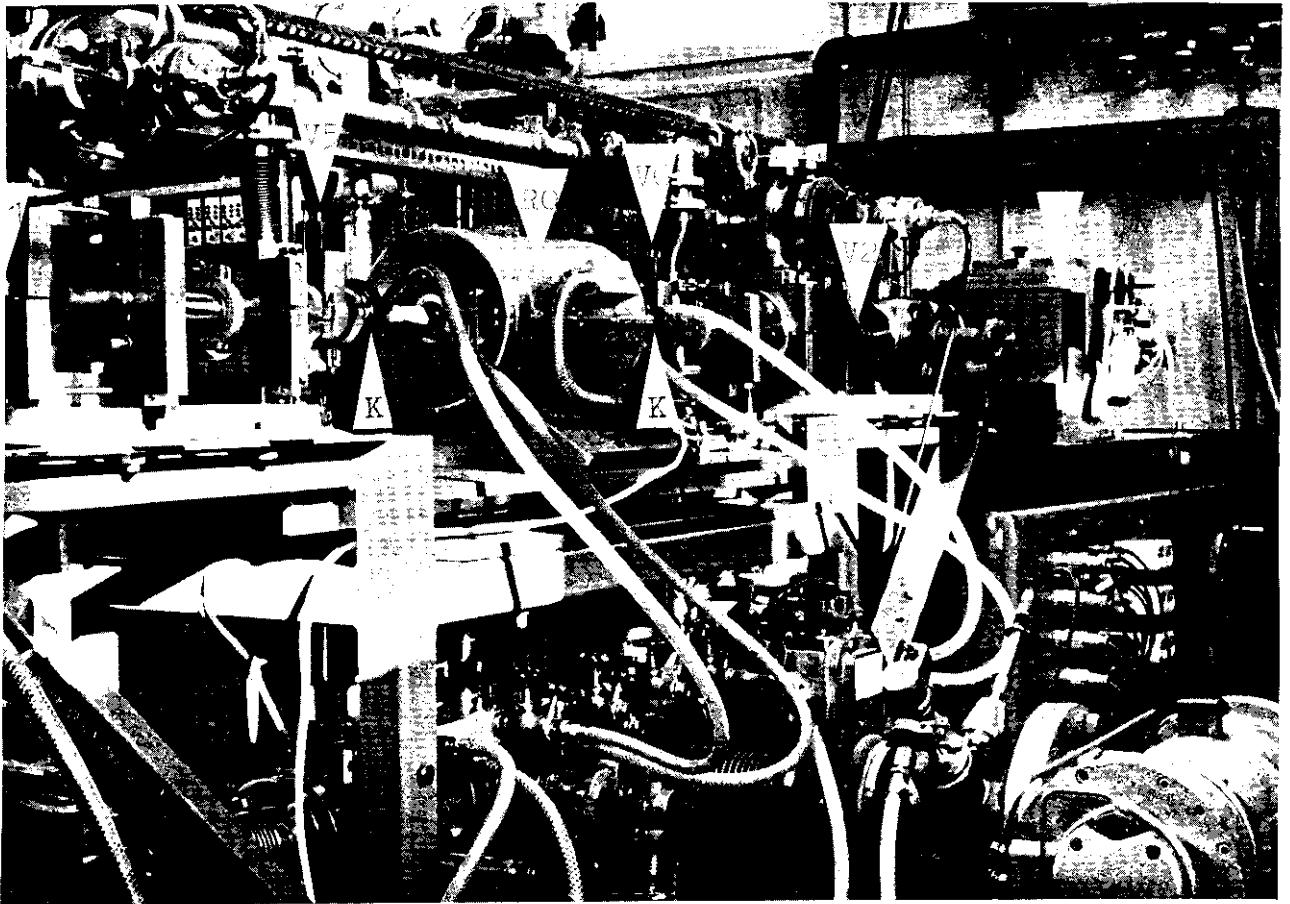


Abb. 7 Experimenteller Aufbau im Strahlungsbunker

RO Rohrofen
K Kühlung
S Spektrograph

Die Bezeichnung der Ventile ist die gleiche wie in Abb.3.

2. Da sich im Spektralbereich um 80 eV höhere Ordnungen störend bemerkbar machten, wurden Silizium-Vorfilter benutzt. Si absorbiert ab 100 eV sehr stark. Das Absorptionsverhalten verschiedener Filtermaterialien ist von Radler^{35, 36} angegeben worden.
3. Die Intensitätsverteilung der Synchrotronstrahlung mußte bei der Untersuchung verschiedener Spektralbereiche berücksichtigt werden. (Die Strukturen lagen bei 80 eV und bei 170 eV.)
4. Die Belichtungszeiten waren abhängig vom Elektronenstrom im Synchrotron.

Die Zeiten lagen zwischen 30 s bei niedrigem Cs-Dampfdruck, Aufnahmen ohne Vorfilter und hohem Elektronenstrom und etwa 7 h bei hohem Cs-Dampfdruck und Benutzung eines Si-Vorfilters.

Die Dampfdruckkurve von Cs ist in Abb. 8 wiedergegeben. Ferner ist der Cs₂-Molekülanteil im Cs-Dampf eingezeichnet. Im Fundamentalbereich liegt der Absorptionsquerschnitt der Moleküle etwa eine Größenordnung über demjenigen der Atome³⁹ (siehe Anhang A). In dem von uns untersuchten Spektralbereich dagegen scheint der atomare Absorptionsquerschnitt wesentlich größer zu sein als der molekulare.

Zur Wellenlängeneichnung der beobachteten Cs-Linien wurde bei einigen Messungen Helium, bei anderen Krypton trotz der geringeren Eignung dieser beiden Elemente als Puffergas verwendet, weil beide Edelgase zwischen 50 eV und 100 eV Absorptionslinien bekannter Wellenlängen zeigen:

He bei $206,21 \pm 0,05 \text{ \AA}$, $194,78 \pm 0,02 \text{ \AA}$ und $192,33 \pm 0,02 \text{ \AA}$ (siehe Abb. 5)⁴⁰
Kr bei $135,88 \pm 0,1 \text{ \AA}$ (siehe Abb. 6)⁴¹.

4.2 Auswertung der Platten

Die belichteten Photoplatten wurden zunächst mit einem Mikro-Densitometer der Firma Joyce ausgewertet. Dieses Gerät tastet die Photoplatte mit Hilfe eines Lichtstrahles ab und trägt die Schwärzung der Photoplatte in Abhängigkeit vom Ort auf der Photoplatte auf. Der Maßstab läßt sich zwischen 1:1 und 1:50 variieren.

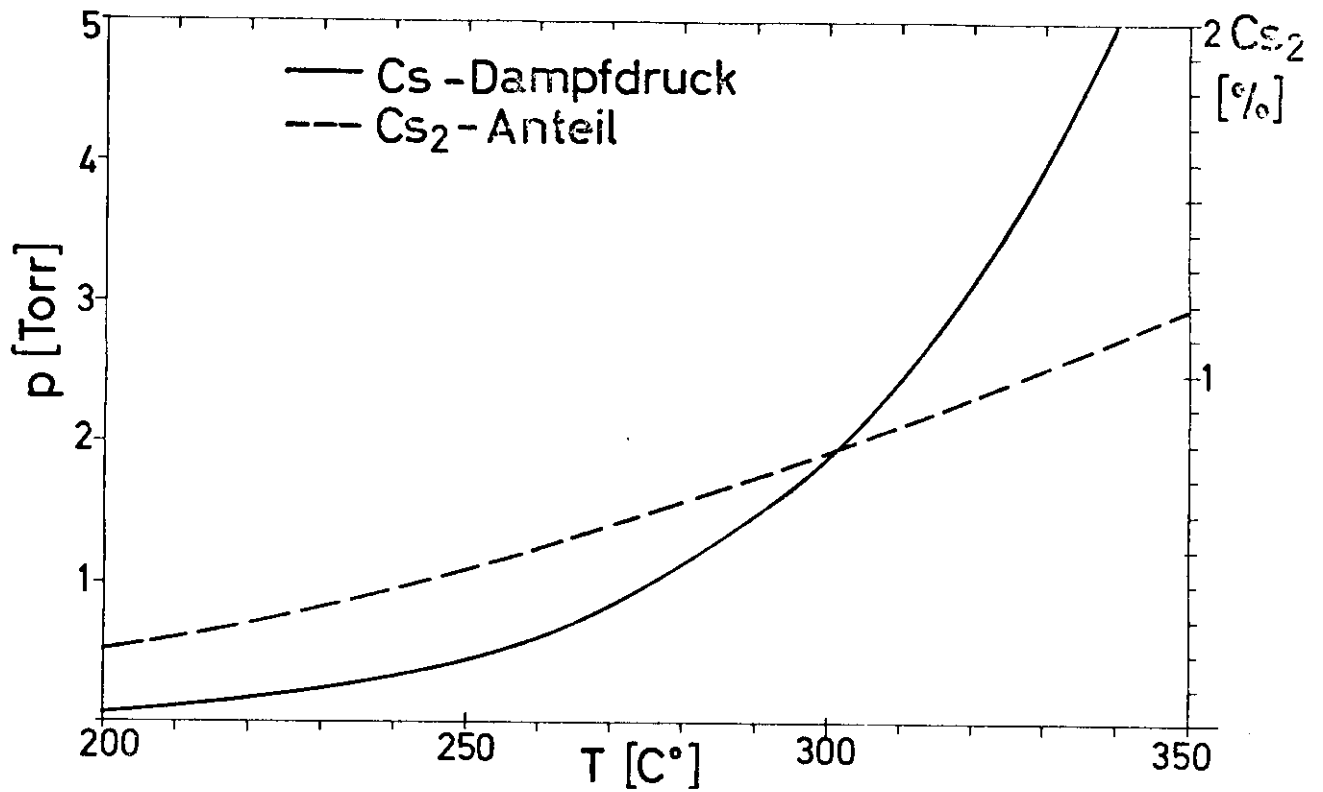


Abb. 8 Dampfdruckkurve von Caesium nach Landolt-Börnstein³⁷ und prozentualer Molekülanteil im Dampf nach Sorokin et al.³⁸.

Bei der Auswertung wurde jeder Belichtungsstreifen auf einer Photoplatte mehrfach in nebeneinanderliegenden Spuren mit dem ca. 1 mm breiten Lichtstrahl des Densitometers abgetastet, um Störungen durch Staubteilchen, etwaige statistische Schwankungen in der Körnung der Platten oder Ungleichmäßigkeiten bei der Entwicklung auszugleichen. Die etwa 150 verschiedenen Densitometerkurven von 17 Photoplaten wurden sorgfältig verglichen, so daß sich schließlich mit großer Sicherheit das Caesium-Absorptionsspektrum ergab.

Zur Bestimmung der Abstände der Cs-Linien auf der Platte voneinander und auch von den He- und Kr-Eichlinien erwies sich das Densitometer auf Grund der Mechanik als nicht genau genug. Zur Ausmessung der intensivsten Linien wurde daher der Abbé-Komparator im Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg verwendet. Auf Grund dieser Messungen wurden die Wellenlängen gemäß der Gittergleichung⁴² aus den bekannten Wellenlängen der Eichlinien berechnet.

Fehler in diesen Angaben sind bedingt durch zwei Faktoren:

1. durch die Genauigkeit, mit der die Eichlinien bekannt sind, und
2. durch die Genauigkeit, mit der sich die beiden parallelen Striche im Okular des Komparators mit dem Auge auf die Maxima der Helligkeitsstrukturen der Linien auf den Photoplaten einstellen ließen.

Fehler, die entstehen durch die Arbeitsweise des Komparators selbst, liegen in der Größenordnung $1/10 \mu\text{m}$ bei typischen Abständen der Linien auf der Platte von 2 cm und können daher hier vernachlässigt werden.

Zu unterscheiden ist zwischen dem absoluten Fehler in der Wellenlängenangabe der Cs-Absorptionslinien und dem Fehler in der relativen Lage der Linien zueinander. Ersterer liegt unter Berücksichtigung der beiden oben genannten Fehlerquellen bei $\pm 0,1 \text{ \AA}$ im Bereich um 75 eV, bei $\pm 0,2 \text{ \AA}$ im Bereich um 150 eV. Der Fehler in der Lage der Linien zueinander ist bedingt durch die unter 2. genannte Fehlerquelle und die Auflösung des Spektrographen von $0,08 \text{ \AA}$. Die Einstellung des Komparators war mit einer Genauigkeit möglich, die einen Fehler von etwa $\pm 0,03 \text{ \AA}$ im Bereich um 80 eV und von etwa $\pm 0,06 \text{ \AA}$ im Bereich um 170 eV entsprach. Da die spektrale Breite der Strukturen in der Regel größer war als die Auflösung, ist es nicht sinnvoll, einen geringeren Fehler als $\pm 0,08 \text{ \AA}$ in der Lage der Linien zueinander anzugeben. Nur für einige sehr scharf ausgeprägte Strukturen bei 80 eV liegt dieser Fehler niedriger, etwa bei $0,05 \text{ \AA}$.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1 Das Gesamtspektrum

Nach Auswertung der Photoplatten in der in 4.2 beschriebenen Weise ergab sich das in Abb. 9 dargestellte Gesamtspektrum. Absolutwerte für den Wirkungsquerschnitt können nicht angegeben werden, weil die Dichte der Dampfsäule nicht genau bestimmt werden konnte und eine Eichung der Photoplatten nicht vorgenommen wurde. Auch für relative Angaben erwies sich die Messung mit Photoplatten als nachteilig. Als erste Näherung zur Bestimmung des relativen Verlaufes haben wir die Schwärzungskurven verschiedener Platten aneinander angepaßt. Im Bereich des Absorptionsmaximums bei 115 eV war das nicht möglich, daher wurde der relative Verlauf in diesem Gebiet an das Xenon-Spektrum aus Abb. 6 angepaßt.

