

Interner Bericht
DESY F41
HASYLAB 82-07
OKTOBER 1982

| | | |
|-----------------------------|----------------|-----------------------|
| Eigentum der Property of | DESY | Bibliothek library |
| Zugang: Accessions: | 9. FEB. 1983 | |
| Leihfrist: Loan period: | 7 Tage days | |

Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie an Cl_2 im UV und VUV

von

Thomas Möller

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"**

Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie
an Cl_2 im UV und VUV

Experimentelle physikalische Diplomarbeit
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Thomas Möller

Hamburg 1982

SPECTROSCOPIC INVESTIGATION OF THE ELECTRONIC STRUCTURE OF THE CHLORINE
MOLECULE

Abstract

Vacuum ultraviolet absorption spectroscopy and fluorescence analysis under selective optical excitation have been combined to deduce the electronic structure of Cl_2 . Between 73000 cm^{-1} and 81000 cm^{-1} five bound electronic states could be analysed. Some of them are affected by pronounced Rydberg-valence mixing. Especially the $1^1\Sigma_u^+$ state clearly yields a double well structure which results from an avoided crossing between an ionic valence and a Rydberg state. The double well structure is responsible for an irregular vibrational sequence between 73000 cm^{-1} and 74500 cm^{-1} which either prevented an analysis in earlier investigation or lead to wrong assignments. The FC factors of $1^1\Sigma_u^+$ fluorescence with its bound-bound and bound-free contributions between $\sim 73000 \text{ cm}^{-1}$ and 50000 cm^{-1} are also severely affected by the double well structure. The results are compared with the first ab initio calculations of the electronic structure of Cl_2 . In general, excellent agreement is found.

Gliederung

| | Seite |
|--|-------|
| I. Einleitung | 1 |
| II. Beschreibung des experimentellen Aufbaues | 4 |
| II.1 Einleitung | 4 |
| II.2 Meßmethoden | 5 |
| II.2.1 Absorptionsmessungen | 5 |
| II.2.2 Fluoreszenzmessungen | 7 |
| II.3 Apparaturen | 11 |
| II.4 Gaseinlaßsystem für aggressive Gase | 17 |
| II.5 Auswertesystem | 18 |
| II.6 Zusammenstellung der experimentellen Parameter | 19 |
| III. Molekülphysikalische Grundlagen | 20 |
| III.1 Einleitung | 20 |
| III.2 Das Molekül als Vielteilchensystem | 20 |
| III.3 Theoretische Beschreibung der Molekülzustände | 21 |
| III.3.1 Klassifizierung von Molekülzuständen | 21 |
| III.3.2 Molekülorbitale | 22 |
| III.3.3 Drehimpulsquantenzahlen und Symmetrien | 23 |
| III.4 Hundsche Kopplungsfälle | 24 |
| III.5 Landau-Zener Theorie für Potentialkurvenkreuzungen | 25 |
| III.6 Diskrete und kontinuierliche Energieniveaus | 27 |
| III.7 Übergänge zwischen verschiedenen Elektronenzuständen | 28 |
| III.7.1 Optische Übergänge | 28 |
| III.7.2 Strahlungslose Übergänge | 30 |
| III.7.3 Franck-Condon Prinzip | 31 |

| | Seite |
|--|-------|
| IV. Kenntnisstand der angeregten Cl ₂ Zustände | 38 |
| IV.1 Spektroskopische Arbeiten | 38 |
| IV.2 Theoretische Arbeiten | 39 |
| V. Spektren und Ergebnisse | 44 |
| V.1 Einleitung | 44 |
| V.2 Absorption im Bereich 70 000 - 95 000 cm ⁻¹ | 45 |
| V.3 Überblick über die Fluoreszenz des Cl ₂ | 52 |
| V.4 Gebunden-frei Fluoreszenz des Cl ₂ | 57 |
| V.4.1 Qualitative Deutung | 57 |
| V.4.2 Analytische Näherungslösung für quantitative Auswertung | 59 |
| V.4.2.1 Grundlagen | 59 |
| V.4.2.2 Auswertung der Grobstruktur | 62 |
| V.4.2.3 Fluoreszenz aus dem äußeren Umkehrpunkt | 67 |
| V.4.2.4 Feinstruktur und Bestimmung von R _e ' | 69 |
| V.5 Hochaufgelöste Absorption im Bereich 73 000 cm ⁻¹ - 77 000 cm ⁻¹ | 73 |
| V.6 Anregung der integralen Fluoreszenz im Bereich 71 000 cm ⁻¹ - 76 000 cm ⁻¹ und Vergleich mit gerechneten Franck-Condon Faktoren des 1 ¹ Σ _u ⁺ - Zustandes | 80 |
| V.6.1 Überblick | 80 |
| V.6.2 Ergebnisse | 82 |
| V.6.3 Einfluß der Potentialkurvenparameter | 87 |
| V.6.4 Numerischer Vergleich | 93 |
| V.7 Gebunden-gebunden Fluoreszenz des 1 ¹ Σ _u ⁺ - Zustandes | 96 |
| V.8 Hochaufgelöste Absorption und Anregung der Fluoreszenz im Bereich 77 000 cm ⁻¹ bis 81 000 cm ⁻¹ | 102 |

| | | Seite |
|-------|---|-------|
| V.9 | Selektiv angeregte Fluoreszenz des $2 \ ^1\Sigma_u^+$ - Zustandes | 103 |
| V.10 | Praedissoziation der im Bereich $70\ 000\ \text{cm}^{-1}$ - $82\ 000\ \text{cm}^{-1}$ gelegenen Zustände und Diskussion der adiabatischen Näherung | 110 |
| VI. | Zusammenfassung | 121 |
| A. | Anhang | |
| | Numerische Berechnung von Franck- Condon Faktoren | I |
| A.1 | Einleitung | I |
| A.2 | Grundlagen | II |
| A.3 | Beschreibung der Einzelprogramme | III |
| A.3.1 | Berechnung der Potentiale | III |
| A.3.2 | Berechnung der Eigenwerte und Wellenfunktionen | VI |
| A.3.3 | Berechnung der Franck-Condon Faktoren | VI |
| A.3.4 | Transformation der Wellenfunktionen und Potentiale ins Hasylab-Format | VII |
| A.4 | Zusammenstellung der numerischen Parameter | VII |

Literaturverzeichnis

Danksagung

I. Einleitung

Seit mehr als einem halben Jahrhundert werden kleine Moleküle spektroskopisch untersucht. Am Anfang dieses Jahrhunderts versuchte man den Bindungsmechanismus und das Zustandekommen der Vielzahl diskreter Energieniveaus zu verstehen, wozu die gerade neu entdeckte Theorie der Quantenmechanik der Schlüssel war. Schon damals waren Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie eines der wichtigsten experimentellen Hilfsmittel zur Bestimmung der elektronischen Struktur von Atomen und Molekülen. Bis heute hat sich daran wenig geändert, auch wenn viele neue Meßverfahren entwickelt wurden. Parallel zur Verbesserung der physikalischen Meßtechnik vollzog sich ein gewaltiger Fortschritt in der Theorie, so daß sich die physikalischen Fragestellungen z.T. stark verändert haben. Die Grundprinzipien der Molekültheorie sind zwar schon mehrere Jahrzehnte bekannt, die kleinen Moleküle mit Modellcharakter, wie z.B. H_2 oder N_2 , unter den verschiedensten Aspekten untersucht, dennoch sind auch heute viele Details unverstanden oder gerade im Begriff der Klärung.

Auch das Cl_2 -Molekül ist Gegenstand einer Reihe von Untersuchungen gewesen (HH 79). Durch die Entdeckung der UV-Excimer Laser, wie z.B. des XeCl-Laser, aber auch des reinen Cl_2 -UV-Lasers, ist das Interesse am Cl_2 in den letzten Jahren sprunghaft gestiegen. Bis vor kurzem stand jedoch der Kenntnisstand von Cl_2 in krassem Mißverhältnis zum neuerweckten Interesse. So war die wichtigste experimentelle Arbeit eine 1959 veröffentlichte Messung der Cl_2 Absorption von Lee und Walsh (LW 59).

Zum Teil durch die Laserforschung angeregt, aber auch einfach aus molekülphysikalischem Interesse heraus, entstanden einige neuere Arbeiten über Cl_2 : 1981 veröffentlichten S. Peyerimhoff und R.J. Buenker (PB 81) ab initio Rechnungen der Potentialkurven elektronisch angeregter Cl_2 Zustände, die völlig neue Einblicke brachten. Auch das Herzberg Institut in Ottawa publizierte kürzlich eine interessante Arbeit (D 81) über die

VUV-Absorption von Cl_2 . Trotz Analyse der Rotationsstruktur konnten jedoch nur 3 sehr regelmäßige Schwingungsprogressionen identifiziert werden. So stellt A.E. Douglas am Ende seiner Arbeit auch etwas enttäuscht fest, daß sie nur wenig Neues zum Verständnis der angeregten Cl_2 -Zustände beitrage (D 81).

Die vorliegende Arbeit hat nun das Ziel, durch Messung der Absorptionswirkungsquerschnitte und der Fluoreszenz die niedrigsten elektronisch angeregten Cl_2 -Zustände zu bestimmen und einen Vergleich mit den Rechnungen von Peyerimhoff und Buenker (PB 81) durchzuführen.

Sie wurde im Hamburger Synchrotronstrahlungslabor Hasylab an den Apparaturen Higiti und Superlumi durchgeführt. Beide Meßplätze verfügen über einen Primär- und einen Sekundärmonochromator, so daß sowohl Absorptions- als auch Fluoreszenzmessungen durchgeführt werden können.

Obwohl das Cl_2 ein noch relativ leichtes Molekül ist, zeigt es ein kompliziertes Absorptionsspektrum. Hierfür sind starke Störungen zwischen Rydberg- und Valenzzuständen gleicher Symmetrie verantwortlich. Die Folge sind meist abnorme, durch 'avoided crossings' gebildete Potentialkurven mit Doppelminima, wobei unklar ist, inwieweit die Born-Oppenheimer Näherung für diese Zustände anwendbar ist. Diese Frage konnte anhand der gemessenen Fluoreszenzspektren diskutiert und zum Teil auch beantwortet werden. Ein quantitativer Vergleich zwischen den gemessenen Spektren und den theoretisch berechneten Potentialkurven (PB 81) machten die in dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen der Franck-Condon Faktoren für Übergänge in die stark gestörten Zustände erforderlich. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten FC-Faktoren und den entsprechenden Messungen war verblüffend gut. Die Messungen bestätigen außerdem ausgezeichnet die berechneten Potentialkurven (PB 81), insbesondere im Bereich der Rydberg-Valenzzustandswechselwirkungen. Ein Vergleich zwischen den am Higiti und an der Superlumi gemessenen Spektren zeigt eindrucksvoll, daß eine Untersuchung der gestörten Zustände erst durch die Superlumi-Messungen mit hoher Auflösung möglich wurde, und unterstreicht damit die besondere Eignung des neuen Meßplatzes.

In Kapitel II dieser Arbeit wird die experimentelle Durchführung beschrieben, Kapitel III behandelt zum Verständnis von Cl_2 wichtige molekülphysikalische Grundlagen.

In Kapitel IV wird der bisherige Kenntnisstand der angeregten Cl_2 -Zustände zusammengefaßt. Die Spektren und Ergebnisse sowie die berechneten FC-Faktoren werden in Kapitel V diskutiert und in Kapitel VI zusammengefaßt. Die zur Berechnung der FC-Faktoren entwickelten Programme und deren Benutzung wird im Anhang beschrieben.

II. Beschreibung des experimentellen Aufbaus

II.1 Einleitung

Die Bestimmung der elektronisch angeregten Zustände kleiner Moleküle mit Hilfe der Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie wirft eine Menge nicht ganz einfach zu lösender Probleme auf. Die Anregungsenergien liegen vielfach im Bereich 5-10 eV, die Anregung mit Einphotonen Prozessen gelingt daher nur mit Vakuumultraviolettstrahlen (VUV). Die Meßplätze Higiti und Superlumi, an denen die Messungen durchgeführt wurden, sind sowohl für Absorptions- als auch für Fluoreszenzmessungen im VUV geeignet.

Eine Bestimmung der Symmetrien der beteiligten Zustände erfordert die Analyse der Rotationsstruktur in den Spektren und damit eine sehr hohe Auflösung, für das Cl_2 z.B. besser als 10^{-2} Å bei typischen Wellenlängen von 1300 Å. Bei der Messung von Fluoreszenzspektren hat man zusätzlich noch mit Intensitätsproblemen zu kämpfen, da nur ein sehr kleiner Bruchteil der in den ganzen Raumwinkel abgestrahlten Fluoreszenz in den Sekundärmonochromator fällt. Zur optischen Anregung der Moleküle wird man daher besonders intensive Lichtquellen bevorzugen, die leider gerade im für die Messungen am Cl_2 interessanten Bereich von 1000 - 1400 Å praktisch nicht existieren. Die stärkste kontinuierliche Quelle in diesem Bereich stellt die Synchrotronstrahlung dar. Die zweifache spektrale Zerlegung des Lichtes im Primärmonochromator der anregenden Synchrotronstrahlung und anschließend im Sekundärmonochromator der Fluoreszenzstrahlung, sowie die geringe Ausnutzung des Fluoreszenzlichtes, zwingen einen dennoch aus Intensitätsgründen, bezüglich der Auflösung Kompromisse zu schließen. Diese fallen für den neuen Meßplatz Superlumi, der ca. 50 mal mehr Synchrotronstrahlung vom Speichering Doris nutzen kann, verständlicherweise wesentlich günstiger aus.

Schon der Meßplatz Higiti war für selektiv angeregte Fluoreszenzmessungen im genannten Spektralbereich sehr leistungsfähig;

die höhere Auflösung am Meßplatz-Superlumi erwies sich jedoch gerade für die Messungen am Cl_2 als dringend notwendig. Diese rein meßtechnischen Schwierigkeiten erklären, warum es (mit Ausnahme der durch Anregung mit atomaren Chlor Linien in der Gasentladung (RV 62, DH 75)) keine weiteren Arbeiten über selektiv angeregte Cl_2 -Fluoreszenz im VUV gibt.

Im folgenden werden die Meßmethoden beschrieben. Daran anschließend werden die Apparaturen geschildert. Es folgt eine Beschreibung des verwendeten Gaseinlaßsystems und des Auswertesystems sowie am Schluß eine Zusammenstellung der wichtigsten experimentellen Parameter.

II.2 Meßmethoden

II.2.1 Absorptionsmessungen

Absorptionsmessungen an Gasen gehören zu den Standardmeßverfahren, da sie sich schon mit relativ geringem Aufwand durchführen lassen. Für die Messung aggressiver Gase empfiehlt sich folgender, in Abb. 2.2.1.a schematisch dargestellter Aufbau:

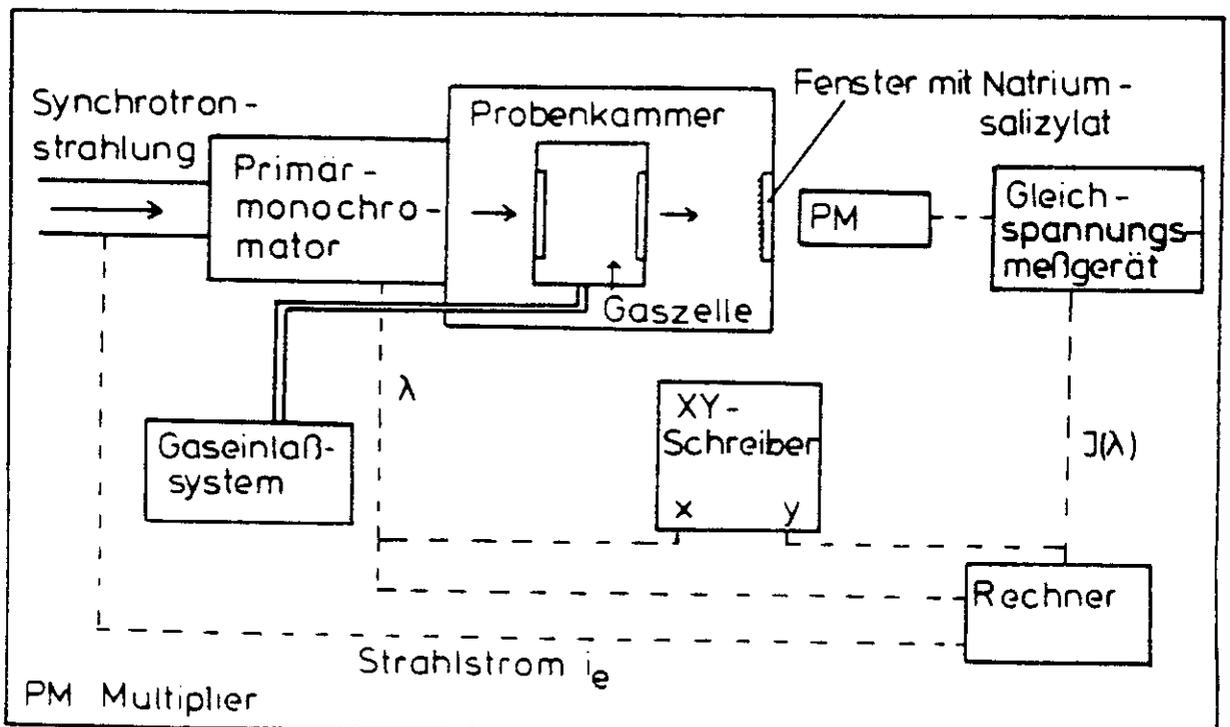


Abb. 2.2.1.a Schematische Darstellung des für die Absorptionsmessungen verwendeten experimentellen Aufbaus.

Zur spektralen Zerlegung der Synchrotronstrahlung verwendet man einen Monochromator. Nacheinander mißt man das durch die leere Gaszelle (siehe Abschnitt II.2.2) und durch die mit dem Meßgas gefüllte Gaszelle durchtretende Licht $J_0(\lambda)$ bzw. $J(\lambda)$. $J_0(\lambda)$ und $J(\lambda)$ sind proportional zum Elektronenstrom im Speicherring und fallen langsam exponentiell ab ($\tau_{1/2} \sim$ einige Stunden). Eliminiert man diese Zeitabhängigkeit, lassen sich aus $J(\lambda)$ und $J_0(\lambda)$ Absorptionswirkungsquerschnitte bestimmen.

Die Intensität der durch die Gaszelle durchtretenden Strahlung wird über Natriumsalizylat proportional zur einfallenden Intensität in sichtbares Licht umgewandelt, das dann in einem Multiplier registriert wird. Das Multipliersignal wird von einem Gleichspannungsmeßgerät der Marke Keithly gemessen und auf den Eingang eines Schreibers bzw. einen Eingang des Experimente Rechners (GRZ 82) an der Superlumi gegeben. Die am Higiti gemessenen Spektren liegen daher auf Papier vor, die an der Superlumi zusätzlich auf Floppy Disk gespeichert. Vor der Speicherung werden die Meßwerte noch auf den Strahlstrom des Speicherrings normiert. Hierzu wird ein vom zentralen Steuerrechner des Speicherrings geliefertes Signal verwendet, das jedoch gegenüber dem tatsächlichen Strahlstrom eine kleine zeitliche Verzögerung aufweist. Bei den zwar selten auftretenden Sprüngen in der Strahlstromstärke kommt es daher zu zusätzlichen, als solche aber leicht zu erkennenden Peaks in den Spektren.

Die aus $J(\lambda)$, $J_0(\lambda)$, der Absorptionslänge und dem Gasdruck berechneten Absorptionswirkungsquerschnitte sind nur unter der Voraussetzung Absolutwerte, daß die auflösungsbegrenzten Linienprofile des Monochromators wesentlich schmäler als die einzelnen Rotationslinien sind. Liegt die Breite der Linienprofile zwischen der typischen Breite einzelner Rotationslinien und der Gesamtbreite einer Schwingungsbande, so erhält man relative Wirkungsquerschnitte, deren Genauigkeit abnimmt, wenn die Breite der Linienprofile und der Schwingungsbande ähnlich werden (siehe Abb. 5.2 f, g, h).

Zur Eichung der Wellenlängenskala wurden die von Le Calvé, Castex u.a. mit einem 10 m Spektrograph gemachten Absorptionsmessungen (CCBD 81) an Cl₂ verwendet.

Für alle Messungen wurde Cl₂ mit der natürlichen Isotopenkonzentration $\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{35} : \text{Cl}^{35}\text{Cl}^{37} : \text{Cl}^{37}\text{Cl}^{37} = 1 : 0.63 : 0.10$ verwendet. Als einzige Verunreinigung konnte CO festgestellt werden.

II.2.2 Fluoreszenzmessungen

Das Grundprinzip optisch angeregter Fluoreszenzmessungen ist einfach: Eine Probe wird durch Absorption von Licht angeregt. Der angeregte Zustand zerfällt in vielen Fällen unter Abstrahlung zeitlich verzögerten Fluoreszenzlichtes. Das Fluoreszenzlicht besitzt meist eine ganz andere spektrale Zusammensetzung als das absorbierte Licht, so daß eine spektrale Analyse erforderlich ist.

Bei der Verwendung einer kontinuierlichen Anregungslichtquelle benötigt man für selektiv angeregte Fluoreszenzmessungen also zwei Monochromatoren: Einen Primärmonochromator zur spektralen Zerlegung des Anregungslichtