Interner Bericht DESY F41-74/9 Dezember 1974

> DESY- Bibliothek. 19. FEB. 1975

> > 1

the.

Optische Anregung innerer Schalen der molekularen Alkalihalogenide LiF, LiCl, NaCl, CsCl und CsJ im Bereich von 30 eV bis 170 eV Photonenergie

von

Karl Radler



Optische Anregung innerer Schalen der molekularen Alkalihalogenide LiF, LiCl, NaCl, CsCl und CsJ im Bereich von 30 eV bis 170 eV Photonenenergie

F

von

Karl Radler



Inhaltsverzeichnis

۱.	Einleitung	5	1
2.	Theoretisc Alkalihalo	che Vorbemerkungen und vorliegende Daten über ogenidmoleküle	5
	2.1 Photoa	absorption	5
	2.1.1	Absorptionskoeffizient und atomarer Wirkungs- querschnitt	5
	2.1.2	Makroskopische elektrische Materialkonstanten	6
	2.1.3	Quantenmechanische Behandlung der Photoabsorption	7
	2.2 Elekt	ronenzustände im Molekül	10
	2.2.1	Schrödingergleichung	10
	2.2.2	'Ab initio' Rechnungen nach der SCF-LCAO-MO Methode	11
	2.2.3	Andere Molekülmodelle und Klassifizierung der Elektronenzustände	17
	2.3 Poten atomi	tialverlauf und Hauptmerkmale der Spektren zwei- ger Moleküle	20
	2.3.1	Kerngleichung	20
	2.3.2	Absorptionsspektrum zweiatomiger Moleküle	24
		 a) Übergangswahrscheinlichkeit b) Übergangsenergie c) Rydbergzustände d) 'hot bands' 	24 25 28 28
	2.3.3	Elektrostatisches Modell der Alkalihalogenide	29
		a) Starre Ionen b) Verfeinertes elektrostatisches Modell	29 31
	2.4 Unter ander	suchungen an dampfförmigen Alkalihalogeniden durch e Autoren	33
	2.4.1	Molekülgeometrie	34
	2.4.2	Potentialverlauf im Grundzustand	39
	2.4.3	Niederenergetische elektronische Anregungen	40
3.	Experimen	telle Durchführung	43
	3.1 Synch	rotron als Lichtquelle, Primärspektrum	44
	3.2 Absor	ptionszelle und Probensubstanzen	45
	3.2.1	Schema der Gaszelle	45
	3.2.2	'Heat-pipe' Prinzip: Vorteile und Grenzen der Anwendung in der Absorptionsspektroskopie	49
	3.2.3	Technischer Aufbau der Gaszelle	52
	3.2.4	Probensubstanzen	53

	3.3	Photographische Registrierung und Auswertung der Spektren	57
		3.3.1 Spektrograph und Photomaterial	57
		3.3.2 Auswertung	58
4.	Meß	rgebnisse	63
	4.1	Photoabsorption durch molekulares LiF im Bereich der Li ⁺ -1s Anregungen	63
	4.2	Photoabsorption durch molekulares LiCl im Bereich der Li ⁺ -ls Anregungen	65
	4.3	Photoabsorption durch molekulares NaCl im Bereich der Na ⁺ -2p,2s Anregungen	66
	4.4	Photoabsorption durch molekulares CsCl im Bereich der Cs ⁺ -4d,4p Anregungen	69
	4.5	Photoabsorption durch molekulares CsJ im Bereich der Cs ⁺ -4p Anregungen	71
5.	Disl	ission	73
	5.1	Li ⁺ -1s Anregungen in LiF und LiCl	75
		0.1.1 Vibrationsniveaus	76
		.1.2 Angeregte Elektronenzustände	80
		.1.3 Dimere Moleküle	88
		.1.4 Li ⁺ -ls Spektren bei veränderter Umgebung des Li ⁺ Ions	90
		 a) Elektrostatisches Modell zur Abschätzung der Bindungsenergie innerer Schalen bei veränderter Umgebung b) Bindungsenergie des Li⁺-ls Ausgangszu- stands c) Durch Absorptionersenergie des Li⁺-ls Ausgangszu- 	90 98
		dungsenergien der angeregten Zustände	01
	5.2	a ⁺ -2s und Na ⁺ -2p Anregungen in NaCl 1	09
		.2.1 Bindungsenergien der Ausgangszustände in molekularem NaCl l	10
		.2.2 Na ⁺ -2s Absorptionseinsatz in molekularem NaCl 1	12
		2.3 Na ⁺ -2p Absorptionseinsatz in molekularem NaCl 1	14
	1	2.4 Na ⁺ -2s und Na ⁺ -2p Spektren bei veränderter Umgebung des Na ⁺ Ions	18
		a) Verlauf des Na ⁺ -2p Absorptionskontinuums 11 b) Bindungsenergien der Ausgangs- und End-	8
		zustande 11	9

	5.3	$Cs^{+}-4p$	o und Cs ⁺ -4d Anregungen in CsCl und CsJ	124
		5.3.1	Bindungsenergien der Ausgangszustände in CsCl und CsJ	124
		5.3.2	Deutung der Absorptionsstrukturen im Spektrum von dampfförmigem CsCl und CsJ	127
			 a) Verlauf des Cs⁺-4d Absorptionskontinuums b) Cs⁺-4d Absorptionseinsatz c) Cs⁺-4p Absorptionseinsatz 	127 129 132
		5.3.3	Bindungsenergien der Ausgangszustände Cs ⁺ -4d und Cs ⁺ -4p sowie der beobachteten Endzustände in Cs ⁺ Ionen mit verschiedener Umgebung	135
	5.4	Weite	rführende Untersuchungen	139
6.	Zus	ammenf	assung	141
Literaturverzeichnis				

Danksagung



1. Einleitung

Die Alkalihalogenide bestehen aus Ionen mit abgeschlossenen Elektronenschalen und bilden in fester Phase ähnlich einfache Kristalle wie die kondensierten Edelgase. Sie nehmen deshalb beim Studium des elektronischen Aufbaus der Materie und der Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung eine Sonderstellung ein. Zahlreiche Berechnungen der elektronischen Struktur im Grundzustand kristalliner und molekularer Alkalihalogenide spiegeln das große Interesse an diesen Verbindungen wieder.

Seit langem liegen für kristalline Alkalihalogenide Meßergebnisse von optischen Anregungen im Röntgengebiet und im ultravioletten Spektralbereich vor (z.B. HPoh29,30). Für molekulare Alkalihalogenide sind Absorptionsspektren im Ultraviolett nur bis zu einer Grenze von 6 eV Photonenenergie bekannt (z.B. DBro67). Sie beschränken sich auf den Einsatz von Übergängen aus den äußersten p-symmetrischen Zuständen der Halogenionen.

Nach der breiten technischen Erschließung des Vakuum-Ultraviolett Bereichs durch die Synchrotronstrahlung (z.B. HKun67, Godw69) wurden in neuerer Zeit elektronische Übergänge aus stärker gebundenen Schalen der kristallinen Alkalihalogenide untersucht (MMSh72). Photonenenergien von 10 eV bis zu mehreren hundert eV ermöglichten die Anregung zahlreicher innerer Elektronen der Alkali- und Halogenionen (vgl. Abb. 1-I). Die Ergebnisse zeigen, daß bei Anregungen in diesem Spektralbereich häufig lokale Effekte dominieren. Anders als bei Übergängen aus dem Valenzband entsteht bei Anregung innerer Schalen eine lokalisierte Fehlstelle in der elektronischen Struktur, ein 'Loch', welches das Kristallpotential erheblich verformt. Damit ist die Annahme eines gitterperiodischen Potentials als Voraussetzung für das Bändermodell gerade in der Umgebung des angeregten Ions nicht mehr erfüllt und eine Zuordnung der beobachteten Absorptionsstrukturen zu errechneten Zustandsdichtemaxima der unbesetzten Energiebänder nicht unmittelbar gegeben.



Als Ausweg aus dieser Schwierigkeit wurde einerseits versucht, die Wirkung des Lochs im Resultat von Bandberechnungen als Störung zu berücksichtigen oder direkt in die Berechnung einzuschließen (z.B. KMCo73, MLFL73, KCo174, Kunz74), andererseits wurde zur Deutung der Strukturen in den Absorptionsspektren von den optischen Anregungen der Kristallbausteine - Atomen, Ionen oder Moleküle ausgegangen und die veränderte Umgebung im Kristall als Störung betrachtet (z.B. SSki72, SSug73, ADeh72).

Um von der experimentellen Seite her einen Beitrag zu dieser Frage zu liefern, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit der Einsatz optisch angeregter Elektronenübergänge aus inneren Schalen von Alkaliionen in Alkalihalogenidmolekülen untersucht, bei denen das angeregte Ion anders als im Kristall nur von einem negativen Nachbarion umgeben ist. Es handelt sich hierbei um die ersten Absorptionsmessungen an dampfförmigen Halogeniden im fernen Ultraviolett. Die Untersuchungen konzentrierten sich auf Anregungen der Unterschalen Li⁺-1s in LiF und LiCl, Na⁺-2s und -2p in NaCl, Cs⁺-4p und-4d in CsCl und Cs⁺-4p in CsJ.

Das besondere Interesse gilt dem Vergleich der Absorptionsspektren der molekularen und kristallinen Alkalihalogenide unmittelbar am Einsatz der Übergänge aus den untersuchten inneren Schalen. In diesem Bereich weist der früher bestimmte Absorptionsverlauf der Kristalle in der Regel scharfe Strukturen auf, wie in Abb. 1-II am Beispiel der Cs⁺-4d Anregungen in kristallinem CsCl gezeigt ist (CHLS70). Die Zuordnung der Maxima zu angeregten Zuständen des Kristalls ist bisher nur in wenigen Fällen gesichert.



Ein zweites Merkmal der vorliegenden Absorptionsspektren kristalliner Alkalihalogenide betrifft den groben Verlauf der Kontinuumsabsorption. Er weicht von der Form ab, die aus Röntgenspektren bekannt und durch steile Kanten am Absorptionseinsatz mit nachfolgendem exponentiellem Abfall zu höheren Photonenenergien charakterisiert ist (z.B. Hubb71). In dem hier untersuchten Spektralbereich sind Übergänge in Kontinuumszustände im Bereich der Ionisationsgrenze

- 3 -

häufig unterdrückt und führen ähnlich wie in Abb. 1-II erst bei wesentlich höheren Anregungsenergien zu einem Maximum der Absorption. Dieses Verhalten zeigt sich nicht nur in den Festkörperspektren, sondern wird in gleicher Weise für die Absorption von Gasen beobachtet. Es wird bereits durch ein Einelektronen-Modell isolierter Atome qualitativ richtig beschrieben (Coop62, FCoo68). Durch modifizierte Atommodelle wurde unter Berücksichtigung der Elektron-Elektron Wechselwirkung auch eine quantitative Übereinstimmung von berechneten Wirkungsquerschnitten mit gemessenen Absorptionskoeffizienten erzielt (z.B. Amus74).

Da somit im Bereich der Kontinuumsübergänge ein ähnlicher Verlauf der Absorption für verschiedene Aggregatzustände und chemische Verbindungen eines Elements zu erwarten ist, soll bei dem Vergleich von Spektren molekularer und kristalliner Alkalihalogenide im Rahmen dieser Arbeit der Grobverlauf der Absorption nur am Rande behandelt werden.

Im nächsten Kapitel sind einige Begriffe zusammengestellt, die zur Deutung der gemessenen Absorptionsspektren molekularer Alkalihalogenide benötigt werden. Eine Übersicht über vorliegende Daten dieser Moleküle ist ebenfalls in Kapitel 2 gegeben. Das nachfolgende Kapitel 3 befaßt sich mit der Durchführung der Experimente, die einen erheblichen technischen Aufwand erforderten. Die erhaltenen Meßergebnisse werden in Kapitel 4 vorgestellt und danach im Kapitel 5 diskutiert. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse folgt in Kapitel 6.

- 4 -

2. Theoretische Vorbemerkungen und vorliegende Daten über Alkalihalogenidmoleküle

2.1 Photoabsorption

2.1.1 Absorptionskoeffizient und atomarer Wirkungsquerschnitt

Die Absorption in einem homogenen Medium der Dicke & wird durch das Lambert-Beer'sche Gesetz beschrieben (Loth69):

$$\frac{I(\hbar\omega)}{I_{0}(\hbar\omega)} = e^{-\mu(\hbar\omega)} \cdot \ell$$
 (2.1-I)

Die für Photonen der Energie $\hbar\omega$ aus Intensitätsmessungen des einfallenden Lichts $(I_{o}(\hbar\omega))$ und des austretenden Lichts $(I(\hbar\omega))$ gewonnene Transmissions (I/I_{o}) nimmt exponentiell mit der Schichtdicke ab. Die Gleichung gilt nur, wenn Re-flexionsverluste an den Grenzflächen sowie Streuung vernachlässigbar sind oder durch zusätzliche Messungen eliminiert werden.

Ist die Schichtdicke bekannt, so kann der Absorptionskoeffizient $\mu(\hbar\omega)$ als makroskopische Materialkonstante der untersuchten Substanz bestimmt werden. Ist ℓ dagegen nicht bekannt, aber während der Messung für verschiedene Photonenenergien gleichbleibend, so läßt sich nur der relative Verlauf der Absorption bestimmen: $\mu(\hbar\omega)_{relativ} = \mu(\hbar\omega) \cdot \ell$

Betrachtet man die Absorption als Wirkung der einzelnen Atome, die im durchstrahlten Medium mit einer Teilchendichte n_o vorliegen, so gilt:

$$I(\hbar\omega) = I_{o} \cdot e^{-\sigma(\hbar\omega) \cdot n_{o} \cdot l}$$

mit dem atomaren Wirkungsquerschnitt

$$\sigma(\hbar\omega) = \frac{1}{n_o} \cdot \mu(\hbar\omega) \qquad (2.1-II)$$

2.1.2 Makroskopische elektrische Materialkonstanten

Die Fortpflanzung von Licht in optisch isotropen Stoffen ist mit Brechungsund Absorptionseffekten verbunden, die durch skalare Stoffkonstanten beschrieben werden können. Bei äquivalenten Ansätzen werden die komplexe Dieelektrizitätskonstante $\tilde{e}(\hbar\omega)$, die komplexe Polarisierbarkeit $\tilde{\alpha}(\hbar\omega)$ oder der komplexe Brechungsindex $\tilde{n}(\hbar\omega)$ verwendet, um die gedämpfte Ausbreitung elektromagnetischer Wellen unter Berücksichtigung der Maxwellschen Gleichungen zu formulieren (Haug72). Die Verwendung der genannten makroskopischen Materialkonstanten in dem hier untersuchten Spektralbereich ist gerechtfertigt, da Lichtwellenlängen von 70 Å bis 400 Å auftreten, die groß sind im Vergleich zur Ausdehnung eines Atoms.

Zwischen den drei Konstanten

 $\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i \cdot \epsilon_2$, $\tilde{\alpha} = \alpha_1 + i \cdot \alpha_2$ und $\tilde{n} = n + i \cdot k$ gelten die Beziehungen

$$\alpha_1 = \frac{1}{4\pi} \cdot (\varepsilon_1^{-1}), \qquad \alpha_2 = \frac{1}{4\pi} \cdot \varepsilon_2, \qquad (2.1-\text{III})$$

und für nichtmagnetische Stoffe:

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2$$
, $\epsilon_2 = 2 \cdot n \cdot k$ (2.1-IV)

Der gemessene Absorptionskoeffizient ergibt sich zu

$$\mu(\hbar\omega) = \frac{2\omega}{c} \cdot k(\hbar\omega) = \frac{\omega}{c} \frac{1}{n(\hbar\omega)} \cdot \varepsilon_2(\hbar\omega)$$
(2.1-V)

c: Lichtgeschwindigkeit

Im untersuchten Spektralbereich gilt für alle Substanzen n≃l (Haug72), und es folgen die vereinfachten Beziehungen:

$$\mu(\hbar\omega) \simeq \frac{\omega}{c} \cdot \varepsilon_{2}(\hbar\omega)$$

$$\sigma(\hbar\omega) \simeq \frac{1}{n_{o}} \cdot \frac{\omega}{c} \cdot \varepsilon_{2}(\hbar\omega)$$
(2.1-VI)

2.1.3 Quantenmechanische Behandlung der Photoabsorption

Die Absorption von elektromagnetischer Strahlung in Atomen, Molekülen oder Kristallen ist im wesentlichen gegeben durch die Wechselwirkung zwischen den Elektronen der Materie und dem elektrischen Wechselfeld des einfallenden Lichts. Ist $u_i(\vec{r})$ die Wellenfunktion des stationären elektronischen Grundzustands, so erfüllt sie die zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$H_{o} u_{i}(\vec{r}) = E_{i} \cdot u_{i}(\vec{r})$$
(2.1-VII)
$$H_{o}: \text{ Hamiltonoperator des ungestörten Systems}$$
$$E_{i}: \text{ Gesamtenergie im Grundzustand}$$

Einfallende elektromagnetische Strahlung kann als geringe Störung angesehen werden, solange die potentielle Energie der Elektronen im äußeren Wechselfeld gering ist gegenüber E_i, und es gilt in diesem Fall der Ansatz für zeitabhängige Störungsrechnung (Schi55):

$$(H_{o} + H') \Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t}$$

$$H' = \frac{i \cdot e \cdot \hbar}{m \cdot c} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) \cdot \nabla$$

$$(2.1-VIII)$$

= Zeitabhängiger Störterm des Hamiltonoperators, hervorgerufen durch eine_ebene elektromagnetische Welle mit dem Vektorpotential A(r,t) = A_o * exp { i(kr-wt)}

$$\Psi(\vec{r},t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n(t) \cdot u_n(\vec{r})$$

= Zeitabhängige Zustandsfunktion, in der Störungsrechnung entwickelt nach den stationären Eigenfunktionen u_n(r) von H_o

Störungsrechnung erster Ordnung ergibt in Dipolnäherung den atomaren Wirkungsquerschnitt für Übergänge aus dem Grundzustand $u_i(\vec{r})$ in angeregte Zustände $u_f(\vec{r})$ (Slat60, CSho70, Nich69):

$$\sigma(h\omega) \propto \int_{f} \frac{1}{g} \cdot S_{if} \cdot \delta(E_{f} - E_{i} - h\omega) \qquad (2.1-IX)$$
g: statistischer Faktor bei entarteten
Zuständen
 δ : Dirac'sche Deltafunktion
 S_{if} : Matrixelement des Übergangs
 $S_{if} = |\int u_{f}^{*}(\vec{r}) \tilde{M} u_{i}(\vec{r}) d\vec{r}|^{2}$
 \tilde{M} : Operator des Dipolmoments

Der Wirkungsquerschnitt wird außer durch den statistischen Faktor g wesentlich durch das Matrixelement des Übergangs bestimmt, welches die elektronischen Wellenfunktionen des Grundzustands und der angeregten Zustände enthält. Unter Verwendung spezieller Modelle können nähere Angaben über die Elektronenzustände und über den Wirkungsquerschnitt erhalten werden. Als Beispiele seien hier die Ergebnisse von Einelektron-Modellen des Atoms und des Festkörpers genannt.

Für freie Atome mit kugelsymmetrischem Potential gilt (FCoo68):

$$\sigma(h\omega) \propto \sum_{n,\ell,n'} Z_{n\ell} \sum_{\substack{\ell'=\ell\pm 1}} (E_{n'\ell}, -E_{n\ell}) \cdot \frac{\ell+\ell'+1}{2(\ell+1)} \cdot \left| \int r^3 \cdot R_{n\ell}(r) R_{n'\ell}(r) dr \right|^2 \cdot \delta(E_{n'\ell}, -E_{n}-h\omega) (2.1-X)$$

Bei dieser Schreibweise ist davon ausgegangen worden, daß die Gesamtwellenfunktion u(\vec{r}) des Atoms aus Einelektron-Funktionen $\Psi_{n\ell ms}(\vec{r})$ zusammengesetzt ist, die durch die üblichen vier Quantenzahlen n, ℓ ,m,s charakterisiert sind, und daß bei der optischen Anregung nur Übergänge der Art $\Psi_{n\ell ms}(\vec{r}) \rightarrow \Psi_{n'\ell'm's'}(\vec{r})$ stattfinden, bei denen die übrigen Komponenten der Gesamtwellenfunktion unverändert bleiben. Weiterhin wurde in Gl. (2.1-X) eine Entartung der Energieeigenwerte für alle Zustände der Unterschale n ℓ angenommen. Deswegen ist die Übergangsenergie für alle Elektronen einer Unterschale gleich groß und im Rahmen des Modells gleich der Differenz der Orbitalenergien ($E_{n'\ell}, -E_{n\ell}$). Die Zahl der

- 8 -

Elektronen einer Unterschale des Ausgangszustands ($Z_{n\ell}$) geht als Gewichts-faktor ein.

Im kugelsymmetrischen Potential sind die Einelektron-Funktionen bei Verwendung von Polarkoordinaten (r, θ , ϕ) separierbar. Das Matrixelement für optische Übergänge enthält nach Gl. (2.1-X) nur noch die eindimensionale Integration der radialen Wellenfunktionen (R_{nl}(r)). Die Integration über θ und ϕ ist ausgeführt. Sie liefert die Auswahlregel für Dipolübergänge ($l'=l\pm 1$).

Das elektronische Modell des Festkörpers geht von einem gitterperiodischen Potential aus. Die stationären Einelektron-Zustände haben in Bloch'scher Schreibweise die Form $\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ und sind durch den Bandindex n und den Wellenvektor \vec{k} klassifiziert (Zima65). Die zugehörigen Energieeigenwerte $E_n(\vec{k})$ sind bei festem n noch von \vec{k} abhängig und bilden die erlaubten Energiezonen im Bandschema des Festkörpers. Optische Interbandübergänge $\Psi_{i\vec{k}} \neq \Psi_{f\vec{k}}$ liefern in genäherter Form folgenden Beitrag zum Wirkungsquerschnitt:

$$\sigma(\hbar\omega) \propto \sum_{i,f} \frac{1}{\Omega} \int_{BZ} | \Psi_{f\vec{k}}^{*}(\vec{r}) \tilde{M} \Psi_{i\vec{k}}(\vec{r}) d\vec{r} |^{2} \cdot \delta(E_{f}(\vec{k}) - E_{i}(\vec{k}) - \hbar\omega) d\vec{k} \qquad (2.1 - XI)$$

M: Dipoloperator
 BZ: Brillouinzone
 Ω: Volumen der Brillouinzone

Das Verhalten von Molekülen im elektrischen Wechselfeld ist sehr ähnlich wie beim Atom. Es lassen sich genäherte Aussagen über den Absorptionsquerschnitt für Photonen machen, wenn die elektronischen Molekülzustände und deren Bindungsenergien bekannt sind. Die Differenzen zwischen den Bindungsenergien im Grundzustand und in angeregten Zuständen liefern die Resonanzstellen des Spektrums. Die Intensitäten der daraus folgenden Absorptionslinien werden wieder durch die Übergangsmatrixelemente bestimmt.

Auf die Berechnung der Molekülzustände wird im nächsten Abschnitt näher eingegangen, und die schematische Form der Matrixelemente wird in 2.3.2 im Zusammenhang mit der Übergangswahrscheinlichkeit angegeben.

2.2 Elektronenzustände im Molekül

2.2.1 Schrödingergleichung

Die Bewegung der Elektronen und Kerne eines Moleküls infolge der zwischen ihnen wirkenden Kräfte und äußerer Felder wird quantenmechanisch durch die Schrödingergleichung beschrieben (z.B. McWS69).

Beschränkt man sich auf die inneren Kräfte des Moleküls, so liefert die Lösung von

$$H\Psi(\vec{r}_{i},\vec{r}_{n}) = E\Psi(\vec{r}_{i},\vec{r}_{n})$$
(2.2-1)

mit H = Hamiltonoperator aller inneren Wechselwirkungen \vec{r}_i = Koordinaten aller Elektronen (incl. Spin) \vec{r}_n = Koordinaten der Kerne

die stationären Molekülzustände, beschrieben durch die ihnen zugeordnete Wellenfunktion $\Psi(\vec{r}_i, \vec{r}_n)$ und die dazugehörigen Energieeigenwerte E. Dabei berücksichtigt der Hamiltonoperator je nach der Güte der Näherung neben der elektrostatischen Wechselwirkung auf Grund der Ladung der Elektronen und Kerne noch die Wechselwirkungen infolge der Spins der Elektronen und Kerne und der mit der Elektronenbewegung verbundenen magnetischen Bahnmomente.

In der angegebenen Form ist die Schrödingergleichung für mehr als zwei Teilchen analytisch nicht lösbar, selbst wenn man im folgenden nur die Coulombwechselwirkung betrachtet. Dann lautet die Schrödingergleichung:

$$\begin{cases} \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{2M_n} \nabla_n^2 - \sum_{n=1}^{\frac{\hbar^2}{2m_e}} \nabla_{r_i}^2 + \sum_{n=1}^{\frac{e^2}{1}} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_i|} + \sum_{n=1}^{\frac{2n^2}{n}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} - \sum_{n=1}^{\frac{2n^2}{1}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} \\ \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} + \sum_{n=1}^{\frac{2n^2}{n}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} + \sum_{n=1}^{\frac{2n^2}{n}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} \\ \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} + \sum_{n=1}^{\frac{2n^2}{n}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} \\ \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} + \sum_{n=1}^{\frac{2n^2}{n}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} \\ \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} + \sum_{n=1}^{\frac{2n^2}{n}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} \\ \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} + \sum_{n=1}^{\frac{2n^2}{n}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} \\ \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} + \sum_{n=1}^{\frac{2n^2}{n}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} \\ \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} + \sum_{n=1}^{\frac{2n^2}{n}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} \\ \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} + \sum_{n=1}^{\frac{2n^2}{n}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} \\ \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} + \sum_{n=1}^{\frac{2n^2}{n}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} \\ \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} + \sum_{n=1}^{\frac{2n^2}{n}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} \\ \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} + \sum_{n=1}^{\frac{2n^2}{n}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} \\ \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} + \sum_{n=1}^{\frac{2n^2}{n}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} \\ \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} + \sum_{n=1}^{\frac{2n^2}{n}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} \\ \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} + \sum_{n=1}^{\frac{2n^2}{n}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} \\ \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} + \sum_{n=1}^{\frac{2n^2}{n}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} \\ \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} + \sum_{n=1}^{\frac{2n^2}{n}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} \\ \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} + \sum_{n=1}^{\frac{2n^2}{n}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} \\ \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} + \sum_{n=1}^{\frac{2n^2}{n}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} \\ \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} + \sum_{n=1}^{\frac{2n^2}{n}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} \\ \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} + \sum_{n=1}^{\frac{2n^2}{n}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} \\ \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} + \sum_{n=1}^{\frac{2n^2}{n}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} \\ \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} + \sum_{n=1}^{\frac{2n^2}{n}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} \\ \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} + \sum_{n=1}^{\frac{2n^2}{n}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} \\ \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} + \sum_{n=1}^{\frac{2n^2}{n}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} \\ \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_n|} + \sum_{n=1}^{\frac{$$

Unterschiedliche mathematische Näherungsverfahren werden verwendet, um eine Aussage über die gesuchten Molekülzustände zu gewinnen (HMcL73).

Z_ne: Ladung des Kerns n e: Elementarladung

Ausgegangen wird überlicherweise von der Born-Oppenheimer Näherung (BOpp27, HGPr66). Diese, begründet durch das große Verhältnis von Kernmassen zu Elektronenmassen, erlaubt die Darstellung von $\Psi(\vec{r}_i,\vec{r}_n)$ in Form eines Produkts:

$$\Psi(\vec{r}_{i},\vec{r}_{n}) = \Psi_{e}(\vec{r}_{i},\vec{r}_{n}) \cdot \Psi_{n}(\vec{r}_{n})$$
(2.2-III)

Die beiden Komponenten ψ_{e} , ψ_{n} gehorchen einfacheren Gleichungen:

$$\left(-\sum_{\substack{e \\ m_e}}^{\underline{h}^2} \cdot \nabla_{\underline{r}_i}^2 + \nabla_{ee}(\vec{r}_i) - \nabla_{en}(\vec{r}_i, \vec{r}_n) \right) \psi_e(\vec{r}_i, \vec{r}_n) = E_e(\vec{r}_n) \cdot \psi_e(\vec{r}_i, \vec{r}_n)$$
(2.2-IV)
Elektronen (2.2-IV)

$$\left[-\sum_{n} \frac{\hbar^2}{2M_n} \cdot \nabla_{\vec{r}_n}^2 + E_e(\vec{r}_n) + V_{nn}(\vec{r}_n)\right] \psi_n(\vec{r}_n) = W \cdot \psi_n(\vec{r}_n)$$
(2.2-V)
Kerne

mit
$$E_e(\vec{r}_n) + W = E$$

Die erste der beiden Gleichungen beschreibt die Bewegung der Elektronen bei festgehaltenen Kernkoordinaten (\vec{r}_n) , die hier als Parameter dienen. Die Gleichung enthält nicht die abstoßende Wirkung der Kerne untereinander. Damit zeigt sie eine große Ähnlichkeit mit der Schrödingergleichung eines Atoms. Der einzige Unterschied steckt in dem Term $V_{en}(\vec{r}_i,\vec{r}_n)$. Während beim Atom nur ein Kern vorhanden ist, überlagern sich beim Molekül die Coulombbeiträge eines Elektrons im Feld mehrerer Kerne.

2.2.2 'Ab initio' Rechnungen nach der SCF-LCAO-MO Methode

Auch die vereinfachte Gleichung (2.2-IV) kann nicht analytisch gelöst werden. Die elektronische Molekülwellenfunktion $\psi_{e}(\vec{r}_{1},\vec{r}_{n})$, die als Lösung der Gleichung 2.2-IV definiert ist, läßt sich nur näherungsweise angeben. Hierfür gibt es semiempirische Methoden und im Gegensatz dazu 'ab initio' Rechenverfahren, die sich nicht auf experimentell emittelte Moleküldaten stützen (Scha72, HMcL73). Trotz des hohen Rechenaufwands ist es in neuerer Zeit für eine wachsende Anzahl von Molekülen gelungen, die elektronische Struktur genauer durch 'ab initio' Rechnungen zu bestimmen. In vielen Fällen wurde eine SCF-LCA0-MO Rechnung durchgeführt. Diese Methode verwendet Weiterentwicklungen des Hartree-Fock Formalismus zur iterativen Berechnung eines selbstkonsistenten Potentials (SCF). Sie sei kurz skizziert, obwohl es bereits hierüber hinausgehende Methoden gibt (HMcL73).

Den Rechnungen liegt ein Molekülmodell zugrunde, das von Molekülorbitalen (MOs) ausgeht, die von den Elektronen unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips besetzt werden. Die Beschreibung durch MOs bedeutet, daß die Bewegung jedes einzelnen Elektrons im Molekül unabhängig von der momentanen Position der übrigen Elektronen angegeben wird. Die antisymmetrische Gesamtwellenfunktion der Elektronenhülle $\psi_e(\vec{r}_i, \vec{r}_n)$ wird durch geeignete Linearkombination von Produktfunktionen der Einelektron-MOs erhalten (Slater Determinante).

Die einzelnen MOs $\phi_j(\vec{r}_i, \vec{r}_n)$ erfüllen die Gleichung

$$H_{e}\phi_{j} = \varepsilon_{j}(\vec{r}_{n}) \cdot \phi_{j} \qquad (2.2-VI)$$

H_e = Hamiltonoperator für ein Elektron im selbstkonsistenten Potential

 $\sum_{i=1}^{\infty} (\vec{r}_{n}) = E_{e}(\vec{r}_{n})$: Gesamtenergie des elektronischen Molekülzustands $\varepsilon_{j}(\vec{r}_{n})$: Orbitalenergie, dem Betrag nach gleich der Ionisierungsenergie im Rahmen von Koopman's Theorem (Koop34)

Die Orbitale ϕ_j besitzen anders als im Atom keine Zentralsymmetrie. Sie genügen aber den Symmetrieeigenschaften des Moleküls und lassen sich nach den irreduziblen Darstellungen der Symmetriegruppe klassifizieren (MSti69, Slat65).

Als Startfunktionen für die Hartree-Fock Iteration dienen im allgemeinen Linearkombinationen von parametrisierten Atomwellenfunktionen (LCAO), die an den verschiedenen Kernen des Moleküls lokalisiert sind (gewöhnlich Verwendung von 'hydrogen-like'-, 'Slater-type'- oder 'Gaussian-type' functions).

Die Gleichungen 2.2-VI enthalten ebenso wie 2.2-II und -IV die Wechselwirkungs-

$$V_{ee} = \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

terme

Diese sind von den Relativkoordinaten der Elektronen abhängig und verknüpfen die verschiedenen Gleichungen für die einzelnen MOs. Bei der Hartree-Fock Rechnung wird die Wechselwirkung zwischen den Elektronen durch den Operator $G = \sum_{\substack{i \neq j \\ i \neq j}} (2J_{ij} - K_{ij})$ beschrieben, dessen Terme die Coulombabstoßung der verschiedenen Elektronen untereinander (J_{ij}) und die Austauschwechselwirkung (K_{ij}) in Abhängigkeit von allen angesetzten MOs beschreiben. Selbstkonsistenz ist erreicht, wenn durch Variation der Parameter ein Minimum der Gesamtenergie des Systems herbeigeführt ist. Die in diesem Fall verwendeten MOs sind die 'besten' Wellenfunktionen, d.h. die genaueste Approximation nach dem gewählten Ansatz. Sie werden SCF-LCAO-MO bezeichnet. Durch die Berücksichtigung von Coulombund Austauschwechselwirkung stellen sie eine brauchbare Näherung dar, beschreiben aber wegen ihres Einelektronencharakters andere Effekte, wie z.B. Elektronenkorrelation, nicht vollständig.

Die 'ab initio' Rechnungen erlauben Voraussagen über die Moleküleigenschaften, die sich aus den Wellenfunktionen und Energieeigenwerten ableiten lassen (z.B. Daud68, Matc67 bis 70b). Gute Resultate wurden erreicht für die Molekülgeometrie, die Elektronendichteverteilung, für die elektrischen Dipolmomente und für die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen verschiedenen Zuständen. Weniger zufriedenstellend sind dagegen die berechneten Übergangs- und Dissoziationsenergien. Als Beispiel zeigt Abbildung 2.2-I vorliegende SCF-LCAO-MO Berechnungen für monomere Alkalihalogenide (Wahl70). In der linken Spalte sind neben der Molekülbezeichnung die Konturdiagramme der Elektronendichte im Molekül angegeben. Rechts davon ist gezeigt, welcher Beitrag von den einzelnen MOs zur gesamten Elektronendichte geleistet wird. Im Gegensatz zu homonuklearen Molekülen sind hier die Molekülorbitale deutlich an einem der beiden Kerne lokalisiert, so daß bis zu den außen liegenden MOs eine eindeutige Zuordnung zu einem der beiden Bindungspartner durchgeführt werden kann. Dies entspricht der üblichen Vorstellung von gering überlappenden Schalen ionischer Bindungspartner in Alkalihalogenidmolekülen (Paul60).

Die Gleichgewichtsabstände der Kerne ergeben sich durch wiederholte 'ab initio' Berechnungen der Gesamtenergie unter Verwendung verschiedener Kernabstände. Die Lage des Minimums dieser Gesamtenergie des Moleküls entspricht dem gesuchten Wert. Die bisher berechneten Gleichgewichtsabstände reproduzieren sehr genau die besten experimentellen Werte (vgl. Tabelle 2.4-I).

- 14 -



Abb. 2.2-I: Elektronendichteverteilung einiger Alkalihalogenidmoleküle Die in der linken Spalte gezeigte gesamte Elektronendichte setzt sich aus den Beiträgen der einzelnen Molekülorbitale zusammen, die in jeweils einer Zeile dargestellt sind. über der Abbildung ist angegeben, aus welchen Zuständen der freien Ionen die Molekülorbitale vorwiegend aufgebaut sind. (Die Abbildung stammt aus Wahl70) Die Abbildung 2.2-II zeigt als Beispiel den Verlauf der Gesamtenergie für LiF. Der Nullpunkt der Energieskala entspricht dem Niveau getrennter neutraler Atome Li + F. Der Rechnung für die dargestellte Potentialkurve liegen ionische Molekülorbitale zugrunde. Nach dem Diagramm ist nur für Abstände kleiner als 7,35 Å der ionische Aufbau des Moleküls energetisch günstiger als für neutrale Atome. Damit wechselt der Grundzustand des Systems Li + F von ionischen Partnern bei kleinen Abständen zu neutralen Atomen bei großen Abständen. Diese Eigenschaft ist bei allen Alkalihalogeniden gleich, wird jedoch in den 'ab initio' Rechnungen nur dann richtig berücksichtigt, wenn zu den besetzten Elektronenschalen noch unbesetzte in Form von 'virtuellen MOs' hinzugezogen werden. In Einzelfällen (NaF) sind solche 'OVC (optimized valence configuration)' Berechnungen durchgeführt worden, die den richtigen Zerfall des Moleküls in Atome beschreiben (Wah170).



<u>Abb. 2.2-II</u>: links: Berechnete Bindungsenergie von LiF in Abhängigkeit vom Kernabstand rechts: Ladungsverteilung für drei verschiedene Kernabstände</u>

(Die innersten Linien entsprechen einer Ladungsdichte von 6,8 e/ \mathbb{A}^3 - nach außen nimmt die Ladungsdichte von Linie zu Linie um einen Faktor 2 ab)

Die Abbildungen stammen aus (Wahl70)

Neben der Aussage über die Bruchstücke bei der Dissoziation bereitet auch die Berechnung der Dissoziierungsenergie Schwierigkeiten. Diese sehr wichtige Molekülkonstante ergibt sich als Differenz zwischen der Gesamtenergie des Moleküls im Grundzustand und der Energie der getrennten Ionen bzw. Atome. Da die Werte der Gesamtenergien sehr hoch sind im Vergleich zu ihrer Differenz wird eine sehr hohe Anforderung an die Genauigkeit der Energieberechnungen gestellt. Beispielsweise beträgt die errechnete Gesamtenergie für ein LiCl Molekül ca. 12,6 keV (Matc67), während die Dissoziation in Li⁺ und Cl⁻ nur 6,5 eV erfordert (BBra61). D.h. selbst bei einer Rechenungenauigkeit von nur 0,05 % liegt der Absolutfehler in der Größenordnung der berechneten Dissoziationsenergie. Die Genauigkeit der theoretischen Aussage kann wesentlich verbessert werden, wenn die Rechnungen für die getrennten und vereinigten Ionen im Rahmen desselben Modells mit größtmöglicher Übereinstimmung der benutzten Parameter erfolgen und wenn zusätzlich die in der Einelektron-Näherung vernachlässigten Korrelationseffekte in Form von Korrekturtermen zur Gesamtenergie hinzugefügt werden (Matc67). Mit einem Fehler von ca. 1 eV bleiben die berechneten Werte für die Dissoziationsenergie allerdings weiterhin unbefriedigend.

Ähnliche Ungenauigkeiten sind für berechnete Übergangsenergien zwischen den verschiedenen Elektronenzuständen des Moleküls zu erwarten. 'Ab initio' Berechnung angeregter Alkalihalogenidmoleküle liegen zur Zeit noch nicht vor. Es ist jedoch zu vermuten, daß auch hier die Genauigkeit der Anregungsenergien nicht besser als 1 eV sein wird.

2.2.3 Andere Molekülmodelle und Klassifizierung der Elektronenzustände Obwohl die SCF Methode ein 'ab initio' Verfahren zur Berechnung der möglichen Zustände von Molekülen ist, behilft sich die Molekülphysik heute noch weitgehend mit einfacheren Modellen. Diese meist semiempirischen Modelle erlauben bei geringerem Rechenaufwand bereits qualitative und quantitative Aussagen über molekulare Eigenschaften. Häufig werden sie zur Beschreibung der möglichen Energieterm-Mannigfaltigkeit einer Elektronenkonfiguration des Moleküls und für die Berechnung der Stärke der chemischen Bindung benutzt.

Die mögliche Anzahl von Energietermen, die zu einer Elektronenkonfiguration des Moleküls gehört, wird in Analogie zum Vektormodell des Atoms bestimmt (Herz50). Die einzelnen Elektronen der Hülle werden in Analogie zu der Vorstellung von unabhängigen Orbitalen durch individuelle Quantenzahlen charakterisiert:

> Hauptquantenzahl: $n_{j} = 1, 2, \dots$ Bahndrehimpulsquantenzahl: $\ell_{j} = 0, 1, \dots (n_{j}-1); \text{ (auch s,p,d,\dots)}$ Richtungsquantenzahl des Drehimpulses: $m_{\substack{l = -\ell_{j}, -(\ell_{j}-1), \dots, (\ell_{j}-1), \ell_{j}}_{j}}$ Richtungsquantenzahl des Spins: $m_{\substack{s = -1/2, +1/2}}$

Im Gegensatz zu dem punktsymmetrischen Potentialverlauf im Atom ist im zweiatomigen Molekül ein zusätzliches axialsymmetrisches Feld in Richtung der Kernverbindungslinie vorhanden. Der Bahndrehimpuls ist dann nicht mehr eine Konstante der Bewegung und die Richtungsentartung von Energieeigenwerten der Zustände n_il_i ist aufgehoben. Die Aufspaltung ist abhängig von:

$$\lambda_{j} = |\mathbf{m}_{\ell_{j}}| = 0, 1, \dots, \ell_{j}; \text{ (auch } \sigma, \pi, \delta, \dots).$$

Damit ist z.B. eine mögliche Klassifizierung der 10 Elektronen eines Na⁺ Ions im Grundzustand gegeben durch (NSPM55, SMac53) Na⁺: $(1s\sigma)^2(2s\sigma)^2(2p\pi)^4(2p\sigma)^2$. Die hochgestellten Zahl geben die Elektronenbesetzung an. Für abgeschlossene Schalen ist sie unter Einhaltung des Pauliprinzips gleich 2 bzw. 4, da hier auf die Spinunterscheidung verzichtet wurde und für $\lambda_j \neq 0$ (bzw. $\neq \sigma$) zusätzlich eine Zweifachentartung auftritt. Im C1 Ion sind die 18 Elektronen folgendermaßen verteilt:

Cl⁻: $(1s\sigma)^2 (2s\sigma)^2 (2p\sigma)^2 (2p\pi)^4 (3s\sigma)^2 (3p\sigma)^2 (3p\pi)^4$. Die Bindungsenergie nimmt bei dieser Schreibweise von links nach rechts ab. Sowohl bei Na⁺ als auch bei Cl⁻ liegen nur abgeschlossene Elektronenschalen vor, die sich im Molekül wenig überlappen (vgl. Abbildung 2.2-I). Geht man trotzdem vom Konzept des 'vereinigten Atoms' aus, so sind sämtliche 28 Elektronen auf die Unterschalen dieses Gebildes zu verteilen, und es resultiert eine Klassifizierung nach den Orbitalen des gesamten Moleküls: NaCl: $(1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (3\sigma)^2 (1\pi)^4 (4\sigma)^2 (5\sigma)^2 (2\pi)^4 (6\sigma)^2 (7\sigma)^2 (8\sigma)^2 (3\pi)^4$. Die Zustände sind wieder nach der Bindungsenergie geordnet. Die Bezeichnungsweise unterscheidet nur noch durchnumerierte $\sigma, \pi, \delta, \ldots$ Zustände mit denselben Besetzungszahlen wie oben. Sie ist in Abbildung 2.2-I über jedem gezeigten Orbital vermerkt. Besonders bei den schwach gebundenen Orbitalen (NaCl-8\sigma) ist zu sehen, daß abweichend von der Zentralsymmetrie des Ionenzustands (Cl⁻3p\sigma) eine Hybridisierung mit anderen Orbitalen aufgetreten ist. Dieser Effekt bleibt von dem einfachen Vektormodell natürlich unberücksichtigt.