Im Gesamtspektrum sind vier Absorptionsbereiche deutlich zu unterscheiden:

1. bei etwa 80 eV Strukturen, die im wesentlichen durch Anregung von Elektronen aus der 4d-Unterschale zustande kommen,
2. bei etwa 160 eV Anregungen von Elektronen aus der 4p-Unterschale,
3. zwischen beiden Bereichen ein breites Absorptionsmaximum, das zustande kommt durch Übergänge aus der 4d-Unterschale in freie f-symmetrische Zustände,
4. an der niederenergetischen Flanke dieses Maximums Strukturen, die auf gleichzeitige Anregung eines Elektrons aus der 4d-Unterschale und eines Elektrons aus der 5p-Unterschale zurückgehen.

Die Angabe der Unterschalen in 1. und 2. ist möglich durch den Vergleich der Photonenenergien mit den Angaben der Bindungsenergien in der Tabelle von Herman und Skillman¹⁵. Die Angaben in 3. und 4. sind gesichert durch Vergleich mit dem Xenon-Spektrum.

5.2 Die 4d-Absorption

Für Elektronen aus der 4d-Unterschale sind Übergänge in p- und f-symmetrische Zustände erlaubt. Im nächsten Kapitel wird diskutiert, warum am Einsatz Übergänge in f-symmetrische Zustände nicht auftreten.

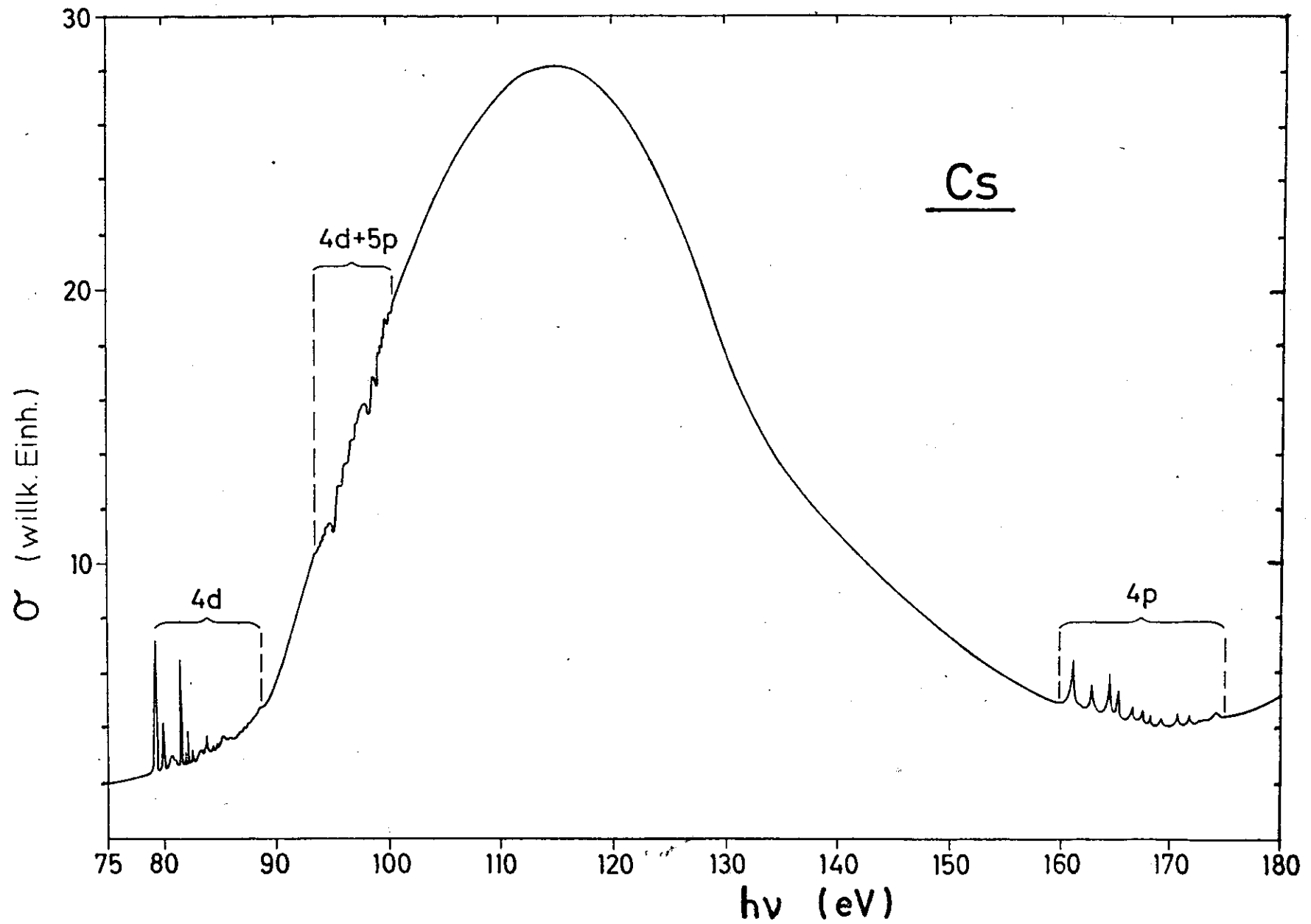


Abb. 9 Absorptionsspektrum von Caesium-Dampf zwischen dem Einsatz der 4d-Anregungen und der 4p-Absorption.

5.2.1 Gebundene f-symmetrische Zustände

In Abb. 10 ist das effektive Potential für Elektronen in gebundenen f-symmetrischen Zuständen dargestellt:

$$V_{\text{eff}} = V(r) + \frac{l(l+1)}{r^2}, \quad l=3$$

Zwischen $r \approx 1,3 a_0$ und $r \approx 6,3 a_0$ liegt eine positive Potentialbarriere¹⁶. Gebundene f-symmetrische Zustände im Caesium sind in der zweiten negativen Potentialmulde lokalisiert¹³, also außerhalb von $r \approx 6,3 a_0$.

Neben dem effektiven Potential ist in Abb. 10 die radiale Wellenfunktion $P_{4d}(r)$ eingezeichnet. Die Werte für $P_{4d}(r)$ wurden mit dem in 2.2 erwähnten Hartree-Fock Programm²⁴ errechnet. Die Werte für $V(r)$ zur Errechnung von V_{eff} stammen aus der Tabelle von Herman und Skillman, weil das oben genannte Programm keine Werte für $V(r)$ liefert. Die Konsistenz zwischen den P_{4d} -Werten und den V_{eff} -Werten wurde durch graphische Differentiation von $P_{4d}(r)$ überprüft, sie erwies sich als gut.

Nach Abb. 10 ist im Caesium die Übergangswahrscheinlichkeit für Übergänge aus der 4d-Unterschale in f-symmetrische gebundene Zustände vernachlässigbar klein, weil die Überlappung von Anfangs- und Endzuständen nur sehr gering sein kann. Wir können uns also in der weiteren Diskussion auf Übergänge in gebundene p-symmetrische Endzustände beschränken.

5.2.2 Übergänge in p-symmetrische Zustände

In Abb. 11 ist der Bereich der 4d-Absorption noch einmal vergrößert herausgezeichnet. Die energetische Lage der Strukturen dieses Teiles ist ferner in Tabelle I aufgeführt.

Deutlich erkennbar sind zwei ähnliche Gruppen von je drei Linien (1,2,3 und 1',2',3'). Es handelt sich jeweils um Spin-Bahn Partner. Die Spin-Bahn Aufspaltung beträgt 2,2 eV. In den Tabellen von Herman und Skillman wird die Spin-Bahn Aufspaltung mit 2,4 eV angegeben, mit dem hier benutzten Hartree-Fock Programm wurden 2,2 eV errechnet. Die Übereinstimmung ist also befriedigend, wenn man berücksichtigt, daß die Werte von Herman und Skillman für Spin-Bahn Aufspaltungen im allgemeinen etwas zu hoch liegen, wie sich schon bei anderen Experimenten zeigte.

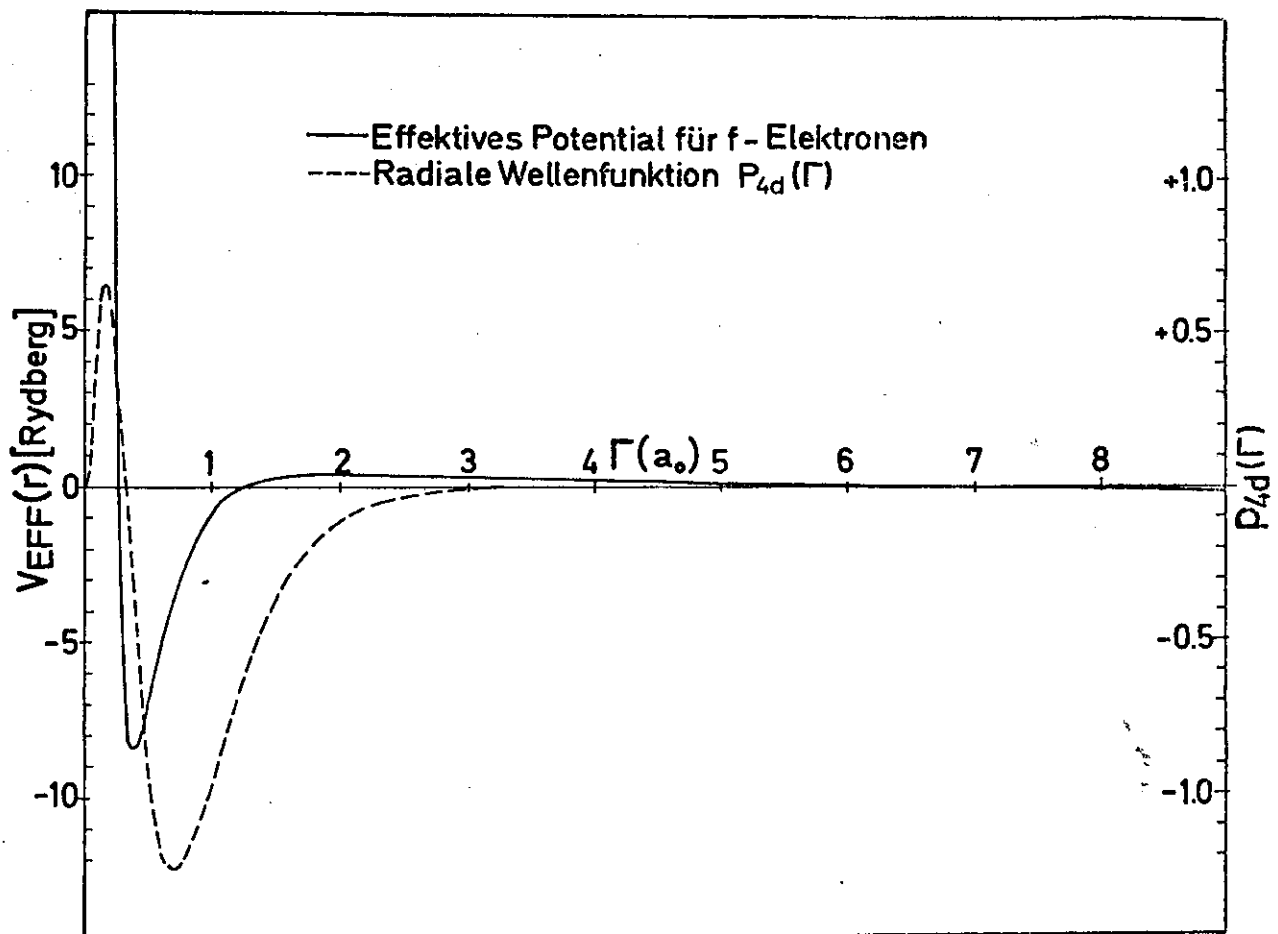


Abb. 10 Effektives Potential für Elektronen in f-symmetrischen Zuständen im Caesium (berechnet mit Hilfe der Potential-Daten von Herman und Skillman¹⁵⁾ und radiale Wellenfunktion $P_{4d}(r)$ (nach Hartree-Fock Rechnungen²⁴⁾).

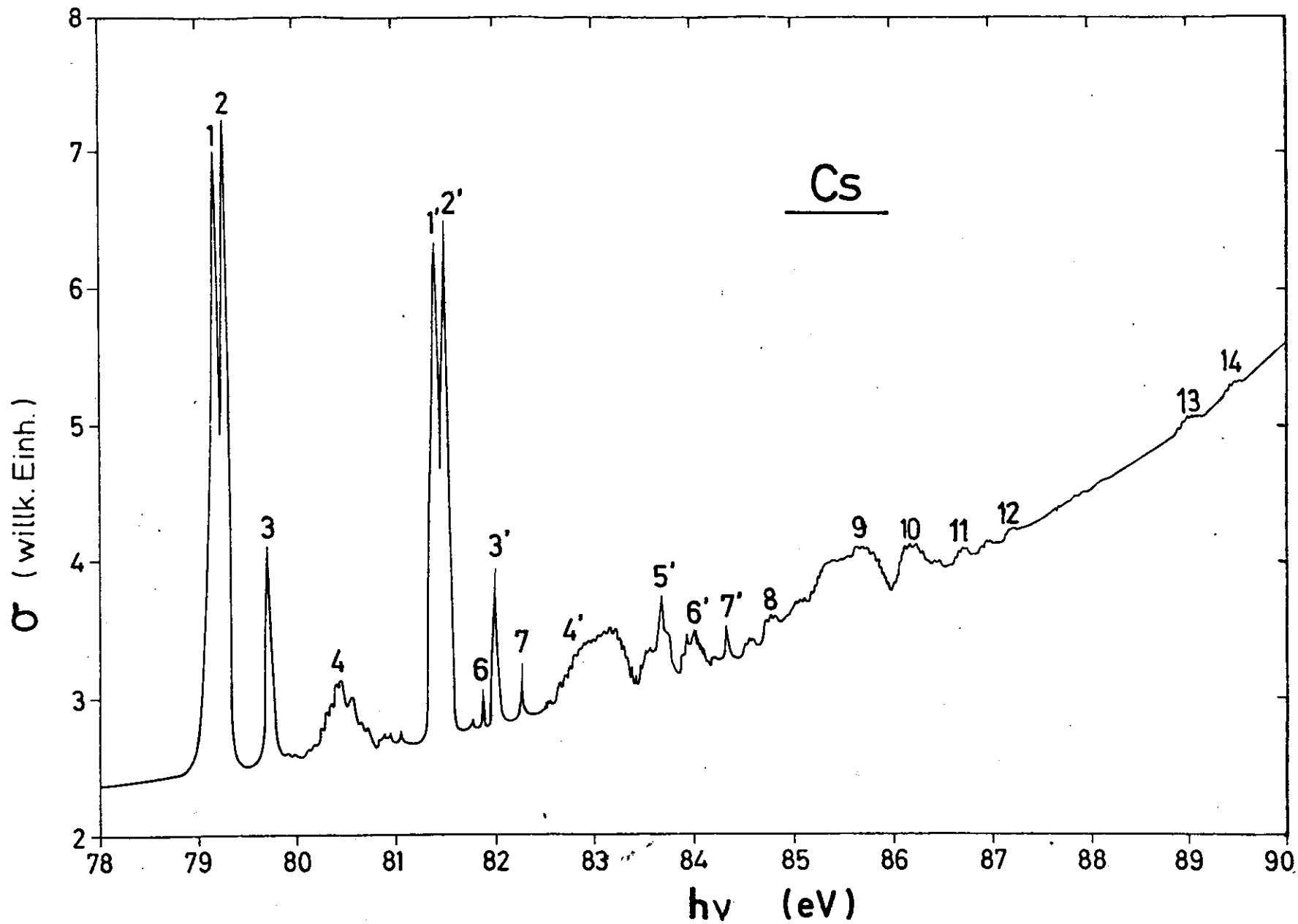


Abb. 11 Absorptionsspektrum von Caesium-Dampf am Einsatz der $4d+np$ -Übergänge.

Tabelle I: Strukturen am Einsatz der 4d-Absorption

Bez.	eV	Å	Erscheinungsform
1	79,18	156,59	scharf. sehr intensiv
2	79,27	156,40	scharf, sehr intensiv
3	79,71	155,54	scharf, intensiv
4	80,5	154,2	unscharf, intensiv
1'	81,40	152,31	scharf, sehr intensiv
2'	81,48	152,17	scharf, sehr intensiv
6	81,85	151,47	scharf, wenig intensiv
3'	82,00	151,21	scharf, intensiv
7	82,26	150,71	scharf, wenig intensiv
4'	82,7	150,0	breit, intensiv
5'	83,67	148,19	scharf, intensiv
6'	84,0	147,62	unscharf, wenig intensiv
7'	84,32	147,14	scharf, wenig intensiv
8	84,8	146,0	unscharf, wenig intensiv
9	85,6	144,9	sehr breit, intensiv
10	86,2	143,9	breit, intensiv
11	86,7	142,9	unscharf, sehr wenig intensiv
12	87,2	142,2	unscharf, sehr wenig intensiv
13	88,9	139,5	unscharf, sehr wenig intensiv
14	89,4	138,8	unscharf, sehr wenig intensiv

Zur weiteren Interpretation des in Abb. 11 gezeigten Spektrums wurde versucht, die Seriengrenzen zu bestimmen.

5.2.2.1 Lage der Seriengrenzen

Seriengrenzen für Serien $4d^{10}(5s^25p^6)6s \rightarrow 4d^9(5s^25p^6)6snp$ ($n \geq 6$) sind die vier Terme 3D_1 , 3D_2 , 3D_3 und 1D_2 der Konfiguration $4d^9(5s^25p^6)6s$ von Cs II. (Hier und im folgenden sind bei der Angabe von Konfigurationen sämtliche Unterschalen bis zur 4d-Unterschale weggelassen.) Zur Bestimmung der absoluten energetischen Lage der Seriengrenzen wurden Werte herangezogen, die mit Hilfe von drei völlig verschiedenen Verfahren ermittelt wurden:

- (1) In der Tabelle von Bearden und Burr⁴³ werden $76,5 \pm 0,5$ eV für $j(4d)=5/2$ und $78,8 \pm 0,5$ eV für $j(4d)=3/2$ als Bindungsenergien für Elektronen aus der 4d-Unterschale angegeben. Diese Daten wurden aus Röntgenemissionsmessungen gewonnen, sie sind nicht vereinbar mit unseren experimentellen Ergebnissen.
- (2) In der Tabelle von Herman und Skillman werden 89,0 eV bzw. 91,4 eV angegeben. Diese Werte wurden mit der Hartree-Fock-Slater Methode berechnet. Ihre Genauigkeit konnte geprüft werden durch einen Vergleich der Werte von Hermann und Skillman für Xenon mit den experimentell ermittelten Werten für Xe^{41} . Der Vergleich zeigt, daß die Angaben etwa 4 eV zu hoch liegen.
- (3) Zur Bestimmung der Lage der Grenzen bezüglich der beobachteten Linien je Spin-Bahn Partner ließen sich die Angaben in der Tabelle von Moore⁴⁴ für Barium heranziehen. Die Verwendung der Daten für Barium ist gerechtfertigt, weil in der Konfiguration $4d^9(5s^25p^6)6snp$ von CsI wegen des einen fehlenden 4d-Elektrons die Abschirmung der Kernladung geringer wird. Ein äußeres Elektron im Caesium in dieser Konfiguration sieht daher in etwa die gleiche Kernladung wie ein äußeres Elektron in der Konfiguration $4d^{10}(5s^25p^6)6snp$ im Barium.
Nach den Angaben für Barium sollte die Seriengrenze von dem ersten Mitglied einer auf diese Grenze konvergierenden Serie einen energetischen Abstand von etwa 3,7 eV haben.

Die erste Linie für den Spin-Bahn Partner mit $j(4d)=5/2$ liegt bei 79,18 eV, diejenige für $j(4d)=3/2$ bei 81,40 eV. Damit sollten Seriegrenzen etwa bei 82,9 eV und 85,1 eV liegen.

Diese Werte scheinen uns am besten verträglich zu sein mit den experimentellen Ergebnissen. Sie wurden für die weitere Interpretation benutzt und später unter Berücksichtigung der Lage einzelner Linien korrigiert. Es ergaben sich schließlich Werte von 83,1 eV und 85,3 eV.

Auf Grund dieser Information über die energetische Lage von zwei der vier möglichen Seriegrenzen war die relative Lage aller vier Grenzen zueinander noch nicht bekannt und die beobachteten Linien könnten nicht Serien zugeordnet werden. Da es für die Konfiguration $4d^9(5s^25p^6)6s$ von CsII Daten für isoelektrische Ionen oder Atome (Xenon) nicht gibt, mußte die Lage der Grenzen zueinander mit Hilfe von Rechnungen bestimmt werden.

Zur rechnerischen Bestimmung ist es notwendig, neben dem Spin-Bahn Parameter Zeta ($4d$), der sich in guter Näherung auch für CsII aus der beobachteten Spin-Bahn Aufspaltung von CsI ergibt, das Austauschintegral $G^2(4d,6s)$ zu kennen. Aus diesen Größen ergibt sich die energetische Lage der Grenzen zueinander wie folgt:

$${}^1D_2: \xi/4 + \sqrt{(G_2 - \xi/4)^2 + 1,5 \xi^2}$$

$${}^3D_1: -G_2 + 1,5 \xi$$

$${}^3D_2: \xi/4 - \sqrt{(G_2 - \xi/4)^2 + 1,5 \xi^2}$$

$${}^3D_3: -G_2 - \xi$$

Die zugehörigen Atomzustände sind hier in der für LS-Kopplung üblichen Notation angegeben. Hier wie im folgenden werden Coulomb- und Austausch-Integrale mit tiefgestelltem Index K benutzt, wobei gilt $F_K = F^K/D_K$ und $G_K = G^K/D_K$ ¹⁸. Dies macht die Formeln wesentlich übersichtlicher. Die D_K sind bestimmt durch die Symmetrietypen der beiden in Frage kommenden Elektronen-Zustände, sie sind tabelliert¹⁸.

Die Größen $G^2(4d,6s)$ und auch Zeta (4d) wurden mit Hilfe des schon weiter oben zitierten Hartree-Fock Programms²⁴ errechnet. Um die Güte der Daten zu überprüfen, die das Programm erzeugte, sind in Abb. 12 links Austauschintegrale $G(4d5s)$ und Spin-Bahn Parameter Zeta (4d) für eine isoelektrische Folge von PdI bis CsX eingezeichnet. Teils wurden die Werte mit Hilfe eines 'least-squares fit' nach spektroskopischen Daten aus der Tabelle von Moore errechnet und teils sind es Hartree-Fock Werte. Die Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den berechneten Werten ist recht gut, wie Abb. 12 zeigt.

Ganz rechts ist in Abb. 12 Zeta (4d) und $G_2(4d,6s)$ für die CsII-Konfiguration $4d^9(5s^25p^6)6s$ eingezeichnet. Entscheidend für die Interpretation ist der Effekt der abgeschlossenen Unterschalen $5s^2$ und $5p^6$ in CsII auf die Größe des Austausch-Integrals $G_2(4d6s)$. Das Austausch-Integral hat in CsII nur noch den Wert von $\bar{v} = 192 \text{ cm}^{-1} \approx 0,024 \text{ eV}$, das heißt, wir haben in der Konfiguration $4d^9(5s^25p^6)6s$ fast reine jj-Kopplung, die Grenzen liegen paarweise sehr dicht beieinander. Nach den weiter oben angegebenen Formeln ergibt sich für die relative Lage der Grenzen zueinander

$$\left. \begin{aligned} (3/2, 1/2)_2 &= -\frac{2}{5} \sqrt{6} \cdot 1D_2 - \frac{1}{5} \cdot 3D_2 \\ (3/2, 1/2)_1 &= 3D_1 \end{aligned} \right\} 0,024 \text{ eV}$$
$$\left. \begin{aligned} (5/2, 1/2)_2 &= \frac{1}{5} \cdot 1D_2 - \frac{2}{5} \sqrt{6} \cdot 3D_2 \\ (5/2, 1/2)_3 &= 3D_3 \end{aligned} \right\} 0,035 \text{ eV}$$

} 2,2 eV

Die Zustände sind in der für diesen Fall angemessenen jj-Notation bezeichnet: 3/2 bzw. 5/2 ist der Gesamtdrehimpuls j des 4d-Elektrons, 1/2 der Spin des 6s-Elektrons, rechts unten an der Klammer steht der Gesamtdrehimpuls J. Die Transformation von LS- zu jj-gekoppelten Zuständen ist mit angegeben.

Aus der relativen energetischen Lage der Seriengrenzen zueinander geht hervor, daß die drei Linien in den beiden ähnlichen Gruppen (123;1'2'3') Mitglieder von Serien sind, die für $j(4d)=5/2$ auf die annähernd zusammenfallenden Grenzen $(5/2, 1/2)_2$ und $(5/2, 1/2)_3$ konvergieren, für $j(4d) = 3/2$ auf die entsprechenden Grenzen $(3/2, 1/2)_2$ und $(3/2, 1/2)_1$.

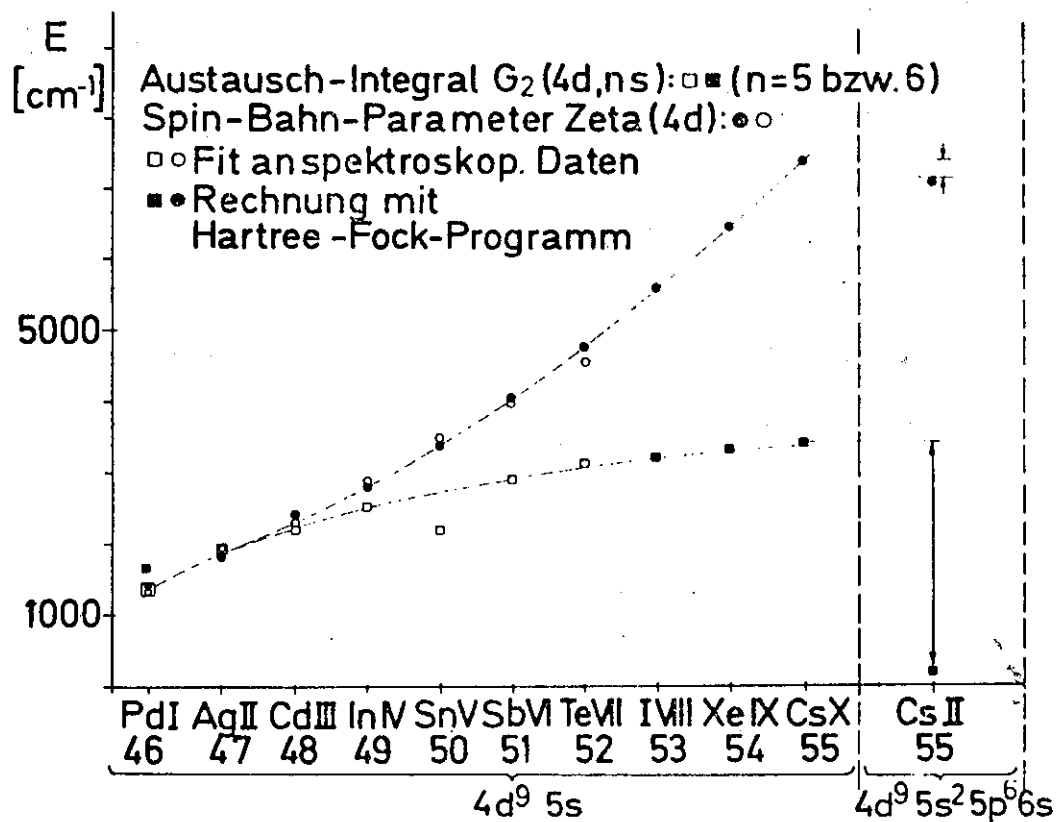


Abb. 12 Austausch-Integrale und Spin-Bahn Parameter für zwei Konfigurationen nach Daten von Moore⁴⁴ und Hartree-Fock Rechnungen²⁴.

5.2.2.2 Interpretation der Linien am Einsatz der 4d-Absorption

Es stellt sich nun die Frage, wie die eben genannten Dreier-Gruppen von Linien zu interpretieren sind.

Wie sich aus den Formeln für Austauschintegrale in Abschnitt 2.2 ergibt, ist für die Größe eines Austauschintegrals zwischen zwei Elektronen der Bereich gemeinsamer radialer Aufenthaltswahrscheinlichkeit dieser beiden Elektronen entscheidend. In Abb. 13 ist die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte oder radiale Ladungsdichte $\{P_{n,l}(r)\}^2$ für alle Unterschalen in Cs dargestellt (nach Rechnungen mit dem Hartree-Fock-Programm). In Abb. 14 sind die für das Experiment relevanten radialen Ladungsdichten herausgezeichnet. Man sieht, daß der Bereich gemeinsamer radialer Aufenthaltswahrscheinlichkeit groß ist für das 6s-Elektron und das 6p-Elektron, klein dagegen für das 6s- und das 4d-Elektron sowie für das 6p- und das 4d-Elektron.

Die Austausch-Wechselwirkung zwischen dem 4d-Loch und den beiden äußeren Elektronen ist also klein, sie ist dagegen groß zwischen den beiden äußeren Elektronen selbst. Dies wird bestätigt durch die Größe der mit dem Hartree-Fock-Programm errechneten Werte für die Integrale G_K , die die Austausch-Wechselwirkung beschreiben:

$$G_2(4d,6s) = 0,0238 \text{ eV}, \quad G_1(4d,6p) = 0,00356 \text{ eV}, \quad G_3(4d,6p) = 0,00022 \text{ eV}.$$

Das Austauschintegral zwischen 6s- und 6p-Elektron ist dagegen groß:

$G_1(6s,6p) = 0,857 \text{ eV}$. Wie sich später aus den experimentellen Daten ergab, liegt dieser Wert allerdings zu hoch. Die Berechnung des Austauschintegrals aus dem Spektrum ($G_1(6s,6p)=0,25 \text{ eV}$) wird im folgenden noch beschrieben.

Die Coulomb-Wechselwirkung zwischen dem 4d-Loch und den äußeren Elektronen braucht hier nicht berücksichtigt zu werden, da sie zu einer energetischen Verschiebung der gesamten Konfiguration führt und damit die Lage der Linien zueinander nicht berührt. Der Einfluß der Austausch-Wechselwirkung mit dem 4d-Loch auf die Aufspaltung der Konfiguration ist vernachlässigbar, wie die oben angeführten Austauschintegrale nahelegen und Experimente am Xenon⁴¹ zeigen. Es ist also ein Atom mit zwei äußeren Elektronen zu betrachten, wobei im Spektrum zwei Spin-Bahn Partner durch die Spin-Bahn Aufspaltungen in der 4d-Unterschale entstehen.

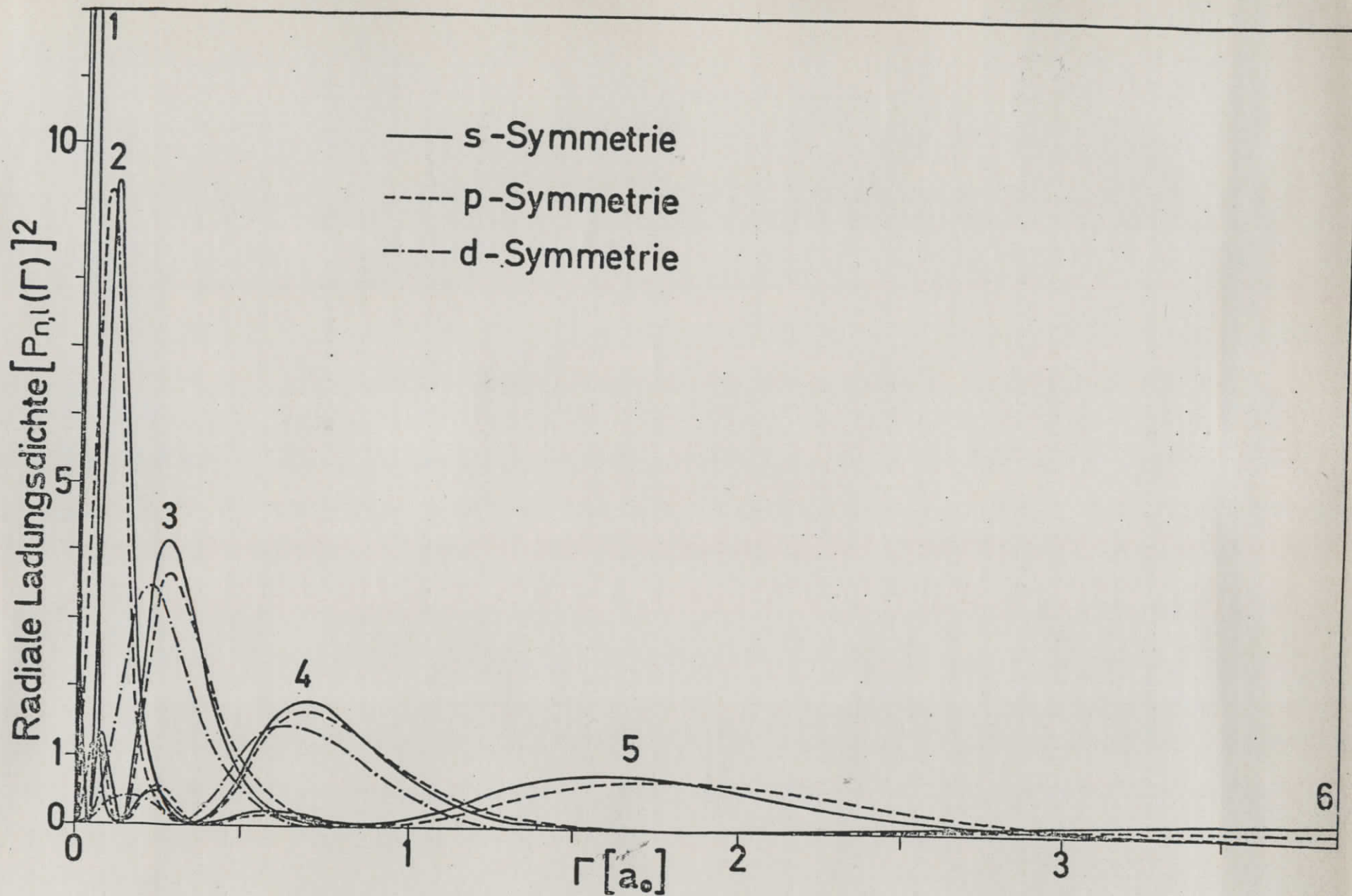


Abb. 13 Radiale Ladungsdichte im Caesium nach Hartree-Fock Rechnungen²⁴.

Das Maximum für $(P_{1s})^2$ liegt bei 29.1, die vollständigen Kurven für $(P_{6s})^2$ und $(P_{6p})^2$ zeigt Abb. 14.

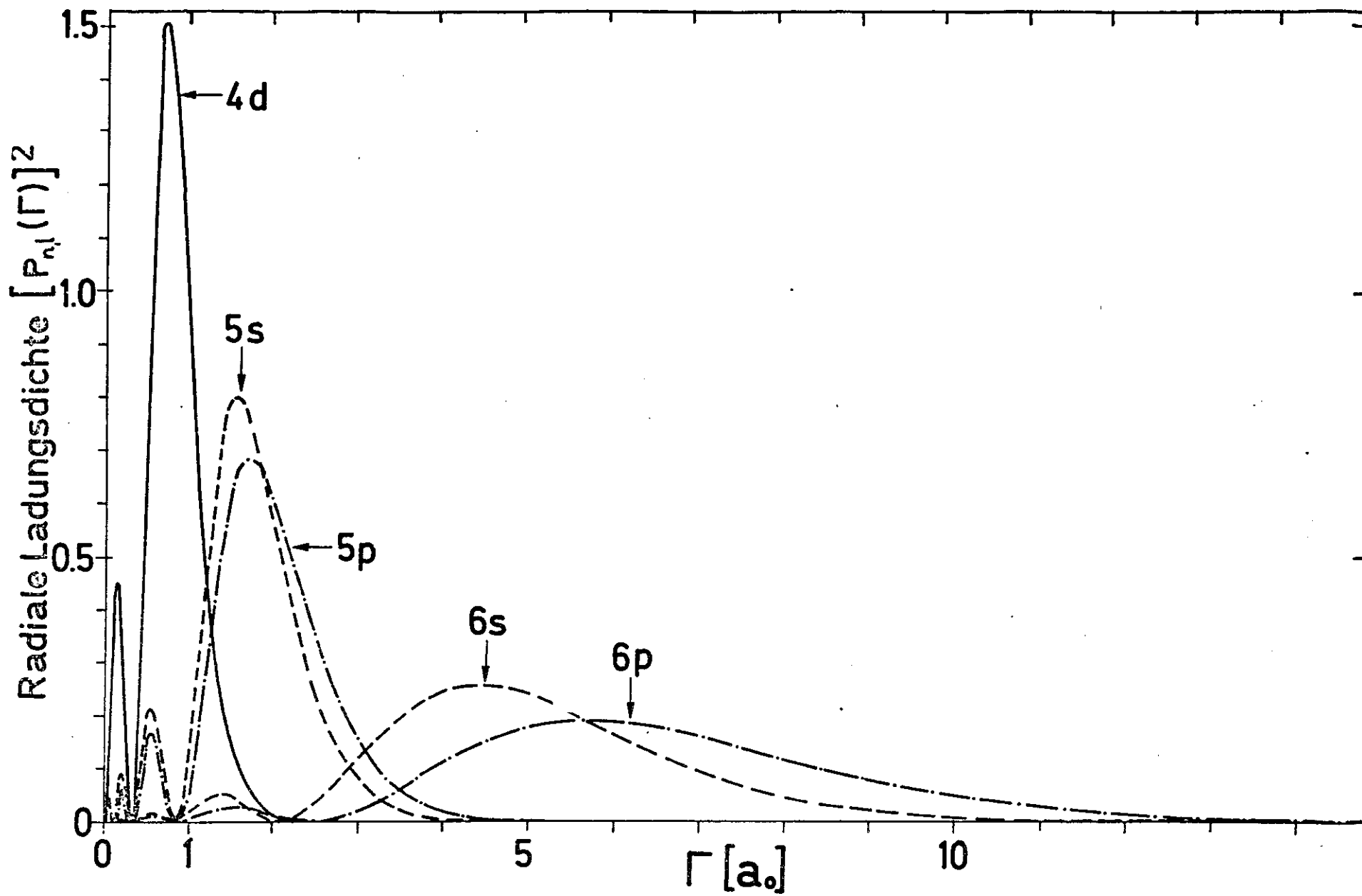


Abb. 14 Radiale Ladungsdichte im Caesium für die im Experiment relevanten Elektronenzustände (nach Hartree-Fock Rechnungen²⁴).

Die beiden Dreiergruppen von Linien 1,2,3 sowie 1', 2', 3' stellen je eine Singlett-Triplett Aufspaltung dar, wie sie für Atome mit zwei äußeren Elektronen typisch ist. Die Terme sind näherungsweise Singlett- und Triplett-Terme im Sinne der LS-Kopplung: Zeta(6p) kann mit 0,082 eV als klein gegen das Austauschintegral $G_1(6s,6p)$ bezeichnet werden.

Betrachtet man in der Konfiguration $4d^9(5s^25p^6)6snp$ nur die beiden äußeren Elektronen, so ergeben sich die Terme ${}^3P_{0\ 1\ 2}$ und 1P_1 . Zur Bestimmung der möglichen auftretenden Gesamtdrehimpulse werden diese Terme an die Zustände im Atomrumpf mit $j(4d)=5/2$ und $j(4d)=3/2$ gekoppelt:

Zeile	$j(4d)$	6snp-Term	J-Werte
I	(5/2)	(3P_0)	5/2
II	(5/2)	(3P_1)	<u>3/2</u> 5/2 7/2
III	(5/2)	(3P_2)	<u>1/2</u> <u>3/2</u> 5/2 7/2 9/2
IV	(5/2)	(1P_1)	<u>3/2</u> 5/2 7/2
V	(3/2)	(3P_0)	<u>3/2</u>
VI	(3/2)	(3P_1)	<u>1/2</u> <u>3/2</u> 5/2
VII	(3/2)	(3P_2)	<u>1/2</u> <u>3/2</u> 5/2 7/2
VIII	(3/2)	(1P_1)	<u>1/2</u> <u>3/2</u> 5/2

Das Schema zeigt, wieviele Serien nach der Auswahlregel $\Delta J=0, \pm 1$ für den Gesamtdrehimpuls unterscheidbar sein könnten. Die zugehörigen Gesamtdrehimpulse sind unterstrichen (Grundzustand von Cs: ${}^2S_{1/2}$).

In den Zeilen III, VI, VII und VIII ergeben sich durch Kopplung des $j(4d)$ -Wertes an einen Singlett- oder Triplett-Zustand jeweils zwei erlaubte Gesamtdrehimpulse. Wegen der vernachlässigbaren Wechselwirkung zwischen 4d-Loch und den äußeren Elektronen fallen die Atomzustände zu diesen beiden Gesamtdrehimpulsen energetisch jeweils annähernd zusammen, die beiden zugehörigen Linien sind im Spektrum daher nicht aufgelöst. Für den Spin-Bahn Partner mit $j(4d)=5/2$ erwartet man also drei unterscheidbare Linien als erste Mitglieder von Serien. Zwei davon gehören zum Triplett: 3P_1 , Linie 1 und 3P_2 , Linie 2, eine zum Singlett: 1P_1 , Linie 3.

Die Zuordnung im Tripletts ergibt sich aus der Hundschens Regel. Für $j(4d)=3/2$ erwartet man vier unterscheidbare Linien. Tatsächlich beobachtet wurden drei, und zwar die Singletts-Linie 3' sowie zwei Tripletts-Linien 1' und 2'.

Zur Klärung der energetischen Lage der dritten Tripletts-Linie zu $(3/2)$ (3P_0) wurden das Austauschintegral $G_1(6s6p)$ und Zeta (6p) aus den Linien 1, 2 und 3 berechnet. Die Rechnung wurde durchgeführt, weil sich bei einer Test-Rechnung für Barium gezeigt hatte, daß das Hartree-Fock Programm Austauschintegrale und Spin-Bahn Parameter für äußere Elektronen recht ungenau angibt (Wert für $G_1(6s,6p)$ aus spektroskopischen Daten 0,30 eV, Hartree-Fock Werte 0,863 eV).

