

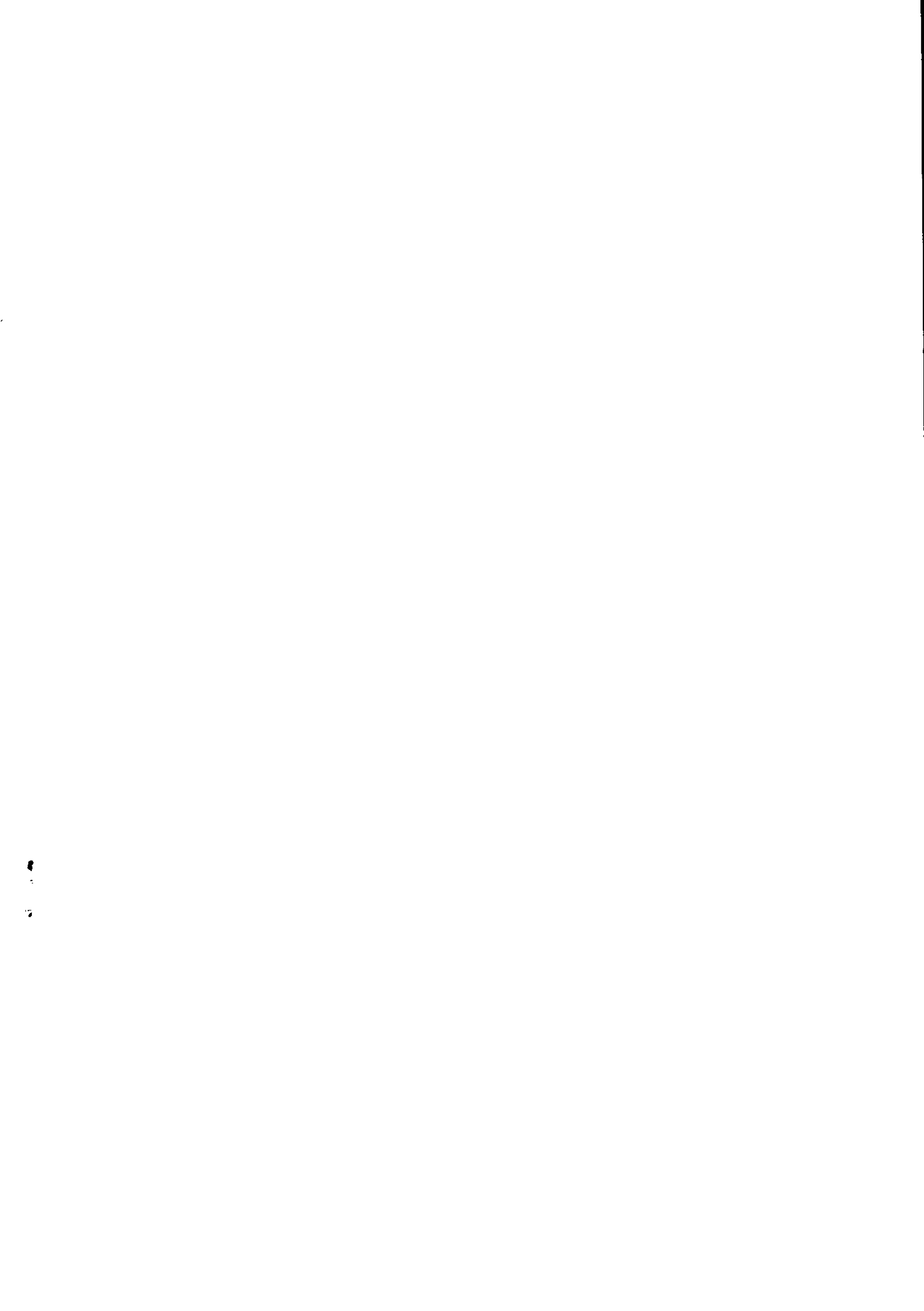
Interner Bericht
DESY F41-79/05
Juni 1979

HOCHAUFGELÖSTE ABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE
AN KOHLENMONOXID IM VAKUUM-ULTRAVIOLETT

von

Johann-Heinrich Fock

Eigentum der Property of	DESY	Bibliothek library
Zugang: Accessions:	2 7. AUG. 1979	
Leihfrist: Loan period:	7	Tag days



Hochaufgelöste Absorptionsspektroskopie

an Kohlenmonoxid im Vakuum-Ultraviolett

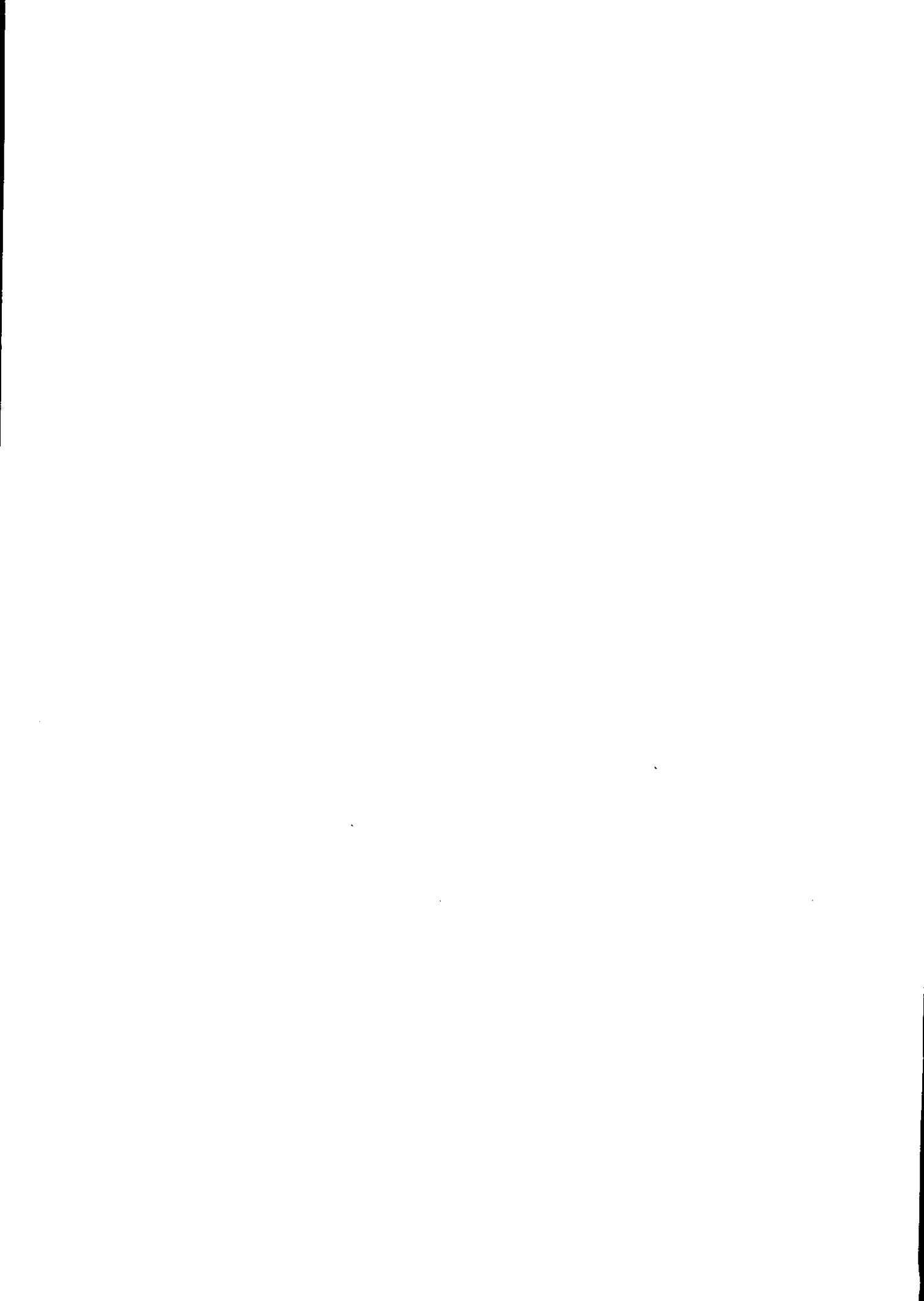
Experimentelle physikalische Diplomarbeit

des Fachbereiches Physik

der Universität Hamburg

vorgelegt von Johann-Heinrich Fock

Hamburg 1979



Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung	1
II. Experimenteller Aufbau und Durchführung	
1. Lichtquelle und Strahlführung	3
2. Toroidspiegel TM2	7
3. Absorptionsexperiment	10
4. Auswertung	14
III. Theoretische Grundlagen	
1. Energie und Symmetrie von Molekülzuständen	17
2. Übergänge und Auswahlregeln	23
3. Mikroskopische Beziehungen	26
IV. Ergebnisse	
1. Einleitung	28
2. Bisherige experimentelle Untersuchungen	41
3. Valenzanregungen	44
a) $A \ ^1\Pi \leftarrow X \ ^1\Sigma^+$ (4. positive Gruppe)	44
Oszillatorenstärken	47
Isotopieeffekt	50
Rotationsstruktur	57
b) $a' \ ^3\Sigma^+ \leftarrow X \ ^1\Sigma^+$	63
c) $d \ ^3\Delta_1 \leftarrow X \ ^1\Sigma^+$	63
d) $e \ ^3\Sigma^- \leftarrow X \ ^1\Sigma^+$	66
e) $D \ ^1\Delta \leftarrow X \ ^1\Sigma^+$	66
f) $G \ ^1\Pi \leftarrow X \ ^1\Sigma^+$	66
g) $S \leftarrow X \ ^1\Sigma^+$	67
h) Unbekannte Banden	67
i) Vergleich Theorie-Experiment für den Bereich der Valenzanregungen	67

4. Rydberganregungen	70
a) Rydberganregungen zur ersten Ionisationsgrenze $\text{CO}^+ \text{ X } 2\Sigma^+ \leftarrow 5\sigma$	72
b) Korrelationsgerade	78
c) Rydberganregungen zur zweiten Ionisationsgrenze $\text{CO}^+ \text{ A}^2\Pi \leftarrow 1\pi$	83
d) Rydberganregungen zur dritten Ionisationsgrenze $\text{CO}^+ \text{ B } 2\Sigma^+ \leftarrow 4\sigma$	94
e) Vergleich Theorie-Experiment für den Bereich der Rydberganregungen	101
5. Zwei-Elektronen Anregungen	108
6. Vergleich mit anderen Wirkungsquerschnittmessungen und Kontinua	111
V. Zusammenfassung	113
VI. Literaturverzeichnis	115
Danksagung	



I. Einleitung

Zu den grundlegenden Untersuchungen an Molekülen gehört die Bestimmung der Absorptionsspektren, denen man die energetische Lage angeregter Zustände sowie Intensität und Linienform von Banden entnimmt. Daraus können Symmetrien, Kernabstände, Schwingungsfrequenzen, Übergangswahrscheinlichkeiten und weitere charakteristische Größen abgeleitet werden. Molekulare Anregungsenergien erstrecken sich dabei vom Infrarot bis in den Vakuum-Ultraviolett Bereich. Gegenüber den schon seit vielen Jahrzehnten ausgeführten Arbeiten mit Entladungslampen und Photoplatten ist für die Untersuchung der hochangeregten elektronischen Zustände die Synchrotronstrahlung besonders geeignet. Sie bietet mit ihrem gleichförmig sich über den gesamten Bereich erstreckenden Spektrum hoher Intensität die Möglichkeit zur Anwendung photoelektrischer Nachweismethoden bei gleichzeitigem Einsatz hochauflösender Monochromatoren. Diese Arbeitsweise ermöglicht nicht nur die Aufnahme des absoluten Wirkungsquerschnittes, einer Größe, die z. B. für astrophysikalische Untersuchungen an fremden Planetenatmosphären von größter Bedeutung ist, sondern auch die Vermessung von Linienprofilen, relativen Intensitäten und Kontinua, die Zuordnungen und Interpretationen vielfach erst möglich machen oder endgültig absichern. Die möglichst genaue Kenntnis aller oder sehr vieler Molekülparameter ist aber die unerläßliche Voraussetzung für alle weitergehenden Fragestellungen. Sie ermöglicht schließlich erst ein tieferes Verständnis der Wechselwirkungs- und Störungsprozesse, die unsere Umwelt beherrschen.

Das Hauptaugenmerk richtet sich verständlicherweise zunächst auf einfache 2- oder 3-atomige Moleküle, die in unserer Umgebung natürlich vorkommen, wie Sauerstoff, Stickstoff und Wasser, oder die Moleküle, die der Atmosphäre vom Menschen zugesetzt werden, wie z. B. Kohlen- und Stickoxide durch Verbrennungsprozesse. Für diese kleinen Moleküle sind auch Modell- und ab initio Rechnungen am einfachsten auszuführen und daher erfolgversprechende Vergleiche zwischen Theorie und Experiment möglich.

In dieser Arbeit werden die hochangeregten elektronischen Zustände eines Vertreters aus der Gruppe der 2- und 3atomigen Moleküle, nämlich Kohlenmonoxid, an Hand des Absorptionsspektrums im Bereich von $h\nu = 7-24\text{eV}$ untersucht. Zunächst werden im Teil II experimenteller Aufbau und Durchführung behandelt, es folgen theoretische Grundlagen im Teil III und schließlich eine ausführliche Darstellung der Ergebnisse im Teil IV.

II. Experimenteller Aufbau und Durchführung

1. Lichtquelle und Strahlführung

Als Lichtquelle für die Absorptionsexperimente diente der Speicherring DORIS am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY in Hamburg.

Synchrotronlicht wird schon seit etlichen Jahren für verschiedene experimentelle Untersuchungen erfolgreich eingesetzt, wobei das Interesse an dieser Lichtquelle immer noch ansteigt. Es werden dabei verschiedene Eigenschaften der Synchrotronstrahlung ausgenutzt (Koch, Kunz(1)). Für spektroskopische Untersuchungen ist insbesondere wichtig, daß, wie schon erwähnt, Intensität und Stabilität eines Speicherrings den Einsatz eines hochauflösenden Monochromators erlauben, bei gleichzeitiger photoelektrischer Aufnahme der Spektren. Weit unterhalb der hochenergetischen Abschneideenergie, also insbesondere im normal-incidence Bereich zwischen 6 und 40 eV ist außerdem die Intensität proportional zum Speicherringstrom, so daß man ihre relative Entwicklung auch über viele Stunden kennt. Die Messungen an Kohlenmonoxid wurden am hochauflösenden 3 m normal-incidence Monochromator HONORMI durchgeführt. Dabei handelt es sich um eine modifizierte Version des Modells McPherson 225.3D. Den Aufbau zeigt Abbildung 1. Die Einzelheiten des Aufbaus und Anschlusses an den Speicherring wurden an anderer Stelle ausführlich beschrieben (Saile et al.(2), Saile (3), daher mag hier eine Kurzbeschreibung genügen:

Das Synchrotronlicht SR trifft zunächst auf den Toroidspiegel TM1 und wird von dort, unter Ablenkung um 15° nach oben, auf den Eintrittsspalt S des Monochromators fokussiert. Anschließend erfolgt die Reflexion am Gitter G und der Strahl tritt monochromatisiert durch den Austrittsspalt S parallel zur Horizontalen wieder aus dem Monochromator aus. Der divergente Strahl fällt dann auf einen weiteren Toroidspiegel TM2, der bei Ablenkung um 10° nach oben eine Abbildung des Austrittsspalt 1:1 genau in die Mitte der Experimentierkammer EC bewirkt. Der Spiegel TM2 wurde im Rahmen dieser Diplomarbeit neu in den Versuchsaufbau eingefügt. Seine Parameter und Justierung werden im Abschnitt II 2 (siehe unten) ausführlich beschrieben.

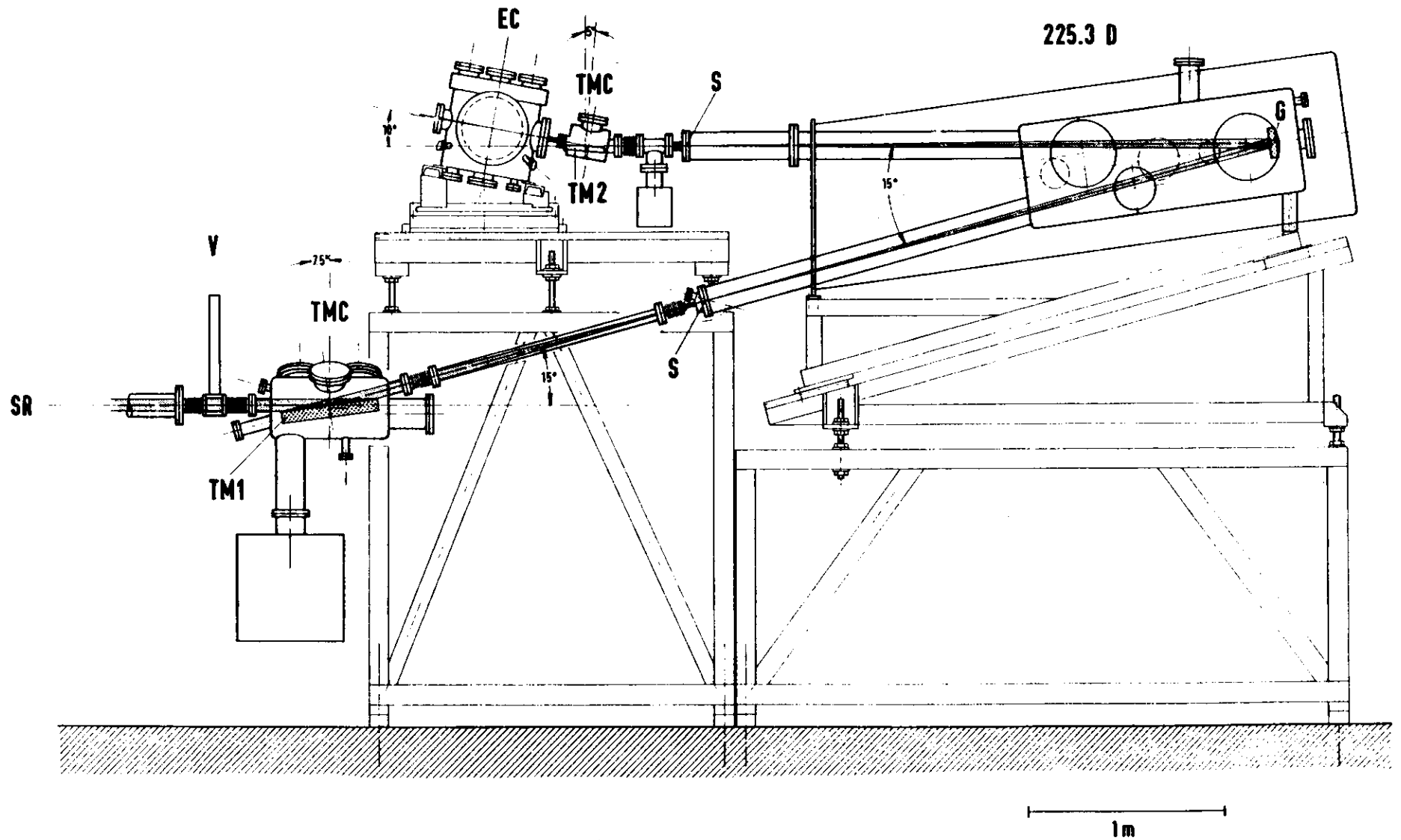


Abb. 1: Monochromator HONORMI (Erklärung siehe Text)

Für den Monochromator stehen für den Eintritts- und Austrittsspalt 3 Spalte von 1cm Länge mit unterschiedlicher Breite und entsprechender Auflösung zur Verfügung:

Spaltgröße	Auflösung
100 μm	0,30 \AA
50 μm	0,15 \AA
10 μm	0,03 \AA

Die Gitterdrehung erfolgt nach dem McPherson Prinzip (Samson(4)), also unter gleichzeitiger Bewegung entlang der Winkelhalbierenden zwischen Ein- und Austrittsarm, um die Defokussierung auszugleichen.

Als Antrieb dient ein Schrittmotor; die Gitterstellung wird dabei über einen optischen Drehgeber ausgelesen und in der Steuerelektronik digital in \AA angezeigt. Es können beliebige Schrittweiten bis herunter zu $1/1000 \text{\AA}$ gefahren werden. Die Eichung der Wellenlängenskala erfolgt mit Hilfe der Gittergleichung, wobei der nullten Beugungsordnung, also dem direkt reflektierten Bild des Eintrittsspalt, die Wellenlänge 0\AA zugeordnet wird.

Die so erreichte absolute Genauigkeit beträgt 0.1\AA und die Reproduzierbarkeit entsprechend 0.2\AA (Saile (3)). Die relative Genauigkeit ist sehr viel besser und liegt unterhalb 0.04\AA (s. Kapitel IV 3 Valenzanregungen).(a)

Für unsere Messungen wurde ein MgF_2 -beschichtetes Al-Gitter mit $12001/\text{mm}$ und einer Blaze-Wellenlänge von 1200\AA benutzt; das damit vom Monochromator aufgenommene Spektrum zeigt Abbildung 2.

(a) Man kann die absolute Genauigkeit an Hand von Eichlinien bekannter Wellenlänge, die man gleichzeitig mit dem Meßspektrum aufnimmt, noch sehr weit verbessern.

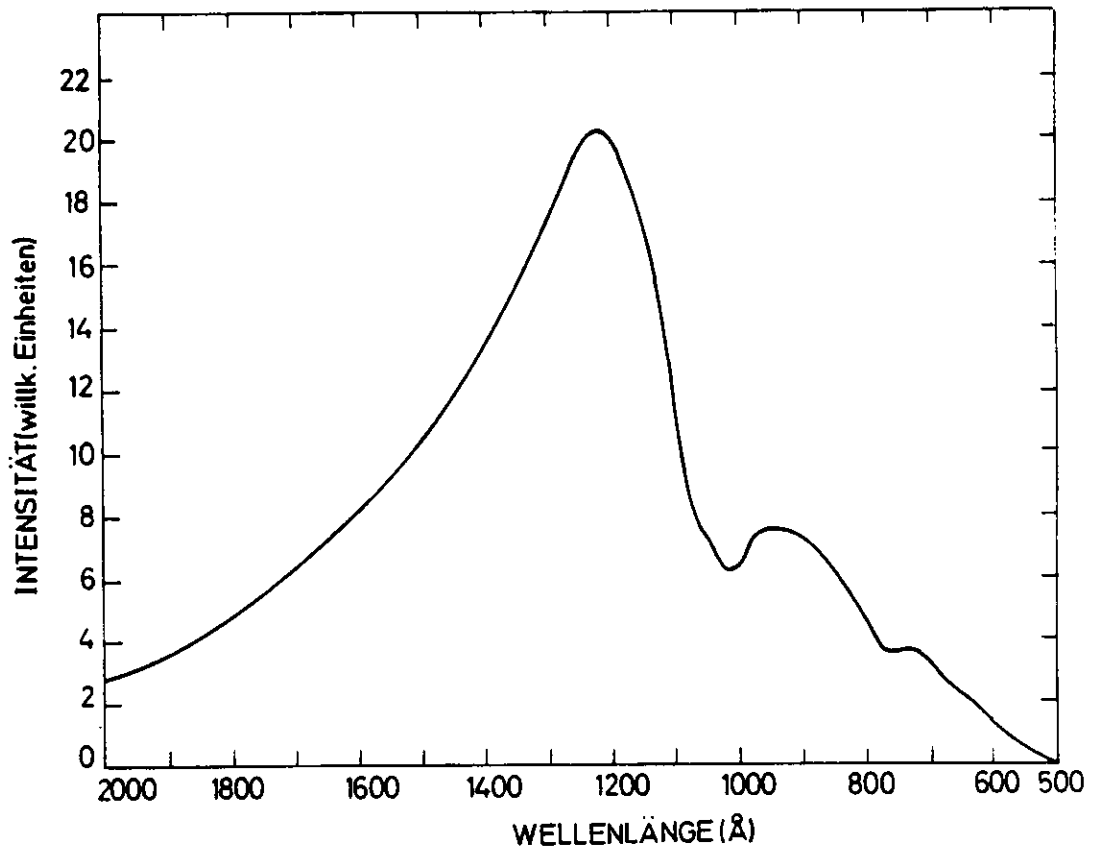


Abb. 2: Direktes Spektrum des Monochromators
(MgF_2 -beschichtetes Al-Gitter mit 12001/mm;
Blaze-Wellenlänge 1200Å)

2. Toroidspiegel TM2

Der Toroidspiegel wurde eingebaut, um den hinter dem Austrittsspalt divergenten Strahl in der Mitte der Probenkammer in einem Brennpunkt zu sammeln; erst dadurch wird zum Beispiel Reflexion oder Photoemission an kleinen Proben möglich. Für Gasabsorptionsexperimente, die im Vakuum-Ultraviolett mit fensterlosen Systemen arbeiten müssen, bietet sich die Möglichkeit, eine sehr wirkungsvolle Druckstufe zu bauen (siehe unten).

Für die Auswahl der Spiegelparameter galten folgende Überlegungen:

- 1.) Streifender Einfall ist nötig, um möglichst geringe Reflexionsverluste zu erhalten.
- 2.) Die Bildweite kann nicht kleiner als 500 mm sein, um zwischen Spiegel- und Experimentierkammer noch ein Ventil und einen Faltenbalg anordnen zu können.
- 3.) Um kein vergrößertes Bild zu erzeugen, muß die Gegenstandsweite mindestens 500 mm betragen.
- 4.) Geometrische Beschränkungen sind zu berücksichtigen (Labordecke, Größe des Tragegestells etc.).

Dann ergeben sich bei einer Ablenkung von 10° die Radien des Spiegels (Samson(4)):

längs der Strahlrichtung (horizontaler Fokus)	$R = 5736 \text{ mm}$
quer zur Strahlrichtung (vertikaler Fokus)	$r = 43,58 \text{ mm}$

- 5.) Die Größe der reflektierenden Fläche ergibt sich aus der Größe des Lichtflecks auf dem Spiegel.

Danach wurde ein Spiegel mit einer reflektierenden Fläche 200 mm x 20 mm und einer Dicke von 30 mm aus Pyrex bestellt und von der Firma Kaufmann in Crailsheim mit den angegebenen Radien geschliffen und geliefert.

Die Eigenschaften des fertigen Spiegels wurden mit Hilfe eines Laserstrahles, der durch eine Linse die richtige Divergenz erhielt, erprobt. Es ließ sich problemlos ein scharfer Brennpunkt bei der angegebenen Bild- und Gegenstandsweite von 500 mm unter 10° Ablenkung einstellen.

Die Spiegelhalterung sollte folgende Justierung unter Vakuum ermöglichen:

1. Eine lineare Verschiebung in der Höhe sowie längs und quer zur Strahlrichtung.
2. Eine Drehung um die Hoch- und Querachse des Spiegels.

Eine Drehung um die Längsachse des Spiegels war für die Justierung, wie der Lasertest zeigte, überflüssig.

Die technische Verwirklichung zeigt Abbildung 3, auf der links der Austrittsspalt S des Monochromators und rechts die Experimentierkammer EC zu sehen sind, die zunächst durch entsprechend geformte Klötze K unter 10° schräg gestellt wurde. Die Justiereinrichtung besteht im wesentlichen aus den 4 Platten P1 - P4 und dem Lagerbock B. Platten und Klötze K sind aus gehärtetem Aluminium (Alcoa bzw. AlCoMgPb) gefertigt. Lichtweg und Spiegel TM2 sind in Abb. 3 ebenfalls angedeutet.

Die Grundplatte P1 liegt parallel zur Grundseite der Experimentierkammer auf 3 Gewindestangen und kann so in der Höhe verfahren werden. Flach auf der Grundplatte kann Platte 2 (P2), geführt durch Nut und Feder, längs zur Strahlrichtung verschoben werden und darauf genauso Platte 3 (P3) quer zur Strahlrichtung. Diese linearen Bewegungen können mit Hilfe von Schrauben auf ± 1 mm ausgeführt werden.

Platte 4 (P4) schließlich kann, wieder flach auf Platte 3 liegend, um die Hochachse gedreht werden. Der Lagerbock B erlaubt endlich die Drehung der Spiegelkammer TMC um die Querachse.

In der Spiegelkammer ist der Spiegel starr, unter 5° geneigt gegen die Grundseite, so befestigt, daß der Auftreffpunkt der Strahlmitte auf den Spiegel sowohl auf der Hoch- als auch auf der Querachse liegt. Durch diese Anordnung sind alle Justiermöglichkeiten voneinander entkoppelt.

Die Kammer TMC besteht aus einem VA-Stahlrohr mit 150 mm Durchmesser, das hinten und vorne durch einen Faltenbalg abgeschlossen wird; dadurch bleibt ausreichende Bewegungsmöglichkeit zum Justieren unter Vakuum und die ganze Kammer genügt Ultrahochvakuumbedingungen, da sie voll ausheizbar ist.

Die Spiegelkammer wird durch die kleine 80 l/sec Getterpumpe GP abgepumpt.

Nach dem Einbau des Spiegels im Juli/August 1978 konnte ohne größere Schwierigkeiten mit der sichtbaren Komponente der Synchrotronstrahlung ein Fokus mit Durchmesser kleiner als 1 mm eingestellt werden.

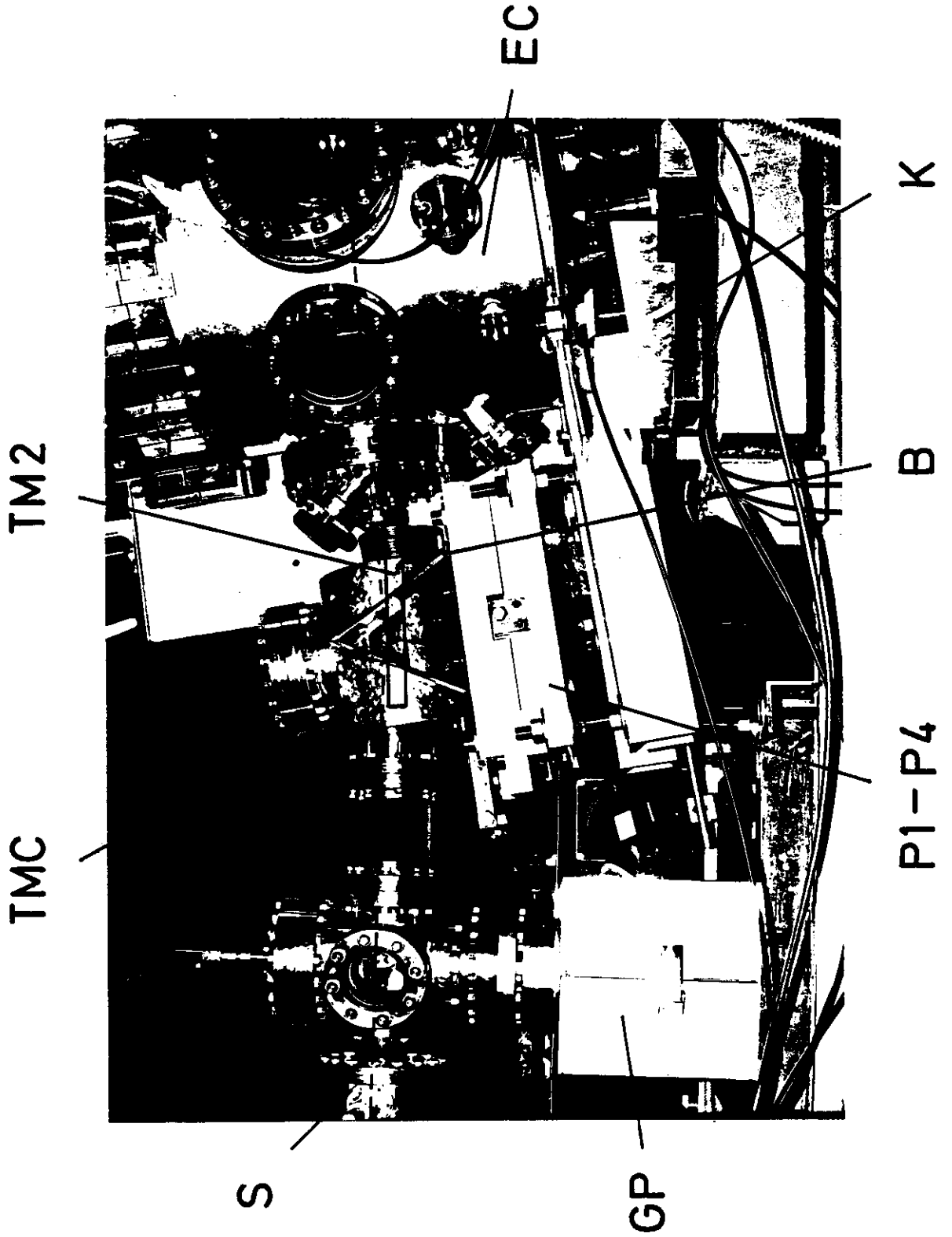


Abb. 3: Photo der Toroidspiegelkammer

3. Absorptionsexperiment

Den schematischen Aufbau des Absorptionsexperiments zeigt Abbildung 4.

Die große UHV-Experimentierkammer EC, die zur Erreichung größerer Absorptionslängen noch durch ein Vakuumrohr nach hinten verlängert werden kann, ist durch eine Druckstufe mit dem Monochromator verbunden. Dazu wird ein Vakuumrohr in die Kammer gestülpt, das genau am Ort des Brennpunktes in der Kammermitte eine Bohrung von 1 mm Durchmesser aufweist, so daß das gesamte Licht aufgrund der Fokussierung hindurchtreten kann (Abb. 4). Auf der anderen Seite begrenzt der Austrittsspalt des Monochromators die Druckstufe, die über eine 100 l/sec Turbopumpe abgepumpt wird.

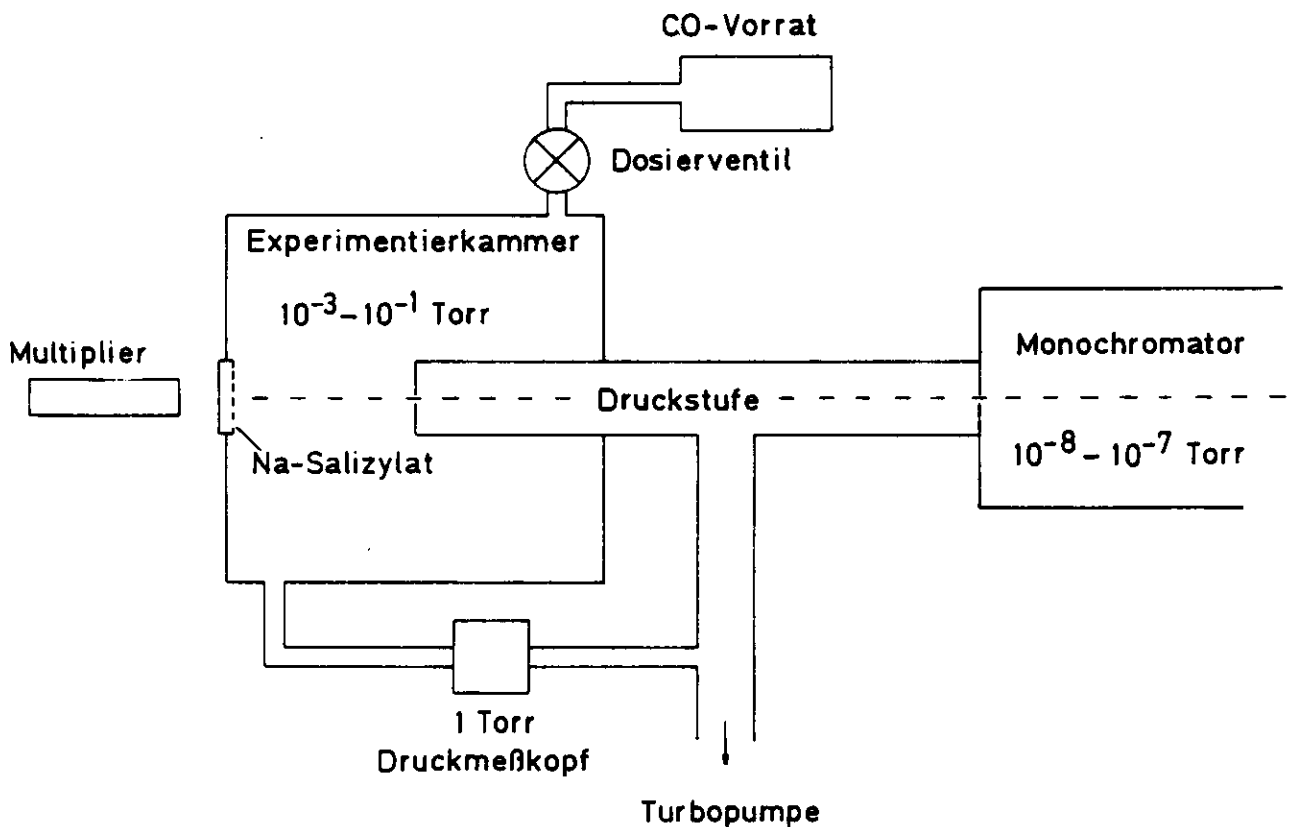


Abb. 4: Schematischer Versuchsaufbau des Absorptionsexperiments

Nachdem der ganze Versuchsaufbau auf etwa 10^{-7} Torr evakuiert ist, um möglichst wenig Verfälschung durch Fremdgase zu haben, wird die Kammer auf 10^{-3} bis 10^{-1} Torr mit Meßgas gefüllt. Im Monochromator bleibt dabei ein gutes Vakuum von 10^{-8} bis 10^{-7} Torr. Der Gasdruck wird mit einem 1Torr Barocel Meßkopf gemessen. Das über die Druckstufe abgepumpte Gas wird aus einem Gasvorrat über ein Dosierventil ergänzt, so daß in der Kammer ein konstanter Druck herrscht. Während der Messung auftretende langfristige geringe Druckschwankungen in der Größenordnung $\Delta p/p < 10\%$ werden handschriftlich notiert. Es ist auch möglich, die Bohrung in der Kammermitte durch ein LiF-Fenster, das für Wellenlängen größer als 1050 \AA durchsichtig ist (Samson(4)), zu verschließen und so eine geschlossene Gaszelle herzustellen.

Die durchgelassene Strahlung wird nach dem üblichen Verfahren durch Na-Salizylat ($\text{NaC}_7\text{H}_5\text{O}_3$) konvertiert (Samson(4)) und mit einem Photomultiplier (EMI 9804) nachgewiesen.

Der zur Intensität proportionale Multiplierstrom I wird gemessen, wie auf dem schematischen Schaltbild Abbildung 5 dargestellt (Sprüssel (5)):

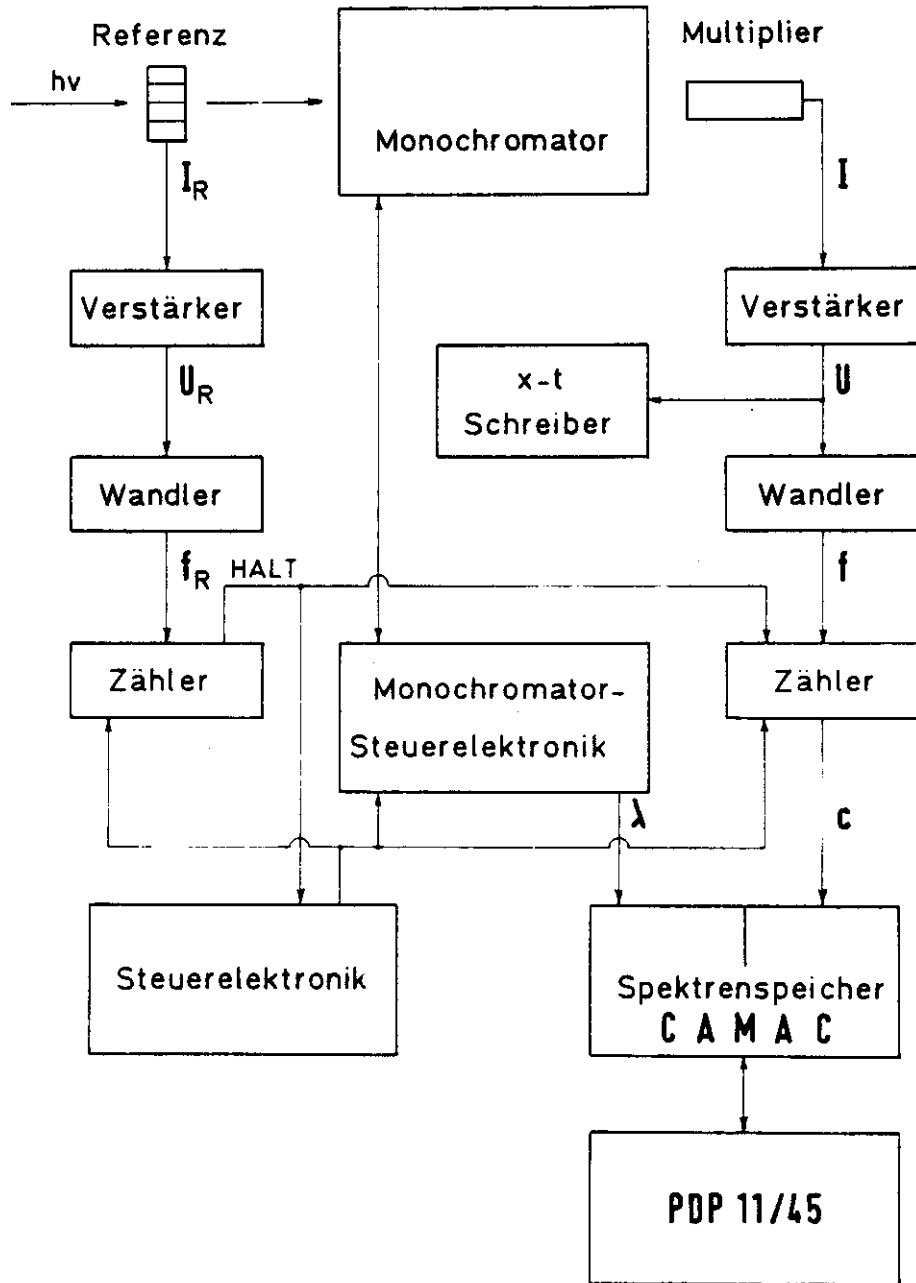


Abb. 5: Schematisches Schaltbild der Meß- und Steuerelektronik

Dazu dient ein Keithley Verstärker, der den Strom in eine Spannung U umwandelt. Proportional zur Spannung erzeugt ein Spannungs-Frequenzwandler eine Pulsfrequenz f , die solange gezählt wird, bis ein zum Speicherringstrom proportionales Referenzsignal f_R , das durch den Photoemissionsstrom an Kupferdrähten im direkten Strahl erzeugt und entsprechend umgewandelt wird, die Zählrate 3000 (passender Erfahrungswert für ein günstiges Signal zu Rausch Verhältnis) erreicht hat; dadurch wird die Intensitätsabnahme der Synchrotronstrahlung aufgrund der Verminderung des Speicherringstromes automatisch ausgeglichen. Der so gewonnene Meßwert c wird zusammen mit der eingestellten Wellenlänge λ als ein Meßpunkt in einem CAMAC-Spektrenspeicher abgelegt, um später auf eine PDP 11/45 Rechneranlage übertragen zu werden.

Der Meßbetrieb ist durch eine Steuerelektronik so weit automatisiert, daß der Monochromator anschließend um einen Wellenlängenschritt weiterfährt, die Zähler auf Null gestellt werden und ein neuer Meßpunkt aufgenommen wird. Als Meßprotokoll zeichnet ein x-t Schreiber zusätzlich das Multipliersignal auf.

Eine Absorptionsmessung läuft dabei wie folgt ab:

Zuerst wird bei leerer Kammer ein Leerspektrum $I_0(\lambda)$ aufgenommen, dann ein Absorptionsspektrum $I(\lambda)$ und anschließend wieder ein Leerspektrum zur Kontrolle.

Der Monochromator wurde mit 50 μm Spalten und folglich einer Auflösung von 0.15 \AA betrieben. Die Schrittweite betrug 0.02 \AA , so daß man 7-8 Meßpunkte pro Auflösungsintervall erhält.

Während der Messung war der Speicherringstrom so gering (etwa 20 mA), daß die bessere Auflösung bei 10 μm Spalten wegen mangelnder Intensität nicht ausgenutzt werden konnte; dies hätte man bei der Länge des Spektrums ohnehin nicht in dem gesamten Bereich getan, da die Messung dann zuviel Zeit beansprucht hätte. Unterhalb von 600 \AA haben wir aus dem gleichen Grund mit 100 μm Spalten gearbeitet.

4. Auswertung

Ein wesentliches Ziel unserer Messung war die Ermittlung des Gesamtabsorptionswirkungsquerschnittes σ als Funktion der Wellenlänge λ (bzw. der Photonenenergie $h\nu$):

$$\sigma = \sigma(\lambda)$$

σ ist durch die bekannte Beziehung

$$(1) \quad I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp(-n l \sigma(\lambda))$$

gegeben, wobei die auftretenden Größen wie folgt definiert sind:

I = durchgelassene Intensität

I_0 = einfallende Intensität

n = Teilchendichte

l = Absorptionslänge

Mit der idealen Gasgleichung

$$p = nkT$$

erhält man nach $\sigma(\lambda)$ aufgelöst

$$(2) \quad \sigma(\lambda) = (kT/lp) \ln(I_0/I)$$

Dabei ist

p = Gasdruck

k = Boltzmannkonstante

T = absolute Temperatur

Alle Größen auf der rechten Seite von Gleichung (2) haben wir gemessen.

Das Fehlerfortpflanzungsgesetz ergibt dann

$$(\Delta\sigma/\sigma)^2 = (\Delta T/T)^2 + (\Delta l p/l p)^2 + ((\Delta I_0/I_0)^2 + (\Delta I/I)^2) / \ln^2(I_0/I)$$

Für unsere Messung machen wir folgende Abschätzung:

Die Temperatur wird durch eine Klimaanlage konstant gehalten

$$T = (296 \pm 2) \text{ K}$$

$$\Delta T/T = \pm 0.7 \%$$

Für Druck p und Absorptionslänge l hatten wir

$$p = 10^{-3} - 10^{-1} \text{ Torr}$$

$$l = 35 - 120 \text{ cm}$$

Die Druckmessung in einem offenen System ist problematisch, da zwischen Gaseinlaß- und Kammeröffnung zur Druckstufe ein Druckgefälle entsteht. Die austretenden Moleküle fliegen zudem genau in Strahlrichtung, so daß auch die Absorptionslänge l verfälscht wird.

Man kann den Fehler daher nur schätzen (Hudson (6))

$$\Delta p/p = \pm 5\% - 10\%$$

Der Fehler in I_0 ergibt sich aus der statistischen Schwankung ($\leq 2.5\%$) und der Abweichung der beiden Leerspektren $I_0(\lambda)$ voneinander ($\leq 3\%$), die vor und nach einem Meßspektrum $I(\lambda)$ aufgenommen werden

$$\Delta I_0/I_0 = \pm 4.5\%$$

Für I folgt ebenfalls aus der statistischen Schwankung (Streu- und Fluoreszenzlicht sind zu vernachlässigen)

$$\Delta I/I = \pm 4.5\%$$

bei einer Absorption von $I = 2/3I_0$ ($I = 1/3I_0$) folgt damit

$$\Delta \sigma/\sigma = \pm 20\% (12\%)$$

Dieser Fehler ist realistisch, wie ein Vergleich mit anderen Messungen zeigt (siehe Abschnitt IV 6 Vergleich mit anderen Wirkungsquerschnittsmessungen und Kontinua)

Dabei ist weiterhin zu beachten, daß bei sehr scharfen Strukturen in Absorptionsspektren, deren Breite kleiner oder gleich der Auflösung ist, der Fehler in den Minima- und Maximawerten noch erheblich größer sein kann (Hudson (6)). Der Einfluß unzureichender Auflösung wird an einem Beispiel ausführlich in Abschnitt IV 3a Rotationsstruktur behandelt.

Der Fehler der Wellenlängen- bzw. Energieskala ist durch die Genauigkeit des Monochromators gegeben, allerdings sind bei sehr breiten oder diffusen Strukturen angegebene Wellenlängenwerte natürlich in gewissem Maße willkürlich. Wir haben in diesen Fällen jeweils die Wellenlänge im Absorptionsmaximum angegeben.

Wellenlängen λ und zugehörige Energien $h\nu$ wurden nach der Formel

$$h\nu(\text{eV}) = 12398.52/\lambda(\text{\AA})$$

ineinander umgerechnet.

III. Theoretische Grundlagen

1. Energien und Symmetrien von Molekülzuständen

Wir stellen in diesem Kapitel nur einige Grundlagen zusammen, für eine ausführliche Darstellung verweisen wir auf die Bücher von Hellwege (7) und Herzberg (8), (9).

Ein lineares Molekül mit 2 Kernen an den Orten \bar{r}_A und \bar{r}_B und Elektronen an den Orten \bar{r}_i wird durch die Schrödingergleichung

$$H\Psi(\bar{r}_A, \bar{r}_B, \bar{r}_i) = E\Psi(\bar{r}_A, \bar{r}_B, \bar{r}_i)$$

beschrieben.

Zur Lösung dieses Vielteilchensystems, bei CO handelt es sich um zwei Kerne und vierzehn Elektronen, macht man die Born-Oppenheimer oder adiabatische Näherung, wobei man annimmt, daß sich Kern- (Ψ_{vr}) und Elektronenbewegung (Ψ_{el}) durch einen Produktansatz trennen lassen:

$$\Psi = \Psi_{el}(r, \bar{r}_i) \Psi_{vr}(\bar{r}_A, \bar{r}_B)$$

r = Kernabstand

Die Kernbewegung setzt sich zusammen aus Schwingungen Ψ_v und Drehungen Ψ_r :

$$\Psi_{vr} = (1/r) \Psi_v(r) \Psi_r(\theta, \phi)$$

Entsprechend zerlegt sich die Energie in drei Anteile:

$$E = E_{el}(r_e) + E_v + E_r$$

r_e = Gleichgewichtsabstand

E_{el} ergibt als Funktion von r die Potentialkurve der Schwingung mit einem Minimum beim Gleichgewichtsabstand r_e , wie in Abbildung 8 dargestellt. Für $r \rightarrow \infty$ geht das Potential asymptotisch gegen eine endliche Dissoziationsenergie. Einige Schwingungsniveaus sind eingezeichnet, die Rotationsniveaus nur angedeutet.

Die Kernbewegung lässt sich durch das Modell eines rotierenden Oszillators darstellen, und man erhält für die Rotation:

$$(3) \quad E_r = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots$$

J = Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses (Bahndrehimpuls + Spin + Molekülrotation)

B_v = Rotationskonstante, wobei näherungsweise gilt

$$B_v \propto 1/r_e^2$$

D_v = Dehnungskonstante, $D_v \ll B_v$

und für die Schwingungen:

$$(4) \quad E_v = \omega_e (v+1/2) - x_e \omega_e (v+1/2)^2 + y_e \omega_e (v+1/2)^3 \pm \dots$$

v = Schwingungsquantenzahl

$\omega_e = (h/2\pi)\omega$ = Schwingungskonstante

x_e, y_e = Anharmonizitätsfaktoren

$$y_e \ll x_e \ll 1$$

Für die Elektronenenergie kann man keine einfache Formel angeben, aber verschiedene elektronische Zustände des Moleküls führen auf unterschiedliche Potentialkurven $E_{el}(r)$.

Die Größenordnung der drei Energiebeiträge (vergl. Abbildung 8) liegt dabei im Rahmen

E_{el} : einige eV

E_v : einige 100 meV

E_r : einige meV

Die Elektronenkonfigurationen und daraus entstehenden Zustände werden nach Quantenzahlen geordnet, und zwar nach der Hauptquantenzahl n , der Bahndrehimpulsquantenzahl l und dem Betrag der Orientierungsquantenzahl λ . Für $\lambda = 0, 1, 2, \dots$ spricht man von $\sigma, \pi, \delta, \dots$ Orbitalen.

Man kann Molekülorbitale entweder in dem Bild des vereinigten Atoms bei sehr kleinen Kernabständen oder in dem Bild der getrennten Atome bei sehr großen Kernabständen bezeichnen. Im letzteren Fall unterscheidet man die Kerne durch den Index A und B (Herzberg (8)). Für mittlere Kernabstände, wie sie in der Natur vorkommen, erhält man die ungefähre energetische Reihenfolge der Orbitale, indem man nacheinander Molekülorbitale gleicher

Symmetrie ($\sigma, \pi, \delta, \dots$) rechts und links verbindet. Das zeigt Abbildung 6, in der in der Mitte die experimentell gefundene Reihenfolge der Orbitale im CO angegeben ist. Dabei haben wir eine dritte Bezeichnungsweise, die wir in der vorliegenden Arbeit durchgehend anwenden wollen, eingeführt, indem man die Orbitale nach ihrer Symmetrie einfach abzählt.

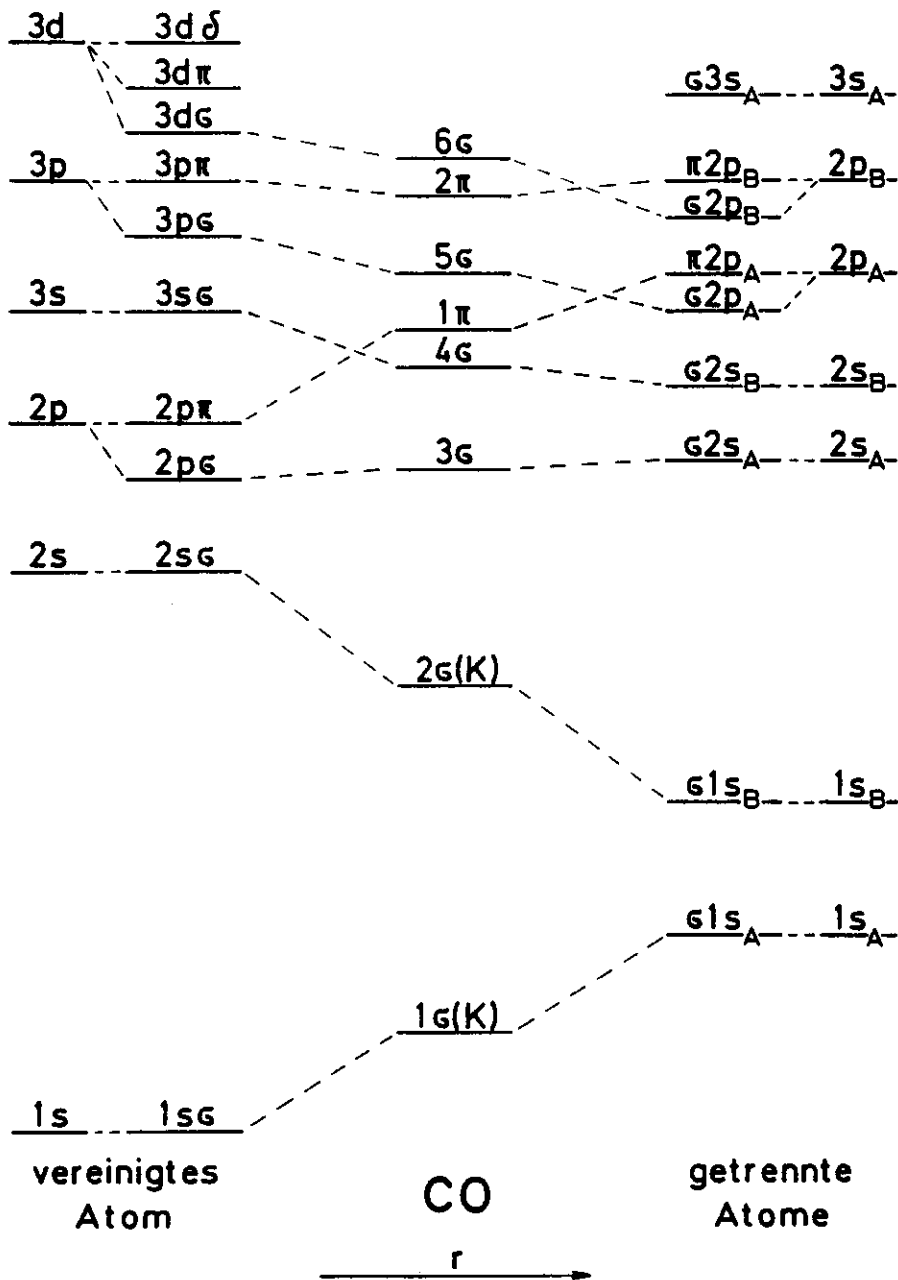
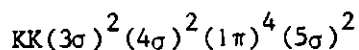


Abb. 6: Orbitalbezeichnungen

Ganz außen links und rechts sind die Orbitale für das vereinigte Atom bzw. getrennte Atome angegeben und die zugehörigen Molekülorbitale bei sehr kleinen bzw. sehr großen Kernabständen. In der Mitte sieht man die experimentell gefundene Reihenfolge im CO. Die gestrichelten Linien verbinden zugehörige Orbitale..

Berücksichtigt man noch, daß σ -Orbitale mit 2 Elektronen, alle anderen (π -, δ -, ... Orbitale) dagegen mit 4 besetzt werden können, so erhält man für Kohlenmonoxid folgende Grundzustandskonfiguration:



KK = K-Schalen von C und O

Die aus einer Konfiguration entstehenden Zustände in L-S Kopplung bezeichnet man analog zu den Atomen durch Terme

$$2S+1\Lambda$$

wobei S der Gesamtspin, die Summe der Einzelspins

$$S = \sum s_i$$

und Ader Gesamtbahndrehimpuls ist

$$\Lambda = \sum \lambda_i$$

Für $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$ schreibt man $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$

Aufgrund der Spin-Bahnwechselwirkung spaltet ein Term in ein Multiplett von $(2S+1)$ Komponenten auf, also z.B. ${}^3\Delta_1, {}^3\Delta_2, {}^3\Delta_3$. Liegen die Multipletts auch energetisch in dieser Reihenfolge, so spricht man von regulären Termen, andernfalls von invertierten und schreibt entsprechend zum Beispiel ${}^3\Pi_r$ oder ${}^3\Pi_i$ (Herzberg (8)).

In der folgenden Tabelle 1 sind einige Konfigurationen und die zugehörigen Zustände (nach Herzberg (8)) für CO angegeben:

Tabelle 1: Elektronenkonfiguration und Zustände

Anregung	Konfiguration								Zustände
	K	K	3σ	4σ	1π	5σ	2π	6σ	
-	2	2	2	2	4	2	0	0	$1\Sigma^+$ (Grundzustand)
5σ→2π	2	2	2	2	4	1	1	0	$1\Pi, 3\Pi_r$
1π→2π	2	2	2	2	3	2	1	0	$1\Sigma^+, 1\Sigma^-, 1\Delta$ $3\Sigma^+, 3\Sigma^-, 3\Delta$
5σ→6σ	2	2	2	2	4	1	0	1	$1\Sigma^+, 3\Sigma^+$
1π→6σ	2	2	2	2	3	2	0	1	$1\Pi, 3\Pi_i$

Anmerkung: Der Index "+" oder "-" bei Σ -Zuständen deutet das Symmetrieverhalten der Wellenfunktion an bei Spiegelung an einer Ebene, die die Achse enthält.

Das Niveauschema in Abbildung 7 gibt die bisher experimentell gefundenen Zustände des CO wieder. Dabei sind außer der Symmetrie auch die üblichen historisch gewachsenen Bezeichnungen (X für den Grundzustand, Großbuchstaben für Singulett-, Kleinbuchstaben für Triplettzustände) angegeben.

Oberhalb von 10 eV wird das Spektrum von Rydbergzuständen beherrscht. Ihre Anregungsmechanismen und Bezeichnungen werden in Abschnitt IV 4 besprochen.

Ein Vergleich von Abbildung 7 mit Tabelle 1 zeigt, daß die Symmetrien der Zustände mit Anregungsenergien unterhalb 10 eV durch die elektronischen Anregungen 5σ→2π und 1π→2π erklärt werden können.

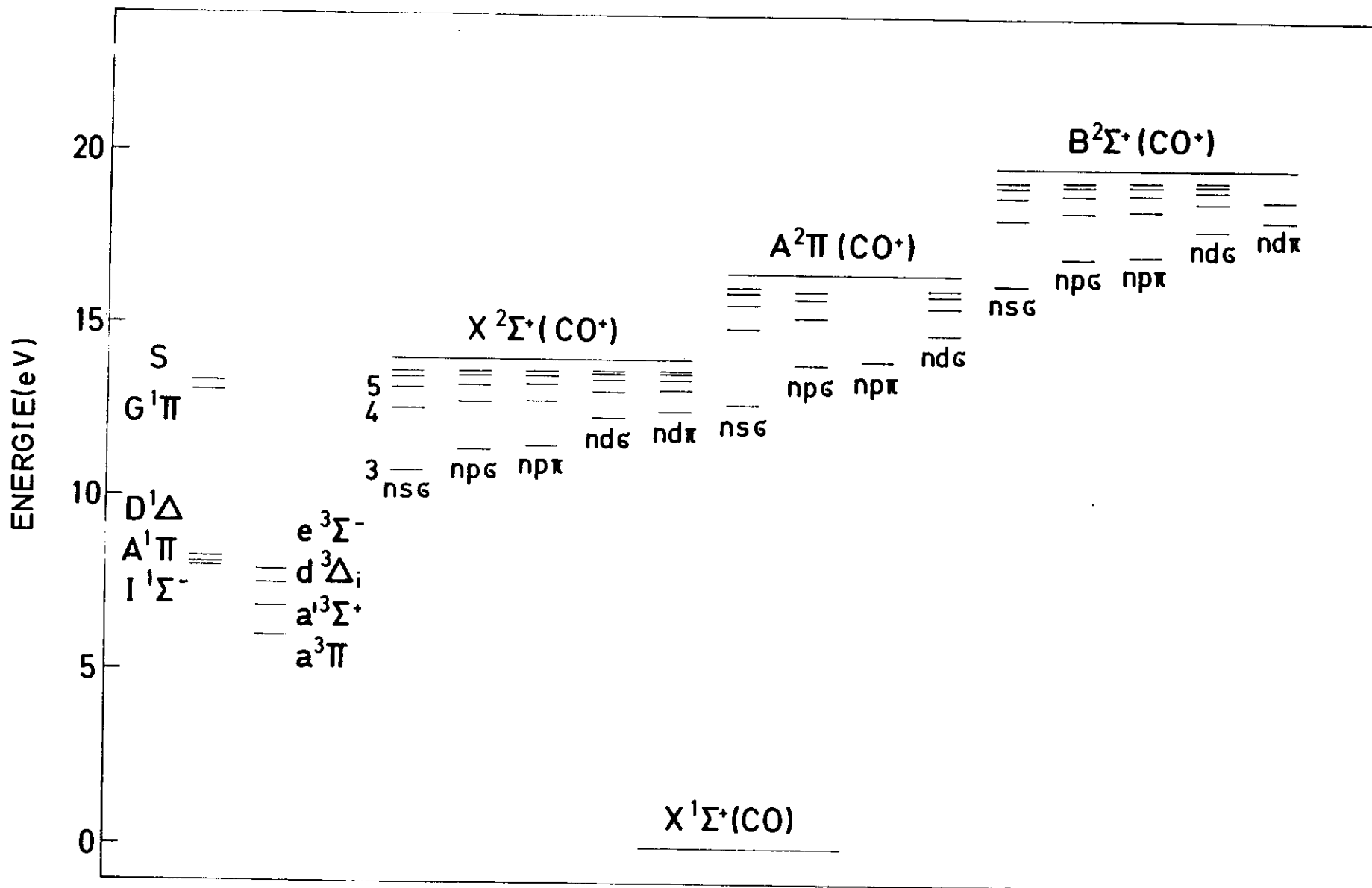


Abb. 7: Niveauschema der experimentell bisher gefundenen Zustände in CO

2. Übergänge und Auswahlregeln

In Spektren beobachtet man Übergänge zwischen verschiedenen Zuständen. Die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen 2 Zuständen, die die Größe eines Maximums im Spektrum bestimmt, wird wesentlich durch das Betragsquadrat des Übergangsmomentes R bestimmt:

$$R = \int \psi'^* \bar{M} \psi'' d\tau$$

wobei ψ', ψ'' die Wellenfunktion des oberen beziehungsweise unteren Zustandes sind und \bar{M} ein Operator, normalerweise der des elektrischen Dipolmomentes, ist.

Mit dem oben eingeführten Produktansatz für die Wellenfunktionen (Born-Oppenheimer Näherung) kann man dann zeigen, daß folgendes gilt (Herzberg(8)):

$$|R|^2 = \bar{R}_e^2 FCF S_J$$

mit

\bar{R}_e = mittleres elektronisches Übergangsmoment

$$FCF = \int \psi_{v'} \psi_{v''} d\tau$$

= Franck-Condon Faktor (Übergangswahrscheinlichkeit zwischen verschiedenen Schwingungszuständen)

S_J = Hönl-London Faktor (Übergangswahrscheinlichkeit zwischen verschiedenen Rotationszuständen)

Ein Übergang heißt erlaubt, wenn $R \neq 0$, andernfalls heißt er verboten. Speziell für elektrische Dipolstrahlung erhält man dann für die erlaubten Übergänge Auswahlregeln zwischen den beteiligten Quantenzahlen.

Für den Gesamtdrehimpuls:

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (0 \leftrightarrow 0)$$

Für L-S Kopplung (bei schwacher Spin-Bahn Kopplung):

$$\Delta \Lambda = 0, \pm 1$$

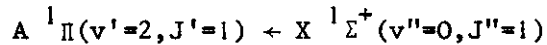
$$\Delta S = 0$$

Für Σ^+, Σ^- Zustände:

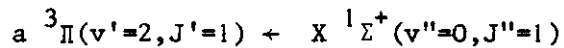
$$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+, \Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-, \Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$$

Es gibt weitere Auswahlregeln (Herzberg (8)), die wir nicht benötigen. Angemerkt sei aber, daß es keine Auswahlregeln für die Schwingungsquantenzahl v gibt.

Beispielsweise ist in CO der Übergang



erlaubt, während



wegen $\Delta S \neq 0$ verboten ist.

In der Molekülphysik hat man sich dabei auf die Schreibweise geeinigt, daß der obere Zustand, gekennzeichnet durch ('), links steht, der untere Zustand (") rechts und der Pfeil die Übergangsrichtung angibt. Um reine Schwingungsübergänge zu kennzeichnen, spricht man von (v', v'')-Banden.

Verbotene Übergänge werden im Spektrum sichtbar mit sehr kleinen Wirkungsquerschnitten, wenn Störungen zwischen den beteiligten Zuständen auftreten (Mulliken (10)).

Abbildung 8 zeigt schematisch einige Schwingungsübergänge im Potentialkurvenbild. Dabei sind die Rotationsniveaus nur angedeutet und nicht maßstäblich eingezeichnet.

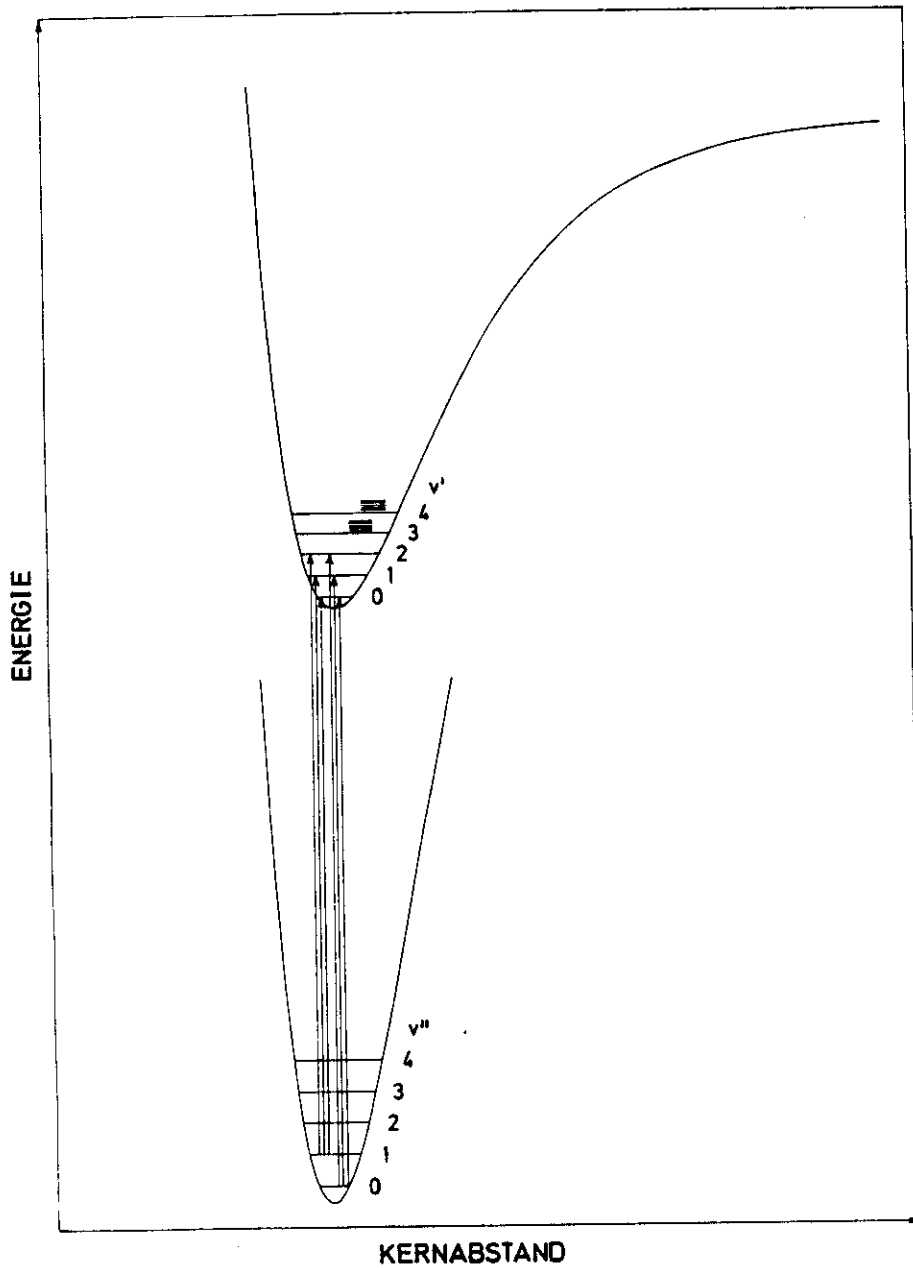


Abb. 8: Schematische Darstellung einiger Schwingungsübergänge im Potentialkurvenbild. Rotationsniveaus sind nur angedeutet und nicht maßstäblich wiedergegeben.

3. Mikroskopische Beziehungen

Wir betrachten einen Absorptionsübergang vom unteren Zustand 1 mit der Besetzungsdichte N_1 und dem statistischen Gewicht g_1 zu dem Zustand 2 der Besetzungsdichte N_2 und dem Gewicht g_2 . Die Gesamtdichte der Teilchen sei N , dann gilt für den Absorptionskoeffizienten k ($k = \sigma N$) die Beziehung (Unsöld (11)):

$$\int k d\nu = (h\nu_0/c) B_{12} N_1 (1 - g_1 N_2 / g_2 N_1)$$

wobei B_{12} der Einsteinsche Absorptionskoeffizient des Übergangs $1 \rightarrow 2$ ist, $h\nu_0 = E_0$ die zugehörige Energie und die Integration über die ganze Absorptionslinie zu erstrecken ist.

Wir betrachten elektronische Übergänge, und daher gilt

$$N_2 = 0$$

und man erhält in Energie $E = h\nu$ und Wirkungsquerschnitt σ ausgedrückt

$$\int \sigma dE = (hE_0/c) B_{12} (N_1/N)$$

Mit der Beziehung zwischen Einsteinschem Absorptionskoeffizient B und dem oben angeführten Übergangsmoment R (Unsöld (11))

$$B_{12} = (8\pi^3/g_1 3h^2) |R_{12}|^2$$

und der Aufspaltung von $|R_{12}|^2$ nach dem vorigen Abschnitt wird also

$$(5) \quad \int \sigma dE = (8\pi^3/3hc) E_0 (N_1/g_1 N) \bar{R}_e^2 FCF S_J$$

Andererseits ist es üblich, den Begriff der Oszillatorenstärke f einzuführen, und es gilt im MKSA-System (Unsöld (11), Mulliken (10))

$$\int k d\nu = (e^2/4\pi\epsilon_0) (\pi/mc) N_1 f_{12}$$

$$(6) \quad f_{12} = (4\pi\epsilon_0/e^2) (mc/h\pi) (N/N_1) \int \sigma dE$$

dabei ist m die Elektronenmasse, und man erhält für praktische Rechnungen die Größengleichung für die Oszillatorenstärke

$$(7) \quad f_{12} = 0.00911 (N/N_1) \int \sigma (Mb) dE (eV)$$

Abschließend sei noch bemerkt, daß die experimentell aus Absorptionsspektren gewonnenen Informationen über Energieeigenwerte und Oszillatorenstärken mit theoretischen Rechnungen verglichen werden können. Sie liefern damit ein wichtiges Kriterium für die Anwendbarkeit unterschiedlicher theoretischer Modellrechnungen und Näherungen.

MO-Rechnungen für CO stellen ein kompliziertes Mehrelektronenproblem dar, sind aber in verschiedenen Näherungen durchgeführt worden.

Die entsprechenden Ergebnisse werden jeweils am Ende der Kapitel IV 3. Valenzanregungen und IV 4. Rydberganregungen mit unseren experimentellen Werten verglichen.

IV. Ergebnisse

1. Einleitung

Unser wesentliches Meßergebnis ist das Absorptionsspektrum des Kohlenmonoxids im Bereich $h\nu = 7 - 24$ eV, wie es in den Abbildungen 9 - 16 zu sehen ist. Die beiden Abbildungen 17 und 18 zeigen noch einmal das Spektrum von 7.4 eV - 11.5 eV gemessen mit einer durch ein LiF-Fenster abgeschlossenen Gaszelle bei stark erhöhtem Druck im 10 Torr-Bereich.

Das Gesamtspektrum, es setzt sich aus über 36000 Meßpunkten zusammen, ist aus den Meßdaten nach Gleichung (2) berechnet worden. Es wurden keine weiteren Korrekturen vorgenommen, insbesondere keine Glättung, so daß der Rauschpegel der Messung sichtbar bleibt.

In Abbildung 9 und 10 sieht man unterhalb von 12.4 eV (entsprechend $\lambda > 1000 \text{ \AA}$) ein scheinbares Kontinuum, das von der 2. Beugungsordnung des Monochromators herrührt. Von den Wirkungsquerschnitten in diesem Bereich ist also dieser Untergrund abzuziehen. In den Spektren Abbildung 17 und 18 ist wegen der Filterwirkung des LiF-Fensters dieser Untergrund verschwunden.

Die im Spektrum Abbildung 18 nicht zugeordneten Strukturen stammen, wie ein Vergleich mit den Absorptionmessungen von P. Gürtler (12) eindeutig zeigt, von dem Molekül Kohlendioxid (CO_2). Da CO_2 als Verunreinigung in CO normalerweise nicht enthalten ist, könnte es aufgrund der Bestrahlung mit Licht entstanden sein. Die Messungen an Kohlenmonoxid wurden bei Zimmertemperatur ($kT = 25$ meV) durchgeführt, so daß die CO-Moleküle im elektronischen Grundzustand $X^1\Sigma^+$ und im tiefsten Schwingungszustand $v'' = 0$ vorliegen. Die Rotationsniveaus sind nach der Boltzmannstatistik thermisch besetzt.

Durch Absorption eines Photons mit einer Energie größer als 7 eV werden die Moleküle, wie ein Blick auf das Niveauschema in Abbildung 7 zeigt, in einen angeregten elektronischen Zustand angehoben, innerhalb dieses Zustands in verschiedene Schwingungsniveaus und in diesen wiederum in eine Vielzahl von Rotationszuständen.

Die Rotationslinien lösen wir nicht mehr auf, sondern sehen die Rotationsbande (Menge aller Rotationslinien zu einem Schwingungsübergang) als ein normalerweise asymmetrisches Maximum mit einer steilen Flanke, dem Bandenkopf, und einer auslaufenden Flanke, die die Schattierung (rotschattiert zu niedrigeren, violettschattiert zu höheren Energien) angibt. Das Spektrum Abbildung 9 zeigt typische rotschattierte Banden. Die Schattierung erlaubt qualitative Aussagen über die Größe der Rotationskonstanten und damit der Gleichgewichtsabstände der beteiligten Zustände (Hellwege (7), Herzberg (8)):

$$\text{rotschattiert: } B'_{v'} < B''_{v''} \text{ also } r'_e > r''_e$$

$$\text{violettschattiert: } B'_{v'} > B''_{v''} \text{ also } r'_e < r''_e$$

Eine genaue Bestimmung der Rotationskonstanten B_v und auch der Symmetrie der Zustände kann nur eine Analyse der vollständig aufgelösten Rotationsstruktur ergeben. Eine Ausnahme machen Σ - Σ Übergänge. Da bei diesen die Übergänge $\Delta J = 0$ verboten sind, also eine ganze Gruppe von Rotationslinien fehlt, tritt in der Mitte der Rotationsbande häufig ein charakteristisches Minimum auf, wie z. B. im Spektrum Abbildung 10 bei 10.8 eV. Umgekehrt ist das Auftreten einer solchen Bande im Spektrum ein starker Hinweis auf einen Σ - Σ Übergang.

Im übrigen wird die Form der Bande wesentlich durch die Hönl-London Faktoren S_J bestimmt.

Die Menge der Schwingungsübergänge innerhalb eines elektronischen Übergangs (also $v'' = \text{const.}$, $v' = 0, 1, 2, \dots$) bilden eine sogenannte v' -Schwingungsprogression, deren relative Intensität durch das Franck-Condon Prinzip erklärt wird und den Franck-Condon Faktoren FCF, also den Überlappintegralen, proportional ist. Innerhalb einer Progression erwartet man, sofern keine Störungen auftreten, eine gleichmäßig sich ändernde Intensität; außerdem deuten lange Progressionen im Spektrum auf einen großen Unterschied in den Gleichgewichtsabständen der beteiligten elektronischen Zustände (Herzberg (8)) hin.

Liegt die Energie des eingestrahnten Photons oberhalb der ersten Dissoziations- oder Ionisationsgrenze, so kann im Spektrum ein Kontinuum auftreten, wenn ein Teil der Moleküle direkt dissoziiert oder ionisiert wird, da die Endprodukte (zwei Atome bzw. Elektron und Ion) beliebige kinetische Energie aufnehmen können.

Ein Ionisationskontinuum ist in unserem Spektrum zu sehen, während wir ein Dissoziationskontinuum nicht nachweisen können (siehe Abschnitt IV 6. Vergleich mit anderen Wirkungsquerschnittmessungen und Kontinua).

Für diskrete Zustände oberhalb der Dissoziations- oder Ionisationsgrenzen ergibt sich bei Termkreuzung die Möglichkeit eines strahlungslosen Übergangs in einen dissoziierten oder ionisierten Endzustand: Es findet Prädissoziation oder Präionisation (auch: Autoionisation) statt. Die Lebensdauer dieser Zustände wird dadurch verkürzt, und in Absorptionsspektren erscheinen die zugehörigen Maxima verbreitert oder diffus (Herzberg (8)). Dies ist sehr deutlich im Spektrum Abbildung 11 an der ersten Ionisationsgrenze von 14.014 eV zu sehen.

WIRKUNGSQUERSCHNITT (Mb)

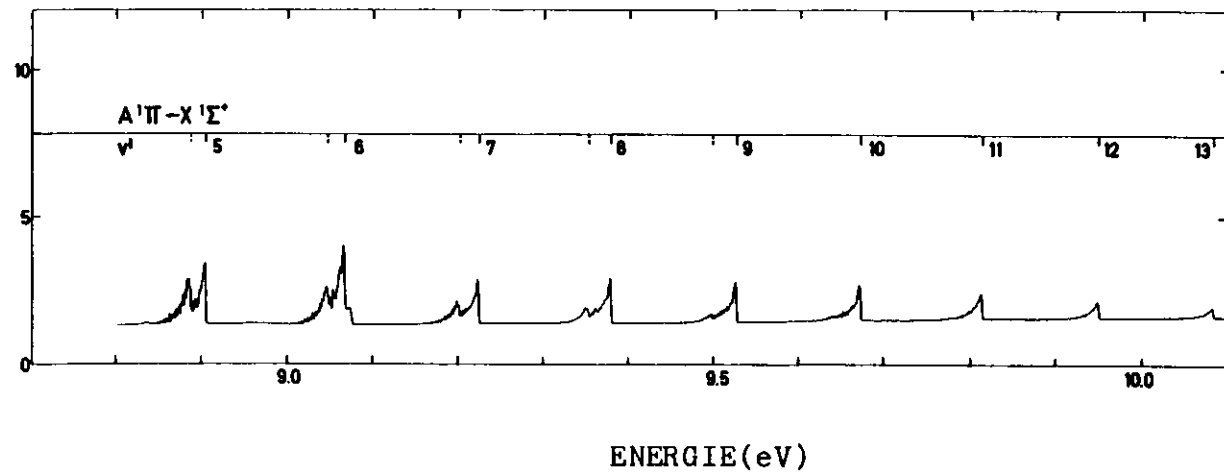
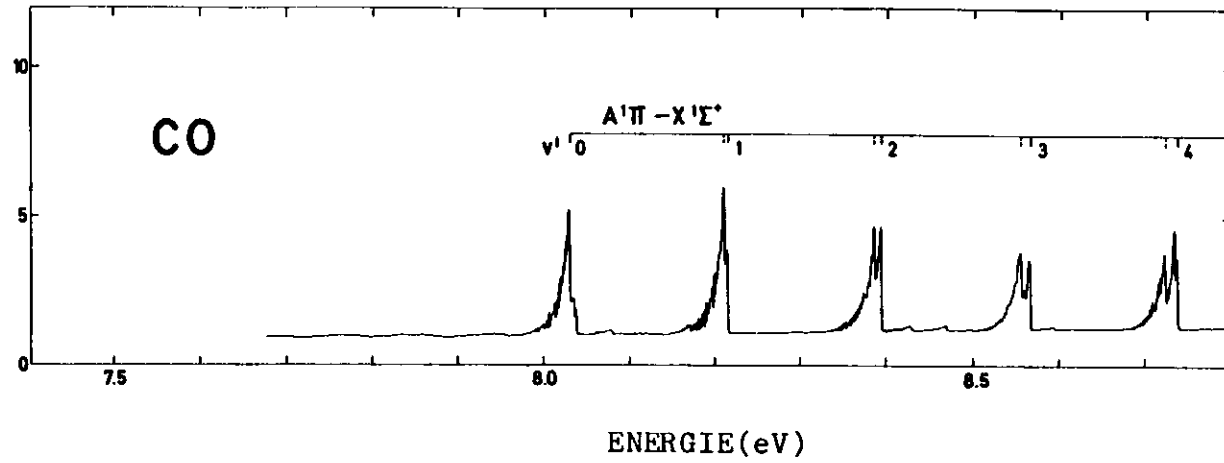


Abb. 9: Absorptionsspektrum des CO

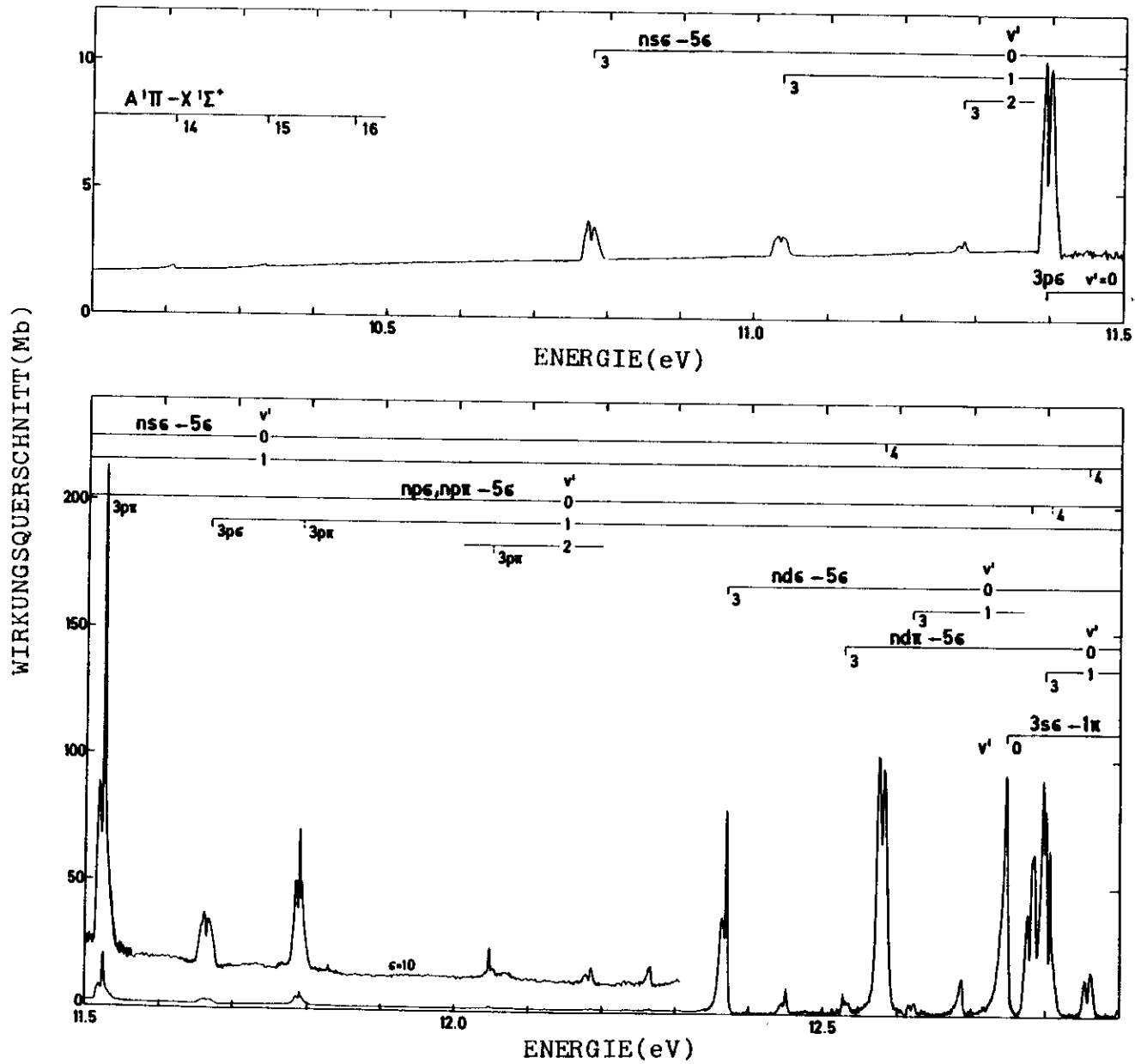


Abb. 10: Absorptionsspektrum (Fortsetzung; man beachte den Faktor 10 zwischen 11.5 und 12.3eV)

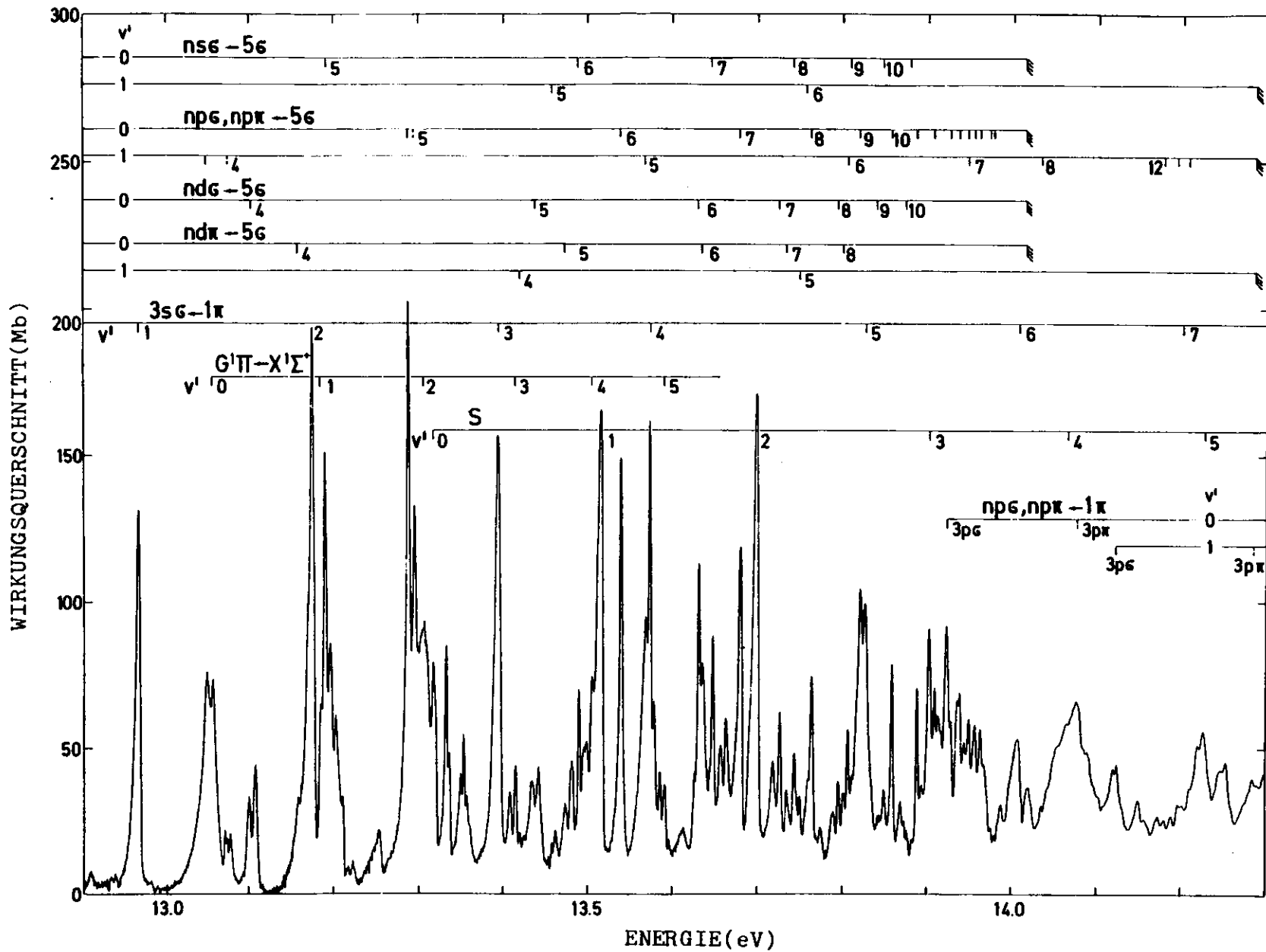


Abb. 11: Absorptionsspektrum (Fortsetzung)

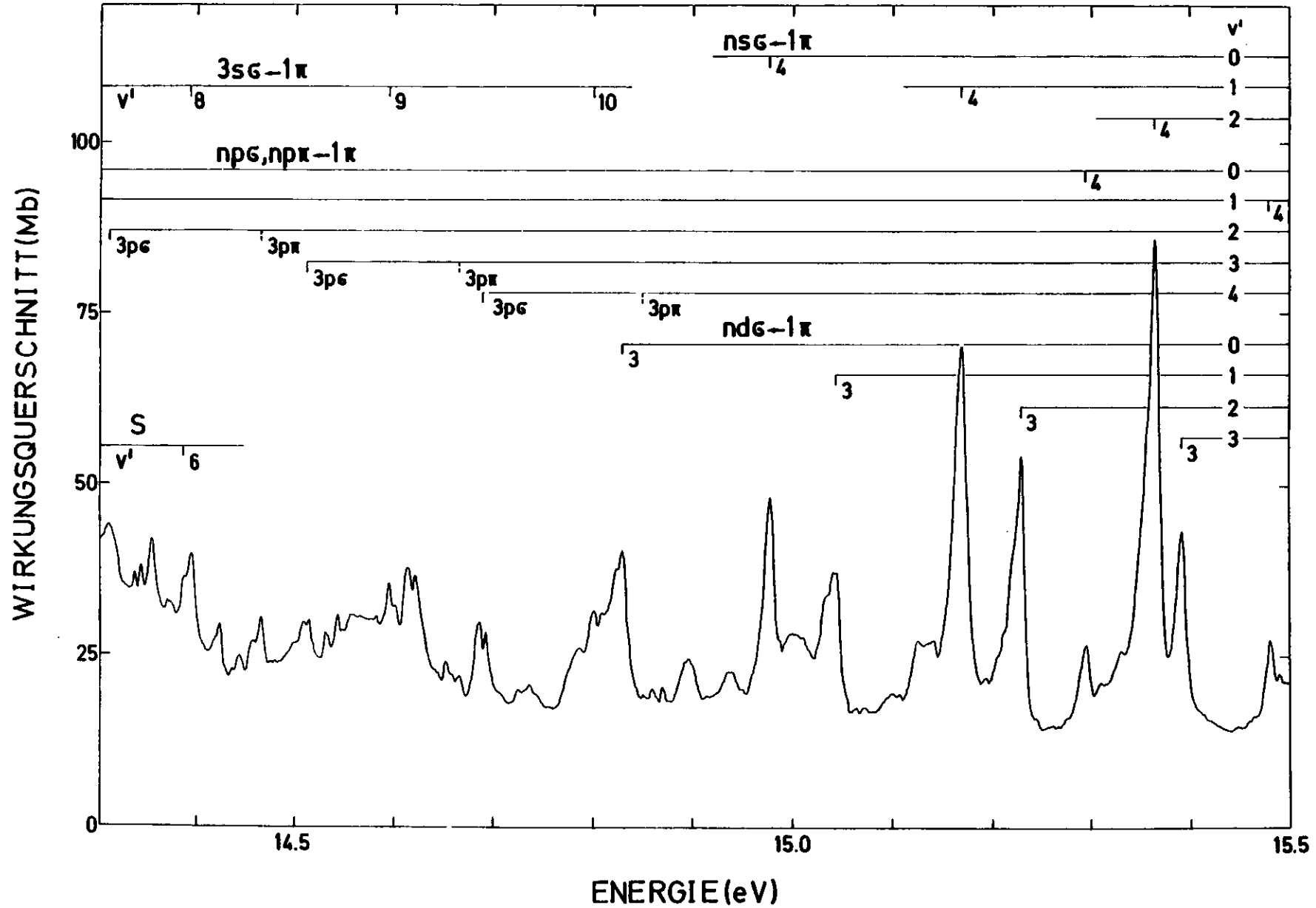


Abb. 12: Absorptionsspektrum (Fortsetzung)

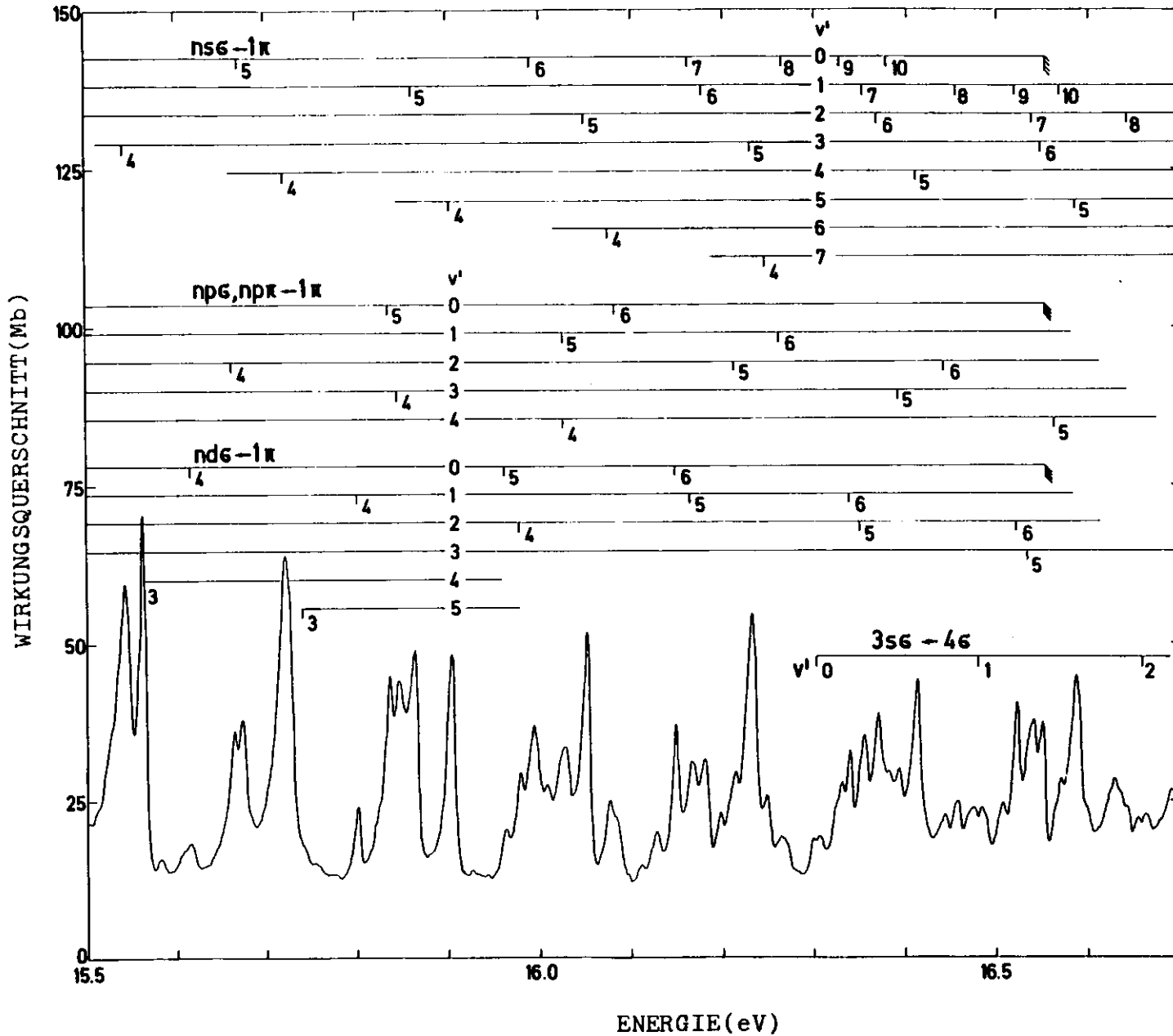


Abb. 13: Absorptionsspektrum (Fortsetzung)

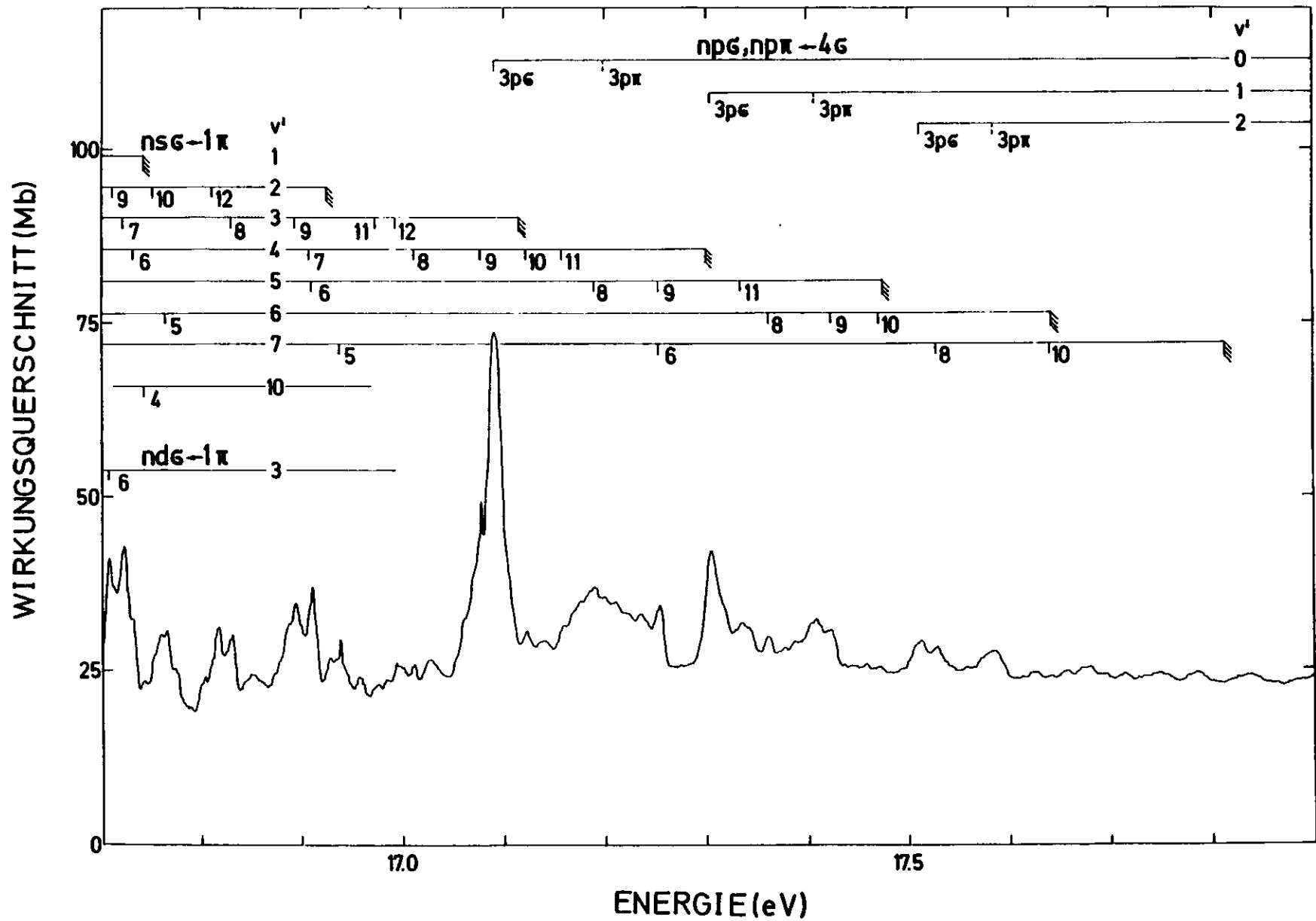


Abb. 14: Absorptionsspektrum (Fortsetzung)

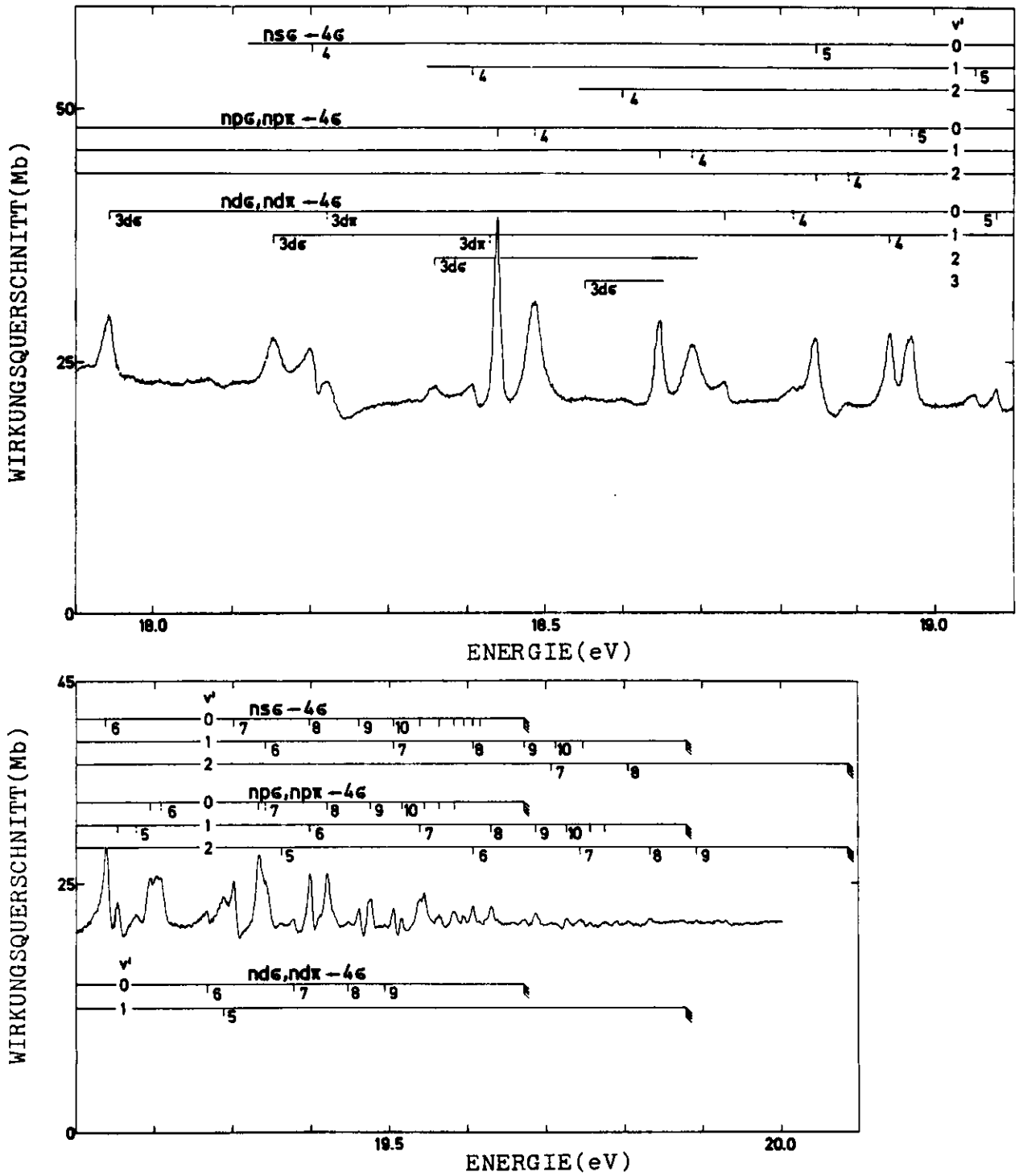


Abb. 15: Absorptionsspektrum (Fortsetzung)

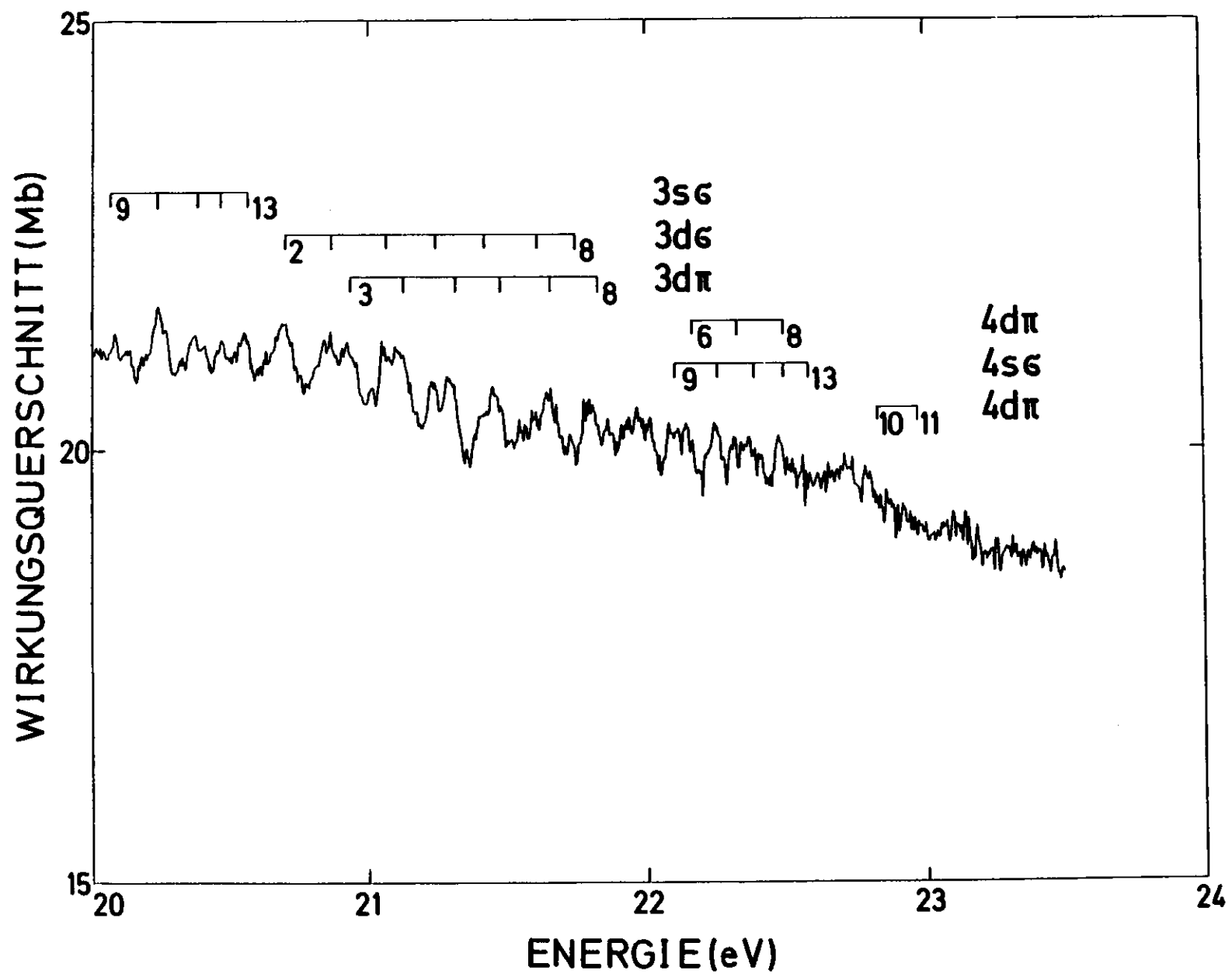


Abb. 16: Absorptionsspektrum (Fortsetzung)

ABSORPTION (willk. Einh.)

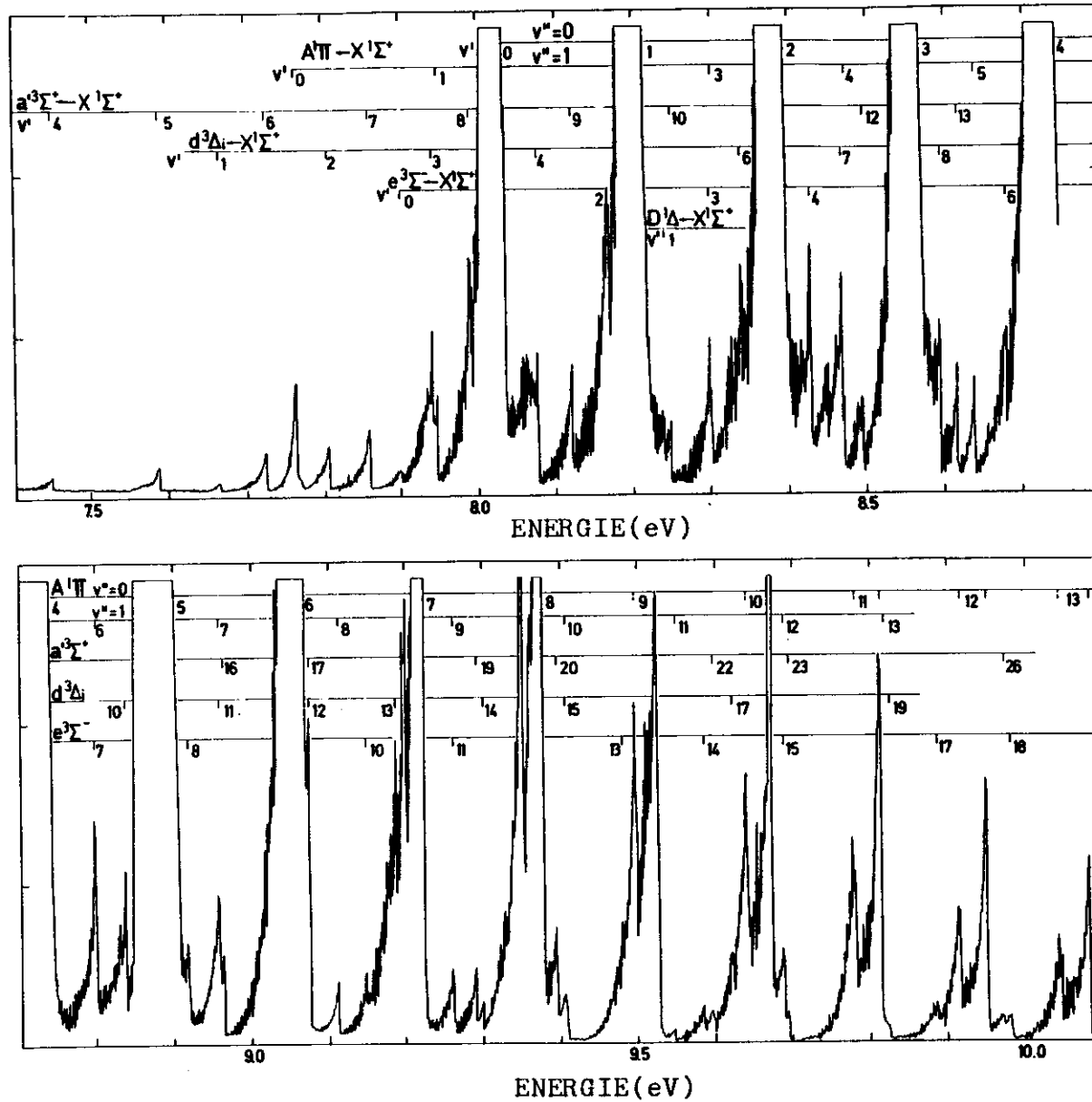


Abb. 17: Absorptionsspektrum des CO (Messung mit LiF-Fenster)

Die starken Anregungen (vergl. Abb. 9) liegen in der Sättigung!

2. Bisherige experimentelle Untersuchungen

Das Absorptionsspektrum von CO im Vakuum-Ultraviolett wurde bereits häufig untersucht. Eine ausführliche Darstellung bis etwa 1965 findet man bei P.H. Krupenie (13).

Im Bereich der niedrigen Valenzanregungen unterhalb 10 eV ist die stärkste, weil einzig erlaubte, Anregung $A \ ^1\Pi + X \ ^1\Sigma^+$, die sogenannte "4. positive Gruppe", schon sehr lange (vor 1926, siehe Krupenie (13)) bekannt. Neuere Arbeiten zielen alle auf eine genaue Rotations-, Schwingungs- und Störungsanalyse auch der verbotenen Übergänge in diesem Bereich. Eine Zusammenfassung darüber geben S.G. Tilford und J.D. Simmons (14).

Im Bereich der Rydberganregungen oberhalb 10 eV wurden erste Zustände von Hopfield und Birge (15) 1927 entdeckt. Henning (16) hat 1932 die ersten beiden Progressionen zugeordnet. Es folgte Tanaka (17) 1942 mit 5 weiteren Progressionen und den ersten beiden Rydbergserien. Takamine et al. (18) ordneten 1943 noch eine dritte Rydbergserie zu. Danach haben in den Jahren 1965-74 M. Ogawa und S. Ogawa (19,20,21,22) umfangreiche Zuordnungen vorgenommen.

Oberhalb 20 eV haben Codling und Potts (23) 1974 schwache diskrete Strukturen mit Photoplatten vermessen.

Zur Bestimmung von absoluten Wirkungsquerschnitten liegen vergleichsweise wenig Arbeiten vor. Diese Untersuchungen sind auch alle erst jüngeren Datums. Eine Darstellung aller Arbeiten mit den erfaßten Wellenlängenbereichen zeigt Abbildung 19, die dazugehörige Tabelle gibt weitere Parameter der Messungen.

Die erste Messung von Watanabe et al. (24) umfaßt den Bereich der 4. positiven Gruppe. Die Auflösung war aber unzureichend, so daß nur relative Intensitäten angegeben wurden. Messungen mit Linienquellen (25,29,30) ergeben kein Spektrum, da nur vereinzelt Meßpunkte genommen werden.

Erste Spektren unterhalb 1000\AA haben Huffman et al. (27) und Cook et al. (28) gemessen, allerdings auch nur mit 0.5\AA Auflösung.

Im Bereich um 500\AA gibt es seit 1971 mehrere Messungen ((31) bis (35)) unterschiedlicher Qualität. Unsere Arbeit umfaßt den gesamten Bereich von $550 - 1675\text{\AA}$ mit hoher Auflösung von 0.15\AA . Oberhalb von 1000\AA liefert unsere Arbeit das erste vollständige Spektrum überhaupt.

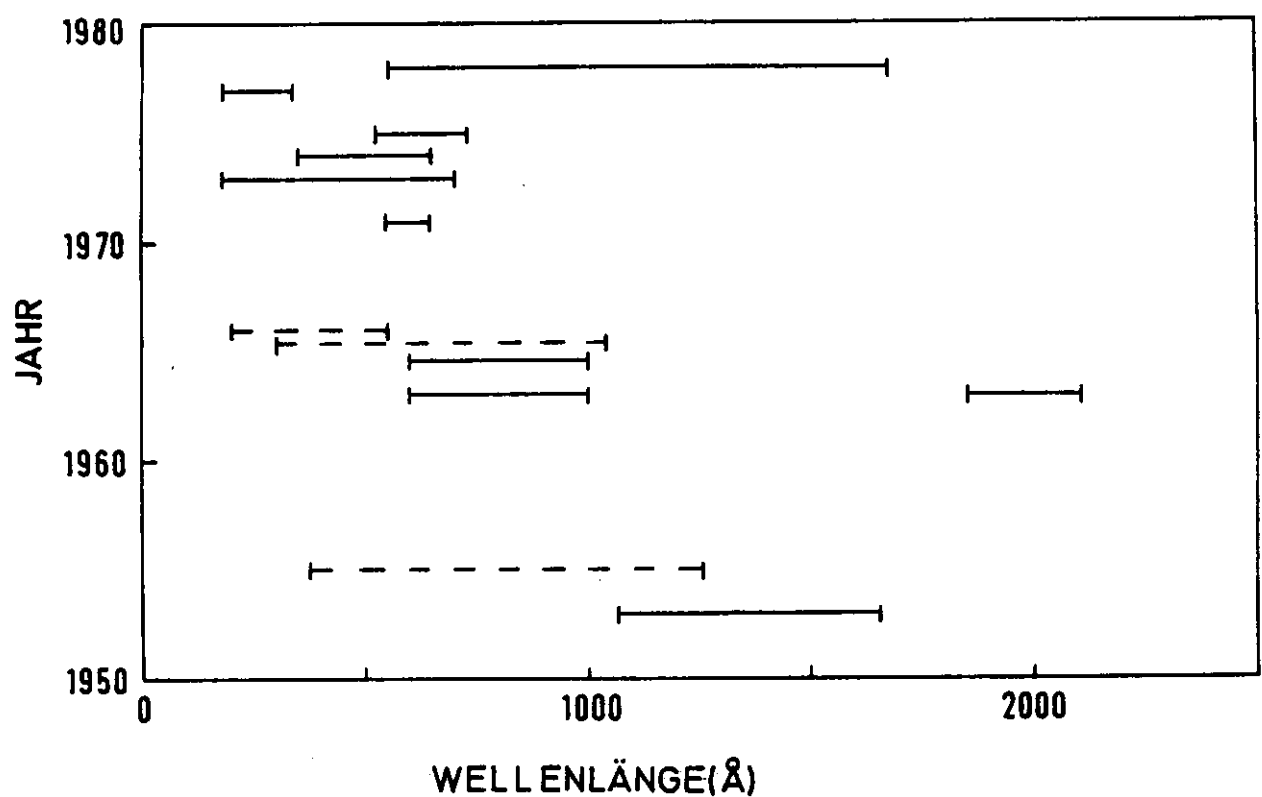
In den folgenden Abschnitten wird das Spektrum mit zunehmender Energie diskutiert, wobei die auftretenden Strukturen, soweit möglich, erklärt und zugeordnet werden. Dabei ist eine grobe Unterteilung vorgenommen worden in

Valenzanregungen

Rydberganregungen

Zwei-Elektronen Anregungen

Kontinua.



I——I kontinuierliche Quelle
 I-----I Linienquelle

1979	Diese Arbeit	550-1675 Å	Synchrotronlicht, photoelektrisch $\Delta\lambda = 0.15 \text{ Å}$
1978	Cole, Dexter (35)	180- 340 Å	Synchrotronlicht, Ionisationskammer
1975	Lee et al. (34)	520- 730 Å	Synchrotronlicht, Ionisationskammer
1975	Watson et al. (33)	350- 650 Å	Synchrotronlicht, photoelektrisch
1973	Lee et al. (32)	180- 700 Å	Synchrotronlicht, photoelektrisch
1971	Sasanuma et al. (31)	550- 650 Å	Synchrotronlicht, photoelektrisch
1966	Cairns, Samson (30)	200- 550 Å	Linienquelle
1965	Cairns, Samson (29)	300-1040 Å	Linienquelle, photoelektrisch $\Delta\lambda = 0.1 - 0.04 \text{ Å}$
1965	Cooch et al. (28)	600-1006 Å	Heliumkontinuum, photoelektrisch $\Delta\lambda = 0.2 - 0.5 \text{ Å}$
1964	Huffman et al. (27)	600-1006 Å	Heliumkontinuum, photoelektrisch $\Delta\lambda = 0.5 \text{ Å}$
1963	Thompson et al. (26)	1850-2100 Å	
1955	Sun, Weissler (25)	374-1306 Å	Linienquelle, Photoplatten
1953	Watanabe et al. (24)	1060-1650 Å	H ₂ -Entladungslampe, photoelektrisch $\Delta\lambda = 1 \text{ Å}$

Abb. 19: bisherige Wirkungsquerschnittmessungen an CO

3. Valenzanregungen

Als Valenzanregungen bezeichnet man elektronische Übergänge von besetzten in unbesetzte Valenzorbitale. Dem entsprechen Übergänge vom Grundzustand des Moleküls in angeregte Zustände. Im Kohlenmonoxid gehören dazu insbesondere Anregungen innerhalb der ungefüllten Hauptschalen ($n = 2$) der getrennten Atome, also zu den Molekülorbitalen 2π und 6σ . Bei Dissoziation verbleiben die Atome im Grundzustand (Nesbet (36)).

Die zu erwartenden Konfigurationen und Zustände sind bereits in Tabelle 1 zusammengestellt worden. Dort wurde auch bereits erwähnt, daß man die erwarteten Symmetrien bei den beobachteten Zuständen wiederfindet. Die elektronischen Energien lassen sich allerdings in diesem einfachen Einteilchenbild wegen der starken Wechselwirkung der Elektronen untereinander nicht angeben.

Alle beobachteten Valenzanregungen sind mit langen Progressionen verbunden, was auf einen stark verschobenen Gleichgewichtsabstand hindeutet.

Wir beobachten 7 Zustände, nämlich $A^1\Pi$, $a'^3\Sigma^+$, $d^3\Delta_1$, $e^3\Sigma^-$, $D^1\Delta$, $G^1\Pi$ und die im Rahmen dieser Arbeit erstmals zugeordnete Progression S.

Während, bis auf S, für diese Progressionen die genauen Energielagen schon weitgehend bekannt waren, wurden in der vorliegenden Arbeit auch die Bandenformen der verbotenen Übergänge erstmalig photoelektrisch bestimmt.

a) $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ (4. positive Gruppe)

Dieser Übergang ist erlaubt und entsprechend deutlich im Spektrum sichtbar. Im Spektrum (Abbildung 9,10) kann man die Progression von der (0,0)- bis zur (16,0)-Bande verfolgen. Bei stark erhöhtem Druck (Abb. 17,18) beobachtet man noch höhere Mitglieder der Progression bis (20,0), wobei die intensiven Maxima von $v' = 0$ bis $v' = 10$ in der Sättigung sind, d.h. alle Photonen werden dort absorbiert. Die (20,0)-Bande ist durch eine Bande der CO_2 -Verunreinigung überlagert, daher ist ihre energetische Lage in unserem Spektrum

nicht sehr genau bestimmt.

Außerdem erscheint im Spektrum (Abb. 17) die Progression (0,1) bis (13,1) (ohne (2,1)), die vom $v'' = 1$ Niveau des Grundzustands herrührt. Diese Progression erscheint natürlich mit wesentlich geringerer Intensität. Die Lage aller beobachteten Bandenköpfe in eV und Å ist in Tabelle 2, einer sogenannten Deslandres-Tabelle (Herzberg (8)), angegeben, die zusätzlich die horizontalen und vertikalen Energiedifferenzen enthält. Unsere Daten stimmen gut mit anderen Messungen (Krupenie (13)), Tilford, Simmons (14), überein. Ein Blick auf Abbildung 8 zeigt, daß die Energieabstände gleicher v' -Banden in den Progressionen ($v',0$) und ($v',1$) jeweils den Abstand vom $v'' = 0$ zum $v'' = 1$ Niveau ergeben müssen; Abweichungen spiegeln die relative Genauigkeit des Monochromators wieder.

Unsere Meßwerte ergeben als Mittelwert für diesen energetischen Abstand den Wert (265.27 ± 0.21) meV.

Dies bedeutet eine relative Genauigkeit von etwa $1/4$ der Auflösung.

Die fehlende (2,1)-Bande erwartet man bei 8.127 eV; das Fehlen steht in Übereinstimmung mit den von Nicholls berechneten Franck-Condon Faktoren (siehe Krupenie (13)), die für (2,1) ein relatives Minimum ergeben.

Das Auftreten einer Absorption vom Niveau $v'' = 1$ ist ungewöhnlich, wurde aber auch von Tanaka et al. (37) bei hohem Druck beobachtet. Das Verhältnis der Absorptionsflächen $\int \sigma dE$ der ($v',0$) und ($v',1$) Banden in unserem Spektrum ist von der Größenordnung 100 : 1. Dieses Verhältnis wird nach Gleichung (5) im wesentlichen durch das Verhältnis der Besetzungszahlen gegeben.

Im thermischen Gleichgewicht erwartet man nach dem Boltzmannschen Satz bei Raumtemperatur:

$$\exp(-\Delta E/kT) = (-265.27/25) = 2.5 \times 10^{-5}$$

also ein wesentlich geringeres Verhältnis als 1/100.

Die stärkere Besetzung des $v'' = 1$ Niveaus deutet auf eine Abweichung vom Gleichgewicht hin, möglicherweise hervorgerufen durch vermehrte Stöße. Eine ungewöhnliche Intensität stellten auch Tanaka et al. (37) in ihren Photoplaten fest; sie schätzten ein Verhältnis von 1 : 1000.

v'	v'' = 0			v'' = 1	
	Å	eV		Å	eV
0	1544.30	8.0286 0.1845	0.2654	1597.09	7.7632 0.1845
1	1509.60	8.2131 0.1796	0.2654	1560.01	7.9477 --
2	1477.30	8.3927 0.1740	--	--	-- --
3	1447.30	8.5667 0.1714	0.2656	1493.60 S	8.3011 0.1718
4	1418.90	8.7381 0.1657	0.2652	1463.31	8.4729 0.1660
5	1392.50	8.9038 0.1622	0.2649	1435.19	8.6389 0.1618
6	1367.59	9.0660 0.1578	0.2653	1408.81 S	8.8007 0.1572
7	1344.19	9.2238 0.1533	0.2659	1384.09 +	8.9579 0.1546
8	1322.21	9.3771 0.1493	0.2646	1360.60	9.1125 0.1484
9	1301.49	9.5264 0.1463	0.2655	1338.80 +	9.2609 0.1462
10	1281.80	9.6727 0.1410	0.2656	1318.00 +	9.4071 0.1405
11	1263.39	9.8137 0.1371	0.2661	1298.60	9.5476 0.1402
12	1245.98	9.9508 0.1336	0.2630	1279.81 +	9.6878 0.1306
13	1229.48	10.0844 0.1279	0.2660	1262.79 S	9.8184
14	1214.08	10.2123 0.1234			
15	1199.58	10.3357 0.1193			
16	1185.89	10.4550 0.1158			
17	1172.90	10.5708 0.1075			
18	1161.09	10.6783 --			
19	--	-- --			
20	(1139.58)	(10.8799)			

Tabelle 2: Deslandres-Tabelle der 4. positiven Gruppe $A^1_{\Pi} \leftarrow X^1_{\Sigma^+}$
 (Bandenköpfe in Å und eV sowie horizontale und vertikale Energiedifferenzen)
 S : Schulter
 + : Überlagerung

Bei der Betrachtung der Banden der $(v',0)$ Progression fallen drei Dinge ins Auge:

1. Die Intensitäten (Oszillatorenstärken) verlaufen abweichend vom Franck-Condon Prinzip innerhalb der Progression nicht gleichmäßig.
2. Die Banden von $(1,0)$ bis $(18,0)$ zeigen zwei Bandenköpfe (im Spektrum gestrichelt angegeben), deren gegenseitiger Abstand mit wachsendem v' zunimmt.
3. Die Rotationsstruktur erscheint teilweise aufgelöst.

zu 1. (Oszillatorenstärken)

Absolute Oszillatorenstärken wurden bisher in CO nur aus Lebensdauern angeregter Zustände (Hesser (38) , Mumma et al. (39) und aus Elektronenverlustmessungen (Lassettre, Skerbele (40) bestimmt. Die Ergebnisse dieser Arbeiten stimmen in der Größenordnung überein.

In Tabelle 3 sind unsere nach Gleichung (7) bestimmten Oszillatorenstärken f (ohne Untergrund und mit $N_1=N$ im Schwingungsgrundzustand) mit denen der anderen Arbeiten und relativen Werten einer Messung von 0.1 % CO in Ne-Matrix, die mit demselben Monochromator bei gleicher Auflösung (0.15 \AA) gemessen wurden (Gürtler (41)), zusammengefaßt. Die Abweichung unserer Werte von den Übrigen ist erheblich, denn unsere absoluten Werte sind um mehr als eine Größenordnung kleiner und auch die relativen Werte sind abweichend. Dies zeigt Abbildung 20, in der die einzelnen Oszillatorenstärken, prozentual auf die Summe der ganzen Progression bezogen, im Vergleich mit den Elektronenenergieverlustwerten von Lassettre, Skerbele (40) und den Matrixwerten von Gürtler (41) dargestellt sind. In der Born-Oppenheimer Näherung entspricht dies gerade den Franck-Condon Faktoren FCF. Bei den Elektronenenergieverlust- und Matrixmessungen zeigt die Kurve einen glatten Verlauf mit einem Maximum bei $(2,0)$ und anschließendem schnellem Abfall; bei unseren Gasabsorptionsmessungen dagegen liegt das Maximum bei $(1,0)$ mit einem langsameren Abfall, wobei die Werte von $(4,0)$ und $(6,0)$ am deutlichsten von einer glatten Kurve abweichen. Die Oszillatorenstärken für $(0,0)$ bis $(4,0)$ unterscheiden sich in ihrer Größe nur wenig. Der von uns gemessene Verlauf stimmt qualitativ mit dem von Watanabe et al. (24) gemessenen überein. Ihr Spektrum zeigt ebenfalls fast gleiche Werte für

v'	absolute Oszillatorenstärken f (10 ⁻⁴)				relative Oszillatorenstärken f̄ (%)
	Diese Arbeit	Mumma et al. (39)	Lassettre Skerbele (40)	Hesser (38)	Gürtler (41)
0	5.4	130	200.0	111	8.8
1	6.1	290	380.0	195	17.8
2	5.3	340	429.0	222	21.1
3	4.7	290	360.0	184	18.7
4	4.9	200	251.0	88	14.1
5	3.4	120	155.0	68	8.4
6	4.3	70	84.8		4.6
7	2.3	30	43.7		3.3
8	2.2	20	21.7		2.4
9	1.6	10	10.8		0.7
10	1.2		5.0		
11	1.1		2.5		
12	0.7		1.0		
13	0.3				
14	0.3				
Summe	43.8	1500	1944.5	868	100.0

Tabelle 3: Oszillatorenstärken f von A ¹Π ← X ¹Σ⁺

Die relativen Werte (Franck-Condon Faktoren) von Gürtler stammen aus einer Messung von 0.1 % CO in Ne-Matrix.

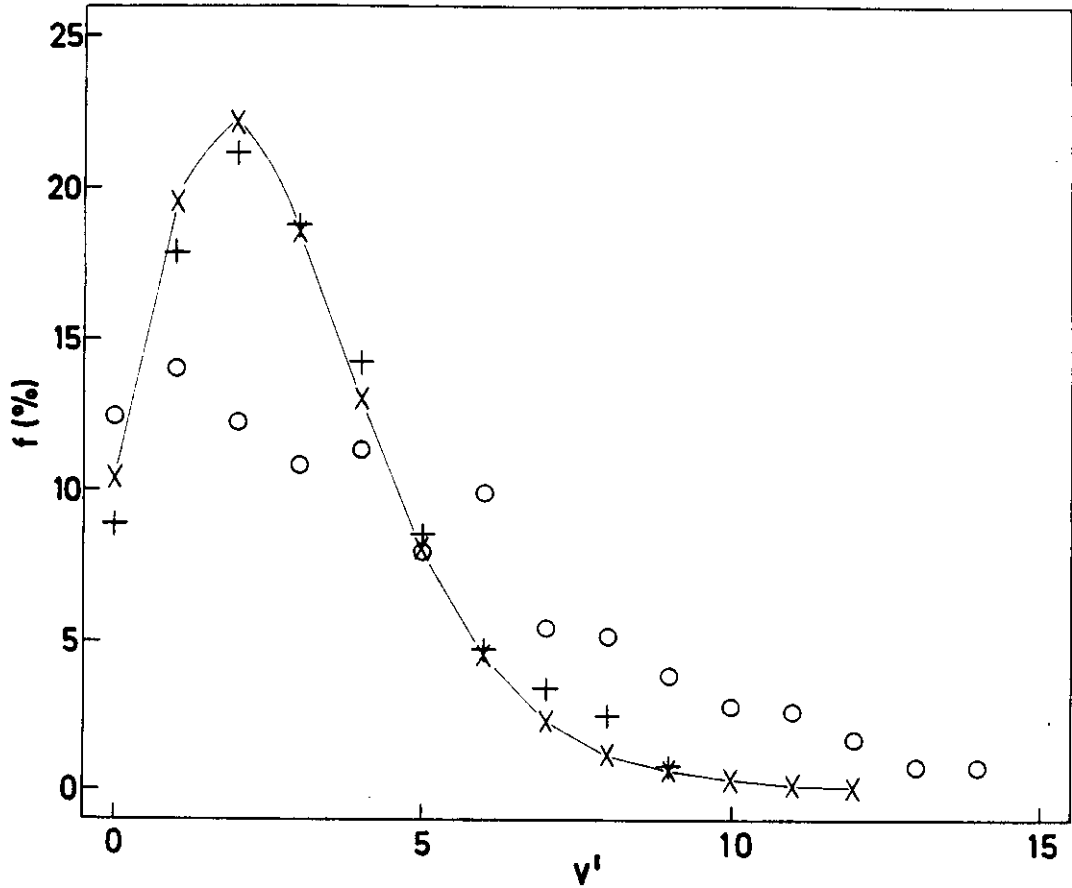


Abb. 20: Relative Oszillatorenstärken (Franck-Condon Faktoren)

der 4. positiven Gruppe A $1\Pi \leftarrow X 1\Sigma^+$

o Gasabsorption (diese Arbeit)

x Elektronenenergielostmessung (Lassetre, Skerbele(40))

+ 0.1% CO in Ne-Matrix (Gürtler(41))

(0,0) bis (4,0) mit einem Maximum bei (1,0) und einem deutlichen Sprung von (4,0) auf (5,0). Simmons et al. (42) beobachten qualitativ in ihren Photoplaten, daß die Intensität der Progression mit der (0,0) Bande stark beginnt und ein Maximum bei (4,0) erreicht. Damit liegt auch hier eine weitgehende Übereinstimmung mit unseren Beobachtungen vor.

