

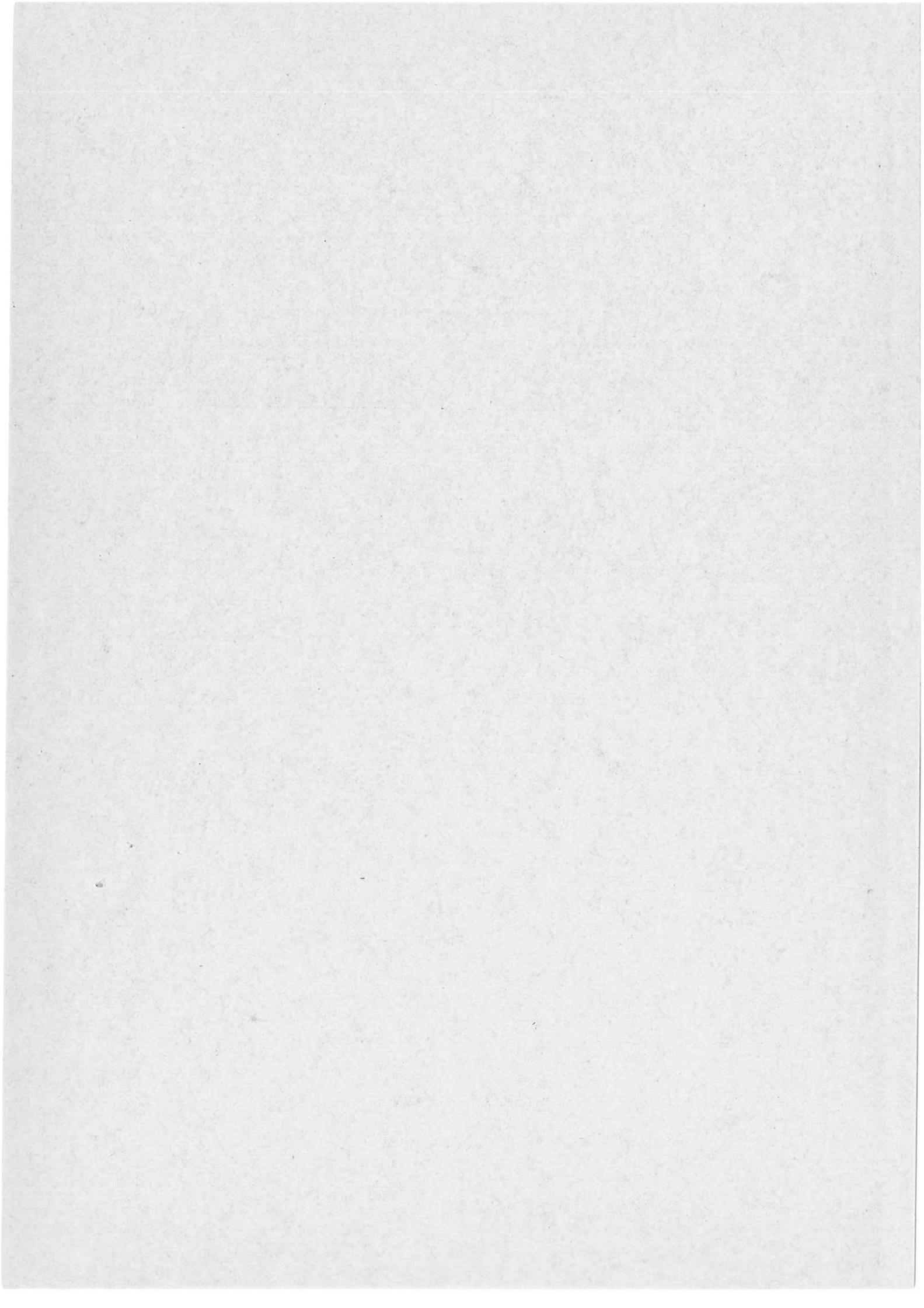
Interner Bericht
DESY F41-76/2
April 1976

DESY-Bibliothek
2. JUNI 1976

Optische Anregung der Cs^+ 5p-Elektronen in molekularem CsCl

von

Gérard Sprüssel



Optische Anregung der Cs⁺ 5p-Elektronen
in molekularem CsCl

Experimentelle physikalische Diplomarbeit
des Fachbereiches Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Gérard Sprüssel

Hamburg 1975

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
1. Einleitung	1
2. Theoretische Vorbemerkungen	4
2.1 Elektronenzustände zweiatomiger Moleküle	4
2.1.1 Schrödingergleichung	4
2.1.2 Klassifizierung der Elektronenzustände	6
2.2 Potentialverlauf und Hauptmerkmale der Spektren zweiatomiger Moleküle	8
2.2.1 Kerngleichung	8
2.2.2 Darstellungen des Potentialverlaufes	11
a) Elektrostatisches Modell starrer Ionen	11
b) Verfeinertes elektrostatisches Modell	12
c) Potenzreihendarstellung in der Umgebung des Gleichgewichtsabstandes	15
2.2.3 Absorptionsspektrum zweiatomiger Moleküle	16
3. Experimentelle Durchführung	20
3.1 Versuchsaufbau	20
3.1.1 Die Absorptionszelle	21
3.1.2 Präparation der druckstabilen Fenster	23
a) Herstellungsmethode dünner Folien und Schichtdickenbestimmung	23
b) Geeignete Materialien für den Energiebereich 10eV bis 22eV und Präparations-schwierigkeiten	26
c) Endgültige Präparationsmethode	29
3.1.3 Einige Eigenschaften von CsCl und daraus abgeleitete experimentelle Folgerungen	31
3.1.4 Spektrograph und Photomaterial	35
3.2 Auswertung der Spektren	37
3.2.1 Bestimmung des Absorptionsquerschnittes	37
3.2.2 Ermittlung der Energielagen der Absorptionsstrukturen	40
3.2.3 Fehlerabschätzung	41
4. Meßergebnisse und Diskussion	45
4.1 Übersicht über die Ergebnisse	45
4.2 Diskussion der Elektronenanregungen	46
4.2.1 Interpretation mit Hilfe des Ionenmodells	46
4.2.2 Grenzen des Ionenmodells und darüber hinausgehende Überlegungen	49

	<u>Seite</u>
4.2.3 Strukturen oberhalb 16eV	52
4.2.4 Vergleich mit Festkörpermessungen	58
4.3 Verschiebungen der Ionisationsenergien	59
4.4 Diskussion der Vibrationsstrukturen	66
4.4.1 Bestimmung des Vibrationsquants der angeregten elektronischen Zustände	66
4.4.2 Darstellungen der Potentialkurven	69
4.4.3 Überlegungen zur Linienbreite der Elektronenübergänge	73
5. Zusammenfassung	75
Literaturverzeichnis	78
Danksagung	

1. Einleitung

Die Alkalihalogenide gehören zu den einfachsten Molekülen und sind Musterbeispiele für die ionische Bindung. Daher sind sie für das Studium dieser Bindungsart, des elektronischen Aufbaus der Materie und der Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung interessant.

Da sie jedoch im Vakuumultraviolett-Bereich schwer zugänglich sind (so werden zur Bildung ausreichenden Moleküldampfdruckes Temperaturen von ca. 600°C bis über 1000°C benötigt), beschränkten sich bislang die Untersuchungen auf niederenergetische Anregungen. So ist z.B. der Potentialverlauf des Molekülgrundzustandes mit Messungen der Vibrations- und Rotationsanregungen sehr genau bestimmt worden (HMST 54). Bei den Elektronenanregungen beschränkten sich die Untersuchungen bisher meist auf Messungen der Ionisierungs- bzw. Bindungsenergien der Elektronen des äußersten Orbitals (z.B. BDWa 73). Dieses Orbital wird fast ausschließlich durch die äußerste Halogen-p-Schale charakterisiert.

Über Anregungen innerer - insbesondere dem Alkali-Ion zuzuordnender - Schalen war bis vor einigen Jahren noch nichts bekannt. Erst in letzter Zeit sind derartige Untersuchungen vorgenommen worden (Radl 74, RSon 75).

Bei den leichten Alkalihalogeniden existieren für den Grundzustand 'a priori' Molekülrechnungen (z.B. Matc 67-70). Im Gegensatz hierzu gibt es über angeregte Zustände und beson-

ders für die schweren Alkalihalogenide keinerlei derartigen Berechnungen. In diesem Fall muß man einfache Modellvorstellungen heranziehen, die allerdings bereits häufig befriedigende Ergebnisse liefern. So lassen sich im Rahmen des Ionenmodells die Übergänge am Einsatz der Absorptionsspektren molekularer Alkalihalogenide beschreiben, indem die Molekülübergänge den entsprechenden Übergängen im freien Ion zugeordnet werden. Denn am Einsatz der Anregungen innerer Schalen sind die Übergänge relativ stark an einem der beiden Molekülpartner lokalisiert.

Dieses Modell erlaubt außerdem Aussagen über Verschiebungen von Ionisations- bzw. Bindungsenergien beim Übergang vom freien Ion zum Molekül oder auch Kristall. Daher sind Vergleiche zwischen Kristall- und Molekülspektren von großem Interesse. Im Bereich der Anregungen innerer Schalen, den sogenannten Rumpfanregungen, können Festkörperabsorptionsspektren häufig nur unbefriedigend durch das Einelektronenbändermodell beschrieben werden. Der Vergleich zwischen Festkörper- und Molekülspektren kann zur Klärung der Diskrepanzen beitragen, die auf den lokalen Charakter der Anregungen zurückzuführen sind.

Bei den Untersuchungen der Alkalihalogenidmoleküle sind die Cs-Halogenide experimentell am leichtesten zugänglich, da für sie die niedrigsten Temperaturen erforderlich sind. Bei CsJ und CsCl lagen auch schon experimentelle Erfahrungen durch Messungen der Cs^+4p - und Cs^+4d -Anregungen vor (Radl 74).

Daher wurde im Rahmen einer Untersuchungsreihe der optischen Anregungen von Alkalimetallen (z.B. HKSK 70, Wolf 72, Pete 72) und Alkalihalogeniden in fester (HKSS 68, Blec 71, Sail 73, Zier 74) und dampfförmiger Phase (Radl 74) das hier beschriebene Absorptionsexperiment an molekularem CsCl durchgeführt. Dabei sollten die Anregungen der $Cs^{+}5p$ -Unterschale im CsCl untersucht werden.

Im nächsten Kapitel werden die wichtigsten - im folgenden benötigten - theoretischen Grundlagen vorgestellt. Es folgt eine Beschreibung der Durchführung des Experiments und der Auswertung der photographisch registrierten Spektren. Anschließend wird im 4. Kapitel das Absorptionsspektrum von molekularem CsCl vorgestellt und mit Hilfe des Ionenmodells diskutiert. Es werden qualitative und quantitative Aussagen im Rahmen dieses Modells gemacht, aber auch seine Grenzen aufgezeigt.

2. Theoretische Vorbemerkungen

2.1 Elektronenzustände zweiatomiger Moleküle

2.1.1 Schrödingergleichung

Quantenmechanisch beschreibt die Schrödingergleichung die Bewegung der Elektronen und Kerne im Molekül aufgrund der zwischen ihnen wirkenden Kräfte und äußerer Felder. Beschränkt man sich auf die inneren Kräfte des Moleküls, so liefert die Lösung von

$$H\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_n) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_n) \quad (2.1)$$

mit H= Hamiltonoperator aller inneren Wechselwirkungen

\vec{r}_1 = Koordinaten aller Elektronen

\vec{r}_n = Koordinaten der Kerne

die stationären Molekülzustände. Diese werden beschrieben durch die zugehörige Wellenfunktion $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_n)$ und den Energieeigenwert E. Dabei berücksichtigt der Hamiltonoperator je nach Güte der Näherung neben der Coulomb-Wechselwirkung auch die Wechselwirkungen infolge der magnetischen Bahn- und Spinnmomente.

Beschränkt man sich auf den einfachsten Fall - Berücksichtigung nur der Coulomb-Wechselwirkung - so ist selbst dann die Schrödingergleichung für mehr als zwei Teilchen nicht analytisch lösbar. Der Hamiltonoperator für ein zweiatomiges Molekül hat dann folgendes Aussehen:

$$H_{\text{Coul WW}} = -\sum \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 - \frac{\hbar^2}{2M_{n1}} \nabla_{r_{n1}}^2 - \frac{\hbar^2}{2M_{n2}} \nabla_{r_{n2}}^2 + V \quad (2.2)$$

mit m_e : Elektronenmasse

$M_{n1/n2}$: Masse des Kernes n1 bzw. n2

V: Coulombwechselwirkung zw. allen Elektronen und den Kernen

Dabei kann V folgendermaßen geschrieben werden:

$$V = \underbrace{\sum \frac{V_{ee}(\vec{r}_1)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_1'|}}_{\text{Elektro-}} + \underbrace{\sum \frac{V_{nn}(\vec{r}_n)}{|\vec{r}_{n1} - \vec{r}_{n2}|}}_{\text{Kern-}} - \underbrace{\sum \frac{V_{en}(\vec{r}_1, \vec{r}_n)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_n|}}_{\text{Elektronen}} \quad (2.3)$$

nenpaare
paar
und Kerne

mit: $Z_{n(1/2)} \cdot e = \text{Ladung des Kernes } n(1/2)$

Bei Näherungsverfahren geht man häufig von der Born - Oppenheimer - Näherung aus. Diese erlaubt aufgrund des großen Verhältnisses von Kern- zu Elektronenmassen die Darstellung der Wellenfunktion in Form eines Produktes:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_n) = \Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_n) \cdot \Psi_n(\vec{r}_n) \quad (2.4)$$

Und man erhält für beide Komponenten einfachere Gleichungen (Scha 72):

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_1}^2 + V_{ee}(\vec{r}_1) - V_{en}(\vec{r}_1, \vec{r}_n) \right\} \cdot \Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_n) = E_e(\vec{r}_n) \Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_n)$$

Elektronen (2.5)

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M_{n1}} \nabla_{r_{n1}}^2 - \frac{\hbar^2}{2M_{n2}} \nabla_{r_{n2}}^2 + E_e(\vec{r}_n) + V_{nn}(\vec{r}_n) \right\} \Psi_n(\vec{r}_n) = W \cdot \Psi_n(\vec{r}_n)$$

Kerne mit $E_e(\vec{r}_n) + W = E$ (2.6)

Die erste Gleichung beschreibt die Elektronenbewegung mit festen Kernkoordinaten (\vec{r}_n) als Parameter. Sie enthält nicht die Abstoßung der beiden Kerne voneinander und ist sehr ähnlich der Schrödingergleichung für ein Atom. Der einzige Unterschied besteht im Term $V_{en}(\vec{r}_1, \vec{r}_n)$, der die Überlagerung der Coulombbeiträge eines Elektrons im Feld zweier Kerne berücksichtigt.

Auch die so vereinfachte Gleichung 2.5 kann nicht analytisch gelöst werden. Da es im Gegensatz zu den leichten Alkali - Halogeniden für die Cs -Halogenide (und speziell für CsCl) keine 'ab initio' Berechnungen gibt, muß man sich mit einfacheren Modellen behelfen (z.B. zur Beschreibung der möglichen Energietermmannigfaltigkeit und Klassifizierung der Terme).

2.1.2 Klassifizierung der Elektronenzustände

Die mögliche Anzahl der Energieterme, die zu einer Konfiguration des Moleküls gehört, wird in Analogie zum Vektormodell des Atoms bestimmt (Herz 50). Im Atom sieht man die Orbitale als unabhängig voneinander an und charakterisiert die einzelnen Elektronen durch individuelle Quantenzahlen:

Hauptquantenzahl: $n_j = 1, 2, \dots$

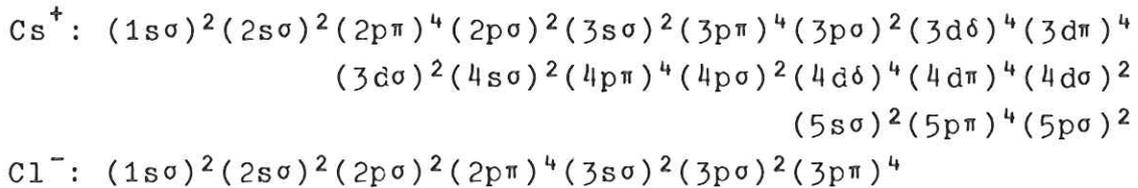
Bahndrehimpulsquantenzahl: $l_j = 0, 1, \dots, (n-1); (\text{auch } s, p, d, \dots)$

Richtungsquantenzahl d. Spins: $m_{s_j} = -1/2, +1/2$

Da die Richtungsentartung von Energieeigenwerten der Zustände n_j, l_j im Molekül aufgehoben ist (wegen des zusätzlichen axialsymmetrischen Feldes in Richtung der Kernverbindungsline ist der Bahndrehimpuls eines Elektrons keine Konstante der Bewegung mehr), resultiert im Gegensatz zum Atom eine weitere Charakterisierung nur nach dem Betrag der Richtungsquantenzahl des Bahndrehimpulses (m_{l_j}):

$\lambda_j = |m_{l_j}| = 0, 1, 2, \dots, l_j; (\text{auch } \sigma, \pi, \delta, \dots)$

Damit lassen sich z.B. die 54 Elektronen eines Cs^+ -Ions und die 18 Elektronen eines Cl^- -Ions im Grundzustand folgendermaßen klassifizieren:



Die hochgestellten Zahlen geben die Elektronenbesetzung an. Für abgeschlossene Schalen beträgt sie bei Berücksichtigung des Pauliprinzips gleich 2 bzw. 4. Bei dieser Schreibweise nimmt die Bindungsenergie von links nach rechts ab. Es liegen bei beiden Ionen nur abgeschlossene Schalen vor, die sich - abgesehen von den äußeren - im Molekül nur wenig überlappen. Diese äußersten Orbitale können aufgrund ihrer Überlappung nicht mehr eindeutig dem Halogen- oder Alkali-Ion zugeordnet werden.

Bei Verwendung der Russell.-Saunders Kopplung setzen sich im Vektormodell des Moleküls die einzelnen Bahndrehimpuls- und Spinvektoren folgendermaßen zusammen:

$$\begin{aligned} \Lambda &= \sum_j \lambda_j = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{auch: } \Sigma, \Pi, \Delta, \dots) & (2.7) \\ \tilde{\Sigma} &= \sum_j m_{s_j} \end{aligned}$$

Λ bzw. $\tilde{\Sigma}$ werden dem Betrag der Bahndrehimpuls- bzw. Spin-Komponente in Richtung der Molekülachse zugeordnet. Mit der resultierenden elektronischen Drehimpulskomponente Ω des Moleküls ($\Omega = \Lambda + \tilde{\Sigma}$) ergibt sich wie im Atom als Kurzform für die Termbezeichnung $^{2S+1}\Lambda_{\Omega}$. Dabei bezeichnet S den Maximalwert von $\tilde{\Sigma}$.

Neben der LS-Kopplung nach Russel-Saunders können im Molekül auch eine Reihe von anderen Kopplungstypen auftreten (Herz 50). So liegt beim CsCl wie beim freien Cs⁺-Ion wahrscheinlich eine j_L-Kopplung vor (eine kurze Beschreibung von j_L-Kopplung folgt zu Beginn von Kap. 4.1).

2.2 Potentialverlauf und Hauptmerkmale der Spektren zweiatomiger Moleküle

2.2.1 Kerngleichung

Aus der Born-Oppenheimer Näherung folgte die Aufspaltung der Gesamtwellenfunktion des Moleküls in den Elektronen- und den Kernanteil. Dieser hängt nur von den Kernkoordinaten \vec{r}_n ab. Faßt man in Gl. 2.6 die Gesamtenergie der Elektronen $E_e(r)$ mit dem Abstoßungsterm $V_{nn}(r)$ der beiden Kerne zu dem Molekülpotential $U(r)$ zusammen:

$$U(r) = E_e(r) + V_{nn}(r) \quad (2.8)$$

so folgt:

$$\frac{1}{M_{n1}} \nabla_{\vec{r}_{n1}}^2 \psi_n(\vec{r}_n) + \frac{1}{M_{n2}} \nabla_{\vec{r}_{n2}}^2 \psi_n(\vec{r}_n) + \frac{2}{\hbar} (W - U(r)) \psi_n(\vec{r}_n) = 0 \quad (2.9)$$

$U(r)$ ist nur vom Relativabstand (r) der beiden Kerne abhängig und läßt sich bei zweiatomigen Molekülen als Potentialkurve darstellen, die für einen bindenden Zustand ein Minimum besitzt.

Gl. 2.9 entspricht in ihrem Aufbau der Schrödingergleichung des Wasserstoffatoms und kann daher analog behandelt werden. Das führt zu einer weiteren Separierbarkeit von $\psi_n(\vec{r}_n)$ in zwei Teile, die nur von den Relativkoordinaten $(\vec{r}_{n1} - \vec{r}_{n2})$ bzw. den Schwerpunktskoordinaten (\vec{r}_s) abhängen.

$$\psi_n(\vec{r}_n) = \psi_n(\vec{r}_{n1} - \vec{r}_{n2}) \cdot \psi_n(\vec{r}_s) \quad (2.10)$$

Dann gilt für $\psi_n(\vec{r}_{n1} - \vec{r}_{n2}) = \psi_{rel}$ die Gleichung:

$$\nabla_r^2 \psi_{rel} + \frac{2\mu}{\hbar^2} (W - U(r)) \psi_{rel} = 0 \quad (2.11)$$

Dabei bedeutet μ die reduzierte Masse:

$$\mu = \frac{M_{n1} \cdot M_{n2}}{M_{n1} + M_{n2}} \quad (2.12)$$

Analog zum Wasserstoffproblem läßt sich Gl.2.11 durch folgenden Ansatz lösen:

$$\psi_{rel} = R(r) \cdot Y_{JM}(\theta, \phi) \quad (2.13)$$

$Y_{JM}(\theta, \phi)$ sind Kugelflächenfunktionen, und $R(r)$ hängt nur vom Relativabstand der beiden Atome ab. Die beiden Quantenzahlen $J=0,1,2,\dots$ und $M=-J,\dots,0,\dots,+J$ geben den Drehimpuls des Moleküls ($\sqrt{J(J+1)} \hbar$) und seine Projektion auf eine Achse an.

Diese Rotation führt zu einer Energieaufspaltung in unterschiedliche Rotationszustände, deren Energieabstände proportional zur doppelten Rotationskonstanten B_e ist (A Fin 74(68)). Diese beträgt für CsCl 0.07209 cm^{-1} (Rose 70). Damit folgt eine Rotationsaufspaltung in der Größenordnung von $2 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$.

Diese Rotationsbanden konnten bei den hier beschriebenen Messungen nicht aufgelöst werden, da mit einer Energieauf- lösung von nur 10^{-3} bis 10^{-2} eV gearbeitet wurde. Daher wird im folgenden die Rotationsenergie vernachlässigt. Es verbleibt dann folgende radiale Schrödingergleichung:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left(- \frac{J(J+1)}{r^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \{W-U(r)\} \right) R = 0 \quad (2.14)$$

Das Molekülpotential wird häufig durch einfache Funktionen angenähert (Daud 68, Nich 69):

'Hooke-Potential': $U(r) = \frac{1}{2} k_o (r-r_e)^2 + T_e$ (2.15)
(harm. Oszillator)

mit k_o : Kraftkonstante

r_e : Gleichgewichtsabstand

T_e : Elektronenenergie bei Kernabstand

$$r = r_e$$

'Morse-Potential': $U(r) = D(1-\exp\{-a(r-r_e)\})^2 + T_e$
mit D : Dissoziationskonstante (2.16)

a : empirische Konstante

Die Lösung von Gl.2.14 führt unabhängig von der gewählten Form von $U(r)$ zu einer weiteren Quantenzahl $v=0,1,2,\dots$, die die diskreten Schwingungszustände eines gebundenen Zustandes klassifiziert.

Die Energieterme des Moleküls (T) ergeben sich als Summe aus Elektronenenergie T_e und Vibrationsenergie G_v (SMac 53, Rose 70):

$$T = T_e + G_v \quad (2.17)$$

Für die Vibrationsenergie G_v gilt:

$$G_v = G_{vh} + G_{vanh} \quad (2.18)$$

mit $G_{vh} = hc \cdot \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right)$ (=Energie eines harm. Oszillators)
 c : Lichtgeschwindigkeit
 ω_e : Schwingungswellenzahl (in cm^{-1})
 G_{vanh} = anharmonischer Korrekturterm

Für CsCl im Grundzustand ist G_{vanh} (für niedrige Vibrationsquantenzahlen) in der Größenordnung von $4 \cdot 10^{-3} \cdot G_{vh}$ (Rose 70) und kann daher in erster Näherung vernachlässigt werden. In dieser Näherung durch das Potential eines harmonischen Oszillators (Gl.2.15) ist $hc \cdot \omega_e$ der energetische Abstand zwischen den äquidistanten Vibrationsniveaus.

2.2.2 Darstellungen des Potentialverlaufes

Neben den schon erwähnten Potentialdarstellungen nach Hooke (Gl.2.15) und Morse (Gl.2.16) existieren weitere Darstellungen, von denen im folgenden drei beschrieben werden.

a) Elektrostatisches Modell starrer Ionen

Im einfachsten Fall denkt man sich ein Molekül mit ionischer Bindung aus starren Ionen aufgebaut (Paul 60). Die Ionenladungen sind jeweils im Mittelpunkt der als sphärisch angenommenen Ionen vereinigt. Die Bindung erfolgt allein aufgrund der Coulombanziehung zwischen den entgegengesetzten Ionenladungen. Es treten keine rüchtreibenden Kräfte auf, bis die Oberflächen der als starr angenommenen Ionenkugeln sich berühren. Bei dieser Vorstellung wird die Struktur eines Ions vom Bindungspartner nicht beeinflusst. Das Potential

hat dann folgende Form:

$$\begin{aligned}
 U(r) &= \infty && \text{für } r < r'_e && (2.19) \\
 U(r) &= U_0(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} && \text{für } r \geq r'_e
 \end{aligned}$$

mit r : Kernabstand

r'_e : Kernabstand im Grundzustand des Moleküls

$r'_e = r(\text{Cs}^+) + r(\text{Cl}^-)$ mit $r(\text{Cs}^+), r(\text{Cl}^-)$:

Ionenradien

Im linken Teil von Abb.2.1 ist der Potentialverlauf nach diesem Modell gezeigt. Tabelle 2.1 zeigt einen Vergleich der Ionenradien, ihrer Summe, dem berechneten Gleichgewichtsabstand r'_e theor (HMST 54) und dem tatsächlichen Gleichgewichtsabstand r_e (HMST 54, Rose 70).

$r(\text{Cs}^+)$	$r(\text{Cl}^-)$	r'_e	r'_e theor	r_e
1.358	1.485	2.843	2.911	2.9062

Tabelle 2.1 Ionenradien, berechnete und gemessene Werte für den Gleichgewichtsabstand von CsCl im Grundzustand (nach HMST 54, Rose 70). (Angaben in Å)

Die Summe der Ionenradien (r'_e) gibt also in guter Näherung den tatsächlichen Gleichgewichtsabstand (r_e) des CsCl - Moleküles im Grundzustand wieder. Aufgrund der Vibrationen und Rotationen und ihrer Anregungen wird im Bereich des Potentialminimums jedoch ein anderer Verlauf ermittelt (z.B. HMST 54)(s. auch Abschn. 2.2.2c).

b) Verfeinertes elektrostatisches Modell

Abweichend vom Modell starrer Ionen wird beobachtet, daß sich der effektive Ionenradius in Abhängigkeit vom Bindungspartner geringfügig ändert. Diese Eigenschaft wird durch die

Einführung spezifischer Polarisierbarkeiten α_{Cs} , α_{Cl} der nicht mehr starren Ionen Cs^+ , Cl^- berücksichtigt⁽⁺⁾.

Infolgedessen resultieren induzierte Dipolmomente μ_{Cs} und μ_{Cl} , die dem Moment $\mu_o = r'_e \cdot e$ (r'_e s. Gl. 2.19) nach dem Modell starrer Ionen entgegengesetzt sind und näherungsweise folgende Abhängigkeit vom Kernabstand besitzen

(Ritt 51):

$$\begin{aligned} \mu_{Cs} &= \frac{e \cdot \alpha_{Cs}}{r^2} + \frac{2e \cdot \alpha_{Cs} \alpha_{Cl}}{r^5} + \frac{4e \cdot \alpha_{Cs}^2 \alpha_{Cl}}{r^8} + \dots & (2.20) \\ \mu_{Cl} &= \frac{e \cdot \alpha_{Cl}}{r^2} + \frac{2e \cdot \alpha_{Cs} \alpha_{Cl}}{r^5} + \frac{4e \cdot \alpha_{Cs} \alpha_{Cl}^2}{r^8} + \dots \end{aligned}$$

Damit wird das elektrische Potential aus Gl 2.19 durch polarisierungsabhängige Terme geändert (Ritt 51):

$$\begin{aligned} U_{Coul}(r) &= U_o(r) + U_{pol}(r) & (2.21) \\ &= \frac{e^2}{r} - \frac{e^2(\alpha_{Cs} + \alpha_{Cl})}{2r^4} - \frac{2e^2 \alpha_{Cs} \alpha_{Cl}}{r^7} \end{aligned}$$

Die Überlagerung der Elektronenzustände der nicht mehr als starr angesehenen Ionen führt zu einer allmählich einsetzen= den Abstoßung, die näherungsweise durch das Potential $U_{abst}(r)$ gegeben wird (BMay 32):

$$U_{abst}(r) = A \cdot e^{-ar} \quad (2.22)$$

mit $A, a =$ Abstoßungskonstanten

(+): Diese Vorstellung ist in jüngster Zeit von Pantelides kritisiert worden (Pant 75), da man die spezifischen Polarisierbarkeiten durch Übergänge vom Halogen- zum Alkali-Ion erhält. Daher ist es nicht sinnvoll, eine spezifische Polarisierbarkeit dem einzelnen Ion zuzuordnen, sondern man müßte sie dem gesamten Molekül zuschreiben.