Zur Berechnung der beiden Größen wurden die Formeln für die Aufspaltung der Konfiguration sp benutzt:

$${}^1P_1: -\xi/4 + \sqrt{(G_1 + \xi/4)^2 + 0,5 \xi^2}$$

$${}^3P_2: \xi/2 - G_1$$

$${}^3P_1: -\xi/4 - \sqrt{(G_1 + \xi/4)^2 + 0,5 \xi^2}$$

$${}^3P_0: -\xi - G_1$$

Aus der bekannten energetischen Lage der Zustände 3P_2 , 3P_1 und 1P_1 (Linien 1,2,3) ergab sich mit Hilfe eines 'least squares fit' $G_1(6s,6p) = 0,25$ eV (Hartree-Fock Wert: 0,857 eV) und Zeta (6p) = 0,11 eV (Hartree-Fock Wert: 0,082 eV). Der hier berechnete Wert für $G_1(6s,6p)$ wurde schon weiter oben erwähnt. Der energetische Abstand zwischen den Zuständen $(3/2)$ (3P_1) und $(3/2)$ (3P_0) wird damit 0,044 eV. Da die Auflösung des verwendeten Spektrographen im Energiebereich um 80 eV etwa 0,08 eV beträgt, fällt die Linie zu $(3/2)$ (3P_0) im Spektrum zusammen mit der Linie 1'.

Die Oszillatorstärke der Linien 1',2',3' ist geringer als diejenige der Linien 1,2,3. Dies erklärt sich aus der verschiedenen Multiplizität der 4d-Zustände. Die Multiplizität ist $2j+1$, also für $j(4d) = 3/2$ vier, für $j(4d) = 5/2$ sechs; die beobachteten Intensitäten der Linien sollten sich also wie 6:4 verhalten. Experimentell ergab sich ein Verhältnis von etwa 6:4,5.

Die mit 4 bezeichnete breite Struktur ist zurückzuführen auf gleichzeitige Anregung eines 4d-Elektrons in einen p-symmetrischen Zustand ($n=6$) und des 6s-Elektrons in einen d-symmetrischen Zustand ($n=5$). Das ergibt sich aus einem Vergleich mit der energetischen Lage der Doppelanregungen im Barium relativ zu den Barium-Linien, die den Linien 1 und 2 entsprechen. Ferner spricht die Breite dieser Struktur für Doppelanregungen. Die entsprechende Struktur 4' für $j(4d)=3/2$ fällt zusammen mit dem ersten Seriengrenzen-Paar.

Ein Vergleich mit Barium-Daten legt nahe, daß die breiten Strukturen zwischen 86,0 und 87,5 eV ebenfalls auf Doppelanregungen zurückzuführen sind. Die Seriengrenze für diese Anregungen von Elektronen aus der 6s- und der 4d-Unterschale sollte für $j(4d)=5/2$ bei etwa 87,5 eV liegen, für $j(4d)=3/2$ bei 89,7 eV. Die dort beobachteten wenig intensiven und breiten Strukturen könnten damit im Zusammenhang stehen.

Eine Interpretation einiger weiterer Strukturen gibt Tabelle II. Wie Rechnungen zeigen, fällt der Spin-Bahn Partner zur Linie 5' zusammen mit den Linien 1' und 2'.

5.2.3 Vergleich von atomarem Cs, kristallinem und molekularem CsCl im Bereich der 4d-Absorption

Die Abb. 15 zeigt einen Vergleich der Spektren, die im Cs-Dampf, festem CsCl^{45} sowie CsCl-Dampf^{46} beobachtet wurden. Die Kurve für molekulares CsCl ist nicht angepaßt, sie gibt den Verlauf der Schwärzung auf der Photoplatte wieder.

Der Struktur A_d^+ im Festkörper kann keine Struktur im Cs-Dampf zugeordnet werden. In der Arbeit über festes CsCl wurde diese Struktur als "verbotenes Exziton" bezeichnet. Das findet hier eine gewisse Bestätigung, denn der Struktur würde ein dipol-verbotener Übergang in einen s-symmetrischen Zustand entsprechen.

Den Strukturen 1,2 und 1',2' im Cs-Dampf lassen sich in festem CsCl die Strukturen B_d^+ und C_d^+ zuordnen, in molekularem CsCl die Strukturen I_d^+ und III_d^+ . Die Strukturen im Festkörper sind zu höherer, diejenigen in molekularem CsCl zu niedrigerer Energie verschoben. Dies kommt zustande durch das Zusammen-

Tabelle II: Interpretation von Linien am Einsatz der 4d-Absorption

Bez.	eV	Å	j(4d)	sp-Term	J	Konfig.	n_{eff}
1	79,18	156,59	5/2	3P_1	3/2	4d ⁹ 6s6p	1,86
2	79,27	156,40	5/2	3P_2	1/2,3/2	6p	1,88
7	82,26	150,71	5/2	$^3P_{1,2}$	1/2,3/2	8p	4,02
3	79,71	155,54	5/2	1P_1	3/2	6p	2,00
6	81,85	151,64	5/2	1P_1	3/2	7p	3,28
1'	81,40	152,31	3/2	3P_1	1/2,3/2	6p	1,87
2'	81,48	152,17	3/2	3P_2	1/2,3/2	6p	1,89
5'	83,67	148,19	3/2	$^3P_{1,2}$	1/2,3/2	7p	2,89
7'	84,32	148,04	3/2	$^3P_{1,2}$	1/2,3/2	8p	3,73
3'	82,00	151,21	3/2	1P_1	1/2,3/2	6p	2,03
6'	84,04	147,53	3/2	1P_1	1/2,3/2	7p	3,29

Seriengrenzen $(5/2,1/2)_{2,3}$: 83,1 eV ± 0,2 eV, $(3/2,1/2)_{1,2}$: 85,3 eV ± 0,2 eV

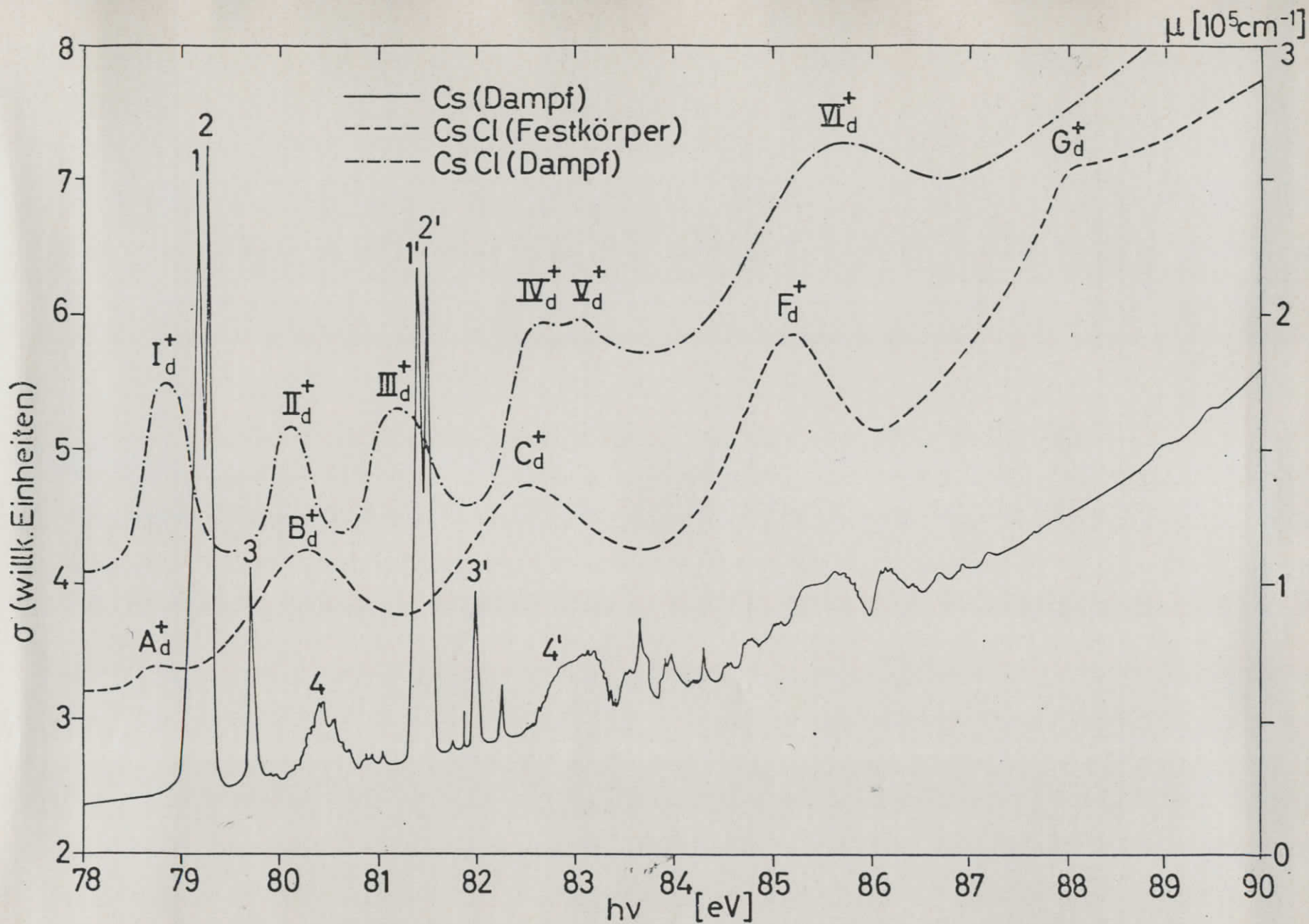


Abb. 15 Absorptionsspektren von atomarem Caesium, kristallinem⁴⁵ und molekularem⁴⁶ Caesiumchlorid im Bereich der 4d-Absorption.

wirken zweier konkurrierender Effekte:

- (1) Die Bindungen im CsCl-Molekül und im CsCl-Kristall haben zu etwa 75 % ionischen Charakter²⁶. Die damit verbundene Ladungsverschiebung führt zu einer Erhöhung der Bindungsenergie für außen lokalisierte Elektronenzustände und damit zu einer Verringerung der Energiedifferenz zwischen diesen Zuständen und Rumpfzuständen.
- (2) Im CsCl-Kristall verläuft das Potential wegen des Einflusses der nächsten Nachbarn eines Atoms steiler. Dadurch wird die Bindungsenergie für außen lokalisierte Elektronen erniedrigt.

Dieser Effekt tritt auch im CsCl-Molekül auf, der erstgenannte überwiegt jedoch. Die Molekülstrukturen sind daher um etwa 0,4 eV zu niedrigerer Energie verschoben. Im Festkörper übertrifft der zweite Effekt den ersten wesentlich, daher die Verschiebung der Strukturen um etwa 0,6 eV zu höherer Energie.

B_d^+ und C_d^+ wurden in der genannten Arbeit als Spin-Bahn Partner interpretiert, diese Interpretation wird hier bestätigt. Im molekularen CsCl sind I_d^+ und III_d^+ Spin-Bahn Partner, ferner vermutlich II_d^+ und IV_d^+ sowie V_d^+ und VI_d^+ .

Die Singlett-Triplett Aufspaltung fehlt im CsCl, weil das 6s-Elektron vom Cs-Atom zum Cl-Atom übergegangen ist. Aus diesem Grunde lassen sich auch zu den Strukturen 4 und 4' im Cs-Dampf keine Strukturen in festem CsCl zuordnen, denn 4 und 4' wurden im Cs-Dampf als Doppelanregungen eines 4d- und des 6s-Elektrons interpretiert.

Sämtliche Strukturen im festen CsCl und im molekularen CsCl sind wesentlich breiter als diejenigen im Cs-Dampf. Der Ursprung und eine mögliche weitergehende Zuordnung der Strukturen im molekularen CsCl soll mit Hilfe weiterer Daten aus zur Zeit laufenden Experimenten geklärt werden.

5.3 Das d+f Maximum

Wie in 5.1 ausgeführt, ist die Wahrscheinlichkeit für Übergänge in gebundene f-symmetrische Zustände im Cs vernachlässigbar klein. Übergänge in freie f-symmetrische Zustände dagegen tragen wesentlich zur Absorption bei, das breite Absorptionsmaximum zwischen 90 eV und 160 eV entsteht durch diese Übergänge.

Das Absorptionsverhalten in diesem Bereich des Spektrums lässt sich zumindest qualitativ nach der Einelektron-Theorie von Cooper^{11,12} erklären. In dieser Theorie wird die Abhängigkeit des radialen Matrixelementes

$$R(4d, Ef) = \int_0^{\infty} P_{4d} \cdot r \cdot P_{E, f} \, dr$$

von E untersucht. E ist dabei die Energie über der Ionisationsgrenze des Atoms. Diese Grenze fällt mit den in 5.2.2 besprochenen Seriengrenzen zusammen.

Die radiale Schrödingergleichung für $P_{E, f}$ wurde mit einem zu diesem Zweck geschriebenen Programm gelöst (siehe Anhang B). Das Programm ermöglichte die Lösung der Gleichung für beliebige positive E-Werte und errechnete $R(4d, Ef)$ sowie das Quadrat dieses Integrals. Diesem Quadrat ist der Wirkungsquerschnitt $\sigma(E)$ proportional. In Abb. 16 sind zwei Lösungen $P_{E, f}$ eingezeichnet, und zwar die Lösungen für $E = +0,9$ Rydberg und für $E = +5,0$ Rydberg. Ferner ist P_{4d} eingezeichnet.

Für $E = 0,9$ Rydberg ergab sich das Maximum von $(R(4d, Ef))^2$ mit $0,293 a_0^2$, für $5,0$ Rydberg das Minimum mit $7 \cdot 10^{-5} a_0^2$. Ein Vergleich mit dem Gesamtspektrum zeigt, daß das berechnete Maximum gegenüber dem experimentell ermittelten bei 115 eV zu niedrigerer Energie verschoben ist: Es liegt $0,9$ Rydberg, etwa $12,2$ eV, über der Ionisationsgrenze, also bei ungefähr 98 eV. Allerdings zeigt sich bei allen bisherigen Rechnungen mit Einelektron-Modellen, die von Fano, Cooper sowie McGuire für verschiedene Elemente durchgeführt wurden, daß das theoretische Maximum des Wirkungsquerschnitts regelmäßig erheblich zu niedrigerer Energie verschoben ist.