Der von uns hier bestimmte Verlauf der Oszillatorenstärke konnte in kürzlich in unserem Labor vorgenommenen Nachmessungen bestätigt werden und wird qualitativ, wie gerade dargestellt, in anderen Arbeiten ebenfalls beobachtet. Wir können daher einen Meßfehler ausschließen. Eine explizite Druckabhängigkeit, also einen Auflösungseffekt (Hudson (6)), haben wir zwar nicht untersucht, da der Gasdruck bei unseren Messungen mit 6×10^{-2} Torr im offenen System aber schon relativ niedrig war, erwarten wir hier keinen wesentlichen Einfluß auf die relativen Oszillatorenstärken. Die Tatsache, daß die Progression in der Ne-Matrix einen offensichtlich ungestörten Verlauf zeigt, läßt uns zu dem Schluß kommen, daß in der Gasphase der Einfluß der vielfachen Störungen durch verbotene Übergänge (Simmons et al. (42)) den relativen Verlauf der Oszillatorenstärke bestimmt.

Interessant bleibt die Tatsache, daß die Ergebnisse der Elektronenenergieverlustmessungen von Lassette und Skerbele (40) von unseren optischen Untersuchungen abweichen. Es scheint hier erstmalig ein Fall vorzuliegen, wo eine solche Diskrepanz klar beobachtet wird.

zu 2. (Isotopieeffekt)

Der auftretende zweite, niederenergetische Bandenkopf hat eine sehr einfache Deutung, er gehört zum schweren Isotop $C^{13}O^{16}$. Die von uns beobachteten Wellenlängen und Energielagen findet man in Tabelle 4. Wie wir im folgenden zeigen wollen, bietet die Beobachtung von Isotopenbanden die Möglichkeit, die ν' -Zählung absolut festzulegen.

Dazu führen wir zunächst eine Analyse der Schwingungsstruktur des normalen Isotops $C^{12}O^{16}$ durch. Nach Gleichung (4) erhalten wir dann:

v'	λ	eV
0	--	--
1	1510.40	8.2088
2	1478.70	8.3847
3	1449.10	8.5560
4	1421.31	8.7233
5	1395.11	8.8871
6	1370.71	9.0453
7	1347.50	9.2011
8	1325.80	9.3517
9	1305.50	9.4971
10	1286.09	9.6405
11	1267.50	9.7819
12	1250.29	9.9165
13	1233.88	10.0484
14	1218.59	10.1745
15	1204.10	10.2969
16	1190.50	10.4145
17	1177.39	10.5305
18	(1165.30)	(10.6398)

Tabelle 4: Wellenlängen und Energielagen
 der 4. positiven Gruppe A $^1\Pi^+$ X $^1\Sigma^+$ des
 schweren Isotops C $^{13}_O^{16}$

$$\begin{aligned}
 (8) \quad E(v', v'') &= E_{v'} - E_{v''} \\
 &= E_{e1} + \omega_e' (v'+1/2) - \omega_e' x_e' (v'+1/2)^2 \\
 &\quad - \omega_e'' (v''+1/2) + \omega_e'' x_e'' (v''+1/2)^2
 \end{aligned}$$

wobei E_{e1} der Abstand der Minima der Potentialkurven ist.

Mit $v'' = 0$ folgt daraus:

$$\begin{aligned}
 (9) \quad E(v', v'') &= E_{e0} + \omega_e' (v'+1/2) - \omega_e' x_e' (v'+1/2)^2 \\
 E_{e0} &= \text{const.}
 \end{aligned}$$

An diese Formel haben wir unsere Meßwerte nach der Methode der kleinsten Quadrate angepaßt, um E_{e0} , ω_e' und $\omega_e' x_e'$ zu ermitteln.

Abbildung 21 zeigt das Ergebnis, einen sogenannten Birge-Sponer Fit, wobei dort die Energiedifferenzen

$$\Delta G(v') := E(v'+1, 0) - E(v', 0)$$

in meV gegen die Schwingungsquantenzahl aufgetragen sind; die durchgezogene Linie gibt die nach der Anpassung aus Gleichung (9) zu erwartenden Werte wieder.

Man sieht, daß das Modell des anharmonischen Oszillators die Molekülschwingungen offenbar sehr gut beschreibt.

Die Fortsetzung der theoretischen Kurven nach $\Delta G = 0$ ergibt die Quantenzahl v' der Dissoziationsgrenze. Aus Gleichung (9) folgt dann die Dissoziationsenergie D_e (gemessen vom Potentialminimum des oberen Zustands). Letztere ist um so ungenauer, je kürzer die Progression ist (Herzberg (8)). Die errechneten Werte findet man in Tabelle 5.

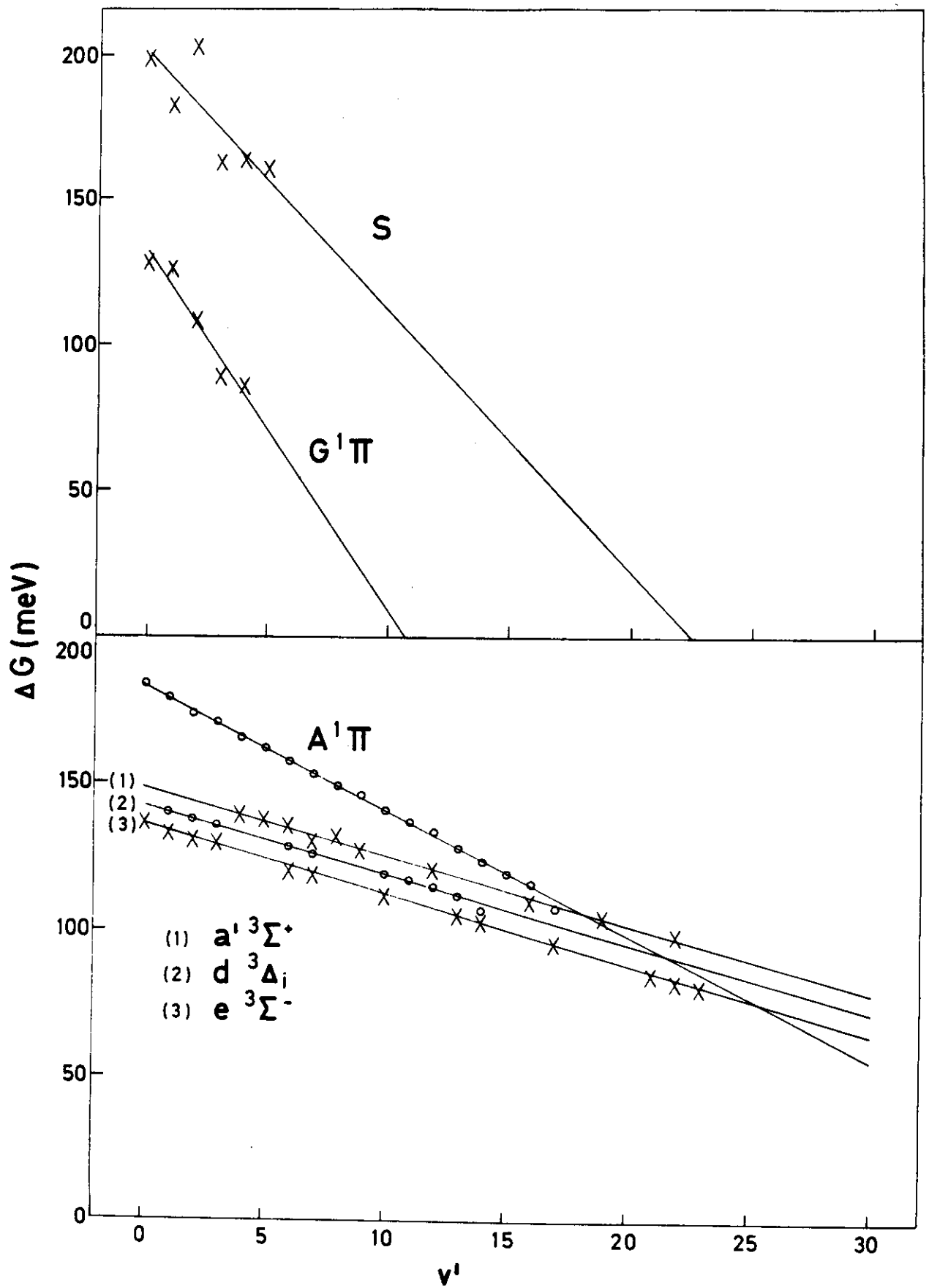


Abb. 21: Birge-Sponer Fits für die Valenzanregungen vom Grundzustand $X^1\Sigma^+$ in die angeregten Zustände $A^1\Pi$, $a'^3\Sigma^+$, $d^3\Delta_i$, $e^3\Sigma^-$, $G^1\Pi$ und S .

	A ¹ Π		(C ¹³ O ¹⁶)	a' ³ Σ ⁺	d ³ Δ _i	e ³ Σ ⁻	G ¹ Π	S
	v'' = 0	v'' = 1	v'' = 0					
E _{eo} (eV)	7.9355	7.6709	7.9386	6.7917	7.4505	7.8308	12.9837	13.2107
ω _e ['] (meV)	187.8	187.4	183.4	151.0	144.5	138.2	143.9	209.8
ω _e ['] x _e ['] (meV)	2.1	2.1	2.0	1.2	1.2	1.2	6.2	4.5
D _e (eV)	4.1	4.2	4.2	4.9	4.5	4.0	0.8	2.5

Tabelle 5: Schwingungskonstanten der Valenzzustände

E_{eo} : energetischer Abstand vom v'' = 0 Niveau des Grundzustands zum Potentialminimum des angeregten Zustands

ω_e['] : Schwingungskonstante

x_e['] : Anharmonizitätsfaktor

D_e : Dissoziationsenergie (gemessen vom Potentialminimum des angeregten Zustands)

Gehen wir zum Isotop über, so ändert sich an den elektronischen Verhältnissen im Molekül (E_{e1} , Federkonstanten der Schwingungen) fast gar nichts und nur die reduzierte Masse μ geht über in die des Isotops μ^i .

Für die Frequenzen gilt

$$\omega_e' = (h/2\pi) \sqrt{k'/\mu}$$

$$\omega_e'' = (h/2\pi) \sqrt{k''/\mu}$$

Dabei sind k' , k'' Federkonstanten und also unabhängig vom Isotop.

Wir definieren

$$\rho := \sqrt{\mu/\mu^i}$$

und erhalten aus Gleichung (8) für das Isotop

$$E^i(v', v'') = E_e + \rho \omega_e' (v'+1/2) - \rho^2 \omega_e' x_e' (v'+1/2)^2 \\ - \rho \omega_e'' (v''+1/2) + \rho^2 \omega_e'' x_e'' (v''+1/2)^2$$

In dieser Formel wurde ebenfalls

$$x_e^i = \rho x_e$$

gesetzt (Herzberg (8)).

Der Abstand ΔE der Bandenköpfe zweier Isotope wird also

$$\Delta E(v', v'') := E(v', v'') - E^i(v', v'') \\ = \omega_e' (v'+1/2) (1-\rho) - \omega_e' x_e' (v'+1/2)^2 (1-\rho^2) \\ - \omega_e'' (v''+1/2) (1-\rho) + \omega_e'' x_e'' (v''+1/2)^2 (1-\rho^2)$$

Für CO sind in dieser Gleichung alle Größen entweder aus obiger Analyse oder aus Infrarotmessungen bekannt.:

$$v'' = 0 \\ \omega_e' = 187.8 \text{ meV} \\ \omega_e' x_e' = 2.1 \text{ meV} \\ \omega_e'' = 269.026 \text{ meV} \\ \omega_e'' x_e'' = 2.14 \text{ meV}$$

Die Größe ρ folgt aus den Isotopenmassen von $C^{12}O^{16}$ und $C^{13}O^{16}$, die man in Tabellen findet (Handbook (43)):

$$\rho = 0.97770861$$

Die so errechnete Kurve zeigt Abbildung 22; die eingezeichneten beobachteten Abstände in der 4. positiven Gruppe $A^1\Pi + X^1\Sigma^+$ stimmen ausgezeichnet damit überein.

Wir haben also die Deutung des zweiten Bandenkopfes als Isotopeneffekt und zugleich die Richtigkeit der v' -Numerierung gezeigt.

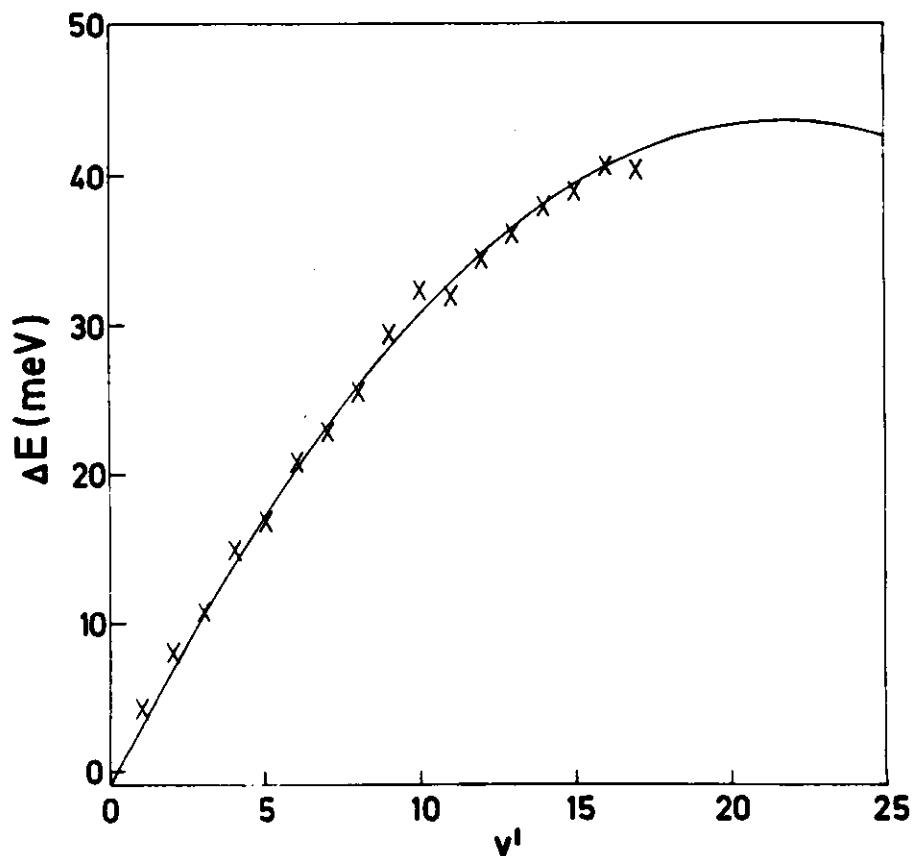


Abb. 22: Isotopieffekt in der 4. positiven Gruppe $A^1\Pi + X^1\Sigma^+$

Entfaltet man nach Augenmaß die Flächenanteile $\int \sigma dE$ der beiden Isotopen in den Banden, so kann man einen Anteil des schweren Isotops $C^{13}O^{16}$ von etwa 30 % abschätzen. Dieser Wert liegt erheblich über dem natürlichen Vorkommen von 1.11 % (Handbook (43)). Einen Hinweis auf Isotopenanreicherung bei unserer Messung hatten wir nicht. Wir betonen, daß unsere Arbeit wieder qualitativ mit der Messung von Tanaka et al. (37) übereinstimmt, die ein Intensitätsverhältnis von 10 % schätzen, also auch erheblich mehr als das natürliche Vorkommen.

Zusammenfassend beobachten wir also in der vierten positiven Gruppe $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ dreimal ein bemerkenswertes oder von anderen Arbeiten abweichendes Verhalten der Intensität, das noch einer genauen Deutung bedarf:

1. Das Auftreten der $(v',1)$ Banden
2. Der von Lebensdauer- und Elektronenenergieverlustmessungen abweichende Verlauf der Oszillatorenstärke
3. Das starke Auftreten von Isotopenbanden.

Die 4. positive Gruppe bietet hier für weiterführende Arbeiten, obwohl sie die älteste bekannte Anregung des CO ist, noch sehr interessante Fragestellungen.

zu 3. (Rotationsstruktur)

Die Rotationsstruktur in den Banden erscheint, bei entsprechender Vergrößerung der Spektren teilweise aufgelöst.

Um die Form einer Bande verstehen zu können, müssen wir 3 Punkte untersuchen:

1. Die energetische Lage der Rotationslinien
2. deren relative Intensität
3. den Einfluß der Auflösung des Monochromators

Die energetische Lage der Rotationslinien $E(J', J'')$ folgt aus Gleichung (3):

$$\begin{aligned} E(J', J'') &= E_r(J') - E_r(J'') \\ &= hv_0 + B'_{v, J'}(J'+1) - D'_{v, J'}(J'(J'+1))^2 \\ &\quad - B''_{v, J''}(J''+1) + D''_{v, J''}(J''(J''+1))^2 \end{aligned}$$

wobei hv_0 , der Bandenursprung oder die Nulllinie, alle von J' und J'' unabhängigen Anteile enthält, also für eine Bande konstant bleibt.

Mit der Auswahlregel

$$\Delta J := J' - J'' = 0, \pm 1 \quad (0 \leftrightarrow 0)$$

entstehen 3 Gruppen von Rotationslinien, nämlich der R-Zweig $R(J)$ ($\Delta J = +1$), der Q-Zweig $Q(J)$ ($\Delta J = 0$) und der P-Zweig $P(J)$ ($\Delta J = -1$).

Der Q-Zweig fehlt in $\Sigma - \Sigma$ Übergängen wegen $0 \leftrightarrow 0$.

Mit der Definition

$$J := J''$$

erhält man dann die Energielagen der einzelnen Linien (Herzberg (8)):

$$\begin{aligned} R(J) &= hv_0 + (2B'_{v, J} - 4D'_{v, J}) + (3B'_{v, J} - B''_{v, J} - 12D'_{v, J})J \\ &\quad + (B'_{v, J} - B''_{v, J} - 13D'_{v, J} + D''_{v, J})J^2 \\ (10) \quad Q(J) &= hv_0 + (B'_{v, J} - B''_{v, J})J + (B'_{v, J} - B''_{v, J} - D'_{v, J} + D''_{v, J})J^2 \\ P(J) &= hv_0 + (-B'_{v, J} - B''_{v, J})J + (B'_{v, J} - B''_{v, J} - D'_{v, J} + D''_{v, J})J^2 \end{aligned}$$

Beim Übergang $A^1\Pi \leftrightarrow X^1\Sigma^+$ gilt $J'' = 0, 1, \dots$ und $J' = 1, 2, \dots$, da in $A^1\Pi$ schon der Bahndrehimpuls den Wert 1 hat. Es sind folglich alle 3 Zweige vorhanden, außer den Linien $Q(0)$, $P(0)$ und $P(1)$. Die Rotationskonstanten $B''_{v, J}, D''_{v, J}$ und $B'_{v, J}, D'_{v, J}$, sowie v_0 sind aus Rotationsanalysen bekannt und betragen für die (5,0)-Bande (Krupenie (13) und Tilford, Simmons (14)):

$$h\nu_0 = 8903.258 \text{ meV}$$

$$B''_0 = 0.238364 \text{ meV}$$

$$D''_0 = 7.587 \times 10^{-7} \text{ meV}$$

$$B'_5 = 0.18445 \text{ meV}$$

$$D'_5 = 9.76 \times 10^{-7} \text{ meV}$$

Damit können wir jetzt die energetische Lage aller Linien in der (5,0)-Bande berechnen.

Um daraus ein Spektrum zu erhalten, müssen wir noch etwas über die Intensitäten der Linien aussagen. Dazu gehen wir von Gleichung (5) aus, in der zwar \bar{R}_e^2 und FCF nicht bekannt, aber konstant sind. Die Hönl-London Faktoren S_J hingegen kann man berechnen. Sie betragen für einen ${}^1\Pi \leftarrow {}^1\Sigma^+$ Übergang (Herzberg (8)):

$$\text{R-Zweig } S_J^R = (J+2)/4$$

$$\text{Q-Zweig } S_J^Q = (2J+1)/4$$

$$\text{P-Zweig } S_J^P = (J-1)/4$$

Die Dichte N_1 der Moleküle im Ausgangszustand ist durch die Boltzmann-Verteilung gegeben, denn in guter Näherung befinden sich alle Moleküle im $v'' = 0$ Niveau des Grundzustands $X {}^1\Sigma^+$. Dagegen sind die Rotationsniveaus bereits thermisch besetzt (Herzberg (8)):

$$N_1 = (N/\zeta) g_1 \exp(-E_r(J'')/kT)$$

Hier ist ζ , die Zustandssumme, eine Konstante und wir erhalten aus Gleichung (5), wenn wir alle Konstanten in einer Größe α' zusammenfassen:

$$f_{odE} = \alpha' E_0 S_J \exp(-E_r(J'')/kT)$$

Berücksichtigen wir noch, daß die Linienform beim Übergang eine Lorentzlinie ergibt (Unsöld (11)), so erhalten wir schließlich für einen Rotationsübergang an der Stelle E_0 :

$$(11) \quad \sigma(E) = \alpha E_0 S_J \exp(-E_r(J'')) \left(\gamma / ((E-E_0)^2 + (\gamma/2)^2) \right)$$

wobei $\alpha = \alpha'/2\pi$ die Dimension Mb hat und γ die Halbwertsbreite (ganze Breite bei halbem Maximum) der Lorentzlinie ist.

Jetzt können wir ein relatives (beliebig) theoretisches Spektrum der (5,0)-Bande erzeugen, indem wir für jeden Übergang in Gleichung (10) eine Lorentzlinie nach Gleichung (11) annehmen und alle Beiträge zusammenzählen. Das Ergebnis zeigt das Spektrum a in Abbildung 23, in dem wir die Halbwertsbreite γ so gewählt haben ($\gamma = 0.07$ meV), daß alle Linien gerade noch getrennt sind.

Wie entsteht nun aus einem solchen „wahren“ Spektrum $\sigma(E)$ ein Meßspektrum $\sigma^+(E)$, wie wir es tatsächlich messen?

Um den Einfluß der endlichen Auflösung des Monochromators bei der Messung zu berücksichtigen, vollziehen wir die Überlegungen von Hudson (6) nach:

Bei der Photonenenergie E_0 wird vom Monochromator nicht nur diese Energie, sondern auch benachbarte durchgelassen. Dies beschreiben wir durch die Gitterfunktion $G(E)$. Sie ist 1 für E_0 und fällt nach Maßgabe der Auflösung zu größeren und kleineren Energien hin ab. Wir erhalten also für die durchgelassene Intensität I_0 :

$$I_0 = \int S(E) G(E) dE$$

wobei $S(E)$ den Intensitätsverlauf der Quelle angibt. Findet Gasabsorption statt, so erhält man für die Intensität I :

$$I = \int S(E) G(E) \exp(-nl\sigma(E)) dE$$

Die Integration läuft dabei über den ganzen Bereich von $G(E)$.

Aus Gleichung (2) folgt dann für das Meßspektrum $\sigma^+(E)$:

$$(12) \quad \sigma^+(E) = (1/nl) \ln\left(\frac{\int G(E') dE'}{\int G(E') \exp(-nl\sigma(E')) dE'}\right)$$

Dabei haben wir $S(E)$ herausgekürzt, da diese Funktion für Synchrotronlicht ausreichend konstant ist. Es gilt $\sigma^+(E) = \sigma(E)$, falls $\sigma(E')$ über das ganze Integral konstant ist, also wenn die Auflösung besser ist als die Breite der zu vermessenden Struktur.

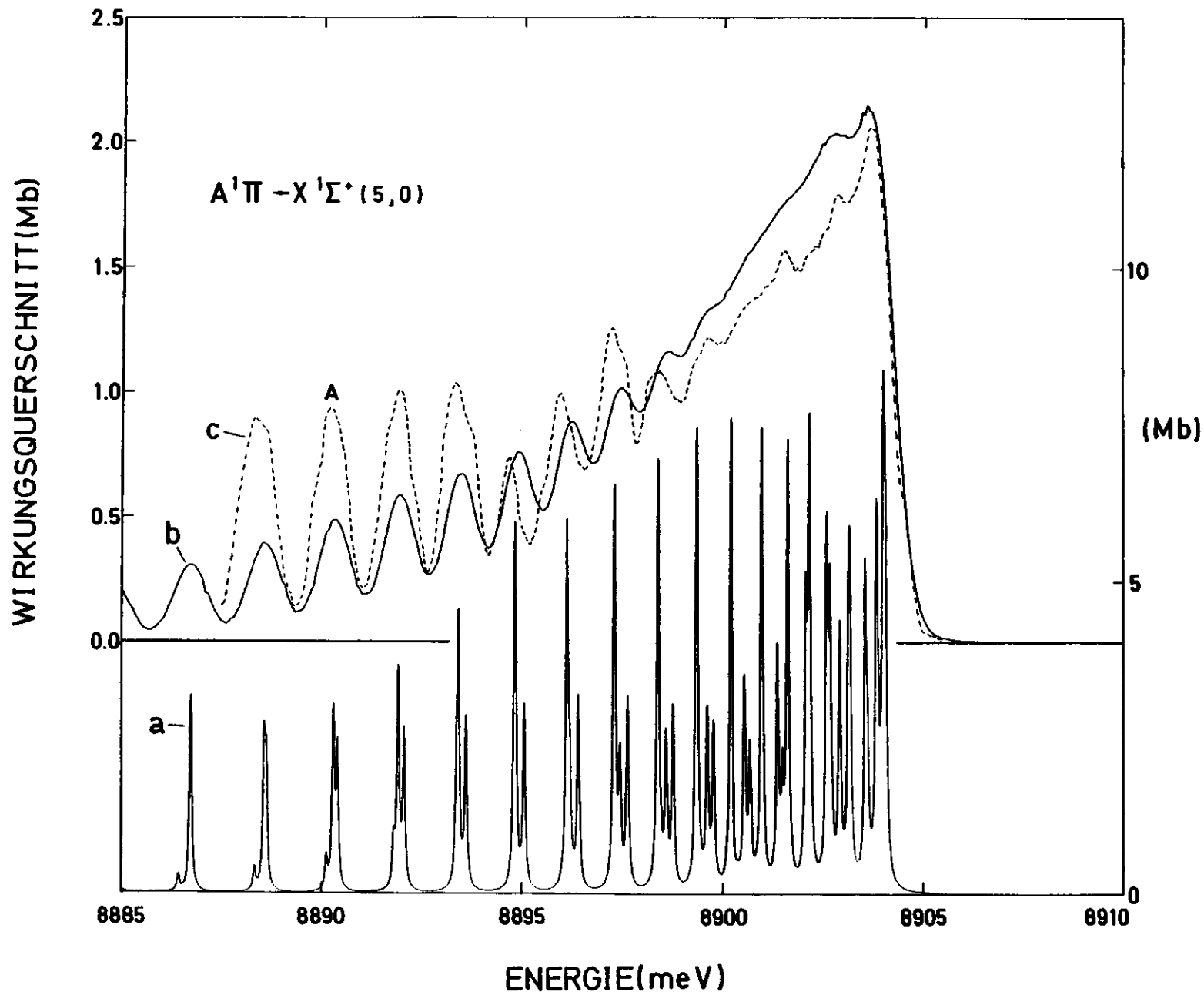


Abb. 23: Anpassung einer Rotationsbande
 a: theoretisches Spektrum (rechte Ordinate)
 b: Spektrum a gefaltet mit der Monochromatorauflösung
 c: Meßspektrum (linke Ordinate)

Wenn wir nun für $\sigma(E')$ unser theoretisches Spektrum einsetzen, so können wir ein „Meßspektrum“ $\sigma^+(E)$ berechnen. Dazu nehmen wir $G(E')$ als Gaußkurve an mit der Halbwertsbreite $\gamma_1 = 0.96$ meV (≈ 0.15 Å bei 1392 Å, der Lage der $(5,0)$ -Bande von $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$). Dieser Ansatz ist gerechtfertigt, da das direkte Bild des Eintrittsspaltens, die Nullte Beugungsordnung, das Aussehen einer solchen Gaußkurve hat:

$$G(E') = \exp(-4\ln 2 \left((E' - E_0) / \gamma_1 \right)^2)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} G(E') dE' = \gamma_1 \sqrt{\pi / 4\ln 2}$$

In Gleichung (11) sind die beiden Größen α und γ unbekannt. Wir können daher nur versuchen, unser gerechnetes Meßspektrum $\sigma^+(E)$ an das wirklich gemessene anzupassen. Zu Hilfe kommt uns dabei die Tatsache, daß für $\gamma \ll \gamma_1$ der Wert des Integrals im Nenner von Gleichung (12) näherungsweise nur noch von dem Produkt $\alpha \times \gamma$ abhängt, so daß wir nur noch einen Parameter anzupassen haben. Für n_1 haben wir den Wert der Messung, nämlich $n_1 = 0.213$ 1/Mb eingesetzt und das Integral im Nenner numerisch mit den Integrationsgrenzen $\pm 3\gamma_1$ gelöst.

Das Ergebnis zeigt Abbildung 23, in dem gestrichelt das gemessene Spektrum und darüber durchgezogen das berechnete Spektrum $\sigma^+(E)$ abgebildet sind. Es gilt die linke Ordinate. Darunter ist das theoretische Spektrum $\sigma(E)$ mit $\gamma = 0.07$ meV abgebildet mit der Ordinate rechts, wie sie sich aus der Anpassung für $\alpha \times \gamma$ ergibt. Die Lage der Maxima stimmt nicht exakt überein, da wir die Energielagen nach Gleichung (10) berechnet und nicht die gemessenen verwendet, also gewissermaßen eine entstörte Bande erzeugt haben. Die relativen Intensitäten sind ebenfalls noch unterschiedlich; wir haben aber nicht versucht, die Parameter zu optimieren, also insbesondere ein kleineres γ zu wählen. In unserem Fall war $\gamma/\gamma_1 = 0.07/0.96 = 0.073$, was sicherlich noch nicht klein genug ist.

Das wesentliche Ergebnis wird aber schon so deutlich. Der steile Anstieg des Bandenkopfes wird exakt wiedergegeben. Auf der auslaufenden Flanke sind die Strukturen zunächst fast völlig verwischt und erst langsam schälen sich linienförmige Strukturen hervor. Diese repräsentieren aber, wie man zum Beispiel an dem mit A bezeichneten Maximum sieht, in Wahrheit 3 Rotationslinien. Das gemessene Spektrum eignet sich also nicht für eine Rotationsanalyse, wir können aber die gemessene Bandenform anhand unserer Überlegungen zweifelsfrei deuten und verstehen.

Für die im Folgenden zu behandelnden Valenzanregungen gibt Tabelle 6 die Wellenlängen und Energielagen. Außer für $D^1\Delta$ wurden Schwingungsanalysen nach Gleichung (9) durchgeführt; die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt, Abbildung 21 zeigt die Birge-Sponer Fits.

Die Übergänge $a' \ ^3\Sigma^+, d \ ^3\Delta_i, e \ ^3\Sigma^- \leftarrow X \ ^1\Sigma^+$ sind wegen $\Delta S = 0$, $D^1\Delta \leftarrow X^1\Sigma^+$ ist wegen $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ verboten und alle 4 Übergänge werden erst im Hochdruckspektrum (Abb. 17 und 18) sichtbar. $G^1\Pi, S \leftarrow X^1\Sigma^+$ sind in den Spektren Abbildungen 11 und 12 enthalten.

b) $a' \ ^3\Sigma^+ \leftarrow X \ ^1\Sigma^+$

Wir beobachten 16 rotschattierte Banden, die Banden (0,0) bis (3,0) liegen außerhalb unseres Meßbereiches.

In den neuesten Photoplatten-Messungen von Tilford und Simmons (14) sind die Banden (17,0), (22,0) und (26,0) nicht enthalten. Die beiden Banden (17,0) und (22,0) haben aber Herzberg und Hugo (44) an der gleichen Stelle wie wir beobachtet. Wegen der geringeren Auflösung sind die (17,0) Bande und die $d \ ^3\Delta_i$ (12,0) Bande in unserem Spektrum allerdings überlagert.

Die (26,0)-Bande liegt an der von Tilford und Simmons (14) vorhergesagten Stelle. Ihre Beobachtung ist insofern interessant, als diese Autoren zwischen (23,0) und (38,0) keine weiteren Banden beobachten konnten, allerdings durch ihre Schwingungsanalyse 2 in Emission gefundene bis dahin umstrittene Zustände in $a' \ ^3\Sigma^+$ eingeordnet haben (Simmons, Tilford (14), (45)). Ihre Analyse und Interpretation wird nun durch unsere Messung bestätigt.

c) $d \ ^3\Delta_i \leftarrow X \ ^1\Sigma^+$

Wir beobachten 15 rotschattierte Banden, wobei (11,0), (12,0) und (15,0) in unserem Spektrum mit anderen Banden überlappen und (19,0) nur als Schulter sichtbar wird. Die Banden (11,0) bis (14,0) und (17,0) konnten wir an den von Tilford und Simmons (14) berechneten Stellen neu nachweisen und so deren Schwingungsanalyse bestätigen.

v'	a' $^3\Sigma^+$		d $^3\Delta_i$		e $^3\Sigma^-$	
	Å	eV	Å	eV	Å	eV
0					1569.40	7.9002
1			1617.69	7.6643	1543.20 S	8.0364
2			1588.69	7.8042	1517.79	8.1688
3			1561.19	7.9417	1493.99	8.2989
4	1664.90	7.4470	1535.01	8.0772	1471.10	8.4281
5	1634.32	7.5863				
6	1605.20	7.7240	1486.49	8.3408	1428.39	8.6801
7	1577.51	7.8596	1463.99	8.4690	1408.99	8.7996
8	1551.80	7.9898	1442.60	8.5946	1390.31	8.9178
9	1526.60	8.1217				
10	1503.09	8.2487	1402.70	8.8390	1355.09	9.1496
11			1384.09 +	8.9579	1338.80 +	9.2609
12	1459.30	8.4962	1366.30 +	9.0745		
13	1438.89	8.6167	1349.30	9.1889	1307.81	9.4804
14			1333.10	9.3005	1293.50	9.5852
15			1318.00 +	9.4071	1279.81 +	9.6878
16	1383.00	8.9649				
17	1366.30 +	9.0745	1288.50	9.6224	1254.08	9.8865
18					1242.08	9.9821
19	1334.40	9.2915	1261.91 S	9.8252		
20	1319.59	9.3957				
21					1209.10	10.2543
22	1291.99	9.5965			1199.18 S	10.3392
23	1278.91	9.6946			1189.70	10.4216
24					1180.58	10.5021
25						
26	1243.39	9.9715				
27					(1156.58)	(10.7200)

Tabelle 6: Wellenlängen und Energielagen der Valenzanregungen
 $a' ^3\Sigma^+$, $d ^3\Delta_i$, $e ^3\Sigma^- + X ^1\Sigma^+$.