Ein weiterer Beitrag durch ein Van-der-Waals Potential ist jedoch so gering, daß er vernachlässigt werden kann. Damit gilt für das Molekülpotential in guter Näherung:

$$U(r) = U_0(r) + U_{\text{pol}}(r) + U_{\text{abst}}(r) \quad (2.23)$$

$$\approx \frac{e^2}{r} - \frac{e^2(\alpha_{\text{Cs}} + \alpha_{\text{Cl}})}{2r^4} - \frac{2e^2\alpha_{\text{Cs}}\alpha_{\text{Cl}}}{r^7} + A \cdot e^{-ar}$$

Der rechte Teil von Abb. 2.1 zeigt den Potentialverlauf von CsCl im Grundzustand nach diesem Modell.

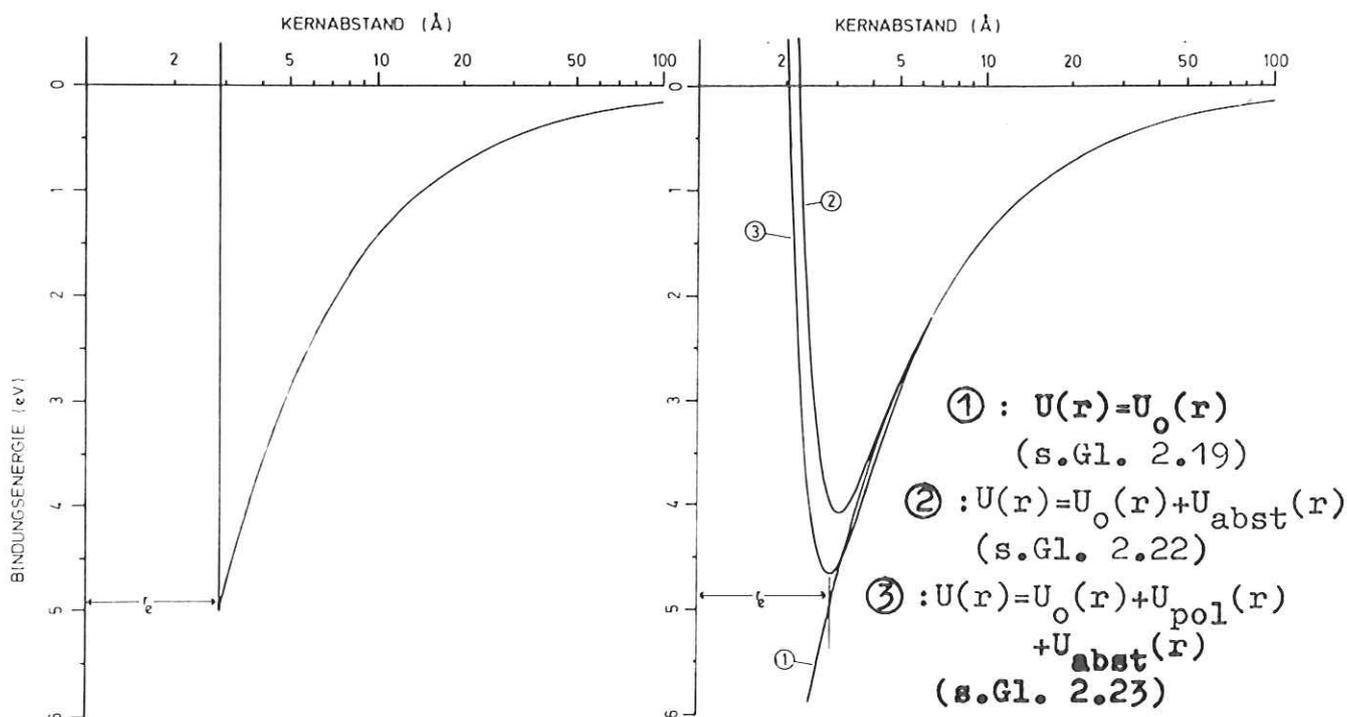


Abbildung 2.1: Potentialverlauf des CsCl-Moleküls im Grundzustand (links: Modell starrer Ionen; rechts: Verfeinertes Modell)

Die empirischen Werte für die Polarisierbarkeiten des Grundzustandes sind tabelliert (Paul 27, MMay 33).

Die Abstoßungskonstanten A, a sind festgelegt durch die Randbedingungen, daß die Potentialkurve ihr Minimum bei dem

gemessenen Gleichgewichtsabstand hat und ihre Krümmung im Bereich des Minimums durch die spektroskopisch meßbaren Vibrationsfrequenzen ν_e gegeben ist (z.B. HMST 54):

$$\left. \frac{dU}{dr} \right|_{r=r_e} = 0; \quad \frac{d^2U}{dr^2} = k_0 = (2\pi c \cdot \omega_e)^2 \mu = \nu_e^2 \mu \quad (2.24)$$

mit k_0 : Kraftkonstante der Molekülschwingung
 μ : reduzierte Masse

c) Potenzreihendarstellung in der Umgebung des Gleichgewichtsabstandes

Mit Messungen der Vibrations- und Rotationsfrequenzen der Alkalihalogenide im Mikrowellenbereich konnte der Verlauf der Potentialkurve im Bereich ihres Minimums sehr genau bestimmt werden (z.B. HMST 54). In diesem Fall läßt sie sich als Potenzreihe der Auslenkung von der Gleichgewichtslage $(r-r_e)$ darstellen (Dunh 32):

$$U(r) = a_0 \frac{(r-r_e)^2}{r_e^2} \left\{ 1 + a_1 \frac{(r-r_e)}{r_e} + a_2 \frac{(r-r_e)^2}{r_e^2} + \dots \right\} \quad (2.25)$$

mit a_0, a_1, a_2, \dots = Potentialkoeffizienten

Tabelle 2.2 gibt für den Grundzustand von CsCl experimentelle und theoretische Werte für die Potentialkoeffizienten a_0 bis a_3 an (nach HMST 54).

a_0 (cm ⁻¹)		a_1		a_2		a_3	
exp	theor	exp	theor	exp	theor	exp	theor
2.00		-3.59	-3.83	10.6	9.5	-35	-17.6

Tabelle 2.2 Experimentelle und theoretische Werte für die Potentialkoeffizienten des Grundzustandes von CsCl (nach HMST 54).

Die experimentellen Werte wurden aus der Analyse der Vibrations- und Rotationsanregungen ermittelt. Die theoretischen wurden mit Hilfe der spezifischen Ionenpolarisierbarkeiten berechnet.

2.2.3 Absorptionsspektrum zweiatomiger Moleküle

Die Intensität von Absorptionslinien wird im wesentlichen durch das Übergangsmatrixelement $S_{if} = |\int \Psi'^*(\vec{r}_1, \vec{r}_n) \hat{M} \Psi''(\vec{r}_1, \vec{r}_n) d\vec{r}|^2$ bestimmt (Bing 67, Nich69). Es enthält den Dipoloperator \hat{M} und die Gesamtwellenfunktion des Ausgangszustandes ($\Psi''(\vec{r}_1, \vec{r}_n)$) und des angeregten Zustandes ($\Psi'(\vec{r}_1, \vec{r}_n)$). Aufgrund der Separierbarkeit der Gesamtwellenfunktion in der Born-Oppenheimer Näherung ergibt sich auch für das Matrixelement eine mögliche Darstellung als Produkt (Bing 67, Nich 69):

$$S_{if} = |R_e|^2 \cdot FCF \cdot S_{J''\Lambda''}^{J'\Lambda'} \quad (2.26)$$

mit $|R_e|^2$: Matrixelement für Elektronenübergänge bei fixiertem Kernabstand

FCF : Franck-Condon Faktor, Übergangswahrscheinlichkeit zw. unterschiedlichen Vibrationszuständen

$S_{J''\Lambda''}^{J'\Lambda'}$: Hönl-London Faktor, Übergangswahrscheinlichkeit zw. Rotationszuständen (abhängig von dem Rotationsdrehimpuls J und dem Bahndrehimpuls Λ)

$$FCF = |\int R_v'(r) R_v''(r) dr|^2 \quad (2.27)$$

mit r : Kernabstand

R_v : Vibrationswellenfunktion (Lösung der Kerngleichung 2.14)

Betrachtet man wie hier lediglich Elektronen- und Schwingungsanregungen, so kann man sich auf die beiden ersten Faktoren

in Gl. 2.26 beschränken (Bing 67). Diese geben die relativen Intensitäten für die Elektronen- und Vibrationsübergänge an. Außerdem enthalten sie die Auswahlregeln, die die notwendigen Bedingungen dafür angeben, daß die Wahrscheinlichkeit für optische Übergänge ungleich Null ist.

Für den Gesamtdrehimpuls des Moleküls (J^*) gilt folgende allgemein gültige Auswahlregel:

$$\Delta J^* = J^{*'} - J^{*''} = 0, \pm 1 \quad \text{für } J^{*'} \text{ und } J^{*''} \neq 0 \quad (2.28)$$

$$\Delta J^* = 1 \quad \text{für } J^{*'} \text{ oder } J^{*''} = 0 \quad (2.29)$$

Darüberhinaus müssen für CsCl die Regeln für zweiatomige heteronukleare Moleküle angewendet werden (Bing 67), die für die denkbaren Kopplungstypen (sog. Hund'sche Fälle a, b, c, ...) von Kern- und Elektronenbewegung verschieden sind. Für die üblichsten Kopplungsfälle a und b gelten gemeinsam noch die weiteren Auswahlregeln:

$$\Delta \Lambda = \Lambda' - \Lambda'' = 0, \pm 1 \quad (\Lambda \text{ siehe Gl. 2.7}) \quad (2.30)$$

$$\Delta S = 0 \quad (\text{Interkombinationsverbot für Termsysteme unterschiedlicher Multiplizität}) \quad (2.31)$$

Eine Schwingungsperiode dauert ca. 10^3 bis 10^6 mal so lange wie die Zeit, in der ein Elektronenübergang stattfindet (Größenordnung 10^{-16} sec). Aus diesem Grund ändert sich der Kernabstand r beim Elektronenübergang praktisch nicht, man nennt ihn daher auch 'vertikalen' Übergang (AFin 74(68)). Die Gleichgewichtsabstände (r_e) des Ausgangs- und (r_e^*) des Endzustandes sind häufig verschieden. Bild 2.2 zeigt einen schematischen Übergang in CsCl zwischen Zuständen mit unterschied-

lichem r_e . Es ist zu erkennen, daß bei einem solchen 'verti-
len' Übergang die beobachtete Übergangsenergie (E_{exp}) größer
ist als die adiabatische Übergangsenergie (E_{ad}) für einen
 $v'', v' = 0, 0$ Übergang. Da die Dissoziationsenergien (D und D^*)
der beiden Zustände auch meist unterschiedlich sind, wird
sich E_{ad} auch von der Anregungsenergie für den entsprechen-
den Übergang im freien Ion (E_{frei}) unterscheiden.

Den Absorptionslinien für Elektronenübergänge sind zusätzlich
Vibrationsstrukturen überlagert, da die Übergänge in verschie-
dene Vibrationsniveaus erfolgen, deren relative Intensitäten
durch den FCF (Gl. 2.26 und 2.27) gegeben sind.

Bei stark ionischer Bindung wie hier bei CsCl kann man die
energetisch niedrigsten Molekülzustände (Grundzustand (CsCl)
und erste angeregte Zustände (CsCl)^{*}) näherungsweise durch
die Ionen $Cs^+ + Cl^-$ bzw. $Cs^{+*} + Cl^-$ klassifizieren.

Das Absorptionsspektrum kann dadurch noch unübersichtlicher
werden, daß aufgrund hoher Temperaturen im Grundzustand des
Moleküls auch höher angeregte Vibrationsniveaus als Ausgangs-
niveaus vorliegen. Das Verhältnis der Besetzungszahl im Niveau
mit der Schwingungsquantenzahl $v(N_v)$ zur Besetzungszahl im
tiefsten Niveau (N_0) ist gegeben durch die Boltzmann-Verteil-
lung (Herz 50, AFin 74(68)):

$$\frac{N_v}{N_0} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad (2.32)$$

T : absolute Temperatur

k : Boltzmannkonstante

ΔG : $G_v - G_0$ (vgl. Gl. 2.17 und 2.18)

=Energiedifferenz der Vibrationsniveaus

Zu jedem merklich bevölkerten Schwingungsniveau des Molekülgrundzustandes gehört auch ein eigener Franck-Condon Bereich für die Absorption, und es treten unterschiedliche Anregungsenergien für gleiche Endniveaus auf. Im Spektrum werden sogenannte 'hot bands' beobachtet.

3. Experimentelle Durchführung

3.1 Versuchsaufbau

Die Absorptionsmessungen am molekularen CsCl wurden mit Hilfe der Synchrotronstrahlung des Deutschen Elektronen-Synchrotrons (DESY) durchgeführt. Die Eigenschaften dieser Strahlung - insbesondere das ideale Kontinuum vom Infraroten bis hin zum weichen Röntgengebiet - sind schon mehrfach beschrieben worden (z.B. HKun 67, Godw 69). Daher wird auf eine erneute detaillierte Beschreibung verzichtet. Da bei dem hier beschriebenen Experiment ein bei streifendem Einfall arbeitender Spektrograph benutzt wurde, ist bei großen Wellenlängen ein hoher Anteil höherer Beugungsordnungen des starken Kontinuums bei kürzeren Wellenlängen zu erwarten. Deshalb muß mit geeigneten Filtern gearbeitet werden, um die kurzwellige Strahlung weitgehend zu unterdrücken.

Abbildung 3.1 zeigt schematisch den Versuchsaufbau.

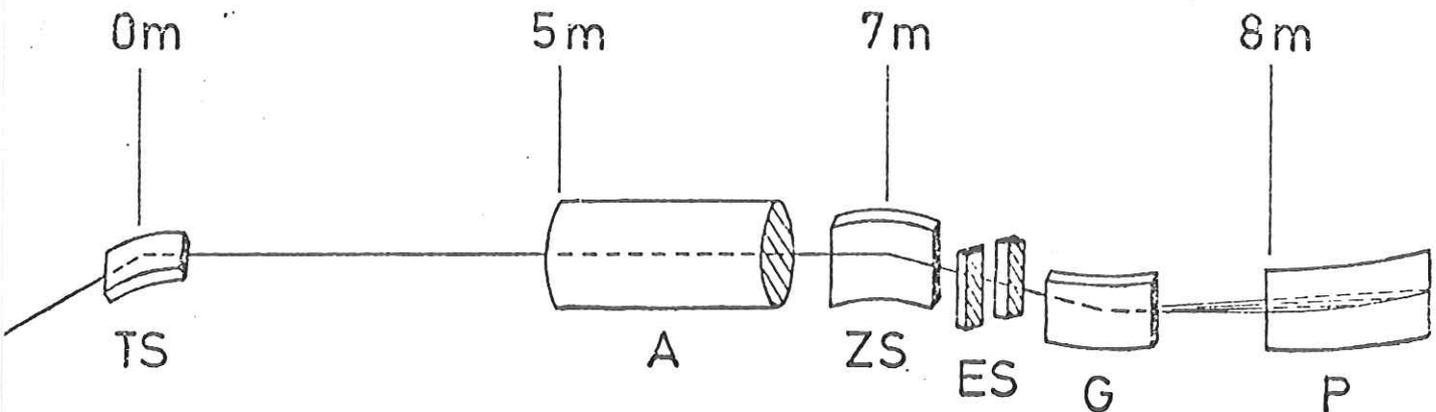


Abbildung 3.1: Schematischer Versuchsaufbau (Zahlen an oberem Rand geben Entfernungen zw. einigen Teilen an)
(Erläuterungen im Text)

Ein Toroidspiegel (TS) (ca. 5m vor der Absorptionszelle) fokussierte das Licht auf die Mitte der Absorptionszelle (A) (vertikaler Fokus). Im Strahlengang hinter der Zelle folgte ein Zylinderspiegel (ZS). Dieser fokussierte das Licht auf den senkrecht stehenden Eintrittsspalt (ES) des Spektrographen in Rowlandmontierung - bestehend aus Eintrittsspalt, Reflexionsgitter (G) und Photoplatte (P) zur Registrierung der Spektren. Wegen der geringen Transmission von Luft für Licht aus dem untersuchten Energiebereich von 10eV - 22eV wurde die Strahlung durch ein evakuiertes System mit einem Restdruck von ca. 10^{-6} Torr geführt.

In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Komponenten genauer beschrieben.

3.1.1 Die Absorptionszelle

Bild 3.2 zeigt schematisch den Aufbau der Absorptionszelle. Sie bestand im wesentlichen aus einem ca. 80 cm langen Teil des evakuierten Strahlrohres, das sich in einem Rohrofen (①) mit Widerstandsheizung befand, der während des Experiments erhitzt wurde. Innerhalb der beheizten Zone war das Rohr mit einem Tantalblech und mehreren Lagen eines feinmaschigen Edelmetallnetzes (N) ausgekleidet. Dazwischen befanden sich in gleichmäßigen Abständen 5 Thermoelemente (T) und dicht außerhalb der beheizten Zone noch zwei weitere Thermoelemente (T) zur Überwachung des Temperaturprofils während des Experiments. Um den Fluß der CsCl-Moleküle im Dampf zu den Rohrenden möglichst gering zu halten, war außerdem ein Satz Blenden (14 Stück) mit einem Innendurchmesser von 20 mm (B) eingebaut.

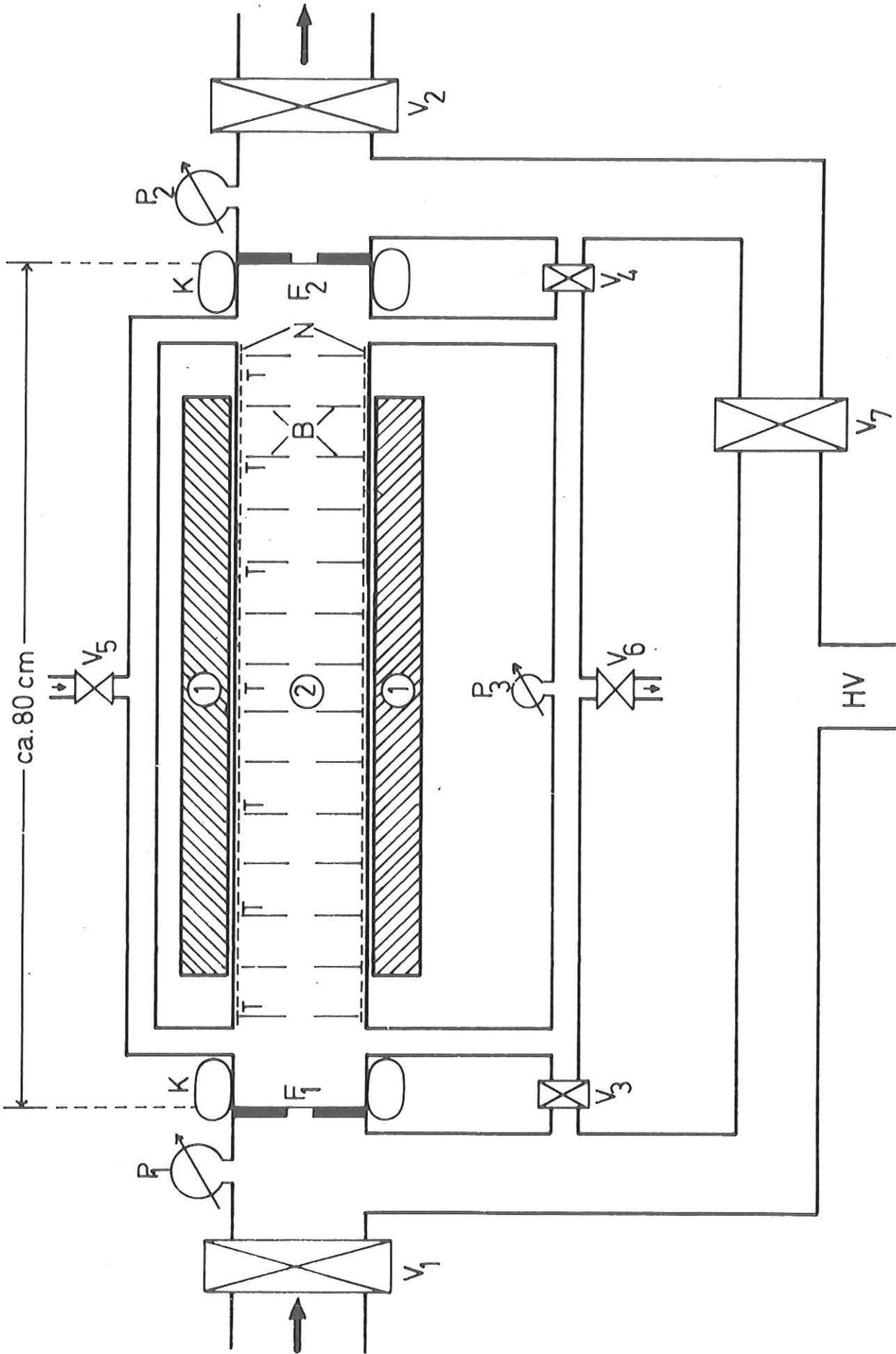


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau der Absorptionsselle
(Erläuterungen im Text)

Die so ausgestattete Absorptionskammer (②) wurde von zwei Fensterfolien (F_1, F_2) und den Ventilen V_3 und V_4 zum Hochvakuum hin abgeschlossen, das über (HV) durch eine Turbomolekularpumpe aufrechterhalten wurde. Durch Öffnen dieser beiden Ventile konnte die Kammer abgepumpt werden.

Die Fensterfolien wurden aus dünnen Aufdampfschichten (Indium, Zinn) in einer Dicke von ca. 425 \AA (Indium) bzw. 570 \AA (Zinn) hergestellt (s. Abschn 3.1.2). Zum Schutz der benutzten Viton-Dichtungen und der Fensterfolien wurden die Enden der Kammer durch Wasserkühlung auf Zimmertemperatur gehalten.

Zum Schutz der Fenster vor Bedampfung mit CsCl wurde bei V_5 ein inertes Puffergas eingelassen und dessen Druck durch dosiertes Abpumpen über V_6 konstant eingestellt und mit einem gasartunabhängigen Absolutdruckmeßgerät (P_3) (Datamatrix) überwacht.

Die Wirkung des Pufferns beruht darauf, daß insbesondere im kälteren Teil der Dampfsäule die Zahl der Teilchenstöße stark erhöht wird. Damit steigt dann auch die Wahrscheinlichkeit von Stößen mit der kälteren Wandung, an der der Probendampf kondensieren kann. Diese Wirkung nimmt zu mit höherem Puffergasdruck. Für diesen setzt die Stabilität der Fenster und im allgemeinen auch die Absorption des Puffergases eine obere Grenze. Hier wurde Neon benutzt, so daß die letzte Randbedingung entfiel. Denn im Energiebereich $10\text{eV} - 21\text{eV}$, also vor der ersten Ionisierung des Neon, ist der Absorptionsquerschnitt von Neon - abgesehen von den diskreten Absorptionslinien - praktisch gleich Null.

Im Falle eines Reißens der Fensterfolien sorgte die Elektronik der Ionisationsmanometer (P_1, P_2) bei Druckanstieg über einen Maximalwert hinaus für ein sofortiges Schließen der Ventile V_1 und V_2 , so daß das gesamte Ofensystem vakuummäßig vom übrigen Vakuumsystem getrennt war.

3.1.2 Präparation der druckstabilen Fenster

Anstelle von Druckfenstern lassen sich prinzipiell auch offene Druckstufen verwenden, die den Vorteil besitzen, daß sie im gesamten Energiebereich ein konstantes Transmissionsvermögen aufweisen. Nachteilig ist dabei jedoch, daß offene Druckstufen bei so starken Druckunterschieden wie hier (einige Torr gegenüber Hochvakuum von besser als 10^{-4} Torr) eine beträchtliche Länge besitzen müssen (größer als 50 cm bei einer Querschnittsfläche von 1 cm^2). Eine solche Länge wäre nur schwer in der vorhandenen Apparatur unterzubringen. Ein weiteres Problem ist die Vermeidung eines gerichteten Probendampfstrahles, der zu einer Verunreinigung des Vakuumsystems und einer Kontamination der optischen Elemente wie Vorspiegel und Reflexionsgitter führen würde. Wegen dieser Nachteile wurden Druckfenster vorgezogen, obwohl bei der Präparation große Schwierigkeiten auftraten (s. Abschn. 3.1.2b).

a) Herstellungsmethode dünner Folien und Schichtdickenbestimmung

Bei der Herstellung dünner Folien von einigen 100 \AA Dicke mit Hilfe der Aufdampftechnik wird das Material entweder

aus einem widerstandsgeheizten Schiffchen oder aus einem Tiegel mit Hilfe einer Elektronenstrahlkanone in einem Hochvakuumrezipienten bei Drücken von 10^{-5} bis 10^{-7} Torr verdampft. Bedampft wird ein möglichst glatter Träger, der zuvor mit einer Trägerschicht versehen ist. Diese kann mit einem Lösungsmittel wieder aufgelöst werden. Man verwendet üblicherweise wasserlösliche Substanzen wie z.B. Kochsalz oder Zucker oder in Essigsäureamylester lösliche Substanzen wie z.B. Collodium oder Zapon. Daneben gibt es noch eine Reihe von Trägerschicht/Lösungsmittel-Kombinationen, wobei sich eine solche Kombination je nach verdampfter Substanz sehr verschieden eignen kann.

Nach erfolgter Bedampfung wird die Trägerschicht in dem entsprechenden Lösungsmittel aufgelöst, so daß die Folie auf oder in dem Lösungsmittel schwimmt. Dort wird sie dann mit dem Fensterträger aufgefischt. In diesem Fall wurde zur besseren Druckstabilität der Folien vorher ein Cu-Netz mit einer Maschenweite von $34 \mu\text{m}$ und einer Transmission von ca. 70% auf die Öffnung ($\sim 11\text{mm}$ Durchmesser) des Fensterträgers geklebt.

Für die Schichtdickenbestimmung wird ein Schwingquarz mitbedampft. Dieser ist Bestandteil eines elektrischen Schwingkreises, dessen Resonanzfrequenz sich infolge der Massenzunahme auf dem Quarz ändert (Saue 59):

$$\Delta f = - \frac{f^2}{N\rho_Q} \cdot \frac{\Delta m}{F} \quad (3.1)$$

mit : f =Resonanzfrequenz; N =Frequenzkonstante
 ρ_Q =Dichte des Quarzes; $\frac{\Delta m}{F}$ =Massenbelegung

Die Massenbelegung mit der Fremdschicht ist stark abhängig von der gewählten Geometrie zwischen Verdampfer, Träger und Schwingquarz. Die Frequenzverschiebung ($-\Delta f$) wird über einen abstimmbaren Referenzoszillator mit einem Frequenzmeter gemessen. Aus Gl. 3.1 folgt damit für die Schichtdicke einer Aufdampfschicht:

$$D = \frac{\Delta m}{F} \frac{1}{\rho} = C(f^2) \left| \frac{\Delta f}{\rho} \right| \quad (3.2)$$

$$\text{mit } C(f^2) = \frac{N\rho_Q}{f^2} = \text{Eichfaktor}$$

ρ = Dichte der zu verdampfenden Substanz

Aufgrund möglicher Anisotropien des Dampfkegels und evtl. unterschiedlicher Haftkoeffizienten sollte der Eichfaktor für jede verwendete Substanz neu bestimmt werden. Da $C(f^2)$ außerdem frequenzabhängig ist (s. Gl. 3.2), ist der Eichfaktor nach mehreren Bedampfungen stets wiederum neu zu bestimmen (Mit $f = 6\text{MHz}$ und $\Delta f_{\text{max}} = 100\text{ kHz}$ ergibt sich eine Änderung von $C(f^2)$ unter 3.5%).

Zur Bestimmung des Eichfaktors muß die tatsächliche Schichtdicke einmal nach einer anderen Methode gemessen werden. Dazu wird ein Referenzträger mit einem dünnen Draht bespannt und anschließend bedampft, so daß im Schatten des Drahtes ein schmaler Graben entsteht. Nach Entfernen des Drahtes wird die Schicht mit einer gleichmäßigen Silberschicht verspiegelt. Die Tiefe des Grabens wird mit Hilfe eines Interferenzmikroskops nach Tolansky vermessen (Tola 45). Abbildung 3.3 zeigt die Photographie eines solchen Interferenzbildes.

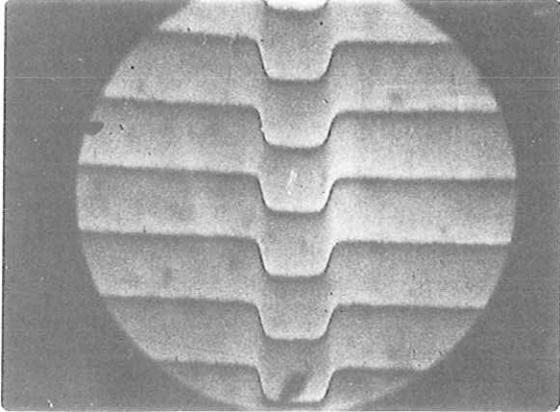


Abbildung 3.3: Photographie des Interferenzbildes eines verspiegelten Grabens

($d = \frac{\Delta D}{D} \cdot \frac{\lambda}{2}$ mit D =Abstand benachbarter Interferenzlinien, ΔD =Grabenhub, λ =Wellenlänge des benutzten Lichtes, d =unbekannte Schichtdicke)

Man erkennt deutlich die Verschiebung der Interferenzlinien. Verwendet wurde dabei das grüne Quecksilberlicht mit einer Wellenlänge von 5461 \AA . Der Fehler bei diesem Verfahren liegt wegen der Ungenauigkeit bei der Ausmessung der photographischen Aufnahmen bei etwa $\pm 40 \text{ \AA}$, d.h. ca. $\pm 2\%$ bei Verwendung von ca. 2000 \AA dicken Referenzschichten.

b) Geeignete Materialien für den Energiebereich 10eV bis 22eV und Präparationsschwierigkeiten

Bei der Suche nach geeigneten Substanzen für dünne Folien als Druckfenster müssen folgende zwei Kriterien erfüllt sein: Die Folien müssen einerseits eine Druckdifferenz von einigen Torr gegenüber Hochvakuum aushalten können, andererseits müssen sie in dem interessierenden Energiebereich möglichst transparent sein. Im Bereich 10eV bis 22eV absorbieren die meisten Substanzen sehr stark (Sams 67, HKie 71). Von der Transparenz boten sich nur Indium und Zinn an (HATo 65, CMHA 66, Sams 67). Bei beiden Metallen war es bis dahin innerhalb der Synchrotronstrahlungsgruppe noch nicht gelungen, druckstabile Folien mit ausreichender Transparenz herzustellen.

Die auftretenden Schwierigkeiten waren bei beiden Metallen die gleichen. Es wurde mit verschiedenen Trägerschicht/Lösungsmittel-Kombinationen und zwei Sorten von Glasträgern experimentiert (a: normale Objektträger, die z.B. beim Mikroskopieren in der Biologie verwendet werden; b: besonders hochpolierte Spiegelglasträger, denn je glatter die Trägeroberfläche ist, umso leichter lassen sich die aufgedampften Folien nach Lösen der Trägerschicht vom Träger abschwemmen). Tabelle 3.1 zeigt eine Aufstellung aller benutzten Trägerschicht/Lösungsmittel-Kombinationen.

Die aufgedampften Schichten sahen in der Aufsicht nicht metallisch glänzend, sondern milchig aus. Meistens zerfielen sie während des Auflöses der Trägerschicht. Die nicht zerstörten Folien von einer Dicke zwischen 1000 \AA und 1500 \AA besaßen jedoch Löcher. Drucktests mit einer in Abbildung 3.4 schematisch gezeigten Apparatur ergaben einen Druck vor dem Fenster (bei konstantem Hochvakuum von 10^{-4} Torr hinter dem Fenster) von bestenfalls 10^{-3} - 10^{-2} Torr. Nötig war jedoch ein Druck von mindestens 10 Torr!

Untersuchungen unter einem Mikroskop ergaben, daß die Schichten nicht homogen zusammengesetzt waren, sondern aus einer lockeren Zusammenballung einzelner Kügelchen bestand. Diese Inhomogenitäten traten bei allen Trägerschicht/Lösungsmittel-Kombinationen in gleichem Maße auf. Ebenso zeigte sich, daß die Inhomogenitäten unabhängig von der gewählten Aufdampfgeschwindigkeit sind.

Träger- schicht	Lösungsmittel	Aussehen der Folien in	
		Aufsicht	Durchsicht
Victawet ⁽¹⁾	H ₂ O	milchig	viele Löcher
Collocium	Essigsäureanylester	milchig	Löcher
Collocium	1:1 Azeton:Methanol	Lösungsmittel zerstört die Folien	
Collocium	(H ₂ O)-Essigsäureamyl- ester (2)	milchig	Löcher
Form.var	(H ₂ O)-Dioxan (2)	Lösungsmittel zerstört die Folien	
Zapon	Essigsäureanylester	milchig	viele Löcher
Rübenzucker	H ₂ O	milchig	sehr viele Löcher
a-Aerosol ⁽³⁾	H ₂ O	milchig	Löcher
b-Aerosol ⁽³⁾	H ₂ O	milchig	Löcher
NaCl	H ₂ O	milchig	Löcher
Gelatine	H ₂ O (ca. 50°C warm)	milchig	sehr viele Löcher

Tabelle 3.1 Verschiedene Trägerschicht/Lösungsmittel - Kombinationen bei In-Becampfung und ihre Auswirkung auf das Aussehen der Folien. (1:Bezeichnung für Dioctylnatriumsulfosuccinat/2:Die Folie wurde zusammen mit der Trägerschicht in H₂O abgelöst und mit einem Fensterträger aufgefischt. Dann erst wurde die Trägerschicht mit dem Lösungsmittel entfernt/3:Bezeichnung für eine wässrige Lösung von Dioctylnatriumsulfosuccinat mit Rüben-(a) bzw. Rohr-(b) Zucker)

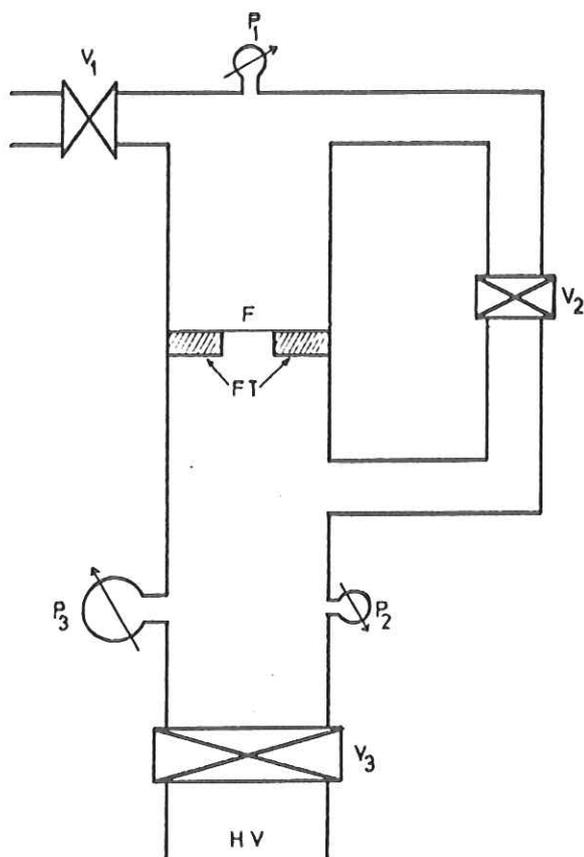


Abbildung 3.4 Drucktest-Apparatur (schematisch)

- V_1 : Dosier-(Einlaß-)Ventil
- V_2 : Ventil z. Schließen der Umwegleitung
- F: Folie auf Cu-Netz
- FT: Fensterträger
- P_1, P_2 : Grobvakuummeßstelle
- P_3 : Hochvakuum-Ionisationsmanometer
- V_3 : Ventil z. Trennen der Apparatur vom Pumpstand
- HV: Anschluß z. Hochvakuum-pumpstand

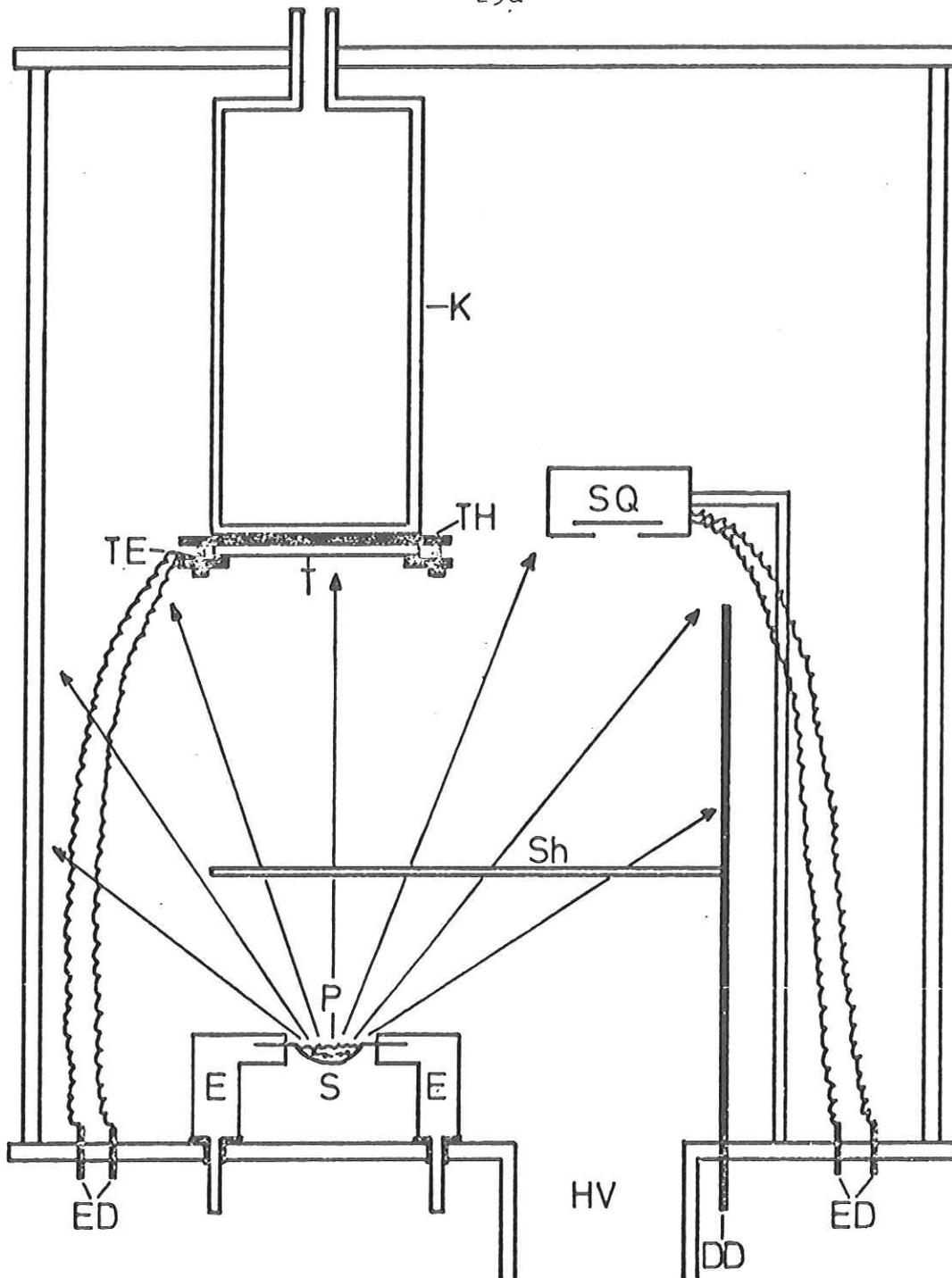
Nach Palatnik (Pala 66) und Nossek (Noss 73) geht bei Träger-temperaturen zwischen ca. $1/3$ und $2/3$ der Schmelztemperatur T_s (in K) der zu verdampfenden Substanz der Dampf direkt in die kristalline Phase über. Im darüberliegenden Bereich bilden sich erst Flüssigkeitströpfchen, die dann kristallisieren und erst ab einer bestimmten Mindestgröße zusammenwachsen. In diesem Bereich oberhalb $2/3 T_s$ liegt Zimmertemperatur (~ 300 K) für Indium ($T_s = 429$ K) und Zinn ($T_s = 505$ K). Unterhalb $1/3 T_s$ geht der Dampf bei vielen Substanzen in eine glasartige Phase über. $1/3 T_s$ und $2/3 T_s$ sind dabei nur ungefähre Richtwerte.

c) Endgültige Präparationsmethode

Für möglichst dünne homogene Schichten ist es wünschenswert, die Trägertemperatur kleiner als $1/3 T_s$ zu halten, da im Bereich zwischen $1/3 T_s$ und $2/3 T_s$ die Kristalle auch erst ab einer bestimmten Mindestgröße zusammenwachsen. Das bedeutet, die Trägertemperatur muß für In kleiner als $1/3 \cdot 429 \text{ K} = 143 \text{ K}$ und für Sn kleiner als $1/3 \cdot 505 \text{ K} = 170 \text{ K}$ sein. Daher wurde mit flüssigem Stickstoff ($T = 77 \text{ K}$) gekühlt. Zu diesem Zweck wurde aus Kupfer eine Trägerhalterung gebaut, die direkt unter die Stickstoffkühlfalle geschraubt wurde. Die Temperatur wurde mit einem Eisen-Konstantan-Thermoelement überprüft, das am Trägerhalter befestigt war.

Damit war ein ungefähres Maß für die Temperatur der Trägerschicht gegeben, die nicht direkt gemessen werden konnte. Es stellte sich heraus, daß bei Verwendung von Glasträgern die Wärmeisolation zwischen Trägerhalter und Trägerschicht zu groß ist. Daher wurden 0.4 mm starke Hochglanzspiegel der Firma Kindermann und Co. GmbH verwendet, die bei Trockenpressen für Hochglanzphotographien benutzt werden. Diese wurden auf eine Größe von ca. 76×52 mm zugeschnitten. Es war sehr wichtig, die Kanten zu entgraten und die Träger anschließend unter einer Hochdruckpresse zu richten, damit sie wirklich mit der gesamten Rückfläche auf der Halterung auflagen.

Die Spiegel wurden mit einer Trägerschicht aus Collodium überzogen, das sich bei dieser Aufdampfmethod mit gekühltem Träger als beste Trägerschicht erwies. Abb. 3.5 zeigt schematisch den Aufdampfstand in der benutzten Ausstattung.



K: Stickstoffkühlfalle

SQ: Schwingquarz

TH: Trägerhalter

T: Träger

TE: Thermoelement

E: Elektroden

S: Probenschiffchen

P: Probenmaterial + Dampfstrahlen

ED: el. Durchführung

DD: Drehdurchführung

Sh: aus dem Strahlengang herausdrehb. Shutter

HV: Anschluß z. Pumpstand

Abbildung 3.5

AUFDAMPFSTAND

Erst bei einem Druck von 10^{-5} bis 10^{-6} Torr wurde mit dem Kühlen begonnen. Nach Erreichen einer Temperatur von ca. 110 K wurde noch etwa 10 min weitergekühlt, um zu gewährleisten, daß die Temperatur der Halterung der des flüssigen Stickstoffes möglichst nahe kam.

Die Bedampfung erfolgte mit Geschwindigkeiten von 50-150Hz/sec. Vor dem Belüften des Rezipienten wurde die Erwärmung der Trägerhalterung auf Zimmertemperatur abgewartet, um ein Beschlagen der frischen Schicht zu verhindern. Die Folie wurde in Felder von ca. 15×15 mm Größe geschnitten. Über Nacht wurde dann das Collodium in Essigsäureamylester gelöst. Die kleinen Folienstücke wurden jeweils einzeln mit einem Kupferfensterträger so aufgefischt, daß die Fensteröffnung (ca. 11 mm Durchmesser), auf die zuvor ein Cu-Netz (34 μ Maschenweite) geklebt worden war, völlig bedeckt war.

Bei Drucktests erwiesen sich die auf diese Art präparierten Druckfenster als druckstabil bis etwa 10 Torr gegenüber Hochvakuum. Bei Belastungen ab ca. 5-10 Torr machte sich jedoch eine nicht mehr zu vernachlässigende Leckrate der Fenster bemerkbar.

Auf dieselbe Weise wurden auch die Sn-Fenster hergestellt. Bis zum endgültigen Einbau in die Absorptionszelle (s. Abb. 3.2) wurden alle Fenster in einem Exzikator aufbewahrt, um insbesondere bei In ein Oxidieren aufgrund der Luftfeuchtigkeit zu vermeiden.

Genaue Transmissionsmessungen wurden an einer 5000 Å dicken In-Folie und an einer 2100 Å dicken Sn-Folie mit einem modifizierten Wadsworth-Monochromator (Skib 67, SSte 67) mit senkrechtem Einfall vorgenommen. In Abbildung 3.6 werden diese Daten mit denen von Hunter et al. gefundenen gezeigt. Ein Vergleich ergibt eine recht gute Übereinstimmung.

3.1.3 Einige Eigenschaften von CsCl und daraus abgeleitete experimentelle Folgerungen

Als Ausgangsmaterial für die Verdampfung diente pulverförmiges CsCl, das in der Ausführung "CsCl reinst" von der Fa. E. Merck, Darmstadt, bezogen wurde. Einige Eigenschaften von CsCl sind in Tabelle 3.2 angeführt.

1	2	3	4	5
ρ (g/cm ³)	T_s (°C)	d (Å)	r_e (Å)	dimerer Anteil
3.988	646	3.57	2.9062	<5%

Tabelle 3.2 Einige Eigenschaften von CsCl

Spalte 1: Dichte (HChP 71)

2: Schmelztemperatur (HChP 71)

3: Abstand der Ionen im Kristall (Slat 65)

4: Abstand der Ionen im monomeren Molekül (Rose 70)

5: Anteil dimerer Moleküle im Dampf (BChu 58,
MKus 56)

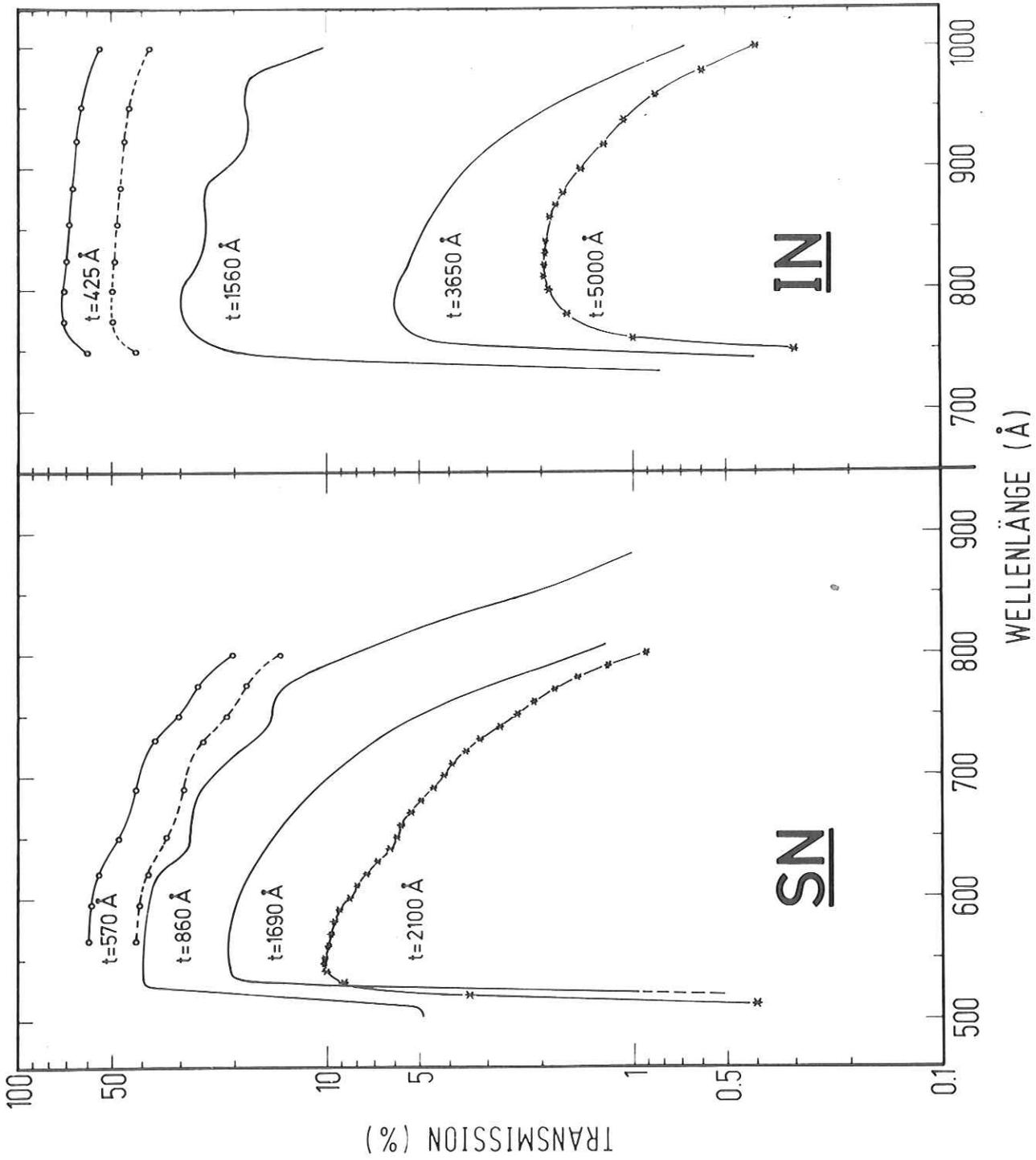
Dampfdruckwerte für CsCl liegen in verschiedenen Temperaturbereichen in Form von Parameterwerten für folgende allgemeine Dampfdruckformel vor:

$$\log_{10} p = -A/T + B \quad (\text{HChP 71}) \quad (3.3)$$

$$\text{bzw.} \quad = -A/T + B + C \cdot \log_{10} T \quad (\text{LBör 60II2a})$$

mit: p=Druck (in Torr); T=Temperatur (in K);

A,B,C=Dampfdruckparameter



Kurve: — = Werte aus HATO 65 (In) CMHA 66 (Sn) —*— = eigene Messungen o—o—o = extrapolierte Werte o--o--o = wie o—o—o + Berücksichtigung von ca. 70% Transmission der Cu-Netz-Unterlage

Abbildung 3.6: Transmission von In und Sn unterschiedlicher Dicke (t)

Tabelle 3.3 enthält die Parameterwerte und den Temperaturgültigkeitsbereich.

Phase	Parameter			Temperaturgültigkeitsbereich(°C)	Referenz
	A	B	C		
fest	9970	9.942	-	500 - T _s	LBör 60 II2a
flüssig	10210	20.62	-3.52	T _s - 880	LBör 60 II2a
flüssig	8304.33285	8.176729	-	744 - 1300	HChP 71

Tabelle 3.3 Parameterwerte zur Berechnung der Dampfdruckwerte der festen und flüssigen Phase von CsCl, einschließlich des Temperaturgültigkeitsbereiches. (T_s siehe Tab. 3.2)

Abbildung 3.7 zeigt die sich daraus ergebenden Dampfdruckkurven. Es ist zu erkennen, daß CsCl im Schmelzpunkt schon einen etwas größeren Dampfdruck als 0.1 Torr besitzt.

Während des Experiments stellte sich heraus, daß ein CsCl-Dampfdruck in der Größenordnung von nur 0.01-0.1 Torr vorliegen durfte, um überhaupt noch transmittierte Intensität registrieren zu können. Es mußte also während der Messungen im Sublimationsbereich gearbeitet werden.

Diese Sublimation führte im Laufe der Zeit zu einer Verringerung der festen CsCl-Menge in der Mitte der Absorptionskammer. Deshalb wurde zwischen den Messungen einige Male möglichst die gesamte CsCl-Menge für kurze Zeit (ca. 15 min) eingeschmolzen, damit aufgrund der Gravitation und der evtl. vorhandenen Kapillarwirkung der feinmaschigen Edelstahlnetzlagen ein Teil der verlorenen Substanz wieder in die Mitte

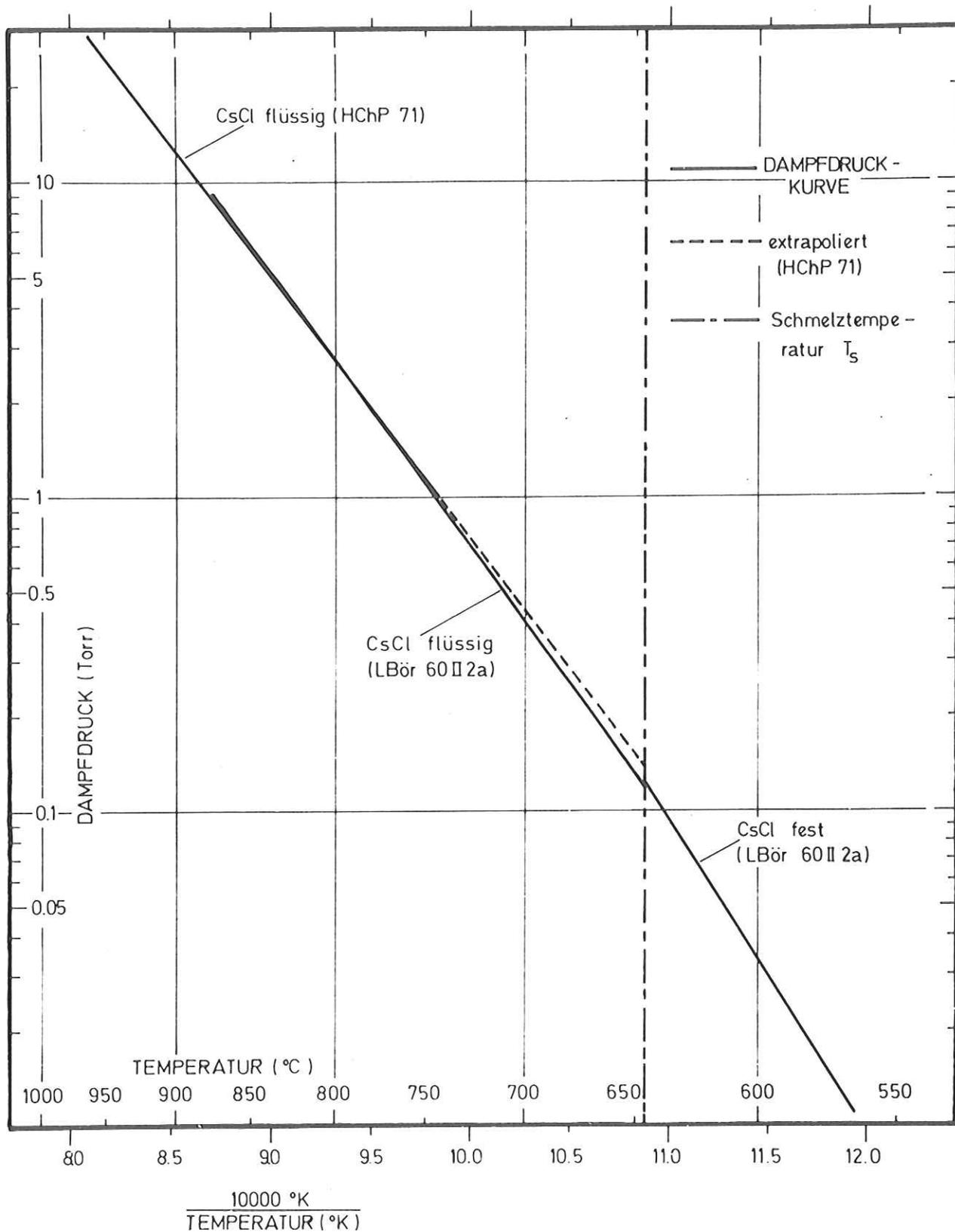


Abbildung 3.7: Dampfdruckkurve von CsCl (aus Tab. 3.3 gemäß Gl.3.3 berechnet)

der Kammer zurückfließen konnte. Ein echter "heat-pipe"-Betrieb war aber wegen der Sublimation nicht möglich.

Nimmt man an, daß aufgrund der Pufferwirkung durch das Neonpuffergas für jeden Querschnitt der Absorptionskammer ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen CsCl-Dampf und CsCl-Substanz an der Wandung vorliegt, so wird der Partialdruck des CsCl-Dampfes und damit die CsCl-Moleküldichte allein durch das gemessene Temperaturprofil bestimmt. Abbildung 3.8 zeigt ein typisches Temperaturprofil und den daraus folgenden Partialdruckverlauf des CsCl-Dampfes (nach LBör 60II2a).

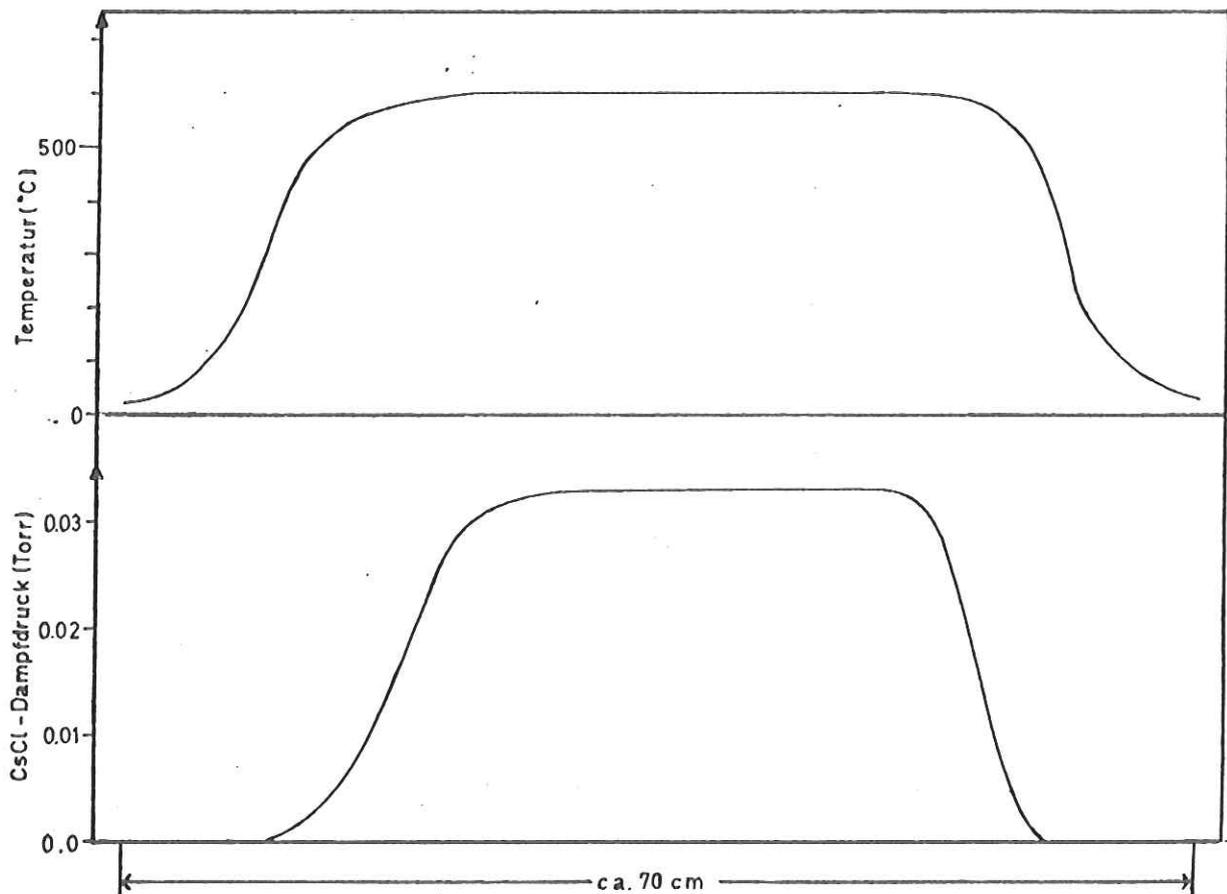


Abbildung 3.8: Typisches Temperaturprofil bei den Absorptionsmessungen und der daraus gemäß Gl. 3.3 folgende Verlauf des CsCl-Dampfdruckes

Der unsymmetrische Verlauf des Temperatur- und Druck-Profiles ist auf folgende Gründe zurückzuführen:

- a) Die Thermoelemente waren in der Absorptionskammer wahrscheinlich doch nicht ganz symmetrisch angeordnet.
- b) Die Thermoelemente hatten wahrscheinlich jeweils unterschiedlichen Wärmekontakt zu ihrer Umgebung. Dieser Grund dürfte die Hauptursache darstellen.

Neon wurde deshalb als Puffergas gewählt, weil es sich aufgrund seines höheren Absorptionsquerschnittes σ_A besser zur Absorption der höherenergetischen Strahlung und damit zur Vermeidung höherer Beugungsordnungen (s. Anfang Abschn. 3.1) eignet als Helium. Abbildung 3.9 zeigt eine Gegenüberstellung der Absorptionsquerschnitte von Helium und Neon zwischen 20eV und 45eV (nach ETom 64, BBTo 61). Man erkennt den raschen Abfall des Querschnittes bei Helium. So würde man für die gleiche Wirkung bei z.B. 40eV beim Helium einen gut 3mal höheren Druck benötigen als beim Neon.

Erst bei einem Neon-Druck von 3 Torr im Ofen (s. Abb. 3.2) wurde die Strahlung oberhalb 21.56eV völlig absorbiert. Das galt aber nur bei Zimmertemperatur. Während der CsCl-Absorptionsmessungen mußte die Verringerung der Teilchenzahldichte infolge der höheren Temperatur berücksichtigt werden. Daraus folgte ein nötiger Neon-Druck von mindestens 7-9 Torr. Bei einem so hohen Druck in der Absorptionskammer war aber die Leckrate der Fensterfolien schon so groß, daß der Druck im Strahlrohr unzulässig stark anstieg.

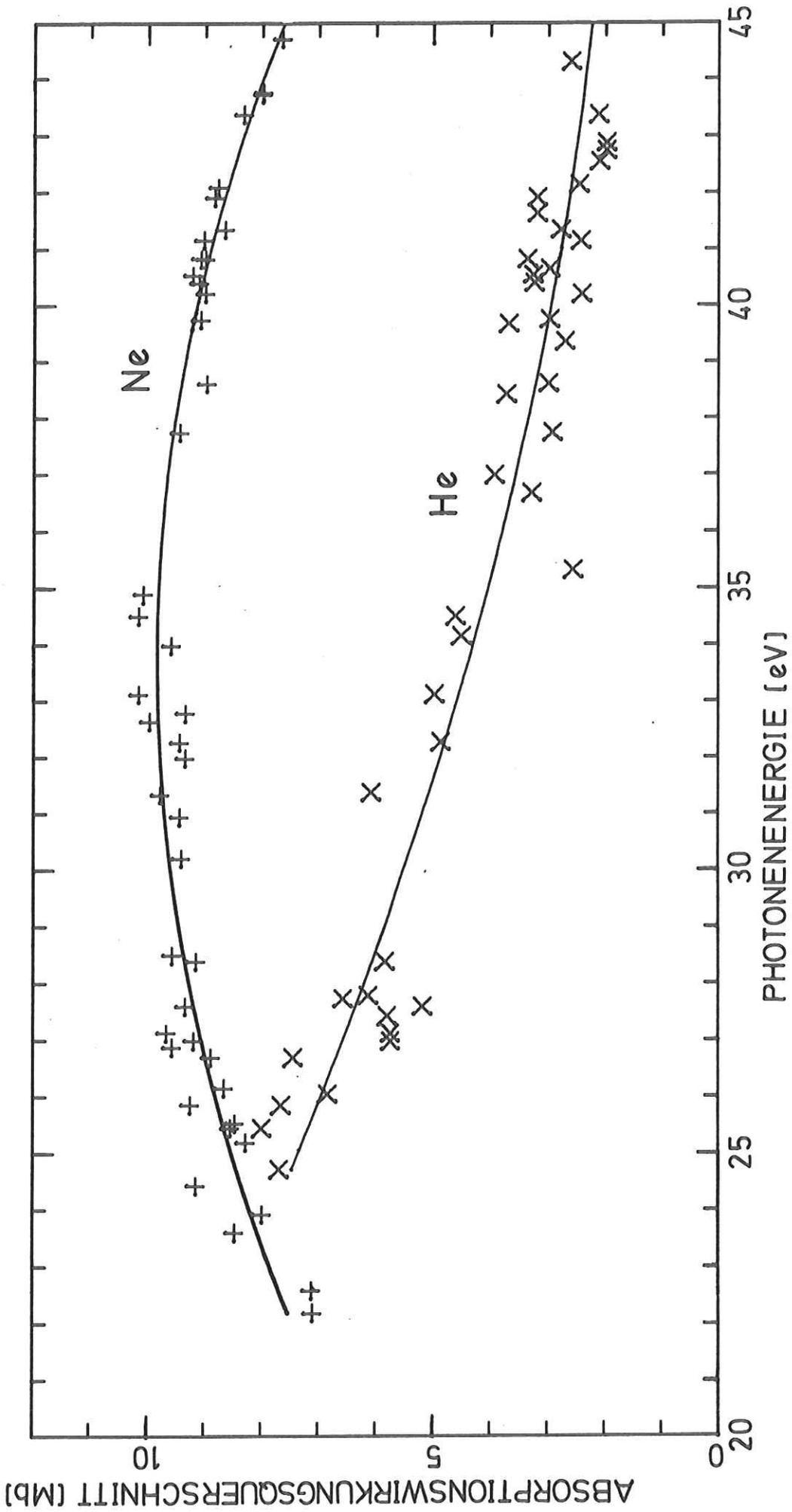


Abbildung 3.9: Vergleich des Photoabsorptionsquerschnittes von He und Ne
(— gemittelte Kurve durch die Meßpunkte: + aus ETom 64
x aus BBTo 61)

Deshalb wurde auf das zweite Fenster (F_2) zwischen Absorptionszelle und Spektrograph verzichtet und dieser ebenfalls mit Neon geflutet, so daß sich die Absorptionslänge der Puffergassäule von ca. 80 cm auf ca. 300 cm vergrößerte.

Aus den Transmissionsdaten von Indium und Zinn (HATo 65, CMHA 66) wurden für einige Photonenenergien die theoretischen Transmission für einige Schichtdicken extrapoliert. Für die Cu-Netz-Unterlage wurde zusätzlich eine Transmission von ca. 70% berücksichtigt (s. auch Abb.3.6). Die sich damit ergebenden Transmissionswerte für die Fenster sind in Tabelle 3.4 für einige Photonenenergien und verschiedene Folienstärken enthalten. Es ist zu erkennen, daß es bei den gegebenen Bedingungen auch aus Intensitätsgründen ratsam war, auf das zweite Fenster zu verzichten.

Zu diesem Zweck wurde das Ventil V_7 (s. Abb. 3.2) geschlossen und die elektronische Sicherheitsschaltung des Ionisationsmanometers P_2 (s. Abb. 3.2) überbrückt, so daß das Strahlrohr zum Spektrographen auch bei geöffnetem Ofenventil V_2 (s. Abb. 3.2) geflutet werden konnte.

3.1.4 Spektrograph und Photomaterial

Der Spektrograph folgte im Strahlengang hinter der Absorptionszelle. Verwendet wurde ein Spektrograph Modell 247 der Fa. McPherson, der bei streifendem Einfall in Rowland-Montierung arbeitete. Der Radius des Reflexionsgitters betrug 2.2176 m. Gearbeitet wurde mit einem Gitter mit 300 Strich/mm und bei einem Eintrittswinkel von 82.5° . Vorwiegend wurde

Sub- stanz	hv (eV)	12.4	13.0	14.0	14.5	15.0	15.5	16.0	16.5
	d(Å)								
In	350	43	48	50	51	52	53	53	45
	400	40	46	48	49	50	51	51	43
	425 ⁺	38	44	47	48	49	50	50	42
	450	37	43	46	47	48	49	49	41
	500	35	39	44	45	46	47	47	38
	hv (eV)	15.5	16.0	16.5	17.0	18.0	19.0	20.0	21.0
	d(Å)								
Sn	500	17	21	25	28	32	36	41	42
	550	15	19	22	26	30	34	39	40
	570 ⁺	14	18	21	25	29	33	38	39
	600	13	17	20	24	28	32	37	38
	650	11	15	18	23	26	30	35	36

Tabelle 3.4 Prozentuale Transmission von In- und Sn-Fenstern verschiedener Folienstärke (\bar{d}) bei einigen Photonenenergien. Die Werte wurden aus den bekannten Transmissionsmessungen (HATo 65, CMHA 66) extrapoliert, wobei für die Cu-Netz-Unterlage (34μ Maschenweite) eine Transmission von 70% mitberücksichtigt wurde (siehe auch Kurve o---o-- in Abb.3.6).
+:benutzte Folienstärken $\pm 40 \text{ \AA}$ (siehe Abschn. 3.1.2a)

eine Eintrittsspaltbreite von 30 μm benutzt. Damit betrug das spektrale Auflösungsvermögen 0.55 \AA (\approx 0.004eV bei 10eV bzw. 0.018eV bei 20eV).

Zur Registrierung der Spektren dienten Kodak-SWR Photoplaten. Diese wurden stets in gleicher Weise nach der vom Hersteller empfohlenen Anweisung (Verwendung von D19 Entwickler) entwickelt.

Die Belichtungszeiten lagen zwischen einigen Minuten und einigen Stunden je nach Elektronenstrom im Synchrotron und benutzter Eintrittsspaltbreite. Als ungefähres Maß für die erforderlichen Belichtungszeiten diente der beobachtete Photoelektronenstrom, der durch das noch nicht spektral zerlegte Licht aus der Oberfläche des Reflexionsgitters bzw. des Konkavspiegels vor dem Eintrittsspalt ausgelöst wurde. Dabei wurden als Belichtungszeiten sogenannte "normierte" Belichtungszeiten benutzt in Form eines Produkts aus Elektronenstrom und tatsächlicher Belichtungszeit (angegeben in $\mu\text{A}\cdot\text{min}$), bezogen auf eine Eintrittsspaltbreite von 10 μm .

Diese "normierten" Belichtungszeiten konnten sehr oft nur äußerst ungenau eingehalten werden, da in diesem Fall im Synchrotron starke Schwankungen des Elektronenstromes auftraten. Mit diesen sind wiederum starke Intensitätsschwankungen der Synchrotronstrahlung verbunden. Deshalb wurde bei den späteren Messungen der Spannungsabfall des beobachteten Photoelektronenstromes an einem Widerstand mit Hilfe eines Spannungs-Frequenz-Wandlers in Pulse umgewandelt und diese gezählt. Dadurch konnten die "normierten" Belichtungszeiten sehr genau eingehalten werden, so daß sich eine

gute Reproduzierbarkeit der photographischen Aufnahmen bei gleichen Ofen- und Spektrographenbedingungen ergab.

Das Fluten des Spektrographen erfolgte, indem mit einem dünnen Teflonschlauch der Ne-Strom innerhalb des Spektrographen so bis zur Photoplatte geführt wurde, daß das Neon längs der Platte entlangstrich, um evtl. aus der Photoschicht abgasende Verunreinigungen wie z.B. atmosphärische Gase oder Wasserdampf möglichst sogleich fortzuspülen.

3.2 Auswertung der Spektren

Zur Auswertung der Photoplaten wurde ein Mikro-Densitometer vom Typ Joice Loebel Mk IIIC verwendet, das den Schwärzungsgrad in Abhängigkeit vom Ort auf der Photoplatte linear in ein x,y-Diagramm übertrug, wobei für die Ortskoordinate verschiedene Dehnungen (1:1 bis 1:100) möglich waren.

3.2.1 Bestimmung des Absorptionsquerschnittes

In einem begrenzten Schwärzungsbereich kann das Schwärzungsverhalten von Photoplaten in seiner einfachsten Form berücksichtigt werden :

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

mit: S = Schwärzung der Photoplatte

a = Sensibilisierungskonstante

γ = Kontrastfaktor

I = Intensität bei d. Belicht.

t = Belichtungsdauer

} $\rightarrow I \cdot t =$ "normierte"
Belichtungszeit

Diese Formel gilt nur näherungsweise im Linearitätsbereich der Schwärzung. Dieser erstreckt sich bei den hier verwendeten Photoplaten etwa von der optischen Dichte 0.1 bis zum

Wert 1 (FHed 71). In diesem Linearitätsbereich ist die Schwärzung dem Absorptionsquerschnitt direkt proportional:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu d - n_1 \sigma_1 l_1 - n_2 \sigma_2 l_2} \quad (3.4)$$

mit: $I_0(I)$ = einfallende (transmittierte) Intensität

μ = Absorptionskoeffizient des Fenstermaterials

d = Dicke der Fenster

$n_1(2)$ = mittl. Teilchendichte von CsCl (1)
bzw. Ne (2)

$\sigma_1(2)$ = Absorptionsquerschnitt von CsCl (1)
bzw. Ne (2)

$l_1(2)$ = effektive Länge der CsCl-Dampf- (1)
bzw. Ne-Gas- (2) Säule

In diesem Fall war σ_2 Null (s. Abschn. 3.1.1), so daß für die Schwärzung folgt:

$$S = a + \gamma(-\mu d - n_1 \sigma_1 l_1 + \ln(I_0 \cdot t)) \quad (3.5)$$

Um allein den Absorptionsquerschnitt von CsCl zu erhalten, ist ein Referenzspektrum nötig, das ohne CsCl-Dampf unter sonst gleichen Bedingungen (d.h. gleiches Fenster und gleiche einfallende Intensität I_0) aufgenommen wird. Ein besonders günstiger Fall liegt vor, wenn das Referenzspektrum und das Probenspektrum auf derselben Photoplatte registriert werden, die "normierten" Belichtungszeiten übereinstimmen und bei beiden Spektren die Schwärzung im Linearitätsbereich liegt. Denn dann erhält man durch einfache Subtraktion des Probenspektrums (S) vom Referenzspektrum (S_{ref}) den relativen Absorptionsquerschnitt:

mit $n_1 = \sigma_2 = 0$ in Gl. 3.4

$$S_{ref} = a + \gamma(-\mu d + \ln(I_0 \cdot t)) \quad (3.6)$$

$$\begin{aligned} S_{ref} - S &= (a + \gamma(-\mu d + \ln(I_0 \cdot t))) \\ &\quad - (a + \gamma(-\mu d - n_1 \sigma_1 l_1 + \ln(I_0 \cdot t))) \\ &= \gamma n_1 \sigma_1 l_1 \end{aligned} \quad (3.7)$$

Dieser günstige Fall ließ sich jedoch bei den CsCl-Absorptionsmessungen nicht verwirklichen. Denn wegen der sehr starken Fundamentalabsorption des CsCl (s. Abschn. 3.1.3) mußten Referenz- und Probenspektrum mit verschiedenen "normierten" Belichtungszeiten aufgenommen werden. Dadurch ändert sich Gl. 3.6:

$$S_{\text{ref}} = a + \gamma \{-\mu d + \ln(I_0 \cdot t)_{\text{ref}}\} \quad (3.6a)$$

$$= a + \gamma \{-\mu d + \ln(I_0 \cdot t) + \ln \alpha\}$$

mit: $(I_0 \cdot t)_{\text{ref}}$ = "normierte" Belichtungszeit
des Referenzspektrums

$(I_0 \cdot t)$ = "normierte" Belichtungszeit
des Probenspektrums

$$\alpha = \frac{(I_0 \cdot t)_{\text{ref}}}{(I_0 \cdot t)} = \text{Verhältnis der "normierten" Belichtungszeiten}$$

Damit ergibt sich aber auch für Gl. 3.7:

$$S_{\text{ref}} - S = \gamma(n_1 \sigma_1 l_1 + \ln \alpha) = \gamma n_1 \sigma_1 l_1 + \gamma \ln \alpha \quad (3.7a)$$

Zur Festlegung des Absorptionsnullpunktes, der für relative Angaben über den Absorptionsquerschnitt benötigt wird, muß dieser additive Term $\gamma \ln \alpha$ in Gl. 3.7a abgeschätzt werden. Hierzu wurden die Referenzspektren herangezogen, die bei verschiedenen "normierten" Belichtungszeiten aufgenommen wurden. Dabei folgt für Gl. 3.7a:

$$S'_{\text{ref}} - S''_{\text{ref}} = \gamma \ln \alpha \rightarrow \frac{S'_{\text{ref}} - S''_{\text{ref}}}{\ln \alpha} = \gamma \quad (3.8)$$

Mit Hilfe der bekannten Werte für α bei mehreren Paaren von Referenzspektren wurde nach Gl. 3.8 ein Mittelwert für den Kontrastfaktor γ berechnet. Mit diesem ergibt sich dann die im nächsten Kapitel im CsCl-Spektrum eingezeichnete Lage des Absorptionsnullpunktes, dessen Fehler in den gewählten relativen Einheiten ± 0.6 beträgt (s. Abb. 4.1).

3.2.2 Ermittlung der Energielagen der Absorptionsstrukturen

Zur genauen Ausmessung der Energielagen der Absorptionsstrukturen wurden die Photoplatten mit der Filmseite auf einen 200 mm langen Glasmaßstab (mit einer durchnumerierten Unterteilung von 0.1 mm) gelegt. Spektrum und Maßstab wurden nacheinander densitometriert mit einer Dehnung von 1:20. Da die Breite der schärfsten CsCl-Strukturen dabei schon in der Größenordnung von 1-2 cm lag, reichte diese Dehnung aus. Bei jeder Aufzeichnung wurde genau darauf geachtet, daß sich Photoplatte und Maßstab nicht gegeneinander verschoben.

Als Ergebnis erhielt man in einem Diagramm Absorptionsstrukturen und eine kammartige Zackenlinie, wobei jede Zackenspitze einem Skalenstrich des Maßstabes zuzuordnen war. So ergibt sich die genaue Lage der Strukturen auf der Photoplatte in mm. Neben den CsCl-Strukturen waren in jedem Spektrum auch die Ne-Absorptionslinien zwischen 16.6eV und der Ionisierungsenergie bei 21.56eV und einige prominente Absorptionsbanden von molekularem Stickstoff (N_2) zwischen 12.4eV und 13.7eV zu sehen. Bei einigen Aufnahmen konnten unterhalb von 10.78eV auch einige Ne-Strukturen in II.Ordnung identifiziert werden. Aufgrund eines kleinen Lecks in der Apparatur traten während der ersten Messungen noch sehr viel mehr Absorptionsstrukturen von N_2 zwischen 12.4eV und 18.8eV in Erscheinung.

Da diese Strukturen zum Teil sehr genau vermessen sind (N_2 : HTLa 63, CCol 69, Cart 72; Ne: Moor 49, Edle 63), eignen sie sich sehr gut zur Energieeichung der Spektren.

Denn für diese Strukturen sind Ort im Spektrum und Energielage bekannt, so daß von diesen ausgehend die Energielagen der CsCl-Absorptionsstrukturen mit Hilfe der Gittergleichung berechnet werden können:

$$m \cdot \lambda = d(\sin\alpha - \sin\beta) \quad (\text{Sams 67}) \quad (3.9)$$

mit: m = Beugungsordnung
 λ = Wellenlänge der unbekanntes Struktur
 d = Gitterkonstante
 α = Einfallswinkel
 β = Ausfallswinkel

Dabei gilt für β :

$$\beta = \arcsin \left(\sin\alpha - \frac{m\lambda_0}{d} - \frac{x-x_0}{R} \right) \quad (3.10)$$

mit: λ_0 = Wellenlänge der Referenzstruktur
 R = Gitterradius
 $x(x_0)$ = Ort der unbekanntes (bzw. Referenz-) Struktur auf der Photoplatte

3.2.3 Fehlerabschätzung der Energielagen

Bei der Fehlerabschätzung müssen folgende Fehlerquellen berücksichtigt werden:

a) Abweichung von der Rowlandbedingung (Justiergenauigkeit des Spektrographen)

Als Parameter gehen bei der Berechnung ein der Gitterradius R , die Gitterkonstante d und der Einfallswinkel α . Berechnet man mit der Gittergleichung (Gl. 3.9) benachbarte Ne-Linien, deren Wellenlängen schon bekannt sind, so läßt sich die Justiergenauigkeit des Spektrographen (und damit der systematische Fehler) auf diese Weise überprüfen.

Dieser systematische Fehler setzt sich aus den Fehlerbeiträgen aller apparativen Parameter (wie z.B. R, d, α) zusammen.

Man kann ihn jedoch in guter Näherung als Fehler eines Parameters darstellen, in diesem Fall als Fehler des Einfallswinkels α . Folgendermaßen läßt er sich weitgehend ausgleichen: Es genügt, α so zu variieren, daß die Wellenlängenberechnung eine optimale Reproduktion der Ne- (bzw. N₂-) Eich-Wellenlängen ergibt. Genaugenommen hängt dieser optimale Winkel noch ein wenig vom Ort auf der Photoplatte ab. Im Rahmen der Meßgenauigkeit kann man ihn aber für ein begrenztes Gebiet (einige eV) konstant lassen und mit einem mittleren Wert rechnen (Bruh 75). Tabelle 3.5 zeigt den Einfluß der Optimierung des Winkels α auf die Abweichung der berechneten Wellenlängen der Eichlinien von den Literaturwerten.

$\lambda(\text{Lit})^{\dagger}$	$\lambda(82.5^{\circ})$	$\Delta\lambda =$ $\lambda(82.5^{\circ})$ $-\lambda(\text{Lit})$	$\lambda(82.567^{\circ})$	$\Delta\lambda =$ $\lambda(82.567^{\circ})$ $-\lambda(\text{Lit})$
600.029	599.727	-0.302	600.072	0.043
602.719	602.412	-0.307	602.751	0.032
626.816	626.519	-0.297	626.794	-0.022
629.731	629.384	-0.347	629.652	-0.079
743.709	743.765	0.056	743.745	0.036
		$\overline{\Delta\lambda} =$ -0.24 ±0.166		$\overline{\Delta\lambda} =$ 0.002 ±0.052

Tabelle 3.5 Einfluß der Optimierung des Einfallswinkels auf die Wellenlängenberechnung einiger Ne-Eichlinien (Angaben in Å).
†: aus Moor 49

b) Bestimmung der Absorptionsmaxima der Eich- und CsCl-Strukturen

Durch geeignete Dehnung beim Densitometrieren kann der Fehler bei der Interpolation zwischen zwei Skalenstrichen des Glasmaßstabes gegenüber der Unsicherheit in der Bestimmung des Absorptionsmaximums einer Struktur vernachlässigt werden. Die Ungenauigkeit des Maximums hängt von der Form der Struktur ab und liegt - auf Wellenlängen umgerechnet - zwischen 0.02 \AA und 0.19 \AA , während die Genauigkeit des Densitometers (bei einer Dehnung von 1:20) besser als 0.005 \AA ist.

c) Fehler der Wellenlängenangaben der Eichlinien aus der Literatur

Der Fehler der Wellenlängenangaben der N_2 -Eichlinien beträgt 0.1 \AA (HTLa 63) bzw. $\sim 0.01 \text{ \AA}$ (CCol 69) und der der Ne-Linien wenige 10^{-3} \AA (Edle 63).

Der Fehler in den Energielagen der CsCl-Strukturen setzt sich aus einem Absolut- und einem Relativfehler zusammen: Nach der Optimierung des Winkels α wurden ausgehend von einer am nächsten liegenden, prominenten Eichlinie einige CsCl-Absorptionsstrukturen berechnet und aus mehreren Aufnahmen der Mittelwert und der Absolutfehler ermittelt. In diesen gehen der Fehler bei Bestimmung der Absorptionsmaxima von Eichlinie und CsCl-Struktur, der Fehler der Wellenlänge der Eichlinie und der Fehler des Einfallswinkels ein.

Von diesen Strukturen als Referenz ausgehend wurden die CsCl-Strukturen in ihren Umgebungen berechnet. Bei diesen bewirkt ein etwas ungenauer Einfallswinkel einen weitaus geringeren Fehler, da sie sehr dicht bei den Referenzstrukturen liegen. In diesen Relativfehler geht im wesentlichen nur die Unsicherheit in der Bestimmung des Absorptionsmaximums der betreffenden CsCl-Strukturen ein. Angaben über Absolut- und Relativfehler finden sich in der Tabelle über Wellenlängen und Energien der CsCl-Strukturen im folgenden Kapitel (Tab. 4.1).

Die spektrale Auflösung von 0.55 \AA (s. Abschn. 3.1.4) wurde experimentell ermittelt aufgrund der Trennung der gegen die Ionisierungsenergie konvergierenden Ne-Linien.

4. Meßergebnisse und Diskussion

4.1 Übersicht über die Ergebnisse

Abbildung 4.1 zeigt das Absorptionsspektrum von molekularem CsCl im Bereich 12eV bis 21eV in relativen Einheiten. Im oberen Teil des Bildes sind die Übergangsenergien des 5p-Elektrons im freien Cs^+ -Ion nach Moore (Moore 58) eingezeichnet, die nach der Auswahlregel für den Gesamtdrehimpuls erlaubt sind. Die Notation ist die bei Moore benutzte Notation für $j\ell$ -Kopplung nach Racah (Raca 42)⁽⁺⁾. Im unteren Teil sind die nach dem Punktladungsmodell berechneten Ionisationsenergien für die Cs^+ 5p(3/2)- und 5p(1/2)-Elektronen im CsCl-Molekül eingezeichnet (s. Abschn. 4.3). Unterhalb der Energieskala sind die Energielagen der benutzten N_2 - und Ne-Eichlinien eingezeichnet, mit deren Hilfe die Energielagen der CsCl-Strukturen bestimmt wurden (s. Abschn. 3.2.2) und der Einfallswinkel α optimiert wurde (s. Abschn. 3.2.3).

Das Spektrum weist am Einsatz vier prominente Strukturen (1, 2, 3, 5) auf. Den Strukturen 1-8 ist eine Feinstruktur überlagert, die bei 2, 7 und 8 in Form von Schultern zu erkennen ist. 5 scheint in zwei oder drei Elektronenübergänge aufzuspalten. Bis etwa 16eV ist nur eine geringe, zu höheren Energien ansteigende Kontinuumsabsorption zu beobachten.

(+): Der Gesamtdrehimpuls \vec{J} des Atoms (bzw. Ions) ohne das angeregte Elektron koppelt mit dem Bahndrehimpuls \vec{L} dieses Elektrons zu einem resultierenden Drehimpuls \vec{K} , \vec{K} und der Spin \vec{S} des angeregten Elektrons koppeln zum Gesamtdrehimpuls \vec{J} .

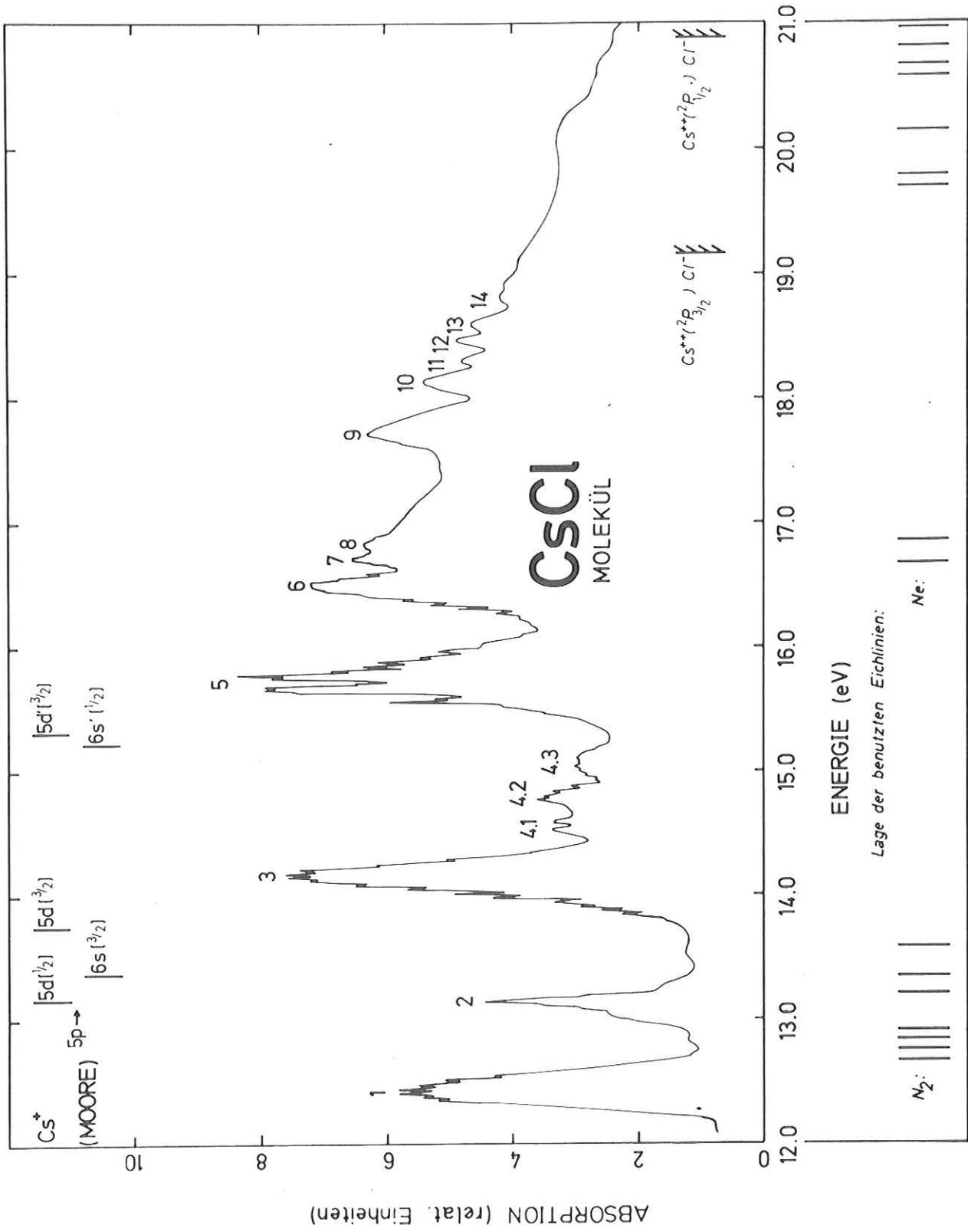


Abbildung 4.1: Absorptionsspektrum von molekularem CsCl

Dagegen steigt sie im Bereich der Strukturen 6-8 relativ stark an. Der anschließend langsam wieder abfallenden Kontinuumsabsorption sind die Strukturen 9-14 überlagert.

Tabelle 4.1 enthält Wellenlängen, Energielagen und Fehlerangaben der Strukturen 1-14 und ihrer Feinstruktur.

In den folgenden Abschnitten sollen zuerst die Elektronenanregungen diskutiert werden. Dabei wird auch mit inzwischen durchgeführten Absorptionsmessungen an molekularem CsBr im gleichen Energiebereich (Wolf 75) verglichen. Für die Diskussion wird zuerst das Ionenmodell benutzt. Im weiteren werden auch die Grenzen dieses Modells aufgezeigt und darüber hinausgehende Vorstellungen herangezogen. Anschließend folgt ein Vergleich mit Messungen an festen Cs-Halogeniden und Überlegungen zu Verschiebungen der Ionisationsenergien beim Übergang vom freien Ion zum Molekül bzw. Kristall. Am Ende sollen die Vibrationsanregungen diskutiert werden.

4.2 Diskussion der Elektronenanregungen

4.2.1 Interpretation mit Hilfe des Ionenmodells

Für molekulares CsCl existieren keinerlei Molekülrechnungen. Daher wird bei der Interpretation der Elektronenanregungen auf ein einfaches Ionenmodell zurückgegriffen. Dabei werden Übergänge im CsCl-Molekül direkt Übergängen im freien Cs^+ -Ion zugeordnet. Diese Zuordnung ist gerechtfertigt, solange sowohl Ausgangs- als auch Endorbital als stark am Cs^+ -Ion lokalisiert betrachtet werden können.

Tabelle 4.1 Wellenlängen und Energielagen der beobachteten Strukturen

Struktur	λ (Å)	$\Delta\lambda$ (Å)	$h\nu$ (eV)	$\Delta h\nu$ (meV)	Bemerkungen	
1	a	1003.74	± 0.03	12.352	± 0.4	VL
	b	1001.27	0.04	12.383	0.5	VL
	c	998.68	0.02	12.415	0.3	VL
	d	996.08 ± 0.2	----	$12.447 \pm .0025$	---	Referenzlinie (VL)
	e	993.25	0.02	12.483	0.3	VL
	f	990.30	0.03	12.520	0.4	VL
	g	987.35	0.05	12.557	0.6	VL
		997.47 ± 0.2		12.43 ± 0.0025		EA
2	a	947.55	0.12	13.085	1.6	VS
	b	945.11	0.10	13.119	1.3	VS
	c	942.98	0.06	13.148	0.8	VS
	d	941.30	0.15	13.172	2.1	VS
	e	939.22	0.05	13.201	0.8	VS
	942.85 ± 0.2		13.15 ± 0.0028		EA	
3	a	897.00	0.03	13.822	0.5	VL
	b	895.18	0.03	13.850	0.5	VL
	c	893.25	0.03	13.880	0.5	VL
	d	891.28	0.03	13.911	0.5	VL
	e	888.84	0.03	13.949	0.5	VL
	f	886.48	0.03	13.986	0.5	VL
	g	884.35 ± 0.2	----	$14.020 \pm .0032$	---	Referenzlinie (VL)
	h	882.00	0.03	14.057	0.5	VL
	i	879.88	0.03	14.091	0.5	VL
	j	877.76	0.03	14.125	0.5	VL
	k	876.39	0.03	14.147	0.5	VL
	l	874.08	0.03	14.185	0.5	VL
	m	871.86	0.03	14.221	0.5	VL
	n	869.40	0.05	14.261	0.8	VS
	o	867.45	0.05	14.293	0.8	VS
p	865.54	0.05	14.325	0.8	VS	
	874.99 ± 0.2		14.17 ± 0.0032		EA	
4.1	a	852.71	0.08	14.540	1.5	VL
	b	850.18	0.08	14.583	1.5	VL
		851.4 ± 0.3		$14.562 \pm .005$		EA

Tabelle 4.1 (Fortsetzung)

Struktur	λ (Å)	$\Delta\lambda$ (Å)	$h\nu$ (eV)	$\Delta h\nu$ (meV)	Bemerkungen	
4.2	a	839.07	±0.08	14.777	±1.5	VL
	b	837.17	0.08	14.810	1.5	VL
	c	835.17	0.08	14.846	1.5	VL
	d	832.89	0.08	14.886	1.5	VL
		837.5±0.3		14.804±.005		EA
4.3	a	829.89	0.08	14.940	1.5	VL
	b	828.16	0.08	14.971	1.5	VL
	c	826.35	0.08	15.004	1.5	VL
	d	824.01	0.08	15.047	1.5	VL
	e	822.05	0.08	15.083	1.5	VL
	f	820.36	0.08	15.114	1.5	VL
	g	818.37	0.10	15.150	1.8	VS
	h	815.88	0.11	15.197	2.0	VS
	822.0±0.3		15.083±.006		EA	
5	a	801.70	0.07	15.465	1.3	VS
	b	798.70	0.07	15.523	1.3	VS
	c	796.39±0.2	----	15.569±.004	---	Referenzlinie(VL)
	d	794.83	0.02	15.599	0.4	VL
	e	792.33	0.04	15.648	0.8	VL
	f	791.39	0.02	15.667	0.4	VL
	g	790.21	0.02	15.690	0.4	VL
	h	788.78	0.02	15.719	0.4	VL
	i	786.40	0.02	15.766	0.4	VL
	j	785.23	0.02	15.790	0.4	VL
	k	783.80	0.02	15.819	0.4	VL
	l	781.91	0.02	15.857	0.4	VL
	m	780.22	0.02	15.891	0.4	VL
	n	778.34	0.02	15.930	0.4	VL
	o	776.12	0.02	15.975	0.4	VL
	p	773.19	0.07	16.036	1.5	VS
	q	769.97	0.04	16.103	0.8	VS
	787.71±0.2		15.74±.004		EA	

Tabelle 4.1 (Fortsetzung)

Struktur	λ (Å)	$\Delta\lambda$ (Å)	$h\nu$ (eV)	$\Delta h\nu$ (meV)	Bemerkungen	
6	a	767.17	± 0.09	16.162	± 1.9	VS
	b	765.37	0.06	16.199	1.4	VS
	c	763.76	0.06	16.234	1.4	VS
	d	761.89	0.04	16.273	0.9	VL
	e	760.06 ± 0.2	----	16.313 ± 0.004	---	Referenzlinie(VL)
	f	758.34	0.02	16.350	0.5	VL
	g	756.89	0.04	16.381	0.9	VL
	h	755.28	0.06	16.416	1.4	VS
	i	753.31	0.11	16.459	2.3	VS
	j	751.75	0.11	16.493	2.3	VS(sehr schwach)
	k	750.19	0.11	16.527	2.3	VS(sehr schwach)
	l	748.70	0.09	16.560	1.9	VS
	m	746.69	0.04	16.606	1.0	VL
	751.43 ± 0.2		16.5 ± 0.004		EA	
7	a	744.85	0.07	16.646	1.6	VS
	b	743.56	0.11	16.675	2.5	VS(nur vermutet)
	c	740.76	0.10	16.738	2.3	VS
	d	739.04	0.11	16.777	2.5	VS
	741.98 ± 0.3		16.71 ± 0.007		EA	
8	a	737.15	0.11	16.820	2.5	VS
	b	733.69	0.11	16.899	2.5	VS
	c	731.94	0.11	16.939	2.5	VS
	d	729.54	0.11	16.995	2.6	VS
	735.82 ± 0.3		16.85 ± 0.007		EA	

Bemerkungen: VL: Vibrationslinie
 VS: Vibrationsschulter
 EA: Schwerpunkt der betreffenden Struktur
 (=weiterhin benutzter Wert für die Lage des
 Elektronenüberganges)

Tabelle 4.1 (Fortsetzung)

Struktur	λ (Å)	$\Delta\lambda$ (Å)	$h\nu$ (eV)	$\Delta h\nu$ (meV)	Bemerkungen
9	699.28	± 0.10	17.730	± 2.7	EA
10	683.28	0.10	18.146	2.7	EA
11	676.41	0.14	18.330	3.8	EA
12	671.10 ± 0.25	----	18.475 ± 0.007	---	EA (Referenzlinie)
13	666.64	0.10	18.599	2.8	EA
14	659.47	0.19	18.801	5.4	EA

In den Spalten $\Delta\lambda$ und $\Delta h\nu$ sind die Relativfehler enthalten. Fehlerangaben in den Spalten λ und $h\nu$ bezeichnen den Absolutfehler.

Bemerkungen: EA: Lage des Schwerpunktes der betreffenden Struktur (=weiterhin benutzter Wert für die Lage des Elektronenüberganges)

Ein Hinweis für die Lokalisierung ergibt sich durch den Vergleich des Gleichgewichtsabstandes des Moleküls im Grundzustand von 2.9062 \AA (HMST 54, Rose 70, s. Tab. 2.1) mit dem radialen Erwartungswert des interessierenden Orbitals im Cs^+ -Ion. Diese Erwartungswerte wurden mit einem modifizierten Hartree-Fock-SCF-Programm berechnet (Wolf 74). Für die 5p-Schale ergibt sich ein Wert von 1.11 \AA und für die 6s-Schale 2.56 \AA . Für die 5d-Schale erwartet man einen vergleichbaren Wert wie für 5p. Er ließ sich jedoch nicht mit diesem Programm berechnen, da bei der Iteration keine Konvergenz eintrat.

Das 6s-Orbital ist zwar nicht mehr so stark lokalisiert, spaltet im Molekülfeld aber nicht auf (s. Abschn. 2.1.2). Daher erwartet man aufgrund der starken Lokalisierung des 5p-Orbitals, daß auch im Molekül beim Übergang $5p \rightarrow 6s$ im wesentlichen die Spin-Bahn-Wechselwirkung eine Rolle spielt und die übrigen Wechselwirkungen nur einen geringen Einfluß haben. Da beide Übergänge (im Einelektronenbild) in dasselbe Endniveau erfolgen, sind auch für beide ähnliche Linienform und -breite zu erwarten.

Beides wird annähernd nur von den Strukturen 1 und 3 erfüllt mit ihrer Halbwertsbreite von 0.25 bis ca. 0.3eV und ihrem energetischen Abstand von 1.74eV. Dieser ist vergleichbar mit der Spin-Bahn-Aufspaltung des 5p-Niveaus von 1.72eV (= Aufspaltung der Ionisationsenergien) im freien Cs^+ -Ion (Moor 58). Deshalb werden 1 und 3 den Übergängen $5p^6 \rightarrow 5p^5 6s(^3/2)$ bzw. $5p^5 6s(^1/2)$ des freien Cs^+ -Ions zugeordnet.

Die Vibrationsanalyse (s. Abschn. 4.4) erhärtet diese Zuordnung, zeigt darüberhinaus aber auch, daß 3 aus zwei Komponenten (niederenergetische Flanke und Maximum) besteht. Dabei ist dann der zweite Übergang $5p \rightarrow 6s$ dem Maximum von 3 zuzuordnen. Die Vibrationsanalyse liefert auch eine Erklärung für die größere Linienbreite von 1 und 3 im Vergleich zu 2 und den zwei oder drei Komponenten von 5 (s. Abschn. 4.4.3).

Die Strukturen 2 und 5 besitzen eine vergleichbar scharfe Erscheinungsform mit Halbwertsbreiten zwischen ca. 0.1-0.15 eV. Daher ist es sinnvoll, diese beiden Strukturen den Übergängen $5p^6 \rightarrow 5p^5 5d(1/2)$ bzw. $5p^6 \rightarrow 5p^5 5d'(3/2)$ zuzuordnen. Der dritte erlaubte Übergang $5p \rightarrow 5d$ ist dann beim Vergleich mit dem freien Ion in der niederenergetischen Flanke von 3 zu vermuten. Damit folgt die - in Tabelle 4.2 enthaltene - Zuordnung der vier prominenten Strukturen zu Übergängen im freien Cs^+ -Ion:

$\text{Cs}^+ : 5p^6 \rightarrow 5p^5$	$6s (3/2)$	$6s' (1/2)$	$5d (1/2)$	$5d (3/2)$	$5d' (3/2)$
$\hat{=}$					
CsCl-Struktur	1	3(a)	2	3(b)	5

Tabelle 4.2 Nach dem Ionenmodell getroffene Zuordnung der CsCl-Strukturen zu Übergängen im freien Cs^+ -Ion
(a: Maximum von 3; b: niederenergetischer Teil von 3)

Einen Vergleich mit inzwischen durchgeführten Messungen an molekularem CsBr im gleichen Energiebereich (Wolf 75) zeigt Abbildung 4.2. Abgebildet sind dort Densitometerkurven von CsCl und CsBr. Es ist zu erkennen, daß beide Spektren bis ca. 16 eV ein annähernd identisches Aussehen besitzen.

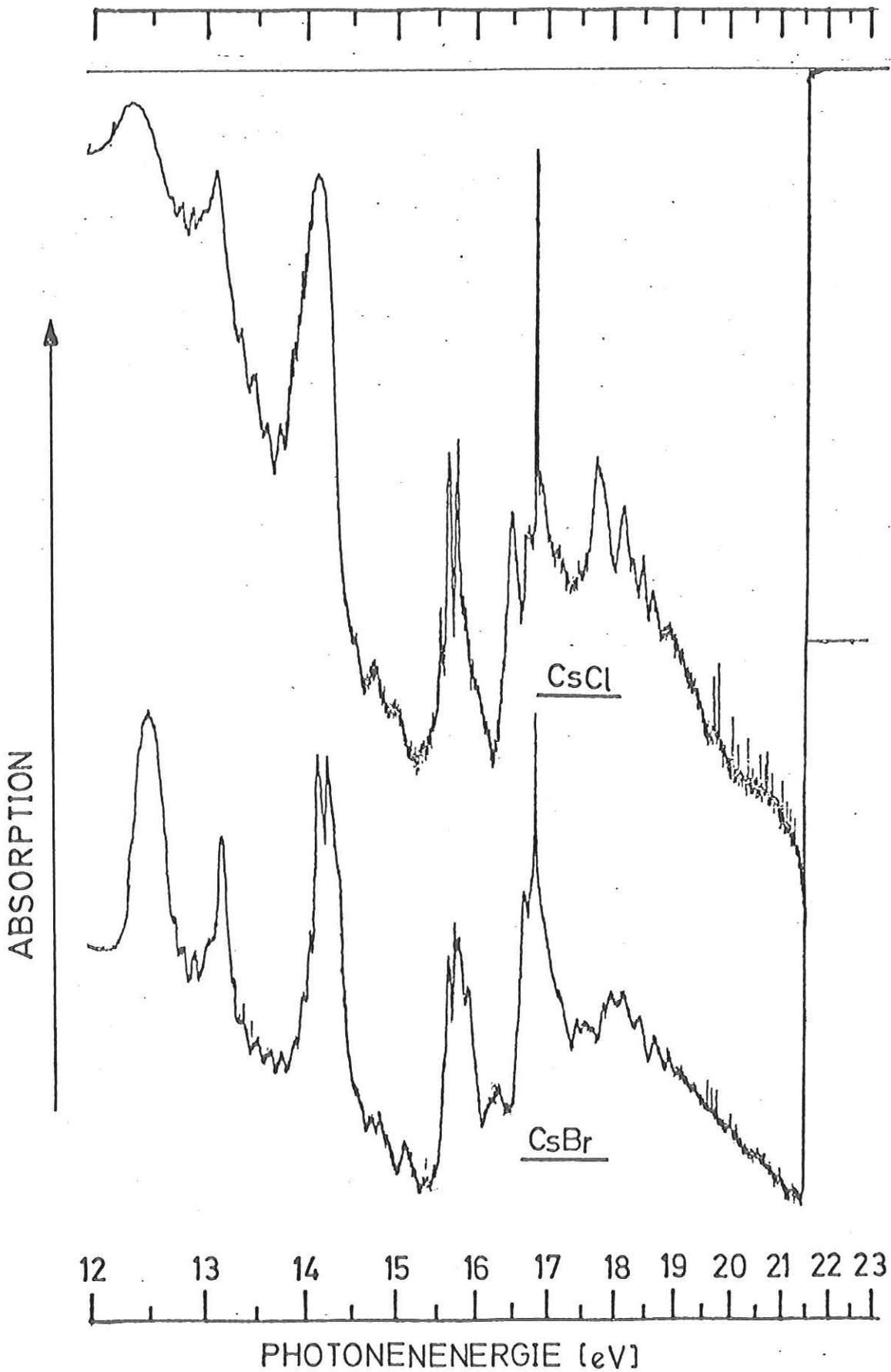


Abbildung 4.2: Densitometerkurven von molekularem CsCl und CsBr

Dies erwartet man auch aufgrund des Ionenmodells im Bereich der Übergänge zwischen relativ stark lokalisierten Zuständen. Dieses Ergebnis beweist die Brauchbarkeit dieses recht einfachen Modells, in dem sich der Einfluß des Molekülpartners im wesentlichen nur in einer Energieverschiebung bemerkbar machen sollte.

Struktur 3 spaltet in CsBr deutlich in zwei Elektronenanregungen auf. Damit wird bestätigt, daß 3 aus zwei Elektronenübergängen besteht. Beide Anteile weisen eine annähernd gleiche Breite auf wie 2 oder die Komponenten von 5. Dies steht im Widerspruch zur - in Abschnitt 4.4.3 folgenden - vorgeschlagenen Erklärung für die unterschiedlichen Linienbreiten der Übergänge nach 6s und 5d.

Da im freien Cs^+ -Ion erlaubte Übergänge in höhere Zustände erst oberhalb von ca. 18.5eV erfolgen, könnten z.B. die Strukturen 4.1-4.3 im Ion an sich verbotenen Übergängen entsprechen. Am Ende von Abschnitt 4.3 wird noch detailliert darauf eingegangen und gezeigt, daß auch hier das Ionenmodell evtl. weiterhelfen kann.

4.2.2 Grenzen des Ionenmodells und darüber hinausgehende Überlegungen

Der größte Nachteil des Ionenmodells ist die schon oben genannte Beschränkung auf Übergänge zwischen lokalisierten Zuständen. Deshalb können höhere Anregungen nicht mehr mit diesem Ionenbild erklärt werden. Die Grenzen dieses Modells werden schon bei den Übergängen $5p \rightarrow 5d$ erkennbar. Die Aufspaltung zwischen diesen drei Anregungen ist schon deutlich

verschieden von der zwischen den entsprechenden Übergängen im freien Cs^+ -Ion. Hier macht sich also schon deutlich der Einfluß des axialsymmetrischen Molekülfeldes bemerkbar, das in dem Ionenmodell bestenfalls durch eine Energieverschiebung ohne Änderung der Aufspaltung berücksichtigt wird. Solche durch das Molekülfeld bewirkte Details im Spektrum lassen sich also nicht mehr mit dem Ionenmodell erklären.

Man kann darüber hinausgehend diese Wechselwirkung mit dem Molekülfeld nun nachträglich berücksichtigen. Dies haben z.B. Berkowitz und Mitarbeiter bei den Alkali-Halogeniden für das äußere Halogen-p-Niveau getan (BDWa 73). Sie haben quantitativ die Aufspaltung dieses np^5 -Niveaus aufgrund der Wechselwirkung mit dem Molekülfeld ($\rightarrow \pi$ - σ -Aufspaltung), der Spin-Bahn-Wechselwirkung (\rightarrow Spin-Bahn-Aufspaltung) und der Ω - Ω -Wechselwirkung (\rightarrow Vergrößerung der Aufspaltung zwischen Niveaus mit gleichem Gesamtdrehimpuls Ω (Ω s. Abschn. 2.1.2)) abgeschätzt.

Mit einem extrapolierten Wert von ca. 0.2eV für die π - σ -Aufspaltung des $\text{Cs}^+ 5p^5$ -Niveaus im CsCl (BDWa 73) und einer Spin-Bahn-Aufspaltung von 1.72eV (Moor 58) erhält man folgende Abbildung 4.3. Berkowitz und Mitarbeiter schlagen für die Berechnung der Ω - Ω -Wechselwirkung eine Näherung vor (BDWa 73). Berechnet man auf diese Art die Ω - Ω -Wechselwirkung für das $\text{Cs}^+ 5p^5$ -Niveau im CsCl, so erhält man eine Gesamtaufspaltung zwischen $^2\Sigma_{1/2}^+$ und $^2\Pi_{1/2}$ von 2.66eV.

Der Vergleich mit den Übergängen in das - von dem Molekülfeld unbeeinflusste - 6s-Niveau zeigt aber keine derartige Aufspal-

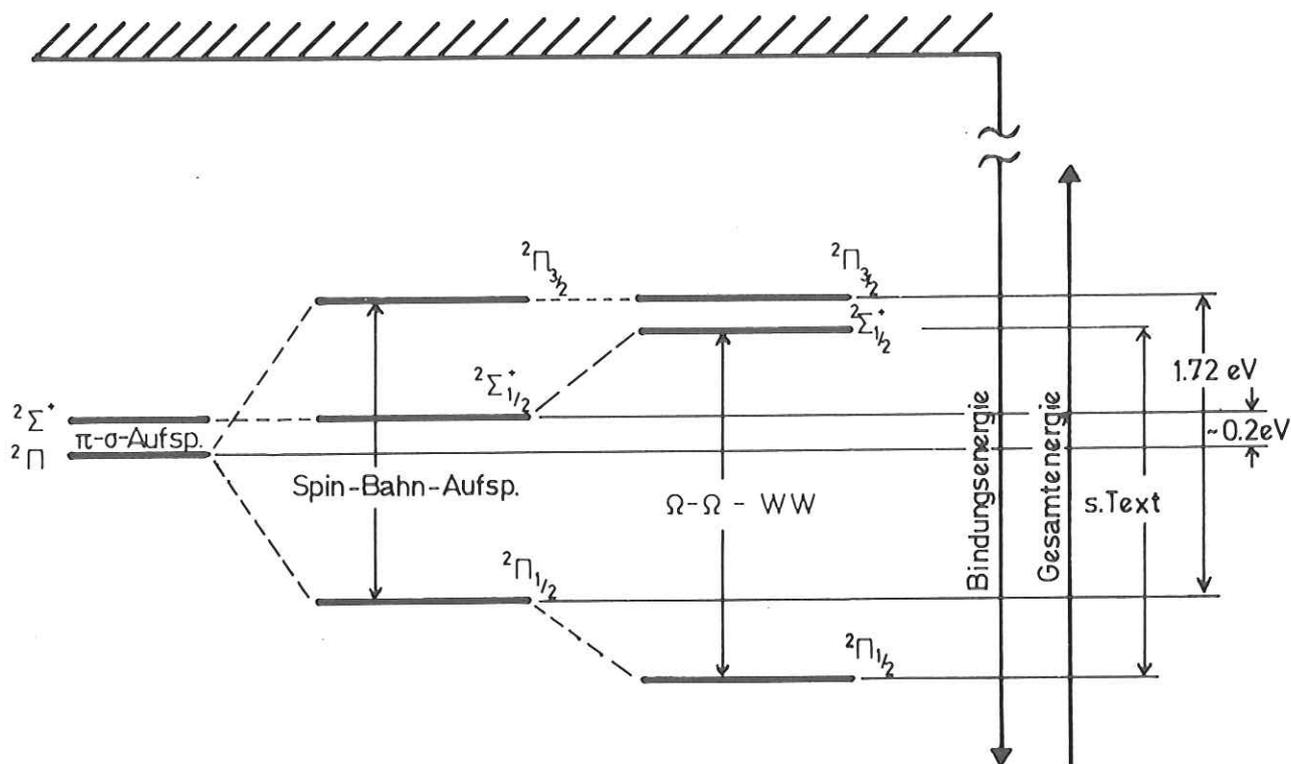


Abbildung 4.3: Aufspaltung des Cs^+ $5p$ -Niveaus aufgrund der Wechselwirkung mit dem Molekülfeld, der Spin-Bahn- und der Ω - Ω -Wechselwirkung

tung. Das bedeutet, daß diese bei der Berechnung benutzte Näherung zu grob und ungenau ist, als daß sie bei der Interpretation weiterhelfen könnte. Daher ist die zusätzliche Aufspaltung infolge der Ω - Ω -Wechselwirkung in Abb 4.3 auch nur qualitativ angegeben. Da diese Überlegungen außerdem für Photoemission angestellt worden sind, können sie nicht ohne weiteres für Absorption übernommen werden; denn dabei müßte der $6s$ -Endzustand wegen der Elektron-Loch-Wechselwirkung mitberücksichtigt werden.

Bei den Übergängen $5p \rightarrow 5d$ werden theoretische Berechnungen sehr viel komplizierter. Denn das axialsymmetrische Molekülfeld führt beim d -Zustand zu einer Aufspaltung in σ, π, δ -Niveaus, über deren Größe jedoch keine Daten vorliegen.

Um genauere Aussagen über die Aufspaltungen der Übergänge $5p \rightarrow 5d$ zu erhalten, müßte man die Energiematrix $5p^5 5d$ aufstellen und diagonalisieren. Da jedoch zu viele Annahmen über nicht bekannte Größen gemacht werden müßten, würde dies zu wenig befriedigenden Ergebnissen führen. Deshalb wurde auf den Versuch einer derartigen Berechnung verzichtet.

4.2.3 Strukturen oberhalb 16eV

Den Strukturen 6-8 ist eine Vibrationsstruktur überlagert. Die Abstände zwischen ihren Maxima von ca. 30meV bis ca. 60meV deuten wie bei 1-5 darauf hin, daß die Endzustände Vibrationsquanten besitzen, die größer sind als das des Grundzustandes (26meV). Daher sind 6-8 zumindest Übergängen in bindende Endzustände zuzuordnen.

Das Maximum von 8 fällt mit der stärksten Ne-Linie (Übergang $2p^6 \rightarrow 2p^5 3s' (1/2)$) bei 735.886 \AA ($\approx 16.848\text{eV}$) zusammen (Moor 58). Dies ist deutlich in der Densitometerkurve von CsCl zu erkennen (s. Abb. 4.2: ganz scharfe Linie bei 16.85eV). Da im Referenz- und im Meßspektrum die Ne-Teilchenzahldichte aufgrund der unterschiedlichen Temperatur im Absorptionsofen (Referenz: Zimmertemperatur; Messung: ca. 600°C) nicht gleich war, kann der Verlauf des Spektrums im Bereich dieser Ne-Linie nur sehr ungenau extrapoliert werden. Die sich ergebende Ungenauigkeit bei der Differenz von Referenz- und Meßspektrum liegt dabei in der Größenordnung von 0.1 relativen Einheiten des Absorptionsquerschnittes. In der gleichen Größenordnung liegt aber auch die Querschnittsdifferenz vom Maximum von 8 und dem Minimum vor 8. Daher ist es nicht

gesichert, ob 8 tatsächlich ein Elektronenübergang ist oder nicht nur die überhöhte hochenergetische Flanke von 7.

Ab etwa 16.5-17eV sind die Strukturen einem Kontinuum überlagert. Es ist nicht auszuschließen, daß dieses Kontinuum von Übergängen in antibindende Molekülzustände herrührt.

Die Strukturen 9-14 haben ein völlig anderes Aussehen als die bisher diskutierten. Sie besitzen keinerlei Feinstruktur.

Die von 9 bis 13 abnehmenden Abstände der Strukturen voneinander lassen eine Rydberg-Serie vermuten. Analog wie im wasserstoffähnlichen Atom können im Molekül Rydberg-Zustände auftreten, für deren Energien folgende Beziehung besteht:

$$T_{e,n} = T_{e,\infty} - \frac{R}{(n-\delta)^2} \quad (4.1)$$

mit R: Rydberg-Konstante

$T_{e,\infty}$: Energie des Molekülions im Gleichgewichtsabstand

$T_{e,n}$: Energie des angeregten Molekül-(Rydberg-) Zustandes im Gleichgewichtsabstand

n: Hauptquantenzahl des angeregten Elektrons

δ : Quantendefekt

Die Gültigkeit dieser Formel setzt voraus, daß sich das Elektron näherungsweise in einem Zentralfeld des verbleibenden Molekülumpfes bewegt, also eine ausgedehnte Bahn besitzt. Analog zum Atom berücksichtigt der Quantendefekt δ die ungenügende Abschirmung der Kernladung durch die übrigen Elektronen. Dieser ist im wesentlichen eine Funktion der Nebenquantenzahl des Rydbergzustandes (s,p,d,...): $\delta(s) \approx 1$, $\delta(p) \approx 0.5$, $\delta(d) \approx 0.1$.

Gemäß dieser Gleichung (Gl. 4.1) läßt sich an die gemessenen Energiewerte eine Rydberg-Serie anpassen, beginnend mit der Hauptquantenzahl $n=4$ und einem Quantendefekt von knapp 0.5. Die Seriengrenze liegt bei ca. 18.8eV und fällt also mit der Struktur 14 zusammen.

Die berechneten Energielagen weisen von den gemessenen eine mittlere Abweichung auf, die etwas größer ist als die Auflösung in diesem Energiebereich (14meV). Dies wird in Tab. 4.3 für einige variierende Werte für den Quantendefekt und die Seriengrenze gezeigt.

$T_{e,\infty}$ (eV) \ δ	18.790	18.795	18.800	18.805	18.810	18.815	18.820	Δ
0.43	-8.0	-3.0	2.0	7.0	12.0	17.0	22.0	± 24.9
0.44	-10.4	-5.4	-0.4	4.6	9.6	14.6	19.6	24.7
0.45	-12.9	-7.9	-2.9	2.1	7.1	12.1	17.1	24.6
0.46	-15.3	-10.3	-5.3	-0.3	4.7	9.7	14.8	24.7
0.47	-17.8	-12.8	-7.8	-2.8	2.2	7.2	12.2	25.0

Tabelle 4.3 Mittlere Abweichung $\overline{(E_{ber} - E_{exp})}$ der nach der Rydberg-Formel berechneten Energiewerte (E_{ber}) von den gemessenen Energielagen (E_{exp}) und der mittlere quadratische Fehler der Abweichungen (Δ). (Angaben in meV)

Der geringste Fehler ergibt sich für einen Quantendefekt $\delta=0.45$, und für dieses δ ergibt sich die geringste mittlere Abweichung bei einer Seriengrenze $T_{e,\infty}=18.805$ eV.

Die Rydberg-Formel (Gl. 4.1) gilt für die Elektronenenergien im Gleichgewichtsabstand der Rydbergzustände. Die experimentellen Werte sind dagegen meist etwas größer, da sich bei höheren Zuständen der Gleichgewichtsabstand normalerweise

ändert (s. Abschn. 2.2.3). In der Näherung eines harmonischen Oszillators (s. Gl. 2.15) bei Benutzung einer Kraftkonstanten $k_0^{\#} \leq k_0$ (= Kraftkonstante des Grundzustandes von CsCl) läßt sich diese Abweichung zu ca. 8meV abschätzen für eine Änderung des Gleichgewichtsabstandes um 2%.

Die Rydberg-Formel gilt außerdem nur für Elektronenzustände, deren radialer Erwartungswert schon soviel größer ist als der Gleichgewichtsabstand des Moleküls, daß das Molekül näherungsweise wie ein positiver Atomrumpf auf das angeregte Elektron wirkt. Inwieweit dies aber für die ersten Rydbergzustände zutrifft, ist fraglich. Daher kann sich auch von daher eine weitere Abweichung der experimentellen Werte von den berechneten ergeben. Aus diesem Grund spricht diese mittlere Abweichung von 24.6meV nicht gegen die Anpassung. Abbildung 4.4 zeigt eine geglättete Densitometerkurve der Strukturen 9-14 und die angepaßte Rydberg-Serie ($T_{e,\infty} = 18.805\text{eV}$, $\delta = 0.45$).

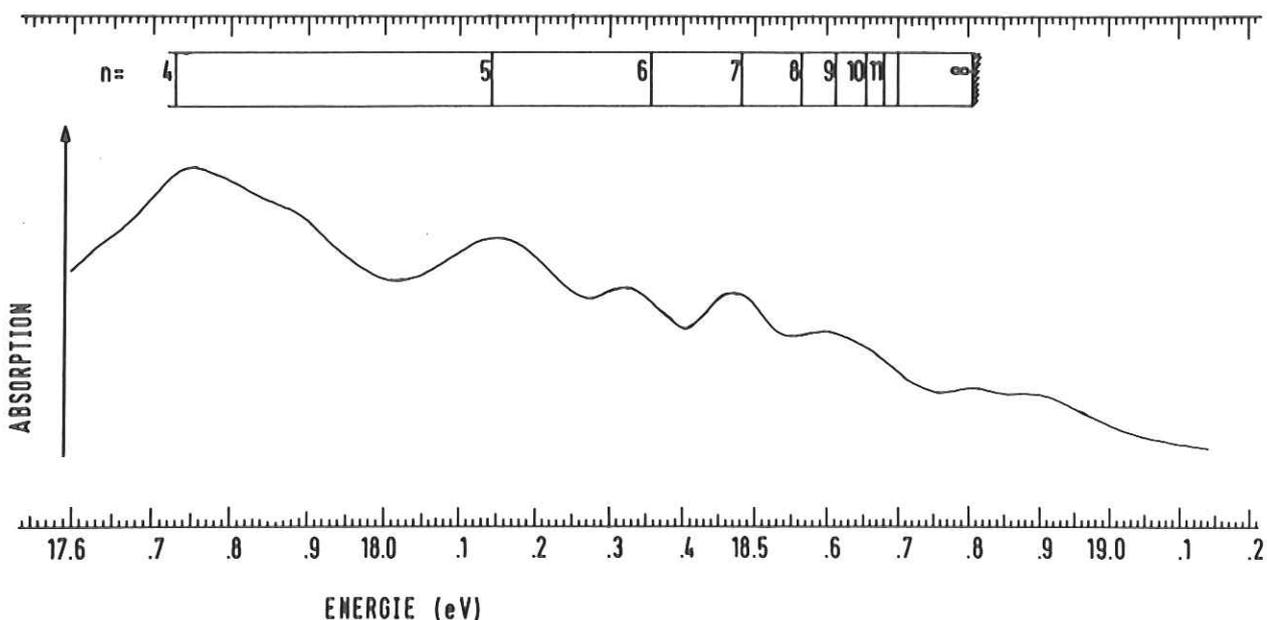


Abbildung 4.4: Geglättete Densitometerkurve von CsCl (Strukturen 9-14) mit der angepaßten Rydberg-Serie

Bei der Zuordnung dieser Strukturen gibt es zwei Möglichkeiten:

a) Es kann sich dabei um eine Serie des $Cs^+ 5p$ -Elektrons handeln (d.h. $5p \rightarrow ns$ oder $5p \rightarrow nd$). Es ist aber auch denkbar, daß die Energielagen nur zufällig wie eine Rydberg-Serie erscheinen. Auf jeden Fall erwartet man dabei eine Vibrationsstruktur wie bei 1-8. Deren Fehlen in diesem Falle ließe sich folgendermaßen erklären: Die Oszillatorstärke der Elektronenübergänge ist schon so gering, daß die überlagerte Vibrationsstruktur aufgrund zu kleiner Oszillatorstärke nicht mehr in Erscheinung tritt. Dieses Argument ist jedoch nicht stichhaltig, wenn man z.B. mit 7 und 8 vergleicht, die eine Vibrationsstruktur besitzen, obwohl sie viel schwächer erscheinen als 9.

b) Bei der zweiten Möglichkeit wird das Fehlen der Vibrationsstruktur folgendermaßen erklärt: Sie wird nicht mehr aufgelöst, weil die Energieabstände zwischen ihren Maxima kleiner ist als die Energieauflösung des Spektrographen (s. Abschn. 3.2.3: $\Delta\lambda = 0.55 \text{ \AA} \hat{=} \Delta E = 14 \text{ meV}$ bei $E = 18 \text{ eV}$). Das heißt aber, daß die Schwingungsquanten dieser Endzustände deutlich kleiner sind als das des Grundzustandes ($h\nu_e = 26 \text{ meV}$). Das ist nur möglich, wenn die Potentialkurven dieser Molekülzustände flacher verlaufen als die Kurve des Grundzustandes, d.h. die Bindung schwächer ist als im Grundzustand.

Da bei Anregungen eines Cs^+ -Elektrons die effektive positive Ladung des Cs^+ -Ions und damit die Bindung zunimmt, läßt sich diese Bindungslockerung nur mit Anregungen eines Cl^- -Elektrons

erklären. Da die Ionisierung von Cl^{-3p} im CsCl schon bei 8.54eV erfolgt (BDWa 73), kommt demnach das Cl^{-3s} -Elektron in Frage. Hinzu kommt noch, daß der Quantendefekt von ca. 0.5 für p-symmetrische Rydbergzustände spricht und die Serie mit der Hauptquantenzahl $n=4$ beginnt. Daher lassen sich in diesem Fall 9-14 als Serie Cl^{-3s} nach 4p-8p mit 14 als Seriengrenze interpretieren.

Abbildung 4.5 zeigt zum Vergleich geglättete Densitometerkurven von CsCl und CsBr in diesem Energiebereich.

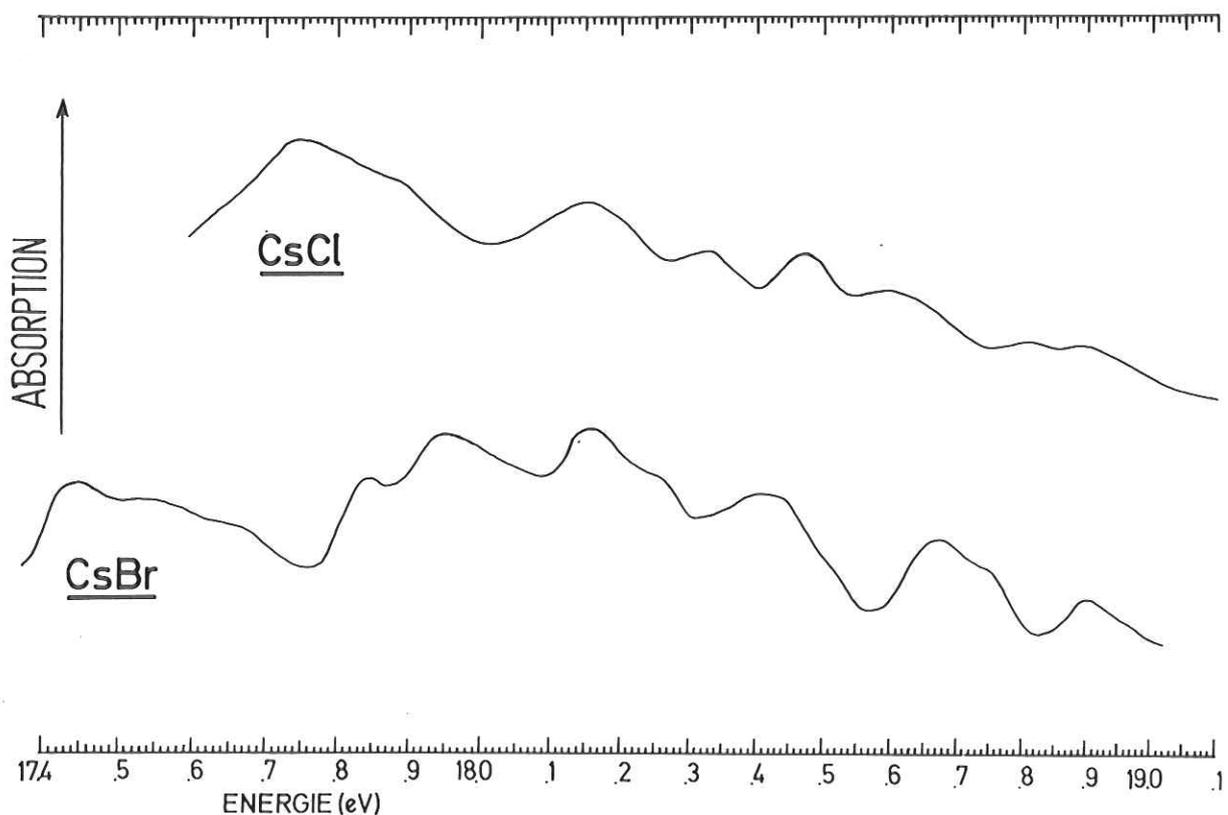


Abbildung 4.5: Vergleich von molekularem CsCl und CsBr im Bereich 17.4eV bis 19.1eV (geglättete Densitometerkurven)

Man sieht, daß die Spektren sehr viel stärker voneinander abweichen als unterhalb ca. 16eV (vergl. Abb. 4.2). Dieser starke Unterschied kann durch den Einfluß des Halogenpartners

zustände kommen. Denn Anregungen des Cs^+5p -Elektrons in sehr hohe Endzustände sind nicht mehr vom Halogenpartner unabhängig, wie es nahezu für die lokalisierten Übergänge $5p \rightarrow 6s$ und $5p \rightarrow 5d$ der Fall ist. Andererseits könnten entsprechend wie beim CsCl Anregungen des Br^-4s -Elektrons vorliegen. Darauf wird in Abschnitt 4.3 noch kurz eingegangen. Es erscheint schwierig, bei CsBr in diesem Energiebereich eine Rydberg-Serie zu erkennen. Deshalb muß die Frage noch offen bleiben, welche der beiden Interpretationen richtig ist.

4.2.4 Vergleich mit Festkörpermessungen

Im Bereich der Cs^+5p -Anregungen existieren an festen Cs-Halogeniden Absorptions- (SSOn 71, Sait 71) und Reflexionsmessungen (SSki 72, Sait 73). Abbildung 4.6 zeigt das Absorptionsspektrum von molekularem CsCl und das Reflexionsspektrum von festem CsCl bei 29 K (SSki 72, Sait 73).

Saile und Skibowski schlugen zwei Interpretationen vor:

a) Zuordnung zu Übergängen im freien Cs^+ -Ion

Aufgrund der starken Abhängigkeit der Peaks B_1 und B_2 von der Proben temperatur im Vergleich zu den anderen Strukturen und wegen der Relativabstände, die bei allen Cs-Halogeniden mit den Aufspaltungen für die Übergänge $5p \rightarrow 6s$ und $5p \rightarrow 5d$ im freien Cs^+ -Ion recht gut übereinstimmten, wurden der schwache Peak vor A_1 , A_1 und A_2 Übergängen $5p \rightarrow 5d$ und die Peaks B_1 , B_2 Übergängen $5p \rightarrow 6s$ zugeordnet. Diese Interpretation weicht in der Reihenfolge der Übergänge stark von der hier für das CsCl -Molekül getroffenen Zuordnung ab.

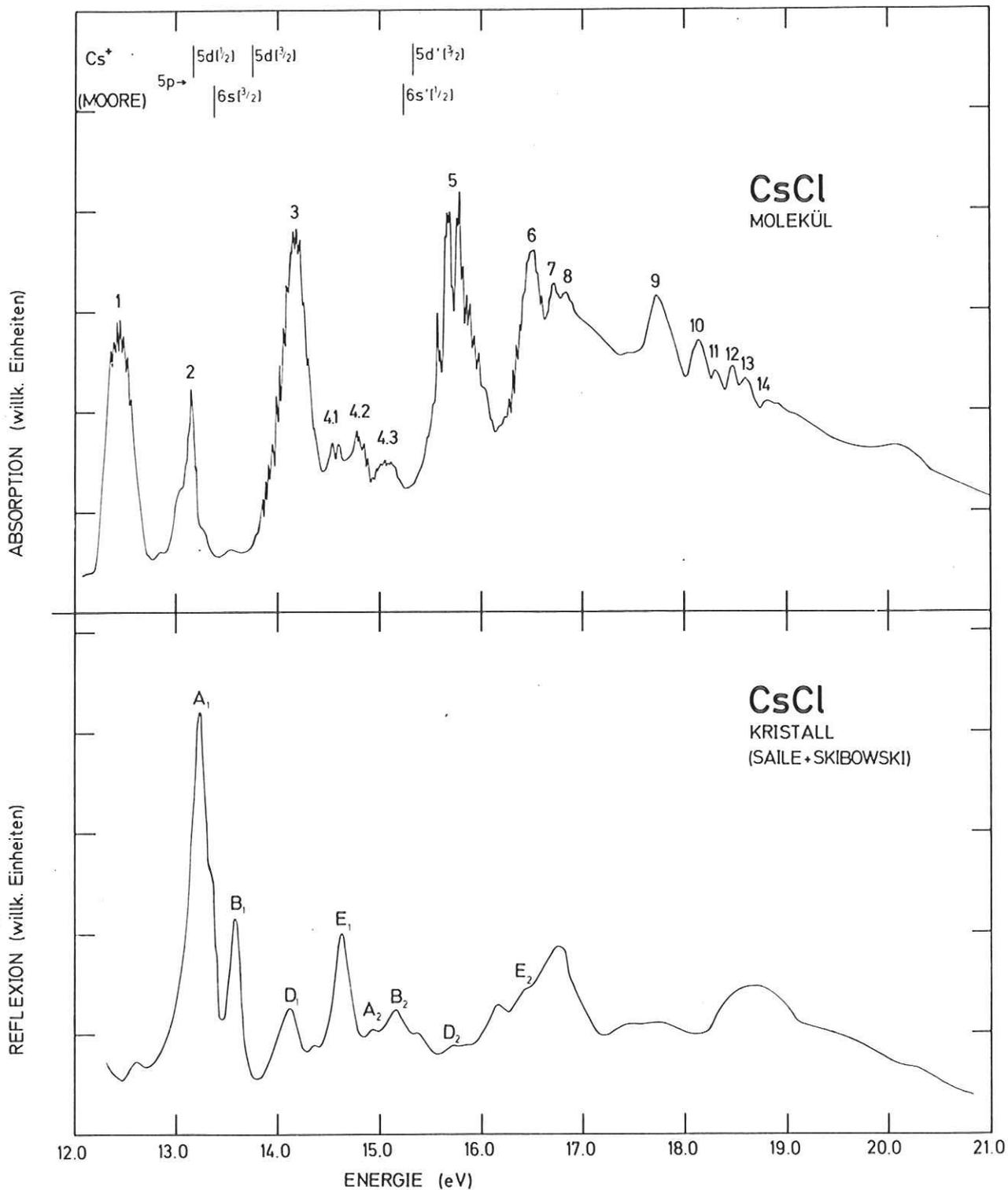


Abbildung 4.6: Vergleich von molekularem CsCl (Absorption) und festem CsCl (Reflexion)

b) Interpretation mit Hilfe des Bändermodells

Wie bei den Absorptionsspektren der festen Cs-Halogenide (SSOn 71, Sait 71) wurden A_1 einem Γ_1 -Exciton und B_1 einem Γ_{12} -Exciton mit A_2 und B_2 jeweils als Spin-Bahn-Partner zugeordnet. Damit ist der Symmetrietyp von A_1, A_2 und B_1, B_2 im Vergleich zur ersten Interpretation genau vertauscht, somit aber konsistent mit der hier für das CsCl-Molekül getroffenen Zuordnung.

Bei den nächst leichteren Alkalihalogeniden, also den Rb-Halogeniden (z.B. EWSY 71, ZSki 75), findet man auch eine qualitativ gleiche Interpretation: Am Einsatz ein s-, gefolgt von einem d- und anschließend wieder ein s-, gefolgt von einem d-symmetrischen Übergang.

Außer dieser qualitativen Übereinstimmung in bezug auf die Reihenfolge der Übergänge zeigt der Vergleich zwischen CsCl-Molekülspektrum und CsCl-Kristallspektrum keine so starke Ähnlichkeit wie bei den Anregungen der $Cs^+ 4d$ -Elektronen (Radl 74, RSon 75).

4.3 Verschiebungen der Ionisationsenergien

In einer einfachen Näherung kann für stark ionische Verbindungen wie Alkalihalogenide die Verschiebung der Ionisationsenergie besetzter Zustände beim Übergang vom freien Ion zum Molekül bzw. Kristall durch die potentielle Energie eines Elektrons im Feld der Nachbarionen beschrieben werden (z.B. PLLJ 72-75b, CTho 72). Dabei sind die Ladungen der Nachbarionen an deren Kernorten konzentriert gedacht. Die

Überlagerung ihrer Coulombpotentiale am Kernort des betrachteten Ions liefert dann die Energieverschiebung für die besetzten Zustände.

Die Energieverschiebung nach diesem Punktladungsmodell berechnet sich beim Übergang vom Ion zum Molekül (ΔE_{MI}) bzw. zum Kristall (ΔE_{KI}) folgendermaßen:

$$\Delta E_{MI} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r_e} \quad (4.2)$$

$$\Delta E_{KI} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{\overline{MX}} \cdot \alpha$$

mit r_e : Gleichgewichtsabstand im Molekül

\overline{MX} : Abstand zwischen Ionen ungleicher Parität
im Kristall

($\overline{MX}_{CsCl} = 3.56 \text{ \AA}$ nach Paul 60)

Im Kristall führt die Überlagerung sämtlicher Potentialbeiträge durch die übrigen positiven und negativen Ionen zu dem Faktor α (Madelungkonstante), der nur von der Kristallsymmetrie abhängt (Paul 60):

$\alpha = 1.76267$ für Kristalle mit CsCl-Struktur

Damit erhält man für CsCl folgende Werte:

$$\Delta E_{MI} = 4.95 \text{ eV}$$

$$\Delta E_{KI} = 7.11 \text{ eV (z.B. CTho 72)}$$

Um diesen Wert verringert (vergrößert) sich die Ionisierungsenergie E_{FI} des freien positiven (negativen) Ions beim Übergang zum Molekül bzw. Kristall.

Aus dem verfeinerten elektrostatischen Modell (s. Abschn. 2.2.2b) folgt eine weitere Verminderung der Ionisierungsenergie im Molekül aufgrund der Polarisierbarkeit der Ionen:

$$E_{\text{polMI}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{3\alpha_X}{2r_e^4} \quad \text{für das } M^+ \text{-Ion} \quad (4.3)$$

Entsprechend gilt auch für das X^- -Ion:

$$E_{\text{polMI}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{3\alpha_M}{2r_e^4} \quad (4.3a)$$

Ähnliches gilt im Kristall. Auch dort ruft die Ionisierung eines lokalisierten Zustandes eine Polarisation der benachbarten Ionen hervor. Diese Energie E_{polKI} kann mit Hilfe der Ionenpolarisierbarkeiten abgeschätzt werden (z.B. CTho 72).

Der Unterschied in den Abstoßungstermen führt darüberhinaus zu einer weiteren Verminderung im Kristall (E_{repKI}) (z.B. CTho 72). Für das CsCl-Molekül läßt sich ein gleicher Einfluß durch die Repulsionsenergie (E_{repMI}) folgendermaßen abschätzen: Obwohl für das $(\text{Cs}^{++}\text{Cl}^-)^+$ -Molekülion der Potentialverlauf nicht bekannt ist, kann man bei den bekannten Potentialkurven des Grundzustandes und der angeregten Zustände (s. Abschn. 4.4.2) den Unterschied in der Abstoßungsenergie (U_{abst} : s. Gl. 2.22) bei konstantem Kernabstand als Schätzwert für E_{repMI} benutzen. Da dieser Wert nur aus Potentialkurven für $\text{Cs}^+ 5p$ -Anregungen abgeschätzt werden konnte, kann er auch nur für das Cs^+ -Ion berücksichtigt werden. Damit erhält man also für die Ionisierungsenergien E_M bzw. E_K folgende Formel:

$$\begin{aligned} E_M &= E_{\text{FI}} \mp E_{\text{MI}} - E_{\text{polMI}} (- E_{\text{repMI}}) \\ E_K &= E_{\text{FI}} \mp E_{\text{KI}} - E_{\text{polKI}} - E_{\text{repKI}} \end{aligned} \quad (4.4)$$

- und () für das Cs^+ -Ion, + für das Cl^- -Ion

In Tabelle 4.4 sind die Verschiebungen aufgrund des oben skizzierten Modells im Molekül und Kristall für das $\text{Cs}^+5p(3/2)-$, $\text{Cs}^+5p(1/2)-$ und das Cl^-3s -Elektron aufgeführt.

Elektron	Ion E_{FI}	Molekül					E_{exp}
		ΔE_{MI}	E_{polMI}	$E_{\text{repMI}}^{(b)}$	$\rightarrow E_{\text{M}}$		
$\text{Cs}^+5p(3/2)$	25.08 ^a	-4.95	-0.97	-0.2	19.16(18.96)	-	
$\text{Cs}^+5p(1/2)$	26.8 ^a	-4.95	-0.97	-0.2	20.88(20.68)	-	
Cl^-3s	14.3 ⁽⁺⁾	+4.95	-0.73		18.53	18.8 [§]	
		Kristall					
		$\Delta E_{\text{KI}}^{(+)}$	$E_{\text{polKI}}^{(+)}$	$E_{\text{repKI}}^{(+)}$	$\rightarrow E_{\text{K}}$	$E_{\text{exp}}^{(+)}$	
$\text{Cs}^+5p(3/2)$	25.08 ^a	-7.11	-2.13	-0.47	15.37	} 16.1	
$\text{Cs}^+5p(1/2)$	26.8 ^a	-7.11	-2.13	-0.47	17.09		
Cl^-3s	14.3 ⁽⁺⁾	+7.11	-2.20	-0.47	18.7	20.7	

Tabelle 4.4 Energieverschiebungen nach dem Punktladungsmodell beim Übergang Ion \rightarrow Molekül bzw. Ion \rightarrow Kristall (Energien in eV).
 (+: resultierende Ionisierungsenergie; a: Werte aus Moor 58;
 b: E_{repMI} ist nur grob abgeschätzt, daher werden bei E_{M} der Wert ohne und in() mit Berücksichtigung von E_{repMI} angegeben;
 +: Werte aus CTho 72; §: Seriengrenze der Rybergserie $\text{Cl}^-3s \rightarrow np$)

Danach unterscheidet sich die experimentell ermittelte Seriengrenze von ca. 18.8eV von dem nach dem Punktladungsmodell für das Cl^-3s -Elektron erwarteten Wert um 0.27eV. Dies liegt im Rahmen der Unsicherheit dieses Modells. Jedoch liegt die erwartete Ionisierungsenergie für das $\text{Cs}^+5p(3/2)$ -Elektron auch nur um 0.36eV (bzw. 0.16eV bei Berücksichtigung von E_{repMI}) höher als die Seriengrenze bei 18.8eV. Daher kann es sich bei den Strukturen 9-14 auch um Anregungen der Cs^+5p -Elektronen in höhere Molekülzustände handeln.

Die schon erwähnten Messungen an molekularem CsBr (Wolf 75) liefern auch keine eindeutige Entscheidungshilfe. Wendet man das Punktladungsmodell nämlich auf CsBr an, so erhält man für Br^-4s eine erwartete Ionisationsenergie von 18.21eV. Da dieses Modell nur eine Näherung auf einige Zehntel eV genau darstellt, ist dieser Unterschied zwischen CsCl und CsBr nicht groß genug. Deshalb wäre es interessant, z.B. noch CsF in diesem Energiebereich zu untersuchen, da für das F^-2s -Elektron eine Ionisationsenergie größer als 25eV erwartet wird.

Abbildung 4.7 zeigt die Ionisationsenergien der $5p(3/2)$ -, $5p(1/2)$ - und $6s$ -Elektronen im freien Cs^+ -Ion im Vergleich zum CsCl-Molekül und CsCl-Kristall. In erster Näherung erhält man die Energie für das $6s$ -Niveau, indem man von den Ionisationsenergien der $5p$ -Elektronen die experimentell ermittelten Anregungsenergien (für die Übergänge $5p^6 \rightarrow 5p^5 6s(3/2)$ bzw. $5p^5 6s(1/2)$) subtrahiert. Will man einen genaueren Wert erhalten, muß man berücksichtigen, daß für das $6s$ -Elektron die Polarisations- und Repulsionskorrektur etwas anders ist als bei den $5p$ -Elektronen. Der Unterschied dürfte in der Größenordnung von Zehntel eV liegen, so daß die hier benutzte Näherung ausreichend ist.

Beim CsCl-Kristall sind für das $6s$ -Niveau zwei Werte eingezeichnet, die den beiden vorgeschlagenen Interpretationen entsprechen (s. Abschn. 4.2.4: a=Zuordnung zu Übergängen im freien Cs^+ -Ion, b=Interpretation mit Hilfe des Bändermodells). Beide Werte sind größer gleich 2eV. Vergleicht man mit experimentellen Daten (z.B. PLLJ 75b, Sail 73), so sollte er aber in der Größenordnung von nur einigen Zehntel eV liegen. Dies macht sehr deutlich, daß dieses Punktladungsmodell nur

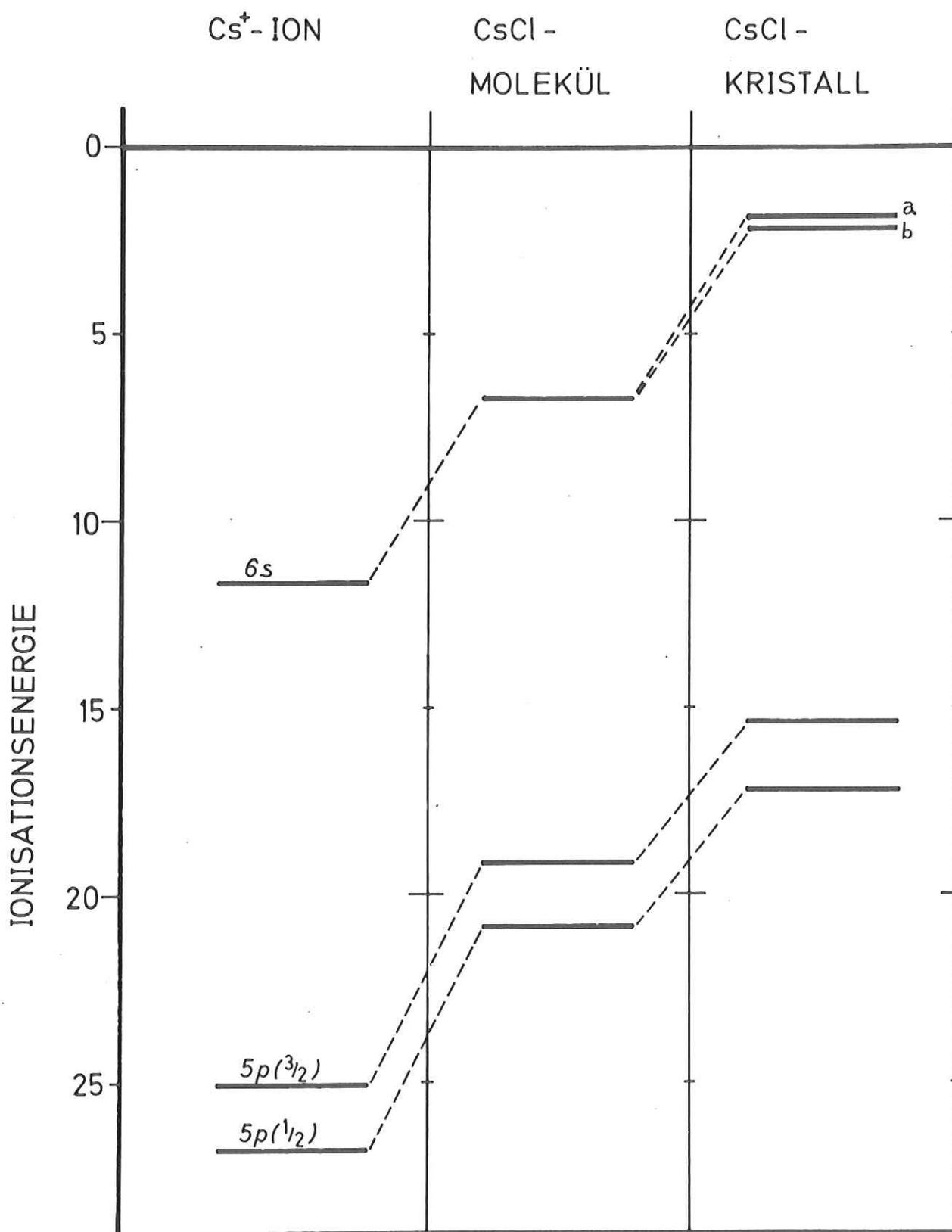


Abbildung 4.7: Vergleich der Ionisationsenergien der Cs⁺ 5p(3/2)- 5p(1/2)- und 6s-Elektronen zwischen Cs⁺-Ion, CsCl-Molekül und CsCl-Kristall

eine grobe Näherung darstellt.