Der Grund dafür ist, daß es nicht genügt, bei den Rechnungen nur den Ausgangs- und Endzustand des einen Elektrons zu berücksichtigen. Konfigurations-Wechselwirkung sowie Mehr-Elektronen-Korrelationen können nicht vernachlässigt werden. Rechnungen, die diese Wechselwirkung einbeziehen, sind kürzlich von Starace, Sugar^{16,47} und Amusia et al.⁴⁸ veröffentlicht worden. Sie ergeben eine wesentlich bessere Übereinstimmung mit dem Experiment.

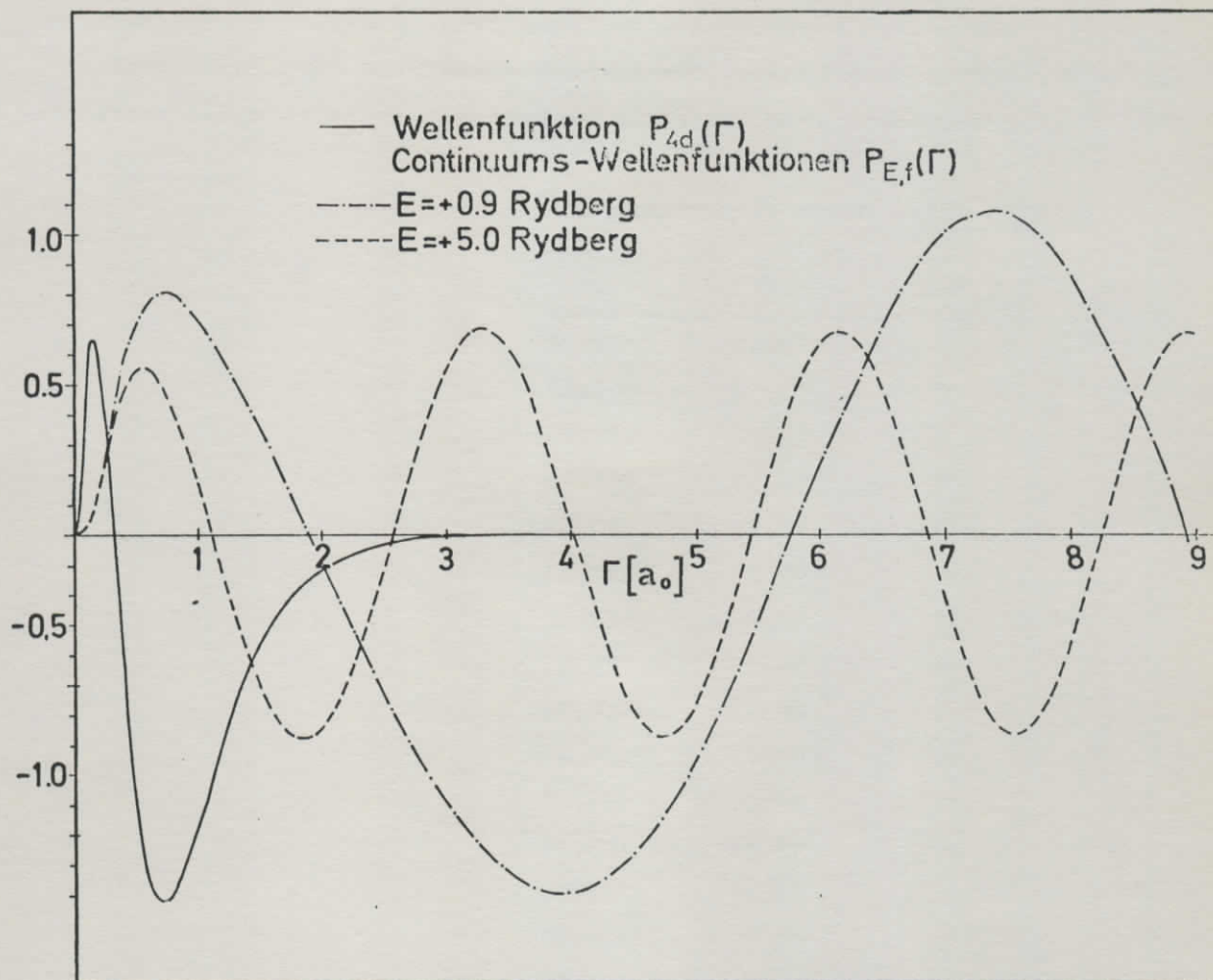


Abb. 16 Kontinuumswellenfunktionen $P_{E,f}(r)$, berechnet mit dem Programm aus Anhang B und radiale Wellenfunktion $P_{4d}(r)$.

5.4 Doppelanregungen 4d+5p

Im Anstieg des in 4.3 besprochenen Maximums sind in Abb. 9 einige relativ breite Strukturen zu erkennen. Sämtliche beobachteten Strukturen sind in Abb. 17 eingezeichnet. Ihre energetische Lage ist in Tabelle III angegeben.

Tabelle III: Doppelanregungen 4d+5p

Bez	eV	λ
1	93,68	132,35
2	93,77	132,22
3	93,97	131,94
4	94,53	131,15
5	94,77	130,82
6	95,22	130,21
7	95,83	129,37
8	96,28	128,77
9	96,62	128,32
10	97,77	126,81
11	98,31	126,12
12	98,96	125,29
13	99,46	124,66
14	99,75	124,30

Diese Strukturen sind zurückzuführen auf gleichzeitige Anregung eines 4d- und eines 5p-Elektrons. Es scheint sich bei den beobachteten Linien um sogenannte "window-type" Linien oder Antiresonanzen zu handeln. Wechselwirkung mit dem Kontinuum stößt an der Stelle der Resonanzenergie die Kontinuumszustände ab. Dies führt zu einer Erniedrigung der Kontinuumsabsorption¹³. Die Breite der Linien kommt zustande durch Autoionisation.

Eine gut fundierte Zuordnung der beobachteten Strukturen zu Übergängen der Elektronen in Zustände bestimmter Symmetrie und Hauptquantenzahl ist nicht möglich, denn die Vielfalt der Kombinationsmöglichkeiten ist zu groß. Das zeigten auch Untersuchungen am Xenon⁴⁹.

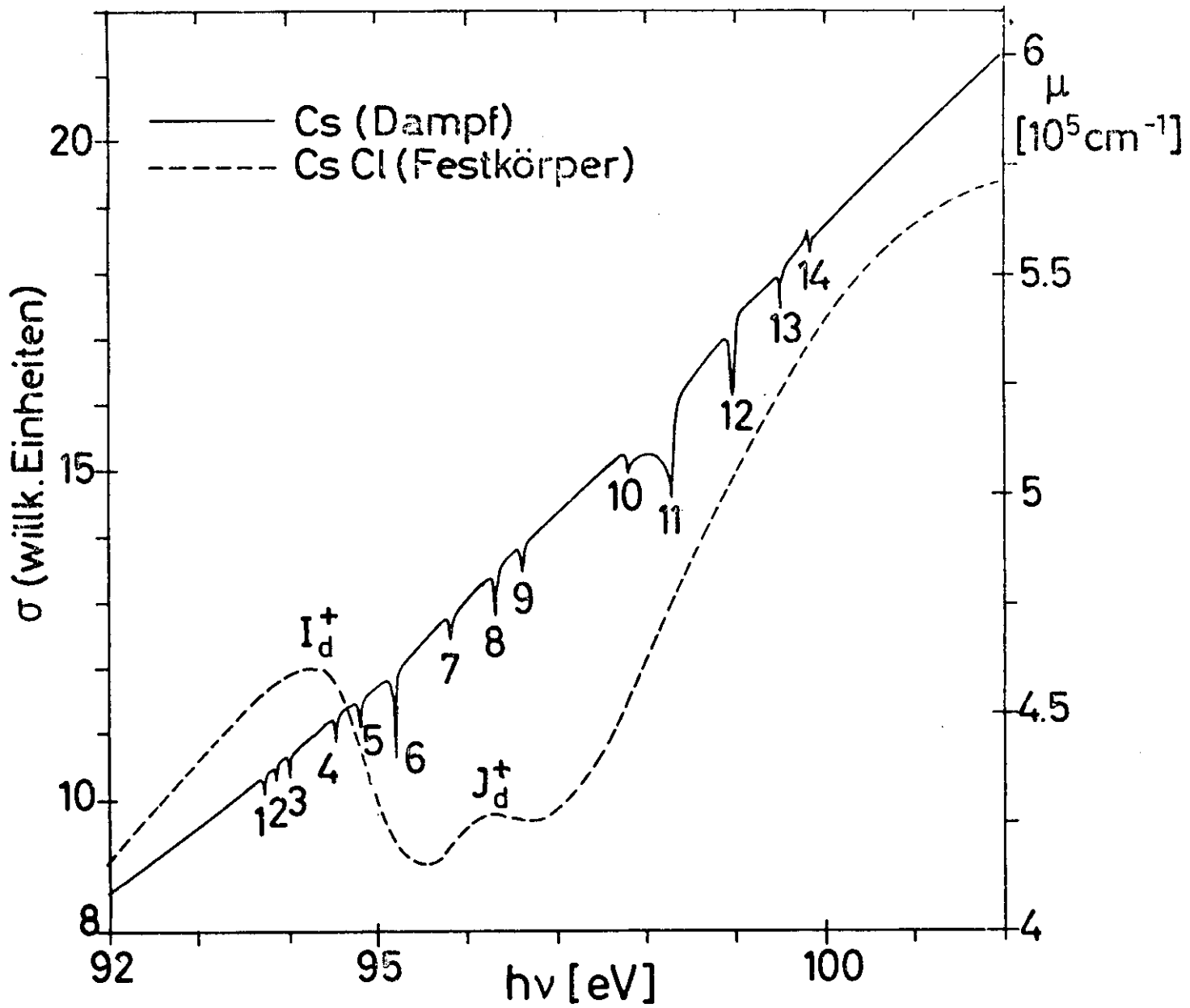


Abb. 17 Doppelanregungen $4d+5p$ in atomarem Caesium und kristallinem Caesiumchlorid⁴⁵.

In Abb. 17 sind die Strukturen mit eingezeichnet, die im kristallinen CsCl beobachtet wurden⁴⁵. Der Vergleich unterstützt die Interpretation der Festkörperstrukturen als Doppelanregungen. Auffallend ist die sehr unterschiedliche Oszillatorstärke. Im molekularen CsCl ist dieser Energiebereich bei den zur Zeit laufenden Experimenten noch nicht untersucht worden.

5.5 Anregungen von 4p-Elektronen

Der Teil des Spektrums oberhalb von 160 eV zeigt Strukturen, die auf Anregung von Elektronen aus der 4p-Unterschale zurückgehen. Tabelle IV gibt die energetische Lage aller beobachteten Strukturen an. Der 4p-Absorptionsbereich ist ferner in Abb.18 noch einmal herausgezeichnet.

Man erwartet zwei Spin-Bahn Partner mit $j(4p)=3/2$ und $j(4p)=1/2$. Die Spin-Bahn Aufspaltung solle nach Herman und Skillman etwa 12 eV betragen. Deutlich zu erkennen sind nur Strukturen, die dem weiter im Niederenergetischen liegenden Spin-Bahn Partner mit $j(4p)=3/2$ zuzuordnen sind. Auch Messungen am Xenon⁴⁹ zeigten nur Strukturen zu diesem Spin-Bahn Partner.

Analog zum 4d-Absorptionsbereich ist hier die Austausch-Wechselwirkung mit dem 4p-Loch vernachlässigbar klein. Es braucht also wieder nur ein Atom mit zwei äußeren Elektronen betrachtet zu werden, wobei zu jeder beobachteten Linie ein Spin-Bahn Partner existieren sollte.

Aus der 4p-Unterschale sind Übergänge in s- und d-symmetrische Zustände möglich. Die Interpretation wurde ebenso wie im 4d-Absorptionsbereich erleichtert durch den Vergleich mit der energetischen Lage entsprechender Zustände im Barium zueinander, sie ist für die ersten fünf Linien gut gesichert und in Tabelle IV angegeben.

Eine Aufspaltung der Konfigurationen in verschiedene Terme auf Grund der Wechselwirkung des angeregten Elektrons mit dem 6s-Elektron tritt in der Konfiguration $4p^5(4d^{10}5s^25p^6)6s^2$ nicht auf. In den Konfigurationen $4p^5(4d^{10}5s^26p^6)6sns$, $n \geq 7$ und $4p^5(4d^{10}5s^25p^6)6snd$, $n \geq 5$ ist die energetische Aufspaltung, wie sich aus den Barium-Daten ergibt, kleiner als 0,27 eV. Sie liegt damit an der Grenze der Auflösung des Spektrographen in diesem Energiebereich (0,25 eV) und konnte wegen der Breite der Strukturen nicht beobachtet werden.

Tabelle IV: Strukturen im Bereich der 4p-Absorption und Interpretation einiger Linien

Bez.	eV	λ	Erscheinungsform	Konfiguration
1	161,28	76,88	scharf, sehr intensiv	$4p^5(4d^{10}5s^25p^6)6s^2$
2	162,77	76,17	scharf, intensiv	6s5d
3	164,59	75,33	scharf, sehr intensiv	6s7s
4	165,10	75,09	scharf, intensiv	6s6d
5	165,49	74,92	scharf, intensiv	6s8s
6	166,76	74,35	scharf, intensiv	
7	167,6	74,0	breit, wenig intensiv	
8	169,0	73,4	unscharf, wenig intensiv	
9	170,4	72,7	unscharf, wenig intensiv	
10	171,6	72,3	breit, wenig intensiv	
11	172,6	71,8	breit, wenig intensiv	
12	173,9	71,3	breit, wenig intensiv	

Seriengrenzen $(3/2, 1/2)_{1,2}$: $166,5 \text{ eV} \pm 0,5 \text{ eV}$

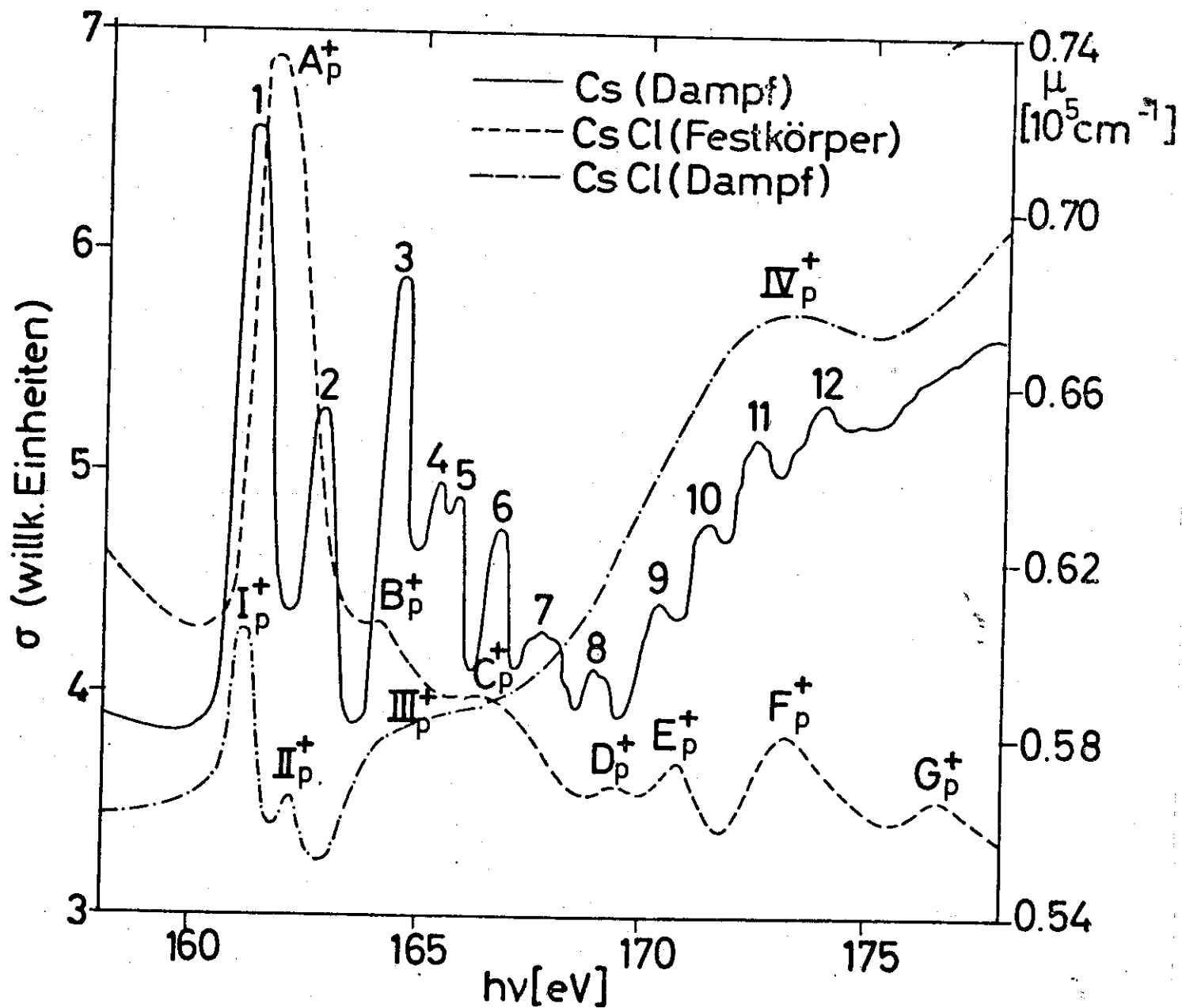


Abb. 18 Absorptionsspektren von atomarem Caesium, kristallinem⁴⁵ und molekularem⁴⁶ Caesiumchlorid im Bereich der 4p-Absorption.

Die Lage der Seriegrenze relativ zur ersten beobachteten Linie wurde wie im Bereich der 4d-Absorption mit Hilfe der Daten für Barium aus der Tabelle von Moore bestimmt. Dort wurden 5,2 eV angegeben, die erste Linie liegt bei 161,28 eV, die Seriegrenze also bei etwa 166,5 eV. Wie im Fall der 4d-Absorption erwies sich der Wert $161,6 \pm 0,6$ eV aus der Tabelle von Bearden und Burr⁴³ als nicht vereinbar mit den experimentellen Ergebnissen. Der Wert aus der Tabelle von Herman und Skillman lag mit 175,0 eV deutlich zu hoch.

Die oberhalb der Energie der Seriegrenze liegenden breiten Strukturen 7, 8, 9, 10 sind vermutlich auf Doppelanregungen zurückzuführen, die Strukturen 11 und 12 wahrscheinlich auf den Spin-Bahn Partner mit $j(4p)=1/2$.

In Abb. 18 ist die Absorptionskurve für kristallines⁴⁵ und molekulares⁴⁶ CsCl mit eingezeichnet. Die Kurve für molekulares CsCl ist nicht angepaßt, sie gibt den Verlauf der Schwärzung auf der Photoplatte wieder. Eine mögliche Zuordnung zwischen Cs- und CsCl-Strukturen ergab sich für die Strukturen 1, A_p^+ und I_p^+ . Die Struktur A_p^+ ist ebenso wie die Festkörperstrukturen im Bereich der 4d-Absorption um etwa 0,5 eV ins Hochenergetische verschoben, I_p^+ um 0,2 eV ins Niederenergetische. Die Gründe dafür wurden in Abschnitt 5.2.3 genannt.

Die Struktur A_p^+ ist wesentlich breiter als die im Dampf beobachteten Linien. Sie überdeckt Übergänge in s- und d-symmetrische Zustände im atomaren Cs. Ob im Festkörper die Struktur A_p^+ ebenfalls durch Übergänge in Zustände verschiedener Symmetrie zustandekommt, ist schwer zu beurteilen. Die Struktur A_p^+ überdeckt zwar einerseits beide Linien im Dampf, diese Linien sind aber verschieden intensiv, die Struktur A_p^+ dagegen ist symmetrisch.

Die Struktur II_p^+ in molekularem CsCl läßt sich vermutlich der Struktur 2 im Cs-Dampf zuordnen. Bis zu einer eingehenden Interpretation der Strukturen im molekularen CsCl sollen, wie schon in Abschnitt 5.2.3 erwähnt, weitere experimentelle Daten abgewartet werden.

6. Zusammenfassung

Im Rahmen einer systematischen Untersuchung des Absorptionsverhaltens von Alkalimetallen und Alkalihalogeniden in verschiedenen Aggregatzuständen wurde das Absorptionsspektrum von Cs-Dampf im Energiebereich zwischen 70 eV und 180 eV aufgenommen.

Die Absorption wurde durch Transmissionsmessungen an einer ca. 60 cm langen Cs-Dampfsäule bei Cs-Dampfdrucken zwischen 0,2 und 3,0 Torr bestimmt. Die Messungen wurden durchgeführt mit der Synchrotronstrahlung des Deutschen Elektronen-Synchrotrons als Lichtquelle und einem 2 m - Gitterspektrographen in Rowland-Montierung mit streifendem Einfall. Die Spektren wurden photographisch registriert, die Photoplatten mittels Densitometer und Abbé-Komparator ausgewertet. Die Wellenlängenauflösung lag bei $0,08 \text{ \AA}$. Die Unsicherheit in den absoluten Wellenlängenangaben ist etwa $\pm 0,1 \text{ \AA}$, in den relativen Lagen der Linien zueinander je nach Struktur der Linien zwischen $\pm 0,08$ und $\pm 0,05 \text{ \AA}$.

Im gemessenen Spektralbereich tragen im wesentlichen Übergänge aus der 4d- und der 4p-Unterschale zur Absorption bei.

Von den erlaubten Übergängen in gebundene f- und p-symmetrische Zustände aus der 4d-Unterschale treten nur Übergänge in die p-symmetrischen Zustände auf. Bei der Analyse dieser Übergänge zeigte sich, daß die Wechselwirkung zwischen dem weit innen lokalisierten 4d-Loch und den außen liegenden 6s- und 6p-Elektronen vernachlässigbar klein ist gegen die Wechselwirkung zwischen diesen Elektronen selbst. Übergänge in f-symmetrische Zustände treten nur als Übergänge in Kontinuumszustände auf. Rechnungen für diese Übergänge zeigen, daß hier Konfigurationswechselwirkung und Mehr-Elektronen Korrelationen von entscheidender Bedeutung sind.

Im Anstieg des d→f Maximums wurden breite Doppelanregungen von 4d- und 5p-Elektronen beobachtet. Dabei scheint es sich um Antiresonanzen zu handeln.

Im hochenergetischen Teil des Spektrums wurden Übergänge aus der 4p-Unterschale in s- und d-symmetrische Endzustände beobachtet. Sie kamen fast ausschließlich durch Anregung eines 4p-Elektrons mit $j(4p)=3/2$ zustande.

Vergleich mit kristallinem und molekularem CsCl zeigte, daß Strukturen, die sich Cs-Strukturen zuordnen ließen, im Festkörper etwa 0,6 eV ins Hochenergetische, im Molekül zwischen 0,2 eV und 0,4 eV ins Niederenergetische verschoben sind. Die im CsCl beobachteten Strukturen sind in der Regel wesentlich breiter als die Cs-Strukturen.

Anhang A: Test-Messungen im Fundamentalbereich

Bevor die eigentlichen Experimente mit der Synchrotronstrahlung begannen, wurden einige Vorversuche gemacht. Nach anfänglichen Schwierigkeiten beim Hantieren mit Caesium gelang es, eine Cs-Dampfsäule über 10 Stunden stabil zu halten. Die Säule ließ sich noch nach mehreren Tagen Experimentierpause wieder erzeugen und stabil halten.

Aus diesen Vorversuchen stammen die Abbildungen 19 und 20. Es handelt sich um Kopien von X-Y-Schreiberkurven. Dabei ist in X-Richtung die Wellenlänge des eingestrahlteten Lichtes und in Y-Richtung der Strom des registrierenden Photomultipliers aufgetragen. Die Spektren wurden mit einem Bausch und Lomb Spektrographen aufgenommen (Wellenlängenauflösung etwa 8 \AA). Die Abb. 19 zeigt einen Teil der Fundamentalserie von Caesium, Abb. 20 das 7p-Dublett und daneben eine breite Molekül-Schwingungsbande.

Die Fundamentalserie wurde ausführlich untersucht von Kratz⁵⁰. Experimentelle Daten zur Oszillatorstärke findet man bei Marr⁵¹. Das Absorptionsspektrum von Cs₂-Molekülen ist zuerst von Loomis und Kusch⁵² beschrieben worden. Der Molekülanteil im Dampf ist temperaturabhängig³⁸, wie Abb. 8 zeigt. Bei der Aufnahme in Abb. 20 betrug der Cs₂-Anteil 1,2 %, der Wirkungsquerschnitt der Cs₂-Moleküle liegt um etwa eine Größenordnung über demjenigen der Cs-Atome³³. Eine ähnliche Relation von Molekül- zu Atom-Absorption wurde beim Natrium gefunden. Eine Erklärung für diese hohe Absorption durch die Metallmoleküle existiert bisher nicht.

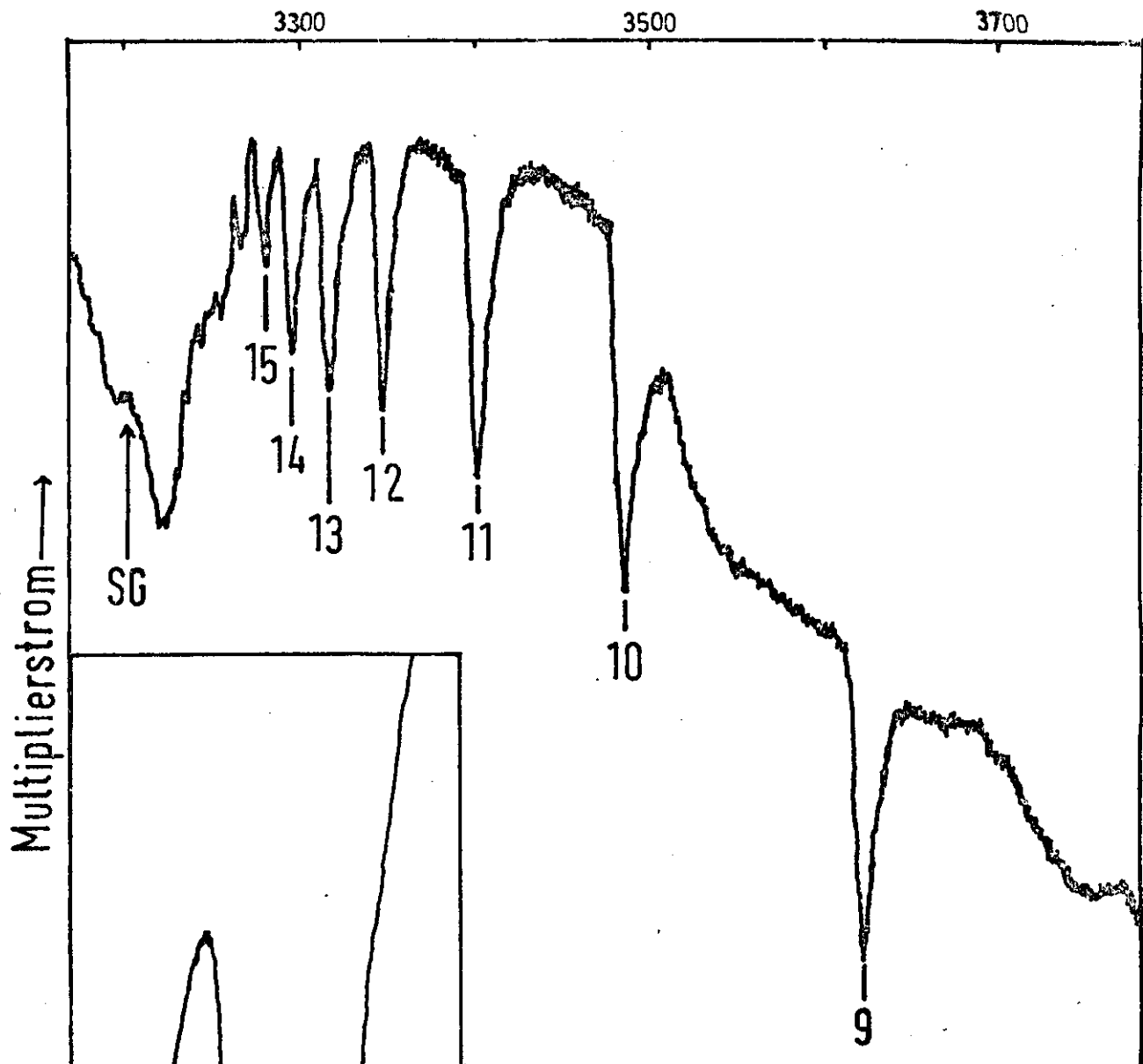


Abb. 19 Teil der Fundamentalserie $6s-np$ von Cs. Die Hauptquantenzahlen zu den nicht aufgelösten ${}^2P_{1/2,3/2}$ -Dubletts sind angegeben.

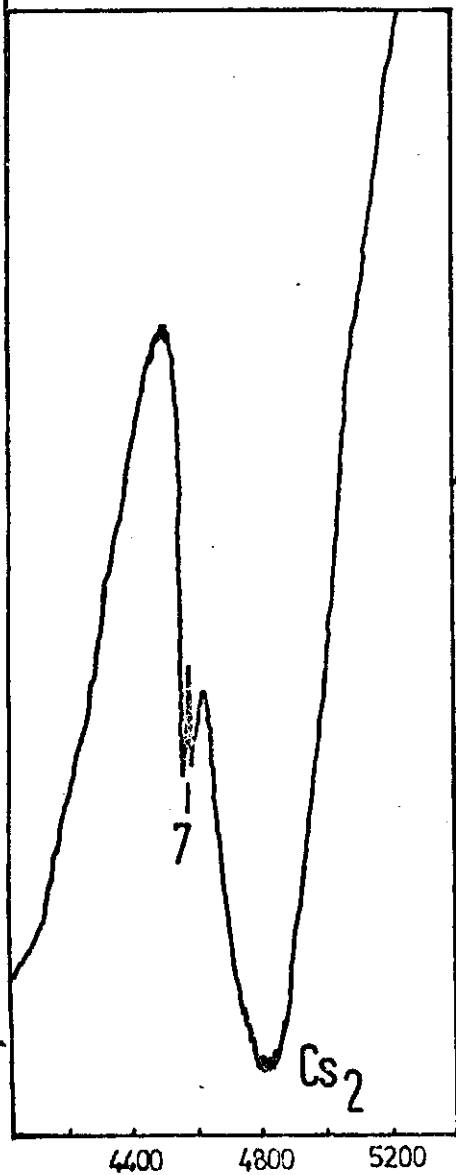


Abb. 20 Das $7p$ -Dublett und eine Cs_2 -Absorptionsbande

Anhang B: Ein Programm zur Errechnung von Kontinuumswellenfunktionen

Mit dem hier angegebenen Programm wurden die in Abschnitt 5.3 erwähnten Kontinuums-Wellenfunktionen $P_{E,f}(r)$ errechnet. Eine Reduktion der DGL $(-\frac{d^2}{dr^2} + V_{\text{eff}} - E)P = 0$ zu einer DGL 1. Ordnung⁵³ ist nicht möglich, da V_{eff} numerisch gegeben ist und sich daher außer der trivialen Lösung $P=0$ keine partikuläre Lösung der Gleichung finden läßt.

Die obige DGL wurde nach einem Prediktor-Korrektor Verfahren gelöst, wobei als Korrektor eine Simpson-Iteration verwendet wurde⁵⁴. Die Schrittweite betrug $0,025 a_0$. Die Anlaufrechnung für die ersten drei Werte von $P_{E,f}(r)$ wurde nach dem Runge-Kutta Verfahren⁵⁴ auf einem Hewlett-Packard-Rechner durchgeführt. Dabei brauchte E nicht berücksichtigt zu werden, da $V_{\text{eff}}(r)$ für $r \leq 0,05 a_0$ in der Größenordnung +1000 Rydberg liegt, dagegen mit E-Werten bis 10 Rydberg gerechnet wurde.

```
REAL MAXI
DIMENSION VEF(8001),VEFE(8001),R(8001),P(8001),PN(8001),
1P4D1(81),P4D(160),Z(160),RME(160),E(20),TEXT(20)
READ(5,101)(VEF(I),I=2,401)
READ(5,107) TEXT
READ(5,104) E
READ(5,106) P4D1
C
C LINEARE INTERPOLATION DER P4D-WERTE
C
DO 22 I=1,80
K=2*I-1
P4D(K)=P4D1(I)
22 P4D(K+1)=(P4D1(I)+P4D1(I+1))/2.
C
C ERZEUGUNG DER R-WERTE MIT DIFFERENZ H
C
R(1)=0.
DO 1 I=2,8001
1 P(I)=R(I-1)+0.025
HQ=0.000625
HQ12=HQ/12.
C
C ERZEUGUNG VON VEF (GLEICH) 2/R FUER R GROESSE 10 A0
C
DO 77 I=402,8001
77 VEF(I)=2./R(I)
C
C ANFANGSWERTE VON P, ERZUGT NACH RUNGE-KUTTA
C
P(1)=0.
P(2)=0.002079
P(3)=0.032030
```



```
C
C DO-SCHLEIFE FUER LAEUF E MIT VERSCHIEDENEN E-WERTEN
C
  DO 11 NE=1,20
  DO 2 I=2,8001
  2 VEFE(I)=VFF(I)-E(NE)
    I=4
C
C PREDIKTOR-FORMEL ZUR ERSTEN SCHAEZUNG DES NAECHSTEN P-WERTES
C
10 P(I)=3.*P(I-1)-3.*P(I-2)+P(I-3)+HQ*(VEFE(I-1)*P(I-1)-VEFE(I-2)*
  1P(I-2))
  K=0
C
C SIMPSON-ITERATION ZUR VERBESSERUNG VON P
C
20 PI=P(I)
  K=K+1
  P(I)=2.*P(I-1)-P(I-2)+HQ12*(VEFE(I-2)*P(I-2)+10.*VEFE(I-1)*P(I-1)
  1+VEFE(I)*P(I))
  D=ABS(PI-P(I))
  IF(D.GT.1.E-6 ) GOTO 20
  I=I+1
  IF(I.GT.8001) GOTO 30
  GOTO 10
C
C ERRECHNUNG DES NORMIERUNGSAKTORS
C
30 MAXI=0.
  WRITE(6,205) P40
  DO 44 M=7000,8001
  IF(P(M).LE.MAXI) GOTO 44
  MAXI=P(M)
44 CONTINUE
  FAKTN=MAXI*(E(NE)**0.25)
C
C NORMIERUNG VON P
C
  DO 55 I=1,8001
55 PN(I)=P(I)/FAKTN
  WRITE(6,210) E(NE)
  WRITE(6,205) (PN(I),I=1,400)
33 CALL CURV (2,R,PN,120,1H*)
  CALL CURV (-1,TEXT,20)
C
C ERRECHNUNG DES RADIALEN MATRIXELEMENTS INT. P40*E*PEF*DR
C
  DO 21 I=1,160
21 FME(I)=P40(I)*PN(I)*R(I)
  CALL QSF (0.025,RME,Z,160)
  RMEZ= Z(160)* Z(160)
  WRITE(6,202) E(NE), Z(160),RMEZ
11 CONTINUE
  STOP
101 FORMAT ( 10F8.2)
104 FORMAT ( 10F8.2)
106 FORMAT ( 10F8.3)
107 FORMAT ( 20A4)
202 FORMAT ( F50.1,2F20.8)
205 FORMAT ('C',10F12.5)
210 FORMAT ('NORMALISIERTE P-WERTE FUER E=',F4.1)
  END
```

Literaturverzeichnis

1. R. Haensel and B. Sonntag in Computational Solid State Physics,
Herausg. F. Herman, N.W. Dalton, T.R. Koehler, Plenum Press,
New York - London (1972)
2. P. Schreiber, Dissertation, Universität Hamburg, 1970
3. G. Keitel, Dissertation, Universität Hamburg, 1970
4. R. Haensel, G. Keitel, P. Schreiber and C. Kunz, Phys.Rev. 188, 1375 (1969)
5. R. Haensel, G. Keitel, N. Kosuch, U. Nielsen and P. Schreiber,
J. de Physique 32, 64 (1971)
6. F.J. Comes, R. Haensel, U. Nielsen and W.H.E. Schwarz,
angenommen bei J.Chem.Phys.
7. D. Blechschmidt, R. Haensel, E.E. Koch, U. Nielsen and T. Sagawa,
Chem.Phys.Letters 14, 33 (1972)
8. J. Schwinger, Phys.Rev. 70, 798 (1946); 75, 1912 (1949)
9. R.P. Godwin, in Springer Tracts in Modern Physics, Vol 51, 15 (1969)
Herausg. G. Höhler (Springer Verlag Berlin)
10. R. Haensel and C. Kunz, Z.Angew. Phys. 23, 276 (1967)
11. J.W. Cooper, Phys.Rev. 128, 681 (1962)
12. J.W. Cooper and S.T. Manson, Phys.Rev. 165, 126 (1967)
13. J.W. Cooper and U. Fano, Rev.Mod.Phys. 40, 441 (1968)
14. E.J. McGuire, Phys.Rev. 175, 20 (1968)
15. F. Herman and S. Skillman, Atomic Structure Calculations,
Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J. (1963)
16. A.F. Starace, Phys.Rev. B 5, 1773 (1972)
17. J.C. Slater, Quantum Theory of Atomic Structure I, II
McGraw-Hill Book Company, New York - Toronto - London (1960)
18. E.U. Condon and G.H. Shortley, The Theory of Atomic Spectra
Cambridge University Press, London, 9. Auflage (1970)
19. W. Finkelnburg, Einführung in die Atomphysik, Springer Verlag,
Berlin - Heidelberg - New York, 12. Auflage (1967)
20. H.G. Kuhn, Atomic Spectra, Longmans, Green & Co. Ltd.,
London, 3. Auflage (1964)
21. L.I. Schiff, Quantum Mechanics, McGraw-Hill Book Company, New York -
Toronto - London, 3. Auflage (1968)
22. D.R. Hartree, Proc. Cambridge Phil.Soc. 24, 89 (1928); 24, 111 (1928)
23. V. Fock, Z.Physik 61, 126 (1930); 62, 795 (1930)
24. Ch. Froese-Fischer, Computer Phys.Comm. 1, 151 (1969)
25. J.C. Slater, Phys.Rev. 36, 57 (1930)

26. L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße, 2. Auflage (1964)
27. A.F. Holleman and E. Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, Walther de Gruyter & Co., Berlin, 70. Auflage (1964)
28. Handbook of Chemistry and Physics, The Chemical Rubber Co. Cleveland, Ohio, 51. Auflage (1971)
29. S.W. Strauss, Rept. NRL. Progr. PB 181068, 1 (1962)
30. G.J. Eastman, Scient. American 218, 38 (1968)
31. C.R. Vidal and J. Cooper, J.Appl.Phys. 40, 3370 (1969)
32. K. Huang, Statistische Mechanik I, Bibliographisches Institut, Mannheim (1964)
33. R.D. Hudson and L.J. Kiefer, NASA SP-3064
34. H.W. Wolff, Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1972
35. K. Radler, Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1969
36. R. Haensel, K. Radler, B. Sonntag and C. Kunz, Sol.State Comm. 7, 1495 (1969)
37. Landolt-Börnstein, Band 2.2a, Springer-Verlag, Berlin - Göttingen - Heidelberg, 6. Auflage (1960)
38. P.P. Sorokin and J.R. Lankord, J.Chem.Phys. 55, 3810 (1971)
39. R.W. Ditchburn, P.J. Jutsum and G.V. Marr, Proc.Roy.Soc. A219, 89 (1953)
40. R.P. Madden and K. Codling, Astrophys. J. 141, 364 (1965)
41. R.P. Madden and K. Codling, Phys.Rev.Lett. 12, 106 (1964)
42. J.A.R. Samson, Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy, John Wiley & Sons, New York (1967)
43. J.A. Bearden and A.F. Burr, Rev.Mod.Phys. 39, 125 (1967)
44. C. Moore, NBS-Circular 467, Vol. III (1952)
45. M. Cardona, R. Haensel, D.W. Lynch and B. Sonntag, Phys.Rev. B 2, 1117 (1970)
46. K. Radler, private Mitteilung
47. J. Sugar, Phys.Rev. B 5, 1785 (1972)
48. M. Ya Amusia, N.A. Cherepkov and L.V. Chernysheva, Sov.Phys. JETP 33, 90 (1971)
49. K. Codling and R.P. Madden, Appl.Opt. 4, 1431 (1965)
50. H.R. Kratz, Phys.Rev. 75, 1844 (1949)
51. G.V. Marr and D.M. Creek, Proc.Roy.Soc. A304, 245 (1968)
52. F.W. Loomis and P. Kusch, Phys.Rev. 36, 292 (1934)
53. F. Erwe, Gewöhnliche Differentialgleichungen, Bibliographisches Institut, Mannheim, 2. Auflage (1967)
54. R. Zurmühl, Praktische Mathematik, Springer Verlag Berlin - Heidelberg - New York, 5. Auflage (1965)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Abteilung Synchrotronstrahlung des II. Instituts für Experimentalphysik der Universität Hamburg durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt dem Abteilungsleiter Herrn Professor Dr. R. Haensel für die Überlassung des Themas und die fortwährende Förderung der Arbeit.

Herrn Dr. B. Sonntag danke ich für zahlreiche Anregungen und Diskussionen, die wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben. Weiterhin möchte ich Herrn H.W. Wolff für wertvolle Diskussionsbeiträge danken.

Für die Unterstützung bei der Durchführung des Experiments danke ich den daran beteiligten Mitgliedern der Abteilung Synchrotronstrahlung, insbesondere Herrn Dipl.-Phys. K. Radler.

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