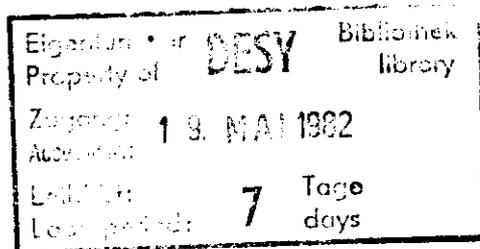


Interner Bericht
DESY F41
HASYLAB 82-01
März 1982

Photoemissionsuntersuchungen mit variabler Anregungsenergie

an festem N_2 , CO , O_2 und CO_2 :

Bindungsenergien und partielle Wirkungsquerschnitte



von

Hans - Joachim Lau

DESY behält sich alle Rechte für den Fall der Schutzrechtserteilung und für die wirtschaftliche Verwertung der in diesem Bericht enthaltenen Informationen vor.

DESY reserves all rights for commercial use of information included in this report, especially in case of filing application for or grant of patents.

**“Die Verantwortung für den Inhalt dieses
Internen Berichtes liegt ausschließlich beim Verfasser“**

Photoemissionsuntersuchungen mit variabler Anregungsenergie

an festem N_2 , CO, O_2 und CO_2 :

Bindungsenergien und partielle Wirkungsquerschnitte

Experimentelle physikalische Diplomarbeit

des Fachbereichs Physik

der Universität Hamburg

von

Hans - Joachim Lau

Hamburg 1982

Photoemission investigations with variable
excitation energy on solid N_2 , CO, O_2 and CO_2 :
binding energies and partial cross sections

Abstract

Photoelectron energy distribution curves from polycrystalline solid N_2 , CO, O_2 and CO_2 have been measured for excitation energies $10 \text{ eV} \leq h\nu \leq 40 \text{ eV}$ using synchrotron radiation. The binding energies of the valence bands have been determined and the energy shifts relative to the gas phase values are discussed. For all materials strong resonances in the partial photoionization cross sections for the valence bands roughly 3 to 4 eV above threshold have been observed. These states are closely related to negative-ion shape resonances observed in gas phase spectra.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1	4.3.	Sauerstoff	79
2.	Experimenteller Aufbau und Durchführung der Messungen	3	4.3.1.	Bindungsenergien	80
2.1.	Strahlführung und Monochromator	3	4.3.2.	Intensitäten	82
2.2.	Aufbau für Photoemissionsexperimente	5	4.4.	Kohlendioxid	87
2.2.1.	Kryostat	5	4.4.1.	Bindungsenergien	88
2.2.2.	Elektronenenergieanalysator	6	4.4.2.	Intensitäten	90
2.3.	Probenpräparation	10	4.5.	Matrixsystemen N ₂ und O ₂ in Neon	95
2.4.	Durchführung der Experimente	13	5.	Zusammenfassung	99
2.5.	Potentialschema und Festlegung der Energieskala	16		Anhang	100
2.6.	Normierung der Spektren und Fehlerabschätzung	19		Literaturverzeichnis	101
3.	Theoretische Grundlagen	26			
3.1.	Freie Moleküle	27			
3.1.1.	Elektronenkonfigurationen und Bezeichnungsweise	27			
3.1.2.	Beschreibung freier Moleküle	30			
3.1.3.	Photoemission an freien Molekülen	34			
3.2.	Molekulare Festkörper	37			
3.2.1.	Kristallstruktur und Gitterparameter	37			
3.2.2.	Festkörpertheorie für Molekülkristalle	37			
3.2.3.	Photoemission im Drei-Stufen-Modell	38			
3.2.3.1.	Der Anregungsprozess	39			
3.2.3.2.	Transport im Festkörper und Streuprozesse	41			
3.2.3.3.	Austritt der Elektronen	45			
3.2.4.	Spezielle Gas-Festkörper Unterschiede	47			
3.2.4.1.	Bindungsenergieverschiebungen und Polarisationsenergie	47			
3.2.4.2.	Diskrete Anregungen oberhalb des 1. Ionisationspotentials	50			
3.3.	Matrixisolationspektroskopie	53			
4.	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	55			
4.1.	Stickstoff	56			
4.1.1.	Bindungsenergien	57			
4.1.2.	Intensitäten	61			
4.2.	Kohlenmonoxid	71			
4.2.1.	Bindungsenergien	72			
4.2.2.	Intensitäten	74			

1. Einleitung

Photoemissionsuntersuchungen bilden ein sehr effektives Hilfsmittel um die elektronische Struktur von Atomen, Molekülen und Festkörpern aufzuklären. (s.u.a. Gl 79)

Die Untersuchungen von Edelgaskristallen (Schw 75, SKJ 80) und einfachen molekularen Festkörpern (kondensierten Gasen) mit unterschiedlichen Methoden (G 79, HSK 75, N 77), die seit einiger Zeit unter Ausnutzung der Vorteile, die die Synchrotronstrahlung bei DESY bietet, durchgeführt wurden, werden mit dieser Arbeit erweitert um Photoelektronenenergieverteilungsmessungen an kondensiertem N_2 , CO , O_2 und CO_2 mit guter energetischer Auflösung im Photonenenergiebereich von etwa 10 - 40 eV .

Die bisher vorliegenden Photoemissionsarbeiten an kondensierten atmosphärischen Gasen beschränken sich auf die Bestimmung der Energielagen einzelner Niveaus, deren energetische Breite und die Diskussion der Bindungsenergieverschiebungen.

In dieser Arbeit wird die Abstimmbarkeit der Photonenenergie ausgenutzt, um erstmals auch partielle Wirkungsquerschnitte über den zugänglichen Energiebereich zu erhalten.

Die schwache van-der-Waals- Wechselwirkung in den Molekülkristallen legt deren Behandlung als orientiertes Gas nahe, da die molekularen Bausteine erhalten bleiben. Daraus ergibt sich die Fragestellung, wie weit Übereinstimmung zwischen Gas- und Festkörperphotoemissionsspektren besteht.

Aus unseren Ergebnissen, die in Abschnitt 4 diskutiert werden, ergibt sich, daß bei geringer Photonenenergie die Energieverteilungskurven durch Festkörpereffekte (Einfluß der Leitungsbandzustandsdichte) bestimmt werden, während oberhalb einer substanzabhängigen Grenzenergie der molekulare Charakter in den Spektren dominiert, d.h. in diesem Bereich stimmen die Verzweigungsverhältnisse der Festkörper mit denen der entsprechenden Gase überein.

Auch können aufgrund unserer Ergebnisse einige bisher nicht erklärte Strukturen in Reflexions- und Elektronenenergieverlustmessungen durch die Photoelektronenspektren interpretiert werden.

In Abschnitt 2 werden der experimentelle Aufbau und die Durchführung der Messungen sowie die verschiedenen Stufen der Auswertung und die Fehlerabschätzung erläutert.

Außerdem wird die Problematik der absoluten Energieniveaufestlegung dargestellt und eine für diese Arbeit gültige Konvention vereinbart. Die theoretischen Grundlagen in Abschnitt 3 werden unterteilt in die Betrachtung freier Moleküle und die Beschreibung molekularer Festkörper. Im ersten Teil werden einige theoretische Beschreibungsmöglichkeiten für freie Moleküle und Photoemissionsexperimente an freien Molekülen vorgestellt, um die Photoemission an molekularen Festkörpern mit denen der entsprechenden Gase vergleichen zu können.

Zusätzlich zum Drei-Stufen-Modell der Photoemission werden noch spezielle Gas- Festkörper- Unterschiede diskutiert und einige Aspekte der Matrixisolationsspektroskopie dargestellt.

In Abschnitt 4 werden die experimentellen Ergebnisse vorgestellt und im Rahmen des unter 3. entwickelten Modells diskutiert.

Neben den Bindungsenergien der verschiedenen Energieniveaus und den partiellen Wirkungsquerschnitten werden auch Streuprozesse untersucht. In molekularen Festkörpern sind Streuprozesse in diesem Energiebereich bisher kaum untersucht worden, während in festen Edelgasproben, die ebenfalls durch die van-der-Waals-Wechselwirkung gebunden sind, diese Prozesse gut verstanden sind.

Aufgrund einer größeren Zahl von Anregungsprozessen, die in molekularen Festkörpern möglich sind (z.B. intramolekulare Schwingungen), ergeben sich starke Abweichungen in der Beschreibung der Streuprozesse gegenüber den Edelgaskristallen.

Die Ergebnisse der Photoemissionsmessungen an den Matrixsystemen 1 % O_2 bzw. 1 % N_2 in Neon werden ebenso vorgestellt. Wegen der geringen Konzentrationen der Gastmoleküle sind die Meßsignale sehr schwach. Für zukünftige Messungen, die auch Aussagen über Energietransfer- und Relaxationsprozesse zulassen, werden veränderte Präparations- und Meßbedingungen vorgeschlagen.

2. Experimenteller Aufbau und Durchführung der Messungen

Die Messungen wurden im neuen Hamburger Synchrotron Strahlungslabor (HASYLAB) bei DESY mit der Strahlung des Speicherringes DORIS durchgeführt.

Der Einsatz der Synchrotronstrahlung für die Atom-, Molekül- und Festkörperspektroskopie ermöglicht durch die hohe Intensität und Stabilität des Photonenflusses den Einsatz hochauflösender Monochromatoren, den Zugang zu Photonenenergiebereichen, die durch konventionelle Lichtquellen nicht erreicht werden sowie die Ausnutzung anderer spezieller Eigenschaften der Strahlung, wie z.B. die Polarisation und Zeitstruktur (KK 77).

2.1. Strahlführung und Monochromator

Bei dem für unsere Messungen eingesetzten hochauflösenden 3-m-normal-incidence-Monochromator HONORMI (eine modifizierte Version des Modells McPherson 225.3 D) ist ein Spektralbereich von 6 - 40 eV zugänglich. Am HONORMI werden z.Zt. neben den Photoemissionsexperimenten an Molekülkristallen auch noch weitere Experimente durchgeführt. Dazu zählen:

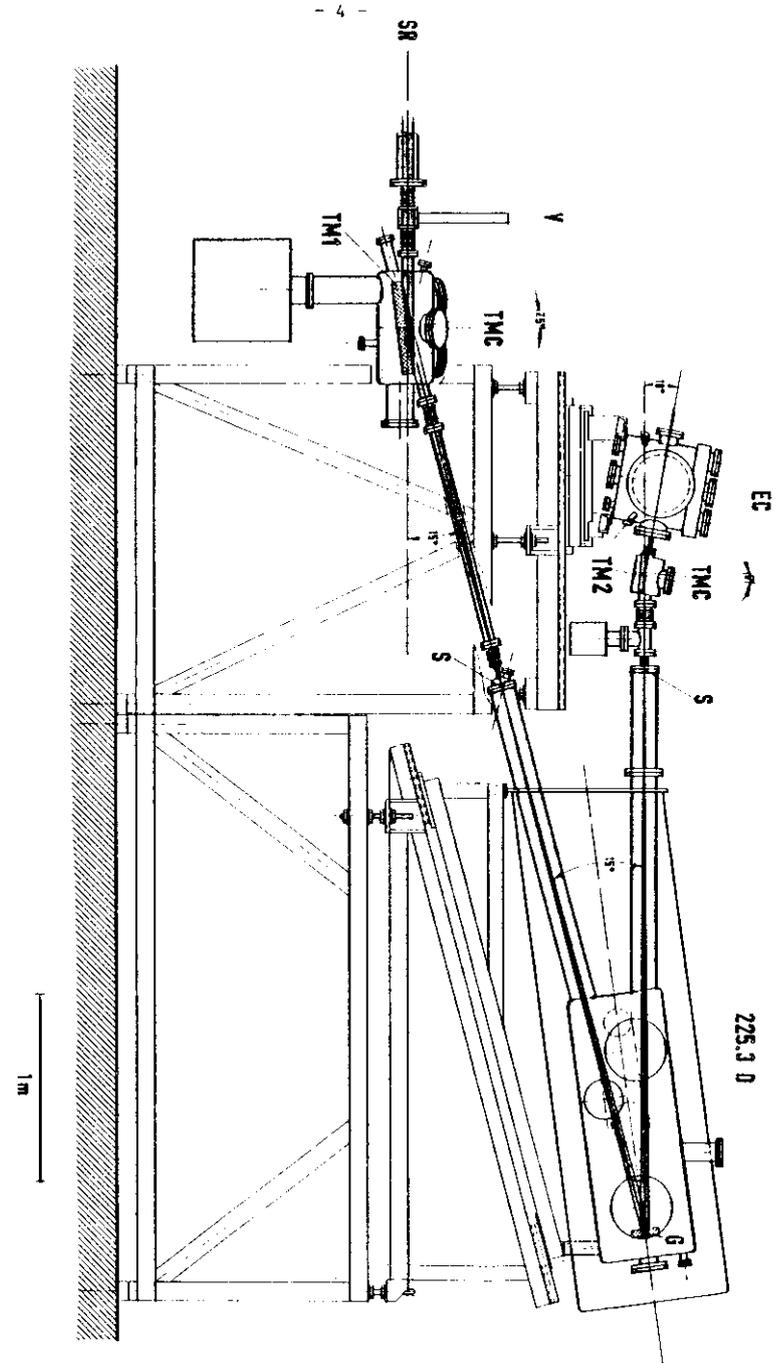
- Zwei-Photonen-Experimente (Saile, Bernstorff) (S 80)
- Absorptionsmessungen an Matrixsystemen (Fock, Lau, Koch) sowie Gürtler (G 79)
- Leitfähigkeitsmessungen an flüssigen Edelgasen (Reiningger, Asaf, Laporte, Saile und Steinberger) (RALSS 81)
- Massenspektroskopie (Lewandowski, Hotop, Ruf)
- Reflexionsmessungen (Sprüssel, Skibowski, Saile) (SSS 79)

Der Aufbau der Strahlführung und des Monochromators wurde an anderer Stelle ausführlich beschrieben (SGKSS 76, S76), so daß hier nur eine Kurzbeschreibung erfolgen soll (Abb.1):

Die Synchrotronstrahlung wird, vom Tangentialpunkt kommend, aus dem direkten Strahl durch einen Planspiegel horizontal um 15° abgelenkt. Durch den Toroidspiegel (TM1) erfolgt, unter gleichzeitiger vertikaler Ablenkung um 15° die Fokussierung auf den Monochromatoreintrittsspalt (S). Nach der Reflexion am Gitter (G) tritt am Austrittsspalt der monochromatisierte Strahl wieder aus und wird durch den Toroidspiegel (TM2) um 10° nach oben abgelenkt. Dabei erfolgt eine 1:1 Abbildung des Austrittsspalt es genau in die Mitte der Experimentierkammer (EC) (F 79).

Der Monochromator läßt sich mit drei, unter Vakuumbedingungen verstell-

Abbildung 1: Der Inzidenzmonochromator HONORMI (Beschreibung s. Text)



baren Spalten unterschiedlicher Breite mit folgenden Auflösungen betrieben:

Spaltbreite	Auflösung
1mm/0.3mm	3 Å / 0.9 Å ⁴⁾
50 µm	0.15 Å
10 µm	0.03 Å

a) Zwischen den Messungen im Februar/März 1981 und im Juli/August 1981 wurde die Spaltbreite des größten Spaltes auf 0.3mm verringert.

Das Gitter des Monochromators wird durch einen Schrittmotor über eine Spindel und einen Hebelarm nach dem McPherson Prinzip gedreht, bei gleichzeitiger Translation entlang der Winkelhalbierenden zwischen Ein- und Austrittsspalt (Sa 67).

Die Wellenlängenanzeige (in Å) erfolgt durch einen optischen Drehgeber, wobei der nullten Beugungsordnung die Wellenlänge 0 Å zugeordnet wird. Die absolute Genauigkeit (bestimmt durch eine Reihe von Referenzlinien) für Wellenlängen unterhalb 800 Å und oberhalb 1200 Å ist besser als ± 0.3 Å, im Zwischenbereich treten Abweichungen bis zu 7 Å von den Literaturwerten auf. Diese Abweichungen werden vermutlich verursacht durch mechanischen Verschleiß an der Feinmechanik des Monochromators, sind aber für unsere Messungen unbedeutend, da dies einem maximalen Fehler von 0.03 eV entspricht, die Elektronenoptik (s. Elektronenenergieanalysator) jedoch nur mit einer Auflösung von einigen Zehntel eV betrieben wurde.

2.2. Aufbau für Photoemissionsexperimente

Zur Durchführung von Photoelektronenemissionsexperimenten an kondensierten Molekülen benötigt man neben der Lichtquelle einen Kryostaten und ein Elektronenmeßsystem.

2.2.1. Kryostat

Wir verwendeten einen kommerziellen Helium- Verdampferkryostaten der Fa. Leybold. Zur Temperaturmessung an der Probe wurde ein Kohleschichtwiderstand thermisch an den Probenhalter gekoppelt, aus dessen Widerstandskennlinie die Temperatur ermittelt werden konnte. Durch eine in den Kryostaten eingebaute Widerstandsheizung ließ sich die Probentemperatur über einen Bereich von etwa 7 K bis zur Raumtemperatur regeln.

2.2.2. Elektronenenergieanalysator

Zum Nachweis der Elektronen wurde ein kommerzieller zweistufiger Doppelzylinder-Elektronenenergieanalysator (C M A = cylindrical mirror analyzer) der Fa. Physical Electronics (Mod. 15-255) verwendet. Über die Arbeitsweise und Eigenschaften liegen zahlreiche Veröffentlichungen vor (P 74, P 75), so daß nur eine kurze Beschreibung erfolgen soll:

Der Analysator besteht aus zwei konzentrisch hintereinanderliegenden Doppelzylindern mit einer dazwischenliegenden Blende. Zwischen der Probe und dem 1. Zylinder befindet sich ein hemisphärisches Bremsfeld- System (retarding- grid), hinter der 2. Stufe eine Wechselblende B (2 mögliche Durchmesser: 1.5 mm bzw. 4 mm) und ein Channeltron zum Nachweis der transmittenen Elektronen. Die Luminosität des Analysators ist gegeben durch

$$L = T \cdot A$$

wobei die Transmission T angibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Elektron, das in den Analysator gelangt, nachgewiesen wird und A die vom Analysator akzeptierte Fleckgröße (s.u.).

Der Analysator läßt sich in zwei Betriebsmoden betreiben:

Non-retarding-mode (Abb. 2a)

Zwischen den beiden Zylindern liegt die Spannung

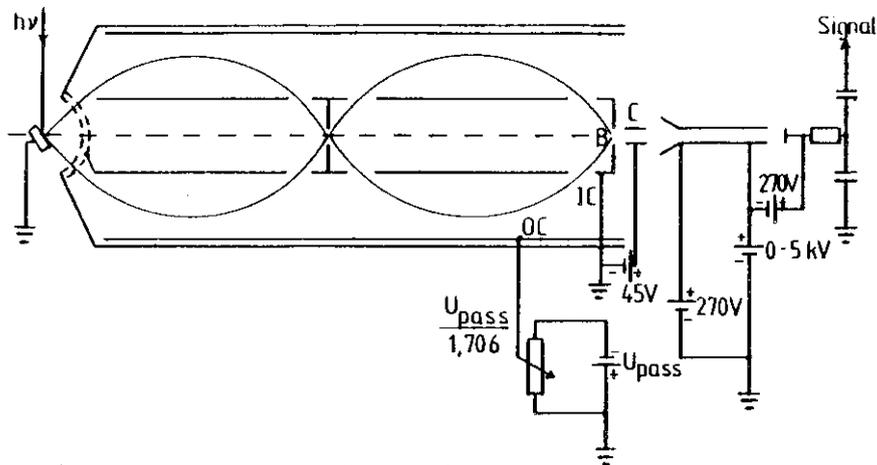
$$U_{\text{pass}} = E_{\text{pass}} / 1.706$$

die nur eine Transmission von Elektronen mit der kinetischen Energie E_{pass} (sog. Pass-Energie) erlaubt. Der innere Zylinder und das retarding-grid-System sind geerdet. Die Elektronen treten mit ihrer kinetischen Energie in den Analysator ein. Es können jedoch nur Elektronen den Analysator durchqueren, die beim Verlassen der Probe die Pass- Energie besitzen und mit der CMA- Achse den richtigen Winkel von 42.3 ± 6 ° einschließen. Die Energieauflösung für diese Betriebsart hängt nur von der Geometrie des Analysators und der Pass-Energie ab und beträgt für eine Punktquelle laut Herstellerangabe

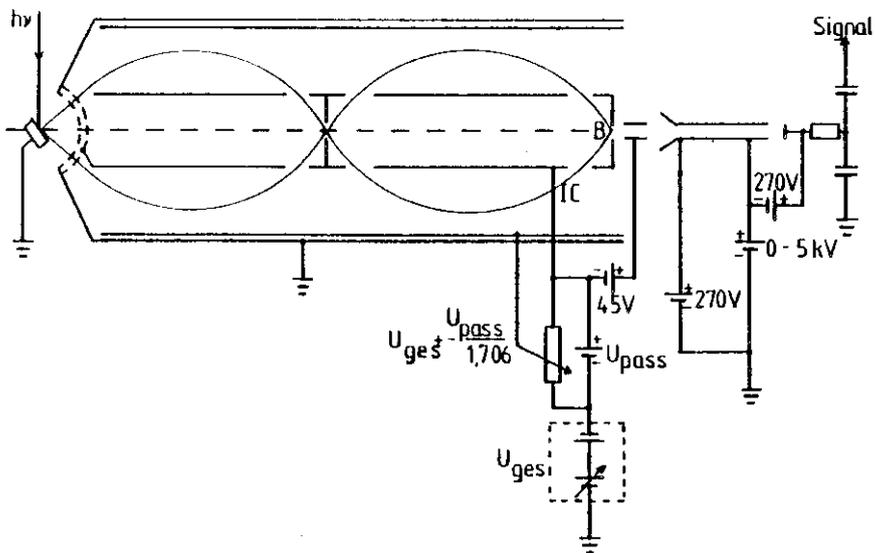
$$\Delta E / E_{\text{pass}} = 0.6 \text{ \% bzw. } 2\%$$

für die kleine bzw. große Blende hinter der 2. Stufe.

Eine Energieverteilungskurve (EDC = energy distribution curve) erhält man durch Verändern der Zylinderspannung U_{pass}.



Analysator im non-retarding-mode



Analysator im retarding-mode

Abb. 2: Schaltskizze für den Energieanalysator (Beschreibung s. Text)

Da die Pass-Energie stets gleich der kinetischen Energie der nachgewiesenen Elektronen ist, ist die Energieauflösung innerhalb einer EDC nicht konstant.

Retarding- Mode (Abb. 2b)

Die Zylinderspannung U_{pass} wird fest eingestellt. Das zweite Netz am retarding-grid-System ist mit dem inneren Zylinder verbunden. Überlagert man der Zylinderspannung eine zweite Spannung U_{kin} , so werden alle Elektronen zwischen den Retardierungsnetzen durch diese Spannung beschleunigt bzw. abgebremst, je nach dem Vorzeichen der Summenspannung zwischen den Netzen:

$$E_{kin} = E_{kin}^0 + e (U_{pass} + U_{kin})$$

wobei E_{kin}^0 die kinetische Energie vor Eintritt in den Analysator ist. Nachgewiesen werden dann diejenigen Elektronen, für die die kinetische Energie nach dem Durchlaufen des retarding-grid-Systems gleich der Pass-Energie ist.

Eine EDC erhält man durch Variation der Beschleunigungsspannung bei konstanter Pass-Energie und damit auch konstanter Energieauflösung. Diese ist wie vorher gegeben durch

$$\Delta E / E_{pass} = 0.6 \% \text{ bzw. } 2 \%$$

Allerdings treten durch die Retardierungsnetze Brechung der Elektronenbahn und Streuung der Elektronen auf.

Durch die Brechung der Elektronen wird der akzeptierte Analysatorfleck abhängig von ihrer kinetischen Energie und es gilt für den akzeptierten Fleckdurchmesser D (P 74, P 75):

$$\begin{aligned} \text{kleine Blende: } D &= 1.5 \left(\frac{E_{pass}}{E_{kin}} \right)^{1/2} \\ \text{große Blende: } D &= 4.0 \left(\frac{E_{pass}}{E_{kin}} \right)^{1/2} \end{aligned}$$

Da die Analysatorluminosität proportional zum Analysatorfleck $A = \pi D^2$ ist, wird die Luminosität damit proportional zu E_{pass}^2 für feste kinetische Energie, solange der akzeptierte Fleck kleiner ist, als der ausgeleuchtete.

Bei unseren Messungen betrug die Quellpunktgröße durch die gute Fokussierung der Synchrotronstrahlung etwa $1 \mu m^2$ und es wurde durch entsprechende Wahl von E_{pass} dafür gesorgt, daß der akzeptierte Analysatorfleck stets größer war als $1 \mu m^2$. Damit war die Luminosität unabhängig von D .

Über die Transmission des Analysators als Funktion der kinetischen Energie der nachgewiesenen Elektronen ist quantitativ nicht viel bekannt. Oft wird eine Korrekturkurve bestimmt durch Variation der Retardierungsspannung für Elektronen bestimmter kinetischer Energie. Dadurch läßt sich aber nur die Analysatorfleckgröße korrigieren, die bei uns keinen Einfluß besitzt. Da die Transmission nicht einfach meßbar ist (Messung der Photoionisationswirkungsquerschnitte der Gase sind wegen einer Korrektur auf das akzeptierte Volumen unsicher), wird hier angenommen, daß die Transmission für Elektronen mit kinetischer Energie größer als 5 eV konstant ist.

Die EDC's wurden nur mit 10 bzw. 30 eV Pass-Energie gemessen.

Aus Vergleichen unserer gemessenen Halbwertsbreiten mit denen anderer Autoren (s. Diskussion der Ergebnisse) ergab sich, daß die Auflösung bei 10 und 30 eV Pass-Energie vergleichbar sind (bezogen auf die Breite der untersuchten Strukturen) und zwar deutlich besser, als durch die erwartete Auflösung angegeben wird. Dies ist auf die kleine Quellpunktgröße zurückzuführen.

Die geometrische Anordnung der einzelnen Komponenten ist in Abb. 3 schematisch dargestellt. Dabei liegt die Analysatorachse in der Ebene, die durch die Ausbreitungs- und Polarisationsrichtung (\vec{E}) der Synchrotronstrahlung aufgespannt wird und steht senkrecht zum einfallenden Strahl. Die Probenormale bildet einen Winkel von 70° mit dem einfallenden Strahl, so daß der reflektierte Strahl den Analysator nicht trifft.

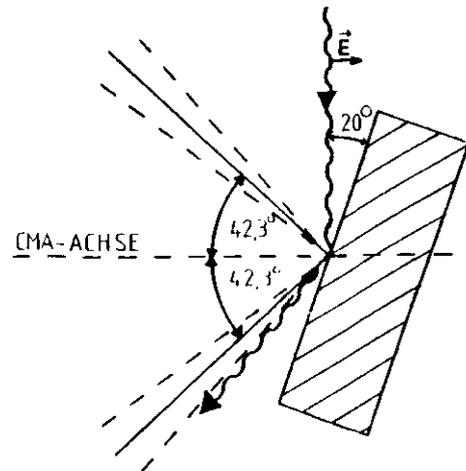


Abb. 3: Geometrische Anordnung von Probe und Analysator zum einfallenden Strahl.

2.3. Probenpräparation

Für die Proben wurden hochreine Gase der Fa. L'Air Liquide verwendet mit folgenden Reinheiten:

O ₂	: 99.998 %
N ₂	: 99.9992 %
CO	: 99.997 %
CO ₂	: 99.998 %
Ne	: 99.9990 %

Durch ein auf Ultrahochvakuumbedingungen ausgelegtes Gaseinlaßsystem (Abb. 4) mit einem durch 5 UHV- Ventile abgeschlossenen Mischbereich (V₁, V₂) und getrennt evakuierbaren Zuleitungen (GE1, GE2) sowie einem Dosierventil direkt an der Experimentierkammer und einer Kapillarzuleitung wurden die Gase direkt vor den gekühlten Probenhalter geleitet.

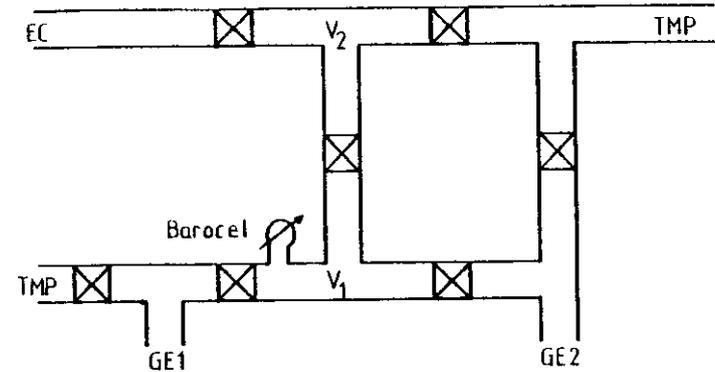


Abb 4: Gaseinlaßsystem : GE 1,2 : Gaseinlaß von Vorratsbehältern, TMP : Turbomolekularpumpe, EC : Experimentierkammer

Durch eine Turbomolekularpumpe konnte im Gaseinlaßsystem ein Druck von etwa 10^{-7} mbar erreicht werden.

Während der Mischbereich für die Messungen an reinen Molekülkristallen nicht benötigt wird, wurden die Gasmischungen für Matrixuntersuchungen nach folgender Prozedur hergestellt: Die Gase werden, entsprechend dem gewünschten Mischungsverhältnis, mit den Partialdrücken p_1, p_2 in die Volumina V_1, V_2 eingefüllt. Aus der idealen Gasgleichung, die für die untersuchten Gase bei geringen Drücken gut erfüllt ist, erhält man das Mischungsverhältnis als Verhältnis der Molzahlen n_1, n_2 :

$$n_1 / n_2 = (p_1 V_1) / (p_2 V_2)$$

Die Messung der Partialdrücke erfolgte mit einem gasartenunabhängigen Präzisionsdruckmesskopf der Fa. Barocel. Die Bestimmung der Volumina V_1, V_2 erfolgte relativ zueinander durch Expansion eines Gases mit dem Druck p_2 aus dem Volumen V_2 in das Gesamtvolumen V_1+V_2 . Es folgt wegen der Teilchenzahlerhaltung:

$$V_1 / V_2 = \bar{p} / (p_2 - \bar{p})$$

wobei \bar{p} der Enddruck nach der Expansion ist.

Besonderere Aufmerksamkeit bei der Kondensation bedarf die Aufdampftemperatur. Dazu ist nur sehr wenig quantitativ bekannt. Von Schulze et.al. (SKK 74) wurde gezeigt, daß mit steigender Präparationstemperatur die optische Dichte (und damit die Größe der Kristallite) ansteigt und bei einer charakteristischen Temperatur T_{ch} ein Plateau erreicht. Unterhalb von T_{ch} entstehen schneeartige Schichten, oberhalb davon polykristalline Filme aus großen Kristalliten und damit von hoher Transparenz außerhalb von Absorptionslinien.

In Abb. 5 (G 79) ist der Einfluß unterschiedlicher Präparationsbedingungen auf Absorptionsspektren dargestellt.

Die Entstehung schneeartiger Schichten läßt sich direkt mit dem Auge beobachten für das Wachstum dicker Schichten.

Unsere Proben reiner Molekulkristalle wurden bei etwa 25 K aufgedampft, also oberhalb von T_{ch} für N_2 . Für die übrigen Moleküle wird ebenfalls ein T_{ch} im gleichen Bereich erwartet ($T_{ch} = 18 K$ für N_2).

Für die Matrixisolations-spektroskopie sind Konzentrationen von 0.03 % bis 0.3 % Fremdatome bzw. Moleküle für eine gute Isolation erforderlich (G 79), denn, wie von Nürnberg (N 77) berechnet wurde ist die Paarbildungswahrscheinlichkeit für Xe-Atome in einer Ar-Matrix bereits für einen 5 %-igen Xe Anteil schon etwa 50 %.

Bei der Photoemission an Isolatoren, wie sie bei den untersuchten Substanzen vorliegen, ist zu beachten, daß sich die Proben stark aufladen können, da die erzeugten Löcher wegen der geringen Leitfähigkeit nicht oder nur unvollständig durch Elektronen von der Unterlage kompensiert werden. Schwentner (Schw 75) zeigte für feste Edelgase, daß oberhalb von 10 nm dicken Schichten Aufladungen in Form von Raumladungen auftreten, die so stark sein können, daß Elektronen mit einer um bis zu 2 eV verringerten kinetischen Energie nachgewiesen werden. Zur Vermeidung von Aufladungen werden folgende Möglichkeiten

diskutiert:

- Verwendung dünner Schichten bis zu 10 nm
- Aufladungskompensation durch Elektronenbeschuß (Glühfaden) bzw. Photoemission an der Unterlage durch Laserbeschuß bei geringer Energie
- Bedeckung der Probe mit dünnen Goldfilmen.

Wir entschieden uns für die Verwendung dünner Schichten und häufiges Wechseln der Schichten. Wie sich bei der Auswertung zeigte, waren die Aufladungseffekte mit maximal 0.4 eV Verringerung der kinetischen Energie gering.

Diese großen Aufladungen traten nur bei sehr lange mit hoher Intensität bestrahlten Proben auf. Durch die Verwendung eines "Strahlstop" ließ sich die Bestrahlungsdauer auf die wirkliche Meßzeit verringern.

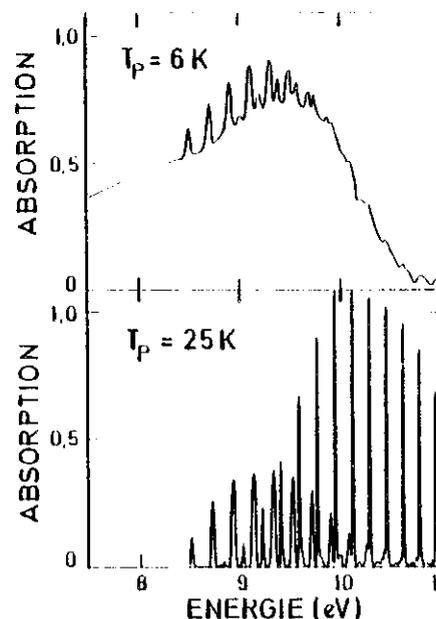


Abb. 5: Vergleich der Spektren von zwei N_2 -Schichten, die bei unterschiedlichen Temperaturen T_p präpariert wurden (aus: G 79)

2.4 Durchführung der Experimente

Die Photoemissionsexperimente wurden in der Experimentierkammer bei einem Basisdruck von etwa 10^{-10} mbar durchgeführt.