Es ist in Abb. 4.7 zu erkennen, das beim Übergang vom Cs^+ -Ion zum CsCl -Molekül für das 6s-Niveau eine Energieverschiebung von ca. 4.9eV auftritt. Im Gegensatz hierzu sind bei Anregungen der Cs^+4p - und 4d-Elektronen im CsCl bei gleichen Überlegungen keine Verschiebungen der Endzustände 6s und 6p beim Übergang Ion \rightarrow Molekül zu erkennen (Radl 74).

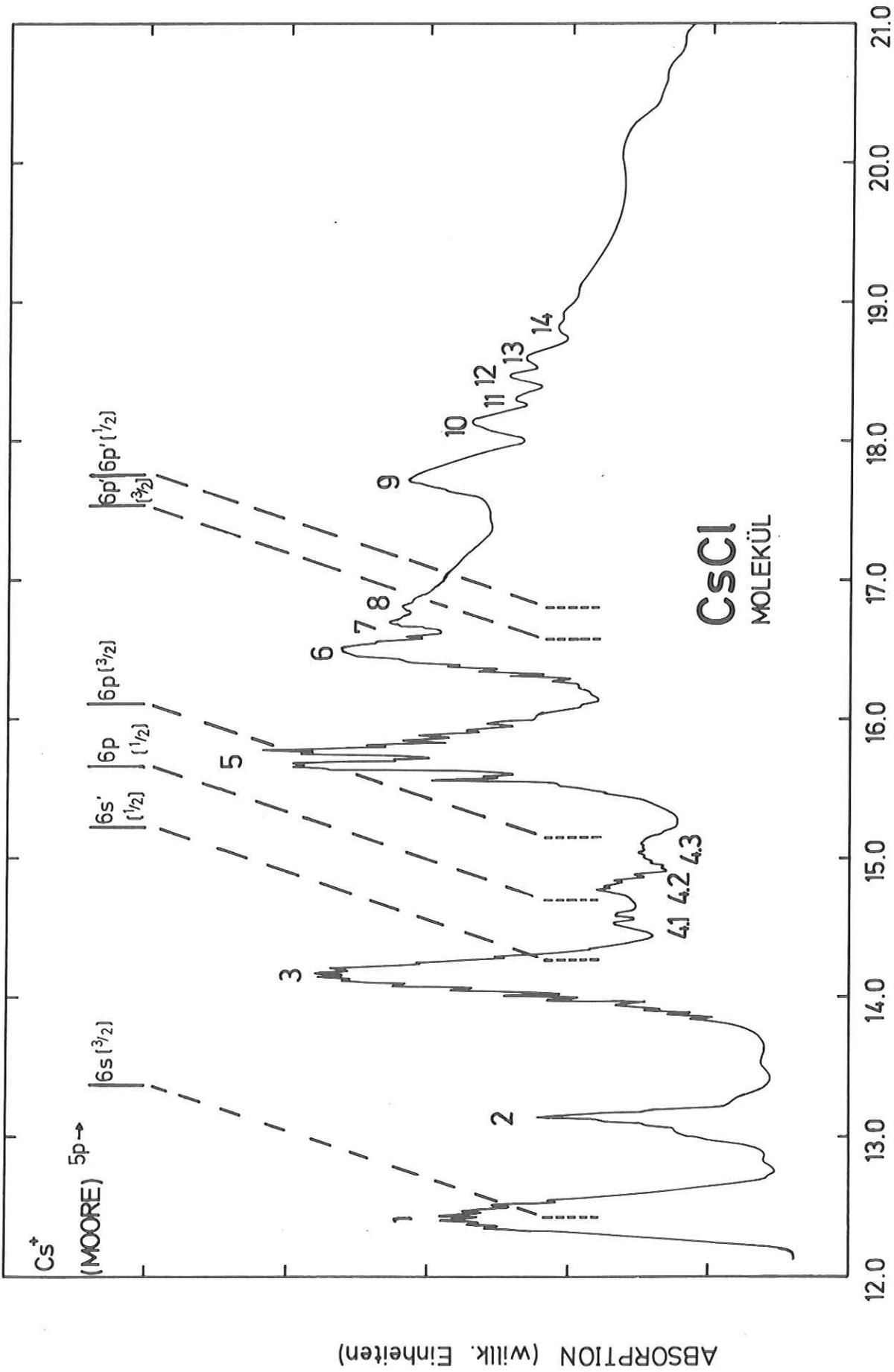
Bei Untersuchungen weiterer Alkalihalogenide hat Radler jedoch eine deutliche Verschiebung auch der Endniveaus festgestellt. Diese Diskrepanz bei CsCl zu dem Ergebnis hier läßt sich aber folgendermaßen erklären:

Für die Cs^+4p - und 4d-Elektronen existieren keine experimentellen Werte für die Ionisierungsenergien im freien Cs^+ -Ion. Daher wurden sie durch Hartree-Fock-Rechnungen ermittelt. Dazu werden die Gesamtenergien des Grundzustandes von Cs^+ und des Cs^{++} (wobei das Loch in der zu untersuchenden Schale angenommen wird) getrennt berechnet. Die Differenz ergibt dann gerade die Ionisierungsenergie für die betreffende Schale. Da aber bei Cs^+ die Gesamtenergie in der Größenordnung von 20 000eV liegt, beträgt der Fehler immer noch 2eV bei einer angenommenen Genauigkeit von 0.01%! Bei der Subtraktion kann sich damit durchaus ein Fehler in der Größenordnung der hier abgeschätzten Energieverschiebung von ca. 4.9eV für das 6s-Elektron ergeben.

Die Energieverschiebung ist bei den 5p-Elektronen also größer (ca. 5.92eV) als beim 6s-Elektron (ca. 4.9eV), bei dem die Lokalisierung nicht mehr so stark ausgeprägt ist wie bei den 5p-Elektronen (s. Abschn. 4.2.1). Für die 5d-Elektronen wird

eine Lokalisierung erwartet, die etwa gleich stark ist wie bei den 5p-Elektronen. Deshalb sollten die 5d-Elektronen auch eine ungefähr gleiche Energieverschiebung zeigen. Das bedeutet aber, daß sich die Übergangsenergien für $5p \rightarrow 6s$ stärker verringern als die für $5p \rightarrow 5d$. Damit können sich diese Übergänge - verglichen mit dem freien Cs^+ -Ion - auch in ihrer Reihenfolge ändern.

Am Ende von Abschn. 4.2.1 wurde die Vermutung geäußert, daß die Strukturen 4.1-4.3 Übergängen entsprechen könnten, die im freien Cs^+ -Ion an sich verboten sind. Da die Lokalisierung der 6p-Elektronen vergleichbar mit der des 6s-Elektrons sein sollte, erwartet man auch eine gleiche Verschiebung in den Übergangsenergien. Abbildung 4.8 zeigt nochmals das CsCl -Molekülspektrum. Im oberen Teil sind die Übergangsenergien $5p \rightarrow 6s$ und $5p \rightarrow 6p$ (Verletzung der Dipolauswahlregel: $\Delta l = \pm 1!$) unter Berücksichtigung der Auswahlregel für den Gesamtdrehimpuls ($\Delta J = 0, \pm 1$ mit $0 \rightarrow 0$ verboten) eingezeichnet (Moor 58). Verschiebt man diese gleichmäßig zu niedrigeren Energien entsprechend der Zuordnung der Strukturen 1 und 3 zu den Übergängen $5p \rightarrow 6s$ (in Abb. 4.8 gestrichelt eingezeichnet), so fallen 4.2 und 4.3 (oder 4.1 und 4.3) nahezu mit den Übergängen $5p^6 \rightarrow 5p^5 6p(1/2)$ und $5p^6 \rightarrow 5p^5 6p(3/2)$ zusammen. Auch 7 und 8 entsprechen annähernd den beiden höherenergetischen Übergängen nach 6p. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß zumindest 4.2 (oder 4.1) und 4.3 zwei im Cs^+ -Ion an sich dipolverbotenen Übergängen $5p \rightarrow 6p$ entsprechen könnten. Bei 7 und 8 könnte die Übereinstimmung in stärkerem Maße ein Zufall sein. Daher werden diese nicht weiter zugeordnet.



ENERGIE (eV)

Abbildung 4.8: Absorptionsspektrum von CsCl mit eingezeichneten Übergängen nach 6s und 6p (=dipolverboten)

4.4 Diskussion der Vibrationsstrukturen

Die Deutung der Vibrationsstrukturen bereitet große Schwierigkeiten, da bei den benutzten Arbeitstemperaturen von 590°C bis 640°C die ersten angeregten Schwingungsniveaus im elektronischen Grundzustand recht stark besetzt sind. Tabelle 4.5 zeigt die prozentualen Besetzungszahlen nach der Boltzmann-Verteilung (Gl. 2.32) für den Fall eines harmonischen Oszillators, d.h. bei konstantem Abstand zwischen den Vibrationsniveaus.

T (°C)	v(Schwingungsquantenzahl)						
	0	1	2	3	4	5	6
590	29.43	20.77	14.66	10.34	7.3	5.15	3.64
620	28.6	20.42	14.58	10.41	7.43	5.31	3.79
640	28.07	20.19	14.52	10.45	7.51	5.41	3.89

Tabelle 4.5 Prozentuale Besetzung der Schwingungsniveaus $v=0$ bis $v=6$ bei verschiedenen benutzten Temperaturen nach der Boltzmann-Verteilung

4.4.1 Bestimmung des Vibrationsquants der angeregten elektronischen Zustände

Diese relativ starke Besetzung höherer Schwingungsniveaus im elektronischen Grundzustand führt dazu, daß die experimentellen Energieabstände zwischen den einzelnen Schwingungsübergängen nicht allein durch das Vibrationsquant $h\nu_e^*$ des angeregten elektronischen Zustandes bestimmt wird, sondern ebenfalls durch das Quant $h\nu_e$ des elektronischen Grundzustandes. Die experimentellen Abstände stellen also Kombinationen aus $h\nu_e$ und $h\nu_e^*$ dar.

Man stellt nun für jeden angenommenen Wert von $h\nu_e^*$ ein Deslondres-Schema auf, d.h. man stellt einen Satz der möglichen Kombinationen von $h\nu_e$ und $h\nu_e^*$ auf. Durch Vergleich mit den experimentellen Abständen erhält man bei jedem Wert von $h\nu_e^*$ den Satz von Kombinationen mit der besten Übereinstimmung. Aufgrund der besten Übereinstimmung und der kleinsten quadratischen Abweichung ermittelt man auf diese Weise einen wahrscheinlichsten Wert für $h\nu_e^*$. In Tabelle 4.6 sind z.B. für Struktur 1 die experimentellen Energieabstände (E_{ijexp}) der Vibrationsstrukturen und für verschiedene Werte von $h\nu_e^*$ die Energieabstände (E_{ij}) mit der geringsten Abweichung (ΔE) und die mittlere Abweichung ($\overline{\Delta E}$) mit ihrem mittleren quadratischen Fehler als Maß für die Übereinstimmung angegeben. Zusätzlich sind in den Spalten 2 und 3 die Änderung der Schwingungsquantenzahlen Δv und Δv^* des elektronischen Ausgangs- und Endzustandes enthalten, die die Energieabstände E_{ij} ergeben.

E_{ijexp}	Δv	Δv^*	$h\nu_e^*$									
			29		31		31.5		32		33	
			E_{ij}	ΔE								
31	0	1	29	-2	31	0	31.5	+0.5	32	+1	33	+2
32	0	1	29	-3	31	-1	31.5	-0.5	32	0	33	+1
32	0	1	29	-3	31	-1	31.5	-0.5	32	0	33	+1
36	1	2	32	-4	36	0	37	+1	38	+2	40	+4
37	1	2	32	-5	36	-1	37	0	38	+1	40	+3
37	1	2	32	-5	36	-1	37	0	38	+1	40	+3
			$\overline{\Delta E} = -3.67$		$\overline{\Delta E} = -0.67$		$\overline{\Delta E} = +0.08$		$\overline{\Delta E} = +0.83$		$\overline{\Delta E} = +2.33$	
			± 1.21		± 0.52		± 0.59		± 0.75		± 1.21	

Tabelle 4.6 Vergleich zwischen experimentellen (E_{ijexp}) und berechneten Energieabständen (E_{ij}) für verschiedene $h\nu_e^*$ bei konstantem Satz von Schwingungsquantenzahländerungen ($\Delta v, \Delta v^*$). (Energieangaben in meV) ($\Delta E = E_{ij} - E_{ijexp}$)

Bei den Werten 29meV und 33meV für $h\nu_e^*$ läßt sich jeweils ein Satz von Energieabständen mit kleinerem $\overline{\Delta E}$ finden. Dabei müßten allerdings Übergänge aus Schwingungsniveaus erfolgen mit $\nu > 10$. Dies ist jedoch nicht mehr sinnvoll, da die höheren Niveaus ($\nu > 5$) deutlich schwächer als 5% besetzt sind (s. Tab. 4.5) (für $\nu = 10$ z.B. $< 1\%$!) und daher Anregungen aus diesen Niveaus kaum eine Rolle spielen sollten. Die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Abständen erhält man also für Struktur 1 bei einem Wert von 31.5meV für $h\nu_e^*$.

Ebenso läßt sich das Vibrationsquant des angeregten Zustandes für die übrigen Strukturen abschätzen. Die Genauigkeit variiert jedoch recht stark. Der Fehler ist z.B. sehr groß, wenn die Vibrationsstruktur nur in Form von Schultern wie bei 2, dem Maximum von 6, bei 7 und 8 vorhanden ist, da diese Schultern schon einen großen Relativfehler in der Energielage beinhalten.

Bei 3 läßt sich ein sinnvoller Satz von Übergängen nur dann finden, wenn man bei 3 zwei Elektronenübergänge annimmt (und zwar: Niederenergetische Flanke und Maximum von 3).

Bei 5 treten auch große Schwierigkeiten auf, da 5 ja anscheinend in zwei oder drei Elektronenübergänge aufgespalten ist.

In Tabelle 4.7 ist für die Strukturen 1-8 der abgeschätzte Wert für $h\nu_e^*$ enthalten. Bei den dort aufgeführten Fehlern sind die Relativfehler in den Energielagen der Vibrationsstrukturen mitberücksichtigt.

Struktur	$h\nu_e^{\#}$	Struktur	$h\nu_e^*$	Struktur	$h\nu_e^{\#}$
1	31.5 ± 1	4.2	30.0 ± 3.5	6	33 ± 4
2	29.0 ± 3.5	4.3	30.5 ± 3.5	7	33 ± 6
3(+) a	29.5 ± 2.5	5 (§) a	30.0 ± 4	8	35 ± 6
b	31.5 ± 2	b	30.0 ± 3		

Tabelle 4.7 Abgeschätzte Werte für $h\nu_e^{\#}$ (in meV) der einzelnen Strukturen.

(+:a=niederenergetische Flanke,b=Maximum von 3;

§:bei Annahme einer zweifachen Aufspaltung von 5)

Man erkennt, daß nur für die beiden Übergänge $5p \rightarrow 6s$ der Fehler für das $h\nu_e^*$ relativ klein ist. Aus diesem Grund werden die weiteren Folgerungen auf diese beiden Übergänge beschränkt, also auf Struktur 1 und das Maximum von 3.

4.4.2 Darstellungen der Potentialkurven

Nach Gleichung 2.24 folgt aus dem Vibrationsquant die Kraftkonstante k_0 der Bindung. Deren Wert für den Grundzustand ($5p^6$) und die beiden angeregten Zustände ($5p^5 6s(^3/2)$ und $5p^5 6s(^1/2)$) sind zusammen mit dem Vibrationsquant in Tabelle 4.8 angegeben. Wie erwartet (s. Abschn. 4.2.2) wird bei

	$h\nu_e$ (meV)	k_0 (eV/Å ²)	r_e (Å)
$Cs^+ 5p^6, Cl^-$	26	4.498	2.9062
$Cs^+ 5p^5 6s(^3/2), Cl^-$	31.5 ± 1	6.6 ± 0.4	2.76 ± 0.02
$Cs^+ 5p^5 6s(^1/2), Cl^-$	31.5 ± 2	6.6 ± 0.8	2.76 ± 0.04

Tabelle 4.8 Aus der Schwingungsstruktur berechnete Werte für die Kraftkonstante der Bindung (k_0) und den Gleichgewichtsabstand (r_e) (nach "Baüger's Rule") des Grundzustandes und zweier angeregter Zustände von CsCl

Anregung eines Cs^+ -Elektrons im Molekül die Bindung stärker. Dabei ändert sich auch der Kernabstand im Potentialminimum. Zur quantitativen Bestimmung der Gleichgewichtsabstände wurde folgende empirische Formel verwendet (Badg 34, Badg 35):

$$\text{"Badger's Rule"} \quad r_e = \left(\frac{c_{ij}}{k_0} \right)^{1/3} + d_{ij} \quad (4.5)$$

i, j : Nummern der Reihen im Periodensystem der Elemente, aus denen die Molekülpartner stammen

c_{ij} : empirische Konstante

d_{ij} : empirische Abstandskorrektur

Die empirischen Konstanten sind nur für die leichten Moleküle bekannt. Deshalb wurden für CsCl Werte extrapoliert und so angepaßt, daß sich bei Anwendung von Gl. 4.5 auf den Grundzustand der bekannte Gleichgewichtsabstand ergab. Die sich somit ergebenden Gleichgewichtsabstände sind in der letzten Spalte von Tabelle 4.8 mit enthalten.

Mit der Kraftkonstanten k_0 und dem Gleichgewichtsabstand r_e lassen sich Aussagen über den Potentialverlauf im Bereich seines Minimums machen. In der Näherung des harmonischen Oszillators ergibt sich damit für Struktur 1 folgende Abbildung 4.9. Im linken Teil ist 1 dargestellt und rechts die beiden Potentialkurven im Bereich des Minimums zusammen mit dem Satz von Übergängen (nach Tab. 4.6), die den Strukturen links zugeordnet sind. Der Nullpunkt der Übergangsenergie ist auf das Vibrationsgrundniveau des Ausgangszustandes bezogen. Der eingezeichnete Satz von Übergängen bietet zwar eine recht gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, stellt aber nur den Versuch einer Zuordnung zu bestimmten Übergängen dar.

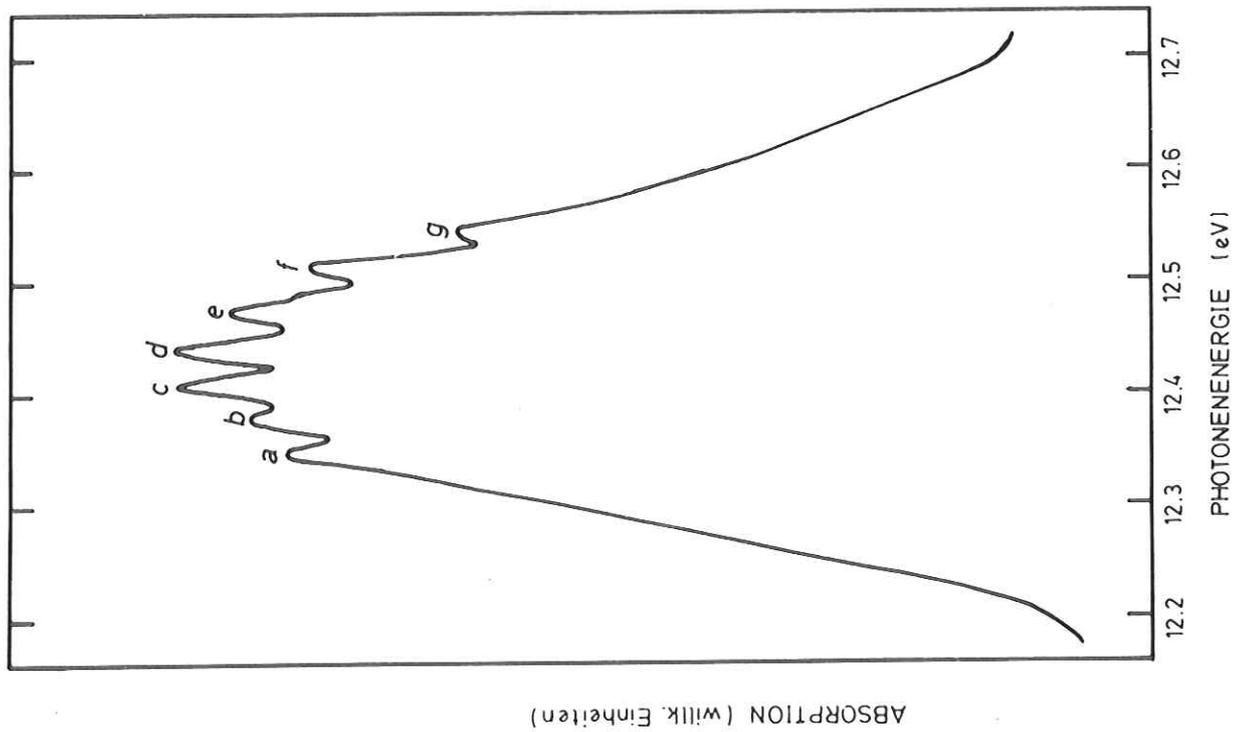
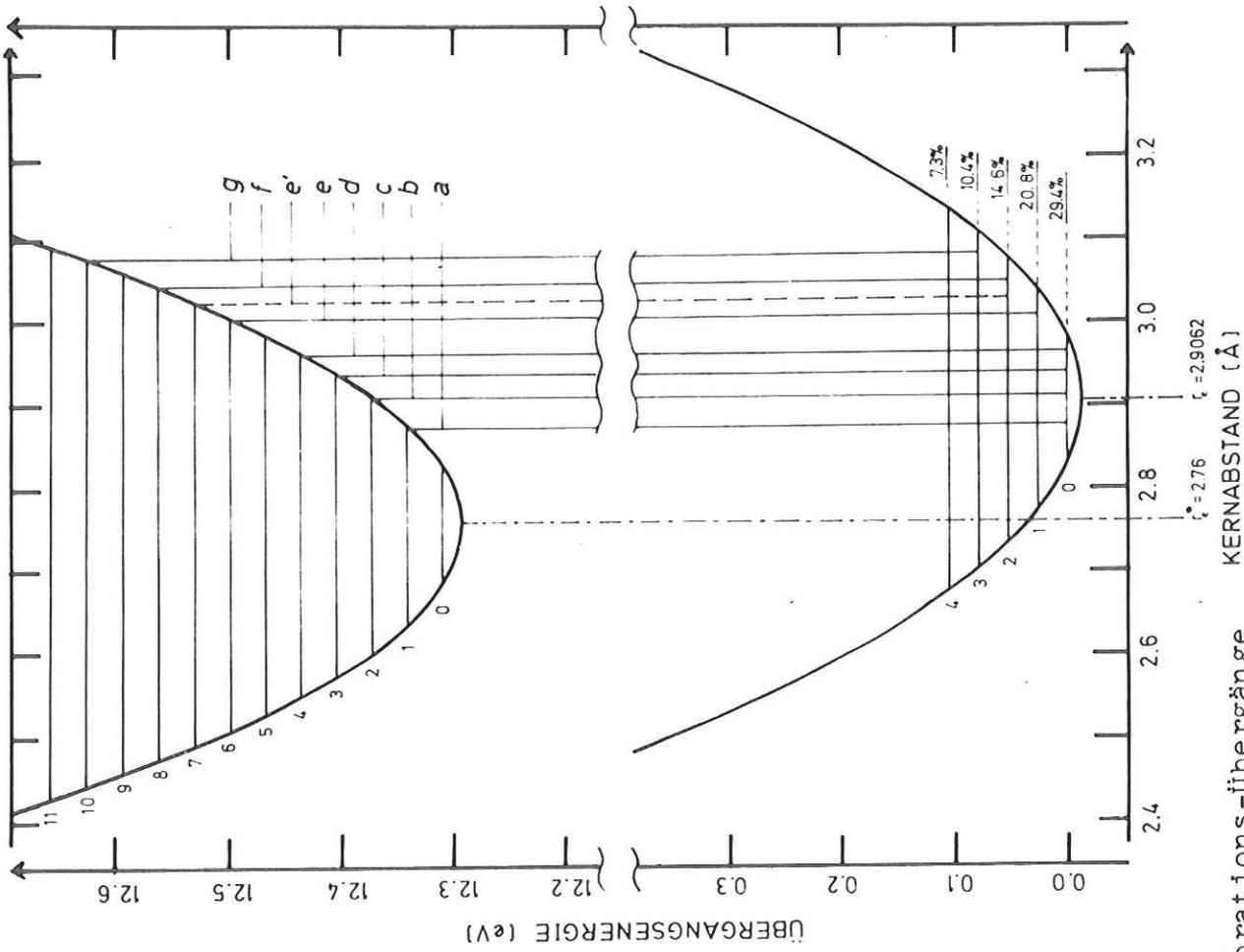


Abbildung 4.9: Struktur 1 und die Elektron-Vibrations-Übergänge zwischen den Struktur 1 entsprechenden Potentialkurven in der Näherung durch harmon. Oszillatoren

Aufgrund der Zuordnung der Elektronenanregungen zu Übergängen im freien Cs^+ -Ion (s. Abschn. 4.2.1) lassen sich die Potentialkurven aus dem Bereich des Minimums zu den entsprechenden ionischen Niveaus bei großem Kernabstand extrapolieren. Dazu benötigt man die Dissoziationsenergie D des Grundzustandes vom CsCl -Molekül für den Fall ionischer Zerfallsprodukte. Sie beträgt bei CsCl 4.76eV (BBra 61).

Da die spezifischen Polarisierbarkeiten nur für den Grundzustand bekannt sind, kann man die Potentialkurve nach dem verfeinerten elektrostatischen Modell (Gl. 2.23) nur noch näherungsweise für die angeregten Zustände anwenden. Stattdessen wird folgende Gleichung benutzt (Radl 74):

$$U(r) = - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{i}{r} + A \cdot e^{-ar} + E_\infty \quad (4.6)$$

A, a : Abstoßungskonstanten (s. Gl. 2.22)

i : effektive Ionenladung

E_∞ : Energie des Ionenniveaus (= Energie bei getrennten Ionen) (Moor 58)

Dieser Ausdruck beschreibt die Verhältnisse recht gut wegen des langsam einsetzenden Abstoßungspotentials ($A \cdot e^{-ar}$), in dem die Wirkung überlappender Elektronenschalen enthalten sind, und wegen des Parameters i für die effektive Ionenladung, der für den Grundzustand von Cs^+ bei 1 liegen, mit den Anregungen zunehmen und bei Cs^{++} bei 2 liegen sollte.

Die Parameter A, a, i ergeben sich aus den Randbedingungen in Gl. 2.24 und aus der Dissoziationsenergie D nach:

$$U(r_e) = -D + E_\infty \quad (4.7)$$

Die Dissoziationsenergie der angeregten Zustände ergibt sich dann durch Anpassung an die experimentellen Übergangsenergien E_{exp} bei senkrechtem Übergang unter Berücksichtigung der minimalen Schwingungsenergie. Es muß also gelten:

$$U^*(r_e) - U(r_e) = E_{\text{exp}} + 1/2h\nu_e \quad (4.8)$$

Abbildung 4.10 zeigt die so ermittelten Potentialkurven für den Grundzustand ($5p^6$) und die beiden angeregten Zustände ($5p^56s(^3/2)$ und $5p^56s(^1/2)$). Die dazugehörigen Zahlenwerte sind in Tabelle 4.9 enthalten.