Bei Verwendung der Russel-Saunders Näherung setzen sich im Vektormodell des Moleküls die einzelnen Bahndrehimpulsvektoren und Spinvektoren folgendermaßen zusammen:

$$\Lambda = \sum_{j} \lambda_{j} = 0, 1, \dots \text{ (auch: } \Sigma, \Pi, \Lambda, ,) \qquad (2.2-\text{VII})$$

$$\widetilde{\Sigma} = \sum_{j} m_{s_{j}} \qquad (2.2-\text{VIII})$$

Λ wird dem Betrag der Bahndrehimpulskomponente in Richtung der Molekülachse zugeordnet, und $\tilde{\Sigma}$ entspricht der Spinkomponente in Richtung der Achse. Wie beim Atom beträgt die Multiplizität 2S+1, wenn S gleich dem maximalen $\tilde{\Sigma}$ für ein gegebenes Λ ist. Als Kurzform für die Termbezeichnung dient ${}^{2s+1}\Lambda_{\Omega}$, wobei Ω die resultierende elektronische Drehimpulskomponente des Moleküls ist ($\Omega=\Lambda+\tilde{\Sigma}$). Die Vektoraddition kann sich auf Elektronen in offenen Schalen beschränken, da

- 19 -

geschlossene Schalen L=O, S=O ergeben, also ${}^{1}\Sigma$ liefern. Somit ist der elektronische Grundzustand aller Alkalihalogenide bei Annahme ionischer Bindung ein ${}^{1}\Sigma$.

Ähnlich wie beim Atom können abweichend von der LS-Kopplung nach Russel-Saunders auch andere Kopplungstypen (Herz50) auftreten. Bei großen Atomabständen im Molekül empfiehlt sich die Angabe der Elektronenzustände getrennter Atome.

Auch die Molekülmodelle, die sich stärker auf die Untersuchung der chemischen Stabilität eines Moleküls konzentrieren, nähern sich von den Extremfällen freier Atome bzw. vereiniger Atome. Zu den ersten gehört das Konzept der Heitler-London Näherung, die sich mit der Überlappung von starren, atomaren Wellenfunktionen beim Zusammenrücken der Kerne befaßt. Abschätzung der dann auftretenden Coulombund Austauschwechselwirkung gibt eine quantenmechanische Begründung der chemischen Bindung. Dabei wird direkt die Abweichung von den Energiewerten bei getrennten Atomen berechnet, wodurch für einige leichte Moleküle mit homöopolarer Bindung gute Übereinstimmung mit beobachteten Dissoziationsenergien erreicht wurde (Slat63).

Bei heteropolaren Molekülen, insbesondere bei den stark ionischen Alkalihalogeniden, führen bereits klassische Modelle zu guten semiempirischen Rechenergebnissen für die Dissoziationsenergie. In dem Abschnitt 2.3.3 wird das elektrostatische Modell der Alkalihalogenide kurz vorgestellt.

2.3 Potentialverlauf und Hauptmerkmale der Spektren zweiatomiger Moleküle

2.3.1 Kerngleichung

Aus der Born-Oppenheimer Näherung folgte die Aufspaltung der Gesamtwellenfunktion des Moleküls in den Elektronen- und den Kernanteil $\psi_n(\dot{\vec{r}}_n)$, der nur von den Kernkoordinaten abhängt. Für ein zweiatomiges Molekül mit den Kernmassen M₁ und M2 lautet dann die 'Kerngleichung' (vgl. Gleichung 2.2-V):

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M_1}\cdot\nabla_{r_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2M_2}\cdot\nabla_{r_2}^2 + E_e(r) + V_{nn}(r)\right)\psi_n(\vec{r}_n) = W\cdot\psi_n(\vec{r}_n) \quad (2.3-I)$$

oder

$$\frac{1}{M_1} \nabla_{\mathbf{r}_1}^2 \psi_n(\vec{\mathbf{r}}_n) + \frac{1}{M_2} \nabla_{\mathbf{r}_2}^2 \psi_n(\vec{\mathbf{r}}_n) + \frac{2}{\hbar} (W-U(\mathbf{r})) \psi_n(\vec{\mathbf{r}}_n) = 0 \qquad (2.3-II)$$

wobei die Gesamtenergie der Elektronen E_e(r) zusammen mit dem Abstoßungsterm V_{nn}(r) der beiden Kerne zu dem 'Molekülpotential' U(r) zusammengefaßt ist:

$$U(r) = E_e(r) + V_{nn}(r)$$
 (2.3-III)

U(r) ist nur von dem relativen Abstand der beiden Kerne (r) abhängig und läßt sich bei zweiatomigen Molekülen als Potentialkurve darstellen. Abbildung 2.2-II zeigte bereits als Beispiel U(r) für LiF. Da hier ein Potentialminimum vorliegt, existiert eine stabile Gleichgewichtslage für den relativen Abstand der beiden Bindungspartner. Die Art und Stärke der chemischen Bindung äußert sich in der Form und Tiefe des Potentialminimums. Der genaue Verlauf der Potentialkurve ist von Interesse, da durch ihn die diskreten Vibrations- und Rotationszustände des Moleküls als Lösungen der Gleichung (2.3-II) bestimmt werden. Die Gleichung entspricht in ihrem Aufbau der Schrödingergleichung des Wasserstoffatoms und kann analog behandelt werden. Das führt zu der weiteren Separierbarkeit von $\psi_n(\vec{r}_n)$ in zwei Teile, die nur von den Relativkoordinaten $(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$ bzw. den Schwerpunktskoordinaten \vec{r}_s abhängen.

$$\psi_{n}(\vec{r}_{n}) = \psi_{n}(\vec{r}_{1} - \vec{r}_{2}) \cdot \psi_{n}(\vec{r}_{s})$$
(2.3-IV)

Nach Einführung der reduzierten Masse

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$$
(2.3-V)

gilt für $\psi_n(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = \psi_{rel}$ die Gleichung

$$\nabla_{\mathbf{r}}^{2} \psi_{\mathbf{rel}} + \frac{\underline{\lambda}_{1}}{\hbar^{2}} (W-U(\mathbf{r})) \psi_{\mathbf{rel}} = 0. \qquad (2.3-VI)$$

Vom Wasserstoffatom her ist bekannt, daß sich diese Gleichung lösen läßt durch

$$\Psi_{rel} = R(r) \cdot Y_{IM}(\theta, \phi) \qquad (2.3-VII)$$

wobei $Y_{JM}(\theta, \phi)$ Kugelflächenfunktionen sind und R(r) nur vom Relativabstand der beiden Atome abhängt.

Die Quantenzahl J=0,1,2... und M= -J, ...,0,...,+J geben die möglichen Werte für den Drehimpuls des Moleküls ($\sqrt{J(J+1)}$ •h) und seine Projektion auf eine Achse (M•h) an.

Die verbleibende radiale Schrödingergleichung lautet

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr}\right) + \left(-\frac{J(J+1)}{r^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} (W-U(r))\right) R = 0 \qquad (2.3-VIII)$$

Sie enthält das Molekülpotential U(r), das im allgemeinen nicht bekannt ist, aber häufig durch einfache Funktionen angenähert wird (Daud68, Nich69):

'Hooke-Potential':
$$U(r) = 1/2 \cdot k_o \cdot (r - r_e)^2 + T_e$$
 (2.3-IX)
 $k_o = Kraftkonstante$
 $r_e = Gleichgewichtsabstand$
 $T_e = Elektronenenergie bei Kernabstand = r_e$
'Morse-Potential' $U(r) = D \cdot \left(1 - e^{-a(r - r_e)}\right)^2 + T_e$ (2.3-X)
 $D = Dissoziationsenergie$
 $a = empirische Konstante$

Unabhängig von der gewählten Form des Potentials führt die Lösung von (2.3-VIII) zu einer weiteren Quantenzahl v=0,1..., die die diskreten Schwingungen eines gebundenen Zustands klassifiziert.

Somit ergeben sich für zweiatomige Moleküle Zustandsfunktionen der Form:

$$\Psi = \psi_{\rho} \cdot \psi(\vec{r}_{\rho}) \cdot R_{\nu}(r) \Psi_{\mu}(\theta, \phi)$$
(2.3-XI)

Die Energieterme des gesamten Moleküls (T) lassen sich schreiben (Rose70, SMac53)

$$T = T_{o} + G_{u} + F_{uI}$$
(2.3-XII)

 T_e = Elektronenenergie G_v = Vibrationsenergie F_{vJ} = Rotationsenergie

In guter Näherung gilt:

$$G_{v}/hc = \omega_{e}(v+1/2) - x_{e}\omega_{e}(v+1/2)^{2} + y_{e}\omega_{e}(v+1/2)^{3} \dots (2.3-XIII)$$

$$F_{vJ}/hc = B_{v}J(J+1) - D_{v}J^{2}(J+1)^{2} + HJ^{3}(J+1)^{3}\dots$$

$$B_{v} = B_{e} - \alpha_{e}(v+1/2) + \gamma_{e}(v+1/2)^{2}\dots$$

$$B_{e} = \frac{\hbar}{4\pi c I_{e}}$$

mit:

c = Lichtgeschwindigkeit $I_e = \mu r_e^2$ = Trägheitsmoment ω_e = Schwingungswellenzahl (üblicherweise angegeben in (cm⁻¹))

In dieser Form sind G_v und F_{vJ} auf verschiedene Molekülkonstanten ($\omega_e, x_e, y_e, D_v, H$) zurückgeführt. Von diesen sei hier nur die Schwingungswellenzahl ω_e erläutert: In der groben Näherung des Molekülpotentials durch das Potential eines harmonischen Oszillators (vgl. 2.3-IX) ist hc· ω_e der energetische Abstand zwischen den äquidistanten Vibrationsniveaus.

Die Aufspaltung der Terme durch unterschiedliche Rotationszustände findet nur mit sehr kleinen Energiebeträgen statt (einige meV). Bei den im Vakuumultraviolett durchgeführten Absorptionsmessungen wurde mit schlechterer Energieauflösung gearbeitet. Damit blieben Rotationsbanden unaufgelöst, und bei der Betrachtung von Übergangsenergien zwischen verschiedenen Molekülzuständen kann man sich auf J=O beschränken. In diesem Fall fällt der letzte Term in (2.3-XII) fort. 2.3.2 Absorptionsspektrum zweiatomiger Moleküle

a) Übergangswahrscheinlichkeit

Die Intensität der Absorptionslinien wird wesentlich durch das Übergangsmatrixelement $S_{if} = |\int \Psi(\vec{r})'^* \tilde{M} \Psi(\vec{r})'' d\vec{r}|^2$ bestimmt (vgl. Gl. 2.1-IX, Bing67, Nich69). Dieses enthält neben dem Dipoloperator \tilde{M} die Gesamtwellenfunktion des Ausgangszustands ($\Psi(\vec{r})''$) und des angeregten Molekülzustands ($\Psi(\vec{r})'$). Unter Verwendung der Separierbarkeit der Gesamtwellenfunktion in der Born-Oppenheimer Näherung folgt auch für das Matrixelement eine mögliche Darstellung als Produkt:

$$S_{if} = |R_e|^2 \cdot FCF \cdot S_{J''\Lambda''}^{J''\Lambda''} \qquad (2.3-XIV)$$

 $|\mathbf{R}_{e}|^{2}$: Matrixelement für Elektronenübergänge bei fixiertem Kernabstand s $_{\mathbf{J}''\Lambda'}^{\mathbf{J}'\Lambda'}$: Hönl-London Faktor, Übergangswahrscheinlichkeit zwischen Rotationszuständen

FCF: Franck-Condon Faktor, Übergangswahrscheinlichkeit zwischen unterschiedlichen Schwingungszuständen

$$FCF = \left| \int \psi'_{v}(r) \psi''_{v}(r) \cdot dr \right|^{2}$$
r: Kernabstand
$$(2.3-XV)$$

Die Faktoren geben die relativen Intensitäten von Elektronenübergängen, von Vibrations- und von Rotationslinien an. Sie enthalten die Auswahlregeln, welche die notwendigen Bedingungen dafür angeben, daß die Wahrscheinlichkeit für optische Übergänge ungleich Null ist.

Neben der allgemein gültigen Auswahlregel für den Gesamtdrehimpuls des Moleküls:

$$\Delta J = J' - J'' = 0, \pm 1 \text{ für } J' \text{ und } J'' \neq 0$$
 (2.3-YVI)

$$\Delta J = \pm 1 \text{ für } J' \text{ oder } J'' = 0 \qquad (2.3-XVII)$$

sind bei den Alkalihalogeniden die Regeln für zweiatomige heteronukleare Moleküle anzuwenden (Herz50). Sie sind verschieden für die denkbaren Kopplungstypen von Elektronen- und Kernbewegung (Hund'sche Fälle a, b, c...). Für die Kopplungsfälle a und b gemeinsam gelten die Auswahlregeln:

$$\Delta \Lambda = \Lambda' - \Lambda'' = 0, \pm 1;$$

$$\Lambda \text{ wie in Gl. (2.2-VII)}$$

$$\Delta S = 0 \quad (Interkombinationsverbot für \\Termsysteme unterschiedlicher \\Multiplizität) \quad (2.3-XIX)$$

Für elektronische Zustände mit $\Lambda = 0$ (Σ Zustände):

$$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+, \qquad \Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-, \qquad \Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^- \qquad (2.3-XX)$$

Hierbei bedeuten die angeführten Zeichen: +: Invarianz (-: Vorzeichenwechsel) der elektronischen Wellenfunktion bei Reflexion an einer Ebene durch die Kernverbindungslinie.

b) Übergangsenergie

Die Abbildung 2.3-I zeigt schematisch die Zuordnung des Absorptionsspektrums (in der Abbildung rechts) zu den Energietermen (T) auf der linken Seite der Potentialkurven des Moleküls (MX). Außer dem elektronischen Grundzustand sind je ein bindender und ein antibindender angeregter Zustand (MX)^{*} und darüber der Grundzustand des Molekülions (MX)⁺ eingezeichnet. Die Zustände sind klassifiziert durch die Angabe der Dissoziationsprodukte für sehr große Kernabstände. Im Grundzustand ist ionische Bindung angenommen, die der durchgezogenen Potentialkurve mit den Dissoziationsprodukten M⁺ + X⁻ entspricht. Diese Kurve beschreibt den Potentialverlauf in der Nähe des Minimums recht gut, obwohl für größere Kernabstände bei den Alkalihalogeniden die gestrichelte Linie gelten sollte, um die richtige Art der Dissoziation in M + X zu beschreiben. Die Dissoziationsenergie der idealisierten Potentialkurve ist mit D abgekürzt, dagegen ist D⁰ die beobachtete Dissoziationsenergie. D⁰ wird nicht vom Minimum der Potentialkurve (T_e) gemessen, sondern von dem niedrigsten der möglichen Energieniveaus T. Dieses liegt um die Nullpunktenergie oberhalb von T_e.





Für den Grundzustand und die angeregten Zustände sind in der Abbildung 2.3-I links mehrere der diskreten Energieniveaus T angegeben, von denen aber nur einige durch Übergänge aus dem tiefsten Niveau erreicht werden. Aus den Potentialkurven läßt sich die Ausdehnung der Vibrationswellenfunktionen $\psi_v(\mathbf{r})$ ablesen. Sie entspricht etwa den eingezeichneten Schwingungsamplituden, welche mit wachsender Quantenzahl v typischerweise unsymmetrisch zunehmen und damit den mittleren Kernabstand vergrößern. Eine hohe Übergangswahrscheinlichkeit ist nach Gleichung (2.3-XIV) auch von einem hohen FCF abhängig und wird nur erreicht, wenn die $\psi_v(\mathbf{r})$ stark mit dem $\psi_{0''}(\mathbf{r})$ überlappen. Damit werden die erreichbaren Vibrationszustände auf diejenigen beschränkt, deren radiale Umkehrpunkte bzw. (bei v'=0) deren Gleichgewichtsabstand im sogenannten FranckCondon Bereich des Ausgangszustands liegen. Aus dem gezeigten Potentialdiagramm resultiert der rechts angegebene schematische Verlauf für den Wirkungsquerschnitt bei wachsender Anregungsenergie: Das Spektrum setzt ein mit Übergängen in höhere Vibrationszustände des elektronischen Grundzustands ((MX)_{vibr}). Die Anregungsenergien liegen im infraroten Spektralbereich. Übergänge in die angeregten elektronischen Zustände (MX)^{*} mit antibindenden Endzuständen, die zum Zerfall des Moleküls führen, folgen bei höheren Energien. Es treten kontinuierliche Banden auf. Stabile angeregte Zustände liefern Vibrationsbanden, deren relative Linienstärken innerhalb einer Bande durch die FCF gegeben sind. Auch die Ionisierungsgrenze (MX)⁺ zeigt Vibrationsstruktur, wenn das Molekülion in einem bindenden Zustand vorliegt.

Die intensivste Anregung des elektronischen Grundzustands des Ions erfolgt bei der 'vertikalen' Ionisierungsenergie I_{exp} . Ihr Energiebetrag ist höher als die adiabatische Ionisierungsenergie I_{ad} des v",v' = 0,0 Übergangs, wenn mit der Ionisierung eine Veränderung des Gleichgewichtsabstands r_e verbunden ist.

Im Grundzustand des Moleküls (MX) und des Molekülions (MX)⁺ können unterschiedliche Bindungsverhältnisse herrschen, so daß sich der Verlauf der Potentialkurven – inbesondere die Dissoziationsenergie verändert. Dann sind auch I_{ad} und I_{exp} verschieden von der Ionisierungsenergie I_{frei} des isolierten Bindungspartners, die nach Abbildung 2.3-I für den Prozeß $M^+ \rightarrow M^{++}$ + e erforderlich ist. Bei der Anregung innerer Schalen des Moleküls treten im Vergleich zu D jedoch wesentlich höhere Ionisierungsenergien I_{frei} auf, so daß im Absorptionsspektrum in grober Näherung die Ionisierungsenergie bei $I_{exp} = I_{frei}$ zu erwarten ist.

- 27 -

c) Rydbergzustände

Von den zahlreichen möglichen Übergängen in angeregte bindende Zustände (MX)^{*}; entsprechend M^{+*} + X⁻ in der Schreibweise getrennter Ionen,ist in Abbildung 2.3-I nur eine exemplarische Potentialkurve angegeben. Ist das M^{+*} der niedrigste Anregungszustand einer Rydbergserie, die gegen M⁺⁺ konvergiert, so ist zwischen den beiden gezeichneten Potentialkurven bindender angeregter Zustände ebenfalls eine ganze Rydbergserie von Potentialkurven zu denken. Näherungsweise gilt für ihre elektronischen Terme die Formel (Dunc71):

$$T_{e'n} = T_{e'\infty} - \frac{R}{(n-\delta)^2}$$
 (2.3-XXI)

R: Rydbergkonstante

 $T_{e,\infty}$: Elektronenenergie des Molekülions

T_{e'n}: Elektronenenergie des angeregten Moleküls

n: Hauptquantenzahl des angeregten Elektrons

δ: Quantendefekt

Die Gültigkeit der Formel setzt voraus, daß das angeregte Elektron sich näherungsweise in einem Zentralfeld des verbleibenden Molekülrumpfs bewegt, also eine ausgedehnte Bahn besetzt. Analog wie bei Energietermen wasserstoffähnlicher Atome berücksichtigt δ die unvollständige Abschirmung der Kernladung durch die übrigen Elektronen und hängt im wesentlichen von der Nebenquantenzahl (s,p,d...) des Rydbergorbitals ab: $\delta(s) \approx 1$; $\delta(p) \approx 0,5$; $\delta(d) \approx 0,1$.

d) 'hot bands'

Das Absorptionsspektrum kann dadurch noch unübersichtlicher werden, daß infolge erhöhter Temperatur auch angeregte Vibrationszustände als Ausgangsniveaus vorliegen. Das Verhältnis der Besetzungszahl des Energieniveaus mit der Vibrationsquantenzahl v (N_v) zu der Besetzungszahl des tiefsten Zustands (N_o) ist gegeben durch (Herz50):
$$\frac{N_{v}}{N_{o}} = e^{-\frac{\Delta G}{kT}}$$
(2.3-XXII)

- T: absolute Temperatur
- k: Boltzmannkonstante
- ΔG: G_v G_o (vgl. Gleichungen 2.3-XII und XIII)

= Energiedifferenz der Vibrationsniveaus

Zu jedem merklich bevölkerten Vibrationsniveau des elektronischen Grundzustands gehört ein eigener Frank-Condon Bereich für die Absorption und es treten veränderte Anregungsenergien für gleiche Endniveaus auf. Im Spektrum werden 'hot bands' beobachtet.

2.3.3 Elektrostatisches Modell der Alkalihalogenide

a) Starre Ionen

Im einfachsten Modell denkt man sich die Kristalle und Moleküle mit ionischer Bindung aus starren Ionen aufgebaut (Paul60). Bei den Alkalihalogeniden entstehen nach Abgabe bzw. Aufnahme von einem Elektron einwertige Alkaliionen (M⁺) und Halogenionen (X⁻) mit abgeschlossenen Edelgasschalen. Die Annahme von starren Ionen besagt, daß die Bindungspartner einander durch die Coulombkraft von gedachten Elementarladungen in den Zentren der Ionen anziehen und daß keine rücktreibende Kraft auftritt, bis sich die Oberflächen der als sphärisch angenommenen Ionen berühren. Nach dieser Vorstellung bleibt die Struktur eines Ions vom Bindungspartner unbeeinflußt, und man erhält für den Verlauf der Potentialkurve:

$$U(r) = \infty \quad \text{für } r < r_e \qquad (2.3-XXIII)$$
$$U(r) = U_o(r) \propto -\frac{e^2}{r} \quad \text{für } r \ge r_e$$

 $U_o(r)$: Coulombpotential zweier Punktladungen r: Kernabstand r_e : Kernabstand im Grundzustand des Moleküls $r_e = r_{(M^+)} + r_{(X^-)}$ mit $r_{(M^+)}$, $r_{(X^-)}$: Ionenradien

- 29 -

In diesem Modell werden für die Radien der beteiligten Ionen M⁺ und X⁻ empirische Werte benötigt, die z.B. aus der Röntgenbeugung an MX-Kristallen erhalten werden.

Der linke Teil von Abbildung 2.3-II zeigt als Beispiel die Molekülgeometrie und den Potentialverlauf für LiCl nach diesem sehr groben Modell. Zwar lassen sich empirisch Ionenradien finden, deren Kombinationen in guter Näherung die Kernabstände in den Alkalihalogeniden wiedergeben (vgl. Abschnitt 2.4.1), doch wird experimentell eine andere Form des Potentialminimums ermittelt (vgl. Abschnitt 2.4.2). Auch liefern direkte Messungen des elektrischen Dipolmoments (μ) an dampfförmigen Halogeniden zum Teil erheblich kleinere Werte μ_{exp} als sie nach dem Modell starrer Ionen durch

$$\mu_{o} = r_{e} \cdot e \qquad (2.3 - XXIV)$$

gegeben sind. Das Verhältnis μ_{exp}/μ_{o} kann als Maß für die 'Ionizität' der Bindung aufgefaßt werden (Ritt51).



b) Verfeinertes elektrostatisches Modell

Abweichend vom Modell starrer Ionen wird bei den Alkalihalogeniden eine geringfügige Abhängigkeit des effektiven Ionenradius vom Bindungspartner beobachtet. Diese Eigenschaft wird in einem besseren elektrostatischen Modell durch die Einführung von spezifischen Polarisierbarkeiten α_M und α_X der nun nicht mehr starren Ionen M⁺ und X⁻ berücksichtigt. Infolge der Polarisierbarkeit resultieren induzierte Dipolmomente μ_M und μ_X , die dem Dipolmoment μ_o aus Gl. 2.3-XXIV) entgegengerichtet sind und nach Rittner näherungsweise folgende Abhängigkeit vom Kernabstand besitzen (Ritt51):

$$\mu_{\mathbf{M}} = \frac{\mathbf{e} \cdot \alpha_{\mathbf{M}}}{\mathbf{r}^{2}} + \frac{2\mathbf{e}\alpha_{\mathbf{M}}\alpha_{\mathbf{X}}}{\mathbf{r}^{5}} + \frac{4\mathbf{e}\alpha_{\mathbf{M}}^{2}\alpha_{\mathbf{X}}}{\mathbf{r}^{8}} + \dots$$

$$\mu_{\mathbf{X}} = \frac{\mathbf{e} \cdot \alpha_{\mathbf{X}}}{\mathbf{r}^{2}} + \frac{2\mathbf{e}\alpha_{\mathbf{M}}\alpha_{\mathbf{X}}}{\mathbf{r}^{5}} + \frac{4\mathbf{e}\alpha_{\mathbf{M}}\alpha_{\mathbf{X}}^{2}}{\mathbf{r}^{8}} + \dots$$
(2.3-XXV)

Das attraktive elektrische Potential aus Gl. (2.3-XXIII) wird ergänzt durch polarisierungsabhängige Terme

$$U_{\text{Coul}}(r) = U_{0}(r) + U_{\text{pol}}(r) \qquad (2.3-XXVI)$$
$$U_{\text{Coul}}(r) = \frac{e^{2}}{r} - \frac{e^{2}(\alpha_{M} + \alpha_{X})}{2r^{4}} - \frac{2e^{2}\alpha_{M}\alpha_{X}}{r^{7}}$$

Den anziehenden elektrostatischen Kräften wirkt die Abstoßung durch überlappende Elektronenzustände der Ionen entgegen. Sie setzt nicht diskontinuierlich ein wie nach dem Modell starrer Ionen, sondern wird näherungsweise durch das Potential U_{abst}(r) gegeben (BMay32):

Die Bindungsenergie des Moleküls MX hat nun die Form (Ritt51):

$$U(r) = U_{o}(r) + U_{pol}(r) + U_{abst}(r) + U_{VdW}(r) + U_{\omega_{o}}, T \qquad (2.3-XXVIII)$$

mit $U_{VdW}(r) = Van der Waals Potential$

U_{ωe},T = Translations-, Rotations- und Vibrationsenergie bei der vorliegenden Temperatur T und Schwingungswellenzahl ω_e

Im rechten Teil der Abb. 2.3-II ist U(r) für LiCl bei aufeinanderfolgender Berücksichtigung aller Terme aus vorstehender Gleichung aufgetragen. $U_{VdW}(r)$ und $U_{\omega_e,T}$ liefern nur einen geringen Beitrag zur Bindungsenergie, so daß als gute Näherung gilt:

$$U(r) \propto -\frac{e^2}{r} - \frac{e^2(\alpha_M + \alpha_X)}{2r^4} - \frac{2 \cdot e^2 \alpha_M \alpha_X}{r^7} + A \cdot e^{-a \cdot r}$$
(2.3-XXIX)

Die empirischen Werte für die Polarisierbarkeiten sind tabelliert (Paul27, MMay33).

Die Abstoßungskonstanten A und a werden bestimmt durch die Randbedingungen, daß die Potentialkurve ihr Minimum bei dem gemessenen Gleichgewichtsabstand r_e hat und im Bereich des Minimums ihre Krümmung durch die spektroskopisch meßbaren Vibrationsfrequenzen v_e gegeben ist:

$$\frac{\partial U}{\partial r} \bigg|_{r=r_{e}} = 0 ; \qquad \frac{\partial^{2}U}{\partial r^{2}} = k_{o} = (2\pi c \cdot \omega_{e})^{2} \cdot \mu = \nu_{e}^{2} \mu$$

$$k_{o} = \text{Kraftkonstante der Molekülvibration} (2.3-XXX)$$

$$\mu = \text{reduzierte Masse}$$

Die nach diesem Modell berechneten Bindungsenergien stimmen mit einem Fehler von weniger als 3 % mit den experimentellen Werten überein (Ritt51). Gestützt hierauf wurde es auch auf dimere Moleküle M_2X_2 angewendet. Durch Auffinden des Minimums der Gesamtenergie wurden Voraussagen über die Struktur dieser Moleküle und über ihre Schwingungsfrequenzen gemacht (OHig55, MCub58, Berk58, Roth61). - 33 -

Zahlreiche Untersuchungen seit dem Beginn dieses Jahrhunderts spiegeln ein großes Interesse an den physikalischen Eigenschaften molekularer Alkalihalogenide wieder. Die durchgeführten Experimente befaßten sich mit der Bestimmung des thermodynamischen Verhaltens, der Molekülgeometrie und des Aufbaus der Elektronenhülle. Die Resultate führten zu einem detaillierten Modell der Bindungsverhältnisse im elektronischen Grundzustand der Moleküle und in den niedrigsten angeregten Zuständen. Spektroskopische Untersuchungen beschränkten sich bisher auf den Bereich von Photonenenergien unterhalb 10 eV. Das Fehlen experimenteller Untersuchungen bei höheren Photonenenergien ist in den technischen Schwierigkeiten begründet, die bei der Spektroskopie im weichen Röntgengebiet neben den Problemen bei der Handhabung der heißen Salzdämpfe auftreten. Ein Vergleich der in Kapitel 4 vorgestellten ersten Daten über höher angeregte Zustände mit früheren Messungen ist deshalb nicht möglich.

Die folgenden Abschnitte beschränken sich auf eine Zusammenfassung der vorliegenden Ergebnisse für die Molekülgeometrie, für den Potentialverlauf des elektronischen Grundzustands der Moleküle und für die energetisch niedrigen Anregungen der äußeren Elektronen.

Thermodynamische Untersuchungen werden an anderer Stelle im Zusammenhang mit der Bestimmung des Dampfdrucks der Alkalihalogenide in 3.2.4 erwähnt. Es fallen hierunter einige sehr frühe Arbeiten an Salzdämpfen (NernO3), deren Aussagen jedoch später teilweise durch spektroskopische Untersuchungen wesentlich verbessert wurden.

2.4.1 Molekülgeometrie

Die monomeren Alkalihalogenidmoleküle MX (M: Alkalimetall-, X: Halogenpartner) denkt man sich in Form einer unsymmetrischen Hantel aufgebaut. Sie gehören demnach der Symmetrie-Gruppe C_{∞V} an (MSti69). Die Bindung besitzt vorwiegend ionischen Charakter (Paul60), so daß zur Beschreibung der Molekülgeometrie in grober Näherung die Angabe der Radien der beiden als starr angenommenen Ionen ausreicht. Die Summe der Radien sollte für sämtliche Kombinationen von M⁺ mit X⁻-Ionen die beobachteten Kernabstände ergeben.

Aus der Tabelle 2.4-I ist die Entwicklung der experimentellen Bestimmung des Kernabstandes abzulesen. Aus den Beugungsdiagrammen hinter der Wechselwirkungszone eines Elektronenstrahls mit einem Dampfstrahl bestimmten Maxwell und Mitarbeiter 1937 den Kernabstand für zwölf verschiedene Alkalihalogenide (Spalte 1 in Tabelle 2.4-I). Hieraus berechnete Rittner 1951 die bei Zimmertemperatur niedrigeren Werte, ermittelte die Radien der verschiedenen Ionen und gewann damit zusätzlich die noch fehlenden Kernabstände (Spalte 3). In neuerer Zeit wurde an dampfförmigen Alkalihalogeniden verschiedentlich Mikrowellenspektroskopie betrieben, aus der mit hoher Genauigkeit die Konstanten der Rotation und die Kernabstände bestimmt werden konnten (Spalten 4, 5, 6). Die besten zur Zeit bekannten Werte – mit Ausnahme dessen für LiC1 – sind in Rose70 tabelliert. Spalte 8 beinhaltet die Lagen der Minima von Potentialkurven, die von Matcha nach einer 'SCF-LCA0-MO'-Methode berechnet wurden und die experimentellen Werte sehr gut reproduzieren.

Auffällig ist, daß die Abstände mit Hilfe der Elektronenbeugung systematisch zu hoch bestimmt wurden. Dies wird in HMST54 darauf zurückgeführt, daß neben den monomeren auch dimere Moleküle im Dampf vorliegen. Bei diesen treten größere Ionenabstände auf, wodurch die Beugungsringe unsymmetrisch verbreitert werden. Im Zusammenhang mit Elektronen-Energieverlustmessungen (GPfe68) wurden

- 34 -

	1	2	3	4	5	6	7	8
Referenz:	MHMo37	GPfe68	Ritt51	HMST54	LCG064	VGor65	Rose70	berechnet:
L1F L1C1 L1Br L1J	j.	→3,78→4,10→4,40	1,53 1,97 2,14 2,37	2,1704 2,3919	2,02067	1,56386	1,5638 2,018 2,1704 2,3919	2,0241 Matc67 2,1513 Matc70a
NaF NaCl NaBr NaJ	2,51 2,64 2,90	2,49 2,58 2,87	2,00 2,48 2,61 2,87	2,3606 2,5020 2,7115		1,92603	1,92603 2,3606 2,5020 2,7115	1,9203 Matc67a 2,4389 Matc68
KF KC1 KBr KJ	2,79 2,94 3,23	2,30 2,76 3,02 3,20	2,17 2,76 2,91 3,19	2,6666 2,8207 3,0478		2,17155	2,17155 2,6666 2,8207 3,0478	2,1714 Matc68a 2,6665 Matc70a
RbF RbCl RbBr RbJ	2,89 3,06 3,26	2,41 2,90 3,01 3,32	2,31 2,86 3,02 3,22	2,7868 2,9448 3,1769		2,27044	2,27044 2,7868 2,9448 3,1769	
CsF CsCl CsBr CsJ	3,06 3,14 3,41	2,60 3,00 3,11 3,43	2,43 3,02 3,10 3,36	2,3453 2,9062 3,0720 3,3150		2,34546	2,34546 2,9062 3,0720 3,3150	

<u>Tab. 2.4-I</u>: Kernabstand \overline{MX} (in \widehat{A}) der monomeren Alkalihalogenide MX nach verschiedenen +) Diese Werte gelten nach GPfe68 vermutlich für den Li⁺-Li⁺ Abstand im dimeren Molekül

	MCub58 Berk58								Rot	h61		- >	BBKo73 GI			GPfe68
	<u> </u>	MM	XX	<u> </u>	MM	XX	(Na) — <u>MX</u> —	MM	$\frac{1}{XX}$	(NA) - <u>MX</u>	MM	5) XX	— <u>mx</u> –	MM	XX	XX ?
L1F L1C1 L1Br L1J	1,69 2,20 2,34 2,57	2,26 2,91 3,10 3,37	2,50 3,29 3,50 3,88	1,912 2,308 2,470 2,633	2,320 2,464 2,600 2,702	3,040 3,904 4,200 4,520	2,45 2,65	2,53 2,63	4,20 4,59	1,67 2,23 2,43 2,65	2,38 2,75 2,95 3,05	2,34 3,51 3,85 4,33	1,73	2,22	2,65	3,78 4,10 4,40
NaF NaCl NaBr NaJ	1,99 2,51 2,65 2,88	3,74 3,42 3,62 3,90	2,88 3,67 3,87 4,25	2,162 2,624 2,754 2,944	2,800 3,072 3,192 3,296	3,296 4,256 4,488 4,880	2,64 2,77 2,96	3,09 3,15 3,23	4,27 4,55 4,95	2,13 2,59 2,74 2,95	3,23 3,39 3,46 3,54	2,77 3,91 4,24 4,71				
KF KC1 KBr KJ	2,33 2,84 2,97 3,21	3,31 3,95 4,15 4,47	3,28 4,07 4,28 4,60	2,444 2,932 3,074 3,287	3,416 3,736 3,872 4,000	3,496 4,520 4,776 5,216	2,94 3,09 3,30	3,72 3,84 3,93	4,55 4,83 5,29	2,40 2,89 3,04 3,27	3,65 3,97 4,07 4,17	3,13 4,19 4,53 5,03				
RbF RbCl RbBr RbJ	2,47 2,96 3,11 3,35	3,56 4,17 4,37 4,66	3,43 4,22 4,42 4,80	3,061	4,040	4,600	3,07 3,22 3,43	4,03 4,13 4,23	4,63 4,93 5,39	2,44 3,01 3,17 3,40	3,67 4,21 4,31 4,45	3,23 4,31 4,64 5,15				
CsF CsCl CsBr CsJ	2,60 3,12 3,26 3,49	3,76 4,39 4,58 4,91	3,59 4,43 4,63 4,96	3,178	4,368	4,616	2,68 3,19 3,34	4,03 4,37 4,47	3,53 4,65 4,97	2,60 3,13 3,30 3,53	4,06 4,49 4,61 4,77	3,25 4,36 4,71 5,21				

<u>Tab. 2.4-II</u>: Geometrie dimerer Alkalihalogenide (M_2X_2) nach verschiedenen Autoren.

MX: Kernabstände benachbarter Ionen ungleicher PolaritätMM: Abstände der AlkaliionenXX: Abstände der Halogenionen(alle Angaben in A-1)

(alle Angaben in A-Einheiten)

	LiF	LiCl	LiBr	LiJ	NaF	NaCl	KCl	RbCl	CsF	CsCl	CsJ
MX	1.64	2.14	2,33	2,52	1,96	2,50	2,81	2,95	2,54	3,09	3,48
r δ	1,68	2,18	2,37	2,58	1,98 0,03	2,52 0,03	2,82 0,01	2,96 0,02	2,53 - 0,03	3,08 - 0,01	3,50 0,05

die Kernabstände erneut durch Elektronenbeugung bestimmt (Spalte 2 in Tabelle 2.4-I). Im Rahmen der Meßgenauigkeit ergab sich Übereinstimmung mit den älteren Werten, so daß ein Meßfehler ausgeschlossen ist. Die zusätzlich bestimmten Werte für drei Lithiumhalogenide lagen dabei so deutlich zu hoch, daß die gemessenen Kernabstände von 3,78 Å, 4,10 Å und 4,40 Å als Li⁺-Li⁺ Abstand in Li_2Cl_2 , Li_2Br_2 und Li_2J_2 gedeutet wurden. Es handelt sich jedoch eher um den Abstand der Halogenionen in den dimeren Molekülen, wie nach der Diskussion der Tabelle 2.4-II deutlicher wird.

Aus Symmetrieüberlegungen wurde für das dimere Molekül eine ebene zyklische Form gefordert, die sich auch nach 'ab initio'-MO Rechnungen energetisch günstiger erwies als eine lineare Form (BBKo73). Die Molekülstruktur entspricht einem Rhombus, dessen Diagonalen gleichartige Ionen verbinden (vgl. Abbildung 2.4-I). Die Symmetrie-Gruppe dieses Gebildes ist D_{2h} (MSti69). Zur Berechnung der Abstände zwischen den Ionen wurde das elektrostatische Modell verwendet (OHig55, MCub58, Berk58, Roth61). Die Bindungsenergie, im wesentlichen zusammengesetzt aus der Coulombenergie und der Abstoßungsenergie durch überlappende Schalen, wurde auf ihren Minimalwert untersucht, wobei die gegenseitige Polarisation der Ionen pauschal behandelt wurde (MCub58) oder explizit in dem Ausdruck für die Bindungsenergie auftrat (Berk58, Roth61 - 1. Näherung). Als weitere Näherung wurde der Verlauf des Abstoßungspotentials selbst wieder vom Gleichgewichtsabstand abhängig gemacht, also nicht gleich dem im monomeren Molekül angesetzt (Roth61 - 3. Näherung). In der Tabelle 2.4-II werden die verschiedenen Ergebnisse verglichen. Es ist abzulesen, daß MX, der Abstand benachbarter Ionen ungleicher Polarität, aus den verschiedenen Rechnungen ohne große Diskrepanz hervorgeht. Dagegen unterscheiden sich die Werte für $\overline{\text{MM}}$ und $\overline{\text{XX}}$, die Abstände zwischen gleichartigen Ionen, wesentlich stärker. Das heißt anschaulich: Die errechneten Rhomben besitzen übereinstimmende Kantenlängen, aber unterschiedliche Winkel. Zum Vergleich sind in der vorletzten Spalte der Tabelle die



~ ,



	Modell	für zv	veiatom Mc	lekül	Übergang (experime	•Krist ten)	Modell für Kristall						
1	2	3	4	5	6	7	8	9		10	11	12	13
	(u+)	/ ¥= \	Summe der Rad r(M)	be- rech- net:	in MX MY	in M ₂ X ₂ MX	in M ₃ X ₃ MX	im Krist vom ' CsCl	tall Typ: NaCl	be- rech- net:	Summe der Rad. r(M ⁺)	r (M ⁺)	r(X ⁻)
_	r(M)	r(X)	+r(X-) MA	MA	PIA	FIA	PIA	110		+r(X		
LiF	0,498	1,100	1,598	1,527	1,5638	1,69	1,64		2,009	2,009	1,948	0,607	1,341
LICI	0.498	1,485	1,983	2,022	2,02067	2,25	2,14		2,566	2,566	2,413	0,607	1,806
NaCl	0.786	1,485	2.271	2,356	2,3606	2,55	2,50		2,814	2,814	2,764	0,958	1,806
CsCl	1,358	1,485	2,843	2,911	2,9062	3,17	3,01	3,56	3,47	3,451	3,462	1,656	1,806
CsJ	1.358	1,778	3,136	3,307	3,3150	3,50	3,48	3,96	3,83	3,823	3,824	1,656	2,168
		Symme	trie-G	ruppe: Ref:	C∞v	D _{2h} (MS	/ D _{3h} t169)	0 ¹ _h (P ,(Sla	m3m) C t65)	5 _h (Fm3m)			114

Tab. 2.4-IV: Zusammenfassung der geometrischen Daten für die hier untersuchten Alkalihalogenide (Spalte 1).

(Alle Angaben in A-Einheiten) (Werte in den Spalten 2 bis 5 aus HMST54, in 6 aus Rose70, in 7 aus der Tabelle 2.4-II (Mittelwerte), in 8 aus MCub59, in 9 bis 13 aus Paul60)

 $r(M^+)$: Modellradius des Alkaliions im Molekül (2) und im Kristall (12) $r(X^-)$: Modellradius des Halogenions im Molekül (3) und im Kristall (13) \overline{MX} : Atstand benachbarter Ionen unterschiedlicher Polarität. Werte für Li_2F_2 eingetragen, die aus 'ab initio-MO'-Rechnungen erhalten wurden (BBKo73). Diese zeigen erstaunlich gute Übereinstimmung mit den am wenigsten aufwendigen Modellrechnungen der ersten Spalte. Zuletzt sind in der Tabelle 2.4-II noch einmal die durch Elektronenbeugung bestimmten Kernabstände in Li_2Cl_2 , Li_2Br_2 und Li_2J_2 angegeben. Der Vergleich mit den errechneten Werten zeigt, daß es sich vermutlich um die größeren Abstände zwischen den Halogenionen im Molekül handelt. Die experimentellen Werte müssen wegen thermisch besetzter höherer Schwingungsniveaus noch um einige Hundertstel Å erniedrigt werden und liegen dann zwischen den Werten aus Berk58 und Roth61 und damit ziemlich weit über den Werten aus MCu58.