Zu Beginn einer Meßreihe wurde der Kryostat während der Abkühlung aus dem direkten Strahl herausgeschwenkt und ein direktes Spektrum (Spektralverlauf der Synchrotronstrahlung hinter dem Monochromatoraustrittsspalt) aufgenommen, um später die bei bestimmten Photonenenergien gemessenen EDC's auf die Intensität des einfallenden Strahles normieren zu können. Die Aufnahme photoelektrisch registrierter Absorptionsspektren wurde u.a. ausführlich von Fock (F 79) beschrieben. Hier soll kurz das Prinzip wiedergegeben werden.

Ein Fenster im direkten Strahl wird vakuumseitig mit Natriumsalicylat beschichtet und mit der Synchrotronstrahlung bestrahlt. Die emittierte Lumineszenzstrahlung ist in ihrer Intensität proportional zur Intensität der eingestrahlten Photonen im zugänglichen Energiebereich von 6 - 40 eV. (B 69, Sa 67) Da die Lumineszenzstrahlung im sichtbaren Bereich des Spektrums liegt, kann sie mit einem außerhalb der Kammer montierten Photomultiplier (Valvo XP 2020) photoelektrisch gemessen werden. Der Multiplierstrom ist dann ebenfalls proportional zur eingestrahlten Intensität, da stets nur Lumineszenzphotonen der gleichen Energie nachgewiesen werden.

Die Intensität wird als Funktion der Wellenlänge auf eine PDP 11/45 Rechenanlage ausgegeben.

Nach der Aufnahme des direkten Spektrums wurde der Probenhalter am Kryostat für die Photoemissionsmessungen wieder in den Strahl geschwenkt. Das schematische Schaltbild (Abb. 6) soll den Meßvorgang erläutern: Der Northern Tracor Vielkanalanalysator (Modell NS 560) steuert die Aufnahme der EDC's. Seinen 256 Kanälen K sind durch die interne Spannungsquelle $U_0(K)$ Werte von 0 bis + 4.2 V zugeordnet, die am Ausgang ' horizontal out ' zugänglich sind.

Um eine Zuordnung der Kanalnummern zur kinetischen Energie der im retarding-mode nachgewiesenen Elektronen zu bekommen, benutzten wir folgende Schaltung: Durch ein erdfreies Solartron-Netzgerät und einen Spannungsteiler R wird auf die Spannung $U_0(K)$ eine negative Spannung $U_1 = -4.2$ V addiert, so daß an der Widerstandskassette R_1 zum linearen Operationsverstärker Kepco (Power Supply Programmer NTC 2000) Spannungen U_i zwischen -4.2 und 0 V anliegen.

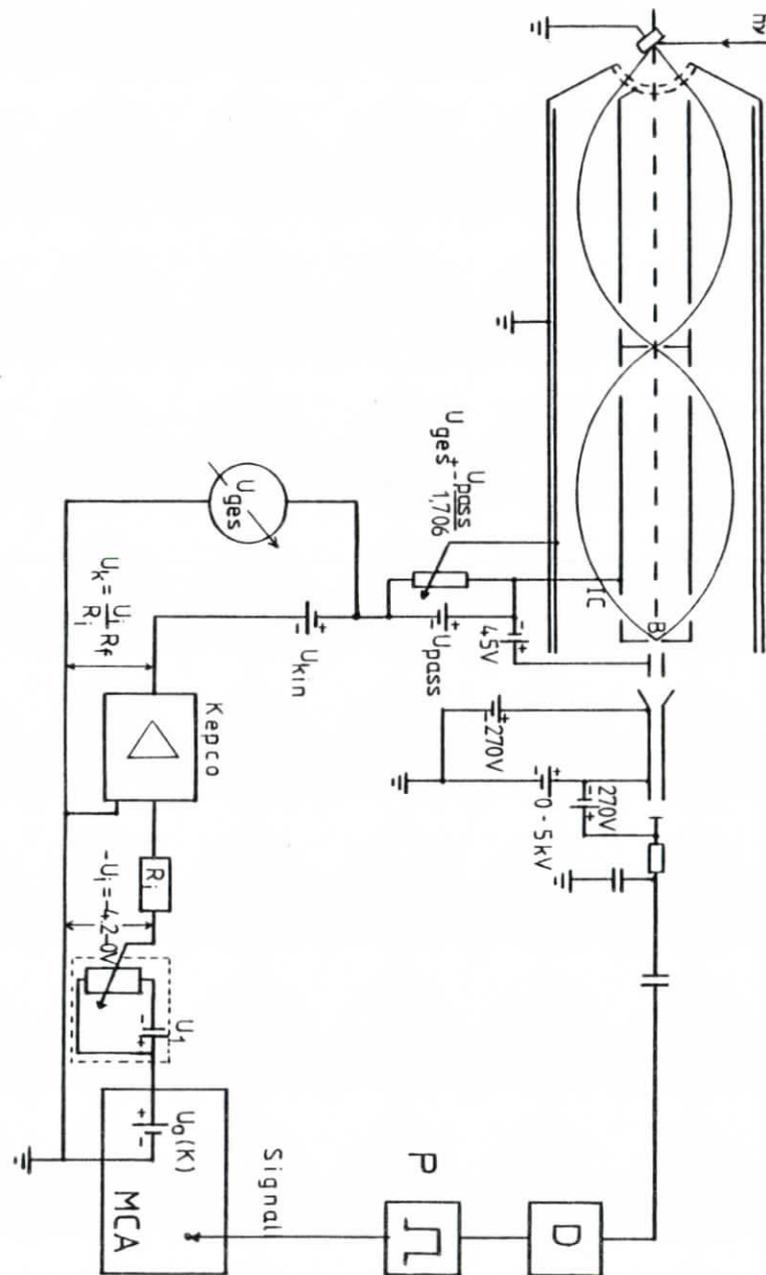


Abb. 6: Schaltskizze zur Aufnahme von Photoelektronenenergieverteilungskurven (Beschreibung s. Text)

Es lassen sich verschiedene Widerstandswerte R_i unabhängig voneinander einschalten. Sie sind so gewählt, daß die Verstärkung der anliegenden Spannungen nach der Gleichung

$$U_k(K) = (U_i / R_i) \cdot R_f$$

gerade folgende Bereiche ergibt:

$$\begin{array}{lcl}
R_1 & : & U_k = +2,5 - 0 \text{ V} \\
R_2 & : & U_k = +5 - 0 \text{ V} \\
: & : & : \\
: & : & :
\end{array}$$

und weiter in 5 V-Schritten bis + 40 - 0 V. R_f ist dabei ein fest installierter Widerstand von 2 M Ω .

Zur Ausgangsspannung des Kepco-Verstärkers U_k wird noch die Spannung U_{kin} addiert, die für bestimmte Wahl des Verstärkungsbereiches an der Widerstandskassette die kinetische Energie der schnellsten nachgewiesenen Elektronen angibt. Damit lassen sich unabhängig voneinander die Energiespreizung am Vielkanalanalysator und die Schwellenenergie einstellen.

Die kinetische Energie E_{kin} eines nachgewiesenen Elektrons ergibt sich als

$$E_{kin} = - e (U_k(K) + U_{kin})$$

wobei e Elementarladung .

Die Gesamtspannung $U_k + U_{kin}$ wird an einem Digitalvoltmeter abgelesen. Die transmittierten Elektronen werden in einem Channeltron vervielfacht und über einen Diskriminator und Pulsformer dem Vielkanalanalysator zugeführt, der sie entsprechend einer vorgewählten Zeit in dem Kanal zählt, der nach der o.a. Zuordnung der Adressen zur kinetischen Energie der transmittierten Elektronen gehört.

Bei der Aufnahme von EDC's geben folgende Parameter ein, die auf folgende Weise bestimmt wurden:

- Anregungsenergie : Aus der eingestellten Wellenlänge nach der Formel

$$E \text{ (eV)} = 12398,52 / \text{Wellenlänge in } \text{\AA}$$

- Pass-Energie : Messung der Spannung U_{pass} . Diese Größe ist unkritisch und nur für die Auflösung von Bedeutung. Keine Beeinflussung der kinetischen Energie.
- kinetische Energie : Messung der Gesamtspannung für den ersten und letzten Kanal des Vielkanalanalysators.

- Zähldauer pro Kanal t_k : Durch Wahl am Vielkanalanalysator. Es wurden alle EDC's mit $t_k = 2,5$ msec aufgenommen.
- Zahl der Durchläufe n : Diese Zahl wurde ebenfalls vorher eingestellt. Die Gesamtzahl der 'Sweeps' pro EDC wurde auf einem x-t-Schreiber protokolliert.
- Strahlungsintensität I : Da die Strahlungsintensität proportional zum Speicherringstrom ist, wurde dieser protokolliert, außerdem existiert am HONORMI eine weitere Intensitätsanzeige über Photoemissionsdrähte im direkten Strahl. Der in den Draht nachfließende Strom ist proportional zur Intensität und wird nach Verstärkung mit einem Keithley Amperemeter-Verstärker ebenfalls auf dem x-t-Schreiber aufgezeichnet. Dieses Signal wird mit dem Strahlstop ein- bzw. ausgeschaltet und wird so mit der wirklichen Meßdauer gekoppelt.
- Monochromatorspalte : Die Spaltbreiten bestimmen die Intensität der Strahlung auf der Probe mit. Es wurden alle EDC's mit den größten Spalten aufgenommen.
- Proben temperatur T : Diese wurde als Widerstandswert des Kohlewiderstandes notiert und bei der Auswertung aus der Widerstandskennlinie bestimmt.

2.5. Potentialschema und Festlegung der Energieskala

In Abb. 7 ist ein Potentialschema für verschiedene Photoemissionsmessungen dargestellt. Immer wird die kinetische Energie der Elektronen gegen das Vakuumniveau des Energieanalysators E_{vac}^A gemessen. Im Gegensatz zur wohldefinierten Fermienergie E_F hängt das Vakuumniveau des Analysators sowie des Substrates (in unserem Falle ein aufgedampfter Goldfilm auf einem Kupferblock) von der Austrittsarbeit ab und damit von speziellen Material- und Oberflächeneigenschaften. Diese sind i.a. nicht genau genug bekannt und damit stellt das Analysatorvakuumniveau kein gutes Bezugsniveau für die Vergleichbarkeit von Photoemissionsmessungen dar. Von Broughton und Perry (BP 78) wird für nichtleitende Adsorbate auf metallischen Substraten empfohlen, alle Energien auf das Fermi-niveau des Substrates zu beziehen und für Vergleiche mit der Gasphase die Austrittsarbeit des sauberen Substrates ϕ_s zu addieren. Dabei werden Oberflächenverschmutzung und chemische Wechselwirkung zwischen Probe und Substrat vernachlässigt.

Durch leitende Verbindung von Substrat und Analysator gleichen sich deren Fermi-niveaus an. Dadurch tritt bei unterschiedlicher Austrittsarbeit des Substrates ϕ_s und des Analysators ϕ_A eine Kontaktspannung $\phi_s - \phi_A$ auf. Damit liegt das Analysatorvakuumniveau höher oder niedriger als das der Probe. Im ersten Falle können Elektronen mit kinetischer Energie kleiner als $\phi_A - \phi_s$ (bezogen auf das Probenvakuumniveau) nicht nachgewiesen werden. Die langsamsten nachgewiesenen Elektronen mit $E_{kin}^A = 0$ eV definieren das Analysatorvakuumniveau.

Im anderen Falle werden die Photoelektronen bei einer um $\phi_s - \phi_A$ zu hohen kinetischen Energie (bezüglich des Probenvakuumniveaus) nachgewiesen und die langsamsten Elektronen definieren das Probenvakuumniveau.

Bringt man auf das Substrat eine nichtleitende Probe auf, so kann dadurch das Probenvakuumniveau beeinflusst werden und es stellt sich ein neuer Wert ein, für den die gleichen Überlegungen gelten wie vorher.

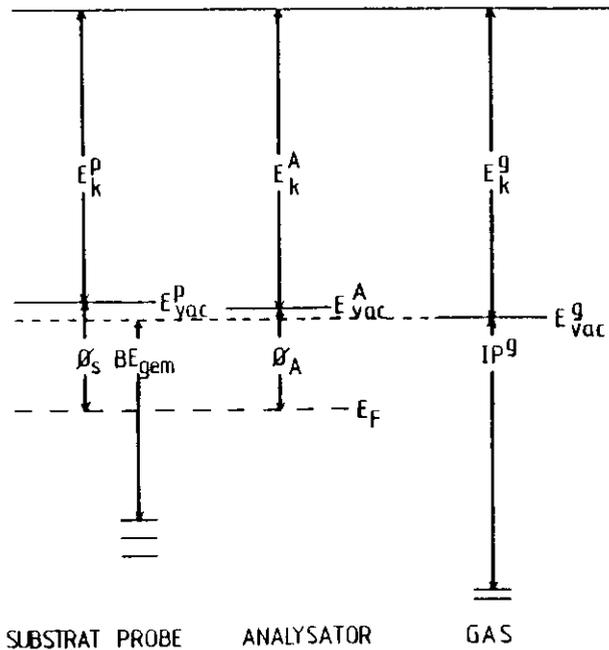


Abb. 7: Potentialschema zur Bestimmung der Bindungsenergien BE_{gem}
 E_k^P, A, G : kinetische Energie der Elektronen bezüglich des Proben-, Analysator- und Gasvakuumniveaus E_{vac}^P, A, G
 $\phi_{s,A}$: Austrittsarbeit vom Substrat bzw. Analysator, E_F : Fermienergie

Bei unseren Messungen war die Fermikante eines gealterten, mehrfach der Luft ausgesetzten Goldsubstrates nicht zu erkennen, so daß wir uns für das Gasvakuumniveau von Argon als Bezugsniveau entschieden.

Für freie Atome und Moleküle ist das Vakuumniveau E_{vac}^B definiert als Energie eines ruhenden Elektrons bei unendlicher Entfernung vom positiven Ion. Durch den Vergleich der gemessenen Ar- Bindungsenergien mit den aus der Literatur bekannten Ionisationspotentialen (Bestimmung als Konvergenzgrenze der entsprechenden Rydbergserien) läßt sich die relative Lage von E_{vac}^B und E_{vac}^A bestimmen.

Der Vergleich von gemessenen und Literaturwerten findet sich in Tab. 1

Tabelle 1 (alle Werte in eV)

Ar	IP ^{a)}	IP ^{b)}	ΔIP
$2P_{3/2}$	15.7597	16.03	0.27
$2P_{1/2}$	15.9373	16.21	0.27

a) aus (M 71)

b) gemessen

Die hier angeführten Messungen wurden im Juli / August 1981 nach einem Channeltronwechsel durchgeführt und ergeben, daß das Analysatorvakuumniveau angenähert um 0.3 eV über dem des Gases lag.

Durch Vergleich mit den Messungen aus dem Frühjahr, bei denen das Probenvakuumniveau höher lag als das des Analysators, ergab sich, daß das Gasvakuumniveau und Probenvakuumniveau im Rahmen von 0.1 eV übereinstimmten.

Alle Bindungsenergien werden im Folgenden auf das Gasvakuumniveau von Argon bezogen ($E_{vac}^B = 0$).

Die ebenfalls an den Ar- Linien untersuchte Energieauflösung des Analysators ergab bei diesen Messungen die erwarteten Halbwertsbreiten (2 % der Pass-Energie), allerdings waren die Strukturen in den Spektren deutlich breiter als bei vergleichbaren Messungen aus dem Frühjahr. Daher werden im Folgenden ausschließlich Spektren der ersten Messungen diskutiert, bei denen die Auflösung des Analysators gegen die Breite der Strukturen vernachlässigbar ist.

2.6. Normierung der Spektren und Fehlerabschätzung

In einer ersten Stufe wurden die Energieverteilungskurven auf die einfallende Intensität (Produkt aus direktem Spektrum I_0 und Strahlstrom (Referenzsignal) zur Zeit der Messung I) normiert sowie auf die Zahl der Durchläufe am Vielkanalanalysator n :

$$N (E_{kin} , hv) = N_0 / (I_0 \cdot I \cdot n)$$

wobei N_0 die gemessene Zählrate ist.

Gleichzeitig wurden die Kanalnummern in kinetische Energiewerte bezgl. des Gasvakuumniveaus umgerechnet. Die Bindungsenergie ergibt sich dann aus der Gleichung

$$E_B = hv - E_{kin}$$

Der Fehler in der Zählrate ergibt sich nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz aus folgenden Einzelfehlern

- 1.) Die gemessene Zählrate N_0 ist mit dem statistischen Fehler $\Delta N_0 = N_0^{1/2}$ behaftet. Im allgemeinen lag die Zählrate pro Kanal bei einigen Tausend Pulsen über dem Untergrund, für hohe Photonenenergiewerte ($hv < 30$ eV) war sie jedoch auch geringer. Der maximal aufgetretene Fehler wird daher getrennt:

$$\Delta N_0 / N_0 = \pm 13 \% \text{ bzw. } \pm 7.5 \% \text{ für } hv > \text{ bzw. } < 30 \text{ eV}$$

- 2.) Der Fehler im direkten Spektrum kann durch die Abweichungen verschiedener Spektren voneinander bestimmt werden. Problematisch ist wieder der hochenergetische Bereich, da hier der Streulichtuntergrund in der Größenordnung der 'echten' Photonenzahl liegt. Daher wird auch hier der Fehler getrennt angegeben:

$$\Delta I_0 / I_0 = \pm 10 \% \text{ bzw. } \pm 30 \% \text{ für } hv > \text{ bzw. } < 30 \text{ eV}$$

- 3.) Die Abweichung vom tatsächlichen Strahlstrom und den am x-t-Schreiberprotokoll abgelesenen Werten des Referenzsignals betrug maximal

$$\Delta I / I = \pm 16 \%$$

- 4.) Die Zahl der Durchläufe am Vielkanalanalysator n wird im 1. Kanal gespeichert und ist dann zugänglich. Abweichungen von den vorgege-

stellten Werten wurden nicht gefunden. Daher wird diese Größe als fehlerfrei angenommen.

Damit ergibt sich der Gesamtfehler in der korrigierten Zählrate

$$\Delta N / N = \pm \{ (\Delta N_0 / N_0)^2 + (\Delta I_0 / I_0)^2 + (\Delta I / I)^2 \}^{1/2}$$

$\approx \pm 20 \% \text{ bzw. } \pm 35 \% \text{ für } hv < \text{ bzw. } > 30 \text{ eV}$

Neben den Fehlern durch die Meßmethode können auch Elektronen von der Unterlage zur Zählrate beitragen und Elektronen, die durch höhere Beugungsordnungen des Gitters hervorgerufen werden.

Elektronen von der Goldunterlage haben praktisch keinen Einfluß auf die Zählrate.

Wie später gezeigt wird (s.a. Streuprozesse) kann die Austrittstiefe für langsame Elektronen in Molekül- und Edelgaskristallen sehr groß werden. Daher dringen die langsamen Elektronen der Goldunterlage praktisch ungestört durch die Deckschicht.

In Abb. 8 sind Stickstoff- EDC's dargestellt. Bei etwa 0.5 eV kinetischer Energie besitzen sie ein relatives Minimum der Emissionsintensität. Unter der Annahme, daß alle diese Elektronen von der Goldunterlage stammen, wurden bei gleicher Anregungsenergie gemessene Gold- EDC's (---) an diesem Punkt angepaßt.

Vor dem Einsatz der Stickstoff- Emission wird nur Emission aus dem Gold- Valenzband erwartet. Allerdings zeigen die Spektren (auch für die anderen Substanzen) kaum Elektronen höherer kinetischer Energie in diesem Bereich. Es tragen also deutlich weniger Elektronen aus der Unterlage zur Zählrate bei, als durch die gestrichelte Linie angedeutet wird und dieser Anteil führt nur zu einem relativ strukturlosen Untergrund, der bei der Auswertung berücksichtigt werden kann.

Von den Photonen höherer Beugungsordnungen wird ebenfalls kein merklicher Beitrag erwartet. Für Photonenenergien von 20 - 40 eV sollten keine Photonen höherer Ordnung auftreten, da die Monochromatortransmission bei 40 eV begrenzt ist und Photonen höherer Ordnung die doppelte, dreifache, .. usw. Energie besitzen.

In Abb. 9 b ist eine Reihe von Energieverteilungskurven von O_2 in einer Argonmatrix wiedergegeben. Die dominierende Struktur in den oberen Spektren ist das Ar- Valenzband in 1. Ordnung, daran zu erkennen, daß die Strukturen proportional zur Photonenenergie zu höherer kinetischer

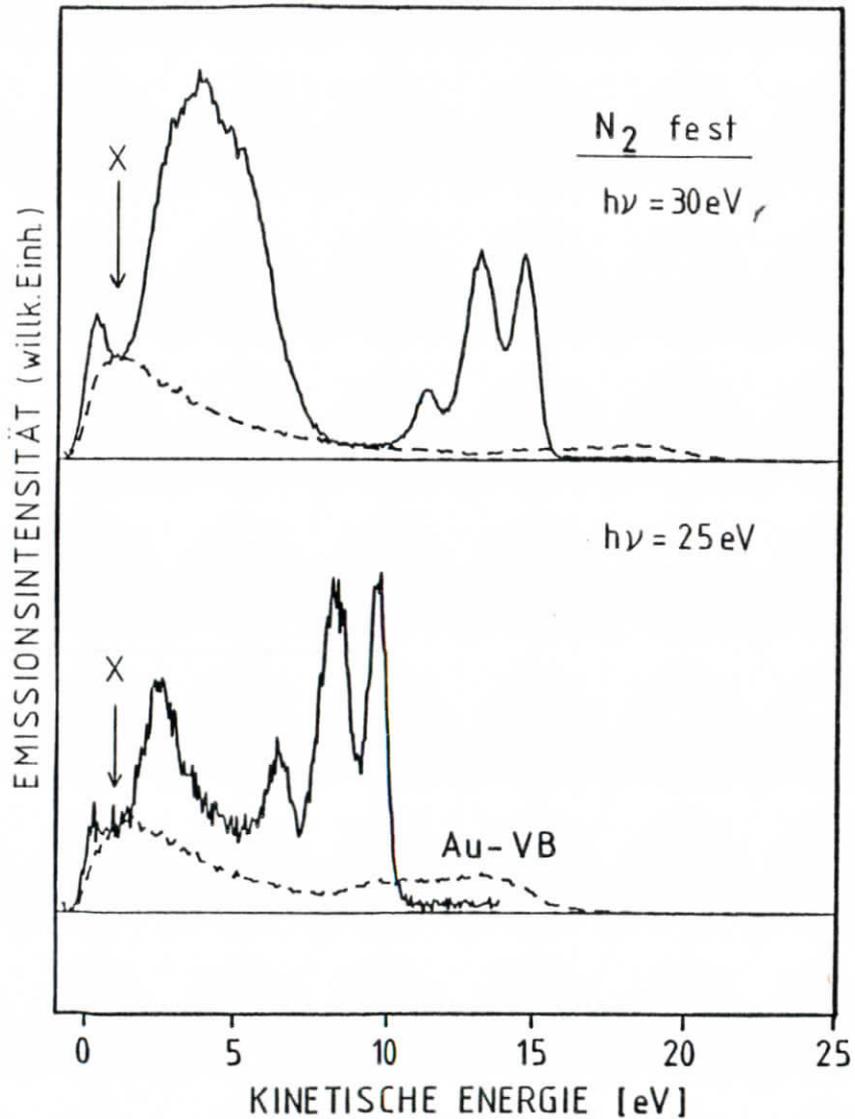


Abb. 8: Stickstoff- und Gold (---) -Energieverteilungskurven bei zwei Anregungsenergien. Die Gold-EDC's wurden bei 0.5 eV kinetischer Energie auf die Stickstoff EDC's normiert (X), Goldelektronen einer gealterten, mehrfach der Luft ausgesetzten Unterlage tragen nur zu einem strukturlosen Untergrund bei

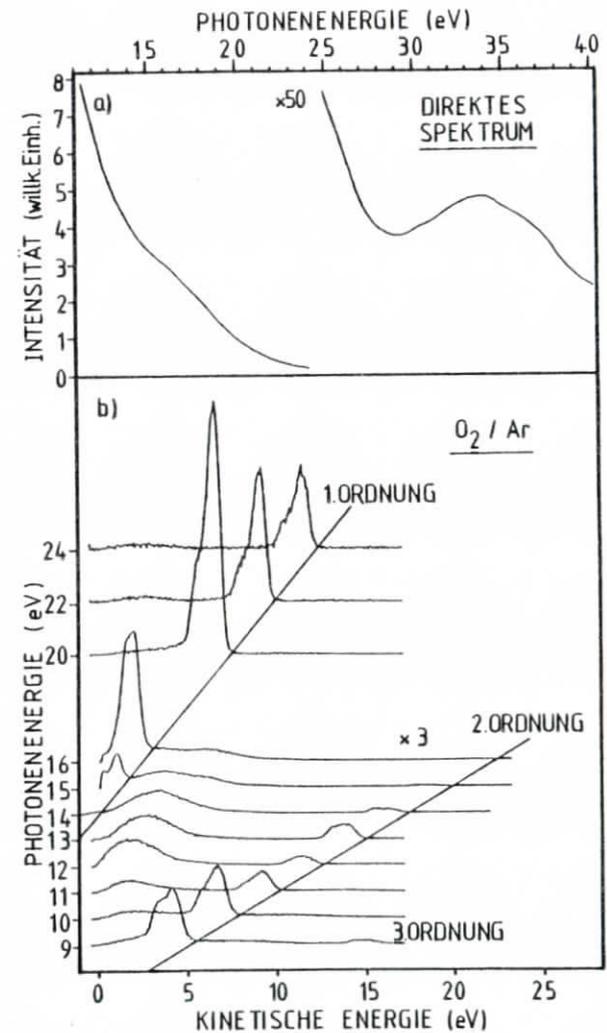


Abb. 9: a) Spektralverteilung der Synchrotronstrahlung hinter dem Monochromatoraustrittsspalt
b) Beitrag der Photoelektronen, die durch Photonen höherer Beugungsordnung hervorgerufen wurden

Energie wandern.

In den unteren Spektren wandern die Strukturen doppelt so schnell nach rechts, rühren damit von der 2. Ordnung her, also von Photonen der doppelten Anregungsenergie. Durch Vergleich der Strukturen bei 10 und 20 eV (beide hervorgerufen durch 20 eV- Photonen), 11 und 22 eV ... erhält man den Anteil Photonen 2. Ordnung zu weniger als 20 % der Photonen in der 1. Ordnung. Die direkte Intensität (direktes Spektrum I_0) (Abb. 9a) nimmt jedoch zwischen 10 und 20 eV und zwischen 20 und 40 eV jeweils um etwa einen Faktor 10 ab. Damit erhält man, bezogen auf die Intensität bei der halben Photonenenergie nur noch etwa 2 % Photonen der 2. Ordnung. Deren Anteil am direkten Spektrum und in den EDC's ist damit vernachlässigbar.

In einer zweiten Auswertungsstufe wurden die Peak-Flächen, Bindungsenergien und Halbwertsbreiten bestimmt. Dazu wurde ein Programm entwickelt, bei dem die gemessenen Kurven durch Gaußkurven angenähert wurden.

Die Wahl der Kurvenform stellte sich für N_2 , CO und CO_2 als gut geeignet heraus (Abb.10, s.a. Anhang), so daß die Bestimmung der Parameter aus den gerechneten Kurven nur mit einem kleinen Fehler behaftet sein sollte. Da eine gemessene Energieverteilung eine Faltung aus ' wahrer ' Energieverteilung und Analysatorauflösungsfunktion darstellt, lassen sich die vertikalen Bindungsenergien recht genau aus den Lagen der Maxima in den Spektren bestimmen, die direkt nach der Kondensation, d.h. bei nicht aufgeladenen Schichten, gemessen wurden.

Im Gegensatz dazu sind die adiabatischen Bindungsenergien (Definition s.u.: Photoemission an freien Molekülen) nicht so gut zugänglich. Bei einer gemessenen Linienbreite Γ_g ergibt sich die echte Halbwertsbreite Γ unter der Annahme, daß alle Linien durch Gaußsche Verteilungen beschrieben werden, durch

$$\Gamma = (\Gamma_g^2 + \Gamma_a^2)^{1/2}$$

wobei Γ_a die Auflösungshalbwertsbreite ist.

Anhand der gemessenen Spektren wurde festgestellt, daß die gemessenen Halbwertsbreiten mit denen anderer Autoren (NTBGW 78), die eine Analysatorauflösung von 0,09 eV angeben, übereinstimmen, so daß die Auflösungshalbwertsbreite des Analysators für die diskutierten Spektren vernachlässigbar ist.

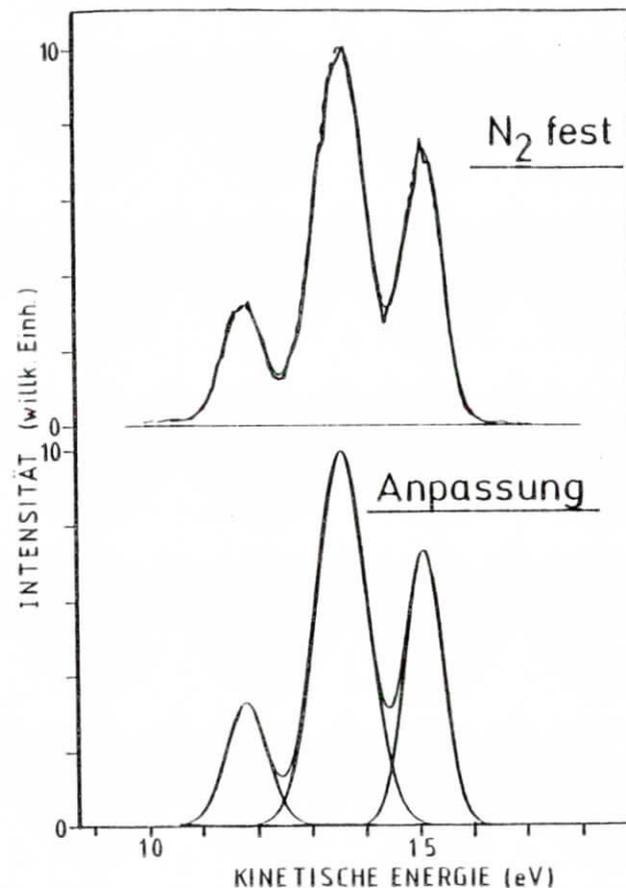


Abb. 10: Beispiel für eine Anpassung einer gemessenen Stickstoff-Energieverteilungskurve durch drei Gauß-Kurven. oben: gemessene Kurve (durchgezogen), Anpassung (- - -) unten: Entfaltung der Anpassungskurve, Parameter s. Anhang

Um die adiabatischen Bindungsenergien zu bestimmen, wurde der Anstieg der Gaußkurven gewählt, der etwa 1.2 Halbwertsbreiten vom Schwerpunkt beginnt. Daher gilt für die adiabatischen Bindungsenergien E_B^a :

$$E_B^a = E_B^v - 1.2 \Gamma$$

Für die Lage der vertikalen Bindungsenergien muß mit einem Fehler von etwa ± 0.1 eV gerechnet werden, für die adiabatischen mit etwa ± 0.2 eV aufgrund der gemachten Näherungen (Linienform, Anstieg).

Die Halbwertsbreiten innerhalb aller Spektren einer Substanz stimmten innerhalb von 0.1 eV überein, unabhängig von der Pass-Energie.

Bei der Bestimmung der Intensitäten wurde ein Untergrund subtrahiert, angenähert durch ein Polynom zweiten Grades. Dieses wurde im strukturlosen Bereich an die Spektren angepaßt.

Für die meisten Spektren konnte sogar ein linearer Untergrund angenommen werden, wie aus der Spektrendarstellungen (s.u.: Experimentelle Ergebnisse) ersichtlich ist.

Für hohe Photonenenergien sollte damit der Fehler in der Höhenbestimmung gering sein, für geringe Photonenenergien ist der Fehler wegen der Überlagerung von Sekundärelektronen (vorwiegend aus der Goldunterlage) und Primärelektronen der Deckschicht sowie einer unbekanntem Analysatortransmissionfunktion nicht abzuschätzen und die relativen Höhen geben einen mehr qualitativen Verlauf wieder.

Aus den so gewonnenen Parametern wurden die Flächen F_i

$$F_i = H_i \cdot \Gamma_i$$

und die relativen Flächen (Verzweigungsverhältnisse)

$$B_i = F_i / \sum F_i$$

der einzelnen Strukturen bestimmt, um unsere Werte mit denen anderer Autoren vergleichen zu können.

Folgende Einflüsse bleiben dabei unberücksichtigt:

- Die Reflektivität der Molekülkristallschicht wird als konstant angenommen über den untersuchten Photonenenergiebereich. Diese Näherung ist für dünne Schichten außerhalb starker Reflexionsstrukturen sehr gut erfüllt.
- Die Analysatortransmission für geringe kinetische Energien ist unbekannt, ist aber vermutlich kleiner als für hohe Energiewerte, so daß die Zählraten bei geringer kinetischer Energie unterrepräsentiert sind.

3. Theoretische Grundlagen

Bei genügend tiefer Temperatur bilden die untersuchten Moleküle polykristalline Schichten, die durch die schwache van-der-Waals-Wechselwirkung gebunden sind.

Da die Gitterbindungsenergien klein sind gegenüber den innermolekularen Bindungsenergien, bestimmt die elektronische Struktur der einzelnen Moleküle die des Kristalles. In einer ersten Näherung (Ausschalten der intermolekularen Kräfte) verhält sich der Kristall innerhalb monokristalliner Bereiche wie ein orientiertes Gas, bei Mittelung über den ganzen Polykristall jedoch nur wie ein stark komprimiertes Gas mit Festkörperdichte.

Die Berücksichtigung der zwischenmolekularen Kräfte führt dann zu Festkörpereffekten, die die elektronische Struktur der Moleküle beeinflussen können.

Im Folgenden sollen, ausgehend von der elektronischen Struktur der freien Moleküle und davon, wie sie sich in der Photoemission darstellt, der Übergang zum Festkörper und die damit verbundenen Effekte beschrieben werden.

In Tabelle 2 sind einige wichtige Parameter für die freien und kondensierten Moleküle zusammengestellt.