	$\text{Cs}^+5p^6, \text{Cl}^-$	$\text{Cs}^+5p^56s(^3/2), \text{Cl}^-$	$\text{Cs}^+5p^56s(^1/2), \text{Cl}^-$
$E_\infty(\text{eV})$	0.0	13.379	15.234
$r_e(\text{\AA})$	2.9062	2.76	2.76
$k_0(\text{eV/\AA}^2)$	4.498	6.6	6.6
$h\nu(\text{eV})$	0.00	12.43	14.17
i	1.08	1.24	1.25
$A(\text{eV})$	5285	11982	11354
$a(\text{\AA}^{-1})$	3.133	3.552	3.527
$D(\text{eV})$	4.76	5.82	5.87
$a_0(\text{eV})$	18.996	25.303	25.299
a_1	-3.608	-3.849	-3.825
a_2	8.571	9.807	9.681

Tabelle 4.9 Numerische Werte zu Potentialkurven (s. Abb.4.10). (Erläuterungen im Text)(($h\nu$ = experimentelle Anregungsenergie)

Außer den bislang besprochenen Größen sind in den letzten drei Zeilen zusätzlich die Koeffizienten a_0, a_1, a_2 für die Potenzreihendarstellung nach Dunham im Bereich des Potentialminimums (Gl. 2.25) eingetragen.

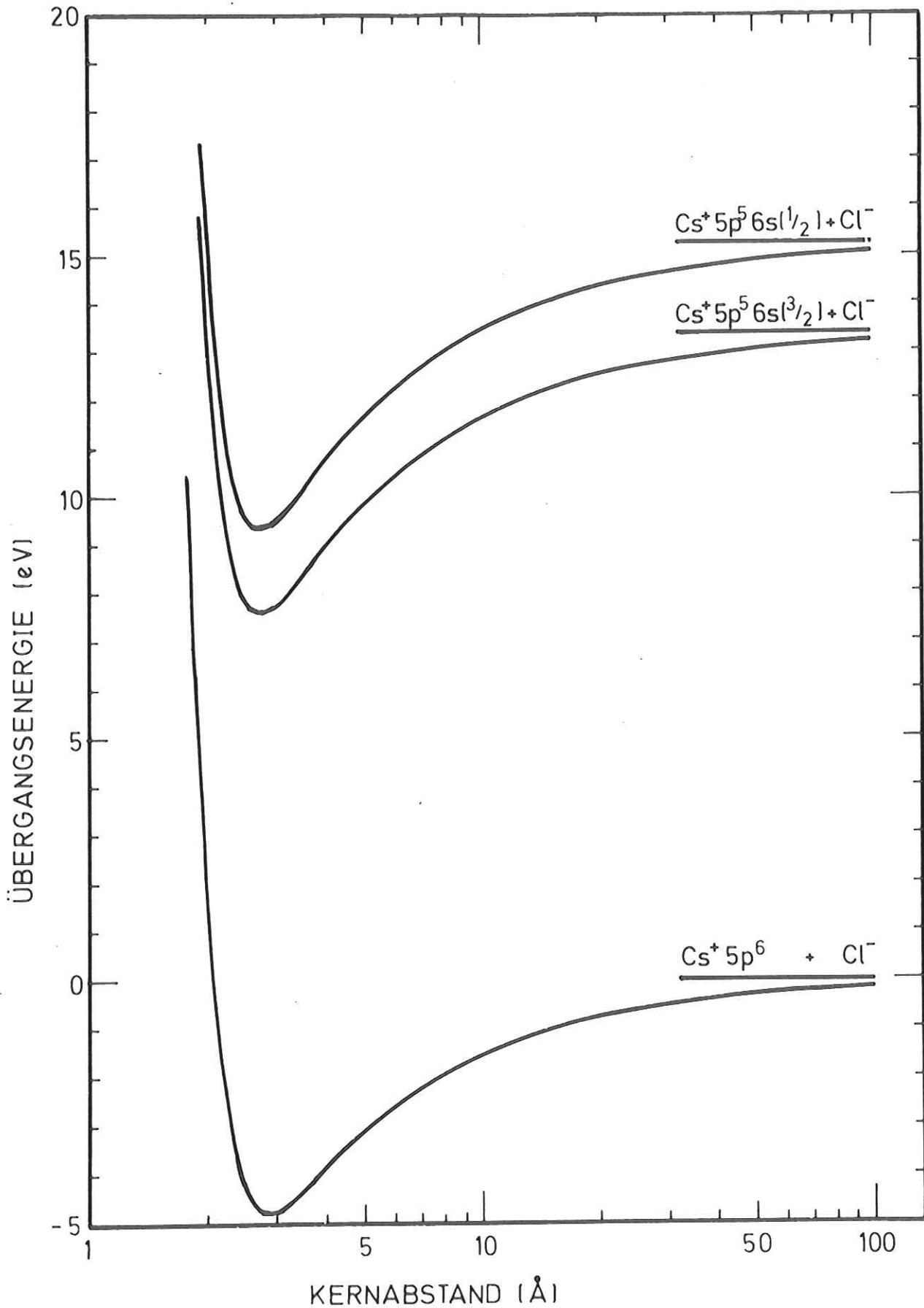


Abbildung 4.10: Potentialkurven (gemäß Gl.4.6) für drei Zustände im CsCl-Molekül mit der Kennzeichnung im Rahmen des Ionenmodells

Mit Hilfe dieser Koeffizienten lassen sich die Energieeigenwerte des anharmonischen Oszillators berechnen (Flüg 65). Es ergeben sich dabei geringfügig größere Abstände zwischen den Vibrationsniveaus im Bereich niedriger Schwingungsquantenzahlen. Dies wird für die erste Anregung im CsCl in Abbildung 4.11 gezeigt, in der gleichzeitig die verschiedenen benutzten Potentialkurvendarstellungen im Bereich des Minimums eingezeichnet sind.

4.4.3 Überlegungen zur Linienbreite der Elektronenübergänge

Wie in den Abb. 4.9 und 4.11 zu sehen ist, verändert sich bei den Übergängen $5p \rightarrow 6s$ der Gleichgewichtsabstand schon so weit, daß die Linienbreite im wesentlichen dadurch bestimmt wird, daß innerhalb der Franck-Condon-Bereiche der Ausgangsvibrationsniveaus im Endzustand jeweils eine Reihe von Vibrationsniveaus erreichbar sind. Das heißt, daß auch Anregungen in relativ hohe Schwingungsniveaus erfolgen. Abbildung 4.12 zeigt die Potentialkurven für den Fall harmonischer Oszillatoren, und zwar links ein $(5p \rightarrow 6s)$ -Übergang und rechts ein Übergang mit geringerer Veränderung des Gleichgewichtsabstandes. Als Beispiel ist jeweils der Franck-Condon-Bereich (FCB) des $(v=2)$ -Niveaus eingezeichnet.

Es ist zu erkennen, daß links etwa doppelt so viel Niveaus erreichbar sind ($v^*=0$ bis $v^*=10$) wie rechts ($v^*=0$ bis $v^*=4$). Im zweiten Fall wird also die gesamte Linienbreite der Elektronenanregung geringer sein als beim Übergang $5p \rightarrow 6s$, da im wesentlichen dabei nur die Anzahl der Ausgangsniveaus eine Rolle spielt (z.B. Übergänge in der Hauptsache aus Niveaus

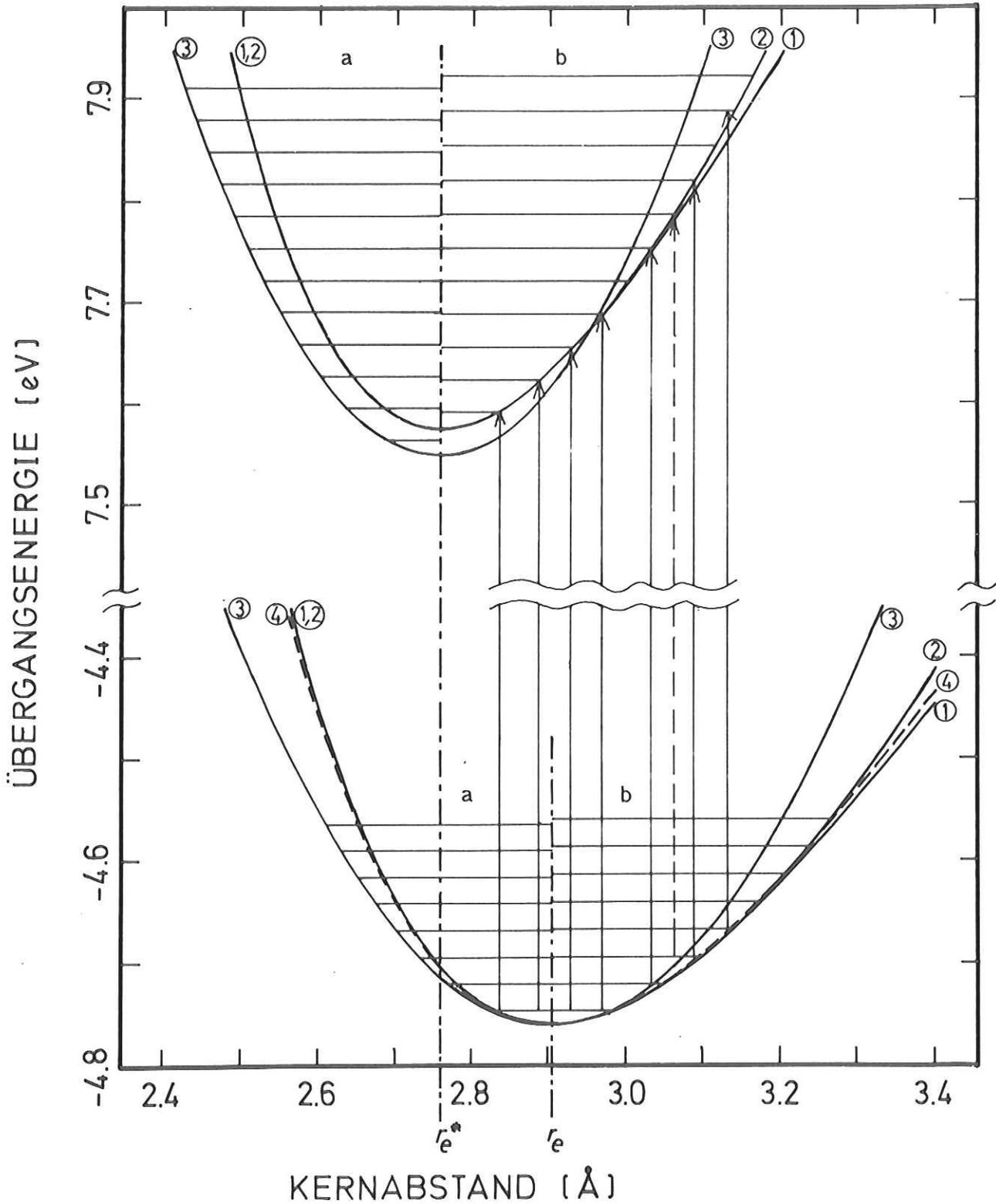


Abbildung 4.11: Vergleich zw. den verschiedenen Darstellungen des Potentialverlaufes im Bereich des Gleichgewichtsabstandes mit eingezeichneten Vibrationsniveaus beim harm. (a) und anharm. (b) Oszillator
 ① :G1.4.6; ② :G1.2.25; ③ :G1.2.15; ④ :G1.2.23

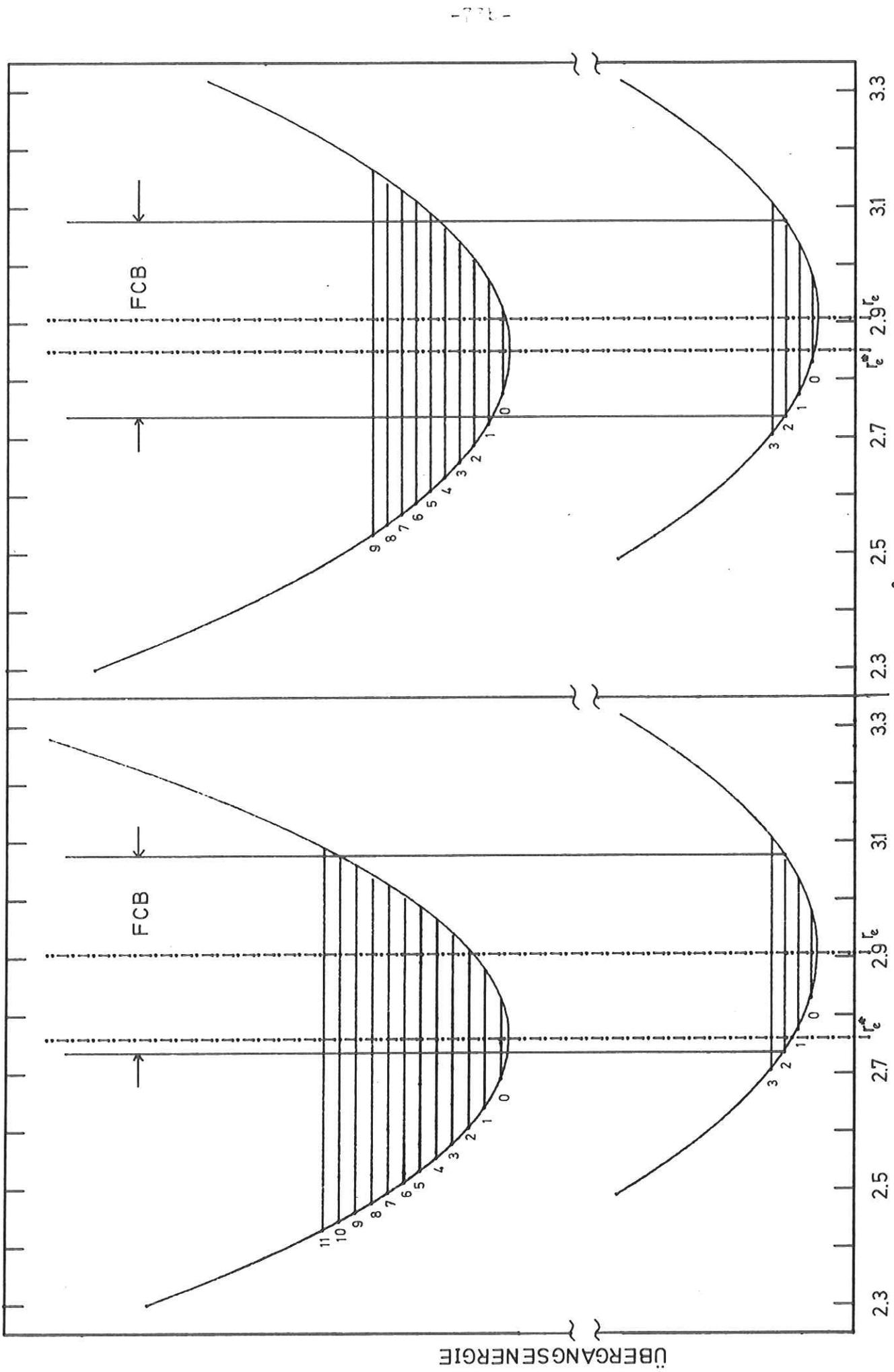


Abbildung 4.12: Vergleich der Anzahl erreichbarer Vibrationsniveaus bei Übergängen zw. Molekülzuständen, deren Gleichgewichtsabstände verschieden stark voneinander abweichen (harm.Näherung)

mit mehr als 10%iger Besetzung \rightarrow Energetische Gesamtbreite der Ausgangsniveaus = $3 \cdot 26 \text{ meV} = 0.078 \text{ eV}$). Dieser Fall trifft für die Übergänge $5p \rightarrow 5d$ zu; denn nach Tab. 4.7 folgt für diese ein kleineres $h\nu_e^*$ als für die Übergänge $5p \rightarrow 6s$. Damit unterscheidet sich auch der Gleichgewichtsabstand der $5d$ -Zustände weniger von dem des Grundzustandes als der der $6s$ -Zustände. Aus diesem Grund erwartet man auch die geringere Breite der Struktur 2 und der Komponenten von 5.

5. Zusammenfassung

Im Rahmen einer Untersuchungsreihe optischer Anregungen von Alkalimetallen und Alkalihalogeniden in verschiedenen Aggregatzuständen wurde das Absorptionsspektrum von molekularem CsCl im Bereich der $Cs^+ 5p$ -Anregungen zwischen 12eV und 21eV aufgenommen.

Für diesen Energiebereich wurden Druckfenster aus Indium- bzw. Zinnfolien von einigen 100 Å Dicke hergestellt, für die eine neue Präparationsmethode entwickelt werden mußte.

Die Absorption wurde durch Transmissionsmessungen an einer CsCl-Dampfsäule bei Dampfdrücken zwischen 0.03 und 0.1 Torr bestimmt. Die Messungen wurden mit Hilfe der Synchrotronstrahlung des Deutschen-Elektronen-Synchrotrons durchgeführt. Das Licht wurde mit einem 2m-Spektrographen in Rowland-Montierung bei streifendem Einfall spektral zerlegt. Gearbeitet wurde in der Regel mit einem Auflösungsvermögen von 0.55 Å (≈ 6 meV bei 12eV und 18meV bei 20eV). Die Registrierung der Spektren erfolgte photographisch.

Das Absorptionsspektrum weist 0.1eV bis 0.3eV breite Banden auf. Bis ca. 17eV läßt sich eine überlagerte Vibrationsstruktur auflösen. Am Einsatz konnten die vier prominenten Strukturen 1,2,3,5 im Rahmen des Ionenmodells den Übergängen $5p \rightarrow 6s$ (Struktur 1 und Maximum von 3) und $5p \rightarrow 5d$ (Struktur 2, niederenergetische Flanke von 3 und Struktur 5) zugeordnet werden.

Die Interpretation von 3 als Kombination aus zwei Elektronenübergängen wurde begründet durch die Vibrationsanalyse und erhärtet durch den Vergleich mit molekularem CsBr. Dort spaltet diese Struktur deutlich auf. 4.1 bis 4.3 lassen sich evtl. im freien Cs^+ -Ion dipolverbotenen Übergängen nach 6p zuordnen.

Die Strukturen 6-8 lassen sich jedoch mit dem Ionenmodell nicht mehr beschreiben. Aufgrund der Vibrationsstruktur lassen sie sich aber zumindest Übergängen in bindende Endzustände zuordnen.

Den Strukturen 9-14 läßt sich eine Rydberg-Serie anpassen mit 14 als Seriengrenze. Neben der Zuordnung zu Übergängen von Cs^+5p in Rydberg-Molekülzustände wird aufgrund der nicht erkennbaren Vibrationsstruktur eine weitere Interpretation vorgeschlagen: Wegen der mit $n=4$ beginnenden Hauptquantenzahlen und des Quantendefektes von ≈ 0.5 lassen sich die Strukturen auch als Anregungen des Cl^-3s -Elektrons beschreiben. Der Vergleich mit CsBr ergibt keine eindeutige Klärung, welche der beiden Interpretationen zutrifft.

Auch das Punktladungsmodell, mit dessen Hilfe die Verschiebung der Ionisationsenergie der $\text{Cs}^+5p(3/2)$ -, $\text{Cs}^+5p(1/2)$ - und Cl^-3s -Elektronen berechnet wurde, liefert keine eindeutige Tendenz zu einer der beiden Interpretationen.

Der Vergleich mit Festkörperspektren ergibt im Gegensatz zu den inneren Cs^+4d -Anregungen nur eine qualitative Ähnlichkeit in bezug auf die Reihenfolge der Übergänge.

Die Vibrationsanalyse führt zur Darstellung der Potentialkurven (in der Kennzeichnung im Rahmen des Ionenmodells) für den Grundzustand ($\text{Cs}^+ 5p^6 + \text{Cl}^-$) und die beiden angeregten Zustände ($\text{Cs}^+ 5p^5 6s({}^3/2) + \text{Cl}^-$ und $\text{Cs}^+ 5p^5 6s'({}^1/2) + \text{Cl}^-$).

Literaturverzeichnis

- AFin 74(68) M.Alonso, E.J.Finn
Physik III, Quantenphysik und Statistische Physik
Inter European Editions B.V. 1974, coparight 1968 by
Addison-Wesley Publishing Company
- Badg 34 R.M.Badger
J. Chem. Phys. 2 (1934), 128-131
- Badg 35 R.M.Badger
J. Chem. Phys. 3 (1935), 710-714
- BBra 61 L.Brewer, E.Brackett
Chem. Rev. 61 (1961), 425-432
- BBTo 61 D.J.Baker, D.E.Bedo, D.H.Tomboulian
Phys. Rev. 124, 1471 (1961)
- BChu 58 J.Berkowitz, W.A.Chupka
J. Chem. Phys. 29 (1958), 653-657
- BDWa 73 J.Berkowitz, J.L.Dehermer, T.E.H.Walker
J. Chem. Phys. 59 (1973), 3645-3653
- Bing 67 W.A.Bingel
Theorie der Molekülspektren
Chem. Taschenbücher, Hrsg. W.Foerst, H.Grünwald
Verlag Chemie 1967
- Blec 71 D.Blechschiadt
Dissertation Hamburg 1971
Interner Bericht DESY F41-71/2
- BMay 32 M.Born, J.E.Mayer
Z. Physik 75 (1932), 1-18
- Bruh 75 R.Bruhn
Diplomarbeit Universität Hamburg 1975
- Cart 72 V.L.Carter
J. Chem. Phys. 56 (1972), 4195-4205
- CCol 69 P.K.Carroll, C.P.Collins
Can. J. Phys. 47 (1969), 563
- CMHA 66 K.Codling, R.P.Madden, W.R.Hunter, D.W.Angel
J. Opt. Soc. Am. 56 (1966), 189-192
- CTho 72 P.H.Citrin, T.D.Thomas
J. Chem. Phys. 57 (1972), 4446-4461
- Daud 68 R.Daudel
The Fundamentals of Theoretical Chemistry
Pergamon Press 1968
- Dunh 32 J.L.Dunham
Phys. Rev. 41 (1932), 721-731
- Edle 63 B.Edlén
in Rep. Progr. Phys. (GB) 26 (1963), 181-212
ed. A.C.Stickland
- ETom 64 D.L.Ederer, D.H.Tomboulian
Phys. Rev. A 133 (1964), 1525
- EWSY 71 A.Ejiri, M.Watanabe, H.Saito, H.Yamashita, T.Sibaguchi,
H.Nishida, S.Sato
III. Int. Conf. on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics
Tokyo (1971)

- FHed 71 M.J.B.Fairhead, D.W.O.Heddle
J. Phys. E 4 (1971), 89-92
- Flüg 65 S.Flügge
Rechenmethoden der Quantentheorie
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1965
- Froe 69 C.Froese-Fischer
North Holland Publishing Company, Amsterdam,
Computer Physics Communications 1 (1969), 151-166
- Godw 69 R.P.Godwin
in Springer Tracts in Modern Physics 51 (1969), 1-73
ed. by G.Höhler, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg,
New York
- HATo 65 W.R.Hunter, D.W.Angel, R.Tousey
Appl. Opt. 4 (1965), 891-898
- HChP 71 Handbook of Chemistry and Physics, 52th edition 1971-72
The Chemical Rubber Co, 18901 Cranwood Parkway, Cleveland,
Ohio
- Herz 50 G.Herzberg
Molecular Spectra and Molecular Structure
Vol I Spectra of Diatomic Molecules
Van Nostrand Reinhold Company, New York (1950)
- HKie 71 R.Hudson, L.J.Kieffer
Atomic Data 2 (1971), 205-262
- HKSK 70 R.Haensel, G.Keitel, B.Sonntag, C.Kunz, P.Schreiber
phys. stat. sol. (a) 2 (1970), 85
auch DESY 70/4
- HKSS 68 R.Haensel, C.Kunz, T.Sasaki, B.Sonntag
Phys. Rev. Letters 20 (1968), 1436
auch DESY 68/20
- HKun 67 R.Haensel, C.Kunz
Z. Angew. Physik 23 (1967), 276-295
- HMST 54 A.Honig, M.Mandel, M.L.Stitch, C.H.Townes
Phys. Rev. 96 (1954), 629-642
- HTLa 63 R.E.Huffman, Y.Tanaka, J.C.Larrabee
J. Chem. Phys. 39 (1963), 910-925
- LBör 60 II2a Landolt-Börnstein:
Zahlenwerte und Funktionen aus Physik-Chemie-Astronomie-
Geophysik und Technik, II.Band, Teil 2a
Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1960
- *
MKus 56 R.C.Miller, P.Kusch
J. Chem. Phys. 25 (1956), 860-876
- MMay 33 J.E.Mayer, M.G.Mayer
Phys. Rev. 43 (1933), 605-611
- Moor 49 C.E.Moore
Circ. NBS 467 (1949)
Atomic Energy Levels I
- Moor 58 C.E.Moore
Circ. NBS 467 (1958)
Atomic Energy Levels III

- Nich 69 R.W.Nicholls
Electronic Spectra of Diatomic Molecules
in Physical Chemistry - An Advanced Treatise, Vol III
ed. by H.Eyring, D.Henderson, W.Jost
Academic Press, New York (1969)
- Noss 73 R.Nosseck
in VDI-Bildungswerk, Handbuch Vakuumaufdampftechnik
1973
- Pala 66 L.S.Palatnik
in Grundprobleme der Physik dünner Schichten, 92-103
Vandenhoeck&Ruprecht (1966), Göttingen
- Pant 75 S.T.Pantelides
Phys. Rev. Letters 35 (1975), 250-254
- Paul 27 L.Pauling
Proc. Roy. Soc. A114 (1927), 181-211
- Paul 60 L.Pauling
The Nature of the Chemical Bond, third edition
Cornell University Press, Ithaca, New York (1960)
- Pete 72 H.Petersen
Diplomarbeit, Universität Hamburg 1972
Auch Int. Bericht DESY F41-73/1
- PLLJ 73 R.T.Poole, R.C.G.Leckey, J.Liesegang, J.G.Jenkin
-75b Chem. Phys. Lett. 22 (1973), 101
Chem. Phys. Lett. 23 (1973), 194-197
Chem. Phys. Lett. 31 (1975), 308-311
Phys. Rev. B11 (1975), 5190-5196
Phys. Rev. B11 (1975), 5179-5189
- Raca 42 G.Racah
Phys. Rev. 61 (1942), 537
- Radl 74 K.Radler
Dissertation, Universität Hamburg, 1974
Interner Bericht DESY F41-74/9
- Ritt 51 E.S.Rittner
J. Chem. Phys. 19 (1951), 1030-1035
- Rose 70 B.Rosen
Tables Internationales de Constants Sélectionnées, 17:
Données Spectroscopiques relatives aux Molécules
Diatomiques
Pergamon Press, 1970
- RSon 75 K.Radler, B.Sonntag
wird veröffentlicht (evtl. Chem. Phys. Letters)
- Sail 73 V.Saile
Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1973
Int.Bericht DESY F41-73/12
- Sait 71 H.Saito
Science of Light vol.20, no.1 (1971)
- Sams 67 J.A.R.Samson
Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy
John Wiley & Sons, Inc., New York, London, Sidney, 1967

- Saue 59 G.Sauerbrey
Z. Phys. 155 (1959), 206
- Scha 72 H.F.Schaefer
The Electronic Structure Of Atoms And Molecules
Addison-Wesley Publishing Company, 1972
- Schi 55 L.I.Schiff
Quantum Mechanics, third edition
McGraw-Hill Book Company, New York, 1968
- Skib 67 M.Skibowski
Dissertation, Universität München, 1967
- Slat 65 J.C.Slater
Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. II
McGraw-Hill Book Company, New York, 1965
- SMac 53 P.Swings, J.E.Mack
J. Opt. Soc. Am. 43 (1953), 422-429
- SSki 72 V.Saile, M.Skibowski
phys. stat. sol. (b) 50 (1972), 661
auch DESY SR-72/1
- SSOn 71 H.Saito, S.Saito, R.Onaka,
III. Int. Conf. on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics
Tokyo (1971)
- SSte 67 M.Skibowski, W.Steinmann
J. Opt. Soc. Am. 57 (1967), 112
- Tola 45 S.Tolansky
Phil. Mag. 36 (1945), 225
und Multiple Beam Interferrometry of Films and Surfaces
Oxford University Press, London (1948)
- Wolf 72 H.W.Wolff
Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1972
Int.Bericht DESY F41-73/7
- Wolf 74 H.W.Wolff
Programmsystem zur Errechnung von atomaren Spektren
unter teilweiser Verwendung von modifizierten Routinen
des HF-Programms von Froe 69
nicht veröffentlicht
- Wolf 75 H.W.Wolff
private Mitteilung
- Zier 74 W.Zierau
Dissertation, Universität München, 1974
Int.Bericht DESY F41-74/5
- ZSki 75 W.Zierau, M.Skibowski
DESY SR-75/03
- *Nate 67 R.L.Matcha
-70 J. Chem. Phys. 47 (1967), 4595-4606
J. Chem. Phys. 47 (1967), 5295-5302
J. Chem. Phys. 48 (1968), 335-343
J. Chem. Phys. 48 (1968), 1264-1271
J. Chem. Phys. 53 (1970), 485-495
J. Chem. Phys. 53 (1970), 4490-4496

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand innerhalb der Abteilung Synchrotronstrahlung des II. Instituts für Experimentalphysik der Universität Hamburg und der Forschungsgruppe F41 am Deutschen Elektronen-Synchrotron Hamburg.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. B. Sonntag für die Überlassung des Themas und die Betreuung der Arbeit. Seine Ratschläge bei der experimentellen Durchführung und der Interpretation haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Dr. K. Radler und Herrn Dipl.-Phys. H.-W. Wolf danke ich für ihre Unterstützung bei der Durchführung des Experiments und für anregende Diskussionen.

Herrn H. Zeiger gebührt mein Dank für die wertvolle Hilfe bei der Präparation der Druckfenster.

Allen Mitgliedern der Gruppe F41, die mit mir die Resultate meiner Messungen diskutiert haben, möchte ich an dieser Stelle danken.

Bei der Fertigstellung halfen Herr J. Schmidt und Mitarbeiterinnen durch zahlreiche Photoarbeiten, für die ich sehr dankbar bin.

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