+ : Überlagerung

S : Schulter

v'	D ¹ Δ		G ¹ Π		S	
	Å	eV	Å	eV	Å	eV
0			949.73	13.0548	931.10	13.3160
1	1504.69	8.2399	940.43	13.1839	917.37	13.5153
2			931.82	13.3057	905.12	13.6982
3			924.26	13.4145	891.90	13.9012
4			918.12	13.5042	881.65	14.0629
5			912.32	13.5901	871.53	14.2262
6					861.82	14.3864

Tabelle 6: (Fortsetzung)

Wellenlängen und Energielagen der Valenzanregungen

D ¹Δ, G ¹Π, S ← X ¹Σ⁺.

d) e $^3\Sigma^- + X ^1\Sigma^+$

In unserem Spektrum sind 20 rotschattierte Banden sichtbar. Die (1,0)-Bande wechselwirkt sehr stark mit A $^1\Pi(0,0)$ (Simmons, Tilford (45)) und ist bereits im Spektrum Abbildung 9 als deutliche Schulter im Bandenkopf von A $^1\Pi(0,0)$ sichtbar. Die Banden (11,0) und (15,0) sind mit anderen Banden überlagert, (22,0) ist nur als Schulter sichtbar und (27,0) ist sehr diffus, so daß man Störungen durch Kohlendioxidbanden, die im Spektrum Abbildung 18 in diesem Bereich auftreten, nicht ausschließen kann.

Neu konnten wir wieder die Banden (11,0), (13,0), (18,0) und (23,0) an den von Tilford und Simmons (14) berechneten Stellen nachweisen und daher auch hier die Schwingungsanalyse bestätigen.

e) D $^1\Delta + X ^1\Sigma^+$

Von diesem Zustand sind bisher nur 3 Schwingungsniveaus bekannt (Tilford und Simmons (14)); wir beobachten nur die (1,0)-Bande.

f) G $^1\Pi + X ^1\Sigma^+$

Die Anregung liegt bereits im Bereich der ersten Rydbergserien (siehe Niveauschema Abbildung 7); wir beobachten 6 Banden.

Die (0,0)-Bande wurde zuerst von Hopfield und Birge (15) bei 13.0519 eV gemessen, Herzberg (8) gibt die Symmetrie $^1\Pi$ und die Schwingungskonstante $\omega_e' = 136$ meV, allerdings ohne Referenz. Skerbele et al. (46) und Mazeau et al. (47) haben aus ihren Elektronenenergieverlustspektren die (1,0)- und (2,0)-Bande vorgeschlagen, die wir in unserem Spektrum auch sehen, allerdings gestört durch Rydbergzustände. Wir konnten die Progression bis (5,0) fortsetzen mit befriedigend gleichmäßigem $\Delta G(v')$ Verlauf (siehe Abbildung 21) und erstmalig eine Schwingungsanalyse durchführen mit einer Schwingungskonstanten $\omega_e' = 143.9$ meV, die dem Wert von Herzberg sehr nahe kommt.

Solange noch keine Rotationsanalysen und Isotopieuntersuchungen vorliegen, müssen die Symmetrie und die v' -Zählung allerdings als vorläufig gelten.

g) S + X $^1\Sigma^+$

Im Bereich der Rydberganregungen um 13.5 eV gibt es noch eine Reihe von Maxima mit sehr großen Wirkungsquerschnitten, die sich nicht als Rydbergzustände deuten lassen. Man kann sie in eine Progression von (0,0) bis (6,0) einordnen, die wir mit S bezeichnen, wobei die v'-Zählung nur vorläufig ist. Die ΔG -Kurve ist zwar unregelmäßig (Abb. 21), aber der Intensitätsverlauf ist sehr schön gleichmäßig. Die Störung der gegenseitigen Abstände ist wegen der dicht liegenden Rydbergzustände aber auch plausibel. Die Banden sind, wenn eindeutig feststellbar, rotschattiert.

h) Unbekannte Banden

Bei 12.182 eV, 12.266 eV und 12.452 eV gibt es drei Banden mit vergleichsweise geringen Wirkungsquerschnitten. Die Deutung dieser Zustände ist umstritten (siehe Ogawa und Ogawa (22) und Mazeau et al. (47)). Das Maximum bei 12.452 eV hat aber einen Wirkungsquerschnitt von immerhin 10 Mb, so daß von daher eine Deutung als Tripletzustand unwahrscheinlich ist.

Weiterhin gibt es im Bereich der ersten Rydbergserien immer noch Übergänge, die nicht zugeordnet sind.

i) Vergleich Theorie-Experiment für den Bereich der Valenzanregungen

Berechnungen der Energien von Valenzzuständen sind wegen der starken Wechselwirkungen der Elektronen untereinander schwierig und entsprechend stark sind die Abweichungen theoretischer Arbeiten untereinander und vom Experiment. Dies zeigt Tabelle 7, in der die theoretischen Arbeiten von Nesbet (36), O'Neil und Schaefer III (48), Åsbrink et al. (49) und Padial et al. (50) mit unseren experimentellen Werten oder denen aus Krupenie (13) und Tilford und Simmons (14) verglichen werden.

Die beste Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment findet man bei Åsbrink et al. (49), die allerdings auf experimentelle Ionisationsenergien zurückgreifen.

		Experiment		Theorie			
		(13), (14) und diese Arbeit		Nesbet (36)	O'Neill und Schaefer III (48)	Åsbrink et al. (49)	Padial et al. (50)
		E_e	$E(v',0)$	E_e	E_e	$E(v',0)$	$E(v',0)$
$5\sigma \rightarrow 2\pi$	A $^1\Pi$	8.0684	8.3927 (2,0)	9.40	7.08	8.1	8.402
	a $^3\Pi$	6.0365	6.2226 (1,0)	6.04	5.22	5.9	
$1\pi \rightarrow 2\pi$ (S)	$^1\Sigma^+$		13.6982 (2,0)		instabil	13.1	16.59
	D $^1\Delta$	8.1741	9.7409(14,0)	9.05	6.75	10.1	
	I $^1\Sigma^-$	8.0695	9.7314(15,0)	8.63	6.66	9.5	
	e $^3\Sigma^-$	7.9636	9.6878(15,0)	8.63	6.38	9.5	
	d $^3\Delta_i$	7.5783	9.1889(13,0)	7.90	6.06	8.9	
	a' $^3\Sigma^+$	6.9215	8.3735(11,0)	7.16	5.06	8.4	
$4\sigma \rightarrow 2\pi$	G $^1\Pi$		13.1839 (1,0)			13.3	13.75

Tabelle 7: Vergleich der experimentell bestimmten mit den theoretisch berechneten Übergangsenergien für die Valenzanregungen.

$E(v',0)$ (eV) : vertikale Übergänge

E_e (eV) : Abstand der Minima der Potentialkurven

Bemerkenswert sind einige noch ungeklärte Fälle; so berechnen Padial et al. (50) den bisher noch fehlenden $1\pi \leftarrow 2\pi$ $^1\Sigma^+$ Zustand bei 16.59 eV, während O'Neil und Schaefer III (48) dafür eine dissoziative Potentialkurve (ihr Zustand $^1\Sigma^+ \text{II}$) erhalten.

Die interessanteste Deutung stammt von Åsbrink et al. (49). Sie interpretieren den G $^1\Pi$ Zustand als $4\sigma \rightarrow 2\pi$ Anregung und ordnen ihrem $1\pi \rightarrow 2\pi$ $^1\Sigma^+$ Zustand Lindholms (51) unidentifizierte Progression 3 zu. Diese Progression liegt gerade im Bereich unserer neuen Progression S, so daß es naheliegt, diesen neuen Zustand als $1\pi \rightarrow 2\pi$ $^1\Sigma^+$ zu deuten. Damit wären die Zustände G $^1\Pi$ und S den Zuständen b $^1\Pi_u$ und b' $^1\Sigma_u^+$ des isoelektronischen Moleküls N_2 analog. Dies würde auch die Störungen in den Progressionen von G $^1\Pi$ und S, die in N_2 genauso auftreten (Gürtler et al. (12), (52)), plausibel erklären.

Die beiden Zustände G ($^1\Pi$) und S können nach den Auswahlregeln nur die Symmetrien $^1\Sigma^+$ oder $^1\Pi$ haben, da die Übergänge wegen der großen Wirkungsquerschnitte erlaubt sein müssen, wodurch obige Zuordnungen weiter untermauert werden. Da ihre (0,0)-Banden oberhalb von 13 eV liegen, müssen sie aber in angeregte Atome dissoziieren.

Abschließend kann man zu den Valenzanregungen noch folgendes sagen:

Der Zustand a $^3\Pi$ (siehe Niveauschema Abbildung 7) liegt außerhalb unseres Meßbereiches, I $^1\Sigma^-$ konnten wir wegen der Überlagerung mit anderen Banden nicht beobachten. Die Zustände A $^1\Pi$, a' $^3\Sigma^+$, d $^3\Delta_i$ und e $^3\Sigma^-$ ergeben alle eine Dissoziationsenergie (gemessen vom Energienullpunkt) von etwa 12 eV und gehen dabei, wie erwartet, in die Atome im Grundzustand über.

4. Rydberganregungen

Rydberganregungen sind Anregungen vom Grundzustand in Rydbergorbitale. Sie treten auf, wenn ein Elektron in höhere unbesetzte Hauptschalen der getrennten Atome angeregt wird. Bei CO entspricht das Anregungen in Orbitale mit $n \geq 3$. Zur Definition von Rydbergorbitalen und einer ausführlichen Diskussion verweisen wir auf Robin (53). Anschaulich haben wir also einen einfach positiv geladenen Rumpf, das Molekülion, und relativ weit entfernt ein Elektron. Dies entspricht dem Wasserstoffmodell, und man kann daher die Energieniveaus E_n durch eine Rydbergformel darstellen:

$$(13) \quad E_n = IP - (R_{CO} / (n - \delta)^2)$$

In dieser Formel sind

- IP = Ionisationsgrenze
- R_{CO} = Rydbergkonstante für CO
= 13.60554 eV
- n = Hauptquantenzahl
- δ = Quantendefekt

Ein Rydbergelektron kann dabei alle Molekülorbitale besetzen:

ns σ	np σ	nd σ	
	np π	nd π	...
		nd δ	

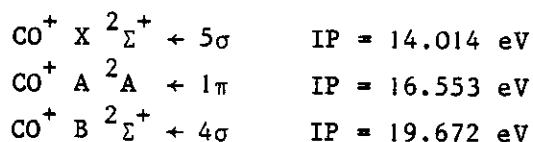
Dementsprechend gibt es Rydbergserien, die man durch Ausgangs- und Endorbital kennzeichnet.

Innerhalb einer Serie bleibt der Quantendefekt nahezu konstant und ist außerdem charakteristisch für das Endorbital (Lindholm (51), Robin (53)):

ns σ	$\delta = 1$
np σ, π	$\delta = 0.6 - 0.7$
nd σ, π, δ	$\delta = 0.0 - 0.2$

Die Ionisationsgrenzen IP sind aus Photoelektronenspektren, wie sie Abbildung 24 (aus Turner et al. (54)) zeigt, bekannt. Weiterhin bestätigt sich weitgehend die einfache Vorstellung, daß die Rotations- und Schwingungsstruktur der Rydbergzustände im wesentlichen vom Rumpf, also dem Ion, bestimmt wird und die Franck-Condon Einhüllende, die ΔG -Werte sowie die Schattierung wie im Photoelektronenspektrum (Abb. 24) aussehen.

Für CO gibt es drei Ionisationsgrenzen in unserem Meßbereich mit entsprechenden Rydbergserien, wobei jeweils die 3 äußeren Elektronen angehoben werden:



Die angegebenen Ionisationspotentiale werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit bestimmt (vgl. Tabelle 14).

Die bisher beobachteten Rydbergzustände mit $n \leq 7$ findet man im Niveauschema Abbildung 7.

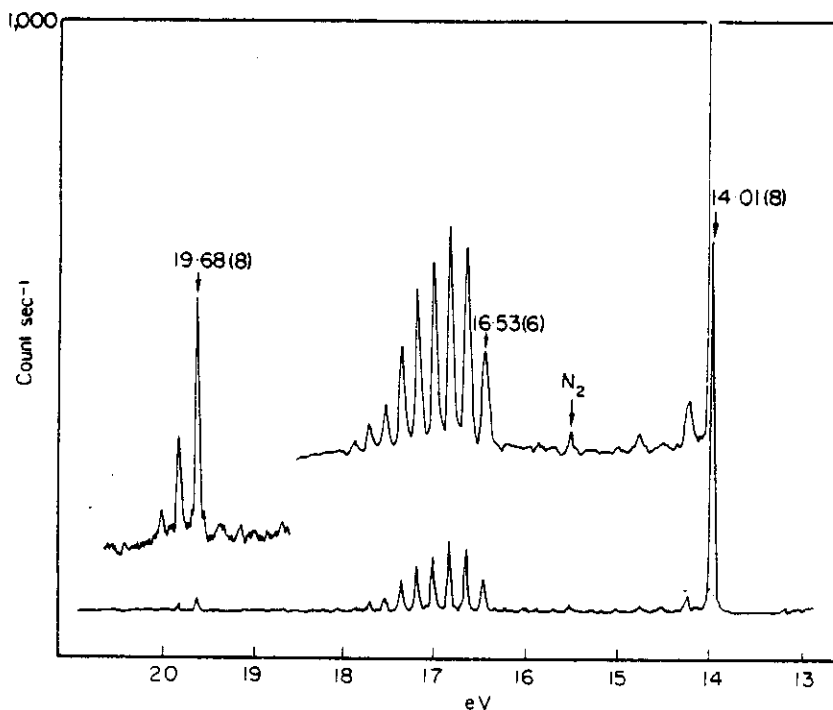


Figure 3.10 Carbon monoxide

Abb. 24: Photoelektronenspektrum von CO
(aus Turner et al. (54))

a) Rydbergserien zur ersten Ionisationsgrenze $CO^+ X^2\Sigma^+ + 5\sigma$

Nach den Auswahlregeln erwarten wir folgende Serien, die zu erlaubten Übergängen führen:

$$\begin{array}{lll} ns\sigma & + 5\sigma & 1\Sigma^+ \\ np\sigma, np\pi & + 5\sigma & 1\Sigma^+, 1\Pi \\ nd\sigma, nd\pi & + 5\sigma & 1\Sigma^+, 1\Pi \end{array}$$

In jedem Rydbergzustand sollte nach Abbildung 24 die Progression nur aus einer intensiven (0,0)-Bande und einer sehr viel schwächeren (1,0)-Bande bestehen mit $\Delta G = 270$ meV. Die Schattierung sollte violett sein (Krupenie (13)).

Die Wellenlängen und Energielagen der beobachteten Rydbergzustände zur ersten Ionisationsgrenze gibt Tabelle 8 wieder. Für jede Serie wurde unter Annahme eines konstanten Quantendefektes eine Anpassung der beobachteten Maxima an Gleichung (13) nach der Methode der kleinsten Quadrate durchgeführt und so die Ionisationsgrenze IP und der mittlere Quantendefekt \bar{s} ermittelt. Die jeweiligen Quantendefekte s wurden anschließend berechnet. Diese Werte findet man mit dem mittleren Fehler in den letzten Stellen in Klammern auch in der Tabelle. Die Zuordnungen sind in den Abbildungen 10 und 11 eingezeichnet.

Für die Zustände bis 12.91 eV sind die Symmetrien durch Rotationsanalysen (Tilford, Simmons (14) und Ogawa, Ogawa (22)) bekannt, so daß keine Schwierigkeiten bestehen, sie anhand von Gleichung (13) zu identifizieren. Davon ausgehend ordnet man dann die gesamte Serie zu.

Die ursprünglich von Takamine et al. (18) in diesem Bereich gefundene Serie ist allerdings in den neuen Zuordnungen nicht mehr enthalten.

n	v' = 0				v' = 1				v' = 2	
	λ	eV	δ	ΔG	λ	eV	δ	ΔG	λ	eV
3	1150.50	10.7760	0.95	0.2606	1123.40	11.0366	0.96	0.2450	1099.00	11.2816
4	985.54	12.5804	0.92	0.2770	964.31	12.8574	0.92			
5	939.82	13.1924	0.93	0.2652	921.30	13.4576	0.96			
6	919.18	13.4887	0.92	0.2699	901.15	13.7586	0.94			
7	908.57	13.6462	0.93							
8	902.21	13.7424	0.94							
9	897.71	13.8113	0.83							
10	895.35	13.8477	0.99							
11	893.20	13.8810	0.93							
∞		14.015(7)	0.93(2) †			14.290(10)	0.94(1) †			

Tabelle 8: Wellenlängen, Energielagen, Quantendefekte δ sowie Schwingungsquanten ΔG der (0,0) bis (2,0) Banden der Rydbergserie $ns\sigma + 5\sigma$.

† : mittlerer Quantendefekt

n	v' = 0				v' = 1				v' = 2	
	λ	eV	δ	ΔG	λ	eV	δ	ΔG	λ	eV
3 σ	1087.89	11.3969	0.72	0.2668	1063.00	11.6637	0.72			
π	1076.04	11.5224	0.66	0.2669	1051.68	11.7893	0.67	0.2575	1029.20	12.0468
4	970.30	12.7780	0.68	0.2695	950.26	13.0475	0.69			
	968.11	12.8069	0.64	0.2680	948.27	13.0749	0.65			
5	933.14	13.2869	0.68	0.2812	913.80	13.5681	0.65			
	932.63	13.2941	0.65							
6	915.79	13.5386	0.65	0.2670	898.08	13.8056	0.68			
7	906.39	13.6790	0.63	0.2692	888.90 +	13.9482	0.65			
8	900.86	13.7630	0.64	0.2703	883.51	14.0333	0.66			
9	897.15	13.8199	0.63		--					
10	894.70	13.8577	0.68		--					
11	892.81	13.8871	0.66		--					
12	891.50	13.9075	0.71	0.2724	874.37	14.1799	0.66			
13	890.28	13.9265	0.55	0.2694	873.39	14.1959	0.70			
14	889.59	13.9373	0.70	0.2719	872.57	14.2092	0.67			
15	888.90 +	13.9482	0.66							
16	888.45	13.9552	0.82							
17	888.03	13.9618	0.90							
18	--									
19	887.25	13.9741	0.60							
20	886.99	13.9782	0.58							
∞		14.014(4)	0.68(2) †			14.286(4)	0.67(1) †			

Tabelle 8: (Fortsetzung) Daten der (0,0) bis (2,0) Banden der Rydbergserien $n p \sigma, \pi \leftarrow 5 \sigma$.

+ : Überlagerung

† : mittlerer Quantendefekt

	$v' = 0$				$v' = 1$			
	λ	eV	δ	ΔG	λ	eV		
Serie $nd\sigma + 5\sigma$	n							
	3	1002.54	12.3671	0.13	0.2524	982.49	12.6195	
	4	946.21	13.1033	0.14				
	5	922.64	13.4381	0.14				
	6	909.64	13.6301	0.05				
	7	903.33	13.7253	0.14				
	8	898.80	13.7945	0.13				
	9	895.82	13.8404	0.15				
	10	893.58	13.8751	0.11				
	∞		14.014(5)	0.12(1) †				
Serie $nd\pi + 5\sigma$	n							
	3	989.70	12.5276	0.03	0.2707	968.76	12.7983	-0.02
	4	942.32	13.1574	-0.01	0.2621	923.92	13.4195	0.05
	5	920.24	13.4731	0.03	0.2761	901.76	13.7492	-0.01
	6	909.36	13.6343	0.00				
	7	902.79	13.7336	-0.01				
	8	898.40	13.8007	0.02				
	∞		14.012(5)	0.01(1) †		14.290(20)	0.01(2) †	

Tabelle 8: (Fortsetzung) Daten der (0,0) und (1,0) Banden der Rydbergserien $nd\sigma + 5\sigma$ und $nd\pi + 5\sigma$.

† : mittlerer Quantendefekt

Die $n\sigma$ Serie wurde zuerst von Lindholm (51) zugeordnet; unsere neue Zuordnung weicht ab $n = 6$ von seiner ab und läuft bis $n = 11$. Die $n = 3, 4, 5$ (0,0) und (1,0) Banden zeigen das für $\Sigma - \Sigma$ Übergänge typische Minimum. Der $n = 3$ Übergang entspricht dem bekannten $B^1\Sigma^+$ Zustand, bei dem wir die (0,0), (1,0) und (2,0) Bande mit gleichmäßig abnehmendem Intensitätsverlauf beobachten, genau wie Tanaka et al. (37) es beschrieben haben. Die Zuordnung der $B^1\Sigma^+$ (2,0) Bande ist bezweifelt und statt dessen ein neuer verbotener Triplett-Übergang $j^3\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ eingeführt worden (Tilford, Vanderslice (55) und Tilford, Simmons (14) sowie Mazeau et al. (47)). Unser Spektrum läßt wegen des gleichmäßigen ΔG - und Intensitätsverlaufes die Zuordnung zu $B^1\Sigma^+$ sehr viel wahrscheinlicher erscheinen.

Die $9s\sigma(0,0)$ Bande zeigt einen deutlich kleineren Quantendefekt; hier vermuten wir Störungen durch die benachbarten $6p\sigma(1,0)$ und $9p\sigma(0,0)$ Übergänge.

Insgesamt ist, wie erwartet, die $v' = 1$ Serie wesentlich schwächer als die $v' = 0$ Serie.

Die $np\sigma, np\pi$ Serien wurden von Ogawa und Ogawa (21) zugeordnet; mit einer Ausnahme haben wir ihre Zuordnung übernommen. Die Serie ist die intensivste in diesem Bereich und läßt sich bis $n = 20$ verfolgen, wobei in unserem Spektrum die σ und π Übergänge nur bis $n = 5$ zu trennen sind und von da an in einem Maximum zusammenliegen.

Die $3p\sigma, 3p\pi$ Serienmitglieder sind die bekannten $C^1\Sigma^+$ und $E^1\Pi$ Zustände (Tilford, Simmons (14)). Die $3p\sigma$ Banden zeigen das typische Minimum, die $3p\pi(0,0)$ Bande irreführenderweise aber auch, was prompt zu Fehldeutungen geführt hat (zur Klärung vergleiche Tilford et al. (56)); die (1,0) Bande unseres Spektrums zeigt dann allerdings deutlich 3 Köpfe, wie für $^1\Pi$ -Zustände zu erwarten, und die (2,0) Bande tritt ebenfalls auf.

In der $v' = 0$ Serie zeigen die Mitglieder $n = 12$ und $n = 13$ eine gegenläufige Abweichung im Quantendefekt, wahrscheinlich verursacht durch den dazwischenliegenden, sehr starken $3p\sigma \leftarrow 1\pi$ Übergang.

Die Mitglieder mit $n > 17$ haben plötzlich sehr kleine Wirkungsquerschnitte, wie auch Ogawa und Ogawa (21) sehen, so daß das $n = 18$ Mitglied in einer steilen Flanke untergeht; die Quantendefekte sind ebenfalls unregelmäßig.

In der $v' = 1$ Serie ist das $4p\sigma$ Mitglied mit dem Valenzzustand $G^1\Pi$ überlagert und zeigt daher, verglichen mit dem benachbarten $4p\pi$ eine sehr hohe Intensität. Beim $4p\pi$ Mitglied sind 3 Köpfe zu erkennen.

Wegen des besser passenden Quantendefektes ordnen wir das $n = 5$ Mitglied abweichend von Ogawa und Ogawa (21) zu. Die Mitglieder $n = 9, 10, 11$ sind in unserem Spektrum nicht zu erkennen.

Die $nd\sigma$ Serie konnten wir bis $n = 10$ zuordnen; das erste Mitglied $3d\sigma$ ist der $F^1\Sigma^+$ Zustand mit typischem Aussehen in $(0,0)$ und $(1,0)$. Eine Zeitlang wurde diesem Zustand die Symmetrie $^1\Pi$ zugeschrieben, wodurch Lindholm (51) die zugehörige Serie als $nd\pi$ deutete und die $nd\sigma$ Serie gar nicht fand. In unserer $nd\sigma$ Serie stimmen die Banden $n = 3, 4$ und 5 mit Lindholms $nd\pi$ Serie überein.

Bis $n = 7$ zeigen die Banden ihr charakteristisches Minimum. Das $n = 6$ Mitglied hat einen abweichenden Quantendefekt; da aber an dieser Stelle des Spektrums ein Maximum mit drei Köpfen liegt, ist die Zuordnung unsicher.

Von der $v' = 1$ Serie konnten wir nur die sehr schwache $3d\sigma (1,0)$ Bande beobachten.

Die $nd\pi$ Serie schließlich konnten wir bis $n = 8$ zuordnen, wobei wir von dem von Ogawa und Ogawa (22) zugeordneten $3d\pi (0,0)$ Mitglied ausgingen, welches einen vergleichsweise geringen Wirkungsquerschnitt hat. Dort, wo man dann bei $\Delta G = 270$ meV die $3d\pi (1,0)$ Bande vermuten würde (bei 12.8 eV) liegt zwischen $4p\sigma (0,0)$ und $4p\pi (0,0)$ ein Maximum, für das Ogawa und Ogawa (21,22) die Symmetrie $^1\Pi$ oder $^3\Pi$ vermuten. Der Triplettzustand scheidet wegen des hohen Wirkungsquerschnittes aus, so daß wir zu unserer Deutung als $3d\pi (1,0)^1\Pi$ kommen. Den im Vergleich mit der $(0,0)$ Bande sehr großen Wirkungsquerschnitt kann man dann aber nur einsehen, wenn man eine starke Wechselwirkung mit den benachbarten

Zuständen annimmt. Mazeau et al. (47) vermuten allerdings zusätzlich noch eine Triplettemischung.

Die $v' = 1$ Serie konnten wir noch bis $n = 5$ weiterverfolgen.

Die hier angegebenen Symmetrien der Serien sind aus der Größe der Quantendefekte klar, wobei die $np\sigma$, $nd\sigma$ Banden jeweils größere Quantendefekte als die entsprechenden $np\pi$, $nd\pi$ Banden haben, d.h. die Elektronen liegen, wie man erwartet, dichter am Rumpf. Die ΔG -Werte sind erwartungsgemäß etwa $\Delta G = 270$ meV. Die Schattierung ist in unserem Spektrum fast nie zu erkennen; in den Rotationsanalysen von Ogawa und Ogawa (22) treten sowohl rot- als auch violettschattierte Rydbergbanden auf. Dies ist nicht so verwunderlich, wenn man sieht (Krupenie (13)), daß die Gleichgewichtsabstände von $CO X \ ^1\Sigma^+$ und dem Rumpf $CO^+ X \ ^2\Sigma^+$ kaum voneinander abweichen.

Eine interessante Tatsache, die erst durch unsere kontinuierliche Messung im gesamten Bereich von 11,5 - 13 eV (vgl. Abb. 10) sichtbar wurde, ist die Beobachtung eines großen Sprungs im Wirkungsquerschnitt um etwa einen Faktor 10 bei 12,3 eV. Das führt dazu, daß in den Serien $ns\sigma$, $np\sigma$ und $np\pi$ das erste Mitglied wesentlich schwächer als die nachfolgenden ist. Eine Erklärung für dieses auffällige Verhalten steht noch aus.

b) Korrelationsgerade

Bisher hatten wir verschiedene Rydbergserien in einem Molekül untersucht, wobei für die Zuordnung die Annahme eines fast konstanten Quantendefektes, der für die Symmetrie charakteristisch ist, die wesentlichste Hilfe war. Dies ist ein Verfahren, das seit langem praktiziert wird (Robin (53)).

Eine weiterführende Betrachtung von Rydbergzuständen geht auf M.B. Robin zurück (siehe Robin (53)), wobei man nicht mehr ein Molekül, sondern eine Folge verwandter Moleküle untersucht und gleiche Mitglieder in entsprechenden Rydbergserien vergleicht.

Maria et al. (57), die in Substanzen mit der Carbonyl-Gruppe ($>C=O$) sich daraus herleitende Rydbergzustände von gleichem n untersuchten, taten einen weiteren Schritt in dieser Richtung.

Sie vermuteten naheliegenderweise, daß der Quantendefekt δ konstant sei. Dann erhält man aus Gleichung (13)

$$E_n = IP - \text{const.}$$

Man erwartet also eine Gerade der Steigung 1, wenn man für verschiedene verwandte Substanzen E_n gegen IP aufträgt. Überraschenderweise fanden sie eine Gerade auch mit einer von 1 abweichenden Steigung, also bei nicht konstantem Quantendefekt. Offenbar gibt es allgemeiner eine Beziehung

$$E_{ni} = A_{ni} IP^k + B_{ni}$$

mit A_{ni} und B_{ni} konstant und E_{ni} die Energie des n-ten Mitgliedes der i-ten Rydbergserie, die gegen IP^k konvergiert, also zum Beispiel das $n = 4$ Mitglied der Serie $np\sigma$, die gegen $CO^+ X \ ^2\Sigma^+$ konvergiert.

Wenn man, wie üblich geworden, die Termwerte T_{ni} betrachtet, so erhält man ebenfalls eine lineare Beziehung:

$$\begin{aligned} (14) \quad T_{ni} &:= IP^k - E_{ni} \\ &= IP^k - A_{ni} IP^k - B_{ni} \\ T_{ni} &= a_{ni} IP^k + b_{ni} \end{aligned}$$

Diese lineare Beziehung, die Korrelationsgerade, wurde insbesondere von S.P. McGlynn, P. Hochmann und anderen (eine Zusammenfassung aller Arbeiten findet man bei Wang et al. (58)) auf verschiedene Substanzreihen (z.B. ähnliche Moleküle, bei denen ein Atom durch Atome der gleichen Gruppe im Periodensystem ersetzt wird) angewendet, also etwa:

HCl, HBr, HI

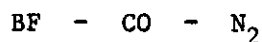
H₂O, H₂S, H₂Se, H₂Te

CH₃Cl, CH₃Br, CH₃I

Dieses Modell wurde aber auch auf
Edelgase
Alkaliatome

angewendet.

Sie fanden immer Gleichung (14) bestätigt, wobei die auftretenden Geraden häufig Ähnlichkeit mit den Edelgasgeraden hatten. Uns interessierte nun, ob wir Gleichung (14) auch auf eine Molekülreihe, die CO enthält, anwenden konnten. Bei der Überprüfung verwandter Moleküle wie SiO, GeO, zeigte sich, daß in den meisten Fällen Rydbergserien noch nicht untersucht worden sind. Als Möglichkeit bot sich schließlich die isoelektronische Molekülgruppe



und in dieser wiederum die $np\sigma$, $np\pi(0,0)$ Serien zur ersten Ionisationsgrenze. Wir erwarten bei diesen Molekülen aufgrund der sehr ähnlichen Elektronenkonfiguration eine ausreichende Verwandtschaft, obwohl unseres Wissens Gleichung (14) bisher noch nicht auf isoelektronische Moleküle angewandt worden ist. Andere Serien konnten wir nicht untersuchen, da sie entweder in N_2 verboten sind oder in BF noch nicht untersucht wurden. Die Daten über BF haben wir der Arbeit von Caton und Douglas (59), die über N_2 der Arbeit von Gürtler (12) entnommen; die Termwerte und Ionisationsgrenzen sind in Tabelle 9 aufgeführt.

In Abbildung 25 ist T_n für $n = 3$ bis $n = 9$ gegen IP aufgetragen, soweit beobachtet getrennt für $np\sigma$ und $np\pi$. Es ergeben sich für jedes n Geraden, insbesondere auch für die ersten Serienmitglieder, für die $np\sigma$ und $np\pi$ noch am weitesten getrennt sind. Einerseits bestätigt dieses Ergebnis die getroffenen Zuordnungen in den 3 Molekülen, andererseits haben wir an einem Beispiel gezeigt, daß man auch in isoelektronischen Molekülen eine Linearität nach Gleichung (14) erwarten kann.

Man erwartet weiterhin, daß man aus der Kenntnis der übrigen Rydbergzustände in N_2 und CO entsprechende in BF vorhersagen kann. Wünschenswert wäre außerdem die Überprüfung von Gleichung (14) an Molekülgruppen wie CO, SiO, GeO und ähnlichen.

Eine Zuordnung von Rydbergzuständen nach Gleichung (14) ist vor allem für die ersten Serienmitglieder von Bedeutung, da häufig für diese die stärksten Abweichungen vom durchschnittlichen Quantendefekt auftreten.

n	BF (a)	CO (b)	N ₂ (c)
3 σ	2.5435	2.6174	2.6486
π	2.1529	2.4918	2.6728
4	1.2258 1.1119	1.2363 1.2073	1.2228 1.2510
5	0.7231 0.6736	0.7274 0.7201	0.7202 0.7345
6	0.4766 0.4503	0.4757	0.4813
7	0.3382 0.3238	0.3353	0.3271
8	0.2524 0.2445	0.2513	0.2517
9	0.1954 0.1896	0.1944	0.1965
IP	11.1153	14.0143	15.5812

Tabelle 9: Termwerte T_n (eV) der Rydbergserien $n\rho\sigma, \pi(0,0) \leftarrow 5\sigma$ in den Molekülen BF, CO und N₂
 (a) Daten aus Referenz (59)
 (b) Diese Arbeit
 (c) Daten aus Referenz (12)

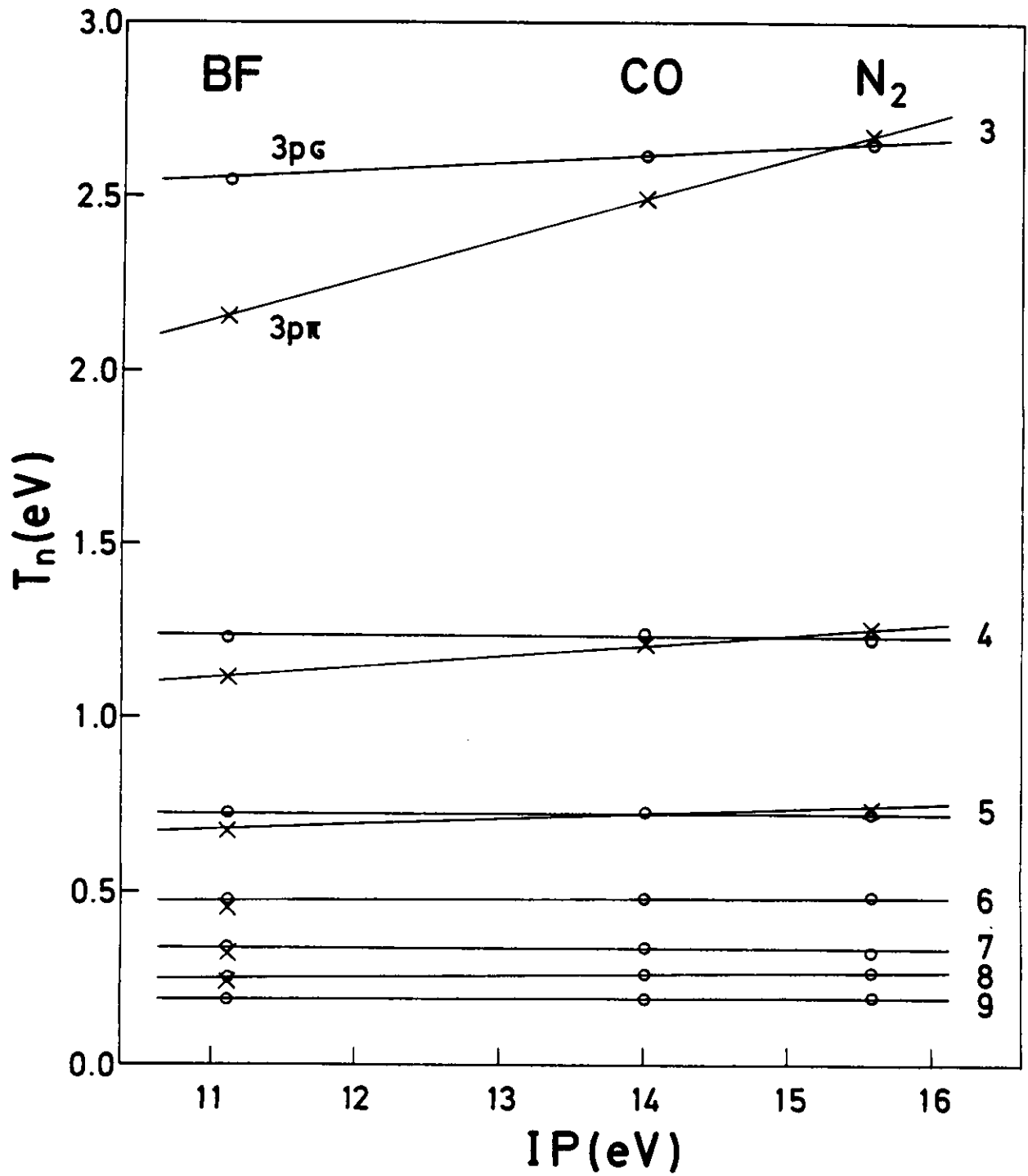


Abb. 25: Korrelationsgeraden für die Rydbergserien $np\sigma, \pi + 5\sigma$ in den Molekülen BF, CO und N_2 .

c) Rydbergserien zur zweiten Ionisationsgrenze $CO^+ A^2\Pi \leftarrow 1\pi$

Zu erlaubten Übergängen führen in diesem Fall die Serien:

$$\begin{array}{lll}
 n s \sigma & \leftarrow 1 \pi & 1 \Pi \\
 n p \sigma, n p \pi & \leftarrow 1 \pi & 1 \Pi, 1 \Sigma^+ \\
 n d \sigma, n d \pi, n d \delta & \leftarrow 1 \pi & 1 \Pi, 1 \Sigma^+, 1 \Pi
 \end{array}$$

Die $nd\pi$ und $nd\delta$ Serien konnten wir nicht beobachten, da sie vermutlich zu schwach sind. Nach dem Photoelektronenspektrum (Abb. 24) erwarten wir lange Progressionen mit einem Maximum bei $v' = 2$ und einem ΔG von etwa 190 meV. Man erwartet für die Banden eine Rotschattierung (Krupenie (13)). Dies konnten wir auch in allen Fällen beobachten, bei denen die Schattierung eindeutig sichtbar war. Die langen Progressionen erschwerten einerseits wegen der vielfachen Überlagerungen eine eindeutige Zuordnung, andererseits boten sie die Möglichkeit, erstmalig auch eine Schwingungsanalyse durchzuführen. Hilfreich waren an dieser Stelle die Photoionenspektren von Dehmer und Chupka (60). Sie beobachteten bei einer Auflösung von 0.07 \AA im Bereich zwischen der ersten Ionisationsgrenze bei 14,014 eV und 20 eV ebenfalls alle von uns gemessenen Maxima, bei Überlagerungen aber zum Teil etwas besser getrennt.

Die von uns beobachteten Banden sind in Tabelle 10 aufgeführt zusammen mit der Seriengrenze und den Quantendefekten, wie sie sich aus der Analyse nach Gleichung (13) ergeben. Die Banden sind in den Spektren Abbildungen 10 bis 14, in Serien mit gleichem v' zusammengefaßt, eingezeichnet, lediglich $3s\sigma$ ist als Progression zusammengefaßt.

Die Ergebnisse der Schwingungsanalysen findet man in Tabelle 11, die zugehörigen Birge-Sponer Fits sind in Abbildung 26 wiedergegeben, wobei die Beschriftung der Ordinate nur für die $3s\sigma$, $3p\pi$ und $3d\sigma$ Progressionen gilt, die nachfolgenden sind, um sie optisch zu trennen, jeweils um 50 meV nach oben geschoben.

n	v' = 0				v' = 1			
	λ	eV	δ	ΔG	λ	eV	δ	ΔG
3	972.55	12.7485	1.11	0.2178	956.21	12.9663	1.10	0.2081
4	827.76	14.9784	1.06	0.1913	817.32	15.1697	1.06	0.1954
5	791.04	15.6737	1.06	0.1899	781.57	15.8636	1.06	0.1879
6	775.22	15.9936	1.06	0.1872	766.25	16.1808	1.07	0.1890
7	766.96 +	16.1658	1.06	0.1889	758.25	16.3547	1.07	0.1859
8	762.16	16.2676	1.07	0.1905	753.34	16.4581	1.07	0.1842
9	759.21	16.3308	1.14	0.1917	750.40 +	16.5225	1.11	0.1893
10	756.87	16.3813	1.04	0.1898	748.20	16.5711	1.06	0.1818
∞		16.551(7)	1.07(1) †			16.741(1)	1.08(1) †	

Tabelle 10: Wellenlängen, Energielagen, Quantendefekte δ sowie Schwingungsquanten ΔG der (0,0) und (1,0) Banden der Rydbergserie $ns\sigma \leftarrow 1\pi$.

+ : Überlagerung

† : mittlerer Quantendefekt

n	v' = 2				v' = 3			
	λ	eV	δ	ΔG	λ	eV	δ	ΔG
3	941.11	13.1744	1.10	0.2190	925.72	13.3934	1.09	0.1793
4	806.93	15.3651	1.05	0.1781	797.68	15.5432	1.06	0.1782
5	772.42	16.0515	1.05	0.1810	763.81	16.2325	1.07	0.1803
6	757.40	16.3698	1.05	0.1808	749.13	16.5506	1.08	0.1811
7	749.58	16.5406	1.05	0.1821	741.42	16.7227	1.10	0.1842
8	745.00 S	16.6423	1.07	0.1873	736.71	16.8296	1.08	0.1826
9	741.90 S	16.7118	1.02	0.1829	733.87	16.8947	1.11	0.1836
10	740.08 S	16.7529	1.11		--			
11	--				730.32	16.9786	1.02	0.1817
12	737.49	16.8118	1.05	0.1869	729.38	16.9987	1.11	
∞		16.925(5)	1.06(1) †			17.114(5)	1.08(1) †	

Tabelle 10: (Fortsetzung)

Daten der (2,0) und (3,0) Banden der Rydbergserie $ns\sigma \leftarrow 1\pi$.

S : Schulter

† : mittlerer Quantendefekt

n	v' = 4				v' = 5			
	λ	eV	δ	ΔG	λ	eV	δ	ΔG
3	913.49	13.5727	1.09	0.2531	896.77	13.8258	1.07	0.1799
4	788.64	15.7214	1.06	0.1817	779.63	15.9031	1.06	0.1728
5	755.42	16.4128	1.08	0.1745	747.47	16.5873	1.09	0.1783
6	741.02	16.7317	1.10	0.1796	733.15	16.9113	1.09	
7	733.34 S	16.9069	1.10		--			
8	728.80	17.0122	1.09	0.1793	721.20	17.1915	1.07	0.1714
9	725.98	17.0783	1.12	0.1769	718.54 +	17.2552	1.13	0.1695
10	724.04	17.1241	1.14		--			
11	722.51	17.1603	1.04	0.1771	715.13	17.3374	1.06	
∞		17.298(5)	1.09(1) †			17.475(6)	1.08(1) †	

Tabelle 10: (Fortsetzung)

Daten der (4,0) und (5,0) Banden der Rydbergserie $ns\sigma \leftarrow 1\pi$.

+ : Überlagerung

S : Schulter

† : mittlerer Quantendefekt

n	$v' = 6$				$v' = 7$			
	λ	eV	δ	ΔG	λ	eV	δ	ΔG
3	885.25	14.0057	1.07	0.1950	873.09	14.2007	1.06	0.1931
4	771.25	16.0759	1.05	0.1727	763.05	16.2486	1.05	
5	739.52	16.7656	1.06	0.1737	731.94	16.9393	1.06	
6	--				718.54 +	17.2552	1.07	
7	--				--			
8	714.08	17.3629	1.02	0.1667	707.29	17.5296	1.08	
9	711.55	17.4247	1.09		--			
10	709.60	17.4725	1.05	0.1714	702.71	17.6439	1.05	
∞		17.642(6)	1.06(1) †			17.814(5)	1.06(1) †	

n	$v' = 8$			$v' = 9$		
	λ	eV	ΔG	λ	eV	ΔG
3	861.38	14.3938	0.2013	849.50	14.5951	0.1922

n	$v' = 10$	
	λ	eV
3	838.46	14.7873
4	740.53	16.7428

Tabelle 10: (Fortsetzung)

Daten der (6,0) bis (10,0) Banden der Rydbergserie $ns\sigma + 1\pi$.

+ : Überlagerung

† : mittlerer Quantendefekt

n	$v' = 0$				$v' = 1$			
	λ	eV	δ	ΔG	λ	eV	δ	ΔG
3 σ	890.61	13.9214	0.74	0.1994	878.03	14.1208	0.73	0.1894
π	880.93	14.0744	0.66	0.2108	867.93	14.2852	0.65	0.1810
4	810.62	15.2951	0.74	0.1860	800.88	15.4811	0.73	0.1835
5	782.96	15.8354	0.71	0.1914	773.61 +	16.0268	0.68	0.1876
6	770.98 S	16.0815	0.74	0.1827	762.32	16.2642	0.74	0.1795
∞		16.570(10)	0.73(1) †			16.756(15)	0.72(2) †	

n	$v' = 2$				$v' = 3$			
	λ	eV	δ	ΔG	λ	eV	δ	ΔG
3 σ	866.41	14.3102	0.72	0.2046	854.20	14.5148	0.72	0.1750
π	857.07	14.4662	0.65	0.1997	845.40	14.6659	0.64	0.1849
4	791.50	15.6646	0.73	0.1810	782.46	15.8456	0.76	0.1812
5	764.66	16.2144	0.65	0.1784	756.30	16.3928	0.73	0.1741
6	754.00	16.4437	0.74					
∞		16.935(20)	0.71(2) †			17.139(15)	0.74(1) †	

n	$v' = 4$		
	λ	eV	δ
3 σ	844.02	14.6898	0.72
π	834.87	14.8508	0.64
4	773.61 +	16.0268	0.75
5	748.39 S	16.5669	0.73
∞		17.312(11)	0.73(1) †

Tabelle 10: (Fortsetzung)

Daten der (0,0) bis (4,0) Banden der Rydbergserien $n\rho\sigma, \pi + 1\pi$.

+ : Überlagerung

S : Schulter

† : mittlerer Quantendefekt

n	v' = 0				v' = 1			
	$\bar{\lambda}$	eV	δ	ΔG	$\bar{\lambda}$	eV	δ	ΔG
3	836.02	14.8304	0.19	0.2138	824.14	15.0442	0.17	0.1848
4	794.00	15.6153	0.18	0.1852	784.69	15.8005	0.20	0.1782
5	776.70	15.9631	0.18	0.2027	766.96 +	16.1658	0.14	0.1831
6	767.75	16.1492	0.16	0.1902	758.81	16.3394	0.19	0.1831
7	---							
8	759.44	16.3259	0.19					
∞		16.549(5)	0.18(1) †			16.742(10)	0.17(1) †	

n	v' = 2				v' = 3			
	$\bar{\lambda}$	eV	δ	ΔG	$\bar{\lambda}$	eV	δ	ΔG
3	814.14	15.2290	0.17	0.1637	805.48	15.3927	0.19	0.1708
4	775.94	15.9787	0.21		---			
5	758.37 S	16.3489	0.14	0.1855	749.86 S	16.5344	0.14	
6	750.40 +	16.5225	0.19	0.1853	742.08	16.7078	0.19	
∞		16.926(11)	0.18(2) †			17.111(11)	0.17(2) †	

n	v' = 4				v' = 5		
	$\bar{\lambda}$	eV	δ	ΔG	$\bar{\lambda}$	eV	δ
3	796.64	15.5635	0.20	0.1739	787.84 S	15.7374	0.20

Tabelle 10: (Fortsetzung) Daten der (0,0) bis (5,0) Banden der Rydbergserie $nd\sigma + 1\pi$.

+ : Überlagerung

S : Schulter

† : mittlerer Quantendefekt

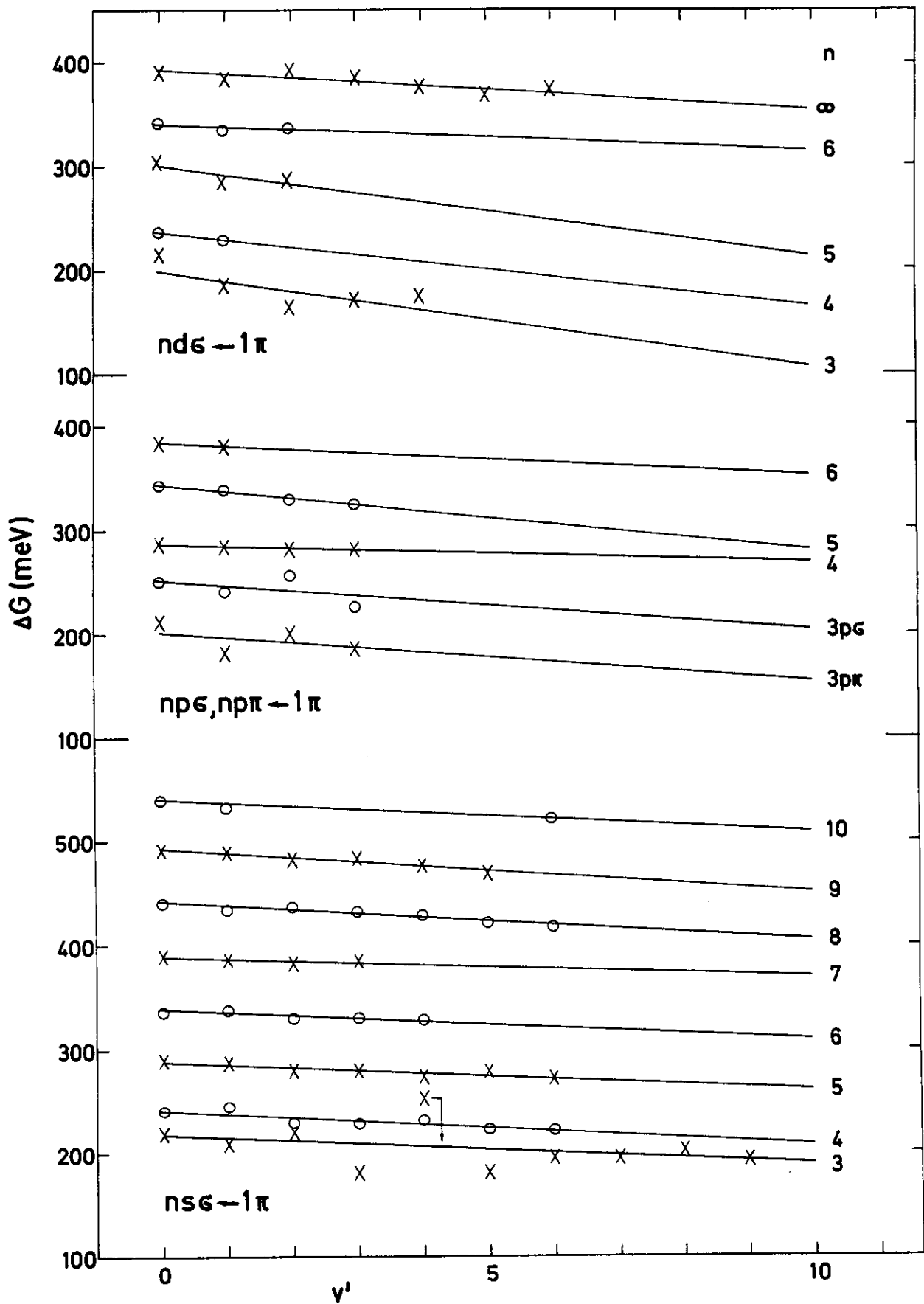


Abb. 26: Birge-Sponer Fits für die Rydbergserien $\text{CO}^+ A^2\Pi + 1\pi$
 Die Ordinatenbeschriftung gilt für die $3s\sigma$, $3p\pi$ und $3d\sigma$ Kurven, die nachfolgenden sind jeweils um 50 meV nach oben geschoben.

	3	4	5	6	7	8	9	10	∞	
ns σ	E_{e0} (eV)	12.6387	14.8832	15.5798	15.8972	16.0716	16.1687	16.2322	16.2845	16.4531
	ω_e' (meV)	0.2190	0.1944	0.1910	0.1922	0.1897	0.1955	0.1969	0.1928	0.1962
	$\omega_e'x_e'$ (meV)	0.0014	0.0017	0.0013	0.0015	0.0009	0.0018	0.0020	0.0015	0.0020
	D_e (eV)	8.6	5.7	6.9	6.3	9.5	5.2	4.7	6.1	4.9
np σ	E_{e0} (eV)	13.8185	15.2020	15.7367	15.9890					16.4531
	ω_e' (meV)	0.2051	0.1871	0.1985	0.1859					0.1962
	$\omega_e'x_e'$ (meV)	0.0024	0.0009	0.0031	0.0016					0.0020
	D_e (eV)	4.4	10.1	3.1	5.4					4.9
np π	E_{e0} (eV)	13.9751								16.4531
	ω_e' (meV)	0.2052								0.1962
	$\omega_e'x_e'$ (meV)	0.0024								0.0020
	D_e (eV)	4.5								4.9
nd σ	E_{e0} (eV)	14.7355	15.5201	15.8618	16.0546					16.4531
	ω_e' (meV)	0.2061	0.1922	0.2069	0.1908					0.1962
	$\omega_e'x_e'$ (meV)	0.0046	0.0035	0.0043	0.0012					0.0020
	D_e (eV)	2.3	2.6	2.5	7.4					4.9

Tabelle 11: Schwingungskonstanten der Rydbergzustände $CO^+ A^2\Pi \leftarrow 1\pi$

E_{e0} : energetischer Abstand vom $v'' = 0$ Niveau des Grundzustands zum Potentialminimum des angeregten Zustands

ω_e' : Schwingungskonstante

x_e' : Anharmonizitätsfaktor

D_e : Dissoziationsenergie (gemessen vom Potentialminimum des angeregten Zustands)

Die ns σ Serie ist die intensivste in diesem Bereich. Besonders schön ist die $n = 4$ Progression ausgeprägt. Die Serie wurde von Ogawa und Ogawa (21) ab $n = 4$ zugeordnet. Wegen der gleichmäßigen Quantendefekte haben wir ihre Zuordnung mit der Ausnahme 9s σ (0,0) übernommen.

Die $n = 3$ Progression wurde von uns zugeordnet von $v' = 0$ bis $v' = 10$ und besteht aus ähnlich aussehenden rotschattierten Banden mit einem Maximum bei $v' = 2$. Der Birge-Sponer Fit Abbildung 26 zeigt zwar eine starke Störung für $v' = 4$, die auch mit einer zu großen Intensität der $v' = 4$ Bande zusammenfällt, aber insgesamt läßt die Progression sich gleichmäßig fortsetzen und die Störungen erscheinen wegen der hier dicht liegenden Rydbergzustände der 1. Grenze plausibel.

Der Quantendefekt ($\delta = 1.10$) ist etwas größer als der Mittelwert der Serie, wie man es für die ersten Mitglieder von Rydbergserien häufig findet.

Unsere $n = 3$ Progression enthält Lindholms nicht identifizierte Progression 2 (Lindholm (51)). Die (0,0) Bande stimmt mit der Deutung von Ogawa und Ogawa (22) überein.

In der $n = 4,5$ und 7 Progression sind jeweils Teile von Hennings Progression H1 (Henning (16)) und Tanakas Progressionen P1 und P3 (Tanaka (17)) enthalten.

Die $n = 9$ Progression zeigt eine Störung im Quantendefekt und verglichen mit $n = 8$ sehr viel größere Intensität. Dies erklärt sich durch die benachbarte 6d σ Progression. Wir haben das von Ogawa und Ogawa (21) als 9s σ (0,0) gedeutete Maximum als 6d σ (1,0) eingeordnet, da es dort von der Intensität und dem Quantendefekt besser paßt.

Die $np\sigma$, $np\pi$ Serien wurden ursprünglich von Lindholm (51) der Tanaka α - Serie (Tanaka (17)) zugeordnet, allerdings sind davon alle Maxima, außer der $n = 4$ Progression, mittlerweile anderweitig zugeordnet worden. Die $3p\sigma$ Progression und $3p\pi$ (0,0) Bande haben wir von Lindholm (51) übernommen, den Rest der $3p\pi$ Progression haben wir neu zugeordnet, um einen gleichmäßigen ΔG -Verlauf zu erhalten. Beide Progressionen liegen in einem Bereich, in dem offenbar noch sehr viele bisher nicht identifizierte Banden liegen, und zeigen daher keinen erkennbar gleichmäßigen Intensitätsverlauf; die $3p\pi$ Banden sind insgesamt schwächer als die $3p\sigma$ Banden. Von $n = 4$ an konnten wir keine getrennten $np\pi$ Banden mehr finden. Die $n = 5$ und $n = 6$ Progression haben wir neu zugeordnet.

Aufgrund des gleichmäßigen Quantendefektes erscheint die gesamte Serie wohlbestimmt.

In der $nd\sigma$ Serie stimmen die $n = 3$ und $n = 4$ Progressionen weitgehend mit denen von Lindholm (51) überein, wobei die $n = 3$ Progression Hennings (16) Progression H2 enthält. Die $n = 5$ und $n = 6$ Progressionen hat Lindholm dann den gleichen Maxima zugeordnet; wir konnten diese trennen und eine neue Zuordnung treffen.

Eine weitergehende Zuordnung ist im Moment nicht möglich, da bereits für $5d\sigma$ und $6d\sigma$ Überlappungen mit $7s\sigma$ und $9s\sigma$ auftreten.

Während in der $ns\sigma$ und $np\sigma, \pi$ Serie die Symmetrie aufgrund der Quantendefekte klar war, so ist bei unserer $nd\sigma$ Serie auch die Symmetrie $nd\pi$, wie Lindholm (51) sie deutet, oder $nd\delta$, die Padiál et al. (50) berechnen, denkbar. Der Vergleich mit den Quantendefekten von $nd\sigma + 5\sigma$ ($\delta=0.12$) und $nd\sigma + 4\sigma$ ($\delta=0.19$) sowie vor allem der Vergleich der Termwerte mit N_2 (siehe unten) läßt uns die Serie eindeutig als $nd\sigma$ einordnen.

Sehen wir uns die Schwingungsanalyse in Tabelle 11 an, so sind die ω_e , $\omega_e x_e$ und D_e Werte alle etwa gleich. Dies deutet, wie man erwartet, auf sehr ähnliche Potentialkurven. Die größten Unregelmäßigkeiten zeigen dabei natürlich die kurzen Progressionen der $np\sigma, \pi$ und $nd\sigma$ Serien und die gestörten Progressionen, wie $7s\sigma$ und $6d\sigma$, die von $5d\sigma$ und $9s\sigma$ gestört werden.

Ein Blick auf die überwiegend parallelen Kurven in Abbildung 26 gibt uns aber dennoch ein sehr befriedigendes Bild.

Ein Vergleich mit anderen Substanzen wie die Korrelationsgeraden bei den Serien $n\sigma, \pi \leftarrow 5\sigma$ ist hier leider nicht möglich, da in BF noch keine Rydbergserien zur zweiten Grenze gemessen wurden. Da aber die Ionisationspotentiale von CO und N_2 hier fast gleich sind

$$\begin{array}{ll} \text{CO}(0,0) & \text{IP} = 16.553 \text{ eV} \\ \text{N}_2(0,0) & \text{IP} = 16.702 \text{ eV} \end{array}$$

sollte die absolute Größe der Termwerte ziemlich gleich sein. Dies bestätigt Tabelle 12, in der für die Serien $n\sigma(0,0)$ und $nd\sigma(0,0)$ die Termwerte T_n für CO und N_2 und die jeweilige Differenz

$$\Delta T_n := T_n(\text{CO}) - T_n(\text{N}_2)$$

zusammengestellt sind.

Die Werte von N_2 stammen wieder aus der Arbeit von Gürtler (12).

Die Abweichung ist für $3s\sigma$ überraschend groß, liegt aber sonst im Bereich von meV, insbesondere auch in der $nd\sigma$ Serie, deren Zuordnung dadurch stark gestützt wird.

d) Rydbergserien zur dritten Ionisationsgrenze $\text{CO}^+ B \ ^2\Sigma^+ \leftarrow 4\sigma$

Für diese Serie ist der betreffende spektrale Bereich des Absorptionsspektrums sehr übersichtlich, da die Progressionen sich nur bis zur (3,0) Bande erstrecken und sich einerseits von niedrigeren Energien her keine Valenzzustände und zu höheren Energien hin keine weiteren starken Anregungen mehr störend überlagern.

Als erlaubte Serien treten die gleichen wie bei der ersten Grenze auf, wobei die (0,0) Bande, wie das Photoelektronenspektrum (Abb. 24) zeigt, die höchste Intensität hat und ΔG etwa 190 meV beträgt. Die Schattierung war in unserem Spektrum selten eindeutig ersichtlich. In den Fällen, in denen wir sie beobachten konnten, waren die Banden, wie erwartet (Krupenie (13)), rotschattiert.

n	$ns\sigma(0,0) + 1\pi$			$nd\sigma(0,0) + 1\pi$		
	$T_n(\text{CO})$	$T_n(\text{N}_2)$	ΔT_n	$T_n(\text{CO})$	$T_n(\text{N}_2)$	ΔT_n
	eV	eV	eV	eV	eV	eV
3	3.8024	3.5994	0.2030	1.7182	1.6855	0.0327
4	1.5725	1.5548	0.0177	0.9334	0.9309	0.0025
5	0.8772	0.8829	-0.0057	0.5856	0.5841	0.0015
6	0.5573	0.5568	0.0005	0.3995	0.4037	-0.0042
7	0.3851	0.3836	0.0015		0.2902	
8	0.2833	0.2803	0.0030	0.2228	0.2227	0.0001
9	0.2201	0.2146	0.0055			
10	0.1696	0.1687	0.0009			

Tabelle 12: Vergleich der Termwerte von CO und N₂ für die Rydbergserien $ns\sigma(0,0) + 1\pi$ und $nd\sigma(0,0) + 1\pi$
(Daten für N₂ aus Ref. (12))

Die beobachteten Wellenlängen und Energielagen sind in Tabelle 13 wiedergegeben. Die Serien sind in den Spektren Abbildungen 13 bis 15 eingezeichnet, wobei $3s\sigma$ wieder als Progression zusammengefaßt ist.

Die $ns\sigma$ Serie wurde ab $n = 4$ von Ogawa und Ogawa (19,21) als R_B -III Serie zugeordnet. Wir können die (0,0) Banden bis $n = 16$ verfolgen. Die Banden zeigen, genau wie die entsprechende Serie im Stickstoff (Gürtler et al. (12,52)) Autoionisationsprofile, wie sie bei Wechselwirkung diskreter Zustände mit einem Ionisationskontinuum entstehen und von Fano und Cooper (61,62,63) gedeutet worden sind. Diese Beobachtung hätten Ogawa und Ogawa (21) nach den Hinweisen aus ihren Photoplaten bereits anhand der Spektren von Huffman et al. (27) überprüfen können.

Die $3s\sigma$ Progression haben wir aufgrund des typischen Aussehens mit einem Minimum in der Mitte und aufgrund des passenden Quantendefektes gefunden und neu in die Serie eingefügt.

Die $np\sigma$, $np\pi$ Serien sind, wie bei $CO^+ X^2\Sigma^+ \leftarrow 5\sigma$, die intensivsten in diesem Bereich. Sie wurden zuerst von Tanaka (17) als seine β -Serie zugeordnet und aufgrund ihres Aussehens, wie man es bei $n = 4$ deutlich sieht, in sharp- und diffuse-series unterteilt. Später wurden diese Serien von Ogawa und Ogawa (19,21) und Huffman et al. (27) ergänzt.

In den (0,0) Banden können wir die $np\sigma$ Serie von $n = 3$ bis $n = 13$ verfolgen und die $np\pi$ Serie von $n = 3$ bis $n = 7$, wobei wir die $3p\pi$ Progression neu gefunden haben.

Ogawa und Ogawa (21) sowie in ihrer theoretischen Arbeit Betts und McKoy (64) schlagen für die tieferliegende scharfe Serie die Symmetrie $np\pi$ und für die diffuse Serie entsprechend $np\sigma$ vor. Wir schließen uns der entgegengesetzten Deutung von Lindholm (51) an, wegen des Vergleichs zu den analogen Fällen $np\sigma, \pi \leftarrow 5\sigma$, 1π in denen auch die $np\sigma$ Serie tiefer als die $np\pi$ Serie liegt.

n	v' = 0				v' = 1			
	λ	eV	δ	ΔG	λ	eV	δ	ΔG
3	760.53	16.3025	0.99	0.1774	752.34	16.4799	1.00	0.1785
4	681.29	18.1986	0.97	0.2083	673.58	18.4069	0.96	0.1916
5	657.86	18.8467	0.95	0.2054	650.77	19.0521	0.95	
6	647.84	19.1382	0.97	0.2040	641.01	19.3422	0.97	
7	642.36	19.3015	0.97	0.2031	635.67	19.5046	0.98	0.2016
8	639.18 +	19.3975	1.00	0.2089	632.37	19.6064	0.95	0.1980
9	637.11	19.4606	1.04	0.2112	630.27	19.6718	0.93	
10	635.67	19.5046	1.07	0.2069	629.00	19.7115	1.03	
11	634.57 +	19.5385	1.03	0.2072	627.91	19.7457	0.95	
12	633.77 +	19.5631	0.99					
13	633.17 +	19.5817	0.95					
14	632.79	19.5934	1.11					
15	632.37 +	19.6064	0.94					
16	632.09	19.6151	0.96					
∞		19.675(4)	1.00(2) †			19.881(5)	0.97(1) †	

n	v' = 2		
	λ	eV	δ
3	744.28	16.6584	1.01
4	666.64	18.5985	0.97
5	--		
6	--		
7	629.17	19.7062	0.98
8	626.05	19.8044	0.99
∞		20.082(7)	0.99(1) †

Tabelle 13: Wellenlängen, Energielagen Quantendefekte δ sowie Schwingungsquanten ΔG der (0,0) bis (2,0) Banden der Rydbergserie $n\sigma + 4\sigma$.

+ : Überlagerung

† : mittlerer Quantendefekt

n	v' = 0				v' = 1			
	λ	eV	δ	ΔG	λ	eV	δ	ΔG
3	725.40	17.0920	0.70	0.2140	716.43	17.3060	0.70	0.2078
4	672.41	18.4389	0.68	0.2070	664.92	18.6466	0.68	0.2001
5	654.52 +	18.9429	0.68	0.2104	647.33	19.1533	0.68	0.2073
6	645.94	19.1945	0.66	0.2030	639.18	19.3975	0.70	0.2089
7	641.29	19.3337	0.65	0.2048	634.57 +	19.5385	0.71	0.2053
8	638.46	19.4194	0.64	0.2106	631.61	19.6300	0.66	0.2029
9	636.65	19.4746	0.67	0.2122	629.79	19.6868	0.67	0.2059
10	635.32	19.5154	0.64	0.2108	628.53	19.7262	0.67	
11	634.38	19.5443	0.63	0.2121	627.57	19.7564	0.62	
12	633.77 +	19.5631	0.76	0.2119	626.98	19.7750	0.76	
13	633.17 +	19.5817	0.64					
∞		19.671(4)	0.67(1) †			19.883(5)	0.69(1) †	

n	v' = 2		
	λ	eV	δ
3	707.93	17.5138	0.70
4	657.86	18.8467	0.69
5	640.40	19.3606	0.68
6	632.37 +	19.6064	0.69
7	627.97	19.7438	0.72
8	625.15	19.8329	0.71
9	623.27	19.8927	0.68
∞		20.089(5)	0.70(1) †

Tabelle 13: (Fortsetzung)

Daten der (0,0) bis (2,0) Banden der Rydbergserie $np\sigma + 4\sigma$.

+ : Überlagerung

† : mittlerer Quantendefekt

n	$v' = 0$				$v' = 1$			
	\AA	eV	δ	ΔG	\AA	eV	δ	ΔG
3	720.76	17.2020	0.66	0.2082	712.14	17.4102	0.66	0.1764
4	670.67	18.4868	0.62	0.2014	663.44	18.6882	0.65	
5	653.58	18.9702	0.62	0.2062	646.55	19.1764	0.66	
6	645.48	19.2082	0.62					
7	641.01	19.3422	0.64					
∞		19.679(7)	0.63(1) †			19.899(8)	0.66(1) †	

n	$v' = 2$	
	\AA	eV
3	705.00	17.5866

Tabelle 13: (Fortsetzung)

Daten der (0,0) bis (2,0) Banden
der Rydbergserie $n\pi + 4\sigma$.

† : mittlerer Quantendefekt

n	v' = 0				v' = 1			
	\bar{A}	eV	δ	ΔG	\bar{A}	eV	δ	ΔG
3 σ	690.99	17.9431	0.19	0.2105	682.98	18.1536	0.19	0.2042
π	680.52	18.2192	-0.06	0.2112	672.72 S	18.4304	-0.06	
4	661.97	18.7297	0.19	0.2132	654.52 +	18.9429	0.18	
	658.89	18.8173	0.01					
5	649.86	19.0788	0.20	0.2101	642.78	19.2889	0.19	
6	643.49	19.2676	0.18					
7	639.88	19.3763	0.18					
8	637.55	19.4471	0.17					
9	636.04	19.4933	0.21					
∞		19.669(4)	0.19(1) †			19.877(5)	0.19(1) †	

n	v' = 2			v' = 3	
	\bar{A}	eV	ΔG	\bar{A}	eV
3	675.38	18.3578	(0.1965)	(668.23)	(18.5543)

Tabelle 13: (Fortsetzung)

Daten der (0,0) bis (3,0) Banden
der Rydbergserien $nd\sigma, \pi + 4\sigma$.

+ : Überlagerung

S : Schulter

† : mittlerer Quantendefekt

Die nd σ Serie wurde ebenfalls von Ogawa und Ogawa (19,21) zugeordnet und mit R_p -IV bezeichnet. In unserem Spektrum sind die (0,0) Banden von $n = 3$ bis $n = 9$ zu sehen. Die $3d\sigma(0,0)$ Progression ist identisch mit Tanakas (17) Progression P4, die in unserem Spektrum vollständig sichtbar ist.

Die nd π Serie war bisher nicht beobachtet worden, wir konnten jetzt 3 Banden, nämlich $3d\pi(0,0)$, $4d\pi(0,0)$ und als Schulter $3d\pi(1,0)$ in unserem Spektrum entdecken und neu einordnen.

Abschließend haben wir für sämtliche Rydbergserien zu allen drei Grenzen in Tabelle 14 noch die gewichteten Mittel der beobachteten Ionisationsgrenzen zusammengestellt. Sie stimmen gut mit den spektroskopischen Werten von Ogawa und Ogawa (21) und den Werten aus Photoelektronenspektren (Turner et al. (54)) überein, die in der Tabelle ebenfalls aufgeführt sind.

e) Vergleich Theorie-Experiment für den Bereich der Rydberganregungen

Uns liegen drei theoretische Arbeiten vor, die Rydbergzustände in CO berechnen. Die älteste Arbeit von Lefebvre-Brion et al. (65) bestimmt die ersten Mitglieder der Serien $CO^+ X^2\Sigma^+ + 5\sigma$ unter Verwendung der beobachteten Ionisationsgrenze.

Die zweite Arbeit von Betts und McKoy (64) benutzt atomare Modellpotentiale, die ebenfalls an beobachtete Rydbergterme der Atome angepaßt werden, um Termwerte von Rydbergserien im Molekül zu bestimmen. Dabei werden drei Ionenrümpfe $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ und $B^2\Sigma^+$ nicht unterschieden.

Die neueste Arbeit von Padial et al. (50) bestimmt vertikale Übergangsenergien für verschiedene Rydbergserien zu allen drei Grenzen. Auch hierbei wurden experimentelle Ionisationspotentiale verwendet. Es ist aber die einzige Arbeit, die auch Oszillatorenstärken berechnet.

	v'	optische Spektren		Photoelektronenspektren
		(a) Diese Arbeit eV	(b) Ogawa und Ogawa (21) eV	Turner et al. (54) eV
$\text{CO}^+ \text{ X } 2\Sigma^+ \leftarrow 5\sigma$	0	14.014(3)	14.0139	14.01(8)
	1	14.287(4)	14.2847	
$\text{CO}^+ \text{ A } 2\Pi \leftarrow 1\pi$	0	16.553(4)	16.5500	16.53(6)
	1	16.742(5)	16.7405	
	2	16.926(4)	16.9277	
	3	17.116(4)	17.1111	
	4	17.300(5)	17.2912	
	5	17.475(6)	17.4683	
	6	17.642(6)	17.6412	
	7	17.814(5)	17.8116	
$\text{CO}^+ \text{ B } 2\Sigma^+ \leftarrow 4\sigma$	0	19.672(3)	19.6720	19.68(8)
	1	19.882(3)	19.8800	
	2	20.087(4)	20.0810	

Tabelle 14: beobachtete Ionisationsgrenzen des CO

(a) gewichtetes Mittel aller beobachteten Werte aus den Tabellen 8, 10 und 13

(b) der angegebene Fehler beträgt etwa 0,0003 eV

Die von uns beobachteten Oszillatorenstärken für einige Rydbergzustände haben wir in Tabelle 15 aufgeführt. Außerdem sind dort die von Lassettre, Skerbele (40) und Hesser (38) gemessenen, sowie die von Padial et al. (50) berechneten Werte mit angegeben.

Unsere experimentellen Energielagen und die verschiedenen berechneten Werte sind in Tabelle 16 gegenübergestellt.

Für die Rydbergserien $CO^+ A \ ^2\Pi \leftarrow 1\pi$ sind vertikale Übergangsenergien, also das $v' = 2$ Niveau, angegeben. Die Termwerte von Betts und McKoy haben wir mit unseren Ionisationsgrenzen (Tabelle 14) in Energielagen umgerechnet. Abweichungen zwischen Theorie und Experiment liegen im Bereich von 0.1 eV. Die beste Übereinstimmung findet man bei Betts und McKoy und Padial et al., im letzten Fall insbesondere bei den Serien zur ersten Grenze. In der Arbeit von Betts und McKoy liegt die $n\pi$ Serie jeweils tiefer als die $n\sigma$ Serie. Die Autoren schlagen daher, wie schon erwähnt, eine Umdeutung der scharfen und diffusen Serie zur dritten Grenze $B \ ^2\Sigma^+$ vor. Bei den nd Serien konnten sie nur die Symmetrie $nd\pi$ berücksichtigen. Andererseits finden Padial et al. keine nd Serien bei der ersten und dritten Grenze und schlagen für die beobachtete Serie $A \ ^2\Pi \leftarrow nd$ die Symmetrie $nd\delta$ vor. Die von ihnen berechneten Oszillatorenstärken sind erheblich größer als unsere gemessenen. In der Serie $n\sigma \leftarrow 5\sigma$ können wir auch nicht die mit wachsendem n abnehmende Intensität bestätigen, sondern bei uns ist $4s\sigma$ sehr viel stärker als $3s\sigma$. Andererseits sind bei ihnen die Serien $n\pi$, $n\pi \leftarrow 5\sigma$, 4σ jeweils stärker als die entsprechenden $n\sigma$ Serien, genau wie wir es im Spektrum beobachten.

Zustand	v'	gemessene Oszillatorenstärken $f(10^{-4})$			berechnete Oszillatorenstärken $f(10^{-4})$
		Diese Arbeit	Lassette, Skerbele (40)	Hesser (38)	Padial et al. (50)
$3s\sigma \leftarrow 5\sigma$	0	2.4	150.0	70	44.8
	1	1.5	20.0		
	2	0.35			
$4s\sigma \leftarrow 5\sigma$	0	149.8			4.47
	1	20.7			
$3p\sigma \leftarrow 5\sigma$	0	11.6	1630.0	1200	495.0
	1	3.4	70.0		
$3p\pi \leftarrow 5\sigma$	0	11.2	940.0		110.0
	1	5.0	70.0		
$3d\sigma \leftarrow 5\sigma$	0	59.6			
$4p\sigma \leftarrow 5\sigma$	0	} 180.2			244.0
$3d\pi \leftarrow 5\sigma$	1				
$4p\pi \leftarrow 5\sigma$	0				
$3s\sigma \leftarrow 1\pi$	0	87.9			68.5
	1	107.3			

Tabelle 15: Gemessene und berechnete Oszillatorenstärken für einige Rydbergzustände des CO.

	n	Experiment	Theorie		
		Diese Arbeit	Lefebvre-Brion et al. (65)	Betts und McKoy (64)	Padial et al. (50)
		eV	eV	eV	eV
ns σ \leftarrow 5 σ	3	10.7760	11.0	10.334	10.86
	4	12.5804	12.6	12.444	12.56
	5	13.1924		13.154	13.18
	6	13.4887		13.494	13.47
	7	13.6462			13.71
np σ \leftarrow 5 σ	3	11.3969	11.5	11.464	11.62
	4	12.7780	12.8	12.804	12.80
	5	13.2869		13.304	13.28
	6	13.5386		13.564	13.52
	7	13.6790			13.76
np π \leftarrow 5 σ	3	11.5224	11.5	11.424	11.58
	4	12.8069	12.8	12.754	12.81
	5	13.2941		13.284	13.29
	6	13.5386		13.554	13.53
	7	13.6790			13.85
nd σ \leftarrow 5 σ	3	12.3671	12.5		
nd π \leftarrow 5 σ	3	12.5276	12.6	12.434	
	4	13.1574		12.984	
	5	13.4731		13.464	

Tabelle 16: Vergleich der experimentell bestimmten mit den theoretisch berechneten Übergangsenergien der (0,0) Banden für Rydbergübergänge aus dem 5 σ Orbital.

	n	Experiment	Theorie	
		Diese Arbeit	Betts und McKoy (64)	Padial et al. (50)
		eV	eV	eV
nsσ + 1π	3	13.1744	13.246	13.33
	4	15.3651	15.356	16.05
	5	16.0515	16.066	
	6	16.3698	16.406	
npσ + 1π	3	14.3102	14.376	14.67
	4	15.6646	15.716	17.03
	5	16.2144	16.216	
	6	16.4437	16.476	
npπ + 1π	3	14.4662	14.336	14.48
	4	15.6646	15.666	15.73
	5	16.2144	16.196	16.20
	6	16.4437	16.466	16.44
ndσ, π, δ + 1π	3	15.2290	15.346	15.32
	4	15.9787	15.896	16.02
	5	16.3489	16.376	16.35
	6	16.5225		16.53

Tabelle 16: (Fortsetzung)

Vergleich Theorie-Experiment der (2,0) Banden
(vertikale Übergangsenergien) für Rydbergan-
regungen aus dem 1π Orbital.

	n	Experiment	Theorie	
		Diese Arbeit	Betts und McKoy (64)	Padial et al. (50)
		eV	eV	eV
nsσ ← 4σ	3	16.3025	15.992	16.05
	4	18.1986	18.102	18.04
	5	18.8467	18.812	18.74
	6	19.1382	19.152	19.06
	7	19.3015		19.28
npσ ← 4σ	3	17.0920	17.122	17.42
	4	18.4389	18.462	18.53
	5	18.9429	18.962	18.97
	6	19.1945	19.222	19.19
	7	19.3337		19.44
npπ ← 4σ	3	17.2020	17.082	17.18
	4	18.4868	18.412	18.43
	5	18.9702	18.942	18.93
	6	19.2082	19.212	19.17
	7	19.3422		19.47
ndσ,π ← 4σ	3	17.9431	18.092	} nπ
	4	18.7297	18.642	
	5	19.0788	19.122	

Tabelle 16: (Fortsetzung)

Vergleich Theorie-Experiment der (0,0) Banden
für Rydberganregungen aus dem 4σ Orbital.

5. Zwei-Elektronen Anregungen

Oberhalb von 20 eV zeigt das Absorptionsspektrum von CO einen Untergrund von rund 20 Mb, der zu höheren Energien hin abfällt (vgl. dazu Kapitel IV 6 Vergleich mit anderen Wirkungsquerschnittmessungen und Kontinua). Diesem Untergrund überlagert sind sehr breite und schwache Strukturen von nicht mehr als 1 Mb Hub. Die Breite liegt in der Größenordnung 0.1 eV. Messungen mit 100 μm Spalten des Monochromators, also einer Auflösung von 0.3 \AA waren daher in diesem Spektralbereich ausreichend. Die Strukturen wurden von Codling und Potts (23) mit Photoplatten gemessen und in verschiedene Progressionen eingeordnet. Wir konnten, bis auf Codling und Potts' Maxima bei 539.65 \AA und 541.06 \AA alle Banden identifizieren und 3 zusätzlich finden, obwohl unser Spektrum wegen der geringen Primärintensität des Monochromators in diesem Bereich schon ein schlechtes Signal zu Rausch-Verhältnis zeigt. Die Energielagen der Banden sind in Tabelle 17, nach den Progressionen von Codling und Potts geordnet, zusammengefaßt und im Spektrum (Abb. 16) eingezeichnet. Die angegebene Numerierung stellt keine Schwingungsquantenzahlen, sondern reine Ordnungszahlen dar.

Man stellt sich diese Zustände als Rydbergzustände mit gleichzeitiger Anregung eines weiteren Elektrons vor, also als verbotene Zwei-Elektronen Anregungen. (Die sogenannten shake-up und in Photoelektronenspektren auch die shake-off Prozesse.) Daher ihre große Breite und ihr geringer Wirkungsquerschnitt. Bei der Deutung wird man also wieder von dem entsprechenden Photoelektronenspektrum und dessen Ionisationspotentialen ausgehen. Diesen Weg beschritten sowohl Codling und Potts (23), als auch Åsbrink et al. (66). Letztere benutzten ein selbstgemessenes Photoelektronenspektrum und interpretierten die Absorptionsdaten von Codling und Potts. Dabei kamen sie aber zu anderen Ergebnissen als diese.

Interessant ist hier eine theoretische Arbeit von Schirmer et al. (67), die Korrelationseffekte bei der Ionisation von N_2 und CO berechnen. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß die beiden überlappenden Progressionen im Photoelektronenspektrum von CO zwischen 22 und 24 eV (Åsbrink et al. (66) ihre Intensität von der Ionisation der 4σ und 5σ Elektronen herleiten, während zu der Progression bei 25 eV im Stickstoff

3dσ Progression			3dπ Progression		
m	Å	eV	m	Å	eV
2	599.00	20.6987	3	592.51	20.9254
3	594.21	20.8656	4	587.20	21.1146
4	588.71	21.0605	5	582.21	21.2956
5	583.90	21.2340	6	578.00	21.4507
6	578.90 S	21.4174	7b	572.71	21.6489
7b	574.09	21.5968	8	568.90	21.7938
8	570.70	21.7251			

4dπ Progression			3sσ Progression		
m	Å	eV	m	Å	eV
6	559.91	22.1438	9	617.40	20.0818
7b	555.60	22.3156	10	612.40	20.2458
8	551.60 +	22.4774	11	608.50	20.3755
			12	605.61	20.4728
			13	603.10	20.5580

4sσ Progression			4dπ Progression		
m	Å	eV	m	Å	eV
9	560.91	22.1043	10	543.80	22.7998
10	557.20	22.2515	11	--	
11	554.21	22.3715			
12	551.60 +	22.4774			
13	549.51	22.5629			

unclassified			neu		
	Å	eV		Å	eV
	607.40	20.4124		567.10	21.8630
	575.50	21.5439		565.30	21.9326
	563.81	21.9906		545.90	22.7121
	553.20	22.4124			

Tabelle 17: Zwei-Elektronen Anregungen in CO oberhalb $h\nu \approx 20$ eV.

S : Schulter

+ : Überlagerung

(Åsbrink, Fridh (68)) nur das dem 4σ Elektron des CO analoge $2\sigma_u$ Elektron des N_2 beiträgt. Das zugehörige Absorptionsspektrum des N_2 muß also einfacher sein. Diese Erwartung wird auch vom Experiment bestätigt (vgl. dazu Codling und Potts (23) und Gürtler et al. (52)). Nach der Theorie der Korrelationsgeraden Gleichung (14) würde man wegen der ähnlichen IP auch fast gleiche Termwerte und entsprechend gleiche Quantendefekte erwarten.

Codling findet auch in N_2 (Codling (69)) und in CO (Codling, Potts (23)) jeweils Progressionen mit einer effektiven Quantenzahl $n = 3.04$, wie sie typisch ist für die $4\sigma \leftarrow 4\sigma$ Progression (siehe Tabelle 13).

Für einen besseren Vergleich wären an beiden Molekülen in diesem Bereich weitere Messungen wünschenswert, die den Rauschpegel weiter herabdrücken und vor allem die relativen Intensitäten besser sichtbar machen, um von daher eine Zuordnung zu den Progressionen der Photoelektronenspektren zu erleichtern.

6. Vergleich mit anderen Wirkungsquerschnittmessungen und Kontinua

Oberhalb von 1000 \AA können wir unsere Spektren nicht mit anderen Daten vergleichen, da es keine weiteren Wirkungsquerschnittmessungen gibt.

Zwischen 600 \AA und 1000 \AA sind Vergleiche mit Huffman et al. (27), Cook et al. (28), Cairns und Samson (29) und Sun und Weissler (25) möglich.

Unterhalb der ersten Ionisationsgrenze von 14.014 eV (entsprechend $\lambda > 884.72 \text{ \AA}$) sind die Strukturen sehr scharf; wir sehen aufgrund unserer besseren Auflösung daher nicht nur sehr viel mehr Einzelheiten, sondern es zeigt sich auch deutlich, wie groß der Fehler in den Maxima bei ungenügender Auflösung sein kann: In der Valenzzustandsbande S (2,0) bei 13.6982 eV (905.12 \AA) messen Huffman et al. zum Beispiel nur 75 % unseres Wertes und Cook et al. sogar nur 40 %!

Oberhalb der ersten Ionisationsgrenze sind die Strukturen diffus und die Übereinstimmung, vor allem mit Huffman et al., ist ausgezeichnet, auch in den Maximawerten. Die Abweichung von Cook et al. ist größer, überschreitet aber nicht unsere Fehlergrenze von 20 %; die vereinzelt Meßpunkte von Cairns und Samson sowie Sun und Weissler fügen sich ebenfalls in diesen Rahmen.

Zwischen 600 \AA und 750 \AA weicht die Messung von Huffman et al. zunehmend nach oben ab und die Wirkungsquerschnitte sind schließlich um etwa 30 % größer, während die Übereinstimmung mit den übrigen Messungen gleich bleibt. Die große Abweichung bei Huffman et al. ist wahrscheinlich, wie auch Hudson (6) in seiner Diskussion vermutet, hervorgerufen durch eine zu starke Korrektur für Fluoreszenzlichtanteile.

Im Bereich um 500 \AA gibt es mehrere Messungen (siehe Abb. 19), die alle Wirkungsquerschnitte um 20 Mb messen. Mit Ausnahme der Messung von Sun und Weissler (25), deren Werte um bis zu 20 % kleiner sind als unsere, liefern die anderen Messungen größere Werte bis maximal 15 % als unsere Arbeit. Nur die Messungen von Lee et al. (34) und Sasanuma et al. (31), die beide mit Synchrotronlicht ausgeführt wurden, zeigen auch diskrete Strukturen in diesem Bereich, die bei Lee et al. aber schwächer sind und auch weniger Einzelheiten aufweisen als unser Spektrum. Ein Vergleich mit Sasanuma et al. war wegen der ungenügenden Spektren, die uns vorlagen, nicht möglich.

Wenn die Minima zwischen benachbarten Banden nicht auf Null gehen, kann man daraus noch nicht folgern, daß ein Kontinuum vorliegt, denn die Überlagerung von Banden gibt denselben Effekt (Hudson (6)). So folgern Huffman et al. und Cook et al., daß ein Kontinuum schon bei 960 \AA (12.9 eV) einsetzt, während in unserem Spektrum eindeutig bis etwa 13.12 eV noch keine Kontinuumsabsorption meßbar ist. Zu höheren Energien liegen die Banden dann sehr dicht, und man kann bezweifeln, wie auch Hudson (6) schreibt, ob unterhalb der ersten Ionisationsgrenze überhaupt ein meßbares Dissoziationskontinuum liegt.

Ein sicheres Indiz für ein Ionisationskontinuum sind dagegen die Autoionisationsprofile in der Rydbergserie $n\sigma + 4\sigma$, da die Minima nicht bis auf Null gehen (Fano, Cooper (62)). Weiterhin beobachten wir zwischen der ersten (14.014 eV) und der zweiten (16.553 eV) Ionisationsgrenze, sowie oberhalb der dritten (19.672 eV) ein Absinken des Untergrundes, genau wie man es für ein Ionisationskontinuum erwartet (siehe Fano, Cooper (63)). Zwischen der zweiten und dritten Grenze steigt der Untergrund dagegen bis etwa 17.3 eV an, was sich aus den langen Progressionen, die man beobachtet, erklärt, um anschließend ebenfalls zu fallen.

Aus diesen Beobachtungen schließen wir, daß alle drei Ionisationskontinua wirklich vorhanden sind; der Untergrund in unserem Spektrum gibt uns eine obere Grenze für das Gesamtkontinuum.

V. Zusammenfassung

Mit hoher spektraler Auflösung von 0.15 \AA wurde im Bereich von 7.4 bis 23.5 eV ($1675 - 530 \text{ \AA}$) das Absorptionsspektrum des Kohlenmonoxids vermessen und für den gesamten Bereich der absolute Gesamtabsorptionswirkungsquerschnitt angegeben. Das Spektrum zeigt Valenzanregungen, Rydberganregungen zu den drei Grenzen $\text{CO}^+ X \ ^2\Sigma^+$, $A \ ^2\Pi$ und $B \ ^2\Sigma^+$, sowie Zwei-Elektronen Anregungen und Kontinua.

Valenzanregungen

Wir haben für die 4. positive Gruppe ($A \ ^1\Pi \leftarrow X \ ^1\Sigma^+$) den Verlauf der Oszillatorenstärke, den Beitrag des schweren Isotops $\text{C}^{13}\text{O}^{16}$ sowie die Form der (5,0) Bande unter Berücksichtigung des Einflusses der Monochromatorauflösung diskutiert. Die Analyse der ($v', 1$) Banden ergab 0.04 \AA als relative Genauigkeit des Monochromators.

Für die vier verbotenen Übergänge nach $a' \ ^3\Sigma^+$, $d \ ^3\Delta_1$, $e \ ^3\Sigma^-$ und $D \ ^1\Delta$ wurden mehrere vorhergesagte, aber bisher nicht beobachtete Banden bestätigt.

Die hoch liegenden Zustände $G \ ^1\Pi$ und die neu zugeordnete Progression S deuten wir als analog den Zuständen $b \ ^1\Pi_u$ und $b' \ ^1\Sigma_u^+$ des isoelektronischen Moleküls N_2 .

Mit Ausnahme von $D \ ^1\Delta$ wurden für alle beobachteten Valenzzustände Schwingungsanalysen durchgeführt. Ferner wurde ein Vergleich mit theoretischen Arbeiten gegeben.

Rydbergserien

Zu den drei Seriengrenzen konnten insgesamt 14 Rydbergserien beobachtet werden, bei denen wir mehrfach neue Zuordnungen entweder einzelner Mitglieder oder der ganzen Serie vorgenommen haben. Unter der Annahme eines konstanten Quantendefektes haben wir die Seriengrenzen ermittelt; sie stimmen gut mit Photoelektronenspektren und anderen optischen Untersuchungen überein.

Für die Serien zur Grenze $CO^+ A^2\Pi$ haben wir lange Progressionen beobachtet und erstmalig eine Schwingungsanalyse durchgeführt.

Ein weiterer wesentlicher Punkt unserer Arbeit war die Analyse von Rydbergzuständen anhand von Korrelationsgeraden. Dabei konnten wir zeigen, daß die Termwerte der Rydbergserien $n\sigma$, $n\pi \pm 5\sigma$ bei den isoelektronischen Molekülen BF, CO und N_2 lineare Funktionen der Ionisationsgrenzen sind.

Schließlich haben wir auch bei den Rydbergzuständen einen Vergleich mit theoretischen Arbeiten vorgenommen.

Zwei-Elektronen Anregungen, Kontinua

Oberhalb von 20 eV konnten wir im Bereich der Kontinuumsabsorption die sehr breiten und schwachen Banden der Zwei-Elektronen Anregungen wiederfinden und vermessen. Im Vergleich zu N_2 , wo ähnlich Zwei-Elektronen Anregungen beobachtet wurden, zeigt sich in Übereinstimmung mit der theoretischen Arbeit von Schirmer et al. (67) eine vielfältigere Struktur.

VI. Literaturverzeichnis

- (1) Synchrotronstrahlung bei DESY, Ein Handbuch für Benutzer, herausgegeben von E.E. Koch und C. Kunz, Hamburg, Juli 1977
- (2) V. Saile, P. Gürtler, E.E. Koch, A. Kozevnikov, M. Skibowski, W. Steinmann, Appl. Optics 15, No. 10, 2559 (1976)
- (3) V. Saile, Dissertation Universität München (1976)
- (4) J.A.R. Samson, Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy, John Wiley, New York, 1967
- (5) Die gesamte Schaltung wurde von G. Sprüssel erstellt und an den Rechner angeschlossen
- (6) R.D. Hudson, Critical Review of Ultraviolet Photoabsorption Cross Sections for Molecules of Astrophysical and Aeronomic Interest, Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand (U.S.) 38 (1971)
- (7) K.H. Hellwege, Einführung in die Physik der Moleküle, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York 1974
- (8) G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1950
- (9) G. Herzberg, Einführung in die Molekülspektroskopie. Die Spektren und Strukturen von Einfachen Freien Radikalen, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1973
- (10) R.S. Mulliken, J.Chem.Phys. 7, 17 (1939)
- (11) A. Unsöld, Physik der Sternatmosphären, Springer-Verlag, 1975
- (12) P. Gürtler, Diplomarbeit, Hamburg, 1976
- (13) P.H. Krupenie, The Band Spectrum of Carbon Monoxide, Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand. (U.S.) 5 (1966)
- (14) S.G. Tilford, J.D. Simmons, Atlas of the Observed Absorption Spectrum of Carbon Monoxide Between 1060 and 1960 Å, J.Phys.Chem. Ref. Data 1, No. 1, 147 (1972)
- (15) J.J. Hopfield, R.T. Birge, Phys. Rev. 29, 922 (1927)

- (16) H.J. Henning, *Ann. d. Physik* 13, 599 (1932)
- (17) Y. Tanaka, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo)*, 39, 447 (1942)
- (18) T. Takamine, Y. Tanaka, M. Iwata, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo)*, 40, 371 (1943)
- (19) M. Ogawa, *J. Chem. Phys.* 43, 2142 (1965)
- (20) M. Ogawa, 3^d Int. Conf. VUV Radiation Physics, Tokyo, 1971
- (21) M. Ogawa, S. Ogawa, *J. Mol. Spectrosc.*, 41, 393 (1972)
- (22) S. Ogawa, M. Ogawa, *J. Mol. Spectrosc.*, 49, 454 (1974)
- (23) K. Codling, A.W. Potts, *J. Phys. B*, 7, No 1, 163 (1974)
- (24) K. Katanabe, M. Zelikoff, E.C.Y. Inn, Air Force Cambridge Research Centre Tech. Rep. 53-23, Geophysical Research Papers No. 21 (1953)
- (25) H. Sun, G.L. Weissler, *J. Chem. Phys.* 23, 1625 (1955)
- (26) B.A. Thompson, P. Harteck, R.R. Reeves Jr., *J. Geophysical Research* 68, 6431 (1963)
- (27) R.E. Huffman, J.C. Larrabee, Y. Tanaka, *J. Chem. Phys.* 40, 2261 (1964)
- (28) G.R. Cook, P.H. Metzger, M. Ogawa, *Can. J. Phys.* 43, 1706 (1965)
- (29) R.B. Cairns, J.A.R. Samson, *J. Geophysical Research* 70, 99 (1965)
- (30) R.B. Cairns, J.A.R. Samson, *J. Opt. Soc. Am.* 56, 526 (1966)
- (31) M. Sasanuma, E. Ishiguro, Y. Morioka, M. Nakamura, 3^d Int. Conf. VUV Radiation Physics, Tokyo, 1971
- (32) L.C. Lee, R.W. Carlson, D.L. Judge, M. Ogawa, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 13, 1023 (1973)
- (33) W.S. Watson, D.T. Stewart, A.B. Gardner, M.J. Lynch, *Planet. Space Sci.*, 23, 384 (1975)
- (34) L.C. Lee, R.W. Carlson, D.L. Judge, *Molecular Phys.*, 30, 1941 (1975)
- (35) B.E. Cole, R.N. Dexter, *J. Phys. B*, 11, 1011 (1978)
- (36) R.K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* 43, 4403 (1965)

- (37) Y. Tanaka, A.S. Jursa, F. LeBlanc, J. Chem. Phys., 26, 862 (1957)
- (38) J.E. Hesser, J. Chem. Phys. 48, 2518 (1968)
- (39) M.J. Numma, E.J. Stone, E.C. Zipf, J. Chem. Phys. 54, 2627 (1971)
- (40) E.N. Lassettre, A. Skerbele, J. Chem. Phys. 54, 1597 (1971)
- (41) P. Gürtler, Doktorarbeit, Hamburg, 1979
- (42) J.D. Simmons, A.M. Bass, S.G. Tilford, Astrophysical J. 155, 345 (1969)
- (43) Handbook of Chemistry and Physics 51st Edition 1970-71,
R.C. Weast (Editor), The Chemical Rubber Co.
- (44) G. Herzberg, T.J. Hugo, Can. J. Phys. 33, 757 (1955)
- (45) J.D. Simmons, S.G. Tilford, J. Research Nat. Bur. Stand. (U.S.)
75 A (Phys. and Chem.), No. 5, 455 (1971)
- (46) A. Skerbele, V.D. Meyer, E.N. Lassettre, J. Chem. Phys. 44, 4069 (1966)
- (47) J. Mazeau, C. Schermann, G. Joyez, J. Electron. Spectrosc. Rel.
Phenomena 7, 269 (1975)
- (48) S.O'Neil, H.F. Schaefer III, J. Chem. Phys. 53, 3994 (1970)
- (49) L. Åsbrink, C. Fridh, E. Lindholm, Chemical Phys. 27, 159 (1978)
- (50) N. Padial, G. Csanak, B.V. McKoy, P.W. Langhoff,
J. Chem. Phys. 69, 2992 (1978)
- (51) E. Lindholm, Arkiv Fysik 40, 97 (1969)
- (52) P. Gürtler, V. Saile, E.-E. Koch, Chem. Phys. Lett. 48, 245 (1977)
- (53) M.B. Robin, Higher Excited States of Polyatomic Molecules Vol I,
Academic Press, 1974
- (54) D.W. Turner, C. Baker, A.D. Baker, C.R. Brundle
Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley-Interscience,
John Wiley & Sons Ltd., 1970
- (55) S.G. Tilford, J.T. Vanderslice, J. Molec. Spectrosc. 26, 419 (1968)
- (56) S.G. Tilford, J.T. Vanderslice, P.G. Wilkinson,
Can. J. Phys. 43, 450 (1965)

- (57) H.J. Maria, J.L. Meeks, P. Hochmann, J.F. Arnett,
S.P. McGlynn, Chem. Phys. Lett. 19, 309 (1973)
- (58) H.T. Wang, W.S. Felps, G.L. Findley, A.R.P. Rau,
S.P. McGlynn, J. Chem. Phys. 67, 3940 (1977)
- (59) R.B. Caton A.E. Douglas, Can. J. Phy. 48, 432 (1969)
- (60) P. Dehmer, W.A. Chupka, Photoionenspektren unveröffentlicht
- (61) U. Fano, Phys. Rev. 124, 1866 (1961)
- (62) U. Fano, J.W. Cooper, Phys. Rev. 137A, 1364 (1965)
- (63) U. Fano, J.W. Cooper, Rev. Mod. Phys. 40, 441 (1968)
- (64) T. Betts, V. McKoy, J. Chem. Phys. 54, 113 (1971)
- (65) H. Lefebvre-Brion, C.M. Moser, R.K. Nesbet
J. Molec. Spectrosc. 13, 418 (1964)
- (66) L. Åsbrink, C. Fridh, E. Lindholm, K. Codling,
Physica Scripta 10, 183 (1974)
- (67) J. Schirmer, L.S. Cederbaum, W. Domcke,
Chemical Phys. 26, 149 (1977)
- (68) L. Åsbrink, C. Fridh, Physica Scripta 9, 338 (1974)
- (69) K. Codling, Astrophys. J. 143, 552 (1966)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Gruppe Synchrotronstrahlung des II. Instituts der Universität Hamburg und der Forschungsgruppe F 41 beim Deutschen Elektronen-Synchrotron in Hamburg angefertigt.

Für die Themenstellung und gute Betreuung der Arbeit gilt mein Dank an erster Stelle Herrn Privat-Dozent Dr. E.-E. Koch, der stets für mich Zeit gehabt hat.

Besonders danken möchte ich auch Herrn Dipl.-Phys. P. Gürtler und Herrn Dr. V. Saile. Ihre Einführung und Anleitung während der Messungen sowie Diskussion und Hilfe bei Auswertung und Konstruktion waren entscheidende Voraussetzungen meiner Arbeit.

Für die Anleitung und Hilfe zur Datennahme und Auswertung auf dem Rechner danke ich den Herren Dipl.-Phys. G. Sprüssel und Ing. O. Beimgraben.

Frau Dr. P. Dehmer und Prof. Dr. W. Chupka bin ich für die Überlassung der Photoionenspektren zu Dank verpflichtet.

Weiterhin gilt mein Dank allen Mitgliedern der Gruppe F 41, die mir geholfen und mich beraten haben.

Der Werkstatt des II. Instituts unter der Leitung von Herrn Weber danke ich für die sorgfältige Anfertigung von Spiegelkammer und Justiereinrichtung.

Die Photographie der Toroidspiegelkammer hat Fräulein C. Schulz angefertigt und die Reinschrift des Manuskriptes Frau A. Schmidt übernommen. Beiden möchte ich für ihre Mithilfe danken.

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