Tabelle 2: Molekülparameter für gasförmige und feste Phasen

Gas	N ₂	CO	O ₂	CO ₂
Kernabstand (Grundzustand) ¹⁾	1.0976 Å	1.128 Å	1.2075 Å	
Festkörper				
Gittertyp (α-Form) ²⁾³⁾	kubisch	kubisch	monoklin	kubisch
Raumgruppe (α-Form) ³⁾	Pa 3	Pa 3	C2/m	Pa 1
Temperatur (α-Form) ²⁾⁴⁾⁵⁾	<35.6K	<61.6K	<23.5K	<100 K
Kantenlänge Einheitszelle ²⁾	5.644 Å	5.64 Å		5.575 Å
Kernabstand ²⁾	1.055 Å	1.128 Å		1.062 Å

1) AIP 73

2) W 65

3) EV 74

4) G 79

5) Sprungtemperatur für den Übergang zur α-Form

3.1 Freie Moleküle

3.1.1. Elektronenkonfigurationen und Bezeichnungsweise

In der älteren Literatur (H 50) werden die Elektronenkonfigurationen zweiatomiger Moleküle entweder im Modell des vereinigten Atoms oder der unendlich weit entfernten Atome klassifiziert.

Da die Elektronenkonfigurationen der untersuchten Moleküle jedoch genau bekannt sind, sollen die Molekülorbitale nach dem ' Report on Notation for the Spectra of Polyatomic Molecules '(RSPM 65) bezeichnet werden. Dabei ist für lineare Moleküle die z-Komponente des Bahndrehimpulses λ eine ' gute ' Quantenzahl und man bezeichnet die Molekülorbitale mit $\lambda = 0, 1, 2, \dots$ als $\sigma, \pi, \delta, \dots$ Orbitale. Orbitale gleicher Symmetrie werden, ausgehend von den am stärksten bindenden 10^- Molekülorbitalen, einfach nach ihrer Bindungsenergie abgezählt. Eine Darstellung der Orbitale und der sie bildenden atomaren Zustände findet sich in Abb. 11.

Analog zu den Atomen bildet man auch bei Molekülen Terme zur Bezeichnung der in L-S- Kopplung entstehenden Zustände. Ein Term wird geschrieben als

$$2S+1 \Lambda (\pm) (g,u)$$

wobei S die Summe der Einzelspins ist

$$S = \sum s_i$$

und Λ der Gesamtdrehimpuls

$$\Lambda = \sum \lambda_i$$

Für $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$ setzt man entsprechend der Einzeldrehimpulse griechische Großbuchstaben: $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$

Der obere Index (+ bzw. -) tritt nur bei Σ - Zuständen auf und deutet das Symmetrieverhalten der Wellenfunktion für eine Spiegelung an einer Ebene, die die Molekülachse enthält.

Bei homonuklearen Molekülen (N_2, O_2, \dots) sowie bei CO_2 und anderen linearen Molekülen mit Inversionssymmetrie unterscheidet man gerade (g) und ungerade (u) Parität der Wellenfunktion. CO besitzt dieses Symmetrieelement nicht.

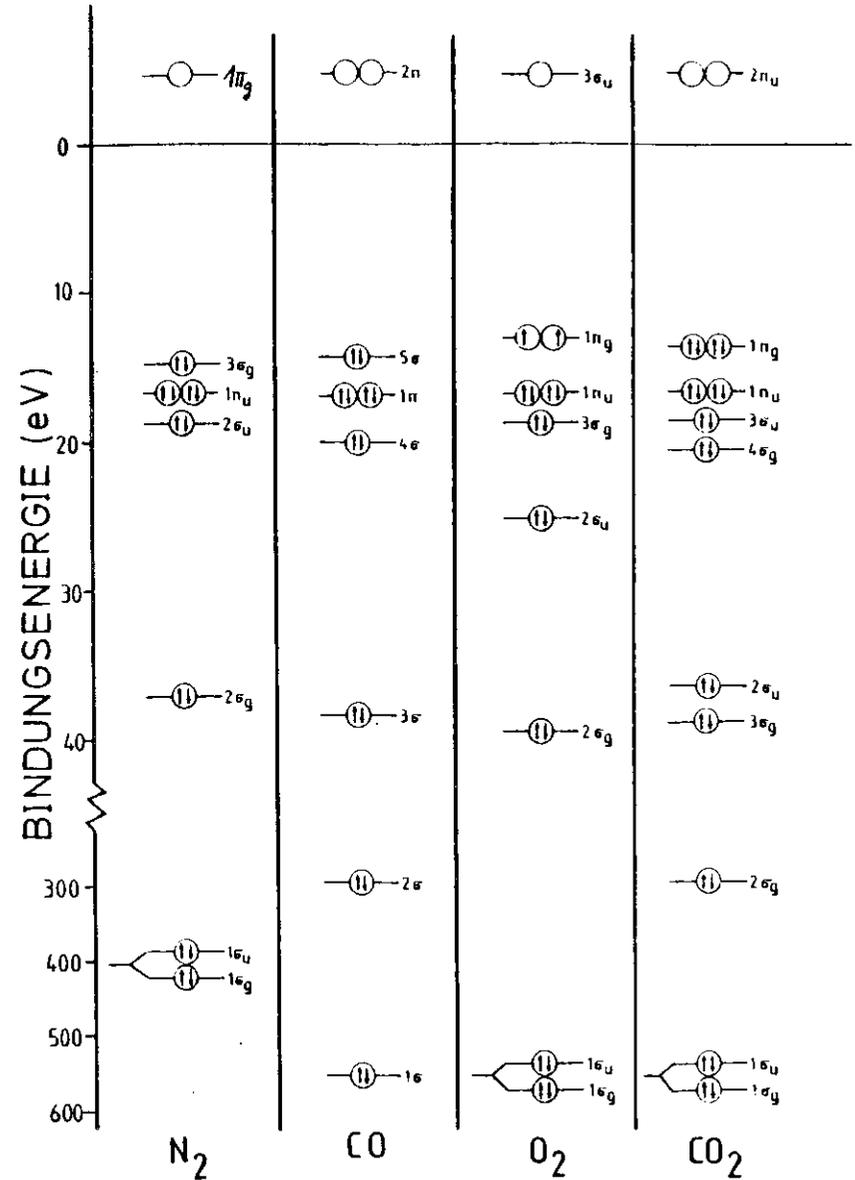


Abb. 11: Bindungsenergieschema der untersuchten Moleküle mit den untersten unbesetzten Orbitalen

Berücksichtigt man noch, daß π -Orbitale zweifach, alle übrigen (jedoch vierfach besetzt werden können, so erhält man die folgenden Grundzustandskonfigurationen und Σ -terme:

$$\begin{aligned}
 N_2 (14e^-) & \quad (\underline{1\sigma_g})^2 (\underline{1\sigma_u})^2 (2\sigma_g)^2 (2\sigma_u)^2 (1\pi_u)^4 (3\sigma_g)^2 & \rightarrow 1\Sigma_g^+ \\
 O_2 (16e^-) & \quad (\underline{1\sigma_g})^2 (\underline{1\sigma_u})^2 (2\sigma_g)^2 (2\sigma_u)^2 (3\sigma_g)^2 (1\pi_u)^4 (1\pi_g)^2 & \rightarrow 3\Sigma_g^+ \\
 CO_2 (22e^-) & \quad (\underline{1\sigma_g})^2 (\underline{1\sigma_u})^2 (\underline{2\sigma_g})^2 (3\sigma_g)^2 (2\sigma_u)^2 (4\sigma_g)^2 (3\sigma_u)^2 (1\pi_u)^4 (1\pi_g)^4 & \rightarrow 1\Sigma_g^+ \\
 CO (14e^-) & \quad (1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (3\sigma)^2 (4\sigma)^2 (1\pi)^4 (5\sigma)^2 & \rightarrow 1\Sigma^+
 \end{aligned}$$

wobei die unterstrichenen Zustände den atomaren K-Schalen der jeweiligen Bindungspartner entsprechen und die übrigen Orbitale als Valenzorbitale bezeichnet werden.

Zusätzlich erhalten die Grundzustandsterme noch die Vorangestellte Bezeichnung X . Entfernt man beim Ionisationsprozeß ein Elektron, so lassen sich die Ionen-Terme entsprechend bilden, wobei die Entfernung eines Elektrons aus dem obersten besetzten Orbital den Grundzustand des ionisierten Moleküles ergibt, also auch zu der Bezeichnung X führt, bei Entfernung des zweitobersten zu A bzw. a (für einen Singulett-/Doublett- bzw. Triplett-/Quartett-Endzustand) und entsprechend weiter mit B,b,C,c,...

Beispiel: O_2

$$\begin{aligned}
 (1\pi_g)^{-1} & \quad : X^2\Pi_g \\
 (1\pi_u)^{-1} & \quad : A^2\Pi_u, a^4\Pi_u \\
 (3\sigma_g)^{-1} & \quad : b^2\Sigma_g^-, b^4\Sigma_g^- \\
 & \quad : \quad \quad : \quad \quad :
 \end{aligned}$$

Die bisher gegebenen Bezeichnungsweisen entstammen der Einelektronen- bzw. Hartree-Fock-Theorie, die im Folgenden näher erläutert wird und lassen sich nicht auf alle Ionenzustände verallgemeinern. So läßt sich der $O_2 \quad c^4\Sigma_u^-$ - Zustand nur in der Konfigurationswechselwirkungstheorie (CI = configuration interaction) erklären, die ebenfalls im Anschluß erläutert wird.

3.1.2. Beschreibung freier Moleküle

Unter Vernachlässigung relativistischer Effekte läßt sich der Hamiltonoperator für ein freies Molekül schreiben als:

$$H(r,R) = -\sum_A (\hbar^2/2M_A) \nabla_{R_A}^2 + \sum_{A \neq B} (Z_A Z_B / R_{AB}) - \sum_i (\hbar^2/2m_e) \nabla_{r_i}^2 + \sum_{i < j} e^2 / r_{ij} - \sum_{iA} Z_A / r_{iA}$$

Die einzelnen Terme beschreiben die kinetische Energie der Kerne, ihre elektrostatische Abstoßung, die kinetische Energie der Elektronen, die Elektron-Elektron-Abstoßung und zuletzt die Kern-Elektron-Anziehung. K ist ein Satz von Raumkoordinaten aller Kerne, r entsprechend für alle Elektronen.

Aufgrund des Verhältnisses von Kern- und Elektronenmasse ($m_e / M_K \ll 10^{-3}$) können die Elektronen der Kernbewegung instantan folgen, d.h. man kann sich die Kerne für die Elektronenbewegung kurzzeitig in Ruhe vorstellen. Dies ist die Grundlage der Born- Oppenheimer- Näherung (BO 27), in der die Gesamtwellenfunktion als ein Produkt einer elektronischen $\psi_e(r,R)$ und einer Kernwellenfunktion $\psi_n(K)$ geschrieben wird:

$$\Psi(r,R) = \psi_e(r,R) \psi_n(K)$$

Dabei hängt $\psi_e(r,K)$ nur parametrisch von den Kernkoordinaten ab. Die Wellenfunktion erhält man aus der Lösung der beiden Schrödingergleichungen

$$H_e \psi_e(r,R) = E_e(K) \psi_e(r,R)$$

$$H_n \psi_n(K) = E_n \psi_n(K)$$

wobei gilt:

$$H_e = H + \sum_A (\hbar^2/2M_A) \nabla_{R_A}^2$$

$$H_n = -\sum_A (\hbar^2/2M_A) \nabla_{R_A}^2 + E_e(K)$$

Bei der Bestimmung der Energieeigenwerte können i.a. die 'Kreuz- Terme' in guter Näherung vernachlässigt werden, z.B.

$$\langle \psi_e | V_{R_A} | \psi_e \rangle \approx 0$$

Die elektronischen Zustände, die sich für eine bestimmte Konfiguration ergeben, hängen von der Kernanordnung K ab und bestimmen die Potentiale. Die Gleichgewichtskerngeometrie ergibt sich beim Minimum der elektronischen

Energie E_e .

Eine gute Näherung für das Potential zweiatomiger Moleküle wurde von Morse (Mo 29) angegeben:

$$V(R) = D_e (1 - e^{-a(R-R_e)})^2$$

wobei D_e die Dissoziationsenergie der Konfiguration ist und

R_e der Gleichgewichtsabstand der Atome.

Auslenkungen aus der Gleichgewichtslage führen in diesem bindenden Potential zu diskreten Schwingungsenergieniveaus, die gegen die Dissoziationsenergie konvergieren. In Abb. 12 sind die entsprechenden Potentialkurven der angeregten Zustände des O_2^+ - Ions mit den Dissoziationsenergien wiedergegeben. Durch Lösung der elektronischen Schrödingergleichung erhält man einen vollständigen Satz elektronischer Wellenfunktionen $\psi_e(r,R)$, die von den Koordinaten aller Elektronen abhängen. Die Form der Mehrelektronenwellenfunktion unter Berücksichtigung des Pauli'schen Antisymmetrieprinzips ist gewöhnlich eine Slater-Determinante. Ein einzelnes Elektron wird dabei unter Berücksichtigung des Elektronenspins durch ein sog. Spinorbital ϕ_i beschrieben.

Die Grundzustandskonfiguration ψ_0 erhält man, wenn man die Elektronen sukzessive in den am stärksten bindenden Orbitalen anordnet, eine einfach angeregte Konfiguration ψ_k^μ , wenn man das k-te gebundene Elektron in ein weniger gebundenes Orbital μ anregt, eine zweifach angeregte Konfiguration $\psi_{kl}^{\mu\nu}$, wenn man entsprechend zwei Elektronen anregt, ebenso höher angeregte Zustände

$$\psi_0 = | \psi_a \psi_b \dots \psi_k \cdot \phi_1 \dots \phi_n |$$

$$\psi_k^\mu = | \psi_a \psi_b \dots \psi_\mu \cdot \phi_1 \dots \phi_n |$$

$$\psi_{kl}^{\mu\nu} = | \psi_a \psi_b \dots \psi_\mu \cdot \psi_\nu \dots \phi_n |$$

;

Die 'beste' Wellenfunktion zur Beschreibung eines Zustandes ist eine Linearkombination aller möglichen Wellenfunktionen, also

$$\psi_e = \psi_0 c_0 + \sum_{k,\mu} \psi_k^\mu \cdot c_k^\mu + \sum_{k,l} \psi_{kl}^{\mu\nu} \cdot c_{kl}^{\mu\nu} + \dots$$

Diese Entwicklung ist als CI (configuration interaction) bekannt und

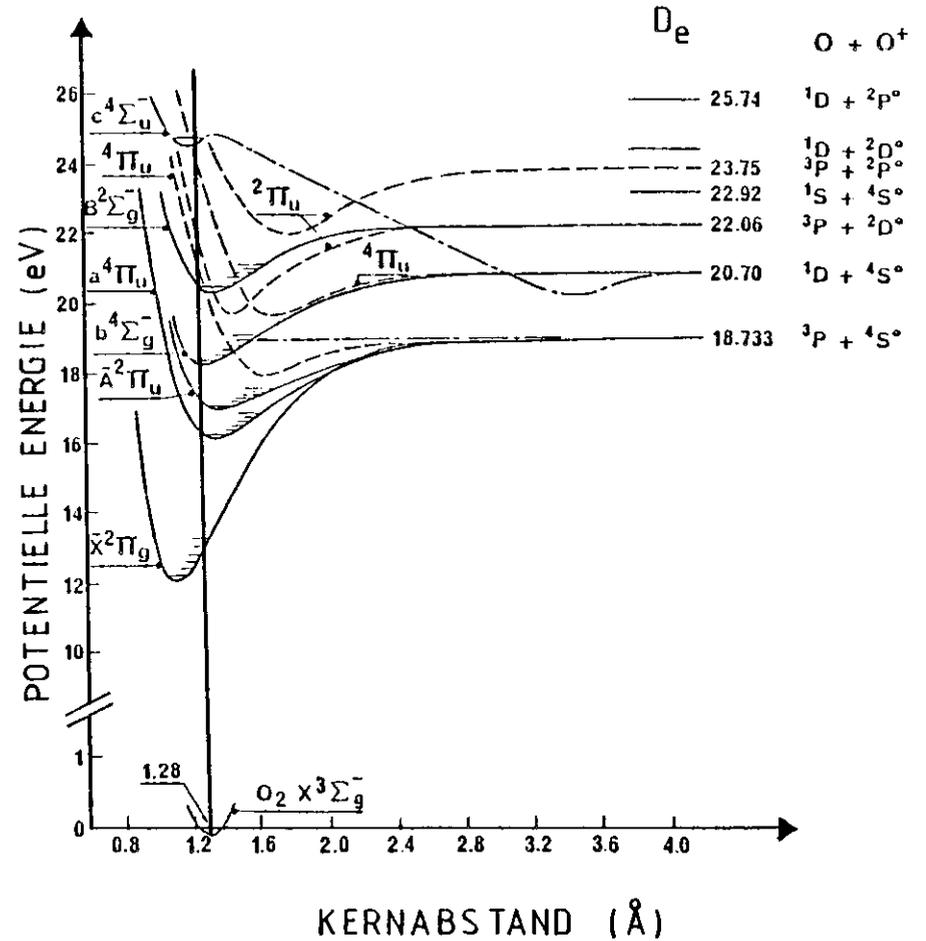


Abb. 12: Potentialkurven der molekularen O_2^+ - Ionenzustände mit den Dissoziationsenergien D_e und den entsprechenden Atom- bzw. Ionenkonfigurationen der Bruchstücke.

bildet eine vollständige Beschreibung eines molekularen Zustandes in der Born-Oppenheimer-Näherung (WMcG 77).

Hartree- Fock- Näherung

Berücksichtigt man nur das führende Glied in der CI- Entwicklung, so wird ein elektronischer Zustand durch eine einfache Konfiguration ψ_0 beschrieben (single- configuration- approximation). Dies führt zur Hartree- Fock- Näherung, bei der jedes Elektron sich in einem mittleren elektrostatischen Potential der Kerne und der übrigen Elektronen bewegt.

Die Lösung der Hartree- Fock- Gleichungen, die im Rahmen der HF- Theorie auftreten (s.a.: WMcG 77), erfolgt mittels der Methode des SCF (self- consistent- field) und führt zu etwa 99% zur richtigen nicht-relativistischen elektronischen Grundzustandsenergie (McWP 80), wobei das restliche Prozent allgemein als Korrelationsenergie bezeichnet wird.

Während die Bestimmung atomarer Energieeigenwerte oft durch direkte numerische Integration der Hartree- Fock- Gleichungen erfolgt, bedient man sich in der Molekülphysik meist algebraischer Lösungen.

Dabei wird die Wellenfunktion als Reihenentwicklung analytischer Basisfunktionen mit unbestimmten Koeffizienten ausgedrückt und die selbstkonsistente Lösung der auftretenden Gleichungssysteme führt zu gleichguten oder besseren Ergebnissen als die numerische Integration.

Als Basisfunktionen wählt man meist spezifische Wellenfunktionen der beteiligten Atome und bezeichnet diese Methode daher auch als MO-LCAO (= Molecular Orbitals constructed by Linear Combination of Atomic Orbitals).

Die einfachste Stufe stellt dabei die CNDO- (= Complete Neglect of Differential Overlap) Methode dar.

CI- Entwicklung und MCSCF

Berücksichtigt man auch höhere Glieder der CI- Entwicklung, so führt dies auf die MCSCF- (= Multi-Configuration-Self-Consistent-Field-) Theorie, in der gleichzeitig die Koeffizienten und die Wellenfunktionen optimiert werden. Obwohl eine so bestimmte Wellenfunktion exakt ist, läßt sie sich auch mithilfe großer Rechenanlagen nur annähern wegen der Beschränkung auf endlich viele besetzte und unbesetzte Konfigurationen.

Ein 2-N-Elektronensystem mit N-doppelt und M-unbesetzten Orbitalen besitzt

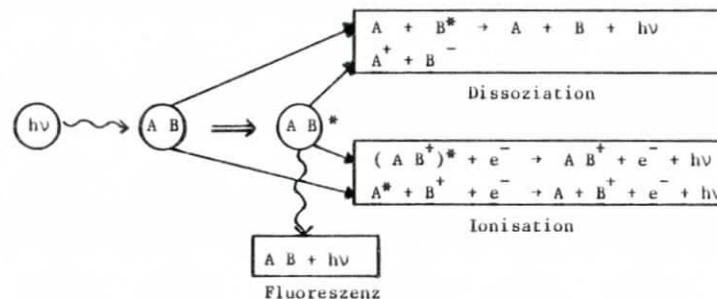
$2 \cdot N \cdot 2 \cdot M$	einfach angeregte Konfigurationen
$\binom{N}{2} \binom{M}{2}$	doppelt angeregte Konfigurationen usw.

Für $N = M = 10$ erhält man nur damit bereits 36500 Konfigurationen, wobei jedoch einige Übergänge aus Symmetriegründen verboten sind (s.u.).

Während die dominanten Strukturen eines Photoelektronenspektrums i.a. schon in der HF- Theorie erklärt werden können, lassen sich einige, meist schwächere Strukturen nur im CI- Bild beschreiben. Die entsprechenden Strukturen und Berechnungen dazu werden anhand der untersuchten Moleküle später diskutiert.

3.1.3. Photoemission an freien Molekülen

Die bei der Absorption eines Photons an das Molekül abgegebene Energie kann sich auf verschiedene Kanäle verteilen, die in Abb.13 schematisch dargestellt sind :



Da man mit der Photoelektronenspektroskopie (PES) Aussagen über den Ionisationskanal erhält, soll kurz der Ionisationsprozess beschrieben werden: Für Moleküle gelten, analog zu Atomen, Dipolauswahlregeln für elektronische Übergänge, sowohl in diskrete wie auch in Kontinuumszustände.

Für lineare Moleküle mit Inversionssymmetrie muß die Parität während eines Überganges geändert werden (u ↔ g), während diese Auswahlregel für CO nicht gilt. Für die untersuchten Moleküle, alle mit Σ_g^- Symmetrie im Grundzustand sind nur folgende Übergänge erlaubt :

$$\Sigma_g^- \rightarrow \Sigma_u^- \parallel (u)$$

wobei sich der Gesamtdrehimpuls aus den Regeln der Drehimpulskopplung ergibt (T 64).

Die Entfernung eines Elektrons aus einem bestimmten Eielektronenorbital hinterläßt das Ion in einem bestimmten Zustand (z.B.: O_2

$$O_2 : (3\sigma_g)^{-1} \quad b^2 \Sigma_g^- \text{ oder } b^4 \Sigma_g^-$$

Um die Dipolauswahlregeln für den Gesamtzustand zu erfüllen, muß die Kontinuumswellenfunktion des Photoelektrons asymptotisch σ_u^- oder π_u^- -Symmetrie haben, damit die Kopplung des Elektronen- und Ionenzustandes zum richtigen Endzustand führt (für H_2 ; O'NR 78).

Kontinuumswellenfunktionen werden mit $\epsilon \pi_u, \epsilon \sigma_u, \dots$ bezeichnet, wobei ϵ die kinetische Energie des Photoelektrons ist.

Berücksichtigt man theoretisch auch die Symmetrie des wegfliegenden Elektrons, so lassen sich auch Aussagen über ihre Winkelverteilung machen (z.B. in der modifizierten multiple-scattering-method von Dill und Dehmer (DD 74) oder in der Stieljes-Tchebyscheff-Näherung von Langhoff (L 79))

Das Photoemissions-Matrixelement für einen Übergang vom Anfangszustand Ψ^i (i.a. der Grundzustand des Moleküls) in den Endzustand Ψ^f ist gegeben durch (Da 76):

$$M = \langle \Psi^f | \vec{A} \cdot \vec{p} | \Psi^i \rangle$$

wobei Ψ_f und Ψ_i Wellenfunktionen in Born-Oppenheimer- Näherung sind. Ein Photoionisationsprozeß ist schnell, verglichen mit einer molekularen Schwingung und folgt damit dem Franck-Condon- Prinzip (H 50), welches aussagt, daß während eines Überganges die innermolekularen Kernabstände gleichbleiben, d.h. der Dipoloperator $\vec{A} \cdot \vec{p}$ wirkt nur auf den elektronischen Teil der Wellenfunktion. Die Intensitäten eines Überganges sind dann gegeben durch das Produkt der elektronischen Übergangswahrscheinlichkeit

$$M_e = \langle \psi_e^f | \vec{A} \cdot \vec{p} | \psi_e^i \rangle$$

und dem Franck-Condon- Faktor (Überlapp der Kernschwingungswellenfunktionen von Anfangs- und Endzustand)

$$FCF = \langle \psi_n^f | \psi_n^i \rangle$$

also:

$$I = |M_e|^2 \cdot |FCF|^2$$

Betrachtet man in Photoemissionsexperimenten die kinetische Energie der Photoelektronen E_{kin} bei der Anregung mit Photonen der Energie $h\nu$, so gilt wegen der Energieerhaltung :

$$E_{kin} = h\nu + E_0 - E_{ion}(v')$$

wobei E_0 die Gesamtenergie des Molekülgrundzustandes ist und

$E_{ion}(v')$ die Gesamtenergie des Ionenzustandes inclusive der Kernschwingungsenergie .

In Abb. 14 ist das Potentialschema eines zweiatomigen Moleküls dargestellt mit unterschiedlichen Schwingungszuständen. Nur im schraffierten Franck-Condon- Bereich überlappen sich Anfangs- und Endzustandsschwingungswellenfunktionen merklich und geben im Prinzip die daneben gezeigte Intensitätsverteilung der Photoelektronen.

Bei etwa gleichem Kernabstand wie im Grundzustand läßt sich der niedrigste Schwingungszustand anregen. Diese Energiedifferenz $E_{ion}(v'=0) - E_0$ nennt man adiabatische Ionisationsenergie, diejenige mit der höchsten Intensität bezeichnet man als vertikale Ionisationsenergie.

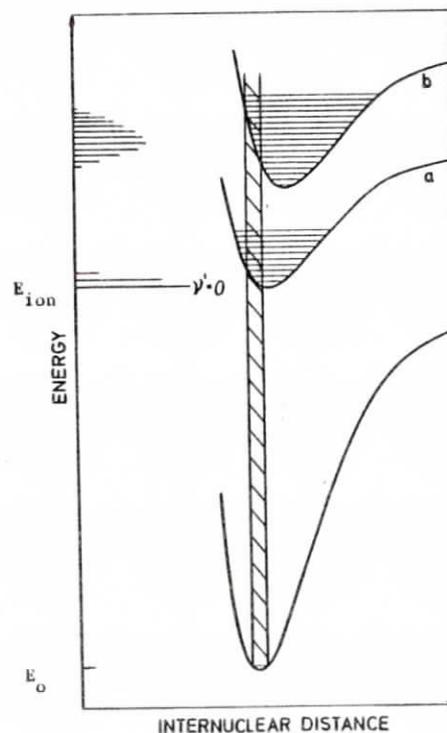


Abb. 14: Potentialschema eines zweiatomigen Moleküls und des zugehörigen Molekülions mit einer Prinzip-EDC, die die Übergangswahrscheinlichkeit nach dem FC-Prinzip wiedergibt.

3.2. Molekulare Festkörper

3.2.1. Kristallstruktur und Gitterparameter

Bei den verwendeten Aufdampftemperaturen bilden sich innerhalb der Festkörper monokristalline Bereiche.

Stickstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid kristallisieren in Raumgruppen, die dem idealen, kubisch-flächenzentrierten Gitter sehr nahe kommen, während Sauerstoff ein monoklines Gitter bildet.

Die wichtigsten Parameter der kondensierten Moleküle finden sich ebenfalls in Tab. 2 .

3.2.2. Festkörpertheorie für Molekülkristalle

Da sich die optischen Spektren der Gase nur wenig von denen des Festkörpers unterscheiden, betrachtet man diesen als orientiertes Gas (wobei die Orientierung durch die Symmetrieraumgruppe bestimmt wird) und behandelt die Festkörper theoretisch in der tight-binding-Näherung, bei der alle Elektronen fest an das Molekül gebunden sind und die Wellenfunktionen benachbarter Moleküle nur schwach überlappen.

Dann läßt sich die Wechselwirkung als kleine Störung im Hamiltonoperator des freien Moleküls berücksichtigen.

Dies führt für angeregte Zustände auf die Exzitonen- Theorie von Davydov (Dav 71, Fö 65), bei der die zwischenmolekulare Wechselwirkung in zwei Beiträge aufgeteilt wird: Zum Einen führt die Elektronen- Austausch- Wechselwirkung zu einer Aufhebung der Entartung der einzelnen molekularen Anregungsniveaus und führt damit zu einer Verbreiterung der Absorptionslinien. Man spricht dann von einem Exzitonen- Band.

Enthält die Einheitszelle n - Moleküle (z.B.: $n=4$ für CO, N₂ und CO₂), so spaltet das Exzitonenband wegen der unterschiedlichen Wechselwirkung mit den n - verschiedenen orientierten Molekülen zusätzlich n - fach auf. Zum Anderen gibt es eine Coulomb- Wechselwirkung durch die der Austausch der Anregungsenergie zwischen den Molekülen geschrieben wird.

Der Einfluß beider Anteile auf die Absorptionsspektren von CO und N₂ wird z.B. in Messungen von Gürtler (G 79) deutlich. Es ergeben sich durch beide Anteile Verbreiterungen der Absorptionslinien im Bereich einiger meV.

Die in der Davydov'schen Theorie behandelten Frenkel- Exzitonen sind in Festkörpern lokalisiert. Ihre Anregungsenergie kann weitergegeben werden und führt damit zu einem Energietransport, nicht aber zu einem Ladungstransport, da die Exzitonen elektrisch neutral sind.

Um Leitfähigkeit und Ausbreitung der Photoelektronen im Festkörper zu erklären, benötigt man jedoch nicht-lokalisierte Zustände in Kristallen. Für festes H₂O, H₂ und auch die festen Edelgase ergeben tight-binding Bandstrukturberechnungen sehr schmale Valenzbänder (Breite unter 1 eV) und ausreichend breite Leitungsbander (einige eV) um die Leitungsphänomene zu erklären.

Für die untersuchten Substanzen kann aufgrund der Bindung durch die van-der-Waals- Wechselwirkung und die geringe Leitfähigkeit der Molekülkristalle (EVS74) angenommen werden, daß die Bandstrukturen etwa gleiche Charakteristik (schmale Valenzbänder, breite Leitungsbander) besitzen. Für die Diskussion der Photoelektronenspektren sind neben den Bandstruktur- auch exzitonenische Effekte mit zu berücksichtigen, denn Exzitonen sind elementare Anregungen des Festkörpers mit hoher Oszillatorstärke. Oft untersucht wurden die nicht lokalisierten Wannier-Mott-Exzitonen der Edelgaskristalle (SKJ 80), deren Anregung durch Elektronen in den Edelgaskristallen einen Streuprozess mit scharfem Einsatz darstellt, der in den Photoelektronenspektren zu einer deutlichen Primärelektronen- Intensitäts- abnahme führt.

Aufgrund der einfachen Struktur dieser Kristalle wurden auch zahlreiche Bandstrukturberechnungen für kondensierte Edelgase durchgeführt, während es, unseres Wissens nach, keine Berechnungen für die hier untersuchten Molekülkristalle gibt.

Im Folgenden soll, unabhängig von der Form der Valenz- und Leitungsbander die Photoelektronenemission aus Festkörpern erläutert werden.

3.2.3. Photoemission im Drei-Stufen-Modell

Im Drei-Stufen-Modell wird die Photoemission in drei Abschnitte gegliedert:

- 1.) optische Anregung eines Elektrons ($P(E,h\nu)$)
- 2.) Transport durch den Festkörper mit der Möglichkeit für elastische und inelastische Streuprozesse ($T(E)$)
- 3.) Austritt der Elektronen durch die Probenoberfläche ins Vakuum ($D(E)$)

Die Energieverteilung $I(E,h\nu)$ setzt sich zusammen aus der ungestreuten Primärelektronen- ($I_p(E,h\nu)$) und der Sekundärelektronenverteilung ($I_s(E)$) aus gestreuten Elektronen.

Die Verteilung der Primärelektronen $I_p(E,h\nu)$ mit kinetischer Energie E

bei Anregung mit Photonen der Energie $h\nu$ ist gleich dem Produkt aus Anregungswahrscheinlichkeit $P(E, h\nu)$, der Wahrscheinlichkeit, ungestreut die Probenoberfläche zu erreichen $T(E)$ und der Wahrscheinlichkeit, die Potentialbarriere an der Oberfläche zu überwinden und auszutreten ins Vakuum $D(E)$:

$$I_p(E, h\nu) = P(E, h\nu) \cdot T(E) \cdot D(E)$$

In der grundlegenden Arbeit von Berglund und Spicer (BS 64) werden die einzelnen Faktoren unter folgenden Annahmen diskutiert:

- 1.) Die Richtungsverteilung der angeregten Elektronen ist isotrop.
- 2.) Elastische Streuprozesse beeinflussen die Energieverteilung nicht, also müssen nur inelastische Prozesse berücksichtigt werden.
- 3.) Die Wahrscheinlichkeit für inelastische Streuung läßt sich durch eine mittlere freie Weglänge $l(E)$ beschreiben, die nur von der kinetischen Energie der Elektronen abhängt.
- 4.) Die inelastische Streuung ist isotrop.
- 5.) Um die Potentialbarriere an der Oberfläche (Austrittsarbeit) zu überwinden, muß der Impuls $\vec{p} = (h/2\pi) \vec{k}$ eines Elektrons eine Komponente in Richtung der Oberfläche besitzen und diese muß einen kritischen Wert \vec{p}_c überschreiten.

Obwohl diese Annahmen nur eine erste Näherung darstellen (so werden z.B. Kristallsymmetrien und spezielle Oberflächeneigenschaften vernachlässigt), sollten sie für polykristalline Schichten gut erfüllt sein und erklären, zumindest qualitativ, die Photoelektronenspektren.

Eine ausführliche Diskussion der theoretischen Grundlagen des Drei- Stufen- Modells wird geführt von Schaich (Scha 79).

1.2.3.1. Der Anregungsprozess

Das in die Probe eindringende Licht wird durch elektronische Anregungen von Elektronen aus besetzten Zuständen n in unbesetzte Zustände n' absorbiert. Die Absorption in Festkörpern wird makroskopisch durch einen Absorptionskoeffizienten $\alpha(h\nu)$ bzw. eine charakteristische Absorptionslänge $\lambda_{abs} = 1/\alpha(h\nu)$ beschrieben.

Mikroskopisch hat man bei Anregung mit Photonen das quantenmechanische Dipolübergangsmatrixelement zu berechnen und über alle besetzten Anfangs- und erreichbaren Endzustände (unter Energie- und Impulserhaltung) zu summieren:

$$P(E, h\nu) \propto \sum_{n, n'} |\langle n' | \vec{A} \cdot \vec{p} | n \rangle|^2 \delta(E_{n'} - E_n - h\nu) \delta(E_{n'} - E)$$

Dabei stellt die erste δ -Funktion die Energieerhaltung sicher, während die zweite das 'Energiefenster' des Analysators, eingestellt auf den Nachweis von Elektronen mit der kinetischen Energie E , darstellt.

Für Metalle und Halbleiter werden die Valenz- und Leitungsbandelektronen durch einen Kristallimpuls $\vec{p} = (h/2\pi) \vec{k}$ beschrieben. Berücksichtigt man wegen der Gesamtimpulserhaltung bei der Absorption den Impuls des Photons \vec{p}_{ph} , so bleibt wegen $\vec{p}_{ph} \ll \vec{p}$ der Kristallimpuls erhalten und im $E(k)$ -Diagramm sind nur senkrechte Übergänge (\vec{k} -Erhaltung) erlaubt. Wegen der großen Dichte der \vec{k} -Vektoren läßt sich die Summation überführen in eine Integration über die besetzten Zustände im \vec{k} -Raum (im reduzierten Zonenschema genügt dafür die 1. Brillouin-Zone) und eine Summation über alle besetzten und unbesetzten Bänder n, n' :

$$P(E, h\nu) \propto \sum_{n, n'} \int d^3k |\langle n' | \vec{A} \cdot \vec{p} | n \rangle|^2 \delta(E_{n'}(\vec{k}) - E_n(\vec{k}) - h\nu) \delta(E_{n'}(\vec{k}) - E)$$

Unter der Annahme eines konstanten Matrixelementes $M_{nn'} = \langle n' | \vec{A} \cdot \vec{p} | n \rangle$ erhält man dann eine Energieverteilung proportional zur kombinierten Zustandsdichte

$$P(E, h\nu) \propto \sum_{n, n'} \int d^3k \delta(E_{n'}(\vec{k}) - E_n(\vec{k}) - h\nu) \delta(E_{n'}(\vec{k}) - E)$$

Bei den untersuchten Molekülkristallen bleiben die Elektronen aufgrund der schwachen intermolekularen Wechselwirkungen weitgehend an den einzelnen Molekülen lokalisiert und es bilden sich relativ schmale Valenzbänder aus, die durch die Davydov Aufspaltung und Phononenbänder verbreitert sind.

Die Elektronen sind nicht frei beweglich und lassen sich nicht mehr durch einen Kristallimpuls \vec{k} beschreiben, so daß auch die \vec{k} -Erhaltung nicht mehr gefordert werden kann (BS 64).

Die Impulserhaltung kann jedoch durch Phononenankopplung erfüllt werden. Aufgrund der geringen Valenzbanddispersion hängt die Anregungswahrscheinlichkeit in der 1. Näherung nicht von \vec{k} ab ($E_n(\vec{k}) = \text{const.} = E_n$):

$$P(E, h\nu) \propto \sum_{n, n'} \int d^3k' |M_{nn'}|^2 \delta(E_{n'}(k') - E_n - h\nu) \delta(E_{n'}(k') - E)$$

Da die Leitungsbander in Festkörpern ein Quasikontinuum bilden, kann das Übergangsmatrixelement $M_{nn'}$ in erster Näherung konstant gesetzt werden, außer im Bereich etwaiger Resonanzen (z.B. Shape-Resonanzen s.u.).

Damit erhält man unter der Annahme eines konstanten Matrixelementes eine Energieverteilung proportional zur kombinierten Zustandsdichte für lokali-

sierte Anfangszustände ohne Dispersion, also proportional zur Endzustandsdichte analog zu Fermi's Goldener Regel :

$$P(E, hv) \propto \sum_{n, n'} \int d^3k' \delta(E_n(\vec{k}') - E_n - hv) \delta(E_n(\vec{k}') - E)$$

Optische Anregungen werden makroskopisch durch die komplexe dielektrische Funktion $\hat{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ beschrieben, wobei $\text{Im}\left\{\frac{1}{\hat{\epsilon}}\right\}$ den Energieverlust beschreibt und ϵ_2 , für konstantes Matrixelement, proportional zur kombinierten Zustandsdichte ist, bzw. für schmale Valenzbänder proportional zur Endzustandsdichte.

Für einen beliebigen Satz optischer Daten (Transmission, Reflexion, Elektronenenergieverlust, ...) läßt sich ϵ_2 mithilfe der Kramers-Kronig-Beziehung, die den Zusammenhang zwischen Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion herstellt, berechnen.

Eine ausführliche Darstellung, auch der mathematischen Grundlagen, findet sich bei Hagmann et.al. (HKN 73).

Es zeigt sich, daß der Verlauf von ϵ_2 gleich dem Verlauf der Reflektivität ist, sofern diese gering ($< 20\%$) ist.

Daher sollten Reflexionsspektren der untersuchten Substanzen die Zustandsdichte widerspiegeln.

Bestimmungen von ϵ_2 liegen vor von Hinz (Hi 75) für CO, N₂ und O₂, allerdings lassen sich mit den dort reproduzierten Kurven keine Vergleiche durchführen wegen der geringen Größe der Abbildungen.

Bessere Kurven finden sich für die Reflektivität und ϵ_2 von CO₂ bei Koch und Skibowski (KS 72). Reflexionsdaten für N₂ und O₂ liegen vor von Haensel et.al. (HKKS 71).

3.2.3.2. Transport im Festkörper und Streuprozesse

Beim Transport im Festkörper können Elektronen auf unterschiedliche Weise Energieverluste erleiden, wodurch sie in einer Energieverteilungsmessung bei geringerer kinetischer Energie nachgewiesen werden, sofern sie noch kinetische Energie oberhalb des Vakuumniveaus besitzen.

Ahhängig von der kinetischen Energie der Primärelektronen stehen verschiedene Streukanäle zur Verfügung. Voraussetzung für einen Streuprozess ist, daß sich sowohl der 'Streuer' als auch das gestreute Elektron nach dem Streuprozess in erlaubten Energiezuständen befinden.

1. Elektron-Phonon-Streuung

Die Erzeugung und Vernichtung von Phononen führt bei tiefen Temperaturen nur zu geringen Energieüberträgen.

Aus Messungen von Kjems et.al. (KD 75) an festem Stickstoff mittels Neutronenbeugung und anschließender Berechnung wurden Phononendispersionskurven bestimmt mit Maximalenergien von etwa 9 meV.

Das bedeutet, daß der mittlere Energieverlust bei Anregung eines Phonons in dieser Größenordnung liegt und gegenüber der experimentellen Auflösung vernachlässigt werden kann. Ott wird die Phononenstreuung auch quasi-elastisch behandelt.

Für die übrigen Kristalle wird erwartet, daß der Energieübertrag auf Phononen in der gleichen Größenordnung liegt.

2. Streuung an Gitterfehlern

Die Streuung an Gitterfehlern und Korngrenzen dürfte, gerade bei polykristallinen Substanzen nicht vernachlässigbar sein. Obwohl für die untersuchten Substanzen keine Messungen bekannt sind, sollte der Energieübertrag in der Größenordnung der Elektron-Phonon-Streuung vergleichbar sein.

3. Anregung intramolekularer Schwingungen und Elektron-Exziton-Streuung

Da die Molekülstruktur im Festkörper nur wenig gestört wird, treten auch intramolekulare Schwingungen auf. Dies läßt sich mittels Infrarot- und EELS- (Electron-Energy-Loss-) Spektroskopie für die Grundzustandsschwingungen und mittels UV- Spektroskopie für die Valenzzustände nachweisen (Mei 76 , G 79).

Diese Schwingungen können auch durch das Primärelektron angeregt werden, wobei die Grundzustandsschwingungen zu Energieverlusten von etwa 0.2 eV pro Schwingungsquantum führen und die Anregung eines Elektrons in einen anderen elektronischen Zustand einen Verlust von einigen eV bewirkt. Der Einsatz dieser Elektron-Exziton-Streuung wird beobachtet, wenn das Primärelektron im Festkörper eine kinetische Energie E_{ex} oberhalb des Leitungsbandbodens besitzt. Dann gelangt es durch die Streuung in den tiefsten erlaubten Zustand am Leitungsbandboden.

Bei der Ionisation von Kristall-Molekülen treten, im Gegensatz zu freien Molekülen die Elektronen nicht mit diskreten Energiewerten auf, die sich aus der Anregung diskreter Schwingungszustände der Ionen ableiten, sondern

innerhalb eines breiten, strukturlosen Bandes (FWHM etwa 0.7 - 1.3 eV), das manchmal Ähnlichkeit mit einer verbreiterten Franck-Condon-Envelope besitzt.

Von Gadzuk (Ga 76, Ga 79) werden unterschiedliche Prozesse zur Erklärung diskutiert: Die endliche Lebensdauer des Loches führt zwar zu einer Verbreiterung, die jedoch nicht ausreicht, allein die Schwingungsstrukturen zu verwaschen. Ebenso werden räumliche Inhomogenitäten und intermolekulare Shake-up-Prozesse ausgeschlossen.

In dem Modell von Gadzuk hinterläßt das Elektron das Molekülion in einem angeregten Schwingungszustand analog zur Gasphase. Gleichzeitig werden die benachbarten Moleküle durch das Loch gestört und zu jeder molekularen Schwingung wird gleichzeitig eine große Zahl niederenergetischer Phononen angeregt. Diese Energie wird der kinetischen Energie des Elektrons entzogen und führt zu einer Verbreiterung der Linien in der EDC.

Für CO berechnet Gadzuk Linienverbreiterungen von 0.1 - 0.2 eV bei gleichzeitiger Verschiebung zu größeren Bindungsenergien um 0.2 - 0.6 eV.

Diese Ergebnisse gelten für das π -Orbital für chemisorbiertes CO, bei dem die Wechselwirkung mit dem Substrat viel stärker ist als bei den hier untersuchten van-der-Waals-Kristallen. Außerdem besitzt CO ein permanentes Dipolmoment, auf das eine Potentialstörung viel stärkeren Einfluß besitzt als bei Proben, die kein permanentes Dipolmoment besitzen, aber ebenfalls keine Schwingungsstruktur zeigen.

Von Himpel et al. (HSK 75) wird das Verschwinden der Schwingungsstruktur durch Bandbildung und Dispersion der Anfangszustände erklärt, zusammen mit der Anregung von Phononen.

4. Elektron-Elektron-Streuung

Bei der Elektron-Elektron-Streuung erreichen beide Elektronen Endzustände im Leitungsband. Daher liegt der Einsatz für Elektron-Elektron-Streuung bei der doppelten Gap-Energie E_g , der Bandlücke zwischen den besetzten Zuständen im Valenzband und dem unteren Leitungsband.

Sind mehrere Streuprozesse energetisch möglich, so kann das Primärelektron nacheinander unterschiedliche Energieverluste und damit beliebige Gesamtenergieverluste erleiden.

Dies ist der entscheidende Unterschied zur Streuung in Edalgaskristallen. Diese besitzen als Streumechanismen nur Phononen- (deren Anregung wird meist als elastisch betrachtet und führt nicht zu deutlichen Energie-

verlusten) und Exzitonenanregung sowie Elektron-Elektron-Streuung, jedoch nicht intramolekulare Schwingungen, deren Mehrfachanregung zu erheblichen Streuverlusten führen kann.

Valenzanregungen, die in ihrer Oszillatorstärke den Exzitononen in etwa vergleichbar sind, besitzen zudem eine energetische Breite von einigen eV (G 79) und führen schon deshalb nicht zu so scharfen Streueinsätzen wie die extrem scharfen Edelgasexzitononen.

Von Schwentner (Schw 75) wurde gezeigt, daß die Austrittstiefe und damit die Streuweglänge für Photoelektronen drastisch (auf etwa 1/1000) abnimmt, wenn die kinetische Energie des Primärelektrons ausreicht die Edelgasexzitononen anzuregen.

Durch die Möglichkeit zur Anregung intramolekularer Schwingungen können auch schon langsame Elektronen gestreut werden und zur Sekundärelektronenverteilung beitragen.

Um die Streuweglänge $l(E)$ zu bestimmen muß man z.B. Monte-Carlo-Rechnungen für unterschiedliche aufeinanderfolgende Streuprozesse für einzelne Elektronen durchführen und darf keinen scharfen Einsatz für bestimmte kinetische Energie erwarten, eben aufgrund der Vielzahl möglicher Streuprozesse (z.B. können auch verbotene Übergänge aus dem Gas im Festkörper erlaubt sein und weitere Energieverluste verursachen). Für die gestreuten Elektronen stehen prinzipiell die gleichen Endzustände zur Verfügung wie für die Primärelektronen, so daß auch die Sekundärelektronenverteilung die Leitungsbandzustandsdichte widerspiegelt.

3.2.3.3. Austritt der Elektronen

Betrachtet man die Leitungsbandelektronen als frei in einem Potentialtopf der Tiefe E_0 , so können nur Elektronen austreten mit $E_i > E_0$, (E_i = Energie im Festkörper). Sie besitzen dann im Vakuum die Energie

$$E_a = E_i - E_0$$

Da die Parallelkomponente des elektrischen Feldes an einer Grenzfläche nach den Maxwell'schen Gleichungen erhalten bleibt und damit auch die Parallelkomponente $(h/2\pi)k_{||}$ des Impulses, gilt ein Brechungsgesetz:

$$\frac{\sin \theta_a}{\sin \theta_i} = \frac{|\vec{k}_i|}{|\vec{k}_a|} = \left(\frac{E_i}{E_i - E_0} \right)^{1/2}$$

und für $\theta_i > \theta_i^{kr} = \arcsin(|\vec{k}_a|/|\vec{k}_i|)$ sogar Totalreflexion, s.a. Abb. 15. Dadurch können nur Elektronen innerhalb eines Kegels mit dem Öffnungswinkel $2 \theta_i^{kr}$ austreten.

Diese Einschränkung ist wichtig für Yieldmessungen und bei winkelaufgelösten Photoelektronenspektren, da nicht alle Elektronen, die die Oberfläche erreichen auch austreten können.

Für unsere Messungen spielt diese Einschränkung keine Rolle, da der Energieanalysator nur Elektronen akzeptiert, die mit der Probennormalen einen festen Winkel bilden und damit im Kristall immer innerhalb des Konus'

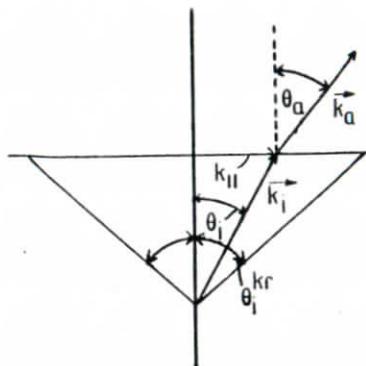


Abb. 15: Brechung der Elektronen an der Probenoberfläche durch Erhaltung der Parallelkomponente des Impulses $k_{||}$

an die Oberfläche gelangen.

Für $E_i \gg E_0$ ist anzunehmen, daß die Austrittsfunktion nur wenig von der kinetischen Energie der Elektronen abhängt.

Eine Abschätzung für die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron den Kristall auch verlassen kann, erhält man aus der Betrachtung einer eindimensionalen Potentialstufe. Die Wahrscheinlichkeit ist gegeben durch:

$$D(E_i) = \frac{4 k_i k_a}{(k_i + k_a)^2} = \frac{2 (1 - (E_0/E_i))^{1/2}}{1 - (E_0/2 E_i) + (1 - (E_0/E_i))^{1/2}}$$

Der Verlauf ist in Abb. 16 wiedergegeben. Für $E_i = 1.2 E_0$ ergibt sich bereits eine Wahrscheinlichkeit von über 80 %.

Für Gold ist die Potentialtopftiefe E_0 bekannt und beträgt etwa 16.8 eV, für die Molekülkristalle ist sie hingegen nicht bekannt, so daß die Funktion $D(E_i)$ einen qualitativen Verlauf für die Austrittswahrscheinlichkeit wiedergibt und zeigt, daß $D(E_i)$ nur geringen Einfluß auf Energieverteilungsmessungen besitzt.

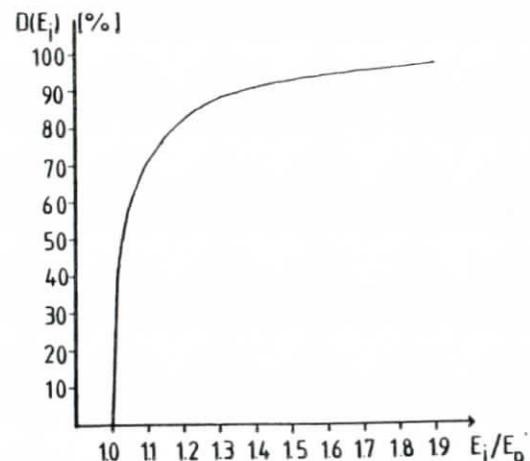


Abb. 16: Wahrscheinlichkeit für ein Elektron eine 1-dim. Potentialstufe zu überwinden (als Modell für den Austritt der Elektronen aus der Oberfläche eines Festkörpers) in Abhängigkeit von der kinetischen Energie E_i oberhalb des Potentialtopfbodens (Höhe der Potentialstufe E_0)

3.2.4. Spezielle Gas- Festkörper Unterschiede

3.2.4.1. Bindungsenergieverschiebungen und Polarisationsenergie

Von Hermann und Bagus (HB 77) werden am Beispiel CO adsorbiert auf Nickel die unterschiedlichen Ursachen für Bindungsenergieverschiebungen diskutiert. Die dominierenden Einflüsse bestehen in der

- Relaxationsverschiebung (relaxation shift). Sie gibt den Unterschied der Relaxationsenergien vom freien zum kondensierten (adsorbierten) Molekül wieder. Diese Endzustandsverschiebung resultiert in einer Verringerung der Bindungsenergie gegenüber der Gasphase und wird hervorgerufen durch Ladungsfluß zum positiven Ion oder Polarisation des umgebenden Mediums.
- Bindungsverschiebung (binding energy shift). Diese Verschiebung tritt auf, wenn bestimmte molekulare Orbitale Bindungen eingehen, entweder mit den Nachbarmolekülen oder zum Substrat. Diese Anfangszustandsverschiebung führt i.a. zu einer Erhöhung der Bindungsenergie für das entsprechende Orbital.
- Chemische Verschiebung (chemical shift). Diese wird hervorgerufen durch Änderung der chemischen Umgebung. Dieser Anfangszustandseffekt wird beobachtet in Rumpfspektren der molekularen Bindungspartner, abhängig von den Bindungspartnern (ESCA 71). Im Festkörper wurde der Einfluß bei Edelgasatomen, eingelagert in Metallen, beobachtet (CH 74).

Bei van-der-Waals- Kristallen (Molekül-,Edelgaskristalle) wird allgemein eine gleichmäßige Verringerung der Bindungsenergien aller Orbitale gegenüber der Gasphase beobachtet. Dieser Effekt wird von mehreren Autoren (ML 38, Fo 66, Shi 72, CB 73, HSK 75) hauptsächlich durch elektronische Polarisation der Umgebung des Loches und damit als Relaxationsenergieverschiebung erklärt. Von Himpfel et.al. (HSK 75) werden in einem makroskopischen Kontinuumsmodell die Polarisationsenergien als Energiedifferenz des abgeschirmten Loches und des freien Ions berechnet:

$$P_{\pm} = 1/2 \int d^3r \vec{D} \cdot \vec{E} \begin{cases} \text{gas} \\ \text{fest} \end{cases}$$

$$= (e^2/8\pi\epsilon_0) (1 - 1/\epsilon_{el}) 1/r$$

wobei r der Abstand nächster Nachbarn und ϵ_{el} die elektronische Dielektrizitätskonstante ist, die aus dem Brechungsindex im sichtbaren Bereich gewonnen wurde.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Polarisationsenergie in Abhängigkeit von der Gitterstruktur in einem mikroelektrostatischen Modell in Anlehnung an Gutman und Lyons (GL 67) berechnet. Dabei wird in nullter Ordnung die Polarisationsenergie wie folgt dargestellt:

$$P = W_{i-d} + W_{d-d} + W_{\mu 0}$$

Dabei ist W_{i-d} die anziehende Wechselwirkung des Loches mit den induzierten Dipolen an den Gitterplätzen, W_{d-d} die überwiegend abstoßende Wechselwirkung der induzierten Dipole untereinander und $W_{\mu 0}$ die Wechselwirkung der permanenten Dipolmomente der Moleküle mit dem elektrischen Feld des Loches. Die höheren Glieder betreffen u.a. die Wechselwirkung mit den molekularen Quadrupolmomenten, haben aber für die hier untersuchten Moleküle keinen Einfluß auf die Polarisationsenergie.

In der vorliegenden Berechnung wurde der Polarisierbarkeitstensor α_{ij} durch eine isotrope mittlere Polarisierbarkeit α ersetzt, wie sie auch aus dem Brechungsindex für Gase experimentell ermittelt werden kann (BB 66) Obwohl CO ein permanentes Dipolmoment besitzt, verschwindet der Term $W_{\mu 0}$ für die Raumgruppe T^4 aus Symmetriegründen, da das Dipolmoment nur in Richtung der Raumdiagonalen orientiert ist und sich damit für inversionssymmetrische Gitterplätze das Skalarprodukt $\vec{\mu} \cdot \vec{r}$ weghebt:

$$\vec{\mu}(\vec{r}) = \vec{\mu}(-\vec{r})$$

$$\vec{\mu}(\vec{r}) \cdot \vec{r} + \vec{\mu}(-\vec{r}) \cdot (-\vec{r}) = 0$$

Für CO, N₂ und CO₂ können die realen Gitter sehr gut durch kubisch-flächenzentrierte Gitter angenähert werden und es ergeben sich folgende Beiträge, wobei \vec{r}_k , \vec{r}_l und \vec{r}_{kl} in Vielfachen der Kantenlänge a_0 der Einheitszelle angegeben sind:

$$W_{i-d} = - (e^2\alpha/2a_0^4) \sum_k r_k^{-4}$$

$$W_{d-d} = (e^2\alpha^2/a_0^7) \sum_k \sum_{l < k} (r_k r_l r_{kl})^{-3} (\vec{r}_k \vec{r}_l - 3(r_{kl})^{-2}(\vec{r}_{kl} \vec{r}_k)(\vec{r}_{kl} \vec{r}_l))$$

Problematisch ist die Konvergenz der Summen. Zum einen nimmt die Loch-Dipol-Wechselwirkung proportional zu r^4 ab, zum anderen steigt die Zahl der zu berücksichtigenden Gitterplätze stark mit dem Abstand an ($\propto r^3$).

Von Hug und Berry (HuBe 71) wurde abgeschätzt, daß für eine Summation über 7000 Moleküle die darüber hinaus unberücksichtigten Moleküle weniger als 0.1 eV zur Loch-Dipol-Wechselwirkung beitragen.

In den vorliegenden Berechnungen wurden alle Moleküle mit einem Abstand $r \geq 10 a_0$ berücksichtigt, also ca. 16400. Dazu wurden alle Gitterabstände unter folgenden Restriktionen bestimmt:

$$r/a_0 = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2} \leq 10 \quad \text{für alle } 0 \leq x \leq y \leq z$$

und mit der Zahl der möglichen Permutationen von x,y,z unter Vorzeichenberücksichtigung multipliziert, z.B.:(1,1,1)= 8 Permutationen: (1,1,1), (1,1,-1), (1,-1,1), (-1,1,1), (1,-1,-1), (-1,1,-1), (-1,-1,1) und (-1,-1,-1).

Der Fehler für die Loch-Dipol- Wechselwirkung sollte demnach geringer sein als von Hug und Berry angegeben wird.

Bei der Berechnung der Energie zwischen den induzierten Dipolen, die bedeutend schneller konvergiert, wurden alle Moleküle mit einem Abstand $r \leq 2 a_0$ berücksichtigt und für die Moleküle mit Abstand $2 a_0 \leq r \leq 10 a_0$ eine lineare Extrapolation durchgeführt, die eine Vergrößerung des erhaltenen Wertes von etwa 10 % ergab. Der wahre Wert dürfte jedoch geringer sein.

Es ergaben sich folgende elektrostatischen Polarisationsenergien (Tab.3):

Tabelle 3: Polarisationsenergien für kubisch flächenzentriertes Gitter

	a_0 (Å) ^{a)}	α (Å ³) ^{b)}	W_{1-d} (eV)	W_{d-d} (eV)	P (eV)	P_+ (eV) ^{c)}
N ₂	5.644	1.76	-1.25	+0.19	-1.06	-1.2
CO	5.64	1.97	-1.40	+0.23	-1.17	-
CO ₂	5.575	2.63	-1.96	+0.45	-1.51	-1.2

a) aus: Wyckoff (W 65)

b) aus: Bridge und Buckingham (BB 66)

c) aus: Himpel et.al. (HSK 75)

Für das monokline System Sauerstoff wurden bisher keine Berechnungen durchgeführt, die von Himpel et.al. (HSK 75) berechnete Polarisationsenergie beträgt $P_+ = -1.5$ eV.

3.2.4.2. Diskrete Anregungen oberhalb des 1. Ionisationspotentials

Die Absorptionsspektren gasförmiger Moleküle werden bestimmt durch Valenzanregungen unterhalb des 1. Ionisationspotentials und Rydbergserien, die gegen die verschiedenen Ionisationsgrenzen konvergieren. Im Bereich diskreter Anregungen oberhalb der 1. Ionisationsgrenze ist durch Wechselwirkung mit Kontinuumszuständen Autoionisation möglich. Der Autoionisationsprozeß wurde ausführlich diskutiert von Fano (Fa 61) und läßt sich mit Methoden der Störungstheorie behandeln. In Absorptionsspektren sind Autoionisationslinien an den charakteristischen Linienformen (Fano-Beutler- Profile) zu erkennen.

Bei der Autoionisation werden die Elektronen durch die Zentrifugalbarriere des angeregten Zustandes kurzzeitig verzögert emittiert, sind aber in Photoelektronenspektren i.a. nicht von den direkt emittierten Elektronen zu unterscheiden.

Oberhalb des 1. Ionisationspotentials treten als diskrete Zustände überwiegend Rydberganregungen auf (F 79, G 76), daneben noch meist schwache Strukturen, die sich nicht in Rydbergserien einordnen lassen. Für N₂ allerdings gibt es noch eine starke Schwingungsprogression bei etwa 16 eV (G 76, Oe 81) die bisher nicht zugeordnet werden konnte. Bei höheren Photonenenergien treten kaum noch diskrete Strukturen auf, da die Rydbergserien der dominierenden Einelektronenorbitale, die zur Photoemission beitragen an deren Ionisationsgrenze enden, für die hier untersuchten Substanzen also etwa bei 20 eV.

Zusätzlich führt bei höheren Energien die Störung der diskreten Zustände durch die Kontinuumszustände zu sehr breiten Strukturen, die sich nicht mehr deutlich von der Kontinuumsabsorption trennen lassen.

Im Bereich diskreter Anregungen können starke Modulationen des Photoionisationswirkungsquerschnittes sowie der Winkelverteilung der Photoelektronen auftreten (WCPEUSD 81) .

Zusätzlich können in zweiatomigen Molekülen auch shape-Resonanzen auftreten. Nach Dehmer und Dill (DD 76) müssen sich mit der Absorption eines Photons durch ein σ_g -Elektron die Parität und der Drehimpuls des Elektrons ändern. Man erhält damit primär ein Elektron mit π_u -Symmetrie. Durch das anisotrope axiale Potential des Moleküles kann das Elektron auch in höhere Drehimpulszustände gestreut werden und die Wellenfunktion des Photoelektrons ergibt sich als Mischung unterschiedlicher Partialwellen, die die gleiche Parität, nämlich ungerade, besitzen. Für Stickstoff lassen sich, obwohl der Bahndrehimpuls keine 'gute'

Quantenzahl bei der Beschreibung molekularer Zustände ist, die Kontinuumszustände in rein p- oder f-ähnlich (in einem atomaren Sinne) trennen. Für andere Moleküle kann dies nicht erwartet werden (LWDD).

Durch die für l ≠ 0 auftretenden Zentrifugalbarrieren existieren quasi-gebundene Zustände in Richtung der Molekülachse bei positiver Gesamtenergie, die deshalb ins Kontinuum zerfallen können. Diese Zustände können jedoch nur realisiert werden, wenn die Ausdehnung der Wellenfunktion (Knotenabstand) in der Größenordnung der 'Potentialtopfbreite' liegt, was für p-ähnliche Wellenfunktionen wegen ihrer geringen Ausdehnung stets erfüllbar ist. Mit zunehmender Energie wird jedoch auch für die stark ausgedehnten f-Wellen (l = 3) der Knotenabstand geringer. Damit steigt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Bereich dieses quasibindenden Potentials und erreicht ihr Maximum, wenn die Ausdehnung der Wellenfunktion gerade dem Abstand der Potentialbarrieren entspricht.

Damit tritt im elektronischen Übergangsmatrixelement $M_e = \langle r_f | \vec{A} \cdot \vec{p} | \psi_i \rangle$ eine Resonanz für den Übergang des Elektrons in die f-Partialwelle des Kontinuumszustandes auf, die zu einem starken Anwachsen des Photoelektronenstromes führt (shape-resonance).

Diese shape-Resonanzen sind relativ breit (3.7 - 12 eV) (PGGE 77) und sollten prinzipiell auch in unseren Messungen beobachtbar sein, da sie lokalisierte innermolekulare Eigenschaften widerspiegeln.

Im Gegensatz zu Gasen treten in Molekülkristallen keine Rydbergzustände auf (BD 70, BR 71), da die Wellenfunktion eines Rydbergelektrons sehr ausgedehnt ist und daher wegen der Störung durch die Kristallsymmetrie nicht realisiert werden kann. Daher sollte das Übergangsmatrixelement für Rydberganregungen im Festkörper sehr klein werden.

Dies wird bestätigt durch Beobachtung der Valenzzustände von CO und N₂, die in der Gasphase durch Rydbergzustände gestört sind (F 79, G 75).

In der festen Phase sind dagegen die Valenzzustände ungestört (G 79).

Weiterhin zeigten optische Messungen an allen Molekülen oberhalb des 1. Ionisationspotentials keine weiteren scharfen Strukturen mit hoher Oszillatorstärke.

Daher werden sowohl für die Photoionisationswirkungsquerschnitte σ_i wie auch für die Asymmetrieparameter β_i , die die Winkelverteilung der Photoelektronen für einen Ionenzustand i beschreiben, glatte Verläufe bezüglich der Anregungsenergie erwartet.

Die Asymmetrieparameter sind im Gas bei der Bestimmung der differentiellen Wirkungsquerschnitte $d\sigma_i/d\Omega$ zu berücksichtigen. Nach Cooper und Zare (CZ 69) gilt in der Dipolnäherung für linear polarisiertes Licht und zufällig orientierte Moleküle:

$$\frac{d\sigma_i}{d\Omega} = \frac{\sigma_i}{4\pi} \left(1 + \frac{\beta}{2} (3 \cos^2\theta - 1) \right)$$

wobei θ der Winkel zwischen der Beobachtungs- und Polarisationsrichtung ist.

Aus der Skizze für unseren Aufbau (Abb.3) ergibt sich ein mittlerer Winkel von $\theta = 47.7^\circ$ und damit:

$$\frac{d\sigma_i}{d\Omega} = \frac{\sigma_i}{4\pi} (1 + 0.18 \beta_i)$$

Für polykristalline Filme muß wegen der ebenfalls zufälligen Orientierung der Moleküle (bei Mittelung über einen größeren Bereich) eine ähnliche Abhängigkeit für die Emission aus den molekularen Orbitalen erwartet werden, was auch durch Messungen an polykristallinem Silber (bestätigt wird. Allerdings liegen die β -Parameter für die untersuchten Substanzen im Bereich $0 \leq \beta \leq 1.5$, so daß deren Berücksichtigung kaum zu anderen Ergebnissen führt. Für die untersuchten Substanzen wurden allerdings die relativen Intensitäten sowohl mit als auch ohne Berücksichtigung der Asymmetrieparameter bestimmt (s.u. Ergebnisse und Diskussion). Allerdings sollten für feste Substanzen aufgrund der Wechselwirkung mit Phononen, wegen der Kristallstruktur und besonders aufgrund der Kristalloberflächeneigenschaften Modifikationen der Winkelverteilung erwartet werden.

3.3. Matrixisolationsspektroskopie

Unter Matrixsystemen versteht man Festkörper, bei denen einzelne Gitterplätze gezielt durch Fremdatome, -moleküle oder -radikale besetzt sind. Untersucht wird dabei der Einfluß des umgebenden Mediums auf die Energieniveaus der Einbaukörper.

Bei genügend schwacher Konzentration der Fremdkörper sind diese in der Matrix isoliert (s. Probenpräparation) und durch Erhöhung der Konzentrationen läßt sich z.B. die Bandbildung der Gäste verfolgen (NIKS 77). Als Matrixsysteme für die Isolation von Molekülen mit hohen Anregungsenergien, wie sie in dieser Arbeit untersucht werden, eignen sich am besten feste Edelgase, da sie

- aufgrund ihres inertem Verhaltens i.a. keine chemischen Bindungen mit den Einbaumolekülen eingehen,
- da sie unterhalb der Anregungsenergie für das erste Exziton hochtransparent sind und damit in Absorptionsmessungen nur Anregungen der Gastmoleküle über einen großen Energiebereich untersucht werden können,
- da sie leicht handzuhaben sind und die Präparation nur Mischung in der Gasphase und anschließendes gemeinsames Aufdampfen erfordert
- da sie experimentell ausführlich untersucht worden und auch ihre Bandstrukturen bekannt sind (s.a. SKJ 80).

Bei der Beschreibung der Photoemission an Matrixsystemen hat man im Anregungsmatrixelement als Endzustände die Leitungsbandzustände der Wirtssubstanz einzusetzen, da die isolierten Moleküle i.a. keine eigenen Leitungsbande ausbilden können.

Die Photoelektronen bewegen sich damit in den Wirts-Leitungsbandern und spiegeln damit auch den Wirtskristall wider.

In Abb. 17 ist ein Energieniveauschema für ein Matrixsystem Molekül im Edelgas dargestellt.

Aus den relativen Energielagen kann man unterschiedliche Prozesse erwarten, die sich auch in Photoemissionsspektren beobachten lassen sollten:

1.) $h\nu < E_{Th} \neq E_1, E_2, \dots$

Nur Anregungen und Ionisation der Gastmoleküle ist möglich. Aus Energieverteilungsmessungen erhält man Aussagen über die Energieniveaus der Gastmoleküle in der Matrix.

2.) $h\nu = E_1, E_2, \dots$

Es werden vorwiegend Edelgasexzitonen angeregt, die ihre Energie

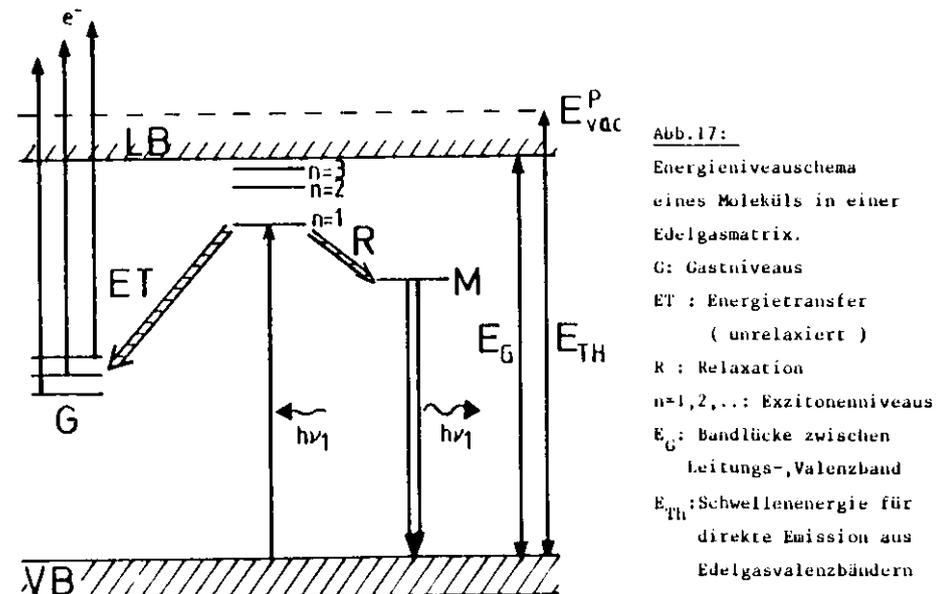
auf die Gastmoleküle übertragen können. Dabei kann die Energie vollständig übergeben werden (nicht-relaxiertes Exziton) oder aber auch nur teilweise, wenn der Energieübertragungsprozeß nicht so schnell ist wie die Exzitonenrelaxation.

Beide Prozesse treten auf und werden am Beispiel Ar in Neon dargestellt von Koch et.al. (KNS 78) . In einer Energieverteilungskurve erkennt man den Energieübertrag eines relaxierten Exzitons an einer scheinbar höheren Bindungsenergie der Gastniveaus, während sich direkte Emission der Gastmoleküle und vollständiger Energieübertrag nicht unterscheiden lassen.

3.) $h\nu > E_{Th}$

Hauptsächlich emittieren die Edelgas-Valenzbänder. Bei geringerer Bindungsenergie finden sich wie vorher die Gastniveaus. Energieübertragungsprozesse finden nicht mehr statt (Ausnahme: Neon, da noch Exzitonen oberhalb des Vakuumniveaus liegen und die Anregung dieser Exzitonen wie unter 2.) behandelt werden muß).

Eine ausführliche Darstellung dieser Prozesse findet sich bei Schwentner (Schw 75) sowie, speziell für das von uns verwendete Neon, bei Pudewill et.al. (PHSSSKJ 76).



4. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Es wurden Energieverteilungskurven aufgenommen für festes N_2 , CO , O_2 und CO_2 , sowie für Matrixsystemen 1 % N_2 bzw. 1 % O_2 in Neon. Die Photonenenergie wurde in Schritten von halben bzw. ganzen Elektronenvolt erhöht, von der Ionisationsschwelle bis zur Transmissionsgrenze des Monochromators bei 40 eV.

Um aus der Vielzahl gemessener Spektren eine repräsentative Auswahl zur Darstellung herauszufiltern, wurden die Spektren bewertet (vorwiegend nach Aufladungen und Reproduzierbarkeit bei gleichen experimentellen Parametern) und für jede Substanz eine Anzahl 'guter' Spektren zusammengestellt, die den Verlauf der Strukturen in Abhängigkeit von der Photonenenergie wiedergeben.

In den Abb. 18,23,26 und 29 sind die normierten Spektren reiner Molekülkristalle dargestellt. In dieser Form finden sich die Spektren mit steigender Photonenenergie übereinander angeordnet. Die Abszisse gibt die kinetische Energie der Photoelektronen bezüglich des Gasvakuumniveaus ($E_{vac}^0 = 0$) an, die Ordinaten der einzelnen Energieverteilungskurven die relativen Intensitäten.

Strukturen zu gleichen Anfangs- (Ionen-) zuständen liegen dabei entlang der Diagonalen, Strukturen zu gleichen Endzuständen direkt übereinander. Als gemeinsame Strukturen erkennt man die dominierenden Strukturen der Photoelektronen aus den Einelektronenorbitalen entlang der Diagonalen, bei geringer kinetischer Energie den 'Berg' der gestreuten Elektronen, der sich nicht mit der Photonenenergie verschiebt und dazwischen schwache CI- Strukturen, die sich aus Mehrelektronenanregungen ergeben.

Im Folgenden wird am Beispiel Stickstoff eine ausführliche Diskussion der Intensitätsverläufe (Wirkungsquerschnitte) und Streuprozesse durchgeführt.

Es zeigt sich, daß die übrigen Molekülkristalle im gleichen Modell beschrieben werden können, so daß deren Diskussionen auf die wesentlichen Punkte beschränkt werden.

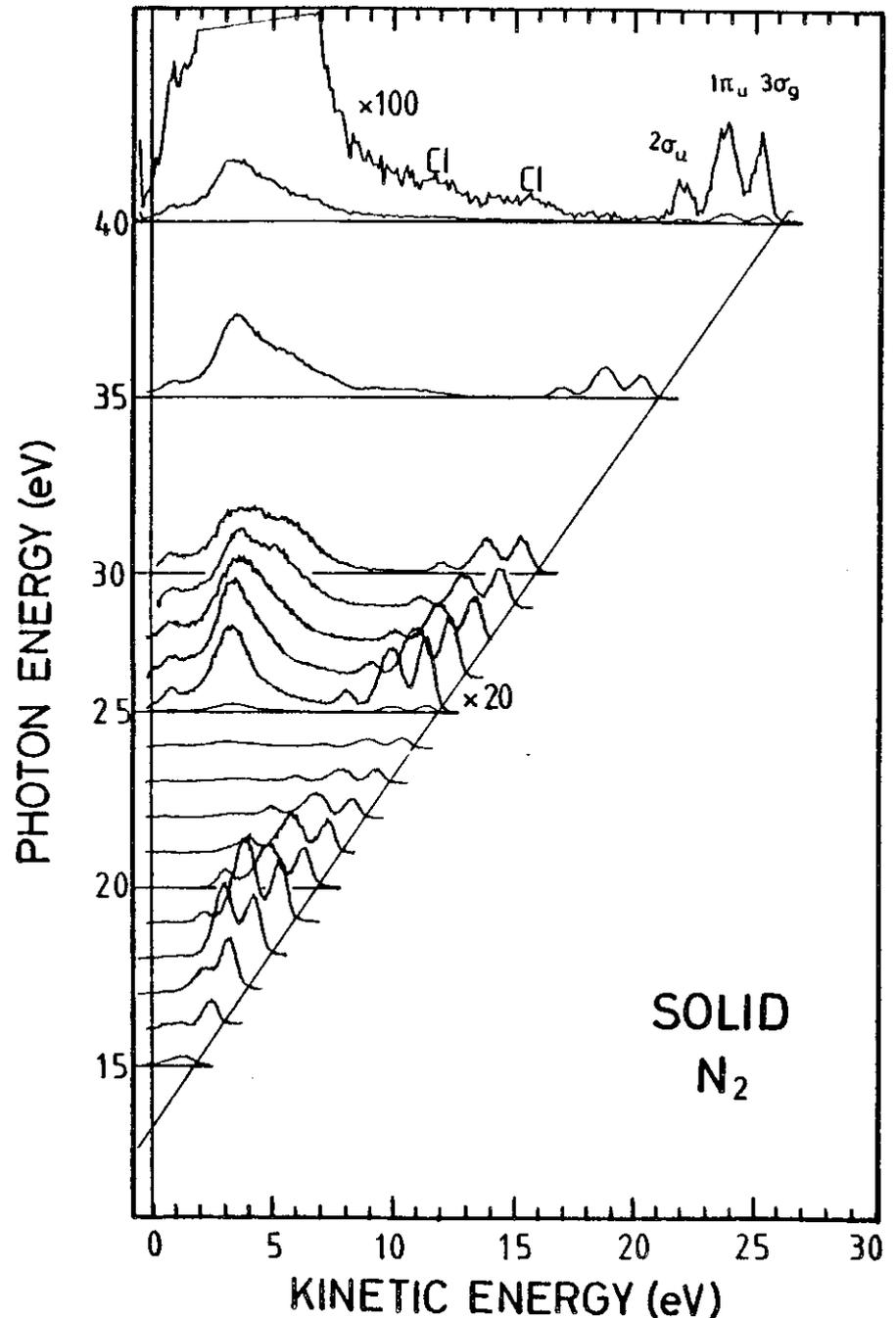


Abb. 18: Normierte Spektren von festem N_2 bei $T = 20$ K (s.Text)

4.1. Stickstoff

Stickstoff ist das kleinste homonukleare lineare Molekül mit mehr als einem besetzten (spinentarteten) Orbital im Grundzustand, das natürlich vorkommt. Die elektronische Struktur des Moleküles wurde aufgrund seiner Bedeutung für die Atmosphäre und aufgrund seiner relativ einfachen elektronischen Struktur mit unterschiedlichen Methoden ausführlich untersucht und läßt sich wegen seiner abgeschlossenen Elektronenhülle auch theoretisch gut beschreiben.

4.1.1. Bindungsenergien

Die Gasphasenionisationspotentiale der einzelnen Zustände sind sehr genau bekannt und stimmen auch gut überein. Einige experimentelle Daten aus Photoemissions- und optischen Messungen finden sich in Tabelle 4 und sind dort den Festkörperwerten gegenübergestellt.

Während die Zuordnung der drei dominierenden Orbitale mit den geringsten Bindungsenergien eindeutig im Einelektronenbild erfolgen kann und die Ionenkonfigurationen $X^2\Sigma_g^+$, $A^2\Pi_u$ und $B^2\Sigma_u^+$ ergeben, müssen einige der schwachen Strukturen als sog. shake-up-Satelliten im Rahmen der Konfigurationswechselwirkung (CI) erklärt werden. Dabei versteht man unter shake-up die gleichzeitige Ionisation eines Elektrons und Anregung eines anderen, während man unter shake-off die Ionisation zweier Elektronen versteht.

Für die $3\sigma_g^-$, $1\pi_u^-$ und $2\sigma_u^-$ Ionisation existieren zahlreiche Berechnungen der Bindungsenergien, von denen hier nur zwei genannt werden sollen, bei denen unterschiedliche Berechnungsverfahren bzw. Basisfunktionssätze gegenübergestellt und diskutiert werden: Davenport (Da 75) und Ermler, McLean (EMcL 80).

Eine Reihe von Berechnungen verschiedener Autoren speziell für die CI-Strukturen wurde von Honjou et.al. (HSS 81) zusammengestellt, allerdings für die Anregung mit $Mg K_{\alpha}$ - Photonen.

Die Struktur um 25 eV wurde zuerst von Siegbahn (ESCA 71) als $C^2\Sigma_u^+$ klassifiziert und entspricht der Entfernung eines $2\sigma_u^-$ Elektrons bei gleichzeitiger Anregung eines weiteren Elektrons. Von Hillier und Kendrick (HK 76) wird dabei die Anregung $1\pi_u \rightarrow 1\pi_g$ angenommen.

Eine ausführliche experimentelle Untersuchung des C- Zustandes wurde von Åsbrink und Fridh (AF 74) durchgeführt.

Die Struktur um 29 eV wurde von Gardner und Samson (GS 75) als

Tabelle 4: Bindungsenergien für gasförmigen und festen Stickstoff

Ionisiertes Orbital Ionenzustand	$3\sigma_g^-$ $X^2\Sigma_g^+$	$1\pi_u^-$ $A^2\Pi_u$	$2\sigma_u^-$ $B^2\Sigma_u^+$	CI $C^2\Sigma_u^+$	CI	CI	$2\sigma_g^-$	
<u>Gas:</u>								
Potter, Williams	15.58	16.98	18.75	25.3	28.8	32.8	36.6	PW 74
Turner et.al.	15.57	16.69	18.75	18.78	29.0		37.1	TBBB 70
Gardner, Samson							39.8	GS 75
Åsbrink, Fridh				25.3				AF 74
Plummer et.al.	15.6	17.0	18.8					PGGE 77
Norton et.al.	15.6	16.95	18.8					NTBGW 78
Siegbahn et.al.	15.5	16.8	18.6	25.0	29	32	37.3	ESCA 71
<u>Festkörper</u>								
Norton et.al.	14.5 ^d	15.5 ^d	17.9 ^d	18.5				NTBGW 78
Himpel et.al.	14.0	15.2	17.5					HSK 75
Schweisser, Jacobi	13.8 ^d	14.8 ^d	17.2 ^d	18.0				SJ 79
diese Arbeit	14.2 ^d	15.1	17.8 ^d	18.3	25	28		

a : $E_B^d = E_B^v - 1.2 \Gamma$

$D_{g}^{2\pi}$ klassifiziert in Anlehnung an Potentialkurven von Gilmore (Gi 65). Diese Zuordnung wird von Millier und Kendrick (HK 76) unterstützt, während Okuda und Jonathan in ihren Berechnungen (OJ 74) den $D_{g}^{2\pi}$ - Zustand als verboten bezeichnen und diese Struktur als $E_{u}^{2\pi}$ bezeichnen. Auch die neueren Rechnungen von Honjou et.al. (HSS 81) und die darin genannten Arbeiten sagen keinen Π - Ionenzustand unterhalb von 40 eV vorher. Dies kann aber auch im geringeren Wirkungsquerschnitt für n - Elektronen im Röntgenbereich begründet sein.

Eine ausführliche Untersuchung der Satellitenstrukturen in der Gasphase mit Synchrotronstrahlung findet sich bei Krummacher et.al. (KSW 80).

Während sich die in der Tabelle genannten bisherigen Arbeiten über festes N_2 nur mit den Valenzorbitalen beschäftigen, konnten wir erstmals auch die Satellitenstrukturen in der festen Phase beobachten. Allerdings lassen sich nur für den $C_{u}^{2\pi}$ - Zustand und die Struktur um 29 eV die Bindungsenergien näherungsweise bestimmen, da die Strukturen sehr schwach sind. Die übrigen Satellitenstrukturen, die nach den Rechnungen als $L_{u}^{2\pi}$ bzw. als $L_{g}^{2\pi}$ oder als Mischung aus beiden bezeichnet werden, lassen sich in unseren Spektren zwar bestätigen, jedoch nicht vom Untergrund aus gestreuten Elektronen trennen.

Diese Ergebnisse zeigen, daß auch für die Satellitenstrukturen eine 1:1-Korrespondenz mit dem Gas existiert und der molekulare Charakter der Gitterbausteine nahezu ungestört erhalten bleibt.

Vergleicht man die Bindungsenergien von Norton et.al. (NTBCW 78) mit unseren Werten für festes N_2 , so sind unsere Werte der vertikalen Bindungsenergien gleichmäßig um 0.2 eV geringer. Aufgrund der u.a. Messungen an festem CO muß angenommen werden, daß hier ein systematischer Fehler der genannten Autoren vorliegt, denn die Werte von Schmeisser und Jacobi (SJ 79) liegen für CO und N_2 gleichmäßig um 0.3 eV unter unseren Werten und stimmen für CO mit denen von Norton et.al. exakt überein. In beiden genannten Arbeiten wurde das Fermi-niveau der Unterlage als Bezugsniveau für die Bindungsenergien gewählt, so daß Abweichungen von unseren Bindungsenergiewerten daraus erklärt werden können.

Die Messungen von Norton et.al (Energieauflösung 0.09 eV) wie auch von Schmeisser und Jacobi (Energieauflösung 0.25 eV) ergeben nahezu die gleichen Halbwertsbreiten wie unsere, nicht auf die Auflösung korrigierten Werte.

Eine Übersicht über die Halbwertsbreiten gibt die Tabelle 5.

Tabelle 5 Halbwertsbreiten für festes N_2 und CO

	N_2 $3\sigma_g$	$1\pi_u$	$2\sigma_u$	CO 5σ	1π	4σ
Norton et.al.	0.7	1.1	0.6	0.9	1.2	0.7
Schmeisser, Jacobi	0.8	1.1	0.7	1.1	1.2	0.8
diese Arbeit	0.75	1.05	0.80	1.10	1.15	0.75±0.05

Damit hat die Analysatorauflösung keinen deutlichen Einfluß auf die Meßergebnisse und die adiabatischen Bindungsenergien können aus den unkorrigierten Halbwertsbreiten bestimmt werden:

$$E_B^a = E_B^v - 1.2 \Gamma$$

Die sich so ergebenden adiabatischen Bindungsenergien weichen von den Werten von Himpfel et.al. (HSK 75) um etwa 0.2 eV zu höheren Bindungsenergien ab. Diese Messungen wurden mit vergleichbarer Auflösung von etwa 0.2 - 0.3 eV durchgeführt und die Energien auf das Probenvakuumniveau bezogen.

Aus den von Norton et.al. und von Schmeisser und Jacobi angegebenen Daten wurden auch für deren Messungen die adiabatischen Bindungsenergien nach unserer Methode bestimmt. Die Werte finden sich ebenfalls in Tabelle 4.

Die Werte von Norton et.al. weichen um etwa 0.2 eV zu größeren Bindungsenergien von unseren Werten ab, die anderen Werte (SJ 79, HSK 75) weichen um durchschnittlich 0.5 bzw. 0.2 eV zu geringerer Bindungsenergie ab. In Tabelle 6 sind die Gas-Festkörper-Bindungsenergieverschiebungen für die einzelnen Orbitale angegeben:

Tabelle 6 Gas- Festkörper- Bindungsenergieverschiebungen für N_2 (eV)

	$3\sigma_g$	$1\pi_u$	$2\sigma_u$	E_R^a	$3\sigma_g$	$1\pi_u$	$2\sigma_u$	E_R^v	P	P_+
Himpfel et.al.	1.6	1.5	1.3	1.5	-	-	-	-		1.2
Norton et.al.	1.1	1.2	0.8	1.0	0.3	0.3	0.3	0.3		
Schmeisser, Jacobi	1.8	1.9	1.6	1.8	0.8	0.8	0.8	0.8		
diese Arbeit	1.4	1.4	0.9	1.2	0.5	0.4	0.5	0.5	1.1	

Die vertikalen Bindungsenergieverschiebungen aller Orbitale stimmen sehr gut überein. Dies deutet darauf hin, daß sich die Geometrie von Grund- und Anregungszuständen nur wenig von der Geometrie im Gas unterscheiden. Im Gegensatz dazu stimmen die adiabatischen Verschiebungen nicht so gut überein. Dies wird u.a. davon beeinflusst, ob im Gas das adiabatische und vertikale Ionisationspotential zusammenfallen und von der Größe der Halbwertsbreite im Festkörper.

Für die Bestimmung der Relaxationsenergie hat man die adiabatischen Bindungsenergieverschiebungen zu untersuchen, da diese den maximalen Energiegewinn der Photoelektronen aufgrund der Relaxation angeben. Die berechneten Polarisationsenergien $P = 1.1$ eV bzw. $P_+ = 1.2$ eV (HSK 75) stimmen mit den mittleren adiabatischen Bindungsenergieverschiebungen unserer Arbeit gut überein.

Damit läßt sich für Stickstoff die Verschiebung der Bindungsenergien aufgrund der Kondensation allein durch elektronische Polarisation und damit als Relaxationsenergieverschiebung erklären.

4.1.2. Intensitäten

Aus den Energieverteilungskurven (Abb. 18) wurden die Intensitäten (Flächen) der einzelnen Strukturen bestimmt und daraus die Verzweigungsverhältnisse (relative Intensitäten) berechnet.

Die Verläufe dieser Kurven als Funktionen der Photonenenergie sind in Abb. 19 dargestellt für die drei Einelektronenzustände $X^{2\Sigma_g^+}$, $A^{2\Pi_u}$ und $B^{2\Sigma_u^+}$.

Von gasförmigem Stickstoff liegen neben zahlreichen Messungen mit Linienquellen (vorwiegend He I, He II) auch Wirkungsquerschnittsmessungen mit Synchrotronstrahlung vor von Plummer et.al. (PGGE 77) und mit Elektron-Elektron-Koinzidenzmessungen von Hamnett et.al. (HSB 76). Diese Messungen über einen großen Photonenenergiebereich (18 - 50 eV) wurden allerdings mit schlechterer Energieauflösung durchgeführt als die Linienquellenmessungen und lösen daher diskrete Schwingungsstrukturen nicht auf.

Beim Vergleich der relativen Intensitäten für alle Substanzen wurde gute Übereinstimmung mit den Gaswerten im Bereich von 25 - 40 eV Anregungsenergie festgestellt.

Für einen Vergleich unserer partiellen Wirkungsquerschnitte mit denen von Plummer et.al. und Hamnett et.al. wurden unsere Messungen daher

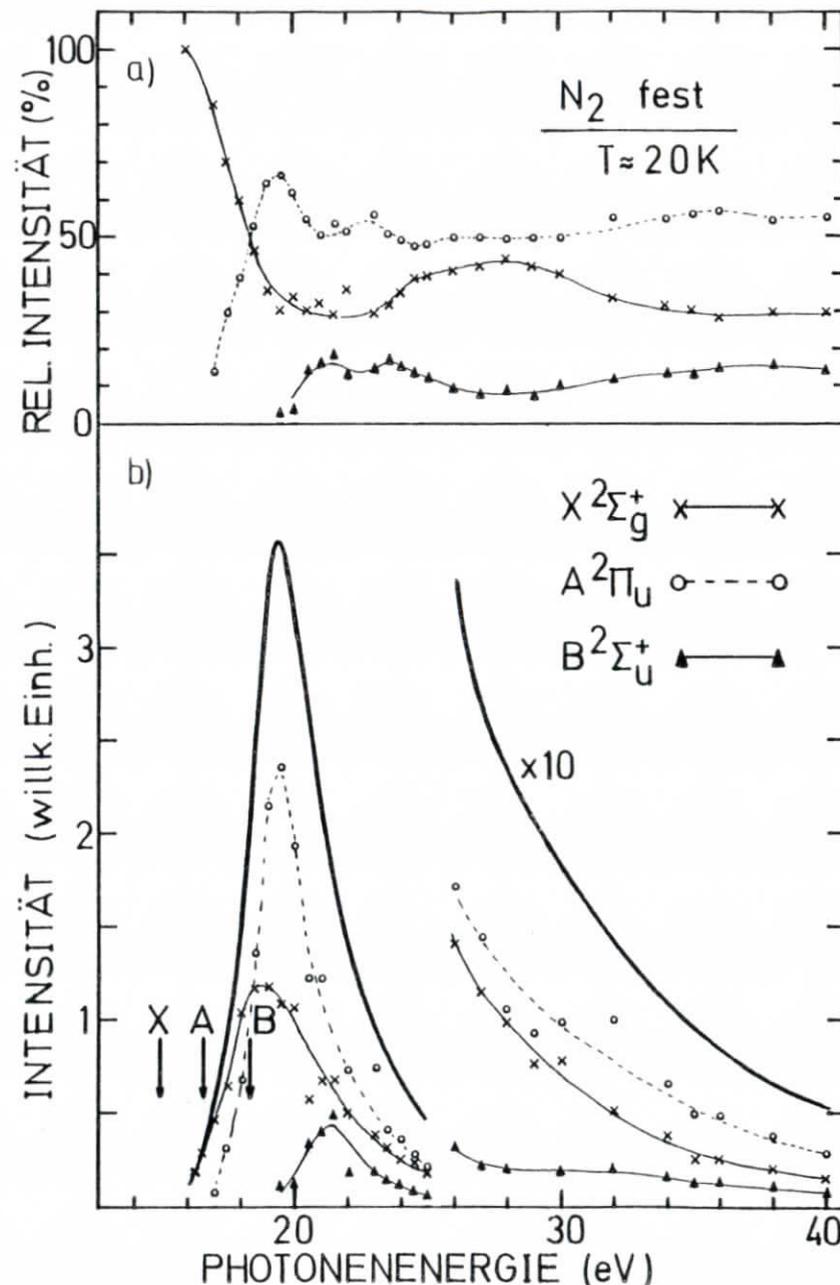


Abb. 19: a) Verzweigungsverhältnisse der N₂- Einelektronenorbitale
b) Intensitäten der N₂- Einelektronenorbitale

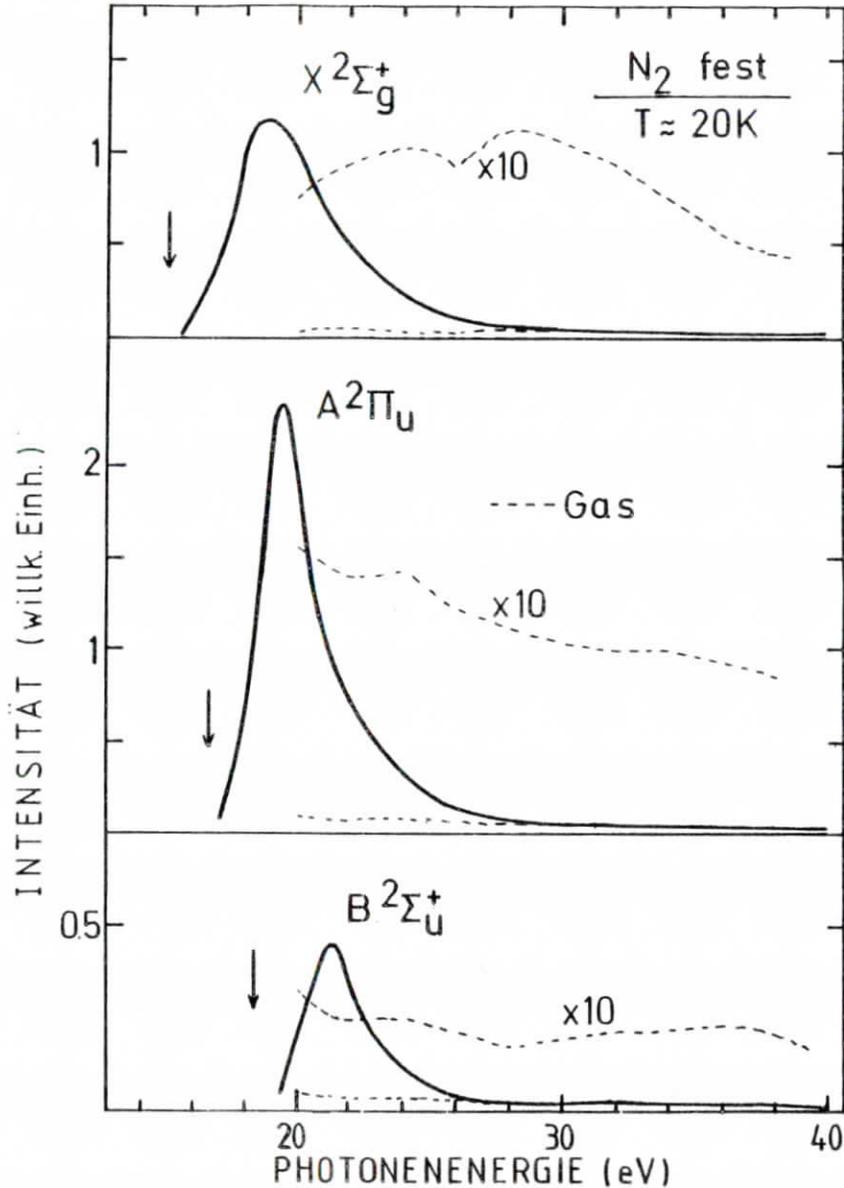


Abb. 20: Vergleich der partiellen Wirkungsquerschnitte von festem und gasförmigem N_2 (Gaswerte: PGGE 77), angepaßt bei 30 eV
Pfeil: kennzeichnen die Ionisationsgrenzen.

in Abbildung 20 den Gaswerten gegenübergestellt, wobei die Gaswerte einmal an den hochenergetischen Teil angepaßt wurden, einmal verstärkt. Es zeigen sich extreme Unterschiede im Bereich unterhalb von 28 eV Photonenenergie : Hier sind die Festkörperintensitäten aller Emissionskanäle um bis zu einem Faktor 10 größer als im Gas. Dieser Unterschied kann durch eine hohe Zustandsdichte der Leitungsbänder wenige eV oberhalb des Vakuumniveaus erklärt werden. Diese Erklärung wird bestätigt, wenn die Intensitätsverläufe der einzelnen Strukturen in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie betrachtet werden: Die Emissionen aller drei Orbitale durchlaufen, unabhängig von der Symmetrie, Maxima bei 18.5 - 19 eV für die $3\sigma_g$ - Elektronen, 19.5 eV für die $1\pi_u$ - Elektronen und 21,3eV für die $2\sigma_u$ - Elektronen, also bei 3.4, 2.9 bzw. 3.0 eV kinetischer Energie bezüglich des Vakuumniveaus (± 0.5 eV). Weiterhin besitzt auch die Sekundärelektronenverteilung ein Maximum bei etwa 3 eV kinetischer Energie, denn auch die gestreuten Elektronen spiegeln ja die Endzustandsdichte wider. Um das Zustandsdichtemaximum zu verstehen, ist in Abb. 21 ein schematisches Niveauschema für gasförmiges und festes N_2 dargestellt. Für gasförmiges N_2 wurden die molekularen Anfangszustände mit ihren Schwingungszuständen angedeutet, wie sie sich in einer EDC ergeben, für festes N_2 die entsprechen breiteren Strukturen. Die erlaubten ($b^1\Pi_u + X^1\Sigma_g^+$, $b^1^1\Sigma_u^+ + X^1\Sigma_g^+$) und verbotenen ($a^1\Pi_g + X^1\Sigma_g^+$, $w^1\Delta_u + X^1\Sigma_g^+$) Valenzanregungen liegen zwischen dem obersten besetzten Niveau und dem Vakuumniveau. Im Gas liegt das unterste unbesetzte Orbital $1\pi_g$ etwa 2.3 eV oberhalb des Vakuumniveaus und ist verantwortlich für die Streuresonanz langsamer Elektronen (Schu 73) durch die Bildung eines kurzzeitig negativen N_2^- - Ions. Nach Energieverlustmessungen langsamer Elektronen von Demuth et.al. (DSA 81) tritt diese Resonanz auch auf für kondensierte Filme atmosphärischer Gase (N_2 , CO , O_2 und H_2) für N_2 bei etwa 2 eV kinetischer Energie der Primärelektronen. Die energetische Breite der Streuresonanzen bei Demuth et.al. beträgt für Stickstoff etwa 1.2 eV für einen monoenergetischen Elektronenstrahl. Bei uns liegt aufgrund der Primärelektronenverteilung bereits eine Verbreiterung vor, so daß die Breiten der partiellen Wirkungsquerschnittskurven von 2.3, 4.0 und 2.3 eV für den X-, A und B- Zustand damit gut durch die Breite der Streuresonanzen erklärt werden können.

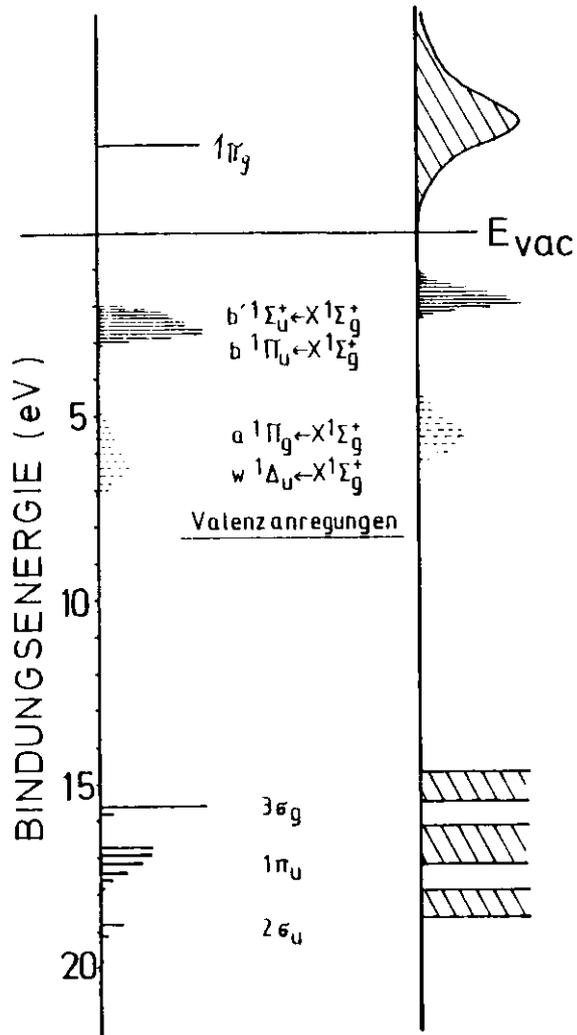


Abb. 21: Energieniveauschema der besetzten und unbesetzten Zustände in gasförmigem (links) und festem N_2 . Die beobachteten Valenzanregungen (G 79) sind ebenfalls eingezeichnet.

Auch Reflexions- und E_2 - Kurven unterstützen die Beobachtung hoher Zustandsdichte wenige eV oberhalb des Vakuumniveaus, da diese im wesentlichen die kombinierte Zustandsdichte widerspiegeln, für konstant gesetztes Matrixelement.

In Abbildung 22 sind das Reflexionsspektrum von Haensel et.al. (HKKNS 71) und unsere Photoelektronengesamtintensität, normiert auf das Maximum der Reflektivität im Bereich oberhalb von $h\nu = 15$ eV, dargestellt.

Es ergibt sich eine gute qualitative Übereinstimmung.

Die Struktur bei etwa 16 eV, die dem Kontinuum überlagert ist, entspricht der bisher nicht zugeordneten gleichmäßigen Schwingungsprogression im Gas (s.o. 3.2.4.2. und G 76, Oe 81).

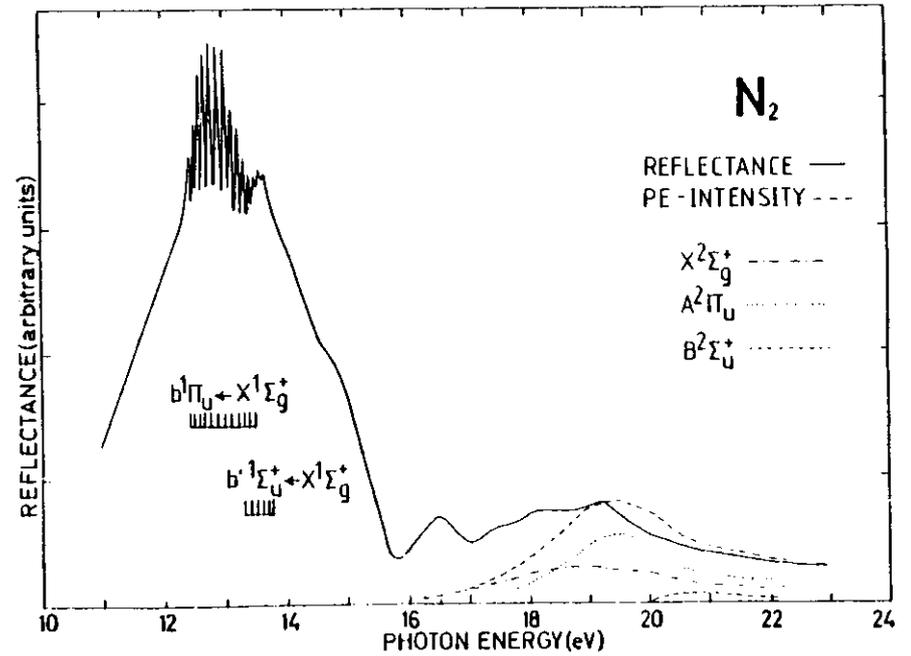


Abb. 22: Vergleich der Photoemissionsintensität mit dem Reflexionsspektrum von festem N_2 . Eingezeichnet sind auch die Valenzanregungen von festem Stickstoff

Eine Übersicht über die Verzweigungsverhältnisse bei ausgewählten Photonenenergien liefert Tabelle 7.

Um unsere Werte für festes N₂ mit denen von Norton et.al. und Schweisser und Jacobi vergleichen zu können, wurden aus deren Spektren die Höhen der Strukturen bestimmt und mit den angegebenen Halbwertsbreiten multipliziert. Die auf diese Weise erhaltenen Relativen Intensitäten stimmen sowohl mit unseren Werten bei 40 eV wie auch mit den Gaswerten bei 40.8 eV sehr gut überein, während sich bei 21.2 eV die Gas- Festkörperintensitäten stark unterscheiden, insbesondere ist der B - Zustand überbetont, da bei etwa 21 eV gerade maximale Emission der 26_U - Elektronen erwartet wird. Damit werden unsere Ergebnisse durch die Arbeit von Schweisser und Jacobi bestätigt.

Zwischen den Verzweigungsverhältnissen mit und ohne Korrektur auf die Asymmetrieparameter ergeben sich keine bedeutsamen Unterschiede.

Vergleicht man unsere Intensitätswerte oberhalb von 30 eV mit denen von Plummer et.al. und Hammett et.al., so sind unsere Werte bei 40 eV deutlich kleiner als die Gaswerte.

Da jedoch die relativen Intensitäten für 40 eV Photonenenergie sehr gut mit denen anderer Autoren übereinstimmen, führen wir diesen Unterschied auf Fehler bei der Bestimmung der Primärintensität an der Probe zurück, da diese Abweichung zu geringeren Werten auch bei den anderen Substanzen beobachtet wird.

Die Primärintensität wird gemessen über die Lumineszenzausbeute einer Natriumsalzylat- Schicht und ist im Bereich von 30 - 40 eV nicht sehr genau bestimmbar, da der Anteil 'echter' 30 - 40 eV-Photonen in der Größenordnung des Streulichtuntergrundes liegt und daher im Extremfall mit einem Fehler bis zu 50 % gerechnet werden muß.

Aufgrund der Vielzahl möglicher Streuprozesse (Phononen, intramolekulare Schwingungen, Anregung verbotener und erlaubter Valenzzustände sowie Elektron-Elektron-Streuung) und der daraus ableitbaren Breite möglicher Energieverluste durch Mehrfachstreuung, wird erwartet, daß die Austrittstiefe der Elektronen in molekularen Festkörpern nicht so drastisch abnimmt wie bei den festen Edelgasen (Schw 75). Nach Schwentner nimmt das Verhältnis von Primärintensität zur Sekundärintensität bei Überschreiten der Schwelle für Elektron-Exziton-Streuung z.B. in Kr innerhalb von 4 eV Anregungsenergie-differenz um nahezu einen Faktor 100 ab. Um abzuschätzen, ob es ähnlich wie in den festen Edelgasen einen dominie-

Tabelle 7: Verzweigungsverhältnisse (rel. Intensitäten) von Stickstoff (N)

Photonenergie Ionenzustand	HeI (21.2eV)			HeII (26.9eV)			HeII (40.8eV)			S-Param. MAGNAC 79 CJ 71 (21eV)	
	X	A	B	X	A	B	X	A	B		
Gardner, Samson							31.2	55.2	13.6	b)	GS 73
Potts, Williams							34.1	52.2	13.7		PW 74
Rabalais et.al.	37	51	12				28.0	58.8	13.2		ROBHE 74
Gardner, Samson							35.1	53.3	11.7	b)	GS 75
Hammett et.al.(c)	36	56	8 ^{a)}	41.6	51.6	6.8	30.9	55.6	13.6	c) 71	HSB 76
Samson et.al.	36.5	54.5	9.0				35.2	53.4	11.4	b)	SHG 77
Plummer et.al.(c)	36.5	53.7	9.8 ^{a)}	43	49	8	30	55	15 ^{a)} (d)	CMGJGALP 72	PGCE 77
Festkörper											
Norton et.al. e)							28	56	16		NTBGM 78
Schweisser Jac. e)	29	45	26				30	54	16		SJ 79
diese Arbeit c)	32	51	16	42	50	8	30	55	15		
diese Arbeit a)c)	32	49	19	43	49	8	31	55	14		

a) S-Parameter berücksichtigt
 b) magic-angle spectrometer
 c) hv = 21,27,40 eV außer d.)
 d) extrapoliert auf HeII
 e) eigene Rechnung aus angegebenen Parametern

renden Streuprozess gibt, werden die unterschiedlichen Anregungsprozesse untersucht.

Aus den Absorptionsmessungen von Gürtler (G 79) und Energieverlustmessungen von Hinz (Hi 75) an festem N_2 ergeben sich als dominierende Strukturen die erlaubten Valenzanregungen (s.o.), da die Oszillatorstärke der verbotenen Übergänge sehr viel geringer ist als bei den erlaubten Übergängen (G 79).

Daher erwarten wir als dominierenden Streuprozess die Anregungen der erlaubten Valenzzustände mit Energien von 12,5 - 13,5 eV .

Bei inelastischer Streuung muß das gestreute Teilchen anschließend einen erlaubten Zustand einnehmen. Daher wird erwartet, daß die Streuung deutlich beobachtbar wird, wenn die kinetische Energie des Primärelektrons 12,5 - 13,5 eV oberhalb des Leitungsbandzustandsdichtemaximums bei etwa 3 eV liegt, also kinetische Energie von etwa 15 eV besitzt.

Diese kinetische Energie entspricht einer Anregungsenergie von $h\nu \geq 30$ eV. In den Spektren (auch in den nicht reproduzierten Spektren aus dem Sommer 1981) wird in diesem Bereich jedoch keine deutliche Abnahme der Primärintensität beobachtet, denn zwischen 24 und 38 eV nimmt die Primärintensität nur um einen Faktor 4 ab bei nahezu gleichbleibender Sekundärelektronenverteilung.

Wir schließen daraus, daß die Anregung von Valenzzuständen durch langsame Elektronen ($E_{kin} < 25$ eV) in molekularen Festkörpern nicht so effektiv ist wie die Anregung der Exzitonen in Edelgaskristallen.

Die von Plummer et.al. (PGCE 77) beobachtete shape-Resonanz für molekulares N_2 bei etwa 28 eV Anregungsenergie für die $3\sigma_g$ -Emission können wir aus unseren Daten für festes N_2 nicht bestätigen.

Die energetische Lage der shape-Resonanzen hängt stark vom Kernabstand im Molekül ab. Beim Übergang vom Gas zum Festkörper verringert sich für Stickstoff der Kernabstand von 1,0976 Å auf 1,055 Å (AIP 73 bzw. W 65). Damit sollte die shape-Resonanz bei höherer Energie im Festkörper auftreten, falls sie überhaupt beobachtbar sein sollte.

Um dies zu untersuchen sollten Messungen mit geringerer Fehlerspanne auch im höherenergetischen Bereich durchgeführt werden.

Während es keine theoretischen Arbeiten über die Wirkungsquerschnitte für festes N_2 gibt, liegen mehrere Arbeiten für gasförmiges N_2 vor. Gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen erhält man nur unter Berücksichtigung der 'richtigen' asymptotischen Form der Kontinuumswellen-

funktion des Photoelektrons.

Von Thiel (Thi 81) werden unterschiedliche Näherungen dafür gegenübergestellt. Die multiple-scattering-Methode und die damit verbundene Slater-exchange (Xu -) Näherung liefern die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Werten.

Anwendungen der Xu-Methode liegen vor von Davenport (Da 76) für die Berechnung von N_2 , CO und CO_2 , von Wallace et.al. (WDD 79) und Dehmer et.al. (DDW 79) zur Berechnung von Asymmetrieparametern von N_2 .

Mit anderen Methoden liegen weitere Untersuchungen von Stickstoff vor von Rabalais et.al. (RDBHE 74) und Hirota (Hir 80).

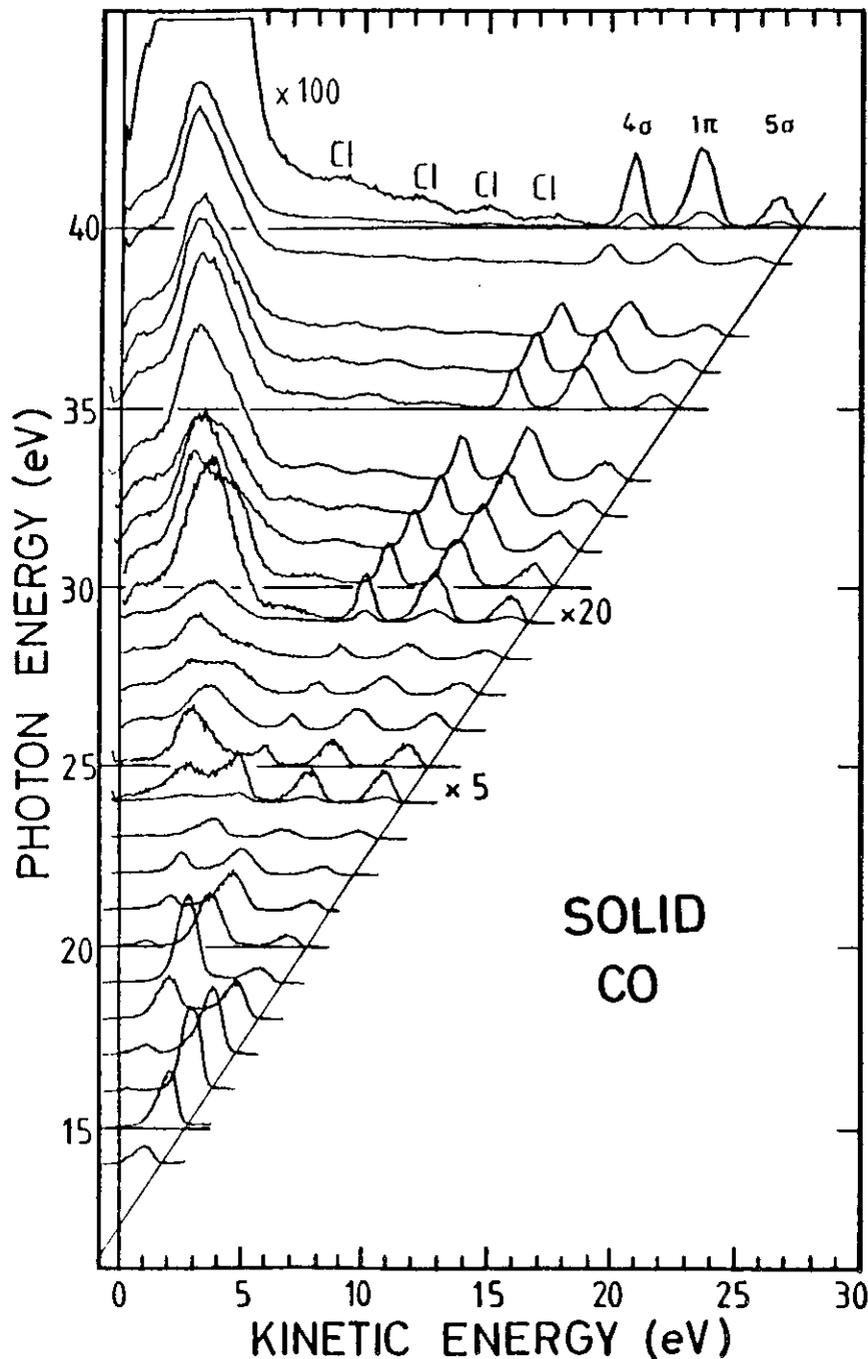


Abb. 23: Normierte Energieverteilungskurven von CO bei T = 20 K

4.2. Kohlenmonoxid

Kohlenmonoxid ist isoelektronisch zu Stickstoff und daher sind die elektronischen Übergänge, auch im Festkörper sehr ähnlich (G 79). Die Diskussion der Ergebnisse für CO erfolgt in Anlehnung an N₂.

4.2.1. Bindungsenergien

Die Gasphasenionisationspotentiale sind sehr genau bekannt und finden sich zusammen mit den Bindungsenergiewerten für festes CO in Tabelle 8. Die Ionisation der drei am wenigsten gebundenen Orbitale führt zur Emission von 5σ-, 1π- und 4σ- Elektronen und damit zu den Ionenzuständen X²Σ⁺, A²Π und B²Σ⁺.

Auch im CO treten schwache Cl- Strukturen auf, die u.a. von Åsbrink et.al. (AFLC 74) mit der HeII Resonanzlinie bei 40.8 eV und von Gelius et.al. (GBSBS 74) mit Al K_α- Photonen sehr ausführlich untersucht wurden. Die Bezeichnung der Zustände wurde nach Åsbrink et.al. vorgenommen, da diese Autoren durch Untersuchung der Rydbergserien in diesem Bereich auf die angegebenen Zuordnungen führen, wobei allerdings die vorgenommene Klassifizierung in gerade und ungerade für das nicht-inversionssymmetrische Molekül CO nicht zulässig ist.

In den vorliegenden Berechnungen über gasförmiges CO von Honjou et.al. (HSS 81), Bagus und Viinika (BV 77) sowie Schirmer et.al. (SCDVN 77) tritt der D²Π - Zustand nicht auf , vermutlich wegen des kleinen Übergangsmatrixelementes für π- Elektronen im XPS- Bereich, denn auch von Gelius wird dieses Band als schwach bezeichnet. Im Gegensatz dazu bestätigen die Berechnungen von Okuda und Jonathan (OJ 73) alle von Åsbrink et.al. zugeordneten Ionenzustände auch in der angegebenen Reihenfolge, wobei in den Berechnungen jedoch nur Konfigurationen mit Ionisationspotentialen kleiner als etwa 30 eV berücksichtigt wurden.

In unserer Arbeit beobachteten wir erstmals im festen CO die angegebenen Cl- Strukturen, wobei wir jedoch den D - und C - Zustand energetisch nicht trennen können, aber auch die Struktur um 32 eV im Gas, die nur von wenigen Autoren (s. Tab. 8) beobachtet wurde.

Über die Photoemission an kondensiertem CO liegen drei weitere Arbeiten vor, deren Ergebnisse ebenfalls in Tabelle 8 wiedergegeben sind. Während Norton et.al. (NTBGW 78) als Energiebezugspunkt das Fermi-niveau des Substrates angeben wurde von Nürnberger das Probenvakuum-

niveau als Bezugspunkt gewählt.

Unsere Meßwerte der vertikalen Bindungsenergien weichen von denen der anderen Autoren um durchschnittlich 0,5 eV (Norton et.al. , Schmeisser/Jacobi) bzw. 0,7 eV (Nürnberger) zu höheren Werten ab.

Es ergeben sich folgende Gas-Festkörper- Bindungsenergieverschiebungen der einzelnen Orbitale und die Mittelwerte E_R^a bzw. E_R^v :

Tabelle 9: Bindungsenergieverschiebungen für CO (eV)

	5σ	1π	4σ	ΔE_R^a	5σ	1π	4σ	ΔE_R^v	P	P ₊
Nürnberger	2.4	1.9	1.7	2.0	1.3	1.1	1.1	1.2		1.7
Norton et.al.	2.1	1.9	1.8	1.9	1.0	1.0	1.0	1.0		
Schmeisser, Jacobi	2.3	1.7	2.0	2.0	1.0	0.9	1.0	1.0		
diese Arbeit	1.7	1.3	1.3	1.4	0.5	0.4	0.5	0.5	1.2	

Die von uns berechneten Bindungsenergieverschiebungen von 1,2 eV stimmen recht gut mit unseren adiabatischen Verschiebungen überein, können aber die Verschiebungen der anderen Arbeiten nicht erklären. Wir führen dies auf unterschiedliche Energiebezugspunkte zurück.

4.2.2. Intensitäten

In Abbildung 24 sind die Intensitäten und Verzweigungsverhältnisse für die 5σ-, 1π- und 4σ- Elektronen in Abhängigkeit von der Photonenenergie dargestellt.

Für den Vergleich mit Gaswerten und Festkörperintensitäten liegen mehrere Arbeiten mit Linienquellen und kontinuierlichen Quellen vor. Eine Übersicht über die Verzweigungsverhältnisse bei ausgewählten Anregungsenergien liefert Tabelle 10.

Wie auch im Stickstoff stimmen die Verzweigungsverhältnisse unserer Festkörperstrukturen mit den Gasphasenwerten sehr gut überein im Bereich von 26 - 40 eV (Fehler < 15 %) .

Für einen Vergleich unserer Werte mit den Gaswerten wurden unsere partiellen Wirkungsquerschnitte den Gaswerten von Plummer et.al. gegenübergestellt, wobei die Gaswerte an die Festkörperwerte oberhalb 30 eV angepaßt wurden. Die sich ergebenden Kurven in Abbildung 25 zeigen ähnliche Unterschiede wie bei N₂. Unterhalb von etwa 28 eV treten wiederum sehr viel größere

Tabelle 3: Bindungsenergien für gasförmiges und festes Kohlenmonoxid

Gas	Ionenzustand	5σ	1π	4σ	CI	CI	CI	CI	CI	3σ	
		X ² T ⁺	A ² T	B ² T ⁺	D ² T	C ² T ⁺	E ² T ⁺	F ² T ⁺	CI	Z ₁ ⁺	
Turner et.al.		14.01	16.53	16.91	19.68	19.68					1888 70
Siegbahn et.al.		14.5		17.2	20.1	20.1					ESCA 71
Potes, Williams		14.01		16.91	19.69	19.69					PW 74
Qsbrink et.al.					22.73	23.38	25.48	28.09			AFLC 74
Celius et.al.					22.5	23.5	25.5	28.1			GBSBS 74
Plummer et.al.		14		17	19.7					38.3	PGGE 77
Norton et.al.		14.06		16.76	19.71						NTBGW 78
Schmeisser Jacobi		14.0		16.9	19.8						SJ 79
<u>Festkörper</u>											
Nürnberger		11.0	12.7	14.6	15.3	18.0	18.6				N 77
Norton et.al.		11.9 ^a	13.0	14.6 ^a	15.9	17.9 ^a	18.7				NTBGW 78
Schmeisser Jacobi		11.7 ^a	13.0	14.8 ^a	15.95	17.7 ^a	18.7				SJ 79
diese Arbeit		12.3 ^a	13.5	15.2 ^a	16.5	18.4 ^a	19.2				

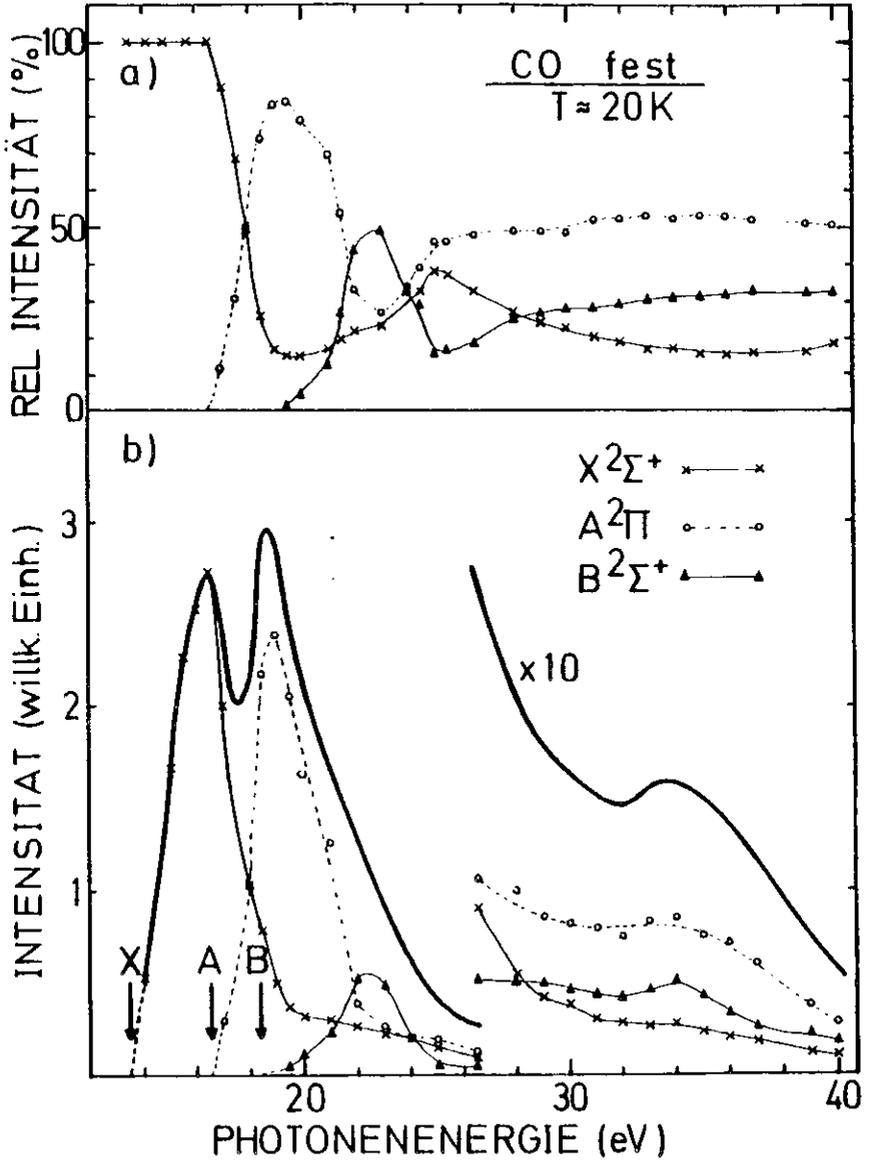


Abb. 24: a) Verzweigungsverhältnisse von festem Kohlenmonoxid
 b) Photoelektronenintensitäten der Einelektronenorbitale

Tabella 10: Verzweigungsverhältnisse (relative Intensitäten) von Kohlenmonoxid

Gas	He I (21.2 eV)			He II (26.9 eV)			He II (40.8 eV)			3-Param.	Ref.
	X	A	B	X	A	B	X	A	B		
Samson, Gardner	32.1	56.5	11.3	34.2	46.0	19.8	20.0	54.4	25.6	b)	SG 76
Rabalais et.al.	39.8	49.8	10.4				14.6	56.2	29.2		ROBHE 74
Potts, Williams							18.3	56.7	23.0		FW 74
v.d.Wiel, Brion ^{c)}	33	61	6				22	54	24		vdWB 72
Hammett et.al. ^{c)}	34	57	9	29	51	20	18	52	30	CJ 71	HSB 76
Plummer et.al. ^{c)}	32.3	59.7	8.0	29	50	21	17.6	54.1	28.3		PGGE 77
Festkörper											
Norton et.al. ^{e)}							15	55	30		NTBGM 78
Schweisser, Jacobie ^{d)}	21	57	22				18	51	31		SJ 79
Nürnbergger				26	55	19	15	50	35		N 77
diese Arbeit ^{c)}	17	70	13	29	50	21	18	50	32		
diese Arbeit ^{c)}	18	68	12	29.3	51.3	19.3	18	51	31		
diese Arbeit ^{c)} (a)										NRHMC 79 CJ 71 (21eV)	

a) 5- Parameter berücksichtigte
 b) magic-angle-spectrometer
 c) hv = 21, 27, 40 eV
 d) eigene Rechnung aus angegebenen Parametern

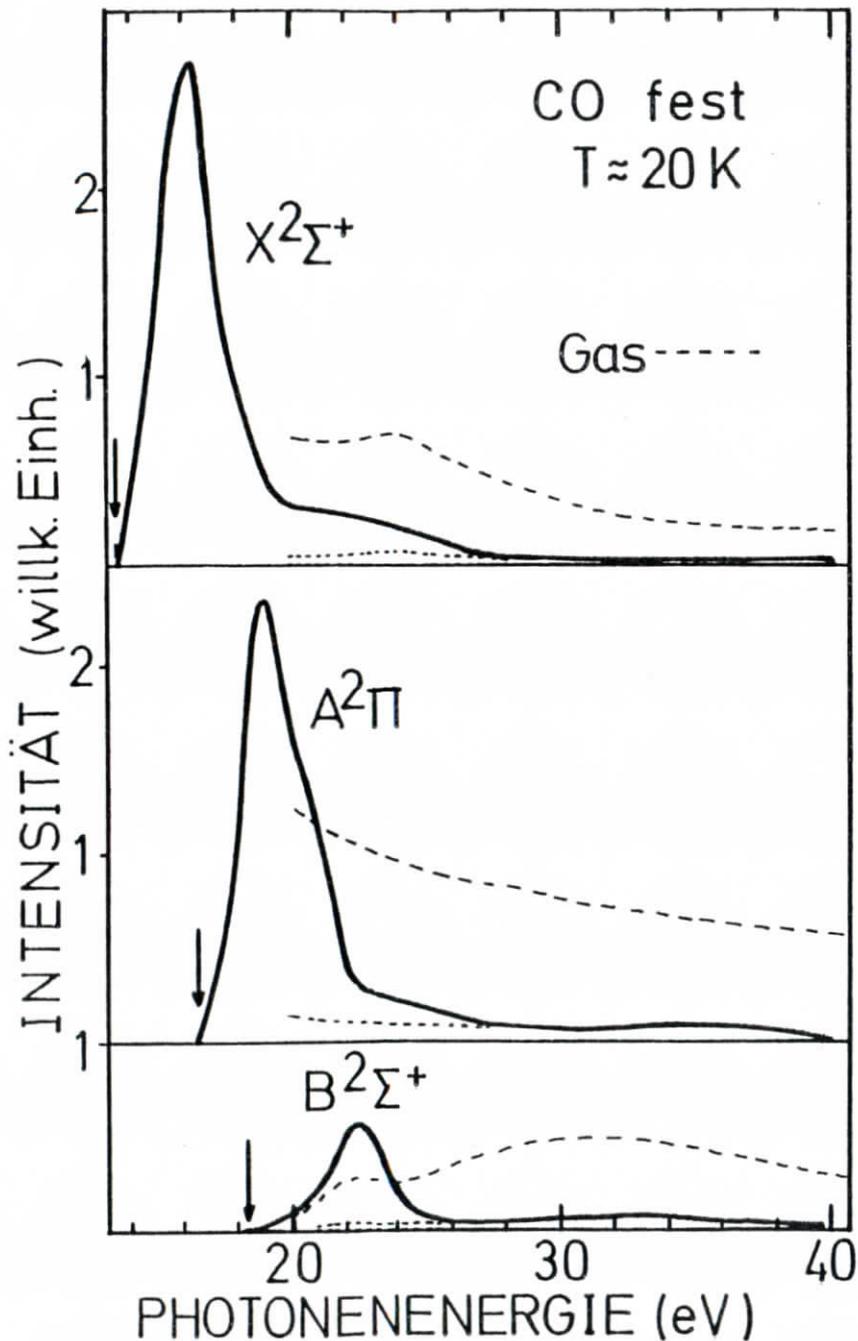


Abb. 25: Vergleich der Photoelektronenintensitäten von festem und gasförmigem (PGCE 77) Kohlenmonoxid

Intensitäten auf, die als Zustandsdichteeffekte erklärt werden können, denn sowohl für die Einelektronenorbitale wie auch bei der Sekundärelektronenverteilung treten Maxima bei der Emission langsamer Elektronen auf.

Diese Maxima liegen bei 16.5, 19 und 22 eV für die drei dominierenden Orbitale und liegen damit 3.0, 2.5 und 2.8 eV oberhalb des Vakuumniveaus (für $E_{kin} = h\nu - E_B^v$), ebenso wie die Sekundärelektronenverteilung bei 2.8 eV ein Maximum besitzt.

Wie auch im N_2 liegen die untersten besetzten Orbitale von CO (2π) im Gas wenige eV oberhalb des Vakuumniveaus und aus den Messungen von Demuth et.al. (DSA 81) liegt die Streuresonanz im festen CO bei etwa 1.5 eV kinetischer Energie der Primärelektronen und führt, wie im Stickstoff zu kurzzeitig negativen CO^- - Ionen (für gasförmiges CO: Schu 73).

Aufgrund der Spektren muß angenommen werden, daß auch die Emissionen der Satellitenstrukturen Maxima durchlaufen, da der Streuberg in diesem Bereich modifiziert wird, wenn eine Satellitenstruktur im Bereich um 3 eV kinetische Energie erscheint.

Wie auch im N_2 gibt es im CO keine Anzeichen für einen Streuprozeß mit scharfem Einsatz, da die Primärintensität nur schwach abnimmt im Bereich der Anregung von Valenzzuständen, die Anregungsenergien zwischen 6 und 10 eV erfordern (G 79, Hi 75).

Da allerdings auch oberhalb von $h\nu = 25$ eV keine drastische Primärintensitätsabnahme zu beobachten ist (dann besitzen die 50- Elektronen gerade die zur Anregung erforderliche Energie oberhalb des Zustandsdichtemaximums), ergibt sich, daß die Valenzanregungen im festen CO nicht so dominierende Streuprozesse sind wie die Edelgasexzitonen.

Die von Plummer et.al. beobachteten shape-Resonanzen der $CO - o$ - Zustände konnten wir ebenfalls nicht beobachten. Auch hier sind präzisere Messungen und genauere Analysen der hochenergetischen Flanke der Sekundärelektronenverteilung erforderlich.

Ausführliche Berechnungen der Wirkungsquerschnitte und β - Parameter im Gas liegen u.a. vor von Davenport (Da 76), Thiel (Thi 81) und Rabalais et.al. (RDBHE 74).

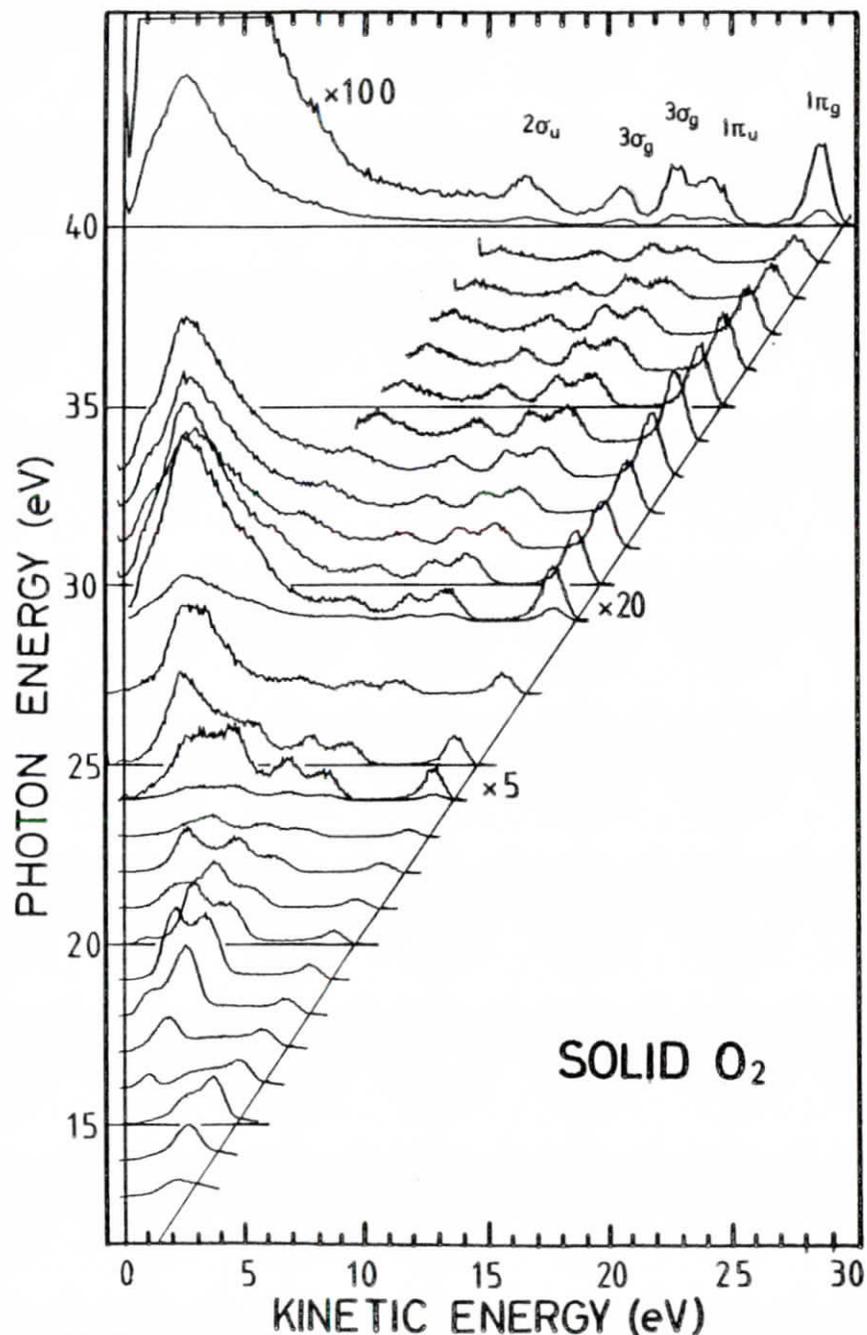


Abb. 26: Normierte Photoelektronenspektren von festem Sauerstoff bei T = 20 K.

4.3. Sauerstoff

Sauerstoff ist an vielen Gas-Phasen-Reaktionen, auch in der Atmosphäre, beteiligt und wurde deshalb mit zahlreichen Methoden ausführlich untersucht. Wegen seiner offenen Valenzschale (zwei ungepaarte Elektronen im äußeren $1\pi_g$ -Orbital) ist das Molekül theoretisch jedoch schwieriger zu behandeln als Moleküle mit geschlossener Schale.

4.3.1 Bindungsenergien

Eine Reihe von Messungen zur Bestimmung der Bindungsenergien ist in Tabelle II angegeben. Die ausführlichste Untersuchung wurde von Edquist et.al. (ELSA 70) mit einer energetischen Auflösung von 9-35 meV vorgenommen, bei der sogar die Spin-Bahn-Aufspaltung des $X^2\Pi_g$ -Ionenzustandes beobachtet wird.

Berechnungen der Bindungsenergie und der Intensitäten (für $Mg K_{\alpha}$ -Photonen) liegen ebenfalls vor von Honjou et.al. (HSS 81) und stimmen mit den in der Tabelle gegebenen Zuordnungen der Ionenzustände (nach Edquist et.al.) überein.

Die Zustände $X^2\Pi_g$, $a^4\Pi_u$, $A^2\Pi_u$ sowie $b^4\Sigma_g^-$ und $B^2\Sigma_g^-$ lassen sich als Einelektronenanregungen beschreiben, während für die übrigen Strukturen Konfigurationswechselwirkung berücksichtigt werden muß.

So läßt sich z.B. der $c^4\Sigma_u^-$ -Zustand nach Honjou et.al. ($Mg K_{\alpha}$) darstellen als Mischung einer $2\sigma_u$ -Ionisation und einer $3\sigma_g$ -Ionisation bei gleichzeitiger Anregung $1\pi_u \rightarrow 1\pi_g$.

Die von uns beobachteten Maxima in den Photoelektronenspektren finden sich mit ihren Bindungsenergien ebenfalls in Tabelle II, zusammen mit den einzigen weiteren Werten für festes O_2 von Himpfel et.al. (HSK 75). Wiederum ergibt sich eine 1:1 Übereinstimmung der Strukturen mit der Gasphase.

Die Bindungsenergieverschiebungen der einzelnen Orbitale sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

Es ergibt sich eine mittlere Bindungsenergieverschiebung von 2.1 eV, die jedoch nicht mit eigenen Rechnungen verglichen werden kann, da für das monokline $\alpha-O_2$ keine Berechnungen durchgeführt wurden.

Der Vergleich mit den Werten von Himpfel et.al. von 1.5 eV ergibt zu niedrige Werte.

Tabelle 12: Bindungsenergieverschiebungen für Sauerstoff

	adiabatisch	vertikal
$X^2\Pi_g$	2.0	1.0
$a^4\Pi_u$	1.7	0.9
$b^4\Sigma_g^-$	2.1	1.1
$B^2\Sigma_g^-$	2.1	1.0
$c^4\Sigma_u^-$	2.8	1.2
ΔE_R	2.1	1.0

4.3.2 Intensitäten

Über die partiellen Wirkungsquerschnitte von gasförmigem Sauerstoff existieren nur wenige Arbeiten, so z.B. von Gustafsson (Gu 80) mit Synchrotronstrahlung, von Brion et.al. (BTvdWdl 79) mit Elektron-Elektron-Koinzidenzmessungen und Samson et.al. mit Linienquellen (SHG 77). Ebenso existieren nur wenige Rechnungen zu den Wirkungsquerschnitten von molekularem O_2 wegen der Schwierigkeit durch die offene Valenzschale. Die ausführlichste theoretische Untersuchung liegt vor von Gerwer et.al. (GAMCCL 80) und liefert gute Übereinstimmung mit den Werten von Brion et.al. und Gustafsson.

Auch für Sauerstoff stimmen die von uns bestimmten Verzweigungsverhältnisse im Bereich von 26 - 40 eV besser als 20 % mit den Werten von Gustafsson und Brion et.al. überein, während die Werte von Samson et.al. bedeutend stärker abweichen.

Einige Werte finden sich in Tabelle 13.

Bei der Anpassung unserer Intensität des X- Zustandes an die Werte von Brion et.al. und Gustafsson bei $h\nu = 30$ eV zeigt sich wiederum ein Intensitätsunterschied bis zu einem Faktor 10 unterhalb von etwa 29 eV. Diese starke Intensitätszunahme läßt sich, wie schon bei N_2 und CO durch eine hohe Zustandsdichte wenige eV oberhalb des Vakuumniveaus erklären (s. Abbildung 27 und 28).

Im Bereich um 34 eV Anregungsenergie tritt für O_2 , CO und CO_2 ein relatives Maximum der Photoelektronenintensität auf. Dieses Maximum führen wir auf Fehler bei der Bestimmung der direkten Intensität zurück. Bei N_2 trat dieses

Tabelle 11: Bindungsenergien für gasförmigen und festen Sauerstoff

Ionisiertes Orbital Ionenzustand	$1T_g$ $X^2\Pi_g$	$1T_u$ $a^4\Pi_u$	$1T_u$ $A^2\Pi_u$	$3\sigma_g$ $b^4\Sigma_g^-$	$3\sigma_g$ $B^2\Sigma_g^-$	$2T_u$	CI $c^4\Sigma_u^-$	$2T_u^-$
<u>Gas</u>								
Edquist et.al. b)	12.071	16.101	17.045	18.171	20.296	24	24.577	27.4
Turner et.al. c)	12.01	16.12	17.73	18.17	20.29	23	24.58	27.4
Siegbahn et.al. d)	13.1	17.0	17.045	18.3	21.1	23	25.3	27.9
Banna, Shirley e)	12.33	16.7	17.73	18.17	20.39	23	24.51	27.25
<u>Festkörper</u>								
Himpel et.al.	10.5	14.5	14.5	16.5	18.7	21.5	21.5	27.9
diese Arbeit	10.1 ^{a)} 11.3	14.4 ^{a)} 15.8	16.05 ^{a)} 17.25	16.05 ^{a)} 17.25	18.2 ^{a)} 19.4	21.8 ^{a)} 23.4	21.8 ^{a)} 23.4	27.9

a) $E_g^A = E_g^V$
 b) ELISA 70
 c) TBAB 70
 d) ESCA 71
 e) BASU

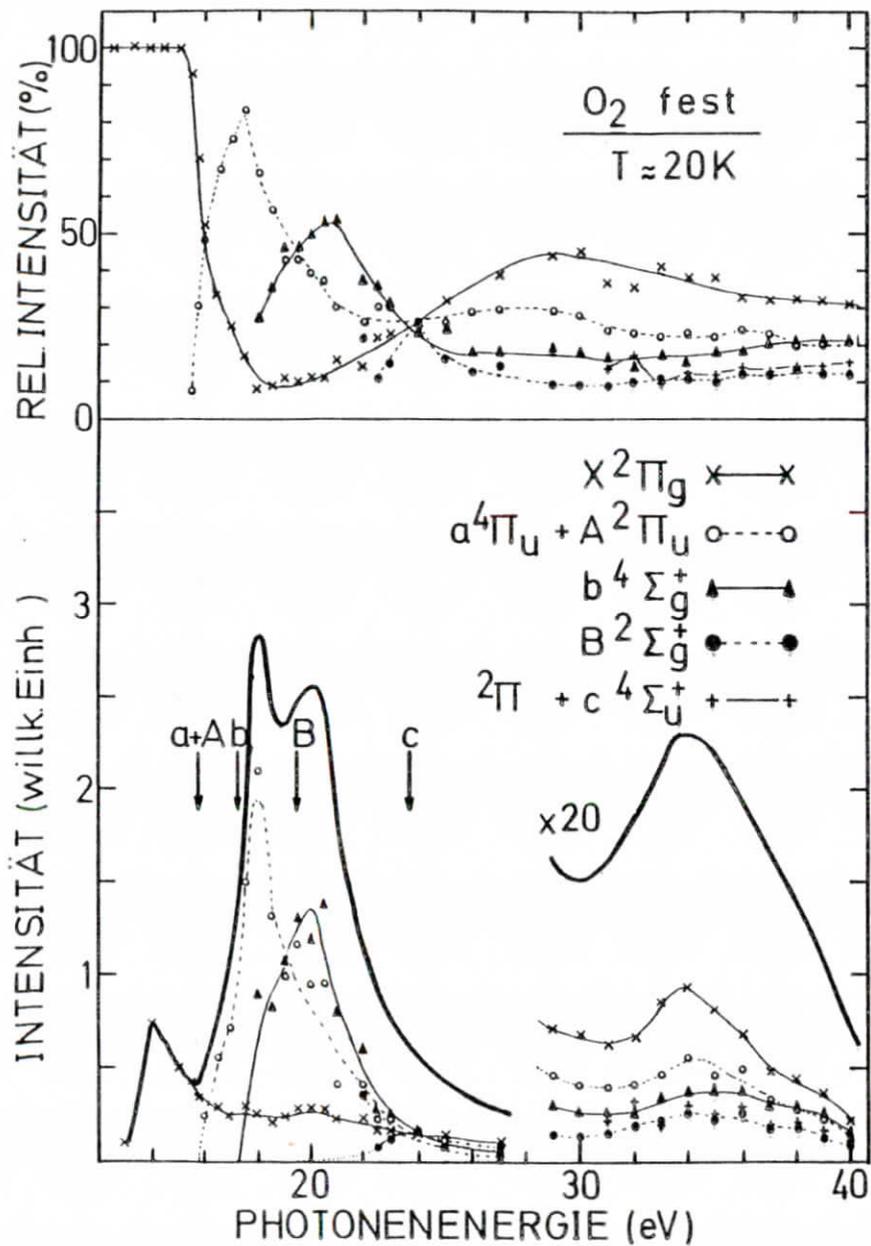


Abb. 27: a) Verzweungsverhältnisse für dominierende Orbitale im festen Sauerstoff
 b) partielle Wirkungsquerschnitte der dominierenden Sauerstofforbitale

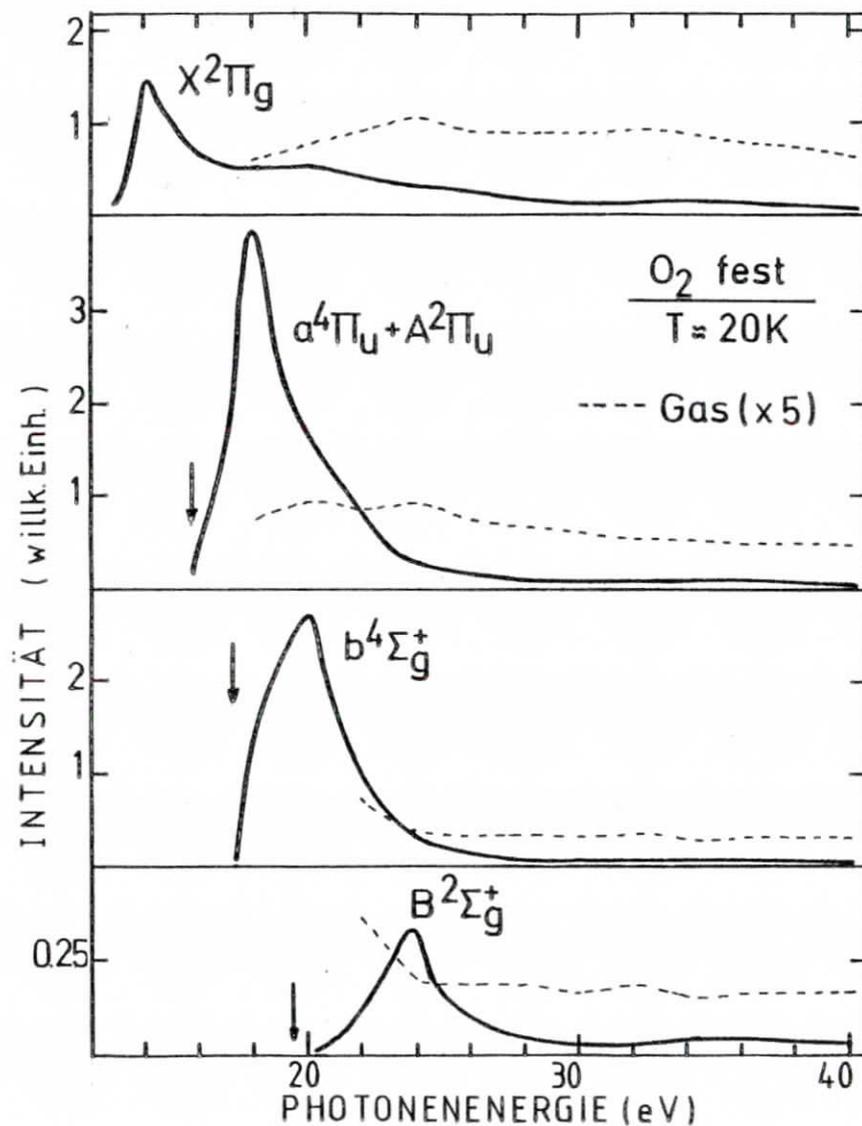


Abb. 28: Vergleich der partiellen Wirkungsquerschnitte von festem und gasförmigem Sauerstoff (Cu 80), Gaswerte verstärkt wiedergegeben nach Anpassung bei 30 eV Photonenenergie

Maximum nicht auf, da hier ein anderes direktes Spektrum verwendet wurde, denn diese Messungen stammen aus dem Juli/ August 1981 mit dem anderen Gitter.

Weitere, genauere Messungen zu diesem Punkt sind noch erforderlich.

Die partiellen Wirkungsquerschnitte im Sauerstoff haben Maxima bei 14, 18, 19.5 und 24 eV für die Emissionen des X-, a+A-, b- und B-Zustandes, und damit liegt die maximale Zustandsdichte bei 2.7, 2.2, 2.3 und 2.6 eV über dem Vakuumniveau.

Die höherliegenden Zustände liegen auf dem Streuberg und sind deshalb nicht weiter berücksichtigt.

Auch im O_2^- tritt eine Streuresonanz langsamer Elektronen auf (DSA B1) mit einer energetischen Breite von etwa 3 eV und einem Maximum bei etwa 5 eV, die ebenfalls zur Bildung negativer O_2^- - Ionen führt. Die Resonanzen der beiden Zustände b bzw. B direkt oberhalb der Schwelle, die von Gustafsson beobachtet wurde können wir wegen der Überlagerung mit dem Maximum der Zustandsdichte bei 2.3 bzw. 2.6 eV nicht beobachten.

Dominierende Streuprozesse im Sinne der Edelgaskristalle wurden wiederum nicht festgestellt, da 'Einbrüche' in den Verzweigungsverhältnissen immer durch Öffnung neuer Ionisationskanäle erklärt werden können.

Als wichtige Streuprozesse sind die Anregung der Schumann-Runge-Banden (bei 6 - 9 eV im Gas) und die damit verbundene Dissoziation in neutrale Bruchstücke anzusehen, womit ein Ansteigen der Sekundärelektronenverteilung ab etwa 20 eV Photonenenergie erwartet wird, wenn die $1n_g$ - Elektronen etwa 6 eV kinetische Energie über dem Maximum der Leitungsbandzustandsdichte besitzen.

Dies lassen die Spektren jedoch nicht erkennen, da in diesem Energiebereich die Emissionen der b-, B- und c- Ionenzustände angeregt werden können.

Tabelle 13: Verzweigungsverhältnisse (relative Intensitäten) von Sauerstoff

Photonenenergie Ionenzustand	He I (21.2 eV)			Ne II (26.9 eV)			He II (40.8 eV)					c)		
	X	a+A	b	X	a+A	b	X	a	A	b	B			c
<u>Gas</u>														
Samsøe et.al.	30.0	35.0	22.3	12.7	51.3	28.9	14.3	5.6	43.5	24.3	14.5	7.2	10.7	SHG 77
Brion et.al. a)	29	60		11	48	45		7	36	42		8	14	STVdWvdl 79
Gustafsson a)	28	36	24	12	41	32	18	9	32	24	17	9	19	Ga 30
<u>Festkörper</u> diese Arbeit b)	14	26	38	22	39	29	18	14	31	21	21	12	15	

a) $h\nu = 21, 27, 40 \text{ eV}$
 b) $h\nu = 22, 27, 40 \text{ eV}$
 c) magic angle spectrometer

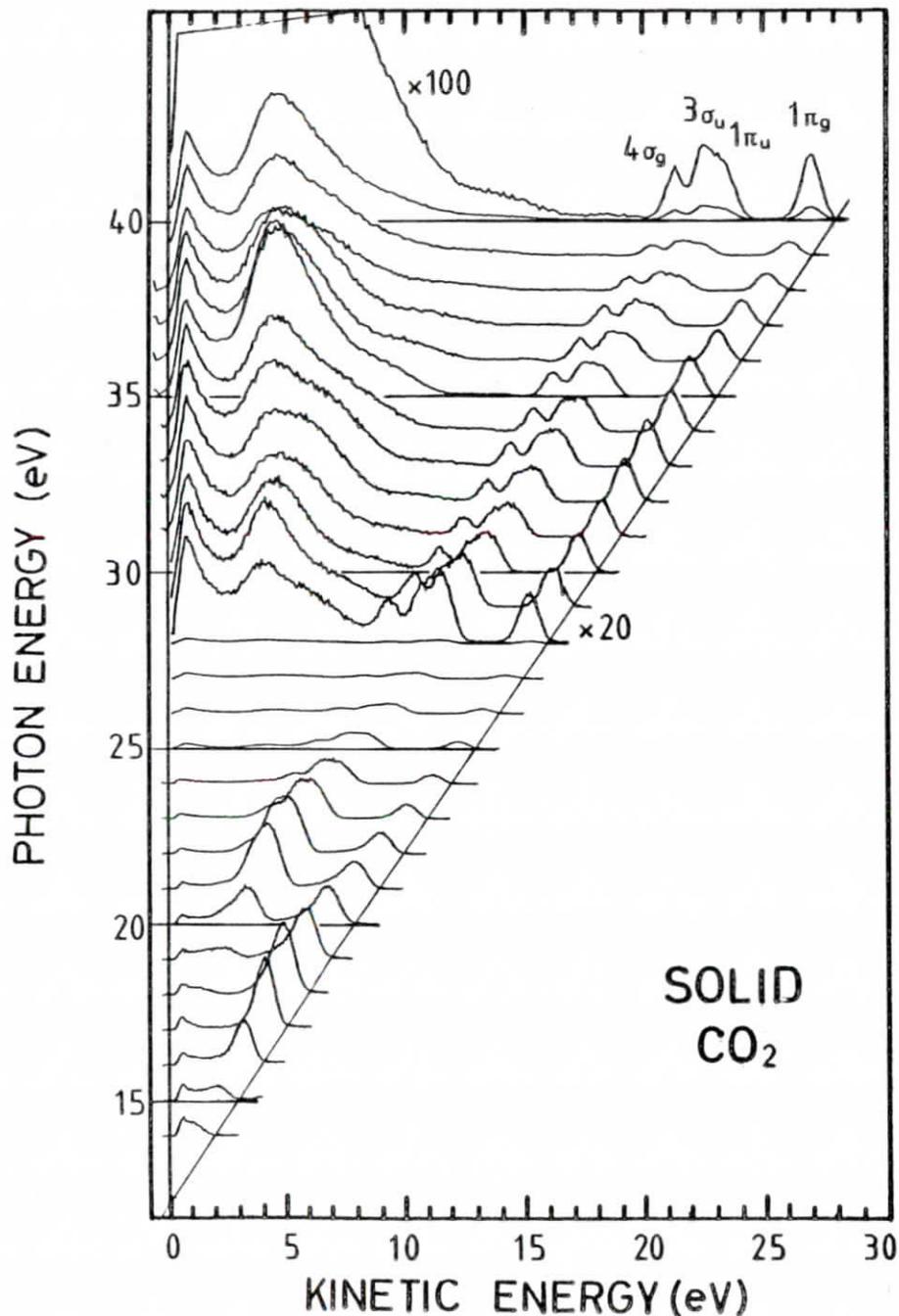


Abb. 29: Normierte Photoelektronenspektren von festem Kohlendioxid bei T = 20 K

4.4 Kohlendioxid

Kohlendioxid besitzt im Grundzustand ebenfalls eine abgeschlossene Elektronenkonfiguration mit 4 $1\pi_g$ -Elektronen in der äußeren Schale und ist das einfachste dreiatomige lineare Molekül. Es besitzt eine große Bedeutung für die Infrarotabsorption der Atmosphäre und in der Lasertechnik.

4.4.1. Bindungsenergien

Sowohl aus spektroskopischen Daten wie aus Photoemissionsdaten sind die Gasphasenionisationspotentiale bekannt und in Tabelle 14 zusammengestellt, zusammen mit den bekannten Festkörperwerten.

Die Bildung der $X^2\Pi_g$ -, $A^2\Pi_u$ -, $B^2\Sigma_u^+$ - und $C^2\Sigma_g^+$ - Ionenzustände läßt sich im Eielektronenbild erklären.

Auch bei CO_2 treten, wie Messungen von Potts und Williams (PW 74), Gardner und Samson (GS 73) und Allen et.al. (AGAJSS 72) zeigen, Satellitenstrukturen auf, die von Potts und Williams durch Ionisation des $3\sigma_u$ - Orbitals bei gleichzeitiger Anregung eines anderen Elektrons erklärt werden.

Dabei ergeben sich, wegen der gewinkelten Form des angeregten CO_2^* keine Bezeichnungen in der Nomenklatur der linearen Moleküle, da die Molekülachse als Symmetrieelement nicht mehr auftritt.

Über festes CO_2 gibt nur noch eine weitere Arbeit zur Photoemission von Nürnberger (N 77), bei der die Satellitenstrukturen nicht beobachtet wurden, während sie in unseren Spektren nur angedeutet sind und sich keine Bindungsenergien angeben lassen.

Die aufgetretenen Gas-Festkörper- Bindungsenergieverschiebungen finden sich in Tabelle 15.

Tabelle 15: Gas- Festkörper- Bindungsenergieverschiebungen

	$1\pi_g$	$1\pi_u$	$3\sigma_u$	$4\sigma_g$	ΔE_R^a	$1\pi_g$	$1\pi_u$	$3\sigma_u$	$4\sigma_g$	ΔE_R^v	P	P_+
Nürnberger	2.2	2.4	2.3	2.2	2.3	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1		1.2
diese Arbeit	1.9	1.9	1.5	1.6	1.7	0.8	0.9	0.5	0.6	0.7	1.5	

Die gemessenen Verschiebungen stimmen wiederum recht gut mit dem von uns berechneten Wert für die Polarisationsenergie überein und ermöglichen damit die Beschreibung der Bindungsenergieverschiebungen als Relaxationsenergiegewinn des Photoelektrons.

4.4.2. Intensitäten

Für molekulares CO₂ gibt es nur wenige Arbeiten, die sich über Photoemissionsmessungen mit den partiellen Wirkungsquerschnitten beschäftigen, so u.a. von Gustafsson et.al.(GPEG 78) mit Synchrotronstrahlung, von Brion und Tan (BT 79) mit Elektron- Elektron- Koinzidenzmessungen und von Samson und Gardner (SG 73) und Potts und Williams (PW 74) mit Linienquellen.

Eine Übersicht über ausgewählte Verzweigungsverhältnisse liefert Tabelle 16.

Unsere Verzweigungsverhältnisse für festes CO₂ stimmen mit denen von Gustafsson et.al. im Bereich von 30 - 40 eV Anregungsenergie bis auf maximal 20 % Fehler überein.

Eine Darstellung unserer Verzweigungsverhältnisse und der Intensitätsverläufe findet sich in Abb 30, eine Gegenüberstellung unserer partiellen Wirkungsquerschnitte mit denen von Gustafsson et.al. in Abbildung 31. Im Bereich geringer Photonenenergie ergibt sich für die Festkörperintensitäten ein deutliches Maximum, während die Gaswerte nur sehr schwach zu geringerer Photonenenergie hin ansteigen.

Die Maxima in den partiellen Wirkungsquerschnitten können wiederum durch eine hohe Zustandsdichte bei etwa 4 eV kinetischer Energie oberhalb des Vakuumniveaus erklärt werden, denn auch die Sekundärelektronenverteilung besitzt dort ein Maximum.

Die Maxima der einzelnen Emissionskanäle liegen bei 18,21, 22 und 23 eV Photonenenergie, also bei kinetischen Energiewerten von 4.4, 4.3, 4.4 und 4.2 eV für die 1π_g⁻, 1π_u⁻, 3σ_u⁻ und 4σ_g⁻ Elektronen.

Auch der Vergleich mit dem Reflexionsspektrum von Koch und Skibowski (KS 72) ergibt eine Bestätigung des Zustandsdichtemaximums, denn unsere Photoelektronenintensität entspricht in ihrem Verlauf dem Reflexionsspektrum (Abbildung 32) für hν > 15 eV und damit in etwa der kombinierten Zustandsdichte.

Für einen Streuprozeß mit scharfem Einsatz erhalten wir auch für CO₂ keine Anzeichen, dennoch muß die Valenzanregung von CO₂ als dominierender Streuprozeß eingeschätzt werden.

Nach Buxton und Duley (BD 72) sowie Gürtler (G 75) liegt der Einsatz bei etwa 8 eV Anregungsenergie für die Valenzanregungen.

Danach sollte ein Anstieg des Streuberges erwartet werden, wenn die 1π_g⁻

58

Tabelle 14: Bindungsenergien für gasförmiges und festes Kohlendioxid

Gas	Ionisiertes Orbital Ionenzustand	1π _g ⁻ X ² T _{1g}	1π _u ⁻ A ² T _{1u}	3σ _u ⁻ B ² T _{1u} ⁺	4σ _g ⁻ C ² T _{1g} ⁺	CI	CI	CI	CI	CI	
Turner et.al.		13.79	17.32	18.08	19.40						TBBB 70
Allan et.al.		13.8	17.6	18.1	19.4	27.9	33.7	37.6			AGAJSS 72
Gardner Samson						26.6		38.4			GS 73
Potts, Williams		13.79	17.59	18.08	19.40	22.6	27.2	31.4	35.3	38.5	PW 74
Gustafsson et.al.						22.8	27.3	31.3	35.1	38	GPEG 78
Brion, Tan						23.5	26.5	30.0	35.5	38.0	BT 79
							32.0				
Festkörper											
Nirnberger		11.6	12.7	14.9	15.8	16.5	17.0	17.2	18.3		
diese Arbeit		11.9 ^a	13.0	15.2 ^a	16.6 ^a	17.3 ^a	17.6	17.3 ^a	18.8		N 77

a : e_g⁴ = e_g^{2v} - 1.2 eV

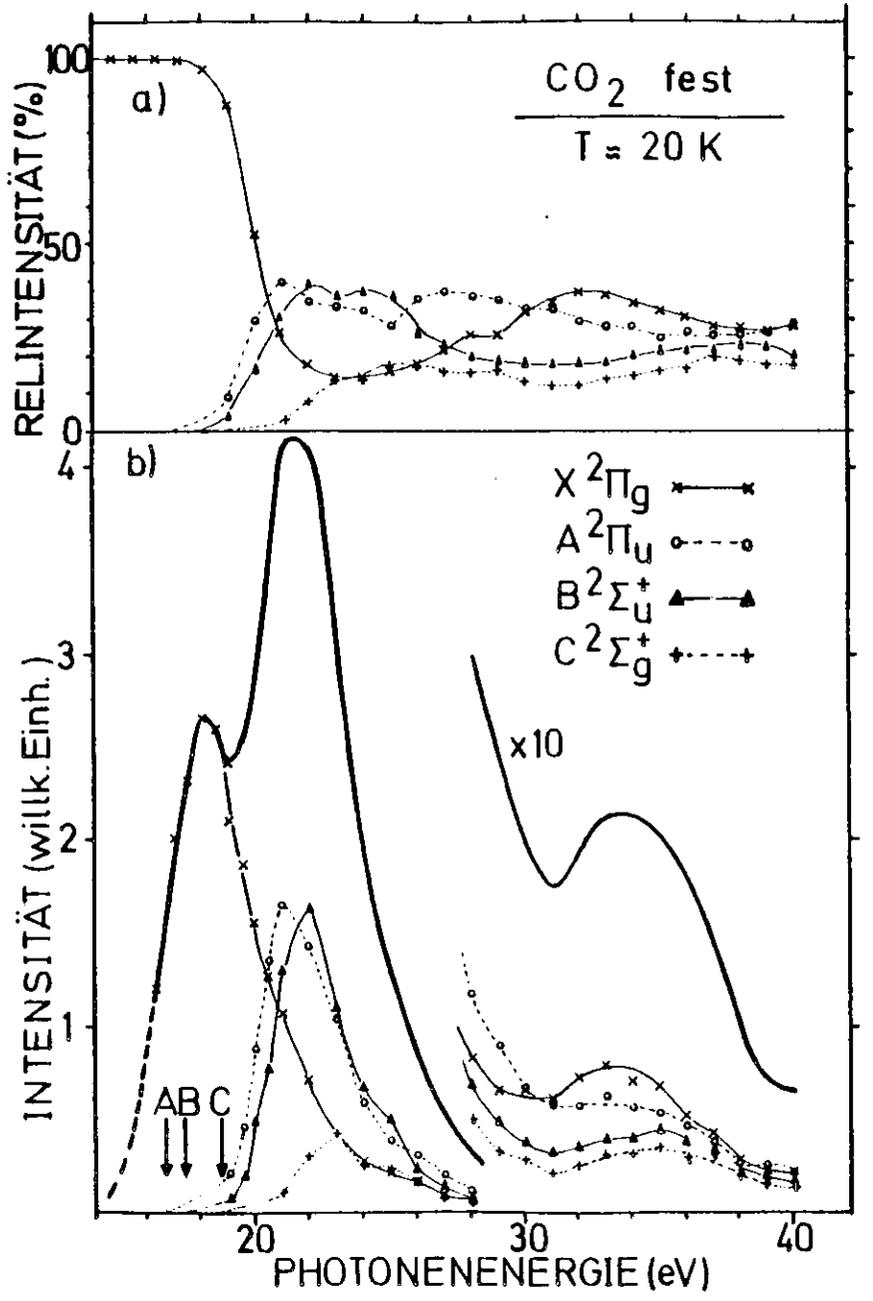


Abb. 30: a) Verzweungsverhältnisse der Einelektronorbitale von CO₂
 b) partielle Wirkungsquerschnitte der CO₂- Einelektronorbitale

Tabelle 16: Verzweungsverhältnisse (relative Intensitäten) von Kohlendioxid

Photonenenergie Ionenzustand	HeI (21.2 eV)			NeII (26.9 eV)			HeII (40.8 eV)					
	X	A	B	X	A	B	X	A	B		C	
<u>Gas</u>												
Samsom et.al. ^{b)}	22.6	73.9		4.3	26.6	65.6	7.8	26.0	28.8	28.5	16.6	SG
Gustafsson et.al. ^{a)}	26.5	67.7		5.8	24.8	67.4	7.8	30.8	52.5		16.7	GPEG 78
Potts,Williams								46.7	22.4	18.7	12.2	PM 74
Brion,Tan ^{c)}	28.1	65.9		3.1	30	59	11	36.5	51.1		12.4	BT 79
<u>Festkörper</u>												
diese Arbeit ^{c)}	26	40	31	3	14	34	37	15	29	30	22	19

a) β -Parameter berücksichtigt
 b) magic angle spectrometer
 c) h ν = 21, 27, 40 eV

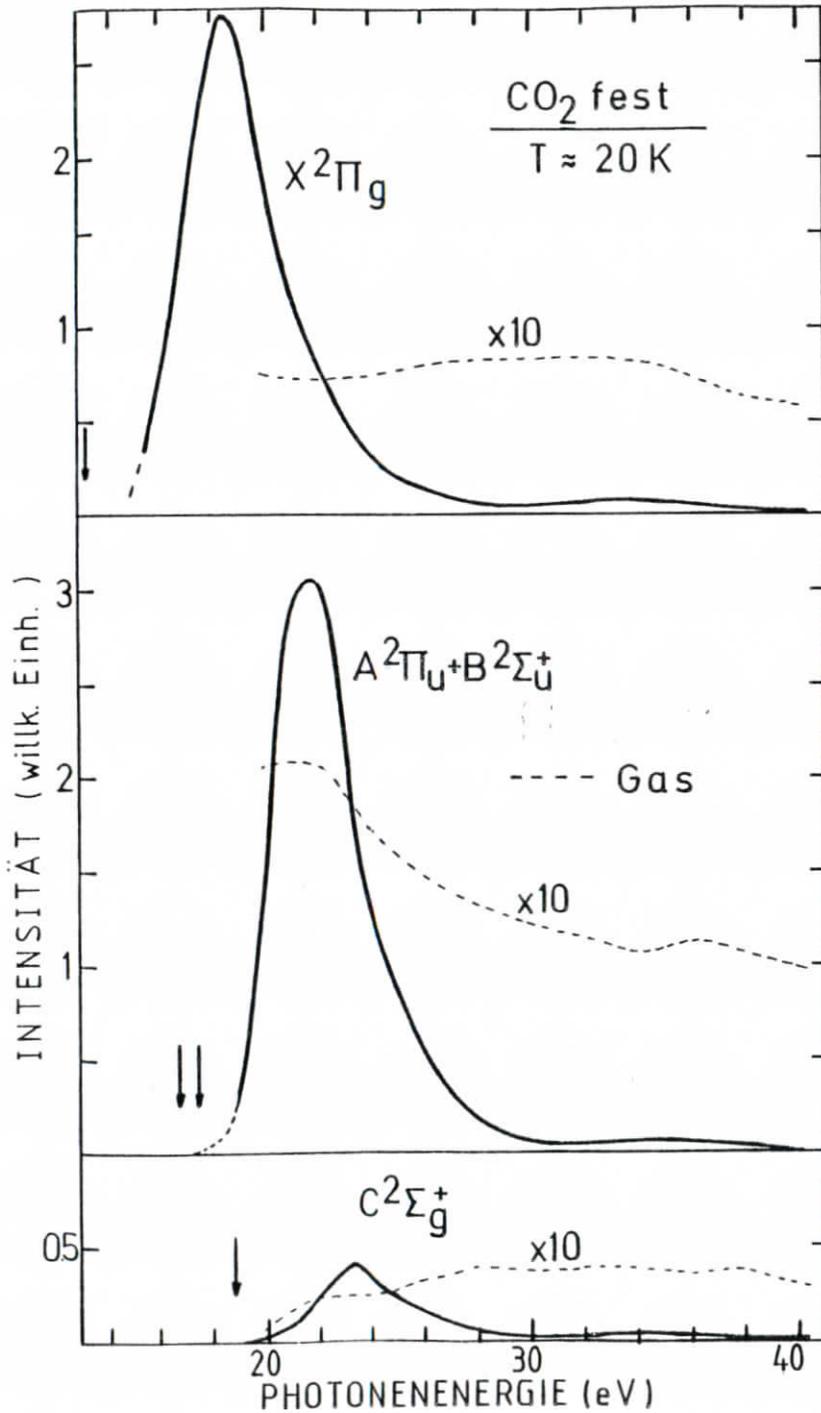


Abb. 31: Vergleich der partiellen Wirkungsquerschnitte von festem und gasförmigem (GPEG 78) CO_2

Elektronen etwa 8 eV kinetische Energie oberhalb des Zustandsdichtemaximums besitzen, also etwa 12 eV kinetische Energie. Damit sollte ab 26 eV der Streuberg anwachsen, ab 28 eV überwiegt die Sekundäremission auch die Primärelektronenemission und unterstützt damit die Bedeutung der Valenzanregungen als Streuprozess, wenn er auch nicht vergleichbar ist mit der Anregung der Edelgasexzitonen.

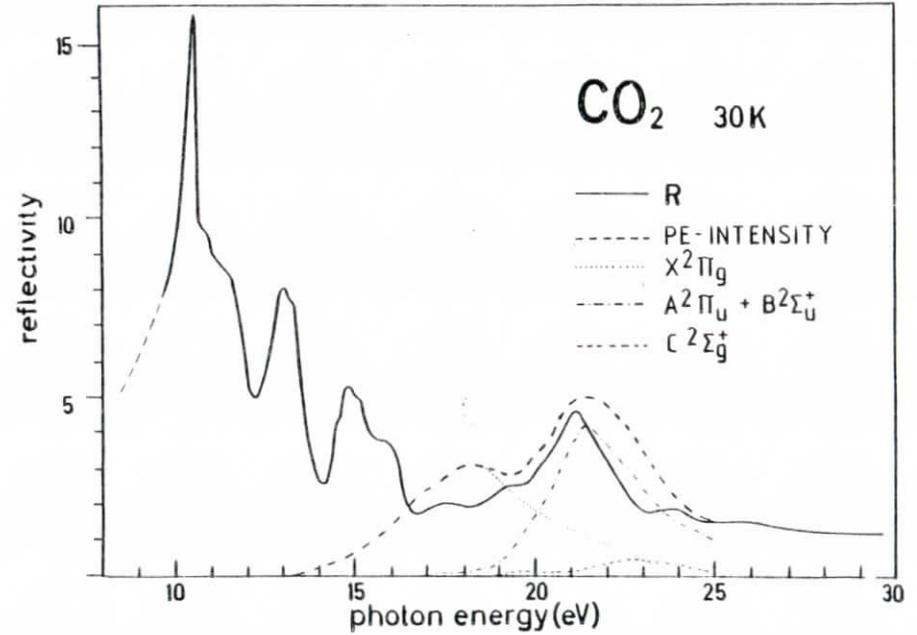


Abb. 32: Vergleich der Photoelektronenintensität mit dem Verlauf der Reflektivität von festem CO_2 . Beide Maxima liegen bei etwa 21 eV und beschreiben das Maximum der Leitungsbandzustandsdichte

4.5 Matrixsysteme N₂ und O₂ in Neon

Es wurden mehrere Wirtssysteme (Neon, Argon und Xenon) untersucht, allerdings waren nur die Ergebnisse für Neon zufriedenstellend, da die Valenzbandphotoemission der anderen Substanzen im Bereich der Photoemission der Gastniveaus auftritt und damit diese nicht mehr getrennt davon beobachtet werden können. Bei Neon beträgt die Bandlücke $E_G = 21.58 \text{ eV}$ (SK 79) und die Photoemissionsschwelle $E_{Th} = 20.3 \text{ eV}$ (SHSSSK 75), so daß Gast- und Wirtsniveaus energetisch getrennt sind.

Die Konzentrationen in der Probe können nur abgeschätzt werden, da aufgrund des geringen Siedepunktes von Neon im UHV- Bereich (ca. 7 K) angenommen werden muß, daß sich die Gastmoleküle in der Matrix anreichern.

Für unsere Gasmischung mit etwa 0,5 % Gastmolekülen wird daher mit etwa 1 % Stickstoff bzw. Sauerstoff gerechnet und ist in den Abbildungen 33 und 34 auch angegeben.

Energieverteilungsmessungen wurden bei unterschiedlichen Anregungsenergien durchgeführt, auch für direkte Anregung der Edelgasexzitonen. Allerdings waren bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen an Matrixsystemen wegen der geringen Konzentrationen und dünnen Schichten die Resultate wenig befriedigend, da auf einem starken Untergrund von Elektronen aus der Unterlage nur sehr schwach die Niveaus der Gastmoleküle zu erkennen sind (Abb.33).

Daher können keine Intensitätsverläufe angegeben werden.

Auch Relaxationseffekte durch Energieübertrag der Exzitonenenergie auf die Gastmoleküle konnten bisher nicht beobachtet werden. Allerdings waren die Spektren bei direkter Anregung der Exzitonen kaum verändert gegenüber der Anregung außerhalb der Exzitonen.

Dies bestätigt wegen der geringen Eindringtiefe des Lichtes (nur wenige Å bei Anregung der Exzitonen s.a. Schw 75) den sehr effektiven Energieübertragungsprozeß auf die Unterlage bzw. auf die Gastmoleküle (Abb.33).

Aus den Spektren wurden die Bindungsenergien der Stickstoff- und Sauerstoffniveaus bestimmt. Sie sind in Tabelle 18 zusammengestellt:

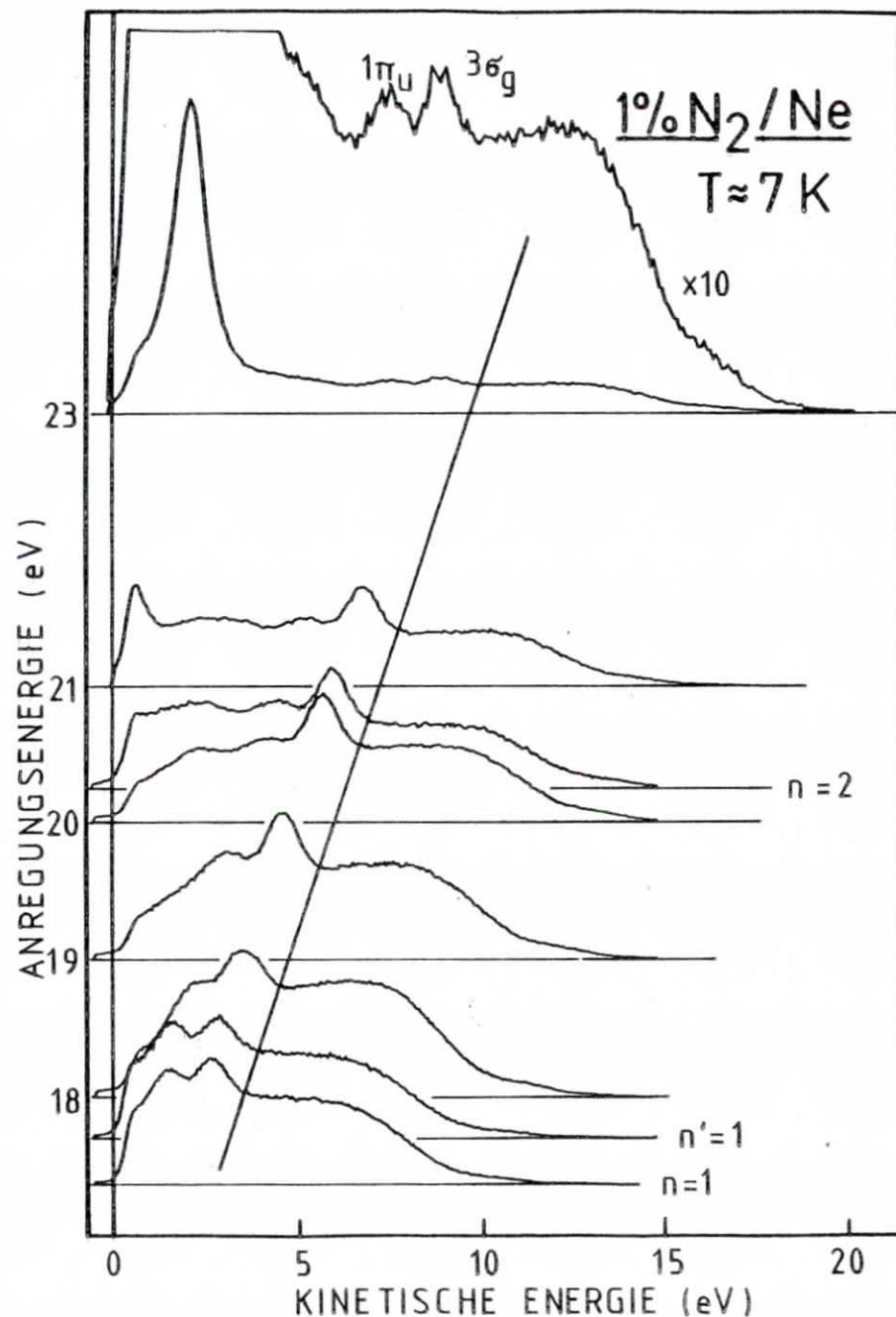


Abb.33: Energieverteilungskurven von Stickstoff in einer Neon-Matrix.

$n=1,1', \dots$ entspricht Anregung der Ne-Exzitonen

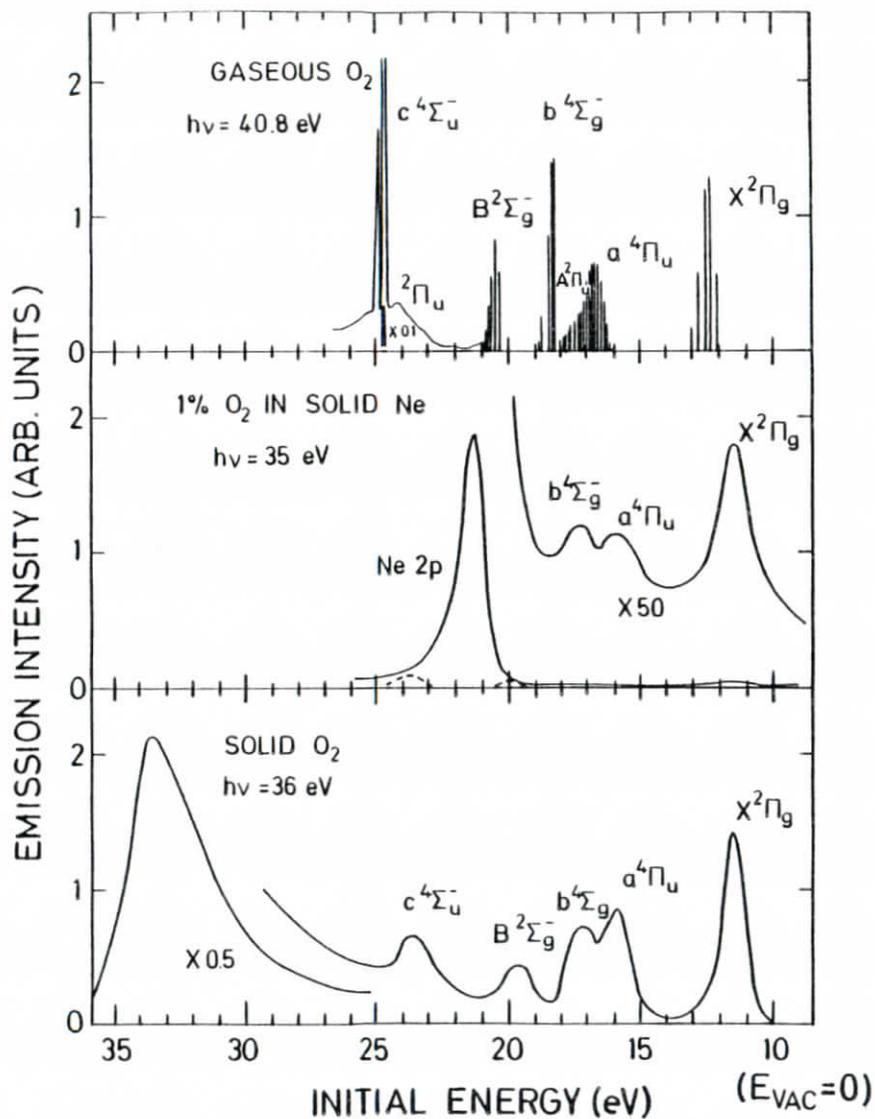


Abb. 34: Vergleich von Sauerstoff- EDC's in der gasförmigen, matrixisolierten und festen Form. Gasspektrum nach Edquist et.al. (ELSA 70)

Tabelle 18: Bindungsenergien von N₂ und O₂ in einer Neon Matrix

N ₂	3σ _g : 14.7 eV	1π _u : 16.0 eV	
O ₂	1π _g : 11.5 eV	1π _u : 16.0 eV	3σ _g : 17.1 eV

Gegenüber der Gasphase ergeben sich folgende Verschiebungen der adiabatischen und vertikalen Bindungsenergien, wobei die Halbwertsbreiten in der Matrix mit denen im Festkörper übereinstimmen (Tabelle 19):

Tabelle 19: Bindungsenergieverschiebungen Gas - Matrix für N₂ und O₂ in einer Neon Matrix (eV)

N ₂	adiabatisch	vertikal	O ₂	adiabatisch	vertikal
3σ _g	1.9	0.9	1π _g	2.0	1.0
1π _u	2.0	1.0	1π _u	1.5	0.7
			3σ _g	2.3	1.2
ΔE _R ^a	1.85		ΔE _R ^a	1.85	

Damit sind die Verschiebungen für Stickstoff und Sauerstoff etwa gleichgroß für die adiabatischen Bindungsenergien und bestätigen, daß die Verschiebung durch die Polarisation der Umgebung des Loches hervorgerufen wird.

Nach Berechnungen von Springett et.al. (SCJ 68) ergibt sich für die Polarisationsenergie in festem Neon ein Wert von 1.85 eV, der in sehr guter Übereinstimmung mit unseren Werten der adiabatischen Bindungsenergieverschiebungen ist.

Für weitere Photoemissionsexperimente an Matrixsystemen sollte zur Erhöhung des gewünschten Meßsignals der Gastmoleküle mit dickeren Schichten gearbeitet werden, ohne allerdings Photoemission aus den Valenzbändern des Wirtes anzuregen, um damit die bei dicken Schichten erwarteten Aufladungen zu vermeiden.

5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden erstmals partielle Wirkungsquerschnitte von festem N_2 , CO , O_2 und CO_2 aus Energieverteilungsmessungen von Photoelektronen bestimmt und diskutiert.

Dabei ermöglicht die Synchrotronstrahlung als kontinuierliche Lichtquelle Aussagen über einen weiten Photonenenergiebereich.

Während für hohe Photonenenergie ($h\nu > 28$ eV) sich die Gas- und Festkörperphotoemission an den kondensierten Filmen kaum unterscheiden, zeigen die partiellen Wirkungsquerschnitte aller Substanzen Maxima bei geringer kinetischer Energie der Photoelektronen.

In Übereinstimmung mit Reflexionsspektren kann dies durch eine hohe Endzustandsdichte der Leitungsbänder erklärt werden, wenige eV oberhalb des Vakuumniveaus.

Im Gas finden sich für alle Substanzen in diesem Energiebereich die untersten unbesetzten Orbitale, die für die Streuresonanzen langsamer Elektronen durch Bildung kurzzeitig negativer Ionen (N_2^- , $CO^- \dots$) verantwortlich sind.

Diese Streuresonanzen treten auch in Festkörpern auf, wie neuere Elektronenenergieverlustmessungen zeigen.

Offensichtlich sind diese molekularen Orbitale dem Leitungsbandkontinuum überlagert und führen damit zu den beobachteten Zustandsdichtemaxima und damit verbundenem besonders großen Wirkungsquerschnitt für Elektronen, die gerade in diese Zustände angeregt werden.

Im Gegensatz zu Edelgaskristallen gibt es wegen der Vielzahl möglicher Streuprozesse keine scharfen Energieverlustschwellen, die zu drastischen Intensitätsverlusten bei der Primärelektronenverteilung führen, wie etwa der Einsatz der Elektron Exziton Streuung bei den festen Edelgasen.

Die Bindungsenergieverschiebungen der fcc-ähnlich kristallisierenden Substanzen N_2 , CO und CO_2 können in guter Übereinstimmung mit statischen Polarisationsenergieberechnungen allein als Relaxationsverschiebungen erklärt werden, ebenso wie die Bindungsenergieverschiebungen bei Einbau der Moleküle N_2 und O_2 in eine Neon-Matrix.

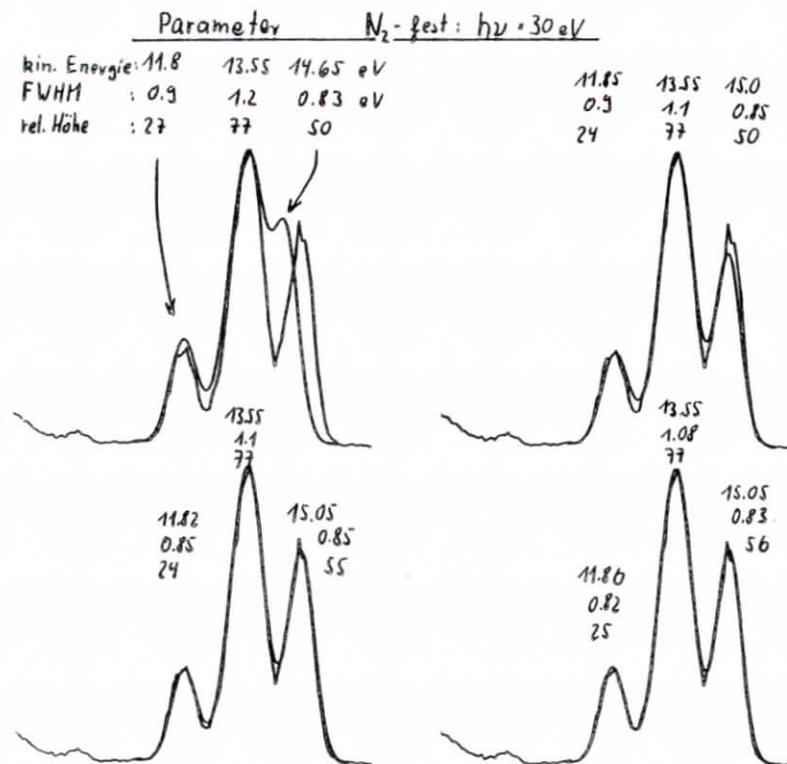
Zur Untersuchung von Energieübertragungs- und Relaxationsprozessen in Edelgasmatrixen sind weitere Untersuchungen erforderlich.

Anhang: Beispiel für einen Anpassungsprozeß

Bei der Anpassung einer gemessenen Kurve durch eine Überlagerung mehrerer Kurven mit Gauß'scher Linienform wurden die Parameter der Kurvenmittelwerte, -halbwidthsbreiten und relativen Höhen variiert.

Die gemessene Kurve und die berechnete Kurve wurden übereinandergezeichnet und durch Variation der Kurvenparameter wurde die Anpassung optimiert.

Ein Beispiel mit den verwendeten Parametern ist in Abb. 35 dargestellt.



Literaturverzeichnis

- AF 74 L. Asbrink, C. Fridh *Physica Scripta* **9**, 338 (1974)
- AFLC 74 L. Asbrink, C. Fridh, E. Lindholm, K. Codling
Physica Scripta **10**, 183 (1974)
- AGAJSS 72 C. J. Allan, U. Gelius, D. A. Allison, G. Johansson, H. Siegbahn,
K. Siegbahn *J. Electron Spectry.* **1**, 131 (1972/73)
- AIP 73 American Institute of Physics Handbook, 3rd Edition
McGraw Hill Book Company, New York (1973)
- B 69 E. C. Bruner *J. Opt. Soc. Am* **59**, 204 (1969)
- BB 66 N. J. Bridge, A. D. Buckingham *Proc. Roy. Soc. London Ser. A*
295, 334 (1966)
- BD 70 R. A. H. Buxton, W. W. Duley *Phys. Rev. Lett.* **25**, 740 (1970)
- BD 72 R. A. H. Buxton, W. W. Duley *J. Chem. Phys.* **56**, 1783 (1972)
- BO 27 M. Born, K. Oppenheimer *Ann. Phys.* **87**, 457 (1927)
- BI¹ 78 J. Q. Broughton, D. L. Perry *Surf. Sci.* **74**, 307 (1978)
- BK 71 E. Boursey, J. Y. Roncin *Phys. Rev. Lett.* **26**, 308 (1971)
- BaShi 76 M. S. Banna, D. A. Shirley *J. Electron Spectry.* **8**, 255 (1976)
- BS 64 C. N. Berglund, W. E. Spicer *Phys. Rev* **136A**, 1030 (1964)
- BI 79 C. E. Brion, K. H. Tan *J. Electron Spectry* **15**, 241 (1979)
- BIvdWdI. 79 C. E. Brion, K. H. Tan, M. J. van der Wiel, Ph. E. van der Leeuw
J. Electron Spectry **17**, 101 (1979)
- BV 77 P. S. Bagus, E.-K. Viinikka *Phys. Rev. A* **15**, 1486 (1977)
- CH 73 P. H. Citrin, D. R. Hamann *Chem. Phys. Lett* **22**, 301 (1973)
- CH 74 P. H. Citrin, D. R. Hamann *Phys. Rev. B* **10**, 4948 (1974)
- CJ 71 T. A. Carlson, A. E. Jonas *J. Chem. Phys.* **55**, 4913 (1971)
- CL 79 M. Cardona, L. Ley Photoemission from Solids, Vol. 1 + 2
Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1979
- CmcGJCAP 72 T. A. Carlson, G. E. McGuire, A. E. Jonas, K. C. Cheng, C. P. Anderson,
C. C. Lu, B. P. Pullen in: Electron Spectroscopy, ed. by:
D. A. Shirley, North-Holland Publ. Amsterdam 1972
- CZ 69 J. W. Cooper, R. N. Zare Lectures in theoretical physics, Vol 11
Gordon & Breach New York 1969
- Da 76 J. W. Davenport *Thesis* 1976
- Dav 71 A. S. Davydov Theory of molecular Excitons
Plenum Press New York 1971
- DD 74 D. Dill, J. L. Dehmer *J. Chem. Phys.* **61**, 692 (1974)
- DD 76 J. L. Dehmer, D. Dill *J. Chem. Phys.* **65**, 5327 (1976)
- DDW 79 J. L. Dehmer, D. Dill, S. Wallace *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1005 (1979)
- DSA 81 J. E. Demuth, D. Schmeisser, Ph. Avouris wird veröffentlicht
- EISA 70 U. Edquist, E. Lindholm, L. E. Selin, L. Åsbrink
Physica Scripta **1**, 25 (1970)

- EMcL W. C. Ermler, A. D. McLean *J. Chem. Phys.* **73**, 2297 (1980)
- ESCA 71 K. Siegbahn et. al. ESCA- Applied to free Molecules
North Holland Publ. Amsterdam, London 1971
- F 79 J.-H. Fock, Diplomarbeit Universität Hamburg 1979
s. a.: Interner Bericht, DESY- F41- 79/05 (1979)
- Fa 61 U. Fano *Phys. Rev* **124**, 1866 (1961)
- Fo 66 W. B. Fowler *Phys. Rev* **151**, 657 (1966)
- Fö 65 T. Förster in: Modern Quantum Chemistry, ed. by
O. Sinanoglu, Academic Press, New York 1965
- G 76 P. Gürtler, Diplomarbeit Universität Hamburg 1976
s. a.: Interner Bericht, DESY- F41 - 76/13 (1976)
- G 79 P. Gürtler, Dissertation Universität Hamburg 1979
s. a. Interner Bericht DESY-F41 - 79/06 (1979)
- Ga 76 J. W. Gadzuk *Phys. Rev. B* **14**, 5458 (1976)
- Ga 79 J. W. Gadzuk *Phys. Rev B* **20**, 515 (1979)
- Gi 65 F. R. Gilmore *J. Quant. Spectry & Radiat. Transfer*
5, 369 (1965)
- Gu 80 T. Gustafsson *Chem. Phys. Lett.* **75**, 505 (1980)
- GAMcCL A. Gerwer, C. Asaro, B. V. McCoy, P. W. Langhoff
J. Chem. Phys. **72**, 713 (1980)
- GBSBS 74 U. Gelius, E. Basilier, S. Svensson, T. Bergmark, K. Siegbahn
J. Electron Spectry **2**, 405 (1974)
- GL 67 F. Gutmans, L. E. Lyons Organic Semiconductors
Wiley, New York 1967
- GN 80 P. M. Guyon, I. Nenner *Appl. Optics* **19**, 4068 (1980)
- GPEG 78 T. Gustafsson, E. W. Plummer, D. E. Eastman, W. Gudat
Phys. Rev A **17**, 175 (1978)
- GS 72 J. L. Gardner, J. A. R. Samson *J. Electron Spectroscopy* **2**, 259 (1973)
- GS 75 J. L. Gardner, J. A. R. Samson *J. Chem. Phys.* **62**, 1447 (1975)
- H 50 G. Herzberg Spectra of Diatomic Molecules, V. Nostrand,
New York 1950
- Hi 75 H.-J. Hinz in: VUV-Radiation Physics, Pergamon Press 1975
- Hir 80 F. Hirota *Chem. Phys. Lett.* **74**, 67 (1980)
- HuBe 71 G. Hug, R. S. Berry *J. Chem. Phys.* **55**, 2516 (1971)
- HB 77 K. Hermann, P. S. Bagus *Phys. Rev. B* **16**, 4195 (77)
- HKKNS 71 R. Haensel, E. E. Koch, N. Kosuch, U. Nielsen, M. Skibowski
Chem. Phys. Lett. **9**, 548 (71)
- HK 76 I. H. Hillier, J. Kendrick *J. Electron Spectry* **8**, 239 (76)

HKN 73 H. -J. Hagemann, R. Klucker, U. Nielsen
Int. Bericht DESY-F41 - 73/10

HSB 76 A. Hammett, W. Stoll, C. E. Brion
J. Electr. Spectr. 8, 367 (1976)

HSK 75 F. J. Himpsel, N. Schwentner, E. E. Koch
phys. stat. sol. (b) 71, 615 (1975)

HSS 81 N. Honjou, T. Sasajima, F. Sasaki
Chem. Phys. 57, 475 (1981)

KD 75 J. K. Kjems, G. Dolling
Phys. Rev. B 11, 1639 (1975)

KK 77 E. E. Koch, C. Kunz
Synchrotronstrahlung bei DESY,
Ein Handbuch für Benutzer, Hamburg, 1977

KNS 78 E. E. Koch, R. Nürnberger, N. Schwentner
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, 410 (1978)

KS 72 E. E. Koch, M. Skibowski
Chem. Phys. Lett. 14, 37 (1972)

KSW 80 S. Krummacker, V. Schmidt, F. Willeumier
J Phys. B 13, 3993 (1980)

L 79 P. W. Langhoff in: Electron and Photon Molecule Collisions
ed. by B. Rescigno, B. V. McCoy, B. Schneider,
Plenum, New York 1979

LWDD D. Loomba, S. Wallace, D. Dill, J. L. Dehmer wird veröffentlicht

M71 C. E. Moore
Nat. Bur. Stand NSRDS-NBS 35 (1971)

Ncl 76 J. D. McIntyre in: Optical Properties of Solids
ed. by B. O. Seraphim, North Holland Publ. Amsterdam 1976

ML 38 N. F. Mott, M. J. Littleton
Trans. Faraday Soc. 34, 485 (1938)

MMHMc. G. V. Marr, J. M. Morton, R. M. Holmes, D. G. McCoy
J Phys B 12, 43 (1979)

Mo 29 P. M. Morse
Phys. Rev 34, 57 (1929)

McWP 80 R. McWeeny, B. T. Pickup
Rep. Prog. Phys. 43, 1065 (1980)

N 77 R. Nürnberger
Diplomarbeit Univ. Hamburg 1977

NHKS 77 R. Nürnberger, F. -J. Himpsel, E. E. Koch, N. Schwentner
phys. stat. sol. (b) 81, 503 (1977)

NFBGW 78 P. R. Norton, R. L. Tapping, H. P. Broida, J. W. Gadzuk, B. J. Waelawski
Chem. Phys. Lett 53, 465 (1978)

Oe 81 H. Oertel
Dissertation FU Berlin 1981
auch: Int. Ber. DESY-F41-HASYLAB 81/07 (1981)

OJ 74 M. Okuda, N. Jonathan
J. Electr. Spectr. 3, 19 (1974)

O'NK 78 S. V. O'Neil, W. P. Reinhardt
J. Chem. Phys. 69, 2126 (1978)

P 74 P. W. Palmberg
J. Electr. Spectr. 5, 691 (1974)

P 75 P. W. Palmberg
J. Vac. Sci. Technol. 12, 379 (1975)

PGGE 77 E. W. Plummer, F. Gustafsson, W. Gudat, D. E. Eastman
Phys. Rev. A 15, 2339 (1977)

PHSSSKJ 76 D. Pudewill, F. -J. Himpsel, V. Saile, N. Schwentner, M. Skibowski
E. E. Koch, J. Jortner
J. Chem. Phys. 65, 5226 (1976)

PW 74 A. W. Potts, T. A. Williams
J. Electr. Spectr. 3, 3 (1974)

KALSS 81 R. Reininger, U. Asaf, P. Laporte, V. Saile, I. T. Steinberger
HASYLAB Jahresbericht, Hamburg 1981

RDBHE 74 J. W. Kabalais, T. P. Debies, J. L. Berkowski, J. T. J. Huang, F. O. Ellison
J. Chem. Phys. 61, 516 (1974)

RSPM 65 Report on Notation for the Spectra of Polyatomic Molecules
J. Chem. Phys. 23, 1997 (1965)

S 76 V. Saile
Dissertation Universität München 1976

S 80 V. Saile
Appl. Optics 19, 4115 (1980)

Sa 67 J. A. R. Samson
Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy
Wiley, New York 1967

Scha 79 W. L. Schaich in: Photoemission from Solids (s.a. CL 79)

Schu 73 G. J. Schulz
Rev. Mod. Phys. 45, 423 (1973)

Schw. 75 N. Schwentner
Dissertation Univ. München 1975
auch: Int. Ber. DESY-F41 - 75/04 (1975)

Shi 72 D. A. Shirley
Chem. Phys. Lett 16, 220 (1972)

Si 80 E. A. Silinsh
Organic Molecular Crystals, Springer
Berlin, Heidelberg, New York 1980

SCdVN 77 J. Schirmer, L. S. Cederbaum, W. Domcke, W. von Niessen
Chem. Phys. 26, 149 (1977)

SCJ 68 B. E. Springett, M. H. Cohen, J. Jortner
J. Chem. Phys. 48, 2720 (1968)

SG 76 J. A. R. Samson, J. L. Gardner
J. Electr. Spectr. 8, 35 (1976)

SG 77 J. A. R. Samson, J. L. Gardner
J. Electr. Spectr. 12, 281 (1977)

SKKSS 76 V. Saile, E. E. Koch, A. Kovetznikov, M. Skibowski, W. Steinmann
Appl. Optics 15, 2559 (1976)

SHG 77 J. A. R. Samson, G. N. Haddad, J. L. Gardner
J Phys. B 10, 1749 (1977)

SHSSSK 75 N. Schwentner, F. -J. Himpsel, V. Saile, M. Skibowski, W. Steinmann
E. E. Koch
Phys. Rev. Lett. 34, 528 (1975)

SK 79 V. Saile, E. E. Koch
Phys. Rev. B 20, 748 (1979)

SKJ N. Schwentner, E. E. Koch, J. Jortner, wird veröffentlicht in
Rare Gas Solids ed. by: M. L. Klein, J. A. Venables
Academic Press, New York
auch: DESY-F41 - HASYLAB 80/11 (1981)

SJ 79 D. Schmeisser, K. Jacobi
Chem. Phys. Lett. 62, 51 (1979)

SKK 74 W. Schulze, D. M. Kolb, G. Klipping
J. Chem. Soc. Faraday II 1098 (1974)

SSS 79 G.Sprüssel, M. Skibowski, V. Saile
Solid State Comm. 32, 1091 (1979)
auch: DESY - SR - 79/14

T 64 M. Tinkham Group Theory and Quantum Mechanics
McGrawHill Book Co., New York 1964

Thi 81 W. Thiel Chem. Phys. 57, 227 (1981)

TBBB 70 D.W. Turner, C. Baker, A.D. Baker, C.R. Brundle
Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley Interscience,
John Wiley & Sons Ltd. 1970

vJWB 72 M.J.v.d.Wiel, C.E. Brion J. Electr. Spectr. 1, 309 (1972/73)

W 65 R.W.G. Wyckoff Crystal Structures, Vol. 1,
Interscience Publ./ Wiley & Sons, New York, London 1965

WCPECS 81 J.B. West, K. Codling, A.C. Parr, D.L. Ederer, B.E. Cole, R. Stockbauer
J.L. Dehmer J. Phys. B 14, 1791 (1981)

WDD 79 S. Wallace, D. Dill, J.L. Dehmer J. Phys. B 12, 1417 (1979)

WMeG 77 K. Wittel, S.P. McGlynn Chem. Rev. 77, 745 (1977)

EV 74 C.A. English, J.A. Venables Proc. Roy. Soc. Lond. A. 340, 57 (1974)

EVS 74 C.A. English, J.A. Venables, D. R. Salahub
Proc. Roy. Soc. Lond. A. 340, 81, (1974)

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 1980/81 in der Abteilung Synchrotronstrahlung des II. Instituts für Experimentalphysik der Universität Hamburg am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB beim Deutschen Elektronensynchrotron DESY.

Für die Aufgabenstellung und die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit danke ich Herrn Priv. Doz. Dr. E. E. Koch.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dipl. Phys. J.-H. Fock sowie Herrn Dr. V. Saile für die Anleitung beim experimentellen Teil der Arbeit und viele hilfreiche Diskussionen.

Allen anderen Mitarbeitern am HASYLAB, die mir Hilfestellung bei der Lösung unterschiedlichster Probleme geleistet haben, danke ich dafür ebenfalls recht herzlich.

Ich versichere, daß ich diese Arbeit selbständig verfaßt und nur die genannten Quellen verwendet habe.