Auch die Struktur der trimeren Moleküle M_3X_3 ist mit Hilfe des elektrostatischen Modells untersucht worden (MCub59). Es handelt sich wieder um ebene zyklische Moleküle mit der Symmetrie-Gruppe D_{3h} (MSti69), wie in der Abbildung 2.4-I dargestellt ist. Die errechneten Werte für den Abstand benachbarter Ionen (\overline{MX}), für den Radius (r) des Kreises, auf dem die Halogenionen liegen, und für die Differenz (δ) zwischen r und dem meist kleineren Radius, der sich für die Alkaliionen ergibt, sind in der Tabelle 2.4-III wiedergegeben.

Geht man nun von den einfachen Molekülen über die polymeren Formen zum Festkörper, so nimmt der Kernabstand benachbarter Ionen zu, wie in der Abbildung 2.4-I und in der Tabelle 2.4-IV für die fünf in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen dargestellt ist. Die Zunahme entspricht dem Modell polarisierbarer Ionen (Ritt51). Hiernach führt im Fall zweiatomiger Moleküle der einseitige Einfluß des Bindungspartners zu einer Verschiebung der Ladungsschwerpunkte der Elektronenhüllen gegenüber den Kernorten und hat ein Zusammenrücken der Kerne zur Folge. Bei mehreren Nachbarionen im Kristall addieren sich die induzierten Dipolmomente vektoriell, d.h. sie kompensieren einander. Die Tabelle 2.4-IV beinhaltet zusätzlich die Radien der Ionen, deren Kombination nach dem elektrostatischen Modell die Kernabstände liefern sollte. Einfache Addition $(r_{(M^+)}+r_{(X^-)})$ führt schon zu Werten, die den experimentellen sehr ähnlich sind (Spalten 4 und 11). Verbesserte semiempirische Verknüpfungsregeln führen sogar zu sehr guter Übereinstimmung (Spalten 5 und 10).

2.4.2 Potentialverlauf im Grundzustand

Die experimentelle Bestimmung der Potentialkurve in der Umgebung des Gleichgewichtsabstands stützt sich auf Messungen der Vibrations- und Rotationsfrequenzen im Infrarot- (KRic57, RKle57a) und Mikrowellenbereich (HMST54, WKGS63, LCGo64, VGor65). Damit konnte der Potentialverlauf im Bereich seines Minimums sehr genau bestimmt werden (TSch55), obwohl damit keine direkte Aussage über die Dissoziationsenergie gegeben ist. In diesem Fall eignet sich die Darstellung der Potentialkurve als Potenzreihe der Auslenkung von der Gleichgewichtslage (Dunh32):

$$U(\mathbf{r}) = a_0 \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_e)^2}{\mathbf{r}_e} \{ 1 + a_1 \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_e)}{\mathbf{r}_e} + a_2 \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_e)^2}{\mathbf{r}_e^2} + \dots \} + B_e J(J+1) \{ 1-2 \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_e)}{\mathbf{r}_e} + 3 \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_e)^2}{\mathbf{r}_e^2} + \dots \}$$
(2.4-I)

a_o, a₁, a₂, a₃ ... = Potentialkoeffizienten B_e = Rotationskonstante J = Rotationsquantenzahl

Die experimentell ermittelten Koeffizienten a_o bis a₃ sind in (HMST54) für 14 Alkalihalogenide angegeben. An dieser Stelle seien zur groben Beschreibung der Potentialkurven die Werte für den Gleichgewichtsabstand r_e , die Schwingungsquanten $\Delta h v_e$ und die Dissoziationsenergien D,D^O wiedergegeben (Tabelle 2.4-V):

	(Å)	∆hv _e (eV)	D (eV)	D ^O (eV)		re (Å)	Δhν _e (eV)	D (eV)	D ^O
LiF	1,5638(a)	0,113(a)	7,82(c)	5,96(d)	RbF	2,27044(a)	0,046(a)	5,69(c)	5,08(d)
LiCl	2,02067(b)	0,082(a)	6,50(c)	4,81(d)	RbC1	2,7868(a)	0,028(a)	4,77(c)	4,60(d)
LiBr	2,1704(a)	0,071(a)	6,24(c)	4,33(d)	RbBr	2,9448(a)	0,021(a)	4,57(c)	4,02(d)
LiJ	2,3919(a)	0,062(a)	5,85(c)	3,61(d)	RbJ	3.1769(a)	0,016(a)	4,32(c)	3,42(d)
NaF	1,92603(a)	0,066(a)	6,55(c)	4,94(c)	CsF	2,34546(a)	0,044(a)	5,55(c)	5,20(d)
NaCl	2,3606(a)	0,045(a)	5,63(c)	4,25(d)	CsC1	2,9062(a)	0,026(a)	4,76(c)	4,51(d)
NaBr	2,5020(a)	0,037(a)	5,37(c)	3,79(d)	CsBr	3,0720(a)	0,021(a)	4,59(c)	4,32(d)
NaJ	2,7115(a)	0,032(a)	5,09(c)	3,08(d)	CsJ	3,3150(a)	0,015(a)	4,29(c)	3,49(d)
KF KCl KBr KJ	2,17155(a) 2,6666(a) 2,8207(a) 3,0478(a)	0,053(a) 0,035(a) 0,026(a) 0,021(a)	5,89(c) 4,98(c) 4,77(c) 4,51(c)	5,08(d) 4,38(d) 4,92(d) 3,38(d)	Die W	erte stammer	aus: (a (b (c (d): Rose7): LCGo6): BBra6): Darw7	0 54 51 70

Tab. 2.4-V: Zum Potentialverlauf der Alkalihalogenidmoleküle

- re: Kernabstand im Potentialminimum
- Δhν_e: Energetischer Abstand der tiefsten Vibrationsniveaus korreliert mit der Krümmung der Potentialkurve im Minimum
- D: Dissoziationsenergie der idealisierten Potentialkurve mit ionischen Dissoziationsprodukten
 D^o: Experimentelle Dissoziationsprodukten
- D⁰: Experimentelle Dissoziationsenergie bei Zerfall in neutrale Atome

2.4.3 Niederenergetische elektronische Anregungen

Elektronische Anregungen von Alkalihalogenidmolekülen beschränkten sich bislang auf äußere Schalen. Es wurden verschiedene experimentelle Methoden angewandt, um Aussagen über die Bindungsenergien in diesen Schalen zu gewinnen: Absorptionsmessungen im Ultraviolett lieferten kontinuierliche Spektren und deuteten auf Übergänge in antibindende Zustände mit nachfolgendem Zerfall des Moleküls (AMül25, Müll27, FKRo27, Somm29, Schm31, Levi34, BCau53, BKle57, DBro67):

$$MX + hv \rightarrow (MX)^{*} \xrightarrow{} M(^{2}S) + X(^{2}P_{3/2})$$

$$\downarrow M(^{2}S) + X^{*}(^{2}P_{1/2}) \qquad (2.4-II)$$

$$\downarrow M^{*}(^{2}P) + X(^{2}P_{3/2})$$

Die Maxima in den kontiuierlichen Spektren liegen etwa in dem Abstand der Atomtermdifferenzen der Zerfallsprodukte. Eine Übersicht über die Spektren und ihre Deutung ist gegeben in (Fink33, Mull37).

Der Zerfall in angeregte Atome wurde durch Messung des Fluoreszenzlichts infolge der Reaktion $M^{*}(^{2}P) \rightarrow M(^{2}S) + hv$ bestätigt (Tere26).

In Ergänzung zu den Absorptionsmessungen wurden Untersuchungen der Emission und der Chemolumineszenz bei der Reaktion von Dampfstrahlen der Bindungspartner durchgführt (BLev32, Levi34).

Später kamen massenspektroskopische Untersuchungen hinzu, bei denen monoenergetische Elektronen zur Ionisation der Moleküle verwendet wurden (BChu58, BChu66):

$$MX + e \rightarrow (MX)^{+} + 2e,$$

$$(XX)^{+} \rightarrow M^{+} + X$$

$$(2.4-III)$$

Der Nachweis der Molekülionen (MX)⁺ bzw. der Fragmente M⁺ bei wachsender Elektronenenergie diente zur Bestimmung der Auftrittspotentiale und der damit verbundenen Bindungsenergie.

Eine direktere Messung der Ionisationsenergie ist mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie möglich. Die Energiebilanz der Reaktionsgleichung

$$MX + Photon \rightarrow (MX)^{+} + e \qquad (2.4-IV)$$

liefert bei bekannter Photonenenergie hv die Bindungsenergie durch die Messung der kinetischen Energie des abgespaltenen Elektrons. Auf diese Weise wurden in neuerer Zeit die Bindungsenergien für die äußere Schale von Alkalihalogenidmolekülen gemessen (BDWa73, ABGW73, GACS74, PWPr74). Es handelt sich dabei um Elektronen, die sowohl nach dem Modell getrennter Atome (PWPr74) als auch nach MO-Rechnungen (BDWa73) in vorwiegend p-symmetrischen Zuständen der Halogenionen gebunden sind. Für ihre Ablösung sind 7,2 eV bis 11,6 eV erforderlich. Nur für die Cäsiumhalogenide wurden auch Übergänge aus der nächstinneren Schale (Cs⁺-5p) diskutiert. Sie treten bei etwa 19 eV auf.

Übergänge in gebundene Zustände mit etwa höheren Anregungsenergien wurden durch Energieverlustspektren schneller Elektronen nachgewiesen (GPfe68). Mehrere wenig aufgelöste Maxima im Bereich bis 32 eV wurden Anregungen der äußeren Schale des Halogenions sowie der stärker gebundenen äußeren Schale des Alkaliions zugeordnet. In einem Fall (LiF) lag die beobachtete Übergangsenergie aus der einzigen Schale des Alkaliions (Li⁺-1s) mit 62,0 eV wesentlich höher. Diese Li⁺-1s Übergänge und die Anregung der Na⁺-2p Elektronen bei 30 eV fallen in den optischen Spektralbereich, der im Rahmen der vorliegenden Arbeit mit Hilfe der Synchrotronstrahlung untersucht wurde, und erlauben einen direkten Vergleich mit den hier gefundenen Werten. Im Rahmen der Meßgenauigkeit, die für die Energieverlustspektren mit 1 eV angeben wurde, stimmen die beobachteten Werte überein.

3. Experimentelle Durchführung

Die experimentelle Bestimmung der Photoabsorption an gasförmigen Alkalihalogeniden setzte die Entwicklung spezieller Absorptionszellen voraus, welche dann in einer Meßanordnung entsprechend der Abbildung 3.0 eingesetzt wurden.



Die Abbildung zeigt skizzenhaft den Strahlengang im Experiment. Als Primärstrahlung wurde die Synchrotronstrahlung des Deutschen Elektronen-Synchrotrons DESY verwendet. Sie gelangte nach streifender Reflexion an zwei unbeschichteten Planspiegeln (Glanzwinkel jeweils 6,7°) als nahezu paralleles Bündel in die Absorptionszelle. Das transmittierte Licht wurde durch einen Konkavspiegel auf den Eintrittsspalt eines Spektrographen in Rowland-Montierung fokussiert. Die Glanzwinkel am mit Gold beschichteten Fokalspiegel und dem mit Aluminium bedampften Reflexionsgitter betrugen 5° bzw. 7,5°.

Wegen der geringen Transmission von Luft für Licht aus dem untersuchten Spektralbereich (HKie71) wurde die Strahlung außerhalb der Absorptionszelle durch ein hochevakuiertes System mit einem Restdruck von ca. 10⁻⁶ Torr geführt. Die Registrierung der Spektren erfolgte photographisch. In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Komponenten der experimentellen Anordnung näher beschrieben.

3.1 Synchrotron als Lichtquelle, Primärspektrum

Das von den Elektronen auf einem Teil der gekrümmten Elektronenbahn des Beschleunigers DESY emittierte Licht (Schw49) diente als Hintergrundstrahlung bei den Absorptionsmessungen. Bei höheren Elektronenenergien ist der Hauptteil des abgestrahlten Lichts in Tangentialrichtung zur Elektronenbahn vorwärts gebündelt und teilweise polarisiert. Das Spektrum ist kontinuierlich und reicht beim DESY vom sichtbaren Licht bis in das Röntgengebiet. Von den speziellen Eigenschaften der Synchrotronstrahlung des DESY (HKun67, Godw69) ist im Zusammenhang mit dieser Arbeit nur der Spektralverlauf der Intensität und die geometrische Bündelung von Interesse. Periodische und statistische zeitliche Schwankungen der Intensität infolge der Beschleunigungszyklen sind wegen der integralen photographischen Registrierung unwesentlich.

Abbildung 3.1 zeigt den Vergleich zwischen dem berechneten Spektrum der Synchrotronstrahlung (Kunz73a) und dem für die beschriebene Anordnung experimentell



Abb. 3.1: Spektraler Intensitätsverlauf der Synchrotronstrahlung des DESY

: berechnet für 16 mA Elektronenstrom im Synchrotron mit 7,5 GeV Beschleunigungs-Endenergie und einem ausgenutzten Strahlquerschnitt von 4 mm × 10 mm in 40 m Entfernung vom Tangentialpunkt (nach Kunz73a).

ermittelter Verlauf hinter der verwendeten Experimentieranordnung (bei 10 µm breiten Spektrographenspalten und einem Gitter mit 600 Str./mm) ermittelten Spektrum. Letzteres wurde rekonstruiert aus Intensitätsmessungen mit Hilfe eines fahrbaren Austrittsspalts mit dahinter liegendem Photomultiplier anstelle der Photoplatte in Abbildung 3.0. Wie das Diagramm 3.1 zeigt, liegt der Arbeitsbereich der Experimentieranordnung unterhalb von ungefähr 150 eV. Für höherenergetische Photonen sind die Reflexionsverluste an den Strahlspiegeln zu groß (Sams67). Im niederenergetischen Teil des Spektrums wird eine relativ zu hohe Intensität durch das Auftreten von höheren Beugungsordnungen vorgetäuscht. Für ihre Eliminierung ist die Verwendung von Absorptionsfiltern erforderlich.

3.2 Absorptionszelle und Probensubstanzen

3.2.1 Schema der Gaszelle

Die heizbare Absorptionszelle bestand im wesentlichen aus einem ca. 80 cm langen Teil des evakuierten Strahlrohres, welches durch einen Rohrofen läuft (siehe Abbildung 3.2-I). Dieser wurde im Experiment erhitzt, bis die zuvor



Abb. 3.2-I: Schema der Absorptionszelle

eingebrachte Probensubstanz merklich verdampfte, d.h. bis die Primärstrahlung um einen Faktor 2 bis 10 abgeschwächt wurde. Hierfür war bei den untersuchten Alkalihalogeniden entsprechend den unterschiedlichen Absorptionsquerschnitten ein Dampfdruck von 0,1 Torr bis 3 Torr erforderlich.

Fensterfolien waren notwendig, um die Absorptionskammer gegen das angrenzende Hochvakuum abzuschließen. Wegen der starken Absorption von Licht aus dem betrachteten Spektralbereich in allen Stoffen bestanden die Fenster aus Aufdampfschichten (Kohlenstoff, Aluminium, Magnesium, Silizium) oder aus Bakelitfilmen von nur wenigen hundert Ängstroem Dicke bei einem Durchmesser von 10 mm. Zur Erhöhung der mechanischen Festigkeit waren sie durch ein Kupfernetz mit einer Maschenweite von 34 µm und einer Transmission von 0,7 unterstützt. Während des Experiments wurden die Fenster durch geeignete Kühlung auf Zimmertemperatur gehalten.

Um die Fenster vor Bedampfung zu schützen, wurde ein inertes Puffergas eingelassen und dessen Druck durch dosiertes Abpumpen konstant eingestellt. Die Pufferwirkung des Schutzgases besteht in der starken Erhöhung der Teilchenstöße im kälteren Bereich der Absorptionssäule und damit in dem Anwachsen der Wahrscheinlichkeit von Stößen der Dampfmoleküle mit der Wand, an der sie kondensieren. Die Wirkung nimmt zu mit höherem Druck, doch setzt die wachsende Absorption durch das Puffergas eine Grenze für die Wahl des Gesamtdrucks in der Absorptionszelle.

Abbildung 3.2-II zeigt ein Beispiel für ein gemessenes Temperaturprofil. Es wurde durch eine Reihe von Thermoelementen bestimmt, die längs der Strahlachse angeordnet waren. Der Puffergasdruck war in diesem Fall auf 3 Torr eingestellt, was dem Dampfdruck von CsCl im heißen Teil der Absorptionszelle entsprach. Es ergibt sich das errechnete Teilchendichteprofil im unteren Teil der Abbildung: Unter der sehr groben Annahme idealer Gase ist die ge-

- 46 -



LANGE = 80 cm

Abb. 3.2-II: Typische Temperatur- und Dichteprofile in der Absorptionszelle bei Messungen an CsCl-Dampf

samte Teilchendichte (n_{ges}) bei konstantem Druck längs der Strahlachse nur vom Temperaturprofil abhängig (Gay-Lussacsches Gesetzt):

Wird weiterhin angenommen, daß aufgrund der Pufferwirkung für jeden Querschnitt der Absorptionszelle bei der dort herrschenden Temperatur ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen dem Probendampf und der Probensubstanz an der Wandung vorliegt, so bestimmt das gemessene Temperaturprofil den Partialdruck des Probendampfs und damit auch die Probenmoleküldichte (n_{Probe}). Aus dem unteren Teil der Abbildung 3.2-II ist erkennbar, wie sich die absorbierende Gassäule in mehrere Bereiche aufteilt: An den kalten Enden liegen reine Puffergassäulen vor, eine reine Probendampfsäule erreicht man in der Mitte nur bei nicht zu hoch eingestelltem Gesamtdruck, und schließlich gibt es Übergangszonen, in denen eine Mischung auftritt. Vorausgesetzt, daß die Gase in der Übergangszone einander hinsichtlich der Photoabsorption nicht beeinflussen, erhalten wir für die Transmission (I/I₀) der gesamten Zelle bei monochromatischem Licht:

$$I/I_{o} = \exp(-\mu d - n_{ges}(p, 293^{\circ} K)(\sigma_{1}\ell_{1} + \sigma_{2}\ell_{2})), mit$$

I_o: einfallende Intensität

I: transmittierte Intensität

µ: Absorptionskoeffizient des Fenstermaterials

d: Gesamtdicke der Fensterfolien

n_{ges}(p,293° K): Teilchendichte in einem Gas bei Zimmertemperatur und eingestelltem Druck p

σ₁: Photoabsorptionsquerschnitt eines Probenmoleküls

 σ_2 : Photoabsorptionsquerschnitt eines Puffergasteilchens

$$l_1 = \frac{1}{n_{ges}(p,293^{\circ} K)} \int n_{Probe}(l) dl = effektive Länge der Probendampfsäule Länge der Zelle$$

$$\ell_2 = \left| \frac{293^{\circ}K}{T(\ell)} d\ell - \ell_1 \right| = \text{effektive Länge der Puffergassäule}$$

Länge der



Die Wahl von Fenstermaterialien und Puffergasen wurde unterschiedlich abgestimmt für einzelne Teilbereiche des untersuchten Spektralbereichs. Für Messungen in dem Intervall mit Photonenenergien um hv_i sind Materialien mit kleinem μ bzw. σ geeignet (hohe Transparenz), wenn zugleich zur Unterdrückung von höheren Beugungsordnungen μ bzw. σ große Werte annehmen für Photonenenergien größer als $2hv_i$ (Filterwirkung). Abbildung 3.2-III gibt für die verwendeten Fenstermaterialien und Puffergase eine Zusammenstellung der Bereiche mit starker und geringer Absorption.

3.2.2 'Heat-pipe' Prinzip: Vorteile und Grenzen der Anwendung in der Absorptionsspektroskopie

Die Bezeichnung 'heat-pipe' für spezielle Systeme mit sehr hoher Wärmeleitfähigkeit hat sich seit der erstmaligen Erwähnung im Jahre 1964 durch Grover et al. (GCEr64) eingebürgert. Es handelt sich hierbei um geschlossene Hohlkörper, deren Innenseite porös ist und überall mit einer Arbeitsflüssigkeit benetzt ist. In dem eingeschlossenen Volumen bildet sich der Dampf der Arbeitsflüssigkeit mit einem Partialdruck entsprechend der Wandungstemperatur. Ist die Temperatur der Wandung nicht homogen, so bestimmt der kälteste Teil den Dampfdruck im System, denn an dieser Stelle findet fortwährend Kondensation von Dampf statt, welcher in den heißen Zonen nachgebildet wird. Die frei werdende Kondensationswärme führt zu einem Temperaturausgleich, also zu einem Wäremetransport. Spezifisches Merkmal von heat-pipe Systemen sind die Hilfseinrichtungen, mit denen die Arbeitsflüssigkeit aus der Kondensationszone in die Verdampfungszone zurückbefördert wird. Meist werden hierfür Kapillarkräfte innerhalb der besonders strukturierten Wandung ausgenutzt. Erst durch diesen Rücktransport ist es möglich, eine permanente Wärmeleitung zu erhalten.

- 49 -

Wegen der Anwendungsmöglichkeit in der Raumfahrt sind die Eigenschaften von heat-pipe Systemen ausführlich untersucht worden (East68, Heat70). Bei Beseitigung von Abwärme aus Raumfahrtkörpern kommt nur die Wärmeabgabe durch Abstrahlung von der Oberfläche in Frage. Heat-pipe Systeme eignen sich, um auch bei fehlender Gravitation Wärmequellen im Innern der Geräte in gutem thermischen Kontakt mit der Außenhaut zu halten (Blum72). Geringes Gewicht und eine Wärmeleitfähigkeit, die selbst diejenige von Kupfer um das Tausendfache übersteigen kann, sind die Vorzüge, die neben anderen zu einem breiten Anwendungsgebiet des heat-pipe Prinzips geführt haben (DRea73).

Die Einsatzmöglichkeiten in der Absorptionsspektroskopie wurden zuerst von Vidal et al. erkannt (VCoo69, VHal71, VHes72, Vida72). In diesem Fall lassen sich wegen des Temperaturausgleichs besonders homogene und stabile Dampfsäulen erzeugen, die auch für Emissionsexperimente geeignet sind (SLan71). Allerdings müssen für die Spektroskopie wegen der notwendigen Fenster etwas modifizierte Systeme verwendet werden, da die Innenseite der Fenster nicht benetzt werden soll. Dies wird erreicht, indem die Fenster auf höherer Temperatur gehalten werden, oder da dies nicht immer möglich ist, indem bei gekühlten Fenstern ein Puffergas verwendet wird. Eine massive Kühlung der Randzonen mit den Fenstern arbeitet der temperaturausgleichenden Wirkung einer in der Mitte beheizten und mit einer Kapillarstruktur ausgekleideten Zelle entgegen, so daß sich trotz des heat-pipe Effekts unter fortwährender Kondensation in der Übergangszone ein Temperaturprofil wie in Abbildung 3.2-II ausbildet, welches einen hohen Temperaturgradienten in der Randzone aufweist.

Ist die Temperatur am Rand der Zelle niedriger als die Schmelztemperatur der Probensubstanz, was bei den Experimenten mit Alkalihalogeniden der Fall war, so kann man bestenfalls noch von einem "offenen" heat-pipe System sprechen. Es ist dann der Dampfdruck bei der Schmelztemperatur von entscheidender Bedeutung für die Lebensdauer der Dampfsäule. Ist der Dampfdruck am Schmelzpunkt

- 50 -

hoch und die Schmelztemperatur beispielsweise bei A in Abbildung 3.2-II, so liegt das Kondensat in der Übergangszone in fester Form vor, ist damit aus dem Kreislauf entfernt, und es läßt sich kein heat-pipe Betrieb aufrecht halten. Dagegen macht sich bei sehr niedrigem Dampfdruck am Schmelzpunkt (B in Abbildung 3.2-II) der Massenverlust zum Rand hin kaum bemerkbar, was sich bei Absorptionsmessungen an Alkalimetalldämpfen durch Betriebsdauern von vielen Stunden bestätigte (ELMa70, Wolf73, Pete73).

Schließlich sei auf die selbstreinigende Wirkung von heat-pipe Dampfsäulen als Vorteil für die Spektroskopie hingewiesen. Nach längerem Betrieb sind etwaige von der Probe adsorbierte Gase mit dem Puffergasstrom abgesaugt, während schwer flüchtige Verunreinigungen bei der Arbeitstemperatur nicht merklich verdampfen.

Die große Oberfläche der Kapillarschicht sorgt für ein zuverlässiges thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit, so daß der vorliegende Dampfdruck über eine Temperaturmessung mit Hilfe vorliegender Dampfdruckkurven bestimmt werden kann.

Die Gefahr rascher Korrosion der Wandung aufgrund der großen Oberfläche muß allerdings durch sorgfältige Auswahl des Behältermaterials vermieden werden. Diesbezüglich stellt das rotierende heat-pipe System (HLuc73) eine Vereinfachung dar, da hierbei die Zurückführung des Kondensats durch Zentrifugalkräfte bewirkt wird und die Wandung porenfrei hergestellt werden kann. 3.2.3 Technischer Aufbau der Gaszelle

Aus den Überlegungen im vorigen Abschnitt resultierte der in Abbildung 3.2-IV wiedergegebene Aufbau der Absorptionszelle. Der Probenraum (1) bietet mit einem Durchmesser von 50 mm genügend Raum, um ein engeres heat-pipe



Abb. 3.2-IV: Aufbau der verwendeten Absorptionszelle

Schiffchen mit offenen Enden und mehrere Thermoelemente einzusetzen. Ist wie z.B. bei NaCl ein heat-pipe Betrieb wegen zu starker Sublimation nicht möglich, so erlaubt der relativ große Rohrquerschnitt die Verwendung größerer Substanzmengen (ca. 500 g NaCl), deren Sublimat in der Randzone das Strahlenbündel erst nach mehr als einer Stunde begrenzt. Durch Zusatzheizungen (3 und 4) kann das in Abbildung 3.2-II gezeigte Temperaturprofil des Rohrofens (2) verändert werden. Das dient entweder zur Verlängerung der Dampfsäule oder bei kurzfristiger Überhitzung der Randzone zur Einschmelzung von festem Kondensat im Strahlengang. Um bei dieser Prozedur nicht die Fensterfolien (6) zu bedampfen, werden die durchbohrten Zylinder (5) um 90° gedreht und dienen dann als Verschluß der Blendensysteme (4). Die Fensterfolien (6) werden von Haltern umhüllt, die zum raschen Wechsel axial vom übrigen System getrennt werden können und dabei die dünne Folie vor Berührung und vor Turbulenzen schützen. Der Puffergasstrom wird durch ein Röhrchen (7) bis unmittelbar an die Strahlachse herangeführt, wird an dem Kühlfinger (10) zu einem Blatt geformt und schützt auf diese Weise die Fenster vor vagabundierenden Mikrokristallen, die in der Kondensationszone entstehen und infolge geringer Haftung auch an der kalten Wand bis in entlegene Teile der Zelle getragen werden. Abbildung 3.2-V zeigt das gemessene Temperaturprofil der beschriebenen Absorptionszelle während Messungen an LiF.



Abb. 3.2-V: Erreichtes Temperaturprofil bei Messungen an LiF-Dampf.

3.2.4 Probensubstanzen

Als Ausgangsmaterial für die Verdampfung dienten pulverförmige Salze, die von der Firma E. Merck, Darmstadt, in der Ausführung "SUPRAPUR" bezogen wurden. In der Tabelle 3.2 sind einige Eigenschaften der Alkalihalogenide aufgeführt und die fünf in dieser Arbeit verwendeten Verbindungen markiert. Eine

1	2	3	4	5	6	7	8	Ta	b. <u>3.2</u> :	Ausgewählte Eigen-
		ρ (g/cm ⁻³)	(°C)		d (Å)	re (Å)	dimerer Anteil			schaften der Alkalihalogenide.
+ +	LiF LiCl LiBr LiJ	2,635 2,068 3,464 3,494	842 614 547 450	NaCl NaCl NaCl NaCl	2,01 2,57 2,75 3,00	1,53 1,97 2,14 2,37	hoch sehr hoch hoch hoch	1:	In dies verwend Substan	er Arbeit als Probe et: "+" z
+	NaF NaCl NaBr NaJ	2,558 2,165 3,203 3,667	988 801 755 651	NaCl NaCl NaCl NaCl	2,31 2,82 2,98 3,24	2,00 2,48 2,61 2,87	kaum kaum kaum kaum	3: 4: 5:	Dichte Schmelz Kristal	(HCHP71) temperatur (HCHP71) ltyp (Slat65)
	KF KC1 KBr KJ	2,48 1,984 2,75 3,13	846 776 730 686	NaCl NaCl NaCl NaCl	2,67 3,15 3,30 3,53	2,17 2,76 2,91 3,19	kaum kaum kaum kaum	6: 7:	Abstand Kristal Abstand	der Ionen im 1 (Slat65) der Ionen im
	RbF RbCl RbBr RbJ	3,557 2,80 3,35 3,55	775 715 682 642	NaCl NaCl(CsCl) NaCl NaCl	2,82 3,29 3,42 3,66	2,31 2,86 3,02 3,22	kaum kaum kaum kaum	8:	Anteil Dampf (sehr ho	(Ritt51) dimerer Moleküle im MKus56,BChu58,Ebin64 ch: >50 %
+	CsF CsCl CsBr CsJ	4,115 3,988 4,44 4,510	682 646 636 621	NaCl CsCl(NaCl) CsCl CsCl	3,00 3,57 3,71 3,95	2,43 3,02 3,10 3,36	gering gering gering gering		hoch: 1 kaur: gering:	5 ÷ 15%

)

detaillierte Beschreibung der Eigenschaften, insbesondere bei hohen Temperaturen wird in (Blan64) gegeben. Während die in der Literatur angegebenen Werte für die Schmelztemperatur einigermaßen konsistent sind und im Rahmen der Meßgenauigkeit der in dieser Arbeit verwendeten Thermoelemente auf ± 4° C bestätigt werden konnten, liegen in dem interessierenden Druckbereich um 1 Torr keine genauen Dampfdruckmessungen vor. Die vorhandenen Dampfdruckkurven stammen typischerweise aus Messungen bei höherer Temperatur mit Dampfdruckwerten über 10 Torr, die nach der Siedepunktmethode durchgeführt wurden (BB1056). Anwendung verfeinerter Meßmethoden lieferte Dampfdruckwerte für feste Alkalihalogenide zwischen 10⁻⁷ Torr und 0,1 Torr (Deit36, ZMay44). Abbildung 3.2-VI zeigt die größtenteils extrapolierten Dampfdruckkurven der Alkalihalogenide im hier verwendeten Druckbereich. In dieser Übersicht fehlen die Kurven von KBr, KJ, RbBr, RbJ, CsF, CsBr. Sie verlaufen sehr ähnlich zu denjenigen der entsprechenden Alkalichloride und sind der Übersichtlichkeit wegen fortgelassen.



Bereits seit längerer Zeit wurden Untersuchungen darüber angestellt, inwieferm im Dampf der Alkalihalogenide neben der monomeren Modifikation des zweiatomigen Moleküls noch dimere und andere Moleküle mit höherem Assoziationsgrad bestehen (Deit36). Allerdings lagen zunächst nur Ergebnisse für einzelne Verbindungen vor (ZMay44, Hobs55, Frie55, Kusc53, OCKu53), die keine allgemeinen Aussagen über Dimerisation in Alkalihalogeniddämpfen zuließen. Eine systematische Bestimmung der Assoziation im Dampf erfolgte durch Messung der Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen in einem Dampfstrahl (MKus56, ERKu58). Danach bilden besonders die leichten Alkalihalogenide zu einem erheblichen Teil dimere und sogar merklich trimere Moleküle, während bei den Alkalihalogeniden mit schwerem Alkaliion nur ein geringer dimerer Anteil vorliegt. Dieser Trend ist durch Molekulargewichtsbestimmungen (DSTa61) und eine Reihe von massenspektrometrischen Untersuchungen bestätigt worden (Miln58, BChu58, PSch58, SPor59, Chup59, BTCh62, Ebin64). In Spalte 8 der Tabelle 3.2 ist die Neigung zur Assoziation qualitativ angegeben, und die Abbildung 3.2-VII zeigt die Gesamtdruck-



DAMPFDRUCK [nach MKus56]



Die Dissoziation der Moleküle in Atome bzw. Ionen kann bei den Versuchsbedingungen nicht ausgeschlossen werden. Sie ist jedoch bei den untersuchten Substanzen so gering, daß keine Absorptionslinien der Dissoziationsprodukte beobachtet wurden.

3.3 Photographische Registrierung und Auswertung der Spektren

3.3.1 Spektrograph und Photomaterial

Die Zerlegung der Synchrotronstrahlung erfolgte im Strahlengang hinter der Absorptionszelle durch einen Vakuum-Ultraviolett Spektrographen vom Typ 247 der Firma McPherson. Das Gerät arbeitet in einer Rowland-Montierung mit Reflexionsgittern, deren Krümmungsradius 2,217 m beträgt. Tabelle 3.3 besteht aus einer Liste der besten registrierten Spektren unter Angabe der verwendeten Spektro-

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	¢ο	G	λ _B	ES	Δλ		.0			
	(Grad)	(Str/mm)	(Å)	(µm)	(X)		(A)			
L1F	82,5 82,5 82,5	300 600 600	400 200 200	10 10 20	0,3 0,15 0,3	Li-1s Li-1s Li-1s	170 ÷ 220 170 ÷ 220 170 ÷ 220	Kr Kr Ar	C C Al	25. 8.73 I 25. 8.73 II 7. 5.73 I
L1C1	82,5 82,5 82,5	600 600 600	200 200 200	15 10 10	0,23 0,15 0,15	Li-1s Li-1s Li-1s	170 ÷ 220 170 ÷ 220 170 ÷ 220	He He He	Al Al Al	15. 4.73 II 27. 1.73 II 21. 2.73 I
NaCl	82,5 82,5 82,5 82,5 82,5 82,5 82,5 82,5	300 600 300 300 600 600 600	400 200 400 400 200 200 200	30 50 50 60 15 20	0,9 0,9 1,5 1,5 1,8 0,23 0,3 0,15	Na - 2p Na - 2s Na - 2p Na - 2p Na - 2p Na - 2s Na - 2p Na - 2s	$300 \div 350$ $170 \div 210$ $300 \div 420$ $300 \div 410$ $250 \div 360$ $170 \div 250$ $320 \div 360$ $170 \div 250$	Xe Kr He He Ar He He	C C Mg Mg Al Mg Al	2. 8.73 II 2. 8.73 I 1. 8.73 I 28. 7.73 I 23. 7.73 I 19. 7.73 I 15. 7.73 II 29. 4.72III
CsCl	82,5 88 82,5 82,5 82,5	1200 1200 1200 1200 1200	100 45 100 100	10 15 20 10 15	0,08 0,12 0,15 0,08 0,12	Cs-4d,4p Cs-4p Cs-4d Cs-4d,4p Cs-4p	80 ÷ 170 70 ÷ 90 70 ÷ 170 70 ÷ 170 70 ÷ 170	Kr He Kr He He	C C Bak Bak Bak	15. 1.73 I 10.12.72 II 4. 9.72 I 30. 8.72III 30. 8.72 II
CsJ	82,5	1200 1200	100 100	10 10	0,08 0,08	Cs-4p Cs-4p	70 ÷ 90 70 ÷ 90	Ar Ar	Bak Bak	28. 3.72 I 23. 3.72 IV

Tab. 3.3: Liste der besten registrierten Spektren für die in Spalte 1 angegebenen Probenmoleküle.

Spalten 2 bis 6: Verwendete Spektrographenjustierungen (2: Einfallswinkel, 3: Gitter, 4: Lage des Blazemaximums, 5: Breite des Eintrittsspalts,

6: Spektrale Auflösung)

Spalte 7: Elektronenunterschale, aus der bevorzugt optische Übergänge angeregt werden 8: Untersuchter Wellenlängenbereich 9: Verwendetes Puffergas

10: Verwendetes Fensterfolienmaterial (Bak = Bakelit)

11: Datum und Nummer des Spektrums

graphenjustierungen. Aus ihr ist ersichtlich, daß drei Gitter mit Strichzahlen von 300, 600 und 1200 pro mm eingesetzt wurden. Alle drei Gitter besaßen eine Aluminiumbeschichtung, einen Blazewinkel von 204' und wurden bis auf wenige

Ausnahmen mit einem Einfallswinkel von 82,5° verwendet. Die spektrale Auflösung ($\Delta\lambda$) variierte je nach benutztem Gitter und eingestellter Breite des Eintrittsspalts zwischen 0,08 Å und 1,8 Å.

Für die Aufzeichnung der Spektren wurden KODAK - SWR Photoplatten benutzt. Die benötigten Belichtungszeiten lagen zwischen 10 Minuten und 10 Stunden bei 10 mA Elektronenstrom im Synchrotron und einer Breite des Eintrittsspalts von 10 µm. Als ungefähres Maß für die erforderliche Belichtungszeit diente der beobachtete Photoelektronenstrom, welcher durch das noch nicht spektral zerlegte Licht aus der Oberfläche des Reflexionsgitters ausgelöst wurde. Die Entwicklung der Photoplatten erfolgte in stets gleicher Weise nach der vom Hersteller empfohlenen Anweisung unter Verwendung von D-19 Entwickler.

3.3.2 Auswertung

Bei der Auswertung der photographischen Spektren wurden zwei Ziele verfolgt: einerseits die genaue Bestimmung der energetischen Lage von beobachteten Absorptionsstrukturen, andererseits die Ermittlung des relativen Absorptionsquerschnitts für die untersuchten Spektralbereiche. Die Wellenlängenbestimmung erfolgte durch eine Methode, die die hohe Genauigkeit eines optischen Komparators mit der objektiven Angabe von Linienprofilen durch ein Densitometer verbindet. Sie bestand darin, daß die Photoplatten auf einen 200 mm langen Glasmaßstab gelegt wurden und mit diesem gemeinsam densitometriert wurden. Hierfür wurde ein Mikrodensitometer vom Typ Joice Loebel Mk IIIC verwendet. Als Densitometerkurven ergaben sich somit Überlagerungen der Schwärzungsprofile der Photoplatten mit der durchnumerierten 1/10 mm Teilung des Maßstabs. Dies ist in Abbildung 3.3-I dargestellt. Der Glasmaßstab entsprach in seiner Genauigkeit dem Vergleichsmaßstab von optischen Komparatoren. Die maximale Abweichung vom



idealen Maßstab wurde von der Lieferfirma Heidenhain, Traunreut, mit ± 3 µm über die gesamte Länge angegeben. Damit war der Fehler bei der Vermessung der untersuchten Strukturen gegeneinander und gegenüber Eichlinien vernachlässigbar im Vergleich zu den Unsicherheiten durch ungleichmäßig an den Rowlandkreis gebogene Photoplatten und durch Abweichungen des Spektrographen von der idealen Rowland-Geometrie. Als Eichstrukturen dienten die L_{II,III}-Absorptionskanten der Aluminium- und Magnesium-Fensterfolien (HKSK70, KHKS69) oder Absorptionslinien der Puffergase (He: MCod65, Kr,Xe: CMad64). Die Geometrie des Spektrographen wurde durch Vermessung mehrerer bekannter Strukturen gegeneinander überprüft. Ein Beispiel hierfür sind die Kr-3d Absorptionslinien bei 135 Å Wellenlänge, die in Teil a) der Abbildung 3.3-I in erster, zweiter und dritter Beugungsordnung zu sehen sind.

Im Gegensatz zu der Wellenlängenvermessung konnte bei der Bestimmung des Absorptionsquerschnitts keine hohe Genauigkeit erreicht werden. Unsicherheiten bezüglich des gemessenen Temperaturprofils, des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen Dampfdruck und Temperatur und der vorhandenen Dampfdrucktabellen ließen nur eine grobe Abschätzung der effektiven Moleküldichte zu, so daß auf die Ermittlung von Absolutwerten für den Absorptionsquerschnitt verzichtet wurde. Selbst die Bestimmung des relativen Verlaufs über einen größeren Energiebereich ist problematisch, denn entsprechend Abschnitt 3.2.1 ist auch die effektive Länge der Puffergassäule (ℓ_2) für die Transmission von großer Bedeutung. Für ℓ_2 mußte ebenfalls ein großer experimenteller Fehler angenommen werden, und es konnten nur mutmaßliche Referenzspektren bei kalter Absorptionszelle aufgenommen werden. Die Referenzspektren berücksichtigten die Absorption der Fensterfolien und des Puffergases und lieferten durch Vergleich mit den Meßspektren die Wirkung des Probendampfes. Dabei wurde das Schwärzungsverhalten von Photoplatten in seiner einfachsten Form berücksichtigt (vgl. z.B. Dorg25):

$$S = a + \gamma \log(I \cdot t)$$

S: Schwärzung der Photoplatte a: Sensibilisierungskonstante I: Intensität während der Belichtung γ: Kontrastfaktor

t: Belichtungsdauer

Diese Näherungsformel gilt nur im Linearitätsbereich der Schwärzungskurve des Photomaterials, der sich bei den hier verwendeten Photoplatten etwa von der optischen Dichte 0,1 bis zum Wert 1 erstreckt (FHed71). Ein besonders einfacher Fall liegt vor, wenn das Referenzspektrum neben dem Probenspektrum auf derselben Photoplatte registriert wird, wenn die Belichtungszeiten in beiden Fällen gleich sind und wenn sowohl die Schwärzung im Referenzspektrum (S_{ref}) als auch die im Probenspektrum erniedrigte (S) im Linearitätsbereich liegen. Die Differenz der beiden Spektren entspricht dann direkt dem relativen Absorptionsquerschnitt (σ):

$$S_{ref} - S = (a + \gamma \log(I_{Ref} \cdot t)) - (a + \gamma \log(I \cdot t))$$
$$= \gamma (\log I_{Ref} - \log I)$$
$$= \gamma' \cdot n \cdot \ell \cdot \sigma$$
$$= \gamma'' \cdot \sigma$$

Y', Y": Proportionalitätskonstanten

n: mittlere Teilchendichte im Probendampf

l: Länge der Dampfsäule

In benachbarten Spektralgebieten lieferte diese einfache Subtraktion gute Resultate für den relativen Verlauf der Absorption.

Bei Betrachtung größerer Spektralbereiche wurde im Fall der NaCl- und der CsCl-Spektren der Absorptionsquerschnitt an drei Punkten - nämlich an den Grenzen des untersuchten Energiebereichs und an einer Stelle in der Mitte an das Spektrum der festen Substanz angepaßt. Hierdurch wurde ein monotoner Untergrund eliminiert, der sich bei der unzulänglichen Auswertung der Schwärzungen ergeben hatte. Messungen an Xenon (HKSK69a), Jod (CNSc73) und Natrium (WRSH72) in festem und gasförmigem Aggregatzustand rechtfertigen dies wegen der beobachteten guten Übereinstimmung des Grobverlaufs.

Die so erhaltenen Absorptionsspektren der fünf untersuchten Alkalihalogenidmoleküle werden im nächsten Kapitel vorgestellt.



4. Meßergebnisse

In den folgenden Abschnitten wird eine Zusammenstellung der gewonnenen Daten über die Photoabsorption der Moleküle LiF, LiCl, NaCl, CsCl und CsJ im Gebiet weicher Röntgenstrahlung gegeben. Gemeinsames Merkmal aller Spektren ist, daß die auftretende Absorptionsstruktur durch Anregung einer inneren Schale des Alkaliions gegeben ist, während die Absorption des Halogenions in den untersuchten Spektralbereichen vernachlässigbar oder zumindest strukturlos ist. Die Identifizierung der angeregten Unterschalen erfolgte durch Vergleich der beobachteten Anregungsenergien mit Ergebnissen von 'ab initio'-Berechnungen der Bindungsenergien im freien Atom (HSki63) oder mit experimentell ermittelten Bindungsenergien aus Röntgenemissionsdaten, bei welchen fehlende Daten durch Interpolation (BBur67) bzw. durch atomare Rechnungen (Lotz70) gewonnen wurden. Photoemissionsdaten fester Alkalihalogenide (JBer72, CTho72, NSA173, KMcF74, PSmi74) geben ebenfalls die ungefähre energetische Lage des zu erwartenden Absorptionseinsatzes durch die verschiedenen Unterschalen an. Für einige der untersuchten Moleküle liegen errechnete Werte für die Bindungsenergien der Elektronen im Grundzustand des Moleküls vor (Slat63, Matc70). Diese unterschiedlichen Werte für die Bindungsenergien sind in den nachfolgend gezeigten Spektren markiert. Sie weichen beträchtlich voneinander ab, was zum Teil auf die sehr verschiedenen Bestimmungsmethoden zurückzuführen ist.

4.1 <u>Photoabsorption durch molekulares LiF im Bereich der Li⁺-1s Anregungen</u> Abbildung 4.1 zeigt das gemessene Absorptionsspektrum von LiF-Dampf in dem Energiebereich zwischen 55 eV und 65 eV. Bei 55,5 eV setzt die Absorption durch Übergänge von Li⁺-1s Elektronen ein. Nach drei prominenten Absorptionsbanden um 57 eV, 59,4 eV und 60,7 eV mit einer Breite von jeweils ungefähr 1 eV setzt sich das Spektrum mit einem Bereich erhöhter Absorption fort. Diesem sind einige schwächere Strukturen überlagert. Insgesamt konnten siebzehn Maxima festgestellt werden. Ihre Lagen im Spektrum sind zusammen mit dem Meßfehler und ihrer Breite in der Tabelle 4.1 angegeben.

Die Absorptionsmessungen überstrichen noch die Nachbarbereiche bis 50 eV auf der niederenergetischen und bis 70 eV auf der höherenergetischen Seite. Da in diesen Bereichen weder scharfe Strukturen noch breitere Banden von merklicher Oszillatorstärke auftraten, die eindeutig auf LiF-Absorption hinwiesen, wurde auf die Wiedergabe des Spektrums in diesen Gebieten verzichtet.



1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Nr	λ	Δλ	hv	ΔE	Nr	λ	Δλ	hv	ΔE
	(Å)	(Å)	(eV)	(eV)		(Å)	(Å)	(eV)	(eV)
I II IV V VI VII VIII IX	218,04 217,53 217,24 209,35 208,87 208,32 207,75 204,41 201,19	$\begin{array}{c} \pm & 0,15\\ \pm & 0,15\\ \pm & 0,15\\ \pm & 0,20\\ \pm & 0,15\\ \pm & 0,09\\ \pm & 0,10\\ \pm & 0,15\\ \pm & 0,15\\ \end{array}$	56,864 56,997 57,073 59,224 59,360 59,517 59,680 60,655 61,626	1,0 1,1 0,6 0,2	X XI XII XIV XV XV XV XV XV XVII	199,04 198,59 197,96 197,38 195,73 195,16 194,58 194,08	$\begin{array}{c} \pm & 0 & ,15 \\ \pm & 0 & ,15 \end{array}$	62,292 62,433 62,632 62,816 63,345 63,530 63,719 63,884	0,1 0,1 0,1 0,1 0,1 0,1 0,1 0,1

Tab. 4.1: Liste der beobachteten Strukturen im Spektrum von LiF-Dampf

1: Nummer der Struktur, 2: Wellenlängenposition, 3: Unsicherheit der Wellenlängenangabe 4: Anregungsenergie, 5: Energetische Breite der Struktur (bei den Maxima I bis III und V bis VII sind die Breiten der Banden angegeben, denen diese Strukturen überlagert sind)
Das Absorptionsspektrum von dampfförmigem LiCl wurde ebenfalls zwischen 50 eV und 70 eV Photonenenergie untersucht. Es ist in Abbildung 4.2 wiedergegeben und zeigt eine starke Ähnlichkeit zu dem oben beschriebenen Spektrum von LiF. Im LiCl-Dampf setzt die Absorption durch Li⁺-1s Elektronen bei etwa 57 eV ein. Wieder bilden drei kräftige Absorptionsbanden um 57,7 eV, 59,5 eV und 61 eV den Teil des Spektrums vor dem nachfolgenden Gebiet erhöhter



Abb. 4.2:

Einsatz der Li⁺-1s Absorption im Spektrum von molekularem LiCl

(Bezeichnung der Strukturen wie in Tabelle 4.2)

Die eingezeichneten Pfeile geben die Bindungsenergie von Li-1s Elektronen nach vier verschiedenen Quellen an:

1: 54,57 eV (BBur67) 2: 58 eV (Lotz70) 3: 59,84 eV (HSk163) 4: 67,38 eV (Mate70)

	1 2	3	4	5	1	2	3	4	5
Nr	λ (Α)	Δλ (Å)	hv (eV)	ΔE (eV)	Nr	λ (Â)	Δλ (Å)	h∨ (eV)	∆E (eV)
I II IV V VI VII VII XX XI XII XIII XIV XV	215,51 215,05 214,61 214,23 213,78 208,63 208,25 207,93 207,93 207,13 206,78 203,28 199,81 199,81 199,44 198,88	± 0,20 ± 0,20 ± 0,20 ± 0,20 ± 0,20 ± 0,20 ± 0,30 ± 0,15 ± 0,15 ± 0,15 ± 0,15 ± 0,15 ± 0,25 ± 0,25 ± 0,25	57,531 57,655 57,771 57,875 57,997 59,428 59,537 59,529 59,739 59,739 59,858 59,960 60,993 62,166 62,341	0,7 1,0 0,6 0,1 0,1 0,1	XVI XVII XVIII XIX XX XXI XXII XXII XXI	197,60 197,24 196,85 196,41 196,01 194,67 194,31 193,03 187,15 184,05 179,68 175,40 173,51	$\begin{array}{c} \pm & 0,20 \\ \pm & 0,15 \\ \pm & 0,15 \\ \pm & 0,15 \\ \pm & 0,15 \\ \pm & 0,20 \\ \pm & 0,40 \\ \pm & 0,40 \\ \pm & 0,40 \\ \end{array}$	62,745 62,861 62,986 63,256 63,256 63,809 63,957 64,091 64,230 66,249 67,367 69,000 70,688 71,458	0,1 0,05 0,05 0,05 0,05 0,05 0,05 0,05 0

Tab. 4.2: Liste der beobachteten Strukturen im Spektrum von LiCl-Dampf

1: Nummer der Struktur, 2: Wellenlängenposition, 3: Unsicherheit der Wellenlängenangabe, 4: Anregungsenergie, 5: Energetische Breite der Struktur (bei den Maxima I bis V und VI bis XI sind die Breiten der Banden angegeben, denen diese Strukturen überlagert sind) Kontinuumsabsorption. Die Breiten der Banden sind mit 0,7 eV, 1,0 eV und 0,6 eV etwas geringer als bei LiF. Auch die überlagerte Feinstruktur, insbesondere in den vier Bereichen um 57,8 eV, 59,7 eV, 63,0 eV und 64,0 eV ist schärfer als im Spektrum von LiF, und wir beobachten insgesamt eine höhere Anzahl von Strukturen. In der Tabelle 4.2 sind die dreißig vermessenen Absorptionsmaxima aufgeführt.

Die Messungen an LiCl waren experimentell einfacher durchzuführen als diejenigen an LiF. Während im ersten Fall Dampftemperaturen von etwa 800° C ausreichten, mußte LiF bis an die Temperaturgrenze der in Abschnitt 3.2 beschriebenen Absorptionszelle erhitzt werden. Selbst bei Temperaturen zwischen 1050° C und 1100° C zeigten dann die Absorptionsspektren von LiF noch geringen Kontrast. Obwohl für LiCl-Dampf der relative Absorptionsquerschnitt somit genauer ermittelt werden konnte, ließen sich einige beobachtete, schwache Strukturen im niederenergetischen Bereich zwischen 50 eV und 56 eV nicht zweifelsfrei auf den Dampf zurückführen. Sie schienen vielmehr bereits im Referenzspektrum aufzutauchen und sind sowohl in der Abbildung 4.2 als auch in der Tabelle 4.2 fortgelassen.

4.3 <u>Photoabsorption durch molekulares NaCl im Bereich der Na⁺-2p,2s Anregungen</u> Das Absorptionsspektrum von NaCl-Dampf ist für den gesamten gemessenen Bereich zwischen 30 eV und 70 eV in der Abbildung 4.3-I wiedergegeben.

Im niederenergetischen Bereich liegen die Anregungsenergien der ersten Übergänge aus dem 2p-Niveau von Na. Es treten hier einige schmale Absorptionsbanden auf. Sie sind einem Kontinuum überlagert, das von der Anregung schwächer gebundener Elektronen stammt und dessen Oszillatorstärke bei 30 eV noch nicht erschöpft ist. Der Nullpunkt für die Skala des Absorptionsquerschnitts ist in der Abbildung verschoben, damit die Änderungen der Absorption stärker hervortreten.

- 66 -



Abb. 4.3-I: Einsatz der Na⁺-2p,2s Absorption im Spektrum von molekularem NaCl (Bezeichnung der Strukturen wie in Tatelle 4.3)

Na-2p Bindungsenergie: Na-2s Bindungsenergie:

1: 2:	31,1 34,0	eV eV	(BBurb7) (Lotz70)	7: 64,26	eV	(HSk163)
3::	36,1 37,8 41,9	eV eV eV	(HSk163) (JBer72) (Matc70)	8: 66 9: 72 10:76,69	eV eV eV	(JBer72) (Matc70)

Die Maxima I und II sind gestrichelt eingezeichnet, was andeuten soll, daß hier eine besonders hohe Unsicherheit für die Angabe des Absorptionsverlaufs vorliegt. Aus Gründen mangelnder Intensität bzw. zu starken Anteils höherer Beugungsordnungen war dieser Spektralbereich ebenso wie die Zone um 50 eV experimentell schwer zugänglich. Es konnte mit Sicherheit nur festgestellt werden, daß bei 32 eV zwei breite Linien bzw. unaufgelöste Banden zu finden sind, die einen Abstand von 0,6 ± 0,1 eV relativ zueinander haben. Unklar ist, ob die Oszillatorstärke des Maximums I relativ zu II in Wirklichkeit geringer ist als angedeutet und ob die Gesamthöhe der Absorption in diesen beiden Linien verglichen mit den nachfolgenden Banden bei 36 eV richtig wiedergegeben ist. Ähnliches gilt für das breite Maximum XXXV bei 50 eV. Zwar wurde hier ein Bereich mit starker Absorption ohne Feinstruktur registriert, doch könnte der Maximalwert um ±0,5 der willkürlichen Einheiten falsch angegeben sein.



Abb. 4.3-II: Ausschnitt aus dem Absorptionsspektrum von NaCl-Dampf im Bereich der Na⁺-2p Anregungen.

1	2	3	4	5	1	2	7	h	-
Nr	λ (Â)	Δλ (Å)	hν (eV)	Δ <u>E</u> (eV)	Nr	λ (Å)	Δλ (8)	hv (cV)	5 4E
I II IV V VI VII VIII IX K K K K K K C V II C V II C V II C V II V II	390,78 383,80 362,47 356,51 352,85 345,60 345,10 344,03 345,10 344,58 344,03 345,10 344,57 342,22 339,72 339,37 338,10 337,09 336,66	<pre>± 1 1,55322222222222222222222222222222222222</pre>	31,73 32,21 34,78 35,88 35,99	0,4 0,2 0,2 0,2 0,6 0,6	XXII XXIV XXV XXV XXVI XXVII XXVII XXVII XXXI XXXI XXXII XXXII XXXII XXXVI XXXVI XXXVI XXXVI XXXVI XXXVI XXXVI XXXIX XLI XLI XLII	334,29 333,23 332,57 331,85 331,10 330,39 329,12 327,12 326,18 325,03 321,41 300,21 290,36 247,97 232,62 225,43 221,80 198,06 192,23 183,76 176,62	t t t t t t t t t t t t t t t t t t t	37,921 37,228 377,226 377,226 377,377,567 377,567 377,567 377,567 377,567 378,53 388,53 412,7 555,62,57 5562,57 5562,57 5624,70 5575 562,57 5624,70 5775 562,57 575,57 575,57 575,57 575,57 575,57 577,557 577,557 577,557 577,557 577,557 577,557 577,557 577,557 577,557 577,557 577,557 577,557 577,557 577,557 577,557 577,557 577,557 577,557 577,577 577,7777 577,777 577,777 577,777 577,777 577,777 577,777 577,7777 577,7777 577,7777 577,7777 577,777777 577,7777777777	(ev) 0,1 0,05 0,05 0,05 0,05 0,05 0,06 0,06 0,06

Tab. 4.3: Liste der beobachteten Strukturen im Spektrum von NaCl-Dampf

1: Nummer der Struktur, 2: Wellenlängenposition, 3: Unsicherheit der Wellenlängenangabe, 4: Anregungsenergie, 5: Energetische Breite der Struktur (bei den Maxima VI bis XIII und XV bis XXI sind die Breiten der Banden angegeben, denen diese Strukturen überlagert sind) Nach den Maxima I und II folgen zu höheren Energien zwei Banden bei 36 eV und 36,5 eV mit gerade noch aufgelöster Schwingungsstruktur. Bei 37,0 eV setzt ein Absorptionskontinuum ein, dem zunächst ebenfalls noch Schwingungsstruktur überlagert ist. Abbildung 4.3-II zeigt den Teil des Spektrums zwischen 35 eV und 39 eV deutlicher. Die Energielagen der einzelnen Linien sind zusammen mit den übrigen der insgesamt 42 beobachteten Strukturen in der Tabelle 4.3 aufgeführt.

Der mittlere Verlauf der Kontinuumsabsorption oberhalb 37 eV ist bis 60 eV leicht ansteigend und fällt darüber etwas rascher wieder ab. Dem Kontinuum überlagert sind das bereits erwähnte Maximum bei 50 eV und eine Reihe schwächerer Strukturen. Die stark unsymmetrischen Banden XL, XLI und XLII zwischen 64 eV und 70 eV fallen in den Bereich der Bindungsenergien von 2s-Elektronen im Na und deuten somit auf Übergänge aus der nächstinneren Unterschale hin.

4.4 Photoabsorption durch molekulares CsCl im Bereich der Cs⁺-4d,4p Anregungen

Die Absorptionsmessungen an CsCl-Dampf überdeckten den Spektralbereich zwischen 70 eV und 175 eV. Abbildung 4.4-I gibt eine Übersicht über den gemessenen Absorptionsverlauf. Anregungen des Chlorions tragen im gezeigten Spektralbereich nicht wesentlich zur Absorption bei, sondern sind höchstens für einen



Absorptionsspektrum von molekularem CsCl im Bereich der Cs⁺-4d,4p Anregungen.

(Bezeichnung der Strukturen wie in Tabelle 4.4) Teil des unter den Strukturen liegenden Kontinuums verantwortlich. Im niederenergetischen Bereich des gemessenen Spektrums äußern sich erste Anregungen der Cs⁺-4d Schale um 80 eV durch eine Folge von sieben Banden mit einer Breite zwischen 0,4 und 1 eV. Eine vergrößerte Darstellung dieser Strukturen



Absorption mit zunehmender Photonenenergie. Der steile Anstieg setzt sich fort bis 94 eV und führt nach den beiden relativ schwachen Strukturen VIII und IX zu einem Maximalwert der Absorption bei 101 eV. Oberhalb von 105 eV nimmt die Absorption wieder ab. Der Abfall erfolgt nicht so rasch wie der Anstieg, so daß sich insgesamt ein unsymmetrisches, 32 eV breites Maximum der Absorption als Hauptmerkmal des gesamten Spektrums ergibt. Im hochenergetischen Bereich des gemessenen Spektrums sind nur noch schwache Ausläufer dieses Maximums vorhanden, denen sich bei 160 eV Strukturen aufgrund von elektronischen Übergängen aus der nächstinneren Cs⁺-4p Schale überlagern. Der Einsatz der 4p-Absorption ist in Abbildung 4.4-III genauer wiedergegeben. Er besteht ebenfalls aus 0,4 eV bis 1 eV breiten Banden, von denen die erste durch ihre relativ hohe Oszillatorstärke hervorsticht.

In der Tabelle 4.4 sind alle im Spektrum von CsCl-Dampf beobachteten Strukturen unter Angabe der energetischen Lagen und Halbwertsbreiten zusammengefaßt.

1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Nr	λ	Δλ	hν	ΔE	Nr	λ	Δλ	hv	ΔE
	(Å)	(Å)	(eV)	(eV)		(Å)	(8)	(eV)	(eV)
I II IV V VI VII S VIII IX X	159,97 157,50 155,31 153,26 150,93 149,94 145,07 138,7 131,9 129,1 123	$\begin{array}{c} \pm \ 0,1\\ \pm \ 0,1\\ \pm \ 0,15\\ \pm \ 0,2\\ \pm \ 0,5\\ \end{array}$	77,503 78,721 79,833 80,900 82,147 82,693 85,467 89,4 94,04 96,07 101	0,39 0,42 0,38 0,53 0,46 0,4 1 - 0,8 1,3 32	S XI XII XIV XV XVI XVI XVII XVII XIX	113 77,00 76,40 75,67 74,96 74,47 73,98 73,37 72,77 71,96	$\begin{array}{c} \pm 1 \\ \pm 0,10 \\ \pm 0,15 \\ \pm 0,20 \end{array}$	110 161,03 162,3 163,9 165,4 166,5 167,6 169,0 170,4 172,3	- ,,,54 ,,54 ,56 ,56 ,55 ,56 ,55 ,56 ,55 ,55 ,56 ,55 ,56 ,55 ,56 ,55 ,56 ,55 ,56 ,55 ,56 ,55 ,56 ,56

Tab. 4.4: Liste der beobachteten Strukturen im Spektrum von CsCl-Dampf

1: Nummer der Struktur (S: Schulter), 2: Wellenlängenposition, 3: Absolute Unsicherheit der Wellenlängenangabe, 4: Anregungsenergie, 5: Energetische Breite der Struktur

4.5 Photoabsorption durch molekulares CsJ im Bereich der Cs⁺-4p Anregungen

Anregungen innerer Schalen des Cäsiumions wurden außer im CsCl-Molekül auch im CsJ-Molekül untersucht. Ähnlich wie im vorigen Abschnitt für CsCl beschrieben ist, erwartet man im experimentell zugänglichen Spektralbereich die Einsätze von Übergängen von 4d und 4p Elektronen. Anders als beim CsCl trägt jedoch auch das Halogenion J⁻ durch Anregung seiner 4d Schale stark zur Absorption bei. Nimmt man für das Absorptionskontinuum der J⁻-4d Anregungen einen ähnlichen Verlauf an, wie er für molekulares Jod gemessen wurde (CNSc73), so ist ersichtlich, daß der Einsatz der Cs⁺-4d Absorption bei etwa 80 eV von der wesentlich stärkeren J⁻-4d Kontinuumsabsorption begleitet wird. Aus diesem Grund war es im Experiment wegen zu langer benötigter Belichtungsdauern



Abb. 4.5:

Einsatz der Cs⁺-4p Absorption im Spektrum von molekularem CsJ.

(Bezeichnung der Strukturen wie in Tabelle 4.5)

Die eingezeichneten Pfeile geben die Bindungsenergie von Cs-4p Elektronen nach zwei unterschiedlichen Quellen an:

Cs-4p(3/2) Niveau: 1: 161,6 eV (BBur67) 2: 164 eV (Lotz70) Cs-4p(1/2) Niveau: 1': 172,3 eV (BBur67) 2': 174 eV (Lotz70)

1	2	3	4	5	-
Nr	λ	Δλ	hv	ΔE	_
	(Å)	(Å)	(eV)	(eV)	
I	76,88	± 0,1	161,27	0,8	-
II	76,27	± 0,1	162,57	0,4	
III	75,79	± 0,1	163,6	0,4	
IV	75,37	± 0,1	164,5	0,5	
v	74,87	± 0,15	165,6	0,5	
VI	72,51	± 0,15	171,0	1	
VII	71,79	± 0,2	172,7	1,5	

Tab. 4.5:

Liste der beobachteten Strukturen im Spektrum von CsJ-Dampf.

- 1: Nummer der Struktur
- 2: Wellenlängenposition
- 3: Absolute Unsicherheit der Wellenlängenangabe
- 4: Anregungsenergie
- 5: Energetische Breite der Struktur

und wegen zu hoher Streulichtintensität nicht möglich, den Einsatz der Cs⁺-4d Übergänge zu registrieren. Das gemessene Spektrum beschränkt sich deshalb auf den Bereich der Cs⁺-4p Anregungen und ist in Abbildung 4.5 im Bereich zwischen 160 eV und 175 eV wiedergegeben. Wie bereits beim CsCl festgestellt wurde, ist die erste der beobachteten Absorptionsbanden wesentlich intensiver als die nachfolgenden. Die Breite der sieben registrierten Maxima liegt zwischen 0,4 eV und 1,5 eV. In der Tabelle 4.5 sind die Ergebnisse für molekulares CsJ zusammengefaßt.

5. Diskussion

Die im Kapitel 4 vorgestellten Absorptionsspektren sind Ergebnisse der ersten Messungen an dampfförmigen Alkalihalogeniden im Gebiet weicher Röntgenstrahlung. Eine direkte Zuordnung der beobachteten Absorptionsstrukturen zu elektronischen Übergängen in angeregte Molekülzustände kann nicht vorgenommen werden, da z. Zt. noch keine zuverlässigen Berechnungen der hoch angeregten Alkalihalogenidmoleküle vorliegen, die bei der Einstrahlung von weichem Röntgenlicht entstehen.

Verschiedene Einzelheiten der Spektren sollen jedoch qualitativ diskutiert werden. Im Vordergrund steht hierbei der Vergleich mit den Spektren der kristallinen Alkalihalogenide und der freien Alkaliatome bzw. -ionen. Ausgangspunkt des Vergleichs sind die Spektren der freien Alkaliionen im Bereich der hier untersuchten optischen Übergänge aus inneren Schalen. Das negative Halogenion im Molekül, die Nachbarionen im Kristall und das Leuchtelektron im freien Alkaliatom werden als Störungen des Ions aufgefaßt, die zu einer energetischen Verschiebung, Verbreiterung und Aufspaltung von Absorptionsstrukturen führen.

Bei dem Vergleich ist zu berücksichtigen, daß sich die aus den Absorptionsmessungen ermittelten Übergangsenergien (hv_{fi}) als Differenzen von Energietermen ergeben:

$$hv_{fi} = |E_f - E_i|$$
(5.0-I)

 E_f und E_i sind die elektronischen Gesamtenergien des Endzustands und des Ausgangszustands der untersuchten Ionen, Kristalle, Moleküle oder Atome. In der Einelektron-Näherung kann für E_i die Bindungsenergie eines Elektrons im Ausgangsorbital gesetzt werden, und E_f entspricht der Bindungsenergie in dem Orbital, das nach der Anregung besetzt ist. Beim Übergang vom freien Ion zu einer gestörten Umgebung ändern sich die Orbitalenergien um ΔE_i bzw. ΔE_f . Das führt nach (5.0-I) nur dann zu einer Veränderung der Übergangsenergie, wenn die Orbitalenergien der Ausgangs- und Endzustände durch die Störung unterschiedlich beeinflußt werden:

$$\Delta h v_{fi} = \Delta E_{f} - \Delta E_{i} \qquad (5.0-II)$$

Die Diskussion der Absorptionsspektren von Ionen mit verschiedener Umgebung soll sich im folgenden nicht auf den Vergleich der Übergangsenergien hv_{fi} beschränken. Vielmehr werden die Werte der Energieterme E_i und E_f im einzelnen ermittelt. Hierfür wird ausgenutzt, daß sich die Bindungsenergien im Ausgangszustand (E_i) nach einem einfachen elektrostatischen Modell berechnen lassen, sofern hierüber nicht bereits experimentelle Daten vorliegen. Die Energieterme der Endzustände (E_f) ergeben sich dann nach (5.0-I)mit Hilfe der gemessenen Übergangsenergien. Die Übergänge von Li⁺-1s Elektronen in LiF und LiCl, die zu sehr ähnlichen Spektren führen, werden gemeinsam in 5.1 besprochen. In 5.2 wird das Spektrum von molekularem NaCl diskutiert und den Spektren von kristallinem NaCl, dampfförmigem Na und festem Na gegenübergestellt. Das Spektrum von CsCl mit den ergänzenden Messungen an CsJ wird in 5.3 abgehandelt.

5.1 Li⁺-1s Anregungen in LiF und LiCl

LiF und LiCl sind mit ingesamt nur 12 bzw. 20 Elektronen diejenigen Alkalihalogenide mit dem einfachsten elektronischen Aufbau. Für die Elektronenkonfiguration des Grundzustandes dieser Moleküle sind SCF-LCAO-MO Rechnungen vorhanden, deren Ergebnisse schematisch in den Abbildungen 5.1-I und 5.1-II zusammengefaßt sind. In den gezeigten Korrelationsdiagrammen sind die Niveaus der besetzten Molekülzustände (ausgefüllte Balken) und der niedrigsten unbesetzten Zustände (unausgefüllte Balken) eingezeichnet. Die Beteiligung der atomaren Wellenfunktionen von



links: <u>Abb. 5.1-I</u>: Korrelationsdiagramm für LiF

rechts: <u>Abb. 5.1-II</u>: Korrelationsdiagramm für LiCl

- 75 -

Li, F und Cl an den Molekülorbitalen ist in Form von durchgezogenen Linien (Anteil höher als 30 %) und von unterbrochenen Linien (10 bis 30 %) angegeben. In Übereinstimmung mit den Konturdiagrammen der Elektronendichte (Abb. 2.2-I) zeigt sich besonders bei tieferliegenden Schalen die eindeutige Zuordnung der MO's zu den an den Bindungspartnern lokalisierten atomaren Zuständen. Die markierten Bindungsenergien entsprechen im Rahmen der Gültigkeit des Koopman'schen Theorems (Koop34) den Ionisierungsenergien. Sie betragen für Li-1s Elektronen nach den Rechnungen (Matc70) 66,15 eV (LiF) und 67,38 eV (LiC1).

In den Absorptionsspektren von LiF und LiCl (Abb. 4.1 und 4.2) treten unterhalb dieser Ionisierungsenergien mehrere Absorptionsbanden auf, die Übergängen aus der Li-1s Schale in angeregte Zustände entsprechen.

Die Deutung der beobachteten Banden wird dadurch erschwert, daß im Dampf der Lithiumhalogenide ein hoher Anteil (%50%) der dimeren Moleküle vorliegt. Dagegen liefert die beobachtete Vibrationsstruktur eine Hilfe für die Interpretation: Sie deutet nicht nur auf Übergänge in gebundene Endzustände hin, sondern gibt mit hoher Sicherheit Übergangsenergien des monomeren Moleküls an. Im Vergleich zu den monomeren besitzen die rhombenförmigen dimeren Moleküle eine höhere Anzahl von Schwingungsmoden mit zum Teil erheblich niedrigerer Schwingungsfrequenz (Berk58). Sie werden wegen des begrenzten Auflösungsvermögens des Spektrographen aber auch wegen der bei den Arbeitstemperaturen von 1050° C (LiF) und 750° C (LiC1) auftretenden 'hot bands' nicht beobachtet.

In dem folgenden Abschnitt 5.1.1 wird zunächst die beobachtete Schwingungsstruktur in den Absorptionsspektren von LiF und LiC1 untersucht. In 5.1.2 werden die Vibrationsbanden einigen elektronischen Zuständen des angeregten Moleküls zugeordnet. Nach einem Hinweis auf Absorption durch dimere Moleküle in 5.1.3 folgt in 5.1.4 der Vergleich der Spektren von Li⁺ Ionen in verschiedenartiger Umgebung, die einerseits durch unterschiedliche Bindungspartner andererseits durch veränderte Zahl der Liganden im Molekül und im Kristall gegeben ist. 5.1.1 Vibrationsniveaus

Der energetische Abstand zwischen den Vibrationsniveaus von LiF und LiCl im Grundzustand ist mit 0,113 eV bzw. 0,082 eV höher als bei den übrigen Alkalihalogeniden (vgl. Tabelle 2.4-V). Als Folge davon ist selbst bei der oben genannten Arbeitstemperatur der vibronische Grundzustand (v"=0) wesentlich stärker besetzt als die höheren Niveaus. Anwendung der Gleichung (2.3-XXII) liefert für die relative Besetzung des Grundzustands und der folgenden vier angeregten Schwingungsniveaus:

> 62,7 % : 23,4 % : 8,7 % : 3,3 % : 1,2 % für LiF und 59,4 % : 24,1 % : 9,8 % : 4,0 % : 1,6 % für LiC1.

Die Schwingungsstruktur in den Absorptionsspektren von LiF und LiCl besteht in beiden Fällen aus vier Gruppen von schwachen Linien. Ihr energetischer Abstand deutet auf größere Schwingungsquanten in den elektronisch angeregten Zuständen und damit auf die Anregung eines im Grundzustand antibindenden Elektrons hin.

In Tabelle 5.1-I sind die beobachteten Vibrationslinien – gekennzeichnet wie in den Absorptionsspektren (Abb. 4.1 und 4.2) durch römische Zahlen – zu Vibrationsbanden zusammengefaßt und vier elektronisch angeregten Molekülzuständen (LiF)^{*} bzw. (LiCl)^{*} zugeordnet. Die Banden sind charakterisiert durch die gemittelte beobachtete Energiedifferenz ($\Delta h v_e$) zwischen den einzelnen Linien. Die experimentell verfügbare Auflösung (0,04 eV) war nicht ausreichend, um eine Progression des Linienabstands innerhalb einer Bande angeben zu können.

Aus der gemittelten Energiedifferenz der Vibrationslinien folgt nach Gleichung (2.3-XXX) die Kraftkonstante der Bindung (k_o). Wie Δhv_e ist auch k_o für die angeregten Zustände größer als für den Grundzustand, dessen entsprechende Größen in der ersten Zeile von Tabelle 5.1-I angegeben sind. D.h., die Potentialkurven der angeregten Zustände (LiX)^{*} sind im Bereich des Minimums stärker gekrümmt als im Fall des Grundzustands.

1	2	3	Ц				
	∆hv _e (eV)	k _o (eV/A ²)	r _e (Badg34) (A)	1	2 Δhν _e (eV)	$\frac{k_o}{(eV/A^2)}$	4 r _e (Badg34) (A)
LiF	0,113	15,340	1,591 (1,564- exp.)		0,082	8,772	2,038
II (LiF)*	0,133	21,516	1,494	II III -(LiC	0.119	19,676	1,779
V VI VII -(L1F)*	0,152	28,103	1,425	VII VIII IX -(LiC	1)* 0,108	i6,197	1,835
X XI XII XIII (LiF)*	0,175	37,251	1,358	XI XVI XVI XVII XVII XVII	1)* 0.128	22 738	1 730
XIV XV XVI XVI XVII	0,180	39,410	1,345	XIX XXI XXII XXIII XXIII (L1C)	1)* 0,132	24,216	1,723
				XV			

Tab. 5.1-I:

Aus der Schwingungsstruktur berechnete Werte für die Kraftkonstante der Bindung (k_0) und für den Gleichgewichtsabstand einiger angeregter Zustände von LiF und LiCl. Spalte 1: beobachtete Vibrationslinien und ihre Zuordnung zu vier verschiedenen Anregungszuständen des Moleküls, 2: mittlerer energetischer Abstand der Vibrationslinien, 3: Kraftkonstante der Bindung, 4: Gleichgewichtsabstand r_e.

Auch der Kernabstand im Potentialminimum (r_e) verändert sich beim Übergang zum angeregten Molekül. Um quantitative Werte für den Gleichgewichtsabstand der verschiedenen höheren Molekülzustände zu erhalten, wurde folgende empirische Formel verwendet (Gans71, Badg34, Badg35):

"Badger's Rule"

$$r_{e} = \left[\frac{C_{ij}}{k_{o}}\right]^{\frac{1}{3}} + d_{ij}$$

(5.1-1)

i,j: Nummern der Reihen im Periodensystem der Elemente, aus denen die Partner des Moleküls stammen

C_{ij}: empirische Konstante

d_{ii}: Abstandskorrektur

Die berechneten Werte r_e sind in der Spalte 4 der Tabelle 5.1-I eingetragen. Sie sind einigermaßen verläßlich, wie die geringe Abweichung (1 bis 2 %) von den bekannten Werten für den Grundzustand zeigt. Die Werte aus Tabelle 5.1-I ermöglichen die Angabe von Potentialkurven der angeregten Moleküle im Bereich ihres Minimums. Unter Berücksichtigung der Übergangsenergien aus den Absorptionsspektren (Tabelle 4.1 und 4.2) erhält man in der Näherung des harmonischen Oszillators (Gl. 2.3-IX) das Diagramm 5.1-III.



Abb. 5.1-III:

Minima der Potentialkurven von LiF und LiCl im Grundzustand und in vier angeregten Zuständen in der Näherung durch harmonische Oszillatoren.

An den Vibrationsniveaus des Grundzustands ist die relative thermische Besetzung vermerkt.

Die Vibrationsniveaus der angeregten Zustände sind den Strukturen im Absorptionsspektrum zugeordnet.

Der Nullpunkt der Energieskala entspricht hierbei dem tiefsten Schwingungszustand des elektronischen Grundzustands. An den Vibrationsniveaus des Grundzustands sind die prozentualen Besetzungszahlen vermerkt, die den Temperaturen während unserer Absorptionsmessungen entsprechen. Für die Vibrationsniveaus der angeregten Zustände ist eine vorläufige Zuordnung zu den Strukturen im Absorptionsspektrum gegeben. Es wurden nur Übergänge aus dem tiefsten Schwingungszustand (v"=0) mit der höchsten relativen Besetzung berücksichtigt. Überlagerte Übergänge aus höheren Vibrationsniveaus des elektronischen Grundzustands werden wegen der thermischen Besetzung ebenfalls erwartet. Doch konnten diese 'hot bands' nicht aufgelöst werden. Sie sind wahrscheinlich in der erhöhten kontinuierlichen Absorption enthalten, die beispielsweise im LiF-Spektrum (Abb. 4.1) zwischen 63 eV und 64 eV deutlich zu sehen ist.

Der Verlauf der Potentialkurven im Franck-Condon Bereich des Ausgangsniveaus zeigt qualitativ richtig die wachsende Anzahl von beobachteten Linien beim Übergang einerseits von LiF zu LiCl andererseits von den niederenergetischen zu den höherenergetischen Banden. Quantitativ ist die Übereinstimmung nicht so gut. Es werden in den höherenergetischen Banden wesentlich weniger Vibrationslinien beobachtet als nach Abb. 5.1-III zu erwarten sind. Nach der im nächsten Abschnitt getroffenen Zuordnung der gemessenen Vibrationsbanden zu bestimmten elektronischen Anregungszuständen des Moleküls und der Annahme von realistischeren unsymmetrischen Potentialminima wird die Zahl der Franck-Condon Übergänge in die höherenergetischen Anregungszustände bis auf die beobachtete Anzahl reduziert. Wie weiter unten gezeigt wird, ändert sich bei der Verwendung verbesserter Potentialkurven auch die in Abb. 5.1-III vorläufig angegebene Zuordnung der beobachteten Vibrationslinien zu bestimmten Schwingungsquantenzahlen des angeregten Zustands.

5.1.2 Angeregte Elektronenzustände

Nach den Auswahlregeln für optische Übergänge sind unter Annahme des Hund'schen Kopplungsfalls a oder b für Übergänge aus dem Grundzustand ${}^{1}\Sigma^{+}$ der Alkalihalogenide Endzustände der Art ${}^{1}\Sigma^{+}$ und ${}^{1}\Pi$ möglich.

Geht man vereinfachend nicht nur beim Grundzustand von LiF und LiCl vom Modell freier Ionen aus, sondern wendet dieses auch auf die Endzustände bei Anregung eines Li⁺-1s Elektrons an, so kommen wegen der zusätzlichen Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$ nur Übergänge der Art

$$(\text{Li}^+:(1s\sigma)^2, X^-)^{-1}\Sigma^+ \rightarrow (\text{Li}^+:(1s\sigma)(np\sigma), X^-)^{-1}\Sigma^+$$

oder $\rightarrow (\text{Li}^+:(1s\sigma)(np\pi), X^-)^{-1}\Pi$ (5.1-II)
mit n = 2, 3, 4, ...

in Betracht. Dies ist eine sehr grobe Näherung, da für die angeregten Molekülzustände eine Hybridisierung zu erwarten ist, die zu einer höheren Zahl von angeregten MO's mit p-symmetrischen Beimengungen führt. Vorläufige 'pseudoionic core virtual orbital' Rechnungen für Li-1s angeregte Zustände des LiF (Schw74) haben jedoch gezeigt, daß die Oszillatorstärke für Übergänge aus dem Li-1s Orbital in das Li-2s-artige MO und in die s-artigen Rydbergorbitale sehr gering ist, obwohl diese MO's starke Beimischungen von p-Funktionen aufweisen. Es ist deshalb vernünftig, zunächst nur Übergänge der Art (5.1-II) zu betrachten.

Die Zustände Li⁺:(np π) sind zweifach entartet (vgl. Abschnitt 2.2.3). Übergänge in die ¹I Endzustände sollten deshalb zu doppelt so intensiven Absorptionsbanden führen wie diejenigen in ¹ Σ Endzustände.

Die Li⁺:(npo) Orbitale sind antibindend. Deshalb liegen die Energieterme der Endzustände (Li⁺:(lso)(npo), X⁻) ¹ Σ oberhalb derjenigen von (Li⁺:(lso)(np π), X⁻) ¹ Π .

Im Absorptionsspektrum wird also für jeden Rydbergübergang (n≥2) im Rahmen des Modells getrennter Ionen neben einer Π Bande eine Σ Bande mit halber Intensität bei etwas höherer Anregungsenergie erwartet. Damit erhält man eine Zuordnung der jeweils vier Vibrationsbanden in den Spektren von LiF und LiCl zu den beiden niedrigsten Rydbergzuständen (Tabelle 5.1-II).

Als Übergangsenergien sind hier die über alle Vibrationslinien der beobachteten Banden gemittelte Werte eingesetzt. Obwohl von den Rydbergserien nach dieser Aufstellung nur jeweils zwei Übergänge beobachtet wurden, erlaubt die Serienformel (Gl. 2.3-XXI) eine Abschätzung der Quantendefekte und der Ionisierungs-

- 81 -

				LIF				L1C1			
1	2	3	4	5	6	7	4	5	6	7	8
		n		hv (eV)	re (A)	δ		hν (eV)	r _e (A)	δ	r _{np}
$ \begin{array}{c} (\text{L1}^+:(1\text{s}\sigma)(2\text{p}\pi),X^-) ^1\Pi \\ (\text{L1}^+:(1\text{s}\sigma)(3\text{p}\pi),X^-) ^1\Pi \\ (\text{L1}^{++}:(1\text{s}\sigma),X^-) ^2\Sigma \end{array} $	L1 ⁺ :1s+2pπ 1s+3pπ L1 ⁺ +L1 ⁺⁺	2 3	I÷III X÷XIII	56,86 62,47 (65,0)	1,49 1,36	0,703	I÷V XVI÷XX	57,66 62,95 (65,5)	1,78 1,74	0,681	1,28 3,24
$\begin{array}{c} (\text{Li}^{+}:(1\text{s}\sigma)(2\text{p}\sigma), X^{-}) & 1_{\Sigma} \\ (\text{Li}^{+}:(1\text{s}\sigma)(3\text{p}\sigma), X^{-}) & 1_{\Sigma} \\ (\text{Li}^{++}:(1\text{s}\sigma), X^{-}) & 2_{\Sigma} \end{array}$	L1 ⁺ :1s+2po 1s+3po L1 ⁺ +L1 ⁺⁺	2 3	V÷VII XIV÷XVII	59,30 63,57 (65,9)	1,43 1,35	0,560	VII÷XI XXI÷XXV	59,61 63,93 (66,2)	1,84 1,72	0,566	1,28 3,24
E _B Li'-1s in LiX:				65,4±(0,5			65,9±0	,5		

Tab. 5.1-II:

Zuordnung der im Spektrum von LiF und LiCl beobachteten Banden (Spalte 4: berücksichtigte Strukturen, Spalte 5: gemessene Anregungsenergie) zu angeregten Molekülzuständen (Spalte 1).

2: Übergang in abgekürzter Schreibweise 3: Rydbergzahl des Endzustanden (Sparte 1). der Ionen 7: berechneter Quantendefekt 8: Radius der Li⁺-np Bahn im freien Li⁺ Ion (nach Die nach der Rydbergformel extremeliationen im freien Li⁺ Ion (nach

hartree-rock Rechnung) Die nach der Rydbergformel extrapolierten Ionisierungsenergien sind, getrennt nach Übergängen in Endzustände npw und npσ, in Klammern angegeben. In der untersten Zeile der Tabelle sind die hieraus ermittelten Bindungsenergien E_B der angeregten is Elektronen angegeben.

energien. Die Ionisierungsgrenzen sollten für die np σ - und die np π -Serie eines Moleküls dieselbe sein. Die Extrapolation der experimentellen Übergangsenergien ergibt eine Ionisierungsgrenze bei 65,4 ± 0,5 eV für LiF und bei 65,9 ± 0,5 eV für LiCl entsprechend dem Übergang

$$(\text{Li}^+:(1s\sigma)^2, X)^{-1}\Sigma^+ \rightarrow (\text{Li}^{++}:(1s\sigma), X)^{-2}\Sigma^+ + e.$$

Es ist nicht verwunderlich, daß die Extrapolation der npo- und der npm-Übergangsenergien in Tabelle 5.1-II sowohl für LiF als auch für LiCl um ca. 0,8 eV unterschiedliche Werte liefert. Einerseits besteht eine Unsicherheit in der Festlegung der Übergangsenergien, die in den Spalten 5 der Tabelle 5.1-II als ungewichtete Mittelwerte der berücksichtigten Vibrationslinien angegeben sind. Andererseits erfüllen die niedrigsten angeregten Zustände (n=2) die Bedingung einer ausgedehnten Elektronenbahn nur sehr schlecht. Zur Überprüfung wurde der radiale Erwartungswert von Li⁺-np Orbitalen in freien Li⁺ Ionen mit Hilfe eines vorhandenen Hartree-Fock Programms errechnet (Froe69, Wolf74). Die Ergebnisse (r_{np}) sind in der Tabelle 5.1-II den Kernabständen r_e gegenübergestellt. Sie zeigen, daß erst für n=3 der Radius der im Endzustand besetzten Elektronenbahn wesentlich größer ist als der Kernabstand der Ionen.

Die errechneten Quantendefekte stimmen für LiF und LiCl gut überein. Der Unterschied, der sich für den Quantendefekt der np σ -Serien (δ =0,69) und der np π -Serien (δ =0,56) ergibt, deckt sich mit den Werten aus anderen Messungen: Bei Übergängen in Borfluorid BF: ${}^{1}\Sigma^{+} \rightarrow (BF)^{*}$: ${}^{1}\Sigma^{+}$ bzw. $\rightarrow (BF)^{*}$: ${}^{1}\Pi$ wurden Rydbergzustände bis n=15 beobachtet und δ =0,66 bzw. δ =0,50 ermittelt (Dunc71).

Die oben getroffene Zuordnung von Endzuständen zu den Absorptionsbanden erlaubt eine Extrapolation der Potentialkurven aus dem Bereich des Gleichgewichtsabstands zu großen Werten für den Kernabstand r. Dies ist in der Abbildung 5.1-IV durchgeführt. Alle gezeigten Potentialkurven gehorchen der Gleichung

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{i}{r} + A \cdot e^{-a \cdot r} + E_{\infty}$$
 (5.1-III)

A,a: Abstoßungskonstanten

i: effektive Ionenladung

E_ : Gesamtenergie bei getrennten Bindungspartnern.

Diese Gleichung berücksichtigt nicht explizit die Polarisierbarkeiten der Ionen wie in dem verfeinerten elektrostatischen Modell des Grundzustands (vgl. Abschnitt 2.3.3). Hierfür müßten erst neue Werte für die Polarisierbarkeiten der angeregten Li⁺ Ionen ermittelt werden, wie es in ähnlicher Weise für die Halogenpartner schwach angeregter Alkalihalogenidionen (M⁺X^O)⁺ durchgeführt wurde (PWPr74). Doch der Ausdruck 5.1-III beschreibt die Verhältnisse besser als das Modell starrer Ionen: einerseits wegen des langsam einsetzenden Abstoßungspotentials (A·e^{-a·r}), in dem die Wirkung überlappender Elektronenschalen enthalten ist, andererseits wegen des Parameters für die effektive Ionenladung i, der für Li⁺ bei 1 und für Li⁺⁺ bei 2 liegen sollte.

Die zu den Potentialkurven in Abbildung 5.1-IV gehörenden Zahlenwerte sind in der Tabelle 5.1-III zusammengefaßt.





Abb. 5.1-IV:

Extrapolation der Potentialkurven von LiF (oben) und LiCl (unten) aus dem Bereich des Minimums zu atomaren bzw. ionischen Niveaus bei großem Kernabstand.

Die senkrechten Übergänge bei optischer Anregung des Grundzustands sind durch Pfeile markiert. Die erreichbaren Vibrationsniveaus im Franck-Condon Bereich für Absorption sind als durchgezogene Linien angegeben. Zum Vergleich sind im rechten Teil der Diagramme die Absorptionsspektren wiedergegeben.

	E	re	ko	hν	1	A	a	D	a ₀	a ₁	a ₂
	(eV)	(A)	eV/A ²	(eV)		(eV)	(A ⁻¹)	(eV)	(eV)		
$Li^{+}:(1s\sigma)^{2}, F^{-}$	1,80	1,591	15,340	0,00	1,03	717	3,871	7,82	19,43	2,559	4,199
L1 : $(1s\sigma)^2(2s\sigma)$, F	0,00			7,48	0	717	3,871				
L1 ⁺ :(1so)(2pm), F ⁻	64,02	1,494	21,516	56,86	1,72	452	3,275	13,21	24,0	2,068	2,684
L1 ⁺ :(1sg)(2pg), F ⁻	64,02	1,425	28,103	59,30	1,29	1210	4,483	10,97	28,52	2,644	4.495
L1 ⁺ :(1sg)(3pm), F	71,45	1,358	37,251	62,47	1,80	928	4,133	15,63	34,33	2,353	3,525
$L1^+:(1s\sigma)(3p\sigma), F^-$	71,45	1,345	39,410	63,57	1,64	1251	4,516	14,62	35,63	2,528	4,093
$L1^{*}:(1sg)(2sg)^{2}$.F	~58			65,5	0	717	3,871				
Li ⁺⁺ :(1so), F	77,44	1,340	70	65,4	2,07	6162	5,718	19,3	62,88	3,103	6,266
$L1^+:(180)^2$, $C1^-$	1,65	2,038	8,772	0,00	1,08	988	3,326	6,50	18,22	2,786	5,012
$L_1 : (180)^2 (280) \cdot C1$	0,00			5,94	0	988	3,326				
$11^{+}(1eg)(2n\pi)$ C1	63.87	1,779	19,676	57,66	1,67	1515	3,714	11,47	31,14	2,724	.4,783
It + (1eg)(2pg), C1	63.87	1,835	16,197	59,61	1,39	1729	3,825	9,32	27,87	2,862	5,317
14 ⁺ (1eg)(3pg) 01 ⁻	71.30	1,739	22,738	62,95	2,00	1275	3,545	13,83	34,41	2,561	4,206
L1 :(180)(3pm), 01	71.30	1,723	24,216	63,93	1,82	1896	3,909	12,93	35,92	2,771	4,955
L1 :(180)()p0), 01	258			~64	o	988	3,326				
L1 :(180)(280),C1 L1 ⁺⁺ :(180), C1 ⁻	77,29	1,70	50	65,9	2,3	23010	5,461	17,7	72,31	3,545	8,878

Tab. 5.1-III: Numerische Werte zur Abbildung 5.1-IV (Erläuterung im Text)

Neben der Angabe der berücksichtigten Endzustände (Spalte 1) sind in Spalte 2 die Energiewerte bei dissoziierten Bindungspartnern (E_{∞}) eingetragen. Diese beziehen sich auf einen Nullpunkt bei getrennten Atomen im Grundzustand (Li+X). Für getrennte Ionen in deren Grundzustand (Li⁺ + X⁻) ergibt sich E_{∞} aus dem Unterschied der Dissoziationsenergien D und D^O (Tabelle 2.4-V) unter Beachtung der minimalen Schwingungsenergie:

$$E_{\infty}(Li^{+} + X) = D - D^{\circ} - \frac{1}{2} \cdot h \cdot v_{e}$$
 (5.1-IV)

Die Energieterme der höheren Zustände werden durch Addition der spektroskopischen Übergangsenergien bei Li⁺-1s Anregungen (Moor49) bzw. bei Li-1s Anregungen (ELMa70) erhalten.

In den Spalten 3 bis 5 folgen die bereits besprochenen Werte für den Gleichgewichtsabstand (r_e), die Kraftkonstante (k_o) und die in den Spektren beobachtete Anregungsenergie für Übergänge aus dem Grundzustand ($h\nu$). Aus diesen Größen wurden die Werte für die Parameter i,A, und a der Gleichung 5.1-III berechnet und in den Spalten 6 bis 8 eingetragen. Die resultierenden Dissoziationsenergien (D) stehen in Spalte 9.

Schließlich ist zu untersuchen, ob beim Übergang vom Potentialverlauf harmonischer Oszillatoren zu nunmehr unsymmetrischen Potentialminima der Abstand der Vibrationsniveaus im Rahmen der Meßgenauigkeit erhalten bleibt. Andernfalls ist eine erneute Bestimmung der Kraftkonstanten (k_o) aus den experimentell ermittelten Abständen der Schwingungsstrukturen erforderlich, wobei von vornherein die Anharmonizität der Schwingung berücksichtigt werden muß. Für die Überprüfung wurden die Potentialkurven im Bereich des Minimums durch eine Reihendarstellung genähert (Dunh32, Gleichung (2.4-I)), deren Koeffizienten a_0 , a_1 und a_2 in den letzten Spalten der Tabelle 5.1-III eingetragen sind. Die Berechnung der Energieeigenwerte der anharmonischen Osziallatoren (Flüg65) ergab im Bereich niedriger Schwingungsquantenzahlen geringfügig höhere Energiebeträge zwischen den Vibrationsniveaus. Der Unterschied gegenüber harmonischen Oszillatoren ist jedoch so klein, daß er bei dem experimentellen Auflösungsvermögen von 0,04 eV nicht berücksichtigt werden muß. Dies ist neben anderem in Abb. 5.1-V am Beispiel einer Anregung des LiCl Moleküls dargestellt. Der optische Übergang aus dem Grundzustand des Moleküls in den angeregten Zustand (Li⁺:(ls σ)(3p π), Cl⁻) ¹I äußert sich im Absorptionsspektrum durch die Vibrationslinien XVI bis XX. Im Abschnitt 5.1.1 (Abb. 5.1-III) wurden diese Strukturen den Schwingungsquantenzahlen v'=7 bis v'=11 eines harmonischen Oszillators zugeordnet, dessen Potentialminimum in Abb. 5.1-V noch einmal gezeigt ist (Kurve 4). Nach dem Übergang zum unsymmetrischen Potentialminimum (Kurve 1) mit seiner Näherung als Reihendarstellung (Kurve 2) ergibt sich bei festgehaltenen Werten für den Gleichgewichtsabstand und für die Übergangsenergien im Franck-Condon Bereich die neue Zuordnung zu den Vibrationsniveaus v'=3 bis v'=7 mit etwas höheren Energiedifferenzen. Durch den flacheren Verlauf der Potentialkurven 1 bzw. 2 im Franck-Condon Bereich verglichen mit der des harmonischen Oszillators erniedrigt sich die Zahl der durch senkrechte Übergänge erreichbaren Endzustände auf etwa fünf bis sechs. Die Zuordnung der beobachteten Vibrationslinien XVI bis XX zu den Schwingungsquantenzahlen v'=3 bis v'=7 ist mit einer



Abb. 5.1-V:

Verschiedene Darstellungen der Potentialkurve im Bereich des Minimums am Beispiel von LiCl im Grundzustand und in einem der angeregten Zustände.

- 1: Potentialkurve nach Gleichung (5.1-III). Diese Darstellung wurde in Abb. 5.1-IV verwendet
- 2: Näherung von 1 durch die Reihendarstellung nach Gl. (2.4-I)
- 3: Potentialkurve des Grundzustands bei Berücksichtigung der Polarisierbarkeit der Ionen (vgl. Abb. 2.3-II Kurve 5)
- Elektronische Gesamtenergie nach 'ab initio' Molekülrechnungen (Matc70) - im Minimum angepaßt
- 4: Näherung durch das Potential eines harmonischen Oszillators
- FC: Franck-Condon Bereich

Im rechten Teil der Abb. ist die Lage der beobachteten Vibrationslinien XVI bis XX im Maßstab der Anregungsenergie (hv) angegeben. Die Zuordnung der Absorptionslinien zu bestimmten Schwingungsquantenzahlen v' hängt von der Darstellung der Potentialkurve ab.

gewissen Unsicherheit (Δv'=±1) behaftet, die sich daraus ergibt, daß die Potentialkurve (2) nur eine Näherung darstellt und daß die Größe der Franck-Condon Faktoren nicht näher untersucht und mit Linienintensitäten verglichen werden konnte. Hierfür ist die experimentelle Ungenauigkeit bei der Bestimmung von Linienprofilen zu hoch. Auf eine Zuordnung der Schwingungsstrukturen in den Spektren von LiF und LiCl zu Vibrationsquantenzahlen v' in Form einer Tabelle ist verzichtet worden. Sie läßt sich in Abb. 5.1-IV aus der Lage der erreichbaren Vibrationsniveaus angeregter elektronischer Zustände ablesen. Die Abb. 5.1-V zeigt außerdem noch die Potentialkurve des Grundzustands bei Berücksichtigung der Polarisierbarkeiten der Ionen (Kurve 3) und Ergebnisse von 'ab initio' Berechnungen der Gesamtenergie des Moleküls (Matc67). Der sehr ähnliche Verlauf der Minima im Bereich der Franck-Condon Übergänge rechtfertigt den Ansatz für das Potential nach Gl. (5.1-III).

5.1.3 Dimere Moleküle

Durch die Zuordnung der Schwingungsstruktur in den Spektren von LiF und LiCl zu angeregten Molekülzuständen sind noch nicht alle Strukturen des Absorptionsverlaufs beschrieben. Besonders auffallend sind die Maxima ohne aufgelöste Schwingungsstruktur bei 60,7 eV (LiF) und 61,0 (LiCl) (vgl. Abb. 5.1-IV). Sie erinnern an die kontinuierlichen Banden, die bei niederenergetischen Übergängen in dissoziierende Endzustände beobachtet werden (Fink33):

 $M^{+}X^{-} \rightarrow (MX)^{*} \rightarrow M + X.$

Geht man allerdings von Anregungen der Li-1s Schale aus, so wird der energetisch niedrigste Zustand getrennter Atome durch (Li:(1s)(2s)²)* + X gebildet. Die Potentialkurven dieses Zustands sind in der Abb. 5.1-IV mit eingezeichnet, wobei die Abstoßungsparameter genau so wie im Grundzustand angenommen wurden. Ohne näher zu untersuchen, ob optische Übergänge in diese energetisch tiefsten nicht gebundenen Zustände erlaubt sind, sollten sie erst im Bereich oberhalb 64 eV erfolgen. Der Wert von 64 eV stellt nur eine untere Grenze dar, da die Abstoßung bei voll besetzter 2s Schale des Li Atoms, die im angeregten Molekülzustand vorliegt, vermutlich stärker ist als im Grundzustand des Moleküls. Übergänge in nicht gebundene Zustände des Moleküls mit nachfolgendem Zerfall in Atome können also nicht zur Deutung der oben genannten Maxima herangezogen werden. Eine zweite Möglichkeit der Interpretation besteht darin, daß die Hybridisierung von Atomorbitalen in den Endzuständen doch so entscheidend ist, daß statt der erwarteten ${}^{1}\Pi$ und ${}^{1}\Sigma$ Banden Übergänge in kompliziertere Endzustände auftreten, die zu drei Maxima am Einsatz der Li-1s Anregung führen. Hiergegen spricht das gute Ergebnis für die oben berechneten Quantendefekte nach dem einfachen Modell getrennter Ionen. Auch die darauf aufbauenden Werte für die Ionisierungsenergien stimmen gut mit den Molekülrechnungen überein (Rans60, Matc67, Schw74).

Wahrscheinlich sind die zusätzlichen Strukturen in den Spektren auf dimere Moleküle im Dampf zurückzuführen. Es ist oben bereits darauf hingewiesen worden, daß die Schwingungsstruktur der Banden dimerer Moleküle bei den durchgeführten Absorptionsmessungen nicht aufgelöst werden kann. Der Absorption durch dimere Moleküle werden nicht nur die dritten Maxima am Absorptionseinsatz (60,7 eV für LiF, 61,0 eV für LiCl), sondern auch die Hauptanteile an den zweiten Maxima (59,2 eV für LiF, 59,4 eV für LiCl) zugeschrieben. Ihnen sind zwar die Schwingungsstrukturen des (Li⁺: (1so)(2po), X⁻) ${}^{1}\Sigma^{+}$ Endzustands überlagert, doch liegen diese auf der höherenergetischen Flanke des Maximums, welches im übrigen ebenfalls einen glatten Verlauf zeigt. Erst unter Annahme eines hohen Beitrags von Übergängen im dimeren Molekül zum zweiten Maximum ergibt sich das erwartete Intensitätsverhältnis von 2:1 für die Übergänge in die Endzustände (Li⁺: (1so)(2po), X⁻) ${}^{1}\Sigma^{+}$. Eine eindeutige Entfaltung des zweiten Maximums in die beiden Komponenten konnte allerdings nicht vorgenommen werden.

Bei LiF scheint der Anteil der dimeren Moleküle nicht ganz so hoch gewesen zu sein wie bei LiCl, wenn man als Maß das Verhältnis der Oszillatorstärke des ersten und des dritten Maximums verwendet. Dies deckt sich mit der Aussage über die Neigung zu Dimerisation in Tabelle 3.2.

Noch unbekannt ist die Klassifizierung der angeregten Zustände des dimeren Moleküls, die den strukturlosen Maxima am Einsatz der Li-1s Absorption zugeordnet werden. Aufschluß hierüber wird von Molekülrechnungen an Li_2F_2 mit Berücksichtigung der halb besetzten Li-1s Schale erwartet. Diese Rechnungen sind in Vorbereitung (Schw74).

5.1.4 Li⁺-1s Spektren bei veränderter Umgebung des Li⁺ Ions

Nachdem die Strukturen in den Absorptionsspektren von molekularem LiF und LiCl einigen elektronischen Anregungen des Li⁺ Ions zugeordnet worden sind (Tabelle 5.1-II), kann der eingangs als Ziel unserer Untersuchungen genannte Vergleich der Spektren von freien Alkaliionen mit denen der Moleküle, der Kristalle und der freien Atome durchgeführt werden. Da neben den beobachteten Übergangsenergien (hv_{fi}) auch die Energieterme E_i und E_f der beteiligten elektronischen Zustände diskutiert werden sollen (vgl. Gl. (5.0-I)), wird zunächst die Verschiebung der Bindungsenergien in den Ausgangszuständen – den inneren Schalen der Alkaliionen – untersucht.

a) Elektrostatisches Modell zur Abschätzung der Bindungsenergie innerer Schalen bei veränderter Umgebung

In einer einfachen Näherung kann für stark ionische Verbindungen die Energieverschiebung innerer Zustände gegenüber dem freien Ion durch die potentielle Energie eines Elektrons im Feld der Nachbarionen beschrieben werden (z.B. CTho72). Nach dem elektrostatischen Punktladungsmodell sind die elektrischen Ladungen der Nachbarionen an deren Kernorten konzentriert gedacht. Die Überlagerung ihrer Coulombpotentiale am Kernort des betrachteten Ions liefert die Energieverschiebung für dessen innere Schalen, die stark am Kern lokalisiert angenommen werden.

Bezeichnen wir die Bindungsenergie in einer inneren Schale des freien Ions mit E_I und die Bindungsenergien in derselben Schale nach dem Einbau des Ions in das monomere Molekül mit E_M , in das dimere Molekül mit E_D und in den Kristall mit E_K , so gelten für die Energieverschiebungen (ΔE) der inneren Niveaus die Schreibweisen:

$$\Delta E_{MI} = |E_M - E_I|$$

$$\Delta E_{DI} = |E_D - E_I|$$

$$\Delta E_{KI} = |E_K - E_I|$$
(5.1-V)

Die Beträge der Energieverschiebungen werden für die inneren Schalen der Alkaliionen bei bekannter geometrischer Anordnung in den Alkalihalogeniden nach dem Punktladungsmodell folgendermaßen berechnet:

$$\Delta E_{MI} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{r_e} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{\overline{MX}}$$

$$\Delta E_{DI} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \left(\frac{2}{\overline{MX}} - \frac{1}{\overline{MM}} \right) \qquad (5.1-VI)$$

$$\Delta E_{KI} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{\overline{MX}} \cdot \alpha$$

re: Gleichgewichtsabstand der Kerne im monomeren Molekül MX: Abstand zwischen Ionen ungleicher Polarität MM: Abstand zwischen den Alkaliionen im dimeren Molekül (Die Abstände in den hier untersuchten Alkalihalogeniden können aus Tab. 2.4-IV entnommen werden)

Im Kristall führt die additive Überlagerung sämtlicher Potentialbeiträge durch die übrigen positiven und negativen Ionen zu dem Faktorα(Madelungkonstante), der nur von der Kristallsymmetrie abhängt (Paul60):

> α = 1,74756 für Kristalle mit NaCl-Struktur α = 1,76267 für Kristalle mit CsCl-Struktur

Zwei Punkte sind an dieser Stelle etwas näher zu erörtern - nämlich die Grenzen der Anwendbarkeit des Punktladungsmodells und eine zu (5.1-V) analoge Energieverschiebung AE_{AT} beim Übergang vom Ion zum Atom.

Die Annahme von Ionenladungen, die an den Kernorten lokalisiert sind, ist natürlich unrealistisch, doch bleibt die Berechnung der Energieverschiebungen nach (5.1-VI) auch für das Modell ausgedehnter starrer Ionen richtig, solang also die Schwerpunkte der Ionenladungen mit den Kernorten zusammenfallen und solang die Wechselwirkung der betrachteten Ausgangszustände in den Alkaliionen mit den Elektronenhüllen der benachbarten Ionen rein elektrostatisch ist. Für die Anwendbarkeit dieses Modells müssen die durch die Elektronen der Nachbarionen hervorgerufenen Austausch- und Korrelationseffekte vernachlässigbar klein sein. Dies wird für die inneren Schalen von Alkaliionen in Alkalihalogeniden – insbesondere im elektronischen Grundzustand des Moleküls – im Rahmen der hier durchgeführten vorwiegend qualitativen Abschätzung angenommen und durch einige Molekülrechnungen bestätigt (Matc67 bis 70).

In Abb. 5.1-VI ist am Beispiel des monomeren LiF Moleküls der Potentialverlauf nach dem Modell starrer Ionen angedeutet. Die Teilabbildungen zeigen die potentielle Energie eines Elektrons des Li⁺ Ions im Feld des F⁻ Ions (oben), des verbleibenden Ionenrumpfs Li⁺⁺ (mitte) und des zusammengesetzten Systems (unten). Das F⁻ Ion ist als homogen geladene Kugelschale mit positivem Kern dargestellt. Auf der Kugeloberfläche sind die acht negativen Ladungen der abgeschlossenen L-Schale verteilt, während die K-Schale zusammen mit dem Kern als siebenfach positive Punktladung angenommen ist. Als Kugelradius ist der Ionenradius aus Tabelle 2.4-IV verwendet. Die Ladungsverteilung ist hiermit ziemlich willkürlich vorgenommen worden und kann den Feldverlauf im Innern des F⁻ Ions nur qualitativ beschreiben. Der wesentlich kleinere Ionenrumpf Li⁺⁺ ist in der Mitte von Abb. 5.1-VI vereinfacht als Punktladung dargestellt.

Aus dem Verlauf der potentiellen Energie eines Elektrons des Li⁺ Ions im Feld des zusammengesetzten Moleküls (Abb. 5.1-VI unten) folgt eine Aufteilung der Umgebung des Li⁺⁺ Ionenrumpfes in drei Gebiete mit verschiedenartiger Beeinflussung durch das negative Nachbarion:

Der erste Bereich mit kleineren Abständen vom Li-Kern als $|MX - r_{(X^-)}|$ entspricht dem Gebiet starker Lokalisierung. Befindet sich das betrachtete Elektron in Schalen, die vollständig in diesem Bereich liegen und deren Ladungsschwerpunkte mit dem Ort des Li-Kerns übereinstimmen, so verändert sich ihre Energie gegenüber dem freien Ion um $\Delta E_{MI} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \cdot \frac{1}{M_X}$.

- 92 -



Abb. 5.1-VI:

oben: Coulombpotential einer negativ geladenen Kugelschale mit positivem Zentrum (Radius: $r(X^{-})$).

mitte: Coulombpotential einer Punktladung

unten: Überlagerung der beiden Potentiale bei einem Abstand MX zwischen den Zentren. Die numerischen Werte für MX und r_(X⁻) entsprechen denen von LiF (vgl. Tab. 2.4-IV)

Der Potentialverlauf ist in der rechts angedeuteten Weise für verschiedene Richtungen angegeben. Die Kurven sind unterbrochen gezeichnet und liefern helle Zonen für konstanten Abstand vom Zentrum. Die eingezeichnete Ausdehnung der Li⁺-1s, -2p und -3p Wellenfunktionen des freien Li⁺ Ions

entspricht dem radialen Erwartungswert (nach Hartree-Fock Rechnung)

Dies ist wie im Punktladungsmodell der Beitrag des F Ions zur potentiellen Energie am Ort des Li-Kerns (vgl. Abb. 5.1-VI oben und Gl. (5.1-VI)).

Bei den schwereren Alkaliionen gibt es anders als bei Li⁺ mehrere innere Schalen, die stark lokalisiert sind. In erster Näherung äußert sich in diesen Fällen der Einfluß des negativen Nachbarions in einer gleich starken Verschiebung aller Energieniveaus um ΔE_{MT} . Dies ist als chemische Verschiebung innerer Schalen in ionischen Verbindungen bekannt (SNFN67). Finden elektronische Übergänge zwischen den inneren Schalen statt (z.B. K $_{\alpha}$ -Röntgenemission), so weichen die Übergangsenergien (Gl. (5.0-I)) wegen der gleichartigen Energieverschiebungen im Ausgangsund Endzustand kaum von den Werten für das freie Ion ab (SNFN67).

Den anderen Extremfall bilden Elektronen in sehr ausgedehnten Schalen, also in hoch angeregten Rydbergzuständen. Dann läßt sich der Li⁺⁺ Ionenrumpf und das F^- Ion zu einer einfach positiven Punktladung zusammenfassen, die auch den positiven Rumpf eines hoch angeregten neutralen Li Atoms beschreiben könnte. Für diese ausgedehnten und im Grundzustand des Moleküls unbesetzten Zustände wird einer Energieverschiebung gegenüber den entsprechenden Zuständen im freien Li⁺ Ion erwartet, die nicht durch ΔE_{MI} , sondern durch den Übergang zum Li Atom gegeben und erheblich geringer ist.

Die dritte Zone liegt zwischen den beiden Extremen. Sie betrifft Elektronenschalen des Li⁺ Ions, die mit dem F⁻ Ion überlappen, wie nach Abb. 5.1-VI für Li⁺-2p zu erwarten ist. Die Überlappung findet nur in einem relativ kleinen Raumwinkel statt. Sie führt bei alleiniger Berücksichtigung der elektrostatischen Wechselwirkung zu einer Energieverschiebung gegenüber dem freien Ion, die nicht so stark bindungslockernd ist wie für lokalisierte Zustände, denn es macht sich der Einfluß des positiven Rumpfs des F⁻ Ions bemerkbar.

Mit Sicherheit ist das skizzierte elektrostatische Modell keine gute Näherung für die angeregten Zustände des Li⁺ Ions im Molekül, bei denen das im Endzustand besetzte Orbital mit dem F⁻ Ion überlappt. Es ist dann die genaue Geometrie der Ladungsverteilung im Bereich des F⁻ Ions entscheidend, und neben der elektrostatischen Wechselwirkung sind Austausch- und Korrelationseffekte vermutlich nicht mehr vernachlässigbar.

Für die stark am Kernort des Alkaliions lokalisierten Ausgangszustände der hier untersuchten optischen Anregungen reicht das Punktladungsmodell jedoch als einfache Näherung aus, um die Verschiebung der Bindungsenergien relativ zum freien Ion zu beschreiben. Dies gilt nicht nur für das monomere Molekül, sondern bei veränderter Anordnung der Nachbarionen auch für das dimere Molekül und für den Kristall. Die berechneten Energieverschiebungen betragen mehrere eV und werden weiter unten (Tabelle 5.1-IV) für die einzelnen Ausgangszustände angegeben. Für einige der betrachteten Bindungsenergien liegen gemessene Werte bzw. Berechnungen anderer Autoren nach verbesserten Modellen vor. Die quantitative Übereinstimmung der Energieverschiebungen relativ zum freien Ion ist wegen der Einfachheit des Punktladungsmodells nur bis auf einen Fehler von 10 % bis 30 % gegeben. Die tatsächlichen Ionisierungsenergien liegen systematisch zu niedrigeren Werten verschoben. Dies deutet darauf hin, daß bei der Ionisierung eines Elektrons aus einer inneren Schale des Alkaliions die Nachbarionen nicht als starr zu betrachten sind, sondern daß sich auch deren Orbitale unter Verminderung der Gesamtenergie des Systems reorganisieren und dadurch zu einer Erniedrigung der Ionisierungsenergie des angeregten Elektrons führen können.

Aus dem verfeinerten elektrostatischen Modell der Alkalihalogenide (Abschnitt 2.3.3b) läßt sich unter Verwendung der Polarisierbarkeiten der Ionen eine zusätzliche Verminderung der Ionisierungsenergie im Molekül unmittelbar angeben: Die Potentialkurven des Grundzustands (M⁺X⁻) und des Molekülions (M⁺⁺X⁻)⁺ lauten:

$$E(\mathbf{r})_{\mathbf{i}} = E_{\infty}(\mathbf{M}^{+} + \mathbf{X}^{-}) - \frac{\mathbf{e}^{2}}{4\pi\varepsilon_{0}} \cdot \frac{1}{\mathbf{r}} - \frac{\mathbf{e}^{2}}{4\pi\varepsilon_{0}} \cdot \frac{\alpha_{\mathbf{M}}}{2\mathbf{r}^{4}} + \frac{\alpha_{\mathbf{X}}}{2\mathbf{r}^{4}} + \frac{2\alpha_{\mathbf{M}}\alpha_{\mathbf{X}}}{\mathbf{r}^{7}} + \mathbf{A}_{\mathbf{i}} \cdot \mathbf{e}^{-\mathbf{a}_{\mathbf{i}} \cdot \mathbf{r}}$$

$$E(\mathbf{r})_{\mathbf{f}} = E_{\infty}(\mathbf{M}^{++} + \mathbf{X}^{-}) - \frac{2\mathbf{e}^{2}}{4\pi\varepsilon_{0}} \cdot \frac{1}{\mathbf{r}} - \frac{\mathbf{e}^{2}}{4\pi\varepsilon_{0}} \cdot \frac{\alpha_{\mathbf{M}}}{2\mathbf{r}^{4}} + \frac{\alpha_{\mathbf{X}}}{\mathbf{r}^{4}} + \frac{2\alpha_{\mathbf{M}}\alpha_{\mathbf{X}}}{\mathbf{r}^{7}} + \mathbf{A}_{\mathbf{f}} \cdot \mathbf{e}^{-\mathbf{a}_{\mathbf{f}} \cdot \mathbf{r}}$$

$$(5.1 - \text{VII})$$

Die ersten Glieder auf der rechten Seite der Gleichungen sind die Energieterme getrennter Ionen. Ihre Differenz entspricht der Ionisierungsenergie des freien Alkaliions (I_{frei}, vgl. Abb. 2.3-I). Die übrigen Glieder geben den Verlauf der Potentialkurve an und sind für den Grundzustand aus Gl. (2.3-XXIX) bekannt. Beim Molekülion ist die zweifach positive Ladung des M⁺⁺ berücksichtigt. Sie verändert nicht nur den Wert des zweiten Gliedes, sondern auch den Beitrag durch die polarisierungsabhängigen Terme. Dieser ist analog zu dem genäherten Ausdruck

- 95 -

für den Grundzustand (Ritt51) auf die Polarisierbarkeit der Alkali- und Halogenionen (α_{M} und α_{X}) zurückgeführt. Unter der Annahme, daß die Polarisierbarkeiten der Ionen und die Abstoßungsparameter (A,a) für den Grundzustand und das Molekülion gleich sind, folgt für die Ionisierungsenergie des Moleküls (E_M):

$$E_{M} = E(r_{e})_{f} - E(r_{e})_{i} = I_{frei} - \frac{e^{2}}{4\pi\varepsilon_{o}} \cdot \frac{1}{r_{e}} - \frac{e^{2}}{4\pi\varepsilon_{o}} \cdot \frac{\alpha_{X}}{2r_{e}^{4}}$$
(5.1-VIII)
$$E_{I} \qquad \Delta E_{MI} \qquad \Delta U_{polMI}$$

 ΔE_{MI} , E_{M} und E_{I} wurden bereits oben verwendet (5.1-V und -VI). ΔU_{polMI} ist die Verringerung der Bindungsenergie in inneren Schalen des Alkaliions infolge der Polarisierbarkeit α_{X} des benachbarten Halogenions im Molekül M⁺X⁻. Die numerischen Werte für die Lithiumhalogenide und die anderen hier untersuchten Moleküle sind:

LiF LiCl NaCl CsCl CsJ
r_e (MX aus Tab. 2.4-IV) (in Å): 1,56 2,02 2,36 2,91 3,32
^{$$\alpha_X$$} (Maye33) (in Å³): 0,90 2,95 3,14 3,22 6,60 (5.1-IX)
 ^{ΔU_{polMI}} (in eV): 1,1 1,3 0,7 0,3 0,4

Ähnlich wie im Molekül ruft die Ionisierung eines lokalisierten Zustands im Kristall eine Polarisierung der benachbarten Ionen hervor. Die hierbei frei werdende Energie ΔU führt ebenfalls zu einer Erniedrigung der Ionisierungsenergie und ist unter Verwendung der Ionenpolarisierbarkeiten abzuschätzen. Dies ist für die Kristalle mit NaCl-Struktur durchgeführt worden (PHRi50, Fow166, Kunz74):

Das freie Alkaliatom kann als Ion mit hinzugefügtem Leuchtelektron gedacht werden. Allerdings kann hier die Störung durch das äußere Elektron wegen der stärkeren Überlappung mit inneren Orbitalen nicht durch eine negative Punktladung beschrieben werden. Die zu ΔE_{MI} , ΔE_{DI} und ΔE_{KI} (5.1-V) analoge Verschiebung der Bindungsenergie innerer Schalen im Atom (E_A) gegenüber denen im Ion

$$\Delta \mathbf{E}_{\mathbf{AI}} = |\mathbf{E}_{\mathbf{A}} - \mathbf{E}_{\mathbf{I}}| \tag{5.1-XI}$$

beruht auf der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen der inneren n'l'-Schale und dem äußeren ns-Elektron (n,n': Hauptquantenzahlen; l', $s \triangleq l=0$: Nebenquantenzahlen). Sie ist bei Kenntnis der radialen Wellenfunktionen R₁(ns) und R₂(n'l') gegeben durch (CSho70):

$$\Delta E_{AI} = \int_{0}^{\infty} \int_{0}^{\infty} \frac{e^2}{r_{>}} \cdot R_1^2(ns) \cdot R_2^2(n'l') dr_1 dr_2 \qquad (5.1-XII)$$

 $r_{>}$: größerer Wert von r_{1} und r_{2}

Auch ΔE_{AI} reicht nicht aus, um die auftretenden Verschiebungen der Ionisierungsenergien innerer Niveaus quantitativ anzugeben (vgl. Tab. 5.1-IV). Hier muß der Beitrag der Austauschwechselwirkung zwischen den betrachteten Orbitalen und die unterschiedliche Relaxation aller Elektronenschalen im Endzustand des ionisierten Atoms gegenüber derjenigen im Ion berücksichtigt werden. Dies geschieht durch unabhängige Hartree-Fock Berechnungen der Gesamtenergie des Atoms im Grundzustand und in der Konfiguration des Ions. Die Differenz der so berechneten Gesamtenergien stellt eine bessere Näherung der atomaren Ionisierungsenergie dar als sie durch $E_A = E_I - \Delta E_{AI}$ gegeben ist.

Auf eine Berechnung von Ionisierungsenergien der hier betrachteten Alkaliatome konnte jedoch verzichtet werden, da bereits experimentell bestimmte Werte vorliegen.

Nach der bis zu dieser Stelle allgemein gehaltenen Betrachtung der Energieverschiebungen innerer Schalen von Alkaliionen mit verschiedener Umgebung folgt nun die Diskussion der Werte in den Lithiumhalogeniden. b) Bindungsenergien des Li⁺-1s Ausgangszustands

Der obere Teil von Tabelle 5.1-IV enthält verschiedene Werte für die Bindungsenergien des Li⁺-1s Elektrons im freien Ion, in den untersuchten Molekülen, den Kristallen und im freien Atom.

Die Bindungsenergie im freien Li⁺ Ion ist experimentell durch die Ionisierungsgrenze bei 75,64 eV gegeben (Moor49). Bestimmung der Übergangsenergie beim Ionisierungsprozeß Li⁺:1s²→Li⁺⁺:1s+e durch getrennte Hartree-Fock Berechnung der Gesamtenergie im Ausgangs- und Endzustand führt zu einem ähnlichen Wert (74,5 eV).

Ausgehend von der experimentellen Ionisierungsenergie im Ion (E_I) ergeben sich die Bindungsenergien bei gestörter Umgebung nach dem elektrostatischen Punktladungsmodell durch Subtraktion von ΔE_{MI} , ΔE_{DI} , ΔE_{KI} und ΔE_{AI} . Die Energieverschiebungen sind nach (5.1-VI) bzw. nach (5.1-XII) berechnet und führen zu den mit '+' markierten Bindungsenergien E_M , E_D , E_K und E_A .

Für das monomere LiF-Molekül liegt der Modellwert nach einer Verschiebung um $\Delta E_{MI} = 9,2$ eV bei $E_M = 66,4$ eV. Aus dem Absorptionsspektrum von LiF-Dampf wurde die Ionisierungsgrenze noch um 1 eV niedriger bei 65,4 eV gefunden (vgl. Tabelle 5.1-II). Diese bereits gute Übereinstimmung zeigt, daß der Hauptteil der Energie-verschiebung auf die elektrostatische Wechselwirkung mit einer Punktladung im Abstand r_e zurückgeführt werden kann. Der experimentelle Wert wird sogar sehr gut reproduziert, wenn zusätzlich die Änderung der Polarisierungsenergie im Mole-külion $\Delta U_{polMI} = 1,1$ eV (5.1-VIII und -IX) berücksichtigt wird. In Tabelle 5.1-IV sind für monomeres LiF noch zwei weitere Energiewerte E_M angegeben. Es handelt sich hierbei um Ergebnisse von SCF-LCAO-MO Rechnungen. 66,1 eV entsprechen der Bindungsenergie des 20-Orbitals im Grundzustand des Moleküls (Rans60). Dieser Wert muß um die frei werdende Relaxationsenergie beim Übergang zum Molekülion vermindert werden. Der zweite Wert von 64,0 eV (Schw74) ist als Übergangsenergie berechnet und gilt bereits für die Ionisierungsgrenze.

AUSGANGS-	ION	MOLEK	ÜL	KRISTALL		ATOM	
NIVEAU	ET	AE MONOMER	ΔE _{DILE}	VE ^{KII} E ^K	AEAI I	EA	r _{nl}
	(eV)	(eV) (eV)	(eV) (eV)	(eV) (eV)	(eV)	(eV)	(A)
	1.4.+	LIF	LioFo	LiF		Li	
Li-1s	75,64-F- *74,5 (75,6)	9,2 +66,4 +65,4 64,0-a- 66,1-f- (65,4)	10,2 +65,4 65,3 -b- (64,5)	12,6 +63,0 63,5-C- (63,5)	8,8	+66,8 64,44-E- 59,8-e- (64,4)	1s: 0,30 2s: 2,05
	(12)-7	LICI	L1_C1_	LiCl			1.1
		7,1 +68,5 +65,9 67,4-c- (65,9)	7,5 +68,1	9,8 +65,9 60,7-D- (62,8)			
	+	105,57		NaCl		Na	
Na-2s	Na 80,1-D-	6,1 +74,0		8,9 +71,2 69,0-D-	7,8	+72,3 71 -B-	2s: 0,42 3s: 2,22
	80,8-d- (80,1)	(73,5)		(69,0)		(71)	.,
	Na ⁺	NaC1		NaCl		ATOM E _A (eV) L1 +66,8 64,44-E- 59,8-e- (64,4) Na +72,3 71 -B- 64,6-e- (71) Na +39,6 38,1-B- 36,3-e- (38,1) Cs +169,5 166,5-A- 164,8-e- (166,5) Cs +180,8 177,8-A- 176,1-e- (177,8) Cs +86,0 83,1-A- 86,7-e- (85,3) Cs +88,2 85,3-A- 85,3-E- (85,3)	0
Na- ^{2p(3/2)}	47,4-F-	6,1 +41,3		8,9 +38,5 36,4-D- 37,8-C-	7,8	+39,6 38,1-B-	2p: 0,42 3s: 2,22
	45,7-d- (47,4)	41,9-c- (41,0)		(36,4)		36,3-e- (38,1)	
	Cs ⁺	CsCl		CsCl	1	Cs	
Cs-4p(3/2)	\$174,6	4,7 +169,9		7,1 +167,5	5,1	L1 +66,8 64,44-E- 59,8-e- (64,4) Na +72,3 71 -B- 64,6-e- (71) Na +39,6 38,1-B- 36,3-e- (38,1) Cs +169,5 166,5-A- 164,8-e- (166,5) Cs +180,8 177,8-A- 176,1-e- (177,8) Cs +86,0 83,1-A- 86,7-e- (83,1) Cs +88,2 85,3-A- 88,9-e- (85,3)	4p: 0,40 6s:
		CsJ		CsJ		164,8-e-	3,34
And and a second second	1.1	4,3 +170,3		6,6 +168,0		ATOM E _A (eV) L1 +66,8 64,44-E- 59,8-e- (64,4) Na +72,3 71 -B- 64,6-e- (71) Na +39,6 38,1-B- 36,3-e- (38,1) Cs +169,5 166,5-A- 164,8-e- (166,5) Cs +180,8 177,8-A- 176,1-e- (177,8) Cs +86,0 83,1-A- 86,7-e- (177,8) Cs +88,2 85,3-A- 85,3- (85,3)	
	Cs ⁺	CsCl		CsCl		Cs	
Cs-4p(1/2)	§185,9	4,7 +181,2		7,1 +178,8	5,1	+180,8	
		CsJ		CsJ		176,1-e-	
		4,3 +181,6		6,6 +179,3		+66,8 64,44-E- 59,8-e- (64,4) +72,3 71 -B- 64,6-e- (71) Na +39,6 38,1-B- 36,3-e- (38,1) Cs +169,5 166,5-A- 166,5-A- 166,5-A- 166,5-A- 166,5-A- 166,5-A- 166,5-A- 166,5-A- 166,5-A- 166,5-A- 177,8-A- 176,1-e- (177,8) Cs +88,2 85,3-A- 88,9-e- (85,3)	
	Cs ⁺	CsC1		CsC1		Cs	
Cs-4d(5/2)	# 91,1	4,7 +86,4		7,1 +84,0 84,7-C- (84,7)	5,1	+86,0 83,1-A- 86,7-e- (83,1)	4d: 0,44 6s: 3,34
	Cs ⁺	CsC1		CsCl		Cs	1
Cs-4d(3/2)	* 93,3	4,7 +88,6		7,1 +86,2 86,8-C- (86,8)	5,1	+88,2 85,3-A- 88,9-e- (85,3)	

Tab. 5.1-IV: Zur Bindungsenergie der in der linken Spalte angegebenen Unterschalen in Ionen bei verschiedener Umgebung:

+ : Werte, die sich aus der Ionisierungsenergie im freien Ion durch Subtraktion von ΔE_{MI}, $\Delta E_{KI}, \Delta E_{DI}$ bzw. ΔE_{AI} ergeben. Die übrigen Werte stammen aus:

(

dieser Arbeit:

stammen aus:
+: experimentell ermittelte Ionisierungsgrenze
: durch Hartree-Fock Rechnung bestimmte Ionisierungsenergie
§: unter Annahme derselben Bindungsenergie für 6s Elektronen in den Konfigurationen 4d96s und 4p56s mit Hilfe der Ionisierungs-energie der 4d Schale und den niedrigsten Anregungsenergien bestimmt
rn1: Radius der angeregten Schale und der Schale des Leuchtelektrons nach Hartree-Fock Rechnung

'nl' Hadres del angeregen dende del benare del ben

-a-Schw74 -b-BBK073 -c-Matc70 -d-Bagu65 -e-HSk163 -f-Rans60 ('ab initio' Berechnungen der Bindungsenergie)

): Werte, die im folgenden verwendet werden. Sie sind mit einem unterschiedlich hohen Fehler tehaftet. Dieser ist bei freien Ionen und Atomen geringer als 0,2 eV. kann aber in den übrigen Fällen bis 0,5 eV betragen.

- 99 -

Der Wert, der im folgenden als Bindungsenergie verwendet wird, ist wie in allen übrigen Fällen in Klammern angegeben.

Für Li₂F₂ führt das Punktladungsmodell zu einer Bindungsenergie von 65,4 eV und damit wieder fast zu dem gleichen Wert, der nach 'ab initio'-MO Rechnungen für den Grundzustand des Moleküls zu 65,3 eV berechnet wurde (BBKo73). Berücksichtigung der Polarisierungsenergie des Molekülions führt zu einer niedrigeren Ionisierungsenergie von schätzungsweise 64,5 eV.

Bei kristallinem LiF liefert bereits das Punktladungsmodell allein eine Bindungsenergie, die etwas niedriger ist als die aus Photoemissionsmessungen bestimmte Ionisierungsenergie von 63,5 eV (JBer72). Hier wird im folgenden der experimentelle Wert verwendet, der auch durch neue Messungen bestätigt wird (Pant74).

Die Ionisierungsenergie im freien Li Atom ist durch Absorptionsmessungen am Li-Dampf ebenfalls experimentell bestimmt worden (ELMa70: 64,44 eV). Gegenüber diesem Wert liegt die Bindungsenergie, die sich aus E_I nach Subtraktion der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen dem 1s Elektron und dem 2s Leuchtelektron (ΔE_{AI}) ergibt, um 2,4 eV zu hoch. Dies ist zu erwarten, da die Austauschwechselwirkung und die unterschiedliche Relaxation im ionisierten Zustand hierbei nicht berücksichtigt sind. Die von Herman und Skillman berechnete Bindungsenergie im 1s Niveau des Grundzustands liegt mit 59,8 eV um 4,6 eV zu niedrig. In der letzten Spalte von Tabelle 5.1-IV sind die radialen Erwartungswerte der untersuchten inneren Schale und des Leuchtelektrons angegeben.

Für LiCl reicht das einfache elektrostatische Modell allein nicht aus, um die Energieverschiebungen des Li-1s Niveaus im Molekül und Kristall quantitativ zu deuten. Selbst eine Berücksichtigung der Polarisierungsenergie $\Delta U_{polMI} = 1,3 \text{ eV}$ für das monomere Molekül (vgl. Gl. (5.1-VIII und -IX) liefert mit 66,9 eV eine Ionisierungsgrenze, die um 1 eV höher liegt als die aus dem Spektrum ermittelte Seriengrenze bei 65,9 eV. Dagegen führt die nach 'ab initio'-MO Rechnungen be-
stimmte Bindungsenergie von 67,4 eV (Matc70) nach Abzug der 1,3 eV sehr genau zu dem experimentellen Wert.

Für Li₂Cl₂ sind keine Vergleichsdaten vorhanden. Aus der Bindungsenergie nach dem Punktladungsmodell (68,1 eV) wird für die Ionisierungsenergie in Analogie zu der festgestellten Abweichung beim monomeren Molekül ein Wert von 65,5 eV grob geschätzt.

Bei kristallinem LiCl ist ein höherer Wert von 3,45 eV für die Polarisierungsenergie ΔU_{polKI} zu berücksichtigen (vgl.(5.1-X)), welche zu einer geschätzten Ionisierungsenergie bei 62,8 eV führt. Der experimentelle Wert (CTho72) liegt 2,2 eV niedriger, ist alberdings nach Angabe der Autoren wegen der Hygroskopie von LiCl nicht zuverlässig. Letzte Angaben von experimentell ermittelten Bindungsenergien in kristallinem LiCl (Pant74) beruhen auf neuen Photoemissionsmessungen und stimmen mit 62,3 eV im Rahmen der Genauigkeit der ermittelten Bindungsenergien in Tabelle 5.1-IV mit dem geschätzten Wert überein.

Die in Tabelle 5.1-IV in Klammern angegebenen Bindungsenergien E_I , E_M , E_D , E_K und E_A der Li⁺-1s Elektronen mit verschiedener Umgebung entsprechend den Energietermen der Ausgangszustände (E_i) für optische Übergänge mit der Energiebilanz (5.0-I). Es folgt nun der Vergleich der Übergangsenergien (hv_{fi}) und der Energieterme E_f für Li⁺ Ionen mit wechselnder Umgebung.

c) Durch Absorptionsmessungen bestimmte Bindungsenergien der angeregten Zustände

In den Abb. 5.1-VII und -VIII sind die Absorptionsspektren von molekularem und kristallinem LiF und LiCl einander gegenübergestellt und mit den Anregungsenergien von freien Li⁺ Ionen und Li Atomen verglichen. An den Spektren sind einige Werte der gemessenen Anregungsenergien markiert. Dabei wurden für die Molekülspektren die Übergangsenergien in die II und Σ Endzustände zu einem gewichteten Mittelwert

- 101-

zusammengefaßt. Die Endzustände der Anregungen sind auch für die Moleküle und Kristalle durch die besetzten Endzustände im Li⁺ Ion klassifiziert. Hierbei wurden die ersten prominenten Maxima in den Spektren von kristallinem LiF und LiCl (in Anlehnung an HKSo68, EMSa74, GKPe74) als lokale Anregungen in p-symmetrische Endzustände gedeutet, im Gegensatz zu Bemühungen, diese Strukturen mit Zustandsdichtemaxima des Leitungsbandes zu korrelieren (BGKL70). Neuere Photoemissionsmessungen am Li⁺-1s Niveau in Kristallen sind in (PBro74) zusammengestellt und weisen eindeutig auf lokalisierte Endzustände hin.

Im Absorptionsspektrum von festem LiF sind auf der niederenergetischen Seite des prominenten Maximums B schwache Absorptionsstrukturen bis herab zu 53,5 eV Photonenenergie nachgewiesen worden (Sonn73). Sie wurden in Einklang mit Bandberechnungen (MLFL73, KMCo73) elektronischen Übergängen aus dem Li⁺-1s Niveau in die tiefsten, vorwiegend s-symmetrischen Bereiche des Leitungsbandes zugeordnet. Diese Übergänge sind nur schwach erlaubt.

Wie im Festkörper werden auch im Molekül die niedrigsten unbesetzten Zustände aus s-symmetrischen Orbitalen gebildet. Das zeigen sowohl die Korrelationsdiagramme für den Grundzustand der Moleküle (Abb. 5.1-I und -II) mit den niedrigsten unbesetzten Orbitalen, als auch neuere Berechnungen von Li⁺-ls angeregten LiF Molekülen (Schw74). Die letztgenannten Molekülrechnungen lassen für LiF Übergänge in angeregte Orbitale mit vorwiegendem 2s-Charakter aber merklicher 2p-Beimengung bei 54,6 eV erwarten. Im Spektrum von LiF-Dampf sind in dem fraglichen Energiebereich keine Absorptionsstrukturen beobachtet worden. Allerdings reichte die experimentelle Nachweisempfindlichkeit bei den hier durchgeführten Messungen speziell bei LiF nicht aus, um ähnlich schwache Strukturen wie im Spektrum von festem LiF ausschließen zu können.

Für molekulares LiCl wurde dagegen mit etwas größerer Sicherheit ein schwaches Absorptionsmaximum bei 54,4 eV beobachtet. Dieses ist bisher nicht näher diskutiert worden und soll auch im folgenden nicht wieder zitiert werden, da es unter

- 102 -



Umständen von einer Absorption des Schutzgases (Argon) bzw. der verwendeten Fensterfolien aus Aluminium stammt. Auffallend ist jedoch, daß der energetische Abstand dieses Maximums im Spektrum von molekularem LiCl zu der ersten I Bande in Abb. 5.1-VIII 3,3 eV beträgt und ziemlich genau der Energiedifferenz der beiden im Korrelationsdiagramm 5.1-II unbesetzten Zustände 7 σ und 3 π (3,5 eV) entspricht.

Die ersten prominenten Strukturen der Spektren in den Abb. 5.1-VII und -VIII sind Übergängen von Li⁺-1s Elektronen in den Endzustand 2p zugeordnet. Die markierte Übergangsenergie ist für das freie Li⁺ Ion am größten (62,22 eV) und für das monomere Molekül am kleinsten (LiF: 57,7 eV, LiCl: 58,3 eV). Für das dimere Molekül ist die Übergangsenergie ähnlich wie im Atom, und in den Kristallspektren liegt sie dem Wert für das freie Ion am nächsten. Die Änderung der niedrigsten Anregungsenergie (2p) beim Übergang vom freien Ion zu den übrigen Spektren ist nicht so stark wie die Verschiebung der Ionisierungsgrenzen, die der Tabelle 5.1-IV entnommen sind und in Abb. 5.1-VII und -VIII ebenfalls markiert sind.

Die ermittelten Ionisierungsgrenzen erlauben die Bestimmung der Termwerte der niedrigsten angeregten Zustände (E_f in Gl. (5.0-I)). Sie sind in Tabelle 5.1-V unter der Bezeichnung E_B für die verschiedenen Spektren angegeben und in Abb. 5.1-IX durch Angleichung aller Ionisierungsgrenzen an das Vakuumniveau graphisch dargestellt. Aus der Abbildung ist deutlich eine unterschiedliche Verschiebung des besetzten Li⁺-1s Niveaus und der niedrigsten im Grundzustand unbesetzten Niveaus zu erkennen. Ausgehend von der Termserie des freien Ions (Mitte) sind links die Serien von molekularem LiF, atomarem Li und kristallinem LiF aufgetragen, wobei die Bindungsenergie des Li⁺-1s Niveaus zunächst um einen großen Betrag und danach nur noch schwach abnimmt (vgl. Tabelle 5.1-IV). Gleiches gilt für die Anordnung der Termserien von molekularem LiC1, atomarem Li und kristallinem LiC1 auf der rechten Seite.

	ION L1		MOLEKÜL				KRISTALL L1F		ATOM	
1.1			LIF		L12F2				L1	
ÜBERGANG	hv	EB	hv	EB	hν	EB	hν	EB	hv	EB
	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)
$1s^2 \rightarrow 1s + e$		75,64		65,4		64,5		63,5		64,44
+ 1s2p	62,22a	13,42	57,7	7,7	59,7	4,8	61,9b	1,6	59,44c	5,00
+ 1s3p	69,65a	5,99	62,8	2,6					62,420	2,02
+ 1s4p	72,26a	3,38							63,36c	1,08
+ 1s5p	73,48a	2,16						2	63,75c	0,69
			LiCl		L12C12		LICL			
$1s^2 + 1s + e$			65,9			65,5		62,8		
+ 1s2p		Γ	58,3	7,6	60,0	5,5	60,8b	2,0		
→ 1s3p			63,3	2,6			62,2b	0,6		

Tab. 5.1-V:

Gegenüberstellung der Bindungsenergien (E_B) im Grundzustand 1s und in angeregten Zuständen von Li⁺ Ionen mit verschiedener Umgebung. hv: Anregungsenergien (Ionisierungsenergien aus Tabelle 5.1-IV, a: Moor49, b: HKSo68, c: ELMa70)





Abb. 5.1-XI:

Potentialverlauf nach dem einfachen elektrostatischen Modell für das freie Li⁺ Ion (I), für LiF (durchgezogene Kurve) und für LiCl (gestrichelte Kurve). Die Kurven der Moleküle sind gegen diejenige des Ions um den Betrag ΔE_{MI} verschoben. Die Verschiebung des 2p Niveaus folgt beim Übergang vom freien Ion zu den Kristallen nicht unmittelbar der Energieverschiebung des lokalisierten 1s Zustands. Sie ist beim Übergang vom freien Ion zu den monomeren Molekülen relativ gering, so daß hier die niedrigsten Anregungsenergien beobachtet werden (s. oben). Bei weiter veränderter Umgebung in den dimeren Molekülen, dem Li Atom und den Kristallen nimmt die Bindungsenergie des 2p Niveaus im Gegensatz zu der des 1s Niveaus noch erheblich ab, so daß die ersten Anregungsenergien in den Spektren wieder größer werden und für die Kristalle fast so hoch sind wie im freien Ion (vgl. hv-Werte in Tabelle 5.1-V).

Auch die andersartige Verschiebung des 2p Niveaus, verglichen mit derjenigen des stärker gebundenen 1s Niveaus, läßt sich qualitativ nach dem einfachen elektrostatischen Modell aus Abschnitt 5.1.4a beschreiben. In Abb. 5.1-X sind verschiedene elektrostatische Potentiale für ein Elektron im Bereich des freien Li⁺ Ions (I), des Li Atoms (A), des Li⁺ Ions im LiF Molekül (M) und des Li⁺ Ions im Kristall (K) skizziert. Hierbei ist der positive Rumpf des Li⁺ Ions und des Li Atoms wie in Abb. 5.1-VI als Punktladung und das F⁻ Ion als negative Kugelschale mit positivem Kern gedacht. Das Potential im Kristall ist in der Nähe des Li⁺ Kerns durch eine Verschiebung des Ionenpotentials um die Madelungenergie (ΔE_{KT} Gl. (5.1-VI)) gegeben.

Über den Potentialverläufen sind in Abb. 5.1-X die radialen Erwartungswerte von Orbitalen im freien Li⁺ Ion angegeben. Wegen der starken Lokalisierung der Li⁺-1s Ausgangszustände konnte oben (Abschnitt 5.1.4a) näherungsweise die Verschiebung ihrer Ionisierungsenergien bei veränderter Umgebung berechnet werden. Für die etwas ausgedehnteren Li⁺-2p Orbitale beschreiben die Potentialverläufe im linken Teil der Abbildung qualitativ richtig, daß die Energieverschiebung gegenüber dem Ion hier im Molekül wesentlich geringer ist als im Kristall, während sie im Bereich des Li⁺-1s Orbitals vergleichbar groß ist ($\Delta E_{KI} \approx 1, 4 \cdot E_{MI}$, vgl. Abb. 5.1-X). Die Überlappung des 2p Orbitals mit dem benachbarten F⁻ Ion ist hierbei nicht berücksichtigt. Sie findet vom Li⁺ Kern aus gesehen nur in einem kleinen Raumwinkel statt.

- 107 -

Für große Abstände vom Li⁺ Kern paßt sich der Potentialverlauf des Moleküls demjenigen des Atoms an (Abb. 5.1-X). Die Terme von höheren Rydbergzuständen sollten denen des Atoms gleichen. Im Spektrum von molekularem LiF und LiCl wurden außer den Übergängen Li⁺:1s² → Li⁺:1s²p auch höherenergetischere der Art Li⁺:1s²→Li⁺:1s³p beobachtet. Ihre Endzustände besitzen Bindungsenergien, die in der Tat gut mit dem Termwert des Atoms übereinstimmen (vgl. Abb. 5.1-IX und Tabelle 5.1-V).

Für den Kristall ist in Abb. 5.1-X der Potentialverlauf in der Umgebung des Li⁺ Ions nur im Bereich kleiner Abstände vom Li⁺ Kern angegeben. Für größere Abstände ist die konstante Verschiebung gegenüber dem Potential des freien Ions um den Betrag der Madelungenergie (ΔE_{KI}) keine gute Näherung. Der relative Verlauf ist so steil wie im Ion angenommen, um die hohe Übergangsenergie der Anregung Li⁺:1s² \rightarrow Li⁺:1s2p im Kristall zu deuten. Der Li⁺-2p Endzustand ist hierbei ebenfalls als lokalisierter Zustand angenommen (ADeh74).

Im vorangegangenen sind die Übergänge in molekularem LiF und LiCl wegen der starken Ähnlichkeit ihrer Absorptionsspektren gemeinsam besprochen worden. Abschließend sei auf geringfügige Unterschiede der Spektren hingewiesen, die auf die unterschiedlichen Halogenionen zurückzuführen sind.

Im Spektrum von dampfförmigem LiCl sind die niedrigsten Li⁺-1s Anregungen $(Li^+:1s^2 \rightarrow Li^+:1s^{2p})$ gegenüber denen in LiF um 0,6 eV zu höheren Photonenenergien verschoben. Um einen ähnlichen Energiebetrag (0,5 eV) liegt die Ionisieungsgrenze von LiCl höher als die von LiF. D.h. sowohl die Bindungsenergie im Ausgangszustand Li⁺-1s, als auch die ersten Anregungsenergien sind bei LiCl den Werten für das freie Ion etwas näher. Dies ist die direkte Folge des größeren Ionenradius von Cl⁻ gegenüber F⁻ Ionen. Er führt in LiCl zu einem größeren Kernabstand (\overline{MX}) und damit zu einer kleineren Verschiebung ΔE_{MI} der Li⁺-1s Bindungsenergie (G1. (5.1-VI)). Daß die Übergangsenergie in LiCl denen im freien Ion ähnlicher sind als die in LiF, ist aus Abb. 5.1-XI durch den Vergleich des relativen Potentialverlaufs im freien Ion (I), im LiF Molekül und im LiCl Molekül (gestrichelt) zu ersehen. Wie in der Abbildung darüber ist das einfache elektrostatische Modell zugrunde gelegt, doch sind jetzt die Kurven der Moleküle um ΔE_{MI} verschoben, so daß in allen drei Fällen unmittelbar am Li⁺ Kern eine gute Übereinstimmung des Potentialverlaufs erhalten wird und die Li⁺-1s Ausgangsniveaus zur Deckung gebracht sind. Für alle Abstände vom Li⁺ Kern liegt der Relativverlauf des Potentials von LiCl näher am Potential des freien Ions (das Innere der Halogenionen bleibe bei dem Vergleich unberücksichtigt). Damit werden für LiCl, also für das Molekül mit dem größeren Halogenion, auch Übergangsenergien erwartet, die näher bei denen im freien Ion liegen.

Weiter unten wird anhand von elektronischen Übergängen in CsCl und CsJ Molekülen zu sehen sein, daß dort die Übergangsenergien von CsJ wegen des größeren Halogenions in Richtung auf die Werte des freien Cs⁺ Ions verschoben sind.

5.2 Na⁺-2s und Na⁺-2p Anregungen in NaCl

Im untersuchten Spektralbereich zwischen 30 eV und 70 eV sind im Absorptionsspektrum von NaCl-Dampf drei unterschiedliche Bereiche zu diskutieren: Das Gebiet zwischen 30 eV und 40 eV mit einigen prominenten Maxima unterhalb der Ionsierungsgrenze für ein Na⁺-2p Elektron, das entsprechende Gebiet zwischen 64 eV und 70 eV mit diskreten Übergängen eines Na⁺-2s Elektrons und der mittlere Bereich zwischen 40 eV und 64 eV, in welchem das Na⁺-2p Absorptionskontinuum nicht glatt verläuft, sondern mit einer auffälligen Struktur versehen ist (vgl. Abb. 4.3-I).

Die Deutung der Strukturen im Spektrum ist aus verschiedenen Gründen komplizierter und damit etwas ungesicherter als für die Lithiumhalogenidmoleküle: Zwar ist der dimere Anteil im Probendampf bei NaCl geringer als bei LiCl und LiF (Abb. 3.2-VII) und wird im folgenden nicht weiter berücksichtigt. Es kann jedoch nicht völlig ausgeschlossen werden, daß ein Teil der beobachteten Strukturen durch Na_2Cl_2 hervorgerufen wird.

Die Absorptionsbanden sind diffuser. Auf Grund der größeren Masse von Na im Vergleich zu Li liegen die Schwingungsniveaus sowohl im elektronischen Grundzustand als auch in den gebundenen angeregten Zuständen enger und konnten nur unzulänglich aufgelöst werden. Damit fehlen wesentliche Aussagen über den Verlauf der Potentialkurve des angeregten Moleküls im Franck-Condon Bereich des Ausgangszustandes. Ein verbessertes Auflösungsvermögen des Spektrographen wäre allerdings nur bedingt brauchbar, da bei der verwendeten Arbeitstemperatur bereits eine Verbreiterung durch 'hot-band' Übergänge zu erwarten ist. Die relative Besetzung der niedrigsten fünf Vibrationsniveaus im elektronischen Grundzustand beträgt bei 800° C:

39 % : 24 % : 15 % : 9 % : 6 %.

Ebenfalls erschwerend wirkt sich aus, daß bei Anregung eines Na⁺-2p Elektrons ein Ionenrumpf mit unabgeschlossener 2p Schale resultiert, der eine Spin-Bahn Aufspaltung der Absorptionslinien erwarten läßt.

Schließlich sei im Fall der Na⁺-2s Anregungen zwischen 64 eV und 70 eV auf das darunterliegende starke Absorptionskontinuum hingewiesen. Dieses hat zur Folge, daß der Absorptionshub der überlagerten Strukturen experimentell schwierig nachzuweisen ist. Auf die Unsicherheit des experimentell bestimmten Relativverlaufs der Absorption im Bereich unterhalb 33 eV und um 50 eV ist bereits hingewiesen worden (Abschnitt 4.3).

5.2.1 Bindungsenergien der Ausgangszustände in molekularem NaCl

In dem Absorptionsspektrum von molekularem NaCl können Ionisierungsgrenzen weder direkt abgelesen werden, noch versuchsweise aus Rydbergserien extrapoliert werden, wie es bei den Lithiumhalogeniden durchgeführt wurde. Eine Abschätzung der Grenzen erfolgt ausgehend von berechneten Bindungsenergien der Molekülorbitale von NaCl (Matc70) unter Berücksichtigung der Polarisierungsenergie für(Na⁺⁺Cl⁻)⁺ (ΔU_{polMI} = 0,7 eV, vgl. (5.1-IX)).

Das Korrelationsdiagramm (Abb. 5.2-I) zeigt die Lage der berechneten Energieniveaus im Molekül und grob unterteilt die Zusammensetzung der Molekülorbitale aus den atomaren Wellenfunktionen.



Wegen der starken Lokalisierung der hier betrachteten inneren MO's 5 σ , 6 σ und 2 π am Kern des Na⁺ Ions (siehe auch Abb. 2.2-I) wird im folgenden bei der Bezeichnung durch die Zustände getrennter Ionen verblieben, die näherungsweise auch für die angeregten Zustände des Moleküls verwendet werden soll.

Die Bindungsenergien der Na⁺-2p σ und 2p π Elektronen betragen nach den Molekülrechnungen 41,9 eV mit einer $\sigma-\pi$ Aufspaltung von weniger als 0,03 eV. Der Wert stimmt gut mit der Bindungsenergie überein, die das elektrostatische Modell ausgehend vom Na⁺-2p Niveau im freien Ion liefert (vgl. Tabelle 5.1-IV). Nach Abzug der Polarisierungsenergie (∆U_{polMI}) des Molekülions (NaCl)⁺ ergibt sich für die Ionisierungsgrenze des Na⁺-2p Elektrons im Molekül ein Wert von ca. 41 eV.

Von diesem Wert wird nun auf die Ionisierungsenergie des Na⁺-2s Elektrons geschlossen. Hierfür werden vorgreifend die Banden a und XL in Abb. 5.2-II dem angeregten Na⁺-3s Niveau zugeordnet, wobei im ersten Fall die 2p Schale, im zweiten die 2s Schale unabgeschlossen ist. Die Bindungsenergie des 3s Niveaus beträgt gegenüber der oben abgeleiteten Ionisierungsgrenze für 2p Anregungen 9,0 eV. Ein gleich großer energetischer Abstand wird zwischen dem Maximum XL und der 2s Ionisationsgrenze angenommen, welche sich hiermit zu 73,5 eV ergibt. Getrennte Hartree-Fock Berechnungen für den Grundzustand des Na⁺ Ions und für angeregte Zustände mit einem Loch in der 2p Schale bzw. in der 2s Schale liefern die am oberen Rand von Abb. 5.2-II eingetragenen Übergangsenergien und Ionisierungsgrenzen. Sie zeigen am Beispiel des 3p Endzustands, wie unabhängig die Termwerte davon sind, ob die Anregung aus der 2p Schale oder aus der 2s Schale erfolgt.

5.2.2 Na⁺-2s Absorptionseinsatz in molekularem NaCl

Oberhalb von 60 eV zeigt das Absorptionsspektrum von molekularem NaCl drei Strukturen (XL, XLI und XLII in Abb. 5.2-II). Sie lassen sich mit hoher Sicherheit den Übergängen Na⁺:2s \rightarrow 3s, 3p, 4p zuordnen.

Die stärkste Linie XLI mit dem sehr unsymmetrischen Profil wird in Analogie zur Deutung des Spektrums von atomarem Na (WRSH72) dem Übergang Na⁺:1s²2s²2p⁶→1s²2s2p⁶3p zugeordnet. Die Linienform ist auf die Wechselwirkung mit dem Absorptionskontinuum zurückgeführt worden und konnte beim Na-Spektrum durch ein Fano-Profil (Fano61) angepaßt werden. Im Spektrum des NaCl Moleküls ist die Linie verbreitert, besitzt aber noch die charakteristische unsymmetrische Form.



Abb. 5.2-II:

Vergleich der Absorptionsspektren von molekularem und kristallinem NaCl, von atomarem und metallischem Na und von freien Na⁺ Ionen. Im niederenergetischen Bereich setzt die Absorption durch Na-2p Elektronen ein. Im höherenergetischen Teil werden erste Übergänge aus dem Na-2s Niveau beobachtet. Über den Spektren ist die Zuordnung der Übergänge zu atomaren Endzuständen gegeben.

- 113 -

Im Molekül sollte eine energetische Aufspaltung der p-symmetrischen Endzustände des Na⁺ Ions stattfinden, die zu Molekülzuständen der Art (Na⁺:(2s σ)(np σ), Cl⁻) Σ und (Na⁺:(2s σ)(np π), Cl⁻) Π führt. Diese Aufspaltung hat vermutlich nur die relativ große Breite der Maxima XLI und XLII zur Folge. Es wird nicht angenommen, daß die Aufspaltung so stark ist, um etwa zur Deutung des Maximums XL herangezogen werden zu können.

Das schwächere Maximum auf der höherenergetischen Seite (XLII) wird ebenfalls in Analogie zum Na-Spektrum dem Endzustand Na⁺: 1s²2s2p⁶4p zugeordnet.

Die Struktur XL bei niedrigerer Übergangsenergie besitzt im Spektrum von atomarem Na keinen vergleichbaren Partner. Sie wird auf den Übergang in den Zustand Na⁺: $1s^22s2p^63s$ zurückgeführt, der im Atom nach der Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$ für Dipolübergänge nicht erreichbar ist. Diese Interpretation wird durch den Vergleich des energetischen Abstands zwischen XL und XLI mit der ersten Anregungsenergie im MgCl Molekül unterstützt. Hier entspricht der Grundzustand des Mg⁺Ions mit der Konfiguration Mg⁺: $1s^22s^22p^63s$ dem angeregten Zustand (Na⁺)^{*}: $1s^22s2p^63s$, wobei die fehlende Kernladung im Na⁺ Ion durch die halbbesetzte 2s Schale ersetzt ist. Die niedrigste Anregungsenergie des Mg⁺ Ion ist dem Übergang $3s \rightarrow 3p$ zugeordnet und beträgt im MgCl Molekül 3,3 eV (Rose70). Dieser Wert stimmt relativ gut mit der Differenz der Energielagen von XL und XLI (3,0 eV) überein.

5.2.3 Na⁺-2p Absorptionseinsatz in molekularem NaCl

Unterhalb der Ionisierungsenergie für die Na⁺-2p Schale wurden im Spektrum von NaCl-Dampf 32 Strukturen beobachtet (vgl. Abschnitt 4.3). Diese hohe Zahl ist zum großen Teil auf unterschiedliche Schwingungszustände des angeregten Moleküls zurückzuführen, die im Bereich zwischen 35 eV und 39 eV schwach aufgelöst werden konnten. Die verschiedenen Bereiche mit gleichbleibenden Abständen zwischen den Vibrationslinien legen eine Zusammenfassung von Strukturen und Zuordnung zu wenigen elektronischen Zuständen nahe. Dies ist in Tabelle 5.2-I geschehen.

	1	2	3	4	5	6	7
		∆hv _e (eV)	r _e (A)	hv (eV)	hv (eV)		r _{nl} (A)
		0,0454	2,44 (2,36 exp.)	0	Na ⁺	: 1s ² 2s ² 2p ⁶ +	2s: 0,4 2p: 0,4
a	I II	E.E.		31,73 32,30	32,0	+ 2p ⁵ 3s	3s: 1,6
	III,IV,V				34,7	+ 2p ² 3p	3p: 1,9
b	VIXIII	0,053	2,33	36,01			
с	XVXXI	0,053	2,33	36,67	76 6	2-572	74. 0.7
a	XXIIXXVII	0,08	2,01	37,32	- ,0,0	+ 2p-3a	ja: 2,1
е	XXIXXXXI	0,13	1,84	38,02			

Tab. 5.2-I:

Zuordnung der Banden am Einsatz der Na⁺-2p Absorption des NaCl Moleküls zu angeregten Zuständen des freien Na⁺ Ions.

1: beobachtete Banden bzw. Maxima 2: gemittelter energetischer Abstand der Vibrationslinien 3: Gleichgewichtsabstand, berechnet nach 'Badger's Rule' Gl.(5.1-I) 4: beobachtete Übergangsenergie 5: gemittelter Wert der Übergangsenergie 6: zugeordneter Übergang im freien Ion 7: Radius der Elektronenbahn des Endzustands nl (radialer Erwartungswert nach Hartree-Fock Rechnung)

Die Absorptionsbande a am Einsatz der Na⁺-2p Übergänge bei 32 eV wird 3s-artigen Endzuständen zugeordnet. Sie besteht aus den Maxima I und II, die um 0,6 eV voneinander getrennt liegen. Als Ursache dieser Aufspaltung kommen die Spin-Bahn Wechselwirkung und die $\sigma-\pi$ Aufspaltung der unabgeschlossenen Schale Na⁺-2p⁵ in Betracht. Die σ-π Aufspaltung der Molekülorbitale 6σ und 2π, die im NaCl Molekül aus den Ionenorbitalen Na⁺-(2po) bzw. Na⁺-(2pm) gebildet werden (Abb. 5.2-I), ist nach Molekülrechnungen geringer als 0,03 eV (Matc70). Sie kann bei den untersuchten Übergängen aus der Na⁺-2p Schale vernachlässigt werden. Somit bleibt die Deutung der Maxima I und II als Spin-Bahn Partner. Ihre Energiedifferenz ist wesentlich größer als für die ersten Übergänge (2p⁶3s) ${}^{2}P_{1/2} \rightarrow (2p^{5}3s^{2}) {}^{2}P_{1/2}, {}^{3/2}$ in atomarem Na (0,17 eV, WRSH72) und auch größer als für die Anregungen $2p^6 \ ^1S_0 \rightarrow (2p^53s) \ ^1P_1$, 3P_1 im freien Na⁺ Ion (0,38 eV, Moor49). Der letztgenannte Übergang in den ³P Endzustand wäre bei reiner LS-Kopplung im Na⁺ Ion wegen des Interkombinationsverbots (∆S=0) nicht erlaubt. Da die Kopplung für die Konfiguration des Endzustands (2p⁵3s) aber bereits einen geringen Anteil jj-Charakter zeigt (CSho70), gilt die Auswahlregel für den Elektronenspin nicht mehr strikt, und man erwartet Übergänge mit $\Delta J=1$ in die beiden genannten Endzustände ${}^{1}P_{1}$ und ${}^{3}P_{1}$. Beim Übergang vom freien Ion zum Molekül ist denkbar, daß auch der Gesamtdrehimpuls des Na⁺ Ions keine gute Quantenzahl mehr ist – sondern nur noch der des ganzen Moleküls – und daß daraufhin Übergänge in alle vier Zustände (${}^{1}P_{1}$, ${}^{3}P_{0,1,2}$) der Konfiguration Na⁺: 2p⁵3s stattfinden können. Die Terme der vier Endzustände liegen in einem größeren Intervall von 0,48 eV (Moor49) und erklären evtl. zusammen mit unaufgelöster Schwingungsstruktur die Breite der Bande a im Spektrum von molekularem NaCl (Abb. 5.2-II). Das Absorptionsprofil der Bande ist mit einer großen experimentellen Unsicherheit behaftet, wie bereits oben erwähnt ist (Abschnitt 4.3).

Die nächsten Banden b und c treten bei 36,0 eV und 36,7 eV auf (Abb. 5.2-II und Tabelle 5.2-I). Die integrierten Oszillatorstärken von b und c verhalten sich ungefähr wie 2:1, wobei die Berücksichtigung des darunterliegenden Absorptionskontinuums nicht eindeutig erfolgen konnte. Die überlagerte Schwingungsstruktur ist in beiden Banden durch Vibrationslinien mit einem mittleren Abstand von 0,053 eV gegeben. Der hieraus nach Gl. (5.1-I) abgeschätzte Ionenabstand des angeregten Zustands liegt bei 2,33 Å und ist damit etwa geringer als im Grundzustand.

Für die folgenden Banden d und e bei 37,3 eV und 38,0 eV liefert die Schwingungsstruktur einen Kernabstand von 2,01 Å bzw. 1,84 Å. Diese sehr niedrigen Werte lassen die Deutung der schwachen Absorptionsstrukturen zwischen 37 eV und 39 eV als Vibrationslinien zweifelhaft erscheinen. Vermutlich ist die Schwingungsstruktur nicht vollständig aufgelöst und es findet zusätzlich eine Überlagerung mehrerer Banden statt, die höher angeregten Zuständen entsprechen.

Für den weiter unten folgenden Vergleich der Spektren von Na⁺ Ionen in verschiedener Umgebung ist die Frage nach der Symmetrie des in den Banden b und c angeregten Zustands von besonderem Interesse. Zur Diskussion stehen Molekülorbitale, die vorwiegend aus den 3p- oder aus den 3d-Orbitalen des Na⁺ Ions aufgebaut sind, sofern die Klassifizierung der angeregten Molekülzustände nach atomaren Wellenfunktionen überhaupt noch möglich ist.

Die Übergangsenergien in den Banden b und c liegen einerseits sehr ähnlich wie für den 3p Endzustand im freien Na⁺ Ion (Moor49) andererseits aber im gleichen Energiebereich wie die Anregungen $2p^63s \rightarrow 2p^53s3d$ im Spektrum des freien Na Atoms (WRSH72).

Für einen d-symmetrischen Endzustand spricht die hohe Oszillatorstärke der Banden b und c. Zwar werden die im freien Atom und Ion dipolverbotenen Übergänge $2p^{6} + 2p^{5}3p$ durch das nicht mehr zentralsymmetrische Molekülpotential erlaubt, und die Struktur XL im Spektrum von molekularem NaCl wurde oben bereits als Übergang $2s^{2} + 2s3s$ gedeutet, der im Atom ebenfalls verboten ist; doch wäre im Fall eines p-symmetrischen Endzustands die beobachtete Oszillatorstärke in den Banden b und c unerwartet hoch im Vergleich zu der Bande a. Dieses Argument wird etwas geschwächt dadurch, daß gerade im Bereich der Bande a eine hohe Unsicherheit des angegebenen Absorptionsquerschnitts vorliegt.

Ordnet man dennoch b und c dem angeregten Zustand Na⁺: 2p⁵3d zu, so bleibt zu klären, bei welcher Übergangsenergie die dem Na⁺: 2p⁵3p zugeordneten schwächeren Banden auftreten sollten.

Ein Hinweis wird wie im Abschnitt 5.2.2 wieder durch die niedrigste elektronische Anregung in MgCl $(3s \rightarrow 3p)$ gegeben, die bei 3,3 eV erfolgt (Rose70). Nach der oben getroffenen Zuordnung der Bande a bei 32,0 eV zum Endzustand Na⁺-3s sind demnach Übergänge in das Na⁺-3p Niveau bei 35,3 eV zu erwarten. Zu einem etwas niedrigeren Wert gelangt man, wenn die für den Grundzustand von NaCl berechnete Energiedifferenz der ersten unbesetzten Molekülorbitale (9 σ und 4 π in Abb. 5.2-I) verwendet wird. Sie beträgt für diese vorwiegend aus Na-3s bzw. Na-3p gebildeten Molekülzustände 2,3 eV (Matc70). Im gemessenen Absorptionsspektrum von NaCl-Dampf werden in dem fraglichen Energiebereich drei sehr schwache Strukturen beobachtet (III, IV und V in Abb. 4.3-II). Sie sind in Tabelle 5.2-I mit einer gemittelten Übergangsenergie von 34,7 eV dem angeregten Na⁺3p Endzustand zugeordnet.

Der energetische Schwerpunkt der Übergänge in den Na⁺-3d Zustand wird bei 36,6±0,5 eV angenommen. Hierbei ist berücksichtigt, daß außer den Banden b und c vermutlich noch höherenergetische Übergänge derselben angeregten Schale des Na⁺ Ions zugeordnet werden müssen. Dies wird wieder in Analogie zu den Π - Σ aufgespaltenen ersten Anregungen in MgCl erwartet. Eine eindeutige Klassifizierung der Strukturen im Spektrum von NaCl-Dampf nach den im Molekül energetisch aufgespaltenen Orbitalen $3d\sigma$, $3d\pi$ und $3d\delta$ bei zusätzlich durch Spin-Bahn Wechselwirkung aufgespaltenem 2p Ausgangszustand konnte nicht durchgeführt werden.

5.2.4 Na⁺-2s und Na⁺-2p Spektren bei veränderter Umgebung des Na⁺ Ions

a) Verlauf des Na⁺-2p Absorptionskontinuums

Die Abb. 5.2-II zeigt die Gegenüberstellung der Absorptionsspektren von NaCl in dampfförmigem und kristallinem Zustand, von atomarem und von metallischem Na. In allen vier Spektren folgt dem Einsatz der kontinuierlichen Absorption durch Na⁺-2p Elektronen ein deutlicher Anstieg des Absorptionskoeffizienten. Bei atomarem Na äußert sich die Ionisierungsgrenze bei 38,1 eV durch einen kantenähnlichen Verlauf des Spektrums. In den übrigen Spektren ist die Ionisierungsgrenze durch überlagerte Interbandübergänge bzw. Molekülbanden nicht deutlich sichtbar. Dem Absorptionsspektrum sind bis zu den Anregungsenergien der nächstinternen Na⁺-2s Schale oberhalb 60 eV Strukturen überlagert. Bei atomarem Na sind sie auf den Bereich bis maximal 48 eV beschränkt und Doppelanregungen von Na-2p,3s Elektronen zugeordnet worden. Diese führen zwar zu zahlreichen scharfen Strukturen, indem sie das darunterliegende Kontinuum verformen, tragen aber kaum zur gesamten Oszillatorstärke bei. Der Kontinuumsverlauf entspricht beim Na Atom nach Mittelbildung im Bereich der Doppelanregungen dem glatten Verlauf, der in Einelektronen-Näherung berechnet worden ist (McGu7O) und der auf Grund verzögerter Übergänge in d-symmetrische Endzustände ein breites Maximum bei 60 eV aufweist.

Demgegenüber treten in den Spektren von metallischem Na die überlagerten Absorptionsmaxima E und F auf, deren Ursachen in Festkörpereffekten gesucht wurden. Eine Deutung ist durch das Auftreten von 'Plasmaronen' (HLun69, Wolf73) bzw. durch 'extended x-ray absorption fine structure' (RSGi74) versucht worden.

Die Spektren von molekularem und kristallinem NaCl zeigen bei vergleichbaren Energielagen ebenfalls zwei Maxima (XXXV und XXXIX bzw. I und J) mit ähnlichem Profil. Sollten die Strukturen in den verschiedenen Spektren eine gemeinsame Ursache haben, so kann diese weder allein in der Gitterperiodizität des Kristalls noch im spezifischen Einfluß des Nachbarions im NaCl liegen.

b) Bindungsenergien der Ausgangs- und Endzustände

In Abb. 5.2-II sind über den einzelnen Spektren die Ionisationsgrenzen und einige Werte für die Übergangsenergie markiert. Für die im Atom, Kristall und Molekül unterschiedlich aufgespaltenen Endzustände ist zum besseren Vergleich jeweils nur der Schwerpunkt eingetragen.

Die Seriengrenzen des freien Na Atoms stammen aus (WRSH72). Für kristallines NaCl wurden als Ionisierungsenergien die Ergebnisse von Photoemissionsmessungen verwendet (CTho72). Sie stimmen gut mit den nach dem Punktladungsmodell abgeschätzten Werten überein (Tabelle 5.1-IV), wenn die Polarisierungsenergie des NaCl Kristalls berücksichtigt wird (ΔU_{polKI} , vgl. (5.1-X)). Am Einsatz der Na⁺-2p Anregungen zeigt die gemessene Absorption von festem NaCl mehrere scharfe Strukturen (HKSS68, NISa71, CSMR71). Sie sind einerseits auf exzitonische Übergänge in Zustände unterhalb des Leitungsbandminimums und auf Zustandsdichtemaxima im Leitungsband zurückgeführt worden (FCoh69), andererseits wurden sie analog zu Übergängen im freien Na⁺ Ion interpretiert, wobei ein unterschiedlicher Einfluß des Kristallfeldes auf die niedrigsten unbesetzten Zustände 3s, 3p und 3d festgestellt wurde (ADeh72). Neue Daten über die Lage des Leitungsbandes in Bezug auf das Na⁺-2p Niveau in NaCl (Pant74a) zeigen, daß bisherige Berechnungen der Zustandsdichte ohne Berücksichtigung der Elektron-Loch Wechselwirkung nicht in guter Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Verlauf der Absorption stehen. In Abb. 5.2-II sind die Strukturen am Absorptionseinsatz von kristallinem NaCl ähnlich wie in (ADeh72) durch Anregungen des freien Ions klassifiziert. Hierbei gibt das Spektrum von molekularem NaCl eine Hilfe für die Interpretation einiger bisher nicht zuverlässig gedeuteter Absorptionsmaxima.

Besonders im Bereich der Na⁺-2s Anregungen oberhalb 60 eV bietet sich eine Zuordnung der Strukturen zu Übergängen im Molekül bzw. im freien Ion an. Die Maxima K und L werden auf Bandzustände zurückgeführt, die aus den angeregten Zuständen Na⁺: 2s3p und Na⁺: 2s4p hervorgegangen sind. Für K liegt die Übergangsenergie um 0,9 eV unterhalb der Ionisierungsgrenze bei 69,0 eV (vgl. Tabelle 5.1-IV, Kunz74, Pant74). Dagegen ist L als Resonanz im Kontinuum aufzufassen, die 2 eV oberhalb des Vakuumniveaus liegt. Die schwache Struktur bei 65,5 eV deutet in Analogie zu dem Maximum XL im Spektrum von molekularem NaCl auf Übergänge in den angeregten Zustand Na⁺: 2s3s hin, die im freien Atom und Ion nicht erlaubt sind.

In dem niederenergetischen Teil des Absorptionsspektrums von kristallinem NaCl wurde im Bereich des Na⁺-2p Absorptionseinsatzes für das Maximum E bei 37,9 eV eine Intensitätsabnahme bei Kühlung auf 77° K festgestellt (NISa71). Aus diesem Verhalten ist von Åberg und Dehmer gefolgert worden, daß die Anregung dem im Na⁺ Ion verbotenen Übergang $2p^6 \rightarrow 2p^53p$ entspricht (ADeh72). Mit hoher Wahrscheinlichkeit lautet die Konfiguration des Endzustands jedoch $2p^54p$, während die ebenfalls nur schwach erlaubten Übergänge in den $2p^53p$ Endzustand bei 35,5 eV auftreten sollten, wo im Spektrum keine prominente Struktur beobachtet wurde. Erst nach dieser neuen Zuordnung erhalten wir für die Energieterme der niedrigsten angeregten Niveaus 3s, 3p, 3d und 4p unabhängig davon, ob eine Anregung der Na⁺-2p oder der Na⁺-2s Schale erfolgte, eine ähnliche Lage relativ zueinander und zur Ionisierungsgrenze. Dies ist aus den Energiemarken über dem Spektrum von kristallinem NaCl in Abb. 5.2-II zu ersehen. Die Maxima A und B sind hierbei dem Endzustand Na⁺: 2p⁵3s zugeordnet (vgl. HKSS68, ADeh72). Der Endzustand 3d ist im Feld des kubischen Kristalls in zwei Komponenten aufgespalten (Beth29), die den Maxima C und D zugeordnet worden sind (ADeh72). Mit einem Schwerpunkt der Übergangsenergien bei 35,6 eV liegen diese Strukturen und damit das angeregte 3d Niveau fast bei der gleichen Energie wie das vermutete 3p Niveau.

Die ermittelten Übergangsenergien (hv) für die Anregungen von Na⁺-2p und Na⁺-2s Elektronen bei verschiedener Umgebung des Ions sind neben den Werten für die Ionisierungsenergien und den daraus abgeleiteten Bindungsenergien in angeregten Orbitalen (E_B) in Tabelle 5.2-II eingetragen. In Abb. 5.2-III sind die Bindungsenergien der im Grundzustand besetzten und der beobachteten angeregten Zustände graphisch dargestellt. Die Anordnung der Termserien erfolgte nach abnehmender Bindungsenergie in den Ausgangszuständen in der Reihenfolge: freies Ion, Molekül, Atom und Kristall. Ähnlich wie in 5.1.4c für Li⁺ Ionen in verschiedener Umgebung festgestellt wurde, sind die Energieverschiebungen für die angeregten Niveaus des Na⁺ Ions bei Störung der Umgebung durch Nachbarionen oder durch das Na-3s Leuchtelektron im Atom anders als für die inneren Schalen. Mit der Abnahme der Bindungsenergie in den Ausgangsniveaus ist beim Übergang vom Na⁺ Ion über das NaCl Molekül und das Atom zum NaCl Kristall nicht gleichzeitig eine Abnahme der ersten Übergangsenergien verbunden. Im Kristall liegen die ersten elektronischen Anregungen mit dem Endzustand 3s sogar geringfügig höher als im freien Ion.

In Einklang mit dem einfachen Modell, das in Abb. 5.1-X für LiF gezeigt ist, finden die unterschiedlichen Energieverschiebungen im Termschema 5.1-III folgende Erklärung:

	ION <u>Na</u> ⁺		MOLEKÜL <u>NaCl</u>		KRISTALL <u>NaCl</u>		ATOM Na	
ÜBERGANG	hν	EB	hν	EB	hν	EB	hν	EB
	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)
1s ² 2s ² 2p ⁶ + 2p ⁵ +e		47,4		41,0		36,4		38,1
+ 2p ⁵ 3s	33,1a	14,3	32,0	9,0	33,4b	3,0	30,8e	7.3
+ 2p ⁵ 3p	36,9a	10,5	34,7	6,3	35,5c	0,9		
+ 2p ⁵ 3d	41,1a	6,3	36,6	4,4	35,6d	0,8	36,0e	2,
+ 2p ⁵ 4p					37,9f	-1,5		
+ 2p ² 4s	41,2a	6,2					35,8e	2,
+ 2p ² 4d	43,8a	3,6			i		36,9e	1,
+ 2p ² 5s	43,9a	3,5						
+ 2p ² 6s	45,1a	2,3						
+ 2s2p ⁶ +e		80,1		73,5		69,0		71
+ 2s2p ⁶ 3s			64,5	9,0	65,5b	3,5		
+ 2s2p ⁶ 3p	69,9g	10,2	67,5	6,0	68,1b	0,9	66,6e	4.4
+ 2s2p ⁶ 4p	75,2g	4,9	70,2	3,3	71,0b	-2,0	69.6e	1.4

Tab. 5.2-II:

Gegenüberstellung der Bindungsenergien (E_B) in den Ausgangszuständen 2p und 2s und in angeregten Zuständen von Na⁺ Ionen mit verschiedener Umgebung. hv: Anregungsenergie (Ionisierungsenergien aus Tabelle 5.1-IV, a: Moor49, b: HKSS68, c: vermutete Energielage, d: Mittelwert der Anregungsenergien in den Maxima C und D in HKSS68, e: WRSH72,

f: temperaturabhängiges Maximum E (NISa71) in HKSS68, g: nach Hartree-Fock Rechnung)



Abb. 5.2-III:

Energieniveaus der im Grundzustand besetzten Unterschalen 2s und 2p sowie der niedrigsten angeregten Zustände von Na⁺ Ionen mit verschiedener Umgebung Die Verschiebung der inneren Niveaus Na⁺-2s und Na⁺-2p verläuft parallel, was für die chemische Verschiebung aller stark am Na⁺ Kern lokalisierten Zustände erwartet wird (SNFN67). Der Betrag der Energieverschiebung gegenüber dem freien Ion ist für diese inneren Zustände beim Molekül und beim Kristall im wesentlichen durch den elektrostatischen Einfluß der Nachbarionen gegeben (vgl. Tabelle 5.1-IV: ΔE_{MT} , ΔE_{KT}). Die Störung der inneren Niveaus durch das eine Nachbarion im Molekül ist geringer, diejenige durch alle Nachbarionen im Kristall ist größer als die durch das Leuchtelektron im freien Atom. Für den Kristall sind auch die Energieverschiebungen der angeregten Niveaus sehr groß. Das Potential verläuft im Kristall demnach auch im Bereich der ausgedehnteren Endzustände ähnlich steil wie im Ion und führt vermutlich zu einer Potentialbarriere (ADeh72). Bis zu einer bestimmten räumlichen Ausdehnung sind die Endzustände innerhalb der Barriere lokalisiert und zeigen ähnliche energetische Abstände untereinander wie im Ion. Zustände, die ganz oder teilweise außerhalb der Barriere lokalisiert sind, werden durch den Einbau des Ions in den Kristall nicht so stark beeinflußt und nehmen an der Verschiebung der Bindungsenergie um AE_{KT} gegenüber dem freien Ion nicht Teil. Ein Beispiel hierfür scheint der Endzustand 3d zu sein (ADeh72).

Die Termserie des Moleküls zeigt als wesentliches Ergebnis der Messungen an NaCl-Dampf, daß sich hier der relativ zum freien Ion steilere Potentialverlauf in Richtung des Nachbarions (vgl. Abb. 5.1-VI und 5.1-XI bei r \approx 0,8 Å) nicht auffallend bemerkbar macht. Es handelt sich hierbei nur in einem kleinen Raumwinkel vom Alkaliion aus gesehen um eine Barriere im Potential, welches im übrigen bei großem Abstand vom Na⁺ Kern und in andere Richtungen als zum Bindungspartner flacher verläuft als im freien Ion (Abb. 5.1-XI - linker Teil). Demzufolge werden selbst die Energieniveaus der niedrigsten angeregten Zustände beim Übergang vom freien Ion zum Molekül nicht parallel zu denen der Ausgangszustände verschoben. Während die Bindungsenergien für die inneren Zustände Na⁺-2s und Na⁺-2p durch das negative Nachbarion um 6,5 eV erniedrigt werden, betragen die Änderungen für die niedrigsten angeregten Zustände nur 5,3 eV (3s), 4,2 eV (3p), 2,2 eV (3d) und 1,6 eV (4p). 5.3 Cs⁺-4p und Cs⁺-4d Anregungen in CsCl und CsJ

In den Abschnitten 4.4 und 4.5 wurden die gemessenen Spektren von molekularem CsCl und CsJ vorgestellt. Da die Cäsiumhalogenide in der Dampfphase nur einen geringen Anteil dimerer Moleküle bilden (vgl. Tabelle 3.2), sind sämtliche Strukturen in den Absorptionsspektren auf Anregungen der zweiatomigen Moleküle zurückzuführen.

Anregungen der Cs⁺-4p Schale führen bei CsCl und CsJ zu ähnlichen Absorptionsstrukturen. Sie werden im folgenden gemeinsam diskutiert. Dagegen konnte der Einsatz der Cs⁺-4d Absorption nur bei CsCl beobachtet werden. Er äußert sich hier durch sieben Banden mit einer energetischen Breite zwischen 0,4 eV und 1 eV (Abb. 4.4-II). Der Nachweis ähnlicher Strukturen im Spektrum von CsJ war in diesem Spektralbereich wegen der überlagerten starken Absorption durch Übergänge aus der J⁻-4d Schale ins Kontinuum nicht möglich.

Bevor in 5.3.2 die Zuordnung der beobachteten Strukturen zu Übergängen im Molekül bzw. im freien Cs⁺ Ion getroffen wird und in 5.3.3 ein Vergleich der Anregungsenergien von Cs⁺ Ionen in verschiedener Umgebung folgt, werden zunächst die Bindungsenergien in den Ausgangszuständen und damit die Ionisierungsgrenzen der untersuchten Anregungen ermittelt.

5.3.1 Bindungsenergien der Ausgangszustände in CsCl und CsJ

Im unteren Teil von Tabelle 5.1-IV sind die Bindungsenergien der durch Spin-Bahn Wechselwirkung aufgespaltenen inneren Schalen Cs-4p und Cs-4d für das freie Ion, für die Moleküle CsCl und CsJ, für die Kristalle CsCl und CsJ und für das freie Cs Atom eingetragen.

Wie die Tabelle zeigt, liegen nur sehr wenige Angaben von anderen Autoren vor. Insbesondere fehlen experimentell bestimmte Ionisierungsenergien für das freie Cs⁺ Ion, um hieraus die Bindungsenergien in den Molekülen und Kristallen nach dem elektrostatischen Punktladungsmodell (vgl. Abschnitt 5.1.4a) berechnen zu können, wie es bei den Lithium- und Natriumhalogeniden möglich war.

Deshalb wurden zunächst die Bindungsenergien im freien Cs⁺ Ion abgeschätzt. Unter Verwendung des bereits erwähnten Hartree-Fock Programms (Froe69, Wolf74) ergab sich durch getrennte Berechnungen der Gesamtenergien von Cs⁺: $4d^{10}5s^{2}5p^{6}$ und Cs⁺⁺: $4d^{9}5s^{2}5p^{6}$ die Ionisierungsenergie für die Cs⁺-4d Schale zu 92,0 eV. Für die Aufspaltung der Ionisierungsgrenzen Cs⁺⁺: $4d^{9}(j=5/2)5s^{2}5p^{6}$ und Cs⁺⁺: $4d^{9}(j=3/2)5s^{2}5p^{6}$ durch Spin-Bahn Wechselwirkung der unabgeschlossenen 4d⁹ Schale wurde ein Energiebetrag von 2,2 eV errechnet (Spin-Bahn Parameter $\zeta(4d) = 0,88$ eV). Damit leiten sich von dem energetischen Schwerpunkt bei 92,0 eV für das freie Cs⁺ Ion die Ionisierungsgrenzen bei 91,1 eV ($4d^{9}_{5/2}$) und 93,3 eV ($4d^{9}_{3/2}$) ab (CSho70). Sie sind in der Rubrik E_I der Tabelle 5.1-IV eingetragen.

Ausgehend von diesen beiden Werten führt nach dem Punktladungsmodell die Berücksichtigung der Energieverschiebung $\Delta E_{\rm MI}$ und $\Delta E_{\rm KI}$ (G1. (5.1-V und -VI) zu den Ionisierungsenergien, die in Tabelle 5.1-IV für molekulares und kristallines CsCl angegeben sind. Die zusätzliche Energieverschiebung durch eine veränderte Polarisierungsenergie im Molekülion ($\Delta U_{\rm polMI}$) ist bei unserer groben Abschätzung nicht erforderlich. $\Delta U_{\rm polMI}$ beträgt nach (5.1-IX) für CsCl nur 0,3 eV (CsJ: 0,4 eV), d.h. im Gegensatz zu den Lithiumhalogeniden (mit $\Delta U_{\rm polMI} > 1$ eV) liegen in den Cäsiumhalogenidmolekülen wegen des großen Kernabstands nur schwach polarisierte Ionen vor. Für kristallines CsCl beträgt die Energieverschiebung innerer Niveaus gegenüber dem freien Ion $\Delta E_{\rm KI} = 7,1$ eV. Die resultierenden Cs⁺-4d_{3/2,5/2} Bindungsenergien stimmen bis auf 0,7 eV mit experimentellen Werten aus Photoemissionsmessungen überein (JBer72).

Dagegen reicht, wie bereits oben erwähnt, beim Übergang vom Ion zum Atom die alleinige Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung der inneren Schalen mit dem Leuchtelektron nicht aus, um die im Cs Atom beobachteten niedrigeren Ionisierungsenergien (PRSH74) bei Anregungen der Cs-4d Schale zu erklären. Gründe hierfür sind unter anderem die unterschiedliche Relaxation bei der Ionisierung des Cs Atoms und des Cs⁺ Ions sowie die vernachlässigte Austauschwechselwirkung.

Die Berechnung der Bindungsenergie der stärker gebundenen Cs⁺-4p Schale beruht auf zwei Annahmen. Die erste besteht vorgreifend in der Zuordnung der Maxima I (bei 77,5 eV) und XI (bei 161,0 eV) im Spektrum von molekularem CsCl (Abb. 4.4-II und -III) zu einer Besetzung des niedrigsten freien Endzustands Cs⁺-6s, so daß die Konfiguration des Cs⁺ Ions im angeregten Molekül $4p^{6}4d^{9}_{5/2}5s^{2}5p^{6}6s$ (Bande I) bzw. $4p^{5}_{3/2}4d^{10}5s^{2}5p^{6}6s$ (Bande XI) lautet. Zweitens wird angenommen, daß die Bindungsenergie des angeregten 6s Elektrons gegenüber dem Ionisierungspotential in beiden Fällen dieselbe ist. Diese Bindungsenergie ist bei Anregung der Cs⁺-4d_{5/2} Schale durch die bereits berechnete Ionisierungsgrenze (Tabelle 5.1-IV, CsCl Molekül: $E_{M} = 86,4 eV$) zu $E_{f} = 8,9 eV$ bestimmt und führt zusammen mit der Übergangsenergie der Anregung Cs⁺: $4p^{6} \rightarrow Cs^{+}$: $4p^{5}_{3/2}6s$ (hv = 161,0 eV, Bande XI) zur Bindungsenergie des Cs⁺-4p_{3/2} Zustands im CsCl Molekül von 169,9 eV.

Im freien Cs^+ Ion ist die Bindungsenergie nach (5.1-V) um $\Delta E_{MI} = 4,7$ eV höher als im CsCl Molekül und liegt demnach für das Ausgangsniveau $Cs^+-4p_{3/2}$ bei 174,6 eV. Die Bindungsenergie des Spin-Bahn Partners $Cs^+-4p_{1/2}$ wird bei 185,9 eV erwartet, wobei hier die Spin-Bahn Aufspaltung in Höhe von 11,3 eV (CHLS70) addiert worden ist. Von diesen beiden Werten für das freie Cs⁺ Ion wurden die Bindungsenergien des Cs⁺-4p Niveaus in kristallinem CsCl und in molekularem und kristallinem CsJ anhand des Punktladungsmodells ermittelt (Tabelle 5.1-IV). 5.3.2 Deutung der Absorptionsstrukturen im Spektrum von dampfförmigem CsCl und CsJ

Die Zuordnung der Absorptionsstrukturen in den Spektren von molekularem CsCl (Abb. 4.4-I, -II und -III) und CsJ (Abb. 4.5) zu elektronischen Übergängen im freien Cs⁺ Ion erfolgt in Anlehnung an die vorliegende Deutung der Absorptionsspektren von kristallinem CsCl (CHLS70, BGFK70) und von atomarem Cs (PRSH74) unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Umgebung des Cs⁺ Ions. Hierfür wird die Gegenüberstellung der Übersichtsspektren (Abb. 5.3-I) und der vergrößert dargestellten Absorptionseinsätze der Cs⁺-4d Schale (Abb. 5.3-II) bzw. der Cs⁺-4p Schale (Abb. 5.3-III) verwendet.

a) Verlauf des Cs⁺-4d Absorptionskontinuums

Ein hohes und breites Maximum ca. 25 bis 30 eV oberhalb des Cs⁺-4d Absorptionseinsatzes ist das gemeinsame Hauptmerkmal aller drei Übersichtsspektren in Abb. 5.3-I. In Form einer ähnlichen Struktur äußern sich 4d Anregungen in Xenon, welches dieselbe Elektronenkonfiguration besitzt wie Cs⁺. Messungen an Xe in der Gasphase (Eder64) und in kondensierter From (HKSK69a) haben gezeigt, daß der Grobverlauf des breiten Maximums weitgehend unabhängig ist vom Aggregatzustand.

Gedeutet wird das Absorptionsprofil durch das atomare Übergangsmatrixelement für den stark am Kern lokalisierten 4d Ausgangszustand und f-symmetrische Endzustände (FC0068). Für Cs führte die Berechnung des Matrixelements im Bereich der Kontinuumsübergänge $(4d \rightarrow \epsilon f)$ in Einelektron-Näherung zu einem Absorptionsmaximum, das um 12 eV höher liegt als die Ionisierungsenergie bei 86 eV (Pete73). Die im Spektrum von Cs-Dampf beobachtete Lage des $4d \rightarrow \epsilon f$ Maximums bei 115 eV zeigt eine stärkere Verschiebung als durch das Einelektron-Modell vorausgesagt wird. Eine verbesserte Berechnung des atomaren Wirkungsquerschnitts von Cs nach der 'random phase approximation with exchange' (Amus74) berücksichtigt pauschal die Elektron-Elektron Wechselwirkung und gibt das gemessene Absorptionsprofil befriedigend wieder (Abb. 5.3-I).



Abb. 5.3-I:

Vergleich der Absorptionsspektren von molekularem CsCl, von kristallinem CsCl und von atomarem Cs im Bereich zwischen 75 eV und 175 eV Photonenenergie. Im niederenergetischen Teil setzt die Absorption durch Cs-4d Elektronen ein. Im höherenergetischen Bereich werden erste Übergänge aus dem Cs-4p Niveau beobachtet. Dem experimentell ermittelten Spektrum von atomarem Cs (_______; im Bereich mit großer experimenteller Unsicherheit ______) ist im Bereich der Cs-4d Kontinuumsabsorption das Ergebnis von Atomrechnungen nach der 'random phase approximation with exchange' (_______) überlagert. Beim Übergang von atomarem Cs zum molekularen und kristallinen CsCl bleibt die grobe Form des 4d→ɛf Maximums erhalten. Gute Übereinstimmung des Profils liegt in den Spektren für die beiden Aggregatzustände von CsCl vor.

Im Bereich zwischen 90 eV und 100 eV Anregungsenergie ist dem 4d Absorptionskontinuum Feinstruktur überlagert, die beim atomaren Cs Zweielektronenanregungen der 4d und 5p Schale zugeschrieben wurde (PRSH74). Ähnlich wie bei den 2p,3s Doppelanregungen im atomaren Na deuten die hier beobachteten unsymmetrischen Fensterlinien auf eine starke Beeinflussung des darunterliegenden Absorptionskontinuums hin. Der integrierte Beitrag der Doppelanregungen zum Wirkungsquerschnitt läßt sich aus dem Spektrum von Cs-Dampf nicht entnehmen.

In den Spektren des CsCl Moleküls und Kristalls treten bei vergleichbaren Übergangsenergien die Absorptionsstrukturen VIII und IX bzw. H, I und J auf. Ihr Ursprung ist möglicherweise ebenfalls in Doppelanregungen zu suchen (CHLS70, BGFK70).

b) Cs⁺-4d Absorptionseinsatz

In der Gegenüberstellung der Spektren von molekularem CsCl, kristallinem CsCl und atomarem Cs im Bereich der ersten Übergänge aus der Cs⁺-4d Schale (Abb. 5.3-II) tritt wiederholt die Spin-Bahn Aufspaltung der unabgeschlossenen Cs⁺-4d Schale auf. Der Energiebetrag der Aufspaltung wurde nach Hartree-Fock Rechnungen für das freie Ion zu 2,2 eV bestimmt (vgl. Abschnitt 5.3.1) und entspricht der beobachteten Energiedifferenz zwischen den Banden II und IV bzw. III und V bei molekularem CsCl, zwischen den Maxima B und C im Spektrum von kristallinem CsCl und zwischen den beiden prominenten Liniengruppen (1,2,3 bzw. 1',2',3') bei atomarem Cs. Im Fall des freien Cs Atoms wurden die genannten Strukturen auf Übergänge der Art Cs: $4d^{10}(5s^25p^6)6s \rightarrow Cs: 4d^9(5s^25p^6)6s6p$ zurückgeführt und die beobachtete Multiplettaufspaltung in die Linien 1,2,3 bzw. 1',2',3' durch unterschiedliche Kopplung der beiden äußeren Elektronen (6s und 6p) gedeutet (PRSH74).



Vergleich der Absorptionsspektren von molekularem CsCl, von kristallinem CsCl und von atomarem Cs im Bereich des Einsatzes der Cs-4d Absorption. Über den Spektren ist die Zuordnung der Strukturen zu Endzuständen des Cs⁺ Ions gegeben. Im oberen Teil der Abbildung sind einige Übergangsenergien für das freie Cs⁺ Ion eingetragen, die durch Hartree-Fock Rechnungen erhalten wurden.

Beim Übergang zum freien Cs⁺ Ion fehlt das 6s Leuchtelektron, so daß hier die Konfiguration im Endzustand lautet: $4d_{5/2,3/2}^9(5s^25p^6)$ 6p. Wie die abgeschlossenen 5s und 5p Schalen vermuten lassen und Hartree-Fock Rechnungen bestätigen, ist die Austauschwechselwirkung zwischen dem Loch in der inneren 4d Schale und dem äußeren 6p Elektron sehr gering. Darüber hinaus ist auch die Spin-Bahn Wechselwirkung des 6p Elektrons so klein ($\zeta(6p) = 0,08 \text{ eV}$), daß die Multiplettaufspaltung der Konfiguration $4d_{5/2,3/2}^9(5s^25p^6)$ 6p im wesentlichen durch die Spin-Bahn Aufspaltung der unabgeschlossenen Cs⁺-4d Schale (2,2 eV) gegeben ist. Die berechneten Über-

Abb. 5.3-II:

gangsenergien für die Anregungen $4d^{10} \rightarrow 4d^9_{5/2}$ 6p und $4d^{10} \rightarrow 4d^9_{3/2}$ 6p des freien Cs⁺ Ions liegen bei 84,1 eV bzw. 86,3 eV und sind am oberen Rand der Abb. 5.3-II markiert.

Bei Cs⁺ Ionen im CsCl Kristall mit kubischer Symmetrie bleiben die p-symmetrischen Endzustände richtungsentartet (Beth29). Die ersten prominenten Maxima B und C im Spektrum von kristallinem CsCl sind bereits den Anregungen des Cs⁺-6p Endzustands im freien Ion zugeordnet worden (CHLS70).

Im axialen Feld des CsCl Moleküls findet dagegen eine Richtungsaufspaltung der p-symmetrischen Endzustände in zwei energetisch entartete $Cs^+-(6p\pi)$ Orbitale und ein weniger stark gebundenes $Cs^+-(6p\sigma)$ Orbital statt (vgl. 2.2.3 und 5.1.2), und wir treffen die in Abb. 5.3-II für molekulares CsCl skizzierte Zuordnung von Absorptionsbanden zu angeregten Molekülzuständen:

I:
$$(Cs^{+}:4d^{9}_{5/2}(5s^{2}5p^{6})6s, C1) \Sigma$$

II: $(Cs^{+}:4d^{9}_{5/2}(5s^{2}5p^{6})(6p\pi), C1) \Pi$
III: $(Cs^{+}:4d^{9}_{5/2}(5s^{2}5p^{6})(6p\sigma), C1) \Sigma$
IV: $(Cs^{+}:4d^{9}_{3/2}(5s^{2}5p^{6})(6p\pi), C1) \Pi$
V: $(Cs^{+}:4d^{9}_{3/2}(5s^{2}5p^{6})(6p\sigma), C1) \Sigma$

Hierbei wurde die Richtungsaufspaltung der unabgeschlossenen inneren 4d Schale nicht berücksichtigt. Sie kann wegen der starken Lokalisierung der 4d Orbitale am Cs⁺ Kern vernachlässigt werden, wie aus der bereits sehr geringen $\sigma-\pi$ Aufspaltung des Na⁺-2p Niveaus im NaCl Molekül geschlossen wird (vgl. Abschnitt 5.2.3). Die Bande I im CsCl Spektrum ist analog zur Deutung des schwachen Maximums A bei kristallinem CsCl (CHLS70) dem Übergang Cs⁺:4d¹⁰ \rightarrow Cs⁺:4d⁹6s zugeschrieben, der im freien Cs⁺ Ion nicht erlaubt ist. Die Zuordnung der Übrigen vier Banden gibt richtig wieder, daß die Σ Zustände schwächer gebunden sind als die II Zustände (vgl. Abb. 5.3-II) und daß die II Banden eine höhere Oszillatorstärke aufweisen als die Σ Banden, obwohl statt des statistischen Verhältnisses 2:1 nur %1,5:1 beobachtet wird. Auch die unterschiedliche Besetzung der Ausgangszustände Cs⁺-4d_{5/2} und des Cs⁺-4d_{3/2} äußert sich qualitativ richtig in einem Intensitätsverhältnis der Maxima II:IV und III:V, das deutlich größer als 1 ist (statistischer Wert: 1,5).

Die Deutung der Strukturen bei höheren Anregungsenergien (VI und VII für molekulares CsCl, F und G für kristallines CsCl) ist noch ungewiß. Sie erlauben keine eindeutige Zuordnung zu den oben ermittelten Ionisierungsgrenzen oder zu höher angeregten Zuständen des Cs⁺ Ions, deren vermutete Energielagen in Abb. 5.3-II durch unterbrochen gezeichnete Marken angegeben sind.

Übergänge der Cs⁺-4d Elektronen in f-symmetrische gebundene Endzustände wurden bei der Diskussion der Banden am Absorptionseinsatz nicht berücksichtigt. Ihre Oszillatorstärke ist vernachlässigbar klein, wie die Messungen an atomarem Cs (PRSH74) und dem benachbarten Xe (Eder64) in Einklang mit Atomrechnungen (FC0068, Pete73) zeigen.

c) Cs⁺-4p Absorptionseinsatz

Die Diskussion der Absorption durch Cs⁺-4p Elektronen in molekularem CsCl und CsJ beschränkt sich im wesentlichen auf die ausgeprägte Bande unmittelbar am Einsatz der Übergänge. In Abb. 5.3-III sind die beobachteten Absorptionsspektren der Moleküle denen der Kristalle gegenübergestellt. Auch diese zeigen – energetisch etwas verschoben – nur jeweils eine deutliche Anregung am Einsatz (A) gefolgt von verschiedenen sehr schwachen Maxima. Das Absorptionsspektrum von atomarem Cs (Abb. 5.3-III unten) weist demgegenüber eine Reihe schärferer Strukturen auf, von denen sich die erste in ihrer Intensität nicht so stark von den übrigen abhebt wie bei den Halogeniden. Unter dem Spektrum von atomarem Cs ist die Zuordnung der Strukturen zu Übergängen des Cs -4p Elektrons in die angege-



Abb. 5.3-III:

Absorptionsspektren von molekularem und kristallinem CsCl, von molekularem und kristallinem CsJ und von atomarem Cs im Bereich der Cs-4p(3/2) Übergänge. Unter den Spektren ist eine Zuordnung der Strukturen zu atomaren Endzuständen gegeben. benen Endzustände markiert (Pete73, PRSH74). Für das freie Cs⁺ Ion sind die niedrigste Anregungsenergie $(4p^6 \rightarrow 4p^5_{3/2}6s)$ und die Ionisierungsgrenze (vgl. Abschnitt 5.3.1) am oberen Rand der Abb. 5.3-III eingezeichnet.

Das Absorptionsmaximum am Einsatz der Cs⁺-4p Übergänge in den Spektren der Cäsiumhalogenide in verschiedenen Aggregatzuständen wird wie im Atom dem Endzustand 6s zugeordnet. Hierbei wird eine Übereinstimmung der Anregungsenergien im Atom und den Halogeniden innerhalb eines Intervalls von 0,7 eV festgestellt. Die Oszillatorstärke der ersten Anregung relativ zu derjenigen von höherenergetischen Absorptionsmaxima ist in den Halogenidspektren übereinstimmend größer als im . Spektrum des freien Atoms. Eine mögliche Erklärung ist, daß in den Cäsiumhalogeniden Cs⁺ Ionen mit zwei unbesetzten 6s Zuständen vorliegen, während im Cs Atom einer davon durch das Leuchtelektron besetzt ist.

Unter den Spektren des molekularen und des kristallinen CsCl sind in Abb. 5.3-III einige höherenergetische Anregungen markiert. Sie besitzen ähnliche Energielagen relativ zueinander wie im freien Atom, müssen aber als sehr spekulative Zuordnungen aufgefaßt werden. Insbesondere bleibt ungeklärt, ob die σ - π - δ Aufspaltung der niedrigsten unbesetzten d-symmetrischen Zustände (Cs⁺-5d) im Molekülfeld so groß ist, daß sie zur Deutung mehrerer Maxima herangezogen werden kann. Im Kristall mit kubischer Symmetrie sind die Energieniveaus der Cs⁺-5d Zustände in zwei Terme aufgespalten (Beth29). Sie wurden im Spektrum von kristallinem CsCl und CsJ nicht aufgelöst. Ein Hinweis auf Übergänge der Art Cs⁺:4p⁶+Cs⁺:4p⁵5d ist jedoch durch die asymmetrische Form der Maxima A in den Kristallspektren gegeben. Diese zeigen auf der höherenergetischen Flanke gegenüber dem symmetrischen Profil zusätzliche Oszillatorstärke.

Oberhalb des beobachteten Einsatzes von Übergängen aus dem $Cs^+-4p_{3/2}$ Niveau werden im Abstand der Spin-Bahn Aufspaltung der Cs^+-4p Schale (11,3 eV, CHLS70) erste Übergänge von $Cs^+-4p_{1/2}$ Elektronen erwartet. Als mögliche Spin-Bahn Partner

- 134 -

des ersten Maximums treten die Strukturen F in den Spektren der kristallinen Cäsiumhalogenide (CHLS70) und die Maxima XIX (CsCl) bzw. VI (CsJ) im Absorptionsverlauf der Moleküle auf. Die Oszillatorstärken in den Banden der höherenergetischen Spin-Bahn Partner sind noch wesentlich geringer als durch das Besetzungsverhältnis in den Ausgangszuständen $4p_{3/2}:4p_{1/2}$ (2:1) vorausgesagt wird. Dies wurde auch für Anregungen der 4p Schale in Xenon beobachtet (Eder64) und auf eine Wechselwirkung der $4p_{1/2}$ Anregungen mit überlagerten Kontinuumsübergängen des Spin-Bahn Partners $4p_{3/2}$ zurückgeführt (Onod71).

5.3.3 Bindungsenergien der Ausgangszustände Cs⁺-4d und Cs⁺-4p sowie der beobachteten Endzustände in Cs⁺ Ionen mit verschiedener Umgebung

Eine Zusammenstellung der beboachteten Anregungen in molekularen und kristallinen Cäsiumhalogeniden und ihre Zuordnung zu Übergängen im freien Cs⁺Ion bzw. im Cs Atom ist in Tabelle 5.3 gegeben. Neben den Anregungsenergien (hv) sind die Bindungsenergien der angeregten Zustände in Bezug auf die Ionisierungsgrenzen aus Tabelle 5.1-IV verzeichnet. Erfolgte die Zuordnung von energetisch aufgespaltenen Strukturen wie z.B. der Π - Σ Banden am Cs⁺4d Absorptionseinsatz im Molekül zu einem Übergang im freien Ion, so sind in Tabelle 5.3 die mit der Oszillatorstärke gewichteten Mittelwerte der Anregungsenergien eingesetzt. Die Unsicherheit der angegebenen Anregungsenergien beträgt ca. \pm 0,2 eV, während die eingetragenen Bindungsenergien zusätzlich mit der Ungenauigkeit der oben ermittelten Ionisierungsgrenzen behaftet sind (ca. \pm 1 eV bei den Halogeniden, ca \pm 0,3 eV beim Atom).

In Abb. 5.3-IV sind die Bindungsenergien in den hier untersuchten inneren Schalen und in den ersten angeregten Niveaus von Cs⁺ Ionen mit verschiedener Umgebung graphisch dargestellt. Die Energieniveaus der im Grundzustand ebenfalls besetzten Schalen Cs⁺-5s und Cs⁺-5p liegen bei 29 eV bzw. 16 eV (CTho72) und damit zwischen

- 136 -										
	ION		MOLEKÜL		KRISTALL		ATOM			
ÜBERGANG	hv (eV)	E _B	hv (eV)	E _B (eV)	hv (eV)	E _B (eV)	hv (eV)	E _B (eV)		
4p ⁶ 4d ¹⁰	<u>Cs</u> + 174,6		CsJ		CsJ		Cs			
+4p ⁵ (3/2)4d ¹⁰			170,3		168		166,5			
+4p ⁵ 4d ¹⁰ 6s	165,7*	8,9	161,3	9,0	161,1a	5,9	161,3b	5,2		
$4p^{6}4d^{10}$	$4p_{4p}6_{4d}10$ <u>Cs</u> ⁺		CsCl		CsCl		Cs			
+4p ⁻ (3/2)4d 17 ⁴		174,6	169,9		167,5		166,5			
+4p ² 4d ¹⁰ 6s	165,7*	8,9	161,0	8,9	161,7a	5,8	161,3b	5,2		
+4p 4d 5d			163,0	6,9			162,8b	3,7		
+4p ^{-4d¹⁰7s}			166,5	3,4	164,4a	3,1	164,6b	1,9		
+4p ^{-4d^{-6d}6d}			167,6	2,3			165,1b	1,4		
+4p-4d-08s			169,0	0,9	167,0a	0,5	165,5b	1,0		
4p ⁶ 4d ¹⁰	<u>Cs</u> ⁺		<u>CsCl</u>		CsCl		Cs			
$+4p^{6}4d^{9}(5/2)$		91,1	86,4		84,7		83,1			
+4p ⁶ 4d ⁹ 6s	82,2*	8,9	77,5	8,9	78,7a	6,0				
+4p ⁶ 4d ⁹ 6p	84,1*	7,0	79,1	7,3	80,3a	4,4	• 79,3b	3,8		
4p ⁶ 4d ¹⁰	<u>Cs</u> ⁺		CsCl		<u>CsCl</u>		Cs			
$+4p^{6}4d^{9}(3/2)$		93,3		88,6		86,8		85,3		
+4p ⁶ 4d ⁹ 6p	86,3*	7,0	81,3	7,3	82,5a	4,3	81,5b	3,8		

Tab. 5.3:

Gegenüberstellung der Bindungsenergien (E_B) in den Ausgangszuständen 4p(3/2), 4d(5/2) und 4d(3/2) und in angeregten Zuständen von Cs⁺ Ionen mit verschiedener Umgebung. hv: Anregungsenergie (Ionisierungsenergien aus Tab. 5.1-IV, a: CHLS70, b: PRSH74, *: nach Hartree-Fock Rechnung)



Abb. 5.3-IV:

Energieniveaus der im Grundzustand besetzten Unterschalen 4p und 4d sowie der niedrigsten angeregten Zustände von Cs⁺ Ionen mit verschiedener Umgebung
den gezeigten Niveaus innerer und äußerer Schalen. Wie in den entsprechenden Darstellungen für Li⁺ Ionen (Abb. 5.1-IX) und Na⁺ Ionen (Abb. 5.2-III) sind in Abb. 5.3-IV die Termserien nach abnehmender Bindungsenergie in den besetzten Schalen angeordnet. Hierbei zeigt sich, daß im CsCl Kristall die abgeschätzte Energieverschiebung innerer Schalen gegenüber dem freien Ion kleiner ist als die beim Atom beobachtete (PRSH74). D.h. anders als bei den oben diskutierten Halogeniden ist bei Cs der Einfluß des Leuchtelektrons auf die Energielage der Cs⁺-4p und Cs⁺-4d Schalen größer als der durch die Nachbarionen im Kristall. Es macht sich hier der große Ionenabstand in den Cäsiumhalogeniden bemerkbar. Dieser äußert sich auch in einer geringen Polarisierungsenergie der Cäsiumhalogenidmoleküle (Gl. (2.3-XXVI) und (5.1-IX)). Obwohl die Polarisierbarkeit der Cs⁺ Ionen wesentlich größer ist als die von Na⁺ und Li⁺ (MMay33, Maye33), gilt für die Cäsiumhalogenide wegen des großen Kernabstands bereits in guter Näherung das Modell starrer Ionen.

Die beiden angeregten Zustände Cs⁺-6s und Cs⁺-6p werden beim Übergang vom Cs⁺ Ion zum Molekül, zum CsCl Kristall und zum freien Atom ähnlich wie die angeregten Niveaus in den Na⁺ und Li⁺ Ionen verschoben, nur sind die Energiebeträge der Verschiebungen wesentlich kleiner.

Beim Übergang vom freien Ion zum Molekül werden die Bindungsenergien der inneren Schalen um ΔE_{MI} erniedrigt. Demgegenüber ist die Verschiebung für die ausgedehnten Endzustände wesentlich geringer (vgl. Abschnitt 5.1.4c). Für Cs⁺ Ionen liegen keine experimentellen Werte von Bindungsenergien angeregter Zustände mit einem Loch in inneren Schalen vor. Verwendet man Übergangsenergien, die durch getrennte Hartree-Fock Rechnungen für den Grundzustand des Cs⁺ Ions (4d¹⁰5s²5p⁶) und angeregte Zustände (4d⁹5s²5p⁶6s und 4d⁹5s²5p⁶6p) gewonnen wurden (Tabelle 5.3), so zeigen die daraus abgeleiteten Bindungsenergien, daß die Energieniveaus der angeregten Zustände Cs⁺-6s und Cs⁺-6p beim Übergang zum Molekül sogar gleichbleiben. Daraus ergeben sich im Molekül sehr niedrige Übergangsenergien. Sie liegen bei geringeren Werten als in den Kristallen und als im freien Cs Atom (vgl. Abb. 5.3-II und -III), obwohl in den beiden letzten Fällen die Bindung der inneren Orbitale noch deutlich schwächer ist (Abb. 5.3-IV) als im Molekül.

Im Kristall und im Atom führt die allseitige Störung des Cs⁺ Ions durch die übrigen Gitterionen bzw. durch das Leuchtelektron dazu, daß auch die ausgedehnten Endzustände Cs⁺-6s und Cs⁺-6p eine Verschiebung ihrer Bindungsenergien erleiden. Die Änderung gegenüber dem Ion beträgt im Kristall und im Atom ca. 3 eV und ist damit wesentlich kleiner als für die stark lokalisierten Zustände Cs⁺-4p und Cs⁺-4d (Tabelle 5.3). Die Verschiebungen der Ausgangs- und Endzustände bewirken gemeinsam, daß die ersten Anregungen im Kristall wie bei LiF, LiCl und NaCl mehr Energie erfordern als im Atom und im Molekül.

Die Bindungsenergien in molekularem und kristallinem CsJ sind in Abb. 5.3-IV nicht eingetragen, da sie für die Endzustände sehr genau mit den Werten von CsCl übereinstimmen (Tabelle 5.3). Die inneren Orbitale Cs⁺-4p und Cs⁺-4d sind in CsJ wegen des größeren Ionenabstands geringfügig stärker gebunden.

Der Übergang $Cs^+:4p^6 \rightarrow Cs^+:4p^5_{3/2}$ 6s wurde sowohl im CsCl Molekül als auch im CsJ Molekül beobachtet. Für CsJ liegt die Anregungsenergie um 0,3 eV höher. Dies stimmt mit der Aussage in Abschnitt 5.1.4c überein, wonach in dem Molekül mit dem größeren Ionenabstand eine höhere Anregungsenergie erwartet wird.

5.4 Weiterführende Untersuchungen

In den vorausgegangenen Kapiteln sind Ergebnisse von ersten Absorptionsmessungen an dampfförmigen Alkalihalogeniden im Bereich der Anregung innerer Schalen vorgestellt und diskutiert worden. Verschiedene weitere Untersuchungen erscheinen im Anschluß hieran lohnenswert.

a) Messungen des Absorptionseinsatzes anderer Elektronenschalen als den hier untersuchten

Die vorliegende Arbeit befaßt sich ausschließlich mit Anregungen innerer Schalen von Alkaliionen in Alkalihalogenidmolekülen. Untersuchungen des Absorptionseinsatzes innerer Schalen von Halogenionen in den Molekülen sollten ebenfalls systematische Energieverschiebungen der Ausgangs- und Endniveaus gegenüber den freien Ionen zeigen. Hierbei sollten anders als für die Alkaliionen die Bindungsenergien beim Übergang vom freien Anion zum Molekül, zum Kristall und zum Atom zunehmen.

Die aus Abb. 5.1-XI abgeleitete systematische Abhängigkeit der Übergangsenergie einer Anregung des Ions vom Radius des Nachbarions ist ein anderer Gesichtspunkt für die Untersuchung weiterer Absorptionseinsätze von Alkalihalogeniddämpfen.

Bei Verwendung geeigneter Puffergase und Fenstermaterialien kann der zugängliche Spektralbereich für Absorptionsmessungen mit der in Kapitel 3 beschriebenen Meßanordnung erweitert werden. Einen Anfang bilden Messungen von Cs⁺-5p Anregungen in CsCl Molekülen bei Photonenenergien von 12 eV bis 20 eV (Sprü74).

b) Photoelektrische Registrierung

Die genaue Kenntnis von Linienprofilen und von relativen Intensitäten verschiedener Absorptionslinien erleichtert eine gesicherte Zuordnung der Absorptionsstrukturen zu angeregten Molekülzuständen. Die photographische Registrierung der Spektren ist hier dem photoelektrischen Nachweis an Zuverlässigkeit unterlegen. Deshalb sind ergänzende photoelektrische Messungen wünschenswert, insbesondere da sich gezeigt hat, daß die Absorption der Probendampfsäule auch über einen längeren Zeitraum konstant gehalten werden kann.

c) Dimere Moleküle

Bei der Diskussion der Strukturen im Spektrum von LiF und LiCl wurde ein Teil der beobachteten Banden auf Übergänge im dimeren Molekül zurückgeführt. Einen Beweis hierfür könnten Messungen liefern, bei denen das Verhältnis von monomerem zu dimerem Anteil im Dampf - etwa durch Überhitzung des Dampfes - stark verändert wird.

d) Bindungsenergien der Ausgangszustände

Die Diskussion der Bindungsenergien der angeregten Zustände von Ionen in verschiedener Umgebung stützte sich auf die gemessenen Anregungsenergien und auf die Bindungsenergien der Ausgangszustände. Hier fehlen gerade bei den molekularen Alkalihalogeniden zuverlässige experimentelle Werte. Da sich aus den ermittelten Absorptionsspektren in der Regel die Ionisierungsgrenzen nicht ablesen oder aus der Konvergenz von Serien bestimmen lassen, müssen andersartige Meßmethoden verwendet werden. Wertvolle Ergebnisse werden von Photoemissions- bzw. ESCA-Messungen an dampfförmigen Alkalihalogeniden erwartet.

6. Zusammenfassung

Im Spektralbereich zwischen 30 eV und 170 eV Photonenenergie wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals Absorptionsmessungen an dampfförmigen Alkalihalogeniden durchgeführt. Mit Hilfe der Synchrotronstrahlung des Deutschen Elektronen-Synchrotrons wurde der Einsatz von optischen Anregungen folgender innerer Schalen in Alkalihalogenidmolekülen untersucht:

> Li⁺-1s (in LiF und LiCl) Na⁺-2s (in NaCl) Na⁺-2p (in NaCl) Cs⁺-4p (in CsCl und CsJ) Cs⁺-4d (in CsCl)

Für die Durchführung der Absorptionsmessungen wurde eine heizbare Probenkammer entwickelt, die Betriebstemperaturen bis 1050° C zuläßt.

Puffergase (Helium, Argon, Krypton) und Fensterfolien (Kohlenstoff, Magnesium, Aluminium) mit einer Dicke von wenigen hundert Å grenzten die Probendampfsäule gegen das Hochvakuum im übrigen Teil der Apparatur ab. Die spektrale Zerlegung des transmittierten Lichts erfolgte durch einen Vakuum-Ultraviolett Spektrographen in Rowlandmontierung bei streifender Reflexion am Beugungsgitter. In der Regel wurde mit einem spektralen Auflösungsvermögen von 0,15 Å gearbeitet. Die Registrierung der Spektren erfolgte photographisch.

Im Bereich des Absorptionseinsatzes der untersuchten Elektronenschalen zeigten die ermittelten Spektren 0,4 eV bis 1 eV breite Banden. Bei den leichten Molekülen LiF und LiCl konnten überlagerte Vibrationslinien aufgelöst werden. Auch im Spektrum von NaCl wurden noch sehr schwache Schwingungsstrukturen beobachtet. Dagegen zeigten die Banden von CsCl und CsJ ein glattes Profil. Die Orbitale der fünf untersuchten Ausgangszustände sind im Alkaliion der Moleküle lokalisiert. Als einfache Näherung wurde das Modell getrennter Ionen nicht nur auf den Grundzustand, sondern auch auf die Endzustände der optisch angeregten Moleküle angewendet und eine Zuordnung der beobachteten Absorptionsbanden zu elektronischen Übergängen im freien Alkaliion getroffen. Die im Molekül gestörte Umgebung des Alkaliions äußert sich außer in einer energetischen Verschiebung der Anregungen in einer Richtungsaufspaltung von Ionenzuständen und in dem Auftreten von Übergängen, die im freien Ion verboten sind.

Die Absorptionsstrukturen in den Spektren von molekularem LiF und LiCl wurden Übergängen aus dem Grundzustand Li⁺:1s² in die Endzustände Li⁺:1s2p und Li⁺:1s3p mit $\sigma-\pi$ aufgespaltenen p-Orbitalen zugeordnet. Von den gemessenen Anregungsenergien wurde auf die Ionisierungsenergie des Li⁺-1s Niveaus geschlossen.

Die Analyse der beobachteten Vibrationslinien ermöglichte die Angabe von Potentialkurven für die angeregten Moleküle.

Einige Absorptionsmaxima deuteten auf Übergänge in dimeren Lithiumhalogeniden hin.

Das Spektrum von molekularem NaCl zeigte erste Übergänge aus den Schalen Na⁺-2p und Na⁺-2s. Die auftretenden Absorptionsbanden wurden angeregten Na⁺ Ionen mit den Konfigurationen 2s²2p⁵3s, 2s²2p⁵3d, 2s2p⁶3p, 2s2p⁶4p und 2s2p⁶3s zugeordnet. Die zuletzt genannte ist im freien Ion durch Dipolübergänge aus dem Grundzustand Na⁺:2s²2p⁶ nicht erreichbar.

Auch das gemessene Spektrum von molekularem CsCl umfaßte Anregungen von zwei inneren Schalen (4d und 4p) des Alkaliions. Vier intensive Banden am Einsatz der Cs⁺-4d Absorption wurden dem Übergang Cs⁺:4d¹⁰5s²5p⁶ \rightarrow Cs⁺:4d⁹5s²5p⁶6p zugeordnet, wobei die Spin-Bahn Aufspaltung der unabgeschlossenen 4d Schale und die $\sigma-\pi$ Aufspaltung des äußeren 6p Orbitals im Molekül zu vier verschiedenen Anregungsenergien führt. Außer diesem im Cs⁺ Ion energetisch niedrigsten erlaubten Übergang aus der Cs⁺-4d Schale wurde im Spektrum des Moleküls eine schwache Anregung bei noch niedrigerer Energie gefunden, die dem dipolverbotenen Übergang Cs⁺:4d¹⁰ \rightarrow Cs⁺:4d⁹6s zugeordnet wurde.

Der Einsatz der Cs⁺-4p Absorption äußerte sich im Spektrum von molekularem CsCl und ähnlich bei CsJ durch eine einzige intensive Bande, die auf den Übergang Cs⁺:4p⁶4d¹⁰5s²5p⁶ \rightarrow Cs⁺:4p⁵4d¹⁰5s²5p⁶6s zurückgeführt wurde.

Von Absorptionsmessungen an dampfförmigen Alkalihalogeniden wurden nähere Aussagen über die Natur der elektronischen Übergänge in den Kristallen erwartet. Die in den Spektren der Moleküle gefundenen Strukturen konnten mit jenen korreliert werden, die bei früheren Messungen am Einsatz elektronischer Übergänge aus inneren Schalen der Kristallionen beobachtet worden waren. Die neuen Messungen an Alkalihalogenidmolekülen unterstützen demnach die Annahme von lokalisierten angeregten Endzuständen im Kristall.

Bei der Diskussion galt ein besonderes Interesse dem Vergleich von Bindungsenergien und Anregungsenergien von Alkaliionen in freiem Zustand und in verschiedener Umgebung, wie sie im Molekül und im Kristall durch die Nachbarionen und im freien Atom durch das Leuchtelektron gegeben ist. Die Bindungsenergien der untersuchten Ausgangszustände im Alkaliion des Moleküls konnten im allgemeinen nicht in Form von Seriengrenzen oder Absorptionskanten abgelesen werden. Sie wurden nach einem einfachen Modell aus den Bindungsenergien im freien Ion berechnet, sofern keine anderen Angaben zur Verfügung standen. Die Bindungsenergien von Elektronen in den angeregten – im Grundzustand unbesetzten – Schalen ergaben sich aus der energetischen Lage der Ausgangsniveaus und den gemessenen Übergangsenergien. Aus dem Vergleich der Bindungsenergien im Alkaliion mit unterschiedlicher Umgebung ließ sich für die Endzustände in äußeren Schalen des Ions ein etwas anderer Einfluß der Umgebung als auf die stark an Kern lokalisierten Ausgangszustände ablesen.

Literaturverzeichnis

- ABGW73 J.D. Allen, G.W. Baggess, T.D. Goodman, A.S.J. Wachtel, G.K. Schweitzer J.Elect.Spectr. <u>2</u> (1973), 289-294 A High-Temperature Photoelectron Spectrometer
- ADeh72 T. Aberg, J.L. Dehmer J.Phys. C 6 (1973), 1450-1460 The Role of Highly Localized Excitons in the Photoabsorption Spectra of Ionic Crystals
- ADeh74 T. Aberg, J.L. Dehmer - wird veröffentlicht Comment on Soft X-Ray Absorption by Alkali Halide Crystals
- AMül25 E. v.Angerer, L.A. Müller Phys. ZS <u>26</u> (1925), 643 Zur spektroskopischen Bestimmung der Elektronenaffinität der Halogene
- Amus74 M.Y. Amusia Theory of Collective Excitations in <u>Vacuum Ultraviolet Radiation Physics</u>, Hamburg Pergamon/Vieweg 1974
- Badg34 R.M. Badger J.Chem.Phys. <u>2</u> (1934), 128-131 A Relation Between Internuclear Distance and Bond Force Constants
- Badg35 R.M. Badger J.Chem.Phys. <u>3</u> (1935), 710-714 The Relation Between the Internuclear Distances and Force Constants of Molecules and Its Application to Polyatomic Molecules
- Bagu65 P.S. Bagus Phys.Rev. <u>139</u> (1965), A619-A634 Self-Consistent-Field Wave Functions for Hole States of Some Ne-Like and Ar-Like Ions
- BBKo73 C.P. Baskin, C.F. Bender, P.A. Kollman J.Am.Chem.Soc. <u>95</u> (1973), 5868-5870 Dimers of Lithium Fluoride and Sodium Hydride
- BB1056 J.L. Barton, H. Bloom J.Phys.Chem. <u>60</u> (1956), 1413-1416 A Boiling Point Method for Determination of Vapor Pressures of Molten Salts
- BBra61 L. Brewer, E. Brackett Chem.Rev. <u>61</u> (1961), 425-432 The Dissociation Energies of Gaseous Alkali Halides
- BBur67 J.A. Bearden, A.F. Burr Rev.Mod.Phys. <u>39</u> (1967), 125-142 Reevaluation of X-Ray Atomic Energy Levels
- BCau53 R.F. Barrow, A.D. Caunt Proc.Roy.Soc. A <u>219</u> (1953), 120-140 The Ultra-Violet Absorption Spectra of Some Gaseous Alkali-Metal Halides and the Dissociation Energy of Fluorine
- BChu58 J. Berkowitz, W.A. Chupka J.Chem.Phys. <u>29</u> (1958), 653-657 Polymeric Gaseous Molecules in the Vaporization of Alkali Halides
- BChu66 J. Berkowitz, W.A. Chupka J.Chem.Phys. <u>45</u> (1966), 1287-1298 Photoionization of High-Temperature Vapors. I. The Iodides of Sodium, Magnesium, and Thallium
- BDWa73 J. Berkowitz, J.L. Dehmer, T.E.H. Walker J.Chem.Phys. <u>59</u> (1973), 3645-3653 PES of High-Temperature Vapors. IV. The Cesium Halides.Effects of Spin Orbit Interaction on the Photoelectric and Mass Spectra of the Alkali Halides
- Berk58 J. Berkowitz J.Chem.Phys. <u>29</u> (1958), 1386-1394 Molecular Structure and Vibrational Spectra of Alkali Halide Dimers
- Beth29 H.Bethe Ann.d.Physik <u>3</u> (1929), 133-208 Termaufspaltung in Kristallen

Bing67 W.A. Bingel Theorie der Molekülspektren Chemische Taschenbücher, Hrsg. W. Foerst, H. Grünewald Verlag Chemie 1967 BGFK70 F.C. Brown, C. Gähwiller, H. Fujita, A.B. Kunz, W. Scheifley, N. Carrera Phys.Rev.B 2 (1970), 2126-2138 Extreme-Ultraviolet Spectra of Ionic Crystals BGKL70 F.C. Brown, C. Gähwiller, A.B. Kunz, N.O. Lipari Phys.Rev.Lett. 25 (1970), 927-930 Soft X-Ray Spectra of the Lithium Halides and Their Interpretation BK1e57 R.S. Berry, W. Klemperer J.Chem.Phys. <u>26</u> (1957), 724-726 Spectra of the Alkall Halides. III. Electronic Spectra of Lithium Chloride, Lithium Bromide, and Lithium Iodide Blan64 S.H. Bauer, R.F. Porter Metal Halide Vapours: Structures and Thermochemistry in: <u>Molten Salt Chemistry</u>, ed. by M. Blander Interscience Publishers (1964) BLev32 H. Beutler, H. Levi Z. Elektrochem. <u>38</u> (1932), 589-591 Über die Spektren der Alkalihalogen-Dämpfe Blum72 J. Blumenberg Physik in unserer Zeit, 3. Jahrgang (1972), 117-122 Energieversorgung im Weltraum BMay32 M. Born, J.E. Mayer Z.Physik <u>75</u> (1932), 1-18 Zur Gittertheorie der Ionenkristalle BOpp27 M. Born, J.R. Oppenheimer Ann.d.Physik <u>84</u> (1927), 457-484 Zur Quantentheorie der Molekeln BTCh62 J. Berkowitz, H.A. Tasman, W.A. Chupka J.Chem.Phys. <u>36</u> (1962), 2170-2179 Double-Oven Experiments with Lithium Halide Vapors CHLS70 M. Cardona, R. Haensel, D.W. Lynch, B. Sonntag Phys.Rev. B <u>2</u> (1970), 1117-1131 Optical Properties of the Rubidium and Cesium Halides in the Extreme Ultraviolet Chup59 W.A. Chupka J.Chem.Phys. 30 (1959), 458-465 Dissociation Energies of Some Gaseous Alkali Halide Complex Ions and the Hydrated Ion $K(H_2O)^+$ CMad64 K. Codling, R.P. Madden Phys.Rev.Lett. <u>12</u> (1964), 106-108 Optically Observed Inner Shell Electron Excitation in Neutral Kr and Xe CNSc73 F.J. Comes, U. Nielsen, W.H.E. Schwarz J.Chem.Phys. <u>58</u> (1973), 2230-2237 Inner Electron Excitation of Iodine in the Gaseous and Solid Phase CSho70 E.U. Condon, G.H. Shortley The Theory of Atomic Spectra Cambridge, University Press 1970 A. le Comte, A. Savary, M. Morlais, S. Robin Optics Commun. <u>4</u> (1971), 296-299 CSMR71 Absorption de couches minces de NaF et NaCl entre 25 et 72 eV J.W. Cooper Coop62 Phys.Rev. <u>128</u> (1962), 681-693 Photoionization from Outer Atomic Subshells. A Model Study CTho72 P.H. Citrin, T.D. Thomas J.Chem.Phys. <u>57</u> (1972), 4446-4461 X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Alkali Halides

Darw70 B. de B. Darwent Nat.Stand.Ref. Data Ser., Nat.Bur.Stand. (US) 31 (Jan 1970) Bond Dissociation Energies in Simple Molecules Daud68 R. Daudel Pergamon Press, 1968 The Fundamentals of Theoretical Chemistry DBro67 P. Davidovitis, D.C. Brodhead J.Chem.Phys. <u>46</u> (1967), 2968-2973 Ultraviolet Absorption Cross Sections for the Alkali Halide Vapors Deit36 V. Deitz J.Chem.Phys. <u>4</u> (1936), 575-580 The Vapor Pressure of Potassium Chloride and Caesium Iodide Crystals Dorg25 H.B. Dorgelo Phys. ZS <u>26</u> (1925), 756-794 Die photographische Spektralphotometrie P.D. Dunn, D.A. Reay Phys.Technol. (G.B.) <u>4</u> (1973), 187-201 DRea73 The Heat Pipe S. Datz, W.T. Smith, Jr., E.H. Taylor J.Chem.Phys. <u>34</u> (1961), 558-564 Molecular Assoziation in Alkali Halide Vapors DSTa61 Dunc 71 A.B.F. Duncan Academic Press, New York (1971) Rydberg Series in Atoms and Molecules Dunh32 J.L. Dunham Phys.Rev. 41 (1932), 721-731 The Energy Levels of a Rotating Vibrator East68 G.Y. Eastman Sci.Amer. 218, No. 5 (1968), 38-46 The Heat Pipe Ebin64 H. Ebinghaus Z. Naturforschg. <u>19a</u> (1964), 727-732 Negative Ionen aus Alkalihalogeniden und Elektronenaffinitäten der Alkalimetalle und Alkalihalogenide Eder64 D.L. Ederer Phys.Rev.Lett. 13 (1964), 760-762 Photoionization of the 4d Electrons in Xe D.L. Ederer, T. Lucatorto, R.P. Madden Phys.Rev.Lett. <u>25</u> (1970), 1537-1540 Autoionization Spectra of Lithium ELMa 70 EMSa74 M. Elango, A. Maiste, A. Saar Manifestation of Exciton and Band Effects in K Spektra of Li in Solids in <u>Vacuum Ultraviolet Radiation Physics</u>, Hamburg Pergamon/Vieweg 1974 ERKu58 M. Eisenstadt, G.M. Rothberg, P. Kusch J.Chem.Phys. 29 (1958), 797-804 Molecular Composition of Alkali Fluoride Vapors Fano61 U. Fano Phys.Rev <u>124</u> (1961), 1866-1878 Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts C.Y. Fong, M.L. Cohen Phys.Rev. <u>185</u> (1969), 1168-1176 Pseudopotential Calculation of the Optical Constants of NaCl and KCl FCoh69 FCoo68 U. Fano, J.W. Cooper Rev.Mod.Phys. 40 (1968), 441-507 Spectral Distribution of Atomic Oscillator Strengths FHed71 M.J.B. Fairhead, D.W.O. Heddle J.Phys.E <u>4</u> (1971), 89-92 The Absolute Intensity Calibration of Photographic Emulsion in the Vacuum Ultraviolet

- Fink33 W. Finkelnburg Phys.ZS <u>34</u> (1933), 528-560 Kontinuierliche Gasspektren II FKRo27 J. Franck, H. Kuhn, G. Rollefson Z.Physik 43 (1927), 155-163 Beziehung zwischen Absorptionsspektren und chemischer Bindung bei Alkalihalogenid-der Generationen der G dämpfen Flüg65 S. Flügge Rechenmethoden der Quantentheorie Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1965 Fow166 W.B. Fowler Phys.Rev. <u>151</u> (1966), 657-667 Influence of Electronic Polarization on the Optical Properties of Insulators Frie55 L. Friedman J.Chem.Phys. 23 (1955), 477-483 Mass Spectrum of Lithium Iodide Froe69 C. Froese Fischer North Holland Publishing Company, Amsterdam, Computer Physics Communications <u>1</u> (1969), 151-166 A Multi-Configuration Hartree-Fock Program GACS74 T.D. Goodman, J.D. Allen, Jr., L.C. Cusachs, G.K. Schweitzer J. Electr. Spectr. 3 (1974), 289-304 The Photoelectron Spectra of Gaseous Alkali Halides Gans71 P. Gans Chapman and Hall, Ltd., London EC4 (1971) Vibrating Molecules GCEr64 G.M. Grover, T.P. Cotter, G.F. Erickson J.Appl.Phys. <u>39</u> (1964), 1990-1991 Structures of Very High Thermal Conductance W. Gudat, C. Kunz, H. Petersen Phys.Rev.Lett. <u>32</u> (1974), 1370-1373 Core Excitation and Band Structure in LiF GKPe74 Godw69 R.P. Godwin Synchrotron Radiation as a Light Source in: Springer Tracts in Modern Physics, 51 (1969), 1-73 ed. by G. Höhler, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York
- GPfe68 J. Geiger, H.-Chr. Pfeiffer Z. Physik 208 (1968), 105-112 Untersuchung der Anregung innerer Elektronen von Alkalihalogenidmolekülen im Energieverlustspektrum von 25 kV-Elektronen
- Haug72 A. Haug <u>Theoretical Solid State Physics, Volume I</u> Pergamon Press, Oxford, 1972
- HCHP68 <u>Handbook of Chemistry and Physics</u>, 49th edition 1968-69 HCHP71 <u>Handbook of Chemistry and Physics</u>, 52th edition 1971-72 The Chemical Rubber Co, 18901 Cranwood Parkway, Cleveland, Ohio
- Heat70 Department of Trade and Industry, National Engeneering Laboratory Fluids Group Applied Heat SR: BIB II-70 The Heat Pipe - A List of References
- Herz50 G. Herzberg <u>Molecular Spectra and Molecular Structure</u> <u>Vol. I Spectra of Diatomic Molecules</u> Van Nostrand Reinhold Company, New York (1950)
- HGPr66 G. Hunter, B. Gray, H.O. Pritchard J.Chem.Phys. <u>45</u> (1966), 3806-3816 Born-Oppenheimer Separation for Three-Particle Systems, I. Theory
- HKie71 R.D. Hudson, L.J. Kieffer NASA SP - 3064 Compilation of Ultraviolet Photoabsorption Cross Section for Atoms between 5 and 3500 Å

HKSK69a R. Haensel, G. Keitel, P. Schreiber, C. Kunz Phys.Rev. <u>188</u> (1969), 1375-1380 Optical Absorption of Solid Krypton and Xenon in the Far Ultraviolet HKSK70 R. Haensel, G. Keitel, B. Sonntag, C. Kunz, P. Schreiber phys.stat.sol. (a) <u>2</u> (1970), 85-90 Photo-Absorption Measurement of Li, Be, Na, Mg, Al in the XUV Range R. Haensel, C. Kunz, B. Sonntag Phys.Rev.Lett. 20 (1968), 262-264 Measurement of Photoabsorption of the Lithium Halides Near the Lithium K-Edge HKSo68 HKSS68 R. Haensel, C. Kunz, T. Sasaki, B. Sonntag Phys.Rev.Lett. 20 (1968), 1436-1438 Measurement of Photoabsorption of the Sodium Halides Near the Sodium L_{2,3} Edge HKun67 R. Haensel, C. Kunz Z.Angew. Physik <u>23</u> (1967), 276-295 Experimente mit der Synchrotronstrahlung HLuc 73 M.M. Hessel, T.B. Lucatorto Rev.Sci.Instr. <u>44</u> (1973), 561-563 The Rotating Heat-Pipe Oven; A Universal Device for the Containment of Atomic and Molecular Vapor HLun69 L. Hedin, S. Lundquist Effects of Electron-Electron and Electron-Phonon Interactions on the One-Electron States of Solids in <u>Solid State Physics 23</u> (1969), 1-181 Academic Press, New York HMcL73 F. Herman, A.D. McLean, R.K. Nesbest Computational Methods for Large Molecules and Localized States in Solids Plenum Press, New York 1973 HMST54 A. Honig, M. Mandel, M. L. Stitch, C.H. Townes Phys.Rev. <u>96</u> (1954), 629-642 Microwave Spectra of the Alkali Halides Hobs55 R.M. Hobson J.Chm.Phys. <u>23</u> (1955), 2463-2464 Ionization and Dissociation Processes in the Vapors of Lithium Chloride, Sodium Chloride, and Potassium Chloride HPoh29 R. Hilsch, R.W. Pohl Z. Physik <u>57</u> (1929), 145-153 Die in Luft meßbaren ultravioletten Dispersionsfrequenzen der Alkalihalogenide HPoh30 R. Hilsch, R.W. Pohl Z. Physik <u>59</u> (1930), 812-819 Einige Dispersionsfrequenzen der Alkalihalogenidkristalle im Schumanngebiet HSk163 F. Herman, S. Skillman Atomic Structure Calculations Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J. (1963) Hubb71 J.H. Hubbell Atomic Data 3 (1971), 241-297 Survey of Photon Attenuation Coefficient Measurements 10 eV - 100 GeV JBer72 C.K. Jørgensen, H. Berthou Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab Matematik-fisiske Meddeleser <u>38</u> (1972), 15 Photo-Electron Spectra Induced by X-Rays of above 600 Non-Metallic Compounds Containing 77 Elements KCol74 A.B. Kunz, T.C. Collins J.Phys. B 7 (1974), L69-L72 Development of a non-local one particle excitation hamiltonian for atomic, molecular and solid state systems KHKS69 C. Kunz, R. Haensel, G. Keitel, P. Schreiber, B. Sonntag Proc. NBS-Conf. 'Electronic Density of States', Washington, D.C. (1969) NBS Special Publication <u>323</u> (1971), 275 Photoabsorption Measurement of Li, Be, Na, Mg and Al in the Vicinity of K and LII,III-Edges KMcF74 S.P. Kowalczyk, F.R. McFeely, L. Ley, R.A. Pollack, D.A. Shirley Phys.Rev. B <u>9</u>, (1974), 3573-3581 X-Ray Photoemission Studies of the Alkali Halides

KMCo73 A.B. Kunz, D.J. Mickish, T.C. Collins Phys.Rev.Lett. <u>31</u> (1973), 756-759 Absorption of Soft X-Rays by Insulators with a Forbidden Exciton Transition Koop34 T. Koopmans Physica 1 (1934), 104-113 Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms KRic57 W. Klemperer, S.A. Rice J.Chem.Phys. <u>26</u> (1957), 618-624 Infrared Spectra of the Alkali Halides. I. Lithium Halides Kunz73a C. Kunz Proc.Intern. Symp. Synchrotron Radiation Users, Daresbury, January 1973 DNPL / <u>R26</u> (1973), 68 Grazing Incidence Spectrometers, Crystal Spectrometers and Scattered Light Problems E. Was Kunz74 A.B. Kunz Phys.Rev. - wird veröffentlicht Optical Absorption and Photo Emission Edges in Insulating Solids Kusc53 P. Kusch J.Chem.Phys. <u>21</u> (1953), 1424 Dimerization in NaF LCGo64 D.R. Lide, P. Cahill, L.P. Gold J.Chem.Phys. <u>40</u> (1964), 156-159 Microwave Spectrum of Lithium Chloride Levi34 H. Levi Dissertation, Friedr. Wilhelms Universität Berlin 1934 Über die Spektren der Alkalihalogen-Dämpfe Loth69 G.F. Lothian Absorption Spectrophotometry Adam Hilger, Ltd., London, 1969 Lotz70 W. Lotz J.Opt.Soc.Am. 60 (1970), 206-210 Electron Binding Energies in Free Atoms Matc67 R.L. Matcha J.Chem.Phys. <u>47</u> (1967), 4595-4606 Theoretical Analysis of the Electronic Structure and Molecular Properties of the Alkali Halides I. Lithium Chloride Matc67a R.L. Matcha J.Chem.Phys. <u>47</u> (1967), 5295-5302 Theoretical Analysis of the Electronic Structure and Molecular Properties of the Alkali Halides II. Sodium Fluoride Matc68 R.L. Matcha J.Chem.Phys. <u>48</u> (1968), 335-343 Theoretical Analysis of the Electronic Structure and Molecular Properties of III. Sodium Chloride Matc68a R.L. Matcha J.Chem.Phys. 49 (1968), 1264-1271 Theoretical Analysis of the Electronic Structure and Molecular Properties of IV. Potassium Fluoride R.L. Matcha CPG - Series QC-1, 1970, Chemical Physics Group, University of Houston, Texas Compendium of Alkali Halide Wavefunctions Matc70 Matc70a R.L. Matcha J.Chem.Phys. <u>53</u> (1970), 485-495 Theoretical Analysis of the Electronic Structure and Molecular Properties of the Alkali Halides V. Potassium Chloride and Lithium Bromide Matc70b R.L. Matcha J.Chem.Phys. <u>53</u> (1970), 4490-4496 Theoretical Analysis of the Electronic Structure and Molecular Properties of the Alkali Halides VI. Rubidium Fluoride and Sodium Bromide

- 151 -Maye33 J.E. Mayer J.Chem.Phys. 1 (1933), 270-279 Dispersion and Polarizability and the van der Waals Potential in the Alkali Halides McGu70 E.J. McGuire SC-RR-70-721 (1970), Sandia Laboratories, Albuquerque, New Mexico Atomic Subshell Photoionization Cross Sections for 2 < Z < 54 MCod65 R.P. Madden, K. Codling Astrophys. J. <u>141</u> (1965), 364-375 Two-Electron Excitation States in Helium MCub58 T.A. Milne, D. Cubicciotti J.Chem.Phys. 29 (1958), 846-851 Calculation of the Energies of Gaseous Alkali Halide Dimer Molecules MCub59 T.A. Milne, D. Cubicciotti J.Chem.Phys. <u>30</u> (1959), 1625-1626 Calculation of the Energies of Some Alkali Halide Trimers McWS69 R. McWeeny, B.T. Sutcliffe Methods of Molecular Quantum Mechanics Academic Press, 1969, London, New York MHM037 L.R. Maxwell, S.B. Hendricks, V.M. Mosley Phys.Rev. <u>52</u> (1937), 968-972 Interatomic Distances of the Alkali Halide Molecules by Electron Diffraction Miln58 T.A. Milne J.Chem.Phys. <u>28</u> (1958), 717-718 Determination of Relative Partial Pressures from Mass Spectrometer Ion Intensity Measurements MKCu58 T.A. Milne, H.M. Klein, D. Cubicciotti J.Chem.Phys. <u>28</u> (1958), 718-719 Mass Spectrometer Analysis of the Vapor in Equilibrium with the Alkali-Metal Chlorides MKus56 R.C. Miller, P. Kusch J.Chem.Phys. <u>25</u> (1956), 860-876 Molecular Composition of Alkali Halide Vapors MLFL73 W.P. Menzel, C.C. Lin, D.F. Fouquet, E.E. Lafon, R.C. Chaney Phys.Rev.Lett. <u>30</u> (1973), 1313-1315 Optical Dielectric Function of the Lithium-Fluoride Crystal MMay33 J.E. Mayer, M.G. Mayer Phys.Rev. <u>43</u> (1933), 605-611 The Polarizabilities of Ions from Spectra MMSh72 G.V. Marr, I.H. Munro, J.C.C. Sharp DNPL / R24 - Daresbury Nuclear Physics Laboratory, Daresbury, England Synchrotron Radiation: A Bibliography
 - Moor49 C.H.E. Moore Circ. NBS (1949) 467 <u>Atomic Energy Levels 1</u>
 - MSti69 K. Mathiak, P. Stingel <u>Gruppentheorie</u> Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt (1969)
 - Müll27 L.A. Müller Ann. d. Physik <u>82</u> (1927), 39-66 Absorptionsspektren der Alkalihalogenide in wässriger Lösung und im Dampf
 - Mull37 R.S. Mulliken Phys.Rev. <u>51</u> (1937), 310-332 Low Electronic States of Simple Heteropolar Diatomic Molecules: III. Hydrogen and Univalent Metal-Halides
 - Nern03 W. Nernst Z. Elektrochem. <u>9</u> (1903), 622-628 Über Molekulargewichtsbestimmungen bei sehr hohen Temperaturen
 - Nich69 R.W. Nicholls Electronic Spectra of Diatomic Molecules in <u>Physical Chemistry - An Advanced Treatise</u>, <u>Vol. III</u> ed. by H. Eyring, D. Henderson, W. Jost Academic Press, New York, 1969

NISa71 S. Nakai, T. Ishii, T. Sagawa J.Phys.Soc. Japan <u>30</u> (1971), 428-439 Core Exciton Absorption in Sodium Halides NSA173 V.V. Nemoshkalenko, A.I. Senkevich, V.G. Aleshin Sov.Phys. Dokl. <u>17</u> (1973), 936-939 Photoelectron Spectra and Zone Structure of Alkali Halide Crystals NSPM55 J.Chem.Phys. 23 (1955), 1997-2011 Report on Notation for the Spectra of Polyatomic Molecules OCKu53 S.A. Ochs, R.E. Cote, P. Kusch J.Chem.Phys. <u>21</u> (1953), 459-471 On the Radiofrequency Spectrum of the Components of a Sodium Chloride Beam. The Dimerization of the Alkali Halides OHig55 C.T. O'Konski, W.I. Higuchi J.Chem.Phys. <u>23</u> (1955), 1175-1176 Structure and Calculation of the Binding Energy of Gaseous Alkali Halide Dimers Onod71 Y. Onodera Phys.Rev. B 4 (1971), 2751-2757 Interference of an Exciton with the Continuum Absorption Caused by the Electron-Hole Exchange Interaction Pant74 S.T. Pantelides wird veröffentlicht Electronic Excitation Energies and the Soft-X-Ray Absorption Spectra of Alkali Halides Pant74a S.T. Pantelides wird veröffentlicht On the Interpretation of the $Na^{+}L_{2,3}$ Soft-X-Ray Absorption Spectra of the Paul27 L. Pauling Proc. Roy. Soc. A114 (1927), 181-211 The Theoretical Predictions of the Physical Properties of Many-Electron Atoms and Ions, Mole Refraction, Diamagnetic Susceptibility, and Extension in Space Paul60 L. Pauling The Nature of the Chemical Bond, third edition Cornell University Press, Ithaca, New York, (1960) S.T. Pantelides, F.C. Brown Phys.Rev.Lett. <u>33</u> (1974), 298-301 New Interpretation of the Soft-X-Ray Absorption Spectra of Several Alkali Halides PBro74 Pete73 H. Petersen Diplomarbeit, Universität Hamburg 1973 Photoabsorption von Caesium-Dampf im extremen Ultraviolett F.K. du Pré, R.A. Hunter, E.S. Rittner J.Chem.Phys. <u>18</u> (1950), 379-380 Concerning the Work of Polarization in Ionic Crystals of the NaCl Type. PHR150 III. Numerical Results for a Single Charge in the Rigid Lattice H. Petersen, K. Radler, B. Sonntag, R. Haensel J.Phys. B $\underline{8}$ (1975), 31-37 Photoabsorption of Atomic Cs in the VUV PRSH74 PSch58 R.F. Porter, R.C. Schoonmaker J.Chem.Phys. 29 (1958), 1070-1074 Mass Spectrometric Study of the Vaporization of LiF, NaF, and LiF-NaF Mixtures PWPr74 A.W. Potts, T.A. Williams, W.C. Price wird veröffentlicht Photoelectron Spectra and Electronic Structure of Diatomic Alkali Halides W. Pong, J.A. Smith Phys.Rev. B <u>9</u> (1974), 2674-2678 Photoemission Studies of LiCl, NaCl, and KCl PSm174 Rad169 K. Radler Diplomarbeit, Universität Hamburg 1969 Experimentelle Bestimmung der optischen Absorption von Ta, W, Re, Pt für Photonenenergien zwischen 30 eV und 600 eV

Rans60	B.J. Ransil Rev.Mod.Phys. <u>32</u> (1960), I: 239-244, II: 245-254 Studies in Molecular Structure I. Scope and Summary of the Diatomic Molecule Program II. LCAT-MO-SCF Wave Functions for Selected First Row Diatomic Molecules
Ritt51	E.S. Rittner J.Chem.Phys. <u>19</u> (1951), 1030-1035 Binding Energy and Dipole Moment of Alkali Halide Molecules
RKle57	S.A. Rice, W. Klemperer J.Chem.Phys. <u>27</u> (1957), 643-645 Thermodynamic Properties of the Gaseous Alkali Halides
RKle57a	S.A. Rice, W. Klemperer J.Chem.Phys. <u>27</u> (1957), 573-579 Spectra of Alkali Halides. II. The Infrared Spectra of the Sodium and Potassium Halides, RbCl and CsCl
Roth61	G.M. Rothberg J.Chem.Phys. <u>34</u> (1961), 2069-2078 Binding Energies of Alkali Halide Molecules
Rose70	<u>Tables Internationales de Constants Sélectionées, 17</u> : <u>Données Spectroscopiques relatives aux Molécules Diatomiques</u> Zusammengestellt von B. Rosen Pergamon Press, 1970
RSG174	J.J. Ritsko, S.E. Schnatterly, P.C. Gibbons Phys.Rev.Lett. $\underline{32}$ (1974), 671-674 Simple Calculation of $L_{II,III}$ Absorption Spectra of Na, Al, and Si
Sams67	J.A.R. Samson <u>Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy</u> John Wiley & Sons, Inc., New York, London, Sidney, 1967
Scha72	H.F. Schaefer <u>The Electronic Structure of Atoms and Molecules</u> Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass. Menlo Park, California, 1972
Sch155	L.I. Schiff <u>Quantum Mechanics</u> , third edition McGraw-Hill Book Company, New York, 1968
Schm31	H.D. Schmidt-Ott Z. Physik <u>69</u> (1931), 724-734 Über kontinuierliche Absorptionsspektra der gasförmigen Alkalihalogenide im Ultraviolett
Schw49	J. Schwinger Phys.Rev. <u>75</u> (1949), 1912-1925 On the Classical Radiation of Accelerated Electrons
Schw74	W.H.E. Schwarz, Universität Bonn, Lehrstuhl für Theoretische Chemie private Mitteilung
SLan71	P.P. Sorokin, J.R. Lankard J.Chem.Phys. <u>55</u> (1971), 3810-1813 Emission Spectra of Alkali-Metal Molecules Observed with a Heat Pipe Discharge Tube
Slat60	J.C. Slater <u>Quantum Theory of Atomic Structure I, II</u> McGraw-Hill Book Company, New York, 1960
Slat63	J.C. Slater <u>Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. I</u> McGraw-Hill Book Company, New York, 1963
Slat65	J.C. Slater <u>Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. II</u> McGraw-Hill Book Company, New York, 1965
SMac53	P. Swings, J.E. Mack J.O.S.A. <u>43</u> (1953), 422-429 Notation for the Spectra of Diatomic Molecules

SNFN67	K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, SE. Karlsson, J. Lindgren, B. Lindberg <u>ESCA - Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of</u> <u>Electron Spectroscopy</u> Almqvist & Wiksells Boktryckeri AB, Uppsala, 1967
Somm29	K. Sommermeyer Z. Physik <u>56</u> (1929), 548-562 Ein neues Spektrum der gasförmigen Alkalihalogenide und seine Deutung
Sonn73	B.F. Sonntag Phys.Rev. B 9 (1974), 3601-3602 The observations of 'forbidden' soft x-ray transitions Li K-absorption in LiF
SPor59	R.C. Schoomaker, R.F. Porter J.Chem.Phys. <u>30</u> (1959), 283-285 Heats of Dimerization of Alkali Fluoride Molecules
Sprü74	G. Sprüssel Diplomarbeit, Universität Hamburg 1975 Photoabsorptionsmessungen an CsCl-Dampf im Bereich der Cs ⁺ -5p Übergänge
SSk172	V. Saile, M. Skibowski phys.stat.sol. (b) <u>50</u> (1972), 661-672 Excitation of the Cs-5p Core Level in Cesium Halides at 30 K
SSug73	C. Satoko, S. Sugano J.Phys.Soc. Japan <u>34</u> (1973), 701-710 Absorption Spectra of Excitons in Alkali Halides in the Vacuum-Ultraviolet Region
Tere26	A. Terenin Z. Physik <u>37</u> (1926), 98-125 Anregung von Atomen und Molekülen zur Lichtemission. II.
TSch55	C.H. Townes, A.L. Schawlow <u>Microwave Spectroscopy</u> McGraw-Hill Publishing Company, Ltd., London, 1955
VC0069	C.R. Vidal, J. Cooper J.Appl.Phys. <u>40</u> (1969), 3370-3374 Heat-Pipe Oven: A Well-Defined Metal Vapor Device for Spectroscopic Measurements
VGor65	S.E. Veazey, W. Gordy Phys.Rev. A <u>138</u> (1965), 1303-1311 Millimeter-Wave Molecular Beam-Spectroscopy: Alkali Fluorides
VHal71	C.R. Vidal, F.B. Haller Rev.Sci.Instr. <u>42</u> (1971), 1779-1784 Heat Pipe Oven Applications, I. Isothermal Heater of Well Defined Temperature II. Production of Metal Vapor-Gap Mixtures
VHes72	C.R. Vidal, M.M. Hessel J.Appl.Phys. <u>43</u> (1972), 2776-2780 Heat Pipe Oven for Homogeneous Mixtures of Saturated and Unsaturated Vapors
Vida72	C.R. Vidal Physik in unserer Zeit <u>3</u> (1972), 174-183 Der Heat-Pipe Ofen (ein neues Instrument der Spektroskopie)
Wah170	A.C. Wahl Chemistry from Computers: A New Instrument for the Experimentalist in <u>Sigma Molecular Orbital Theory</u> ed. by S. Sinanogly, K.B. Wiberg Yale University Press, New Haven, 1970
WKGS63	L. Wharton, W. Klemperer, LP. Gold, P. Strauch, V.E. Derr J.Chem.Phys. <u>38</u> (1963), 1203-1210 Microwave Spectrum, Spectroscopic Constants and Electric Dipol Moment of Li ⁶ F ¹⁹
Wolf73	H.W. Wolff Diplomparbeit, Universität Hamburg, 1972 Untersuchung der optischen Absorption von Natrium-Dampf für Photonenenergien zwischen 30 eV und 150 eV
Wolf74	H.W. Wolff Programmsystem zur Errechnung von atomaren Spektren unter teilweiser Verwendung von modifizierten Routinen des HF-Programms von (Froe69), nicht veröffentlicht

- WRSH72 H.W. Wolff, K. Radler, B. Sonntag, R. Haensel Z. Physik <u>257</u> (1972), 353-368 Photoabsorption of Atomic Sodium in the VUV
- Zima65 J.M. Ziman <u>Principles of the Theory of Solids</u> University Press, Cambridge (1965)
- ZMay44 B.H. Zimm, J.E. Mayer J.Chem.Phys. <u>12</u> (1944), 362-369 Vapor Pressure, Heats of Vaporization, and Entropies of Some Alkali Halides

Dieser Arbeit liegen Absorptionsexperimente zugrunde, die in den Jahren 1972 und 1973 am Deutschen Elektronen-Synchrotron innerhalb der Abteilung Synchrotronstrahlung des II. Instituts für Experimentalphysik der Universität Hamburg durchgeführt wurden.

Herr Prof. Dr. R. Haensel gab den Anstoß für die Untersuchungen und zeigte rege Anteilnahme an ihrem Fortgang. Herr Dr. B. Sonntag hat diese Arbeit durch zahlreiche Anregungen und Diskussionen ganz wesentlich gefördert. Weitere wertvolle Diskussionsbeiträge stammen von Herrn Dipl.-Phys. H.W. Wolff, Herrn Dr. E.E. Koch und Herrn Dr. W.H.E. Schwarz. Ich danke allen für ihr Interesse und ihre Hilfe.

Mein Dank gilt darüber hinaus den Angehörigen des Deutschen Elektronen-Synchrotrons und des II. Instituts für Experimentalphysik, die sich am technischen Aufbau des Experiments beteiligten, sowie den Mitgliedern der Abteilung Synchrotronstrahlung, die an der Lösung zahlreicher Einzelprobleme mitwirkten.

Bei der Fertigstellung der Arbeit halfen Herr J. Schmidt, Fräulein K. Köhler, Fräulein D. Stanusch und Herr R. Radler durch Photoarbeiten. Frau E. Thumann übernahm freundlicherweise die mühevolle Schreibarbeit. Für diese und weitere Unterstützungen durch meine Frau bin ich sehr dankbar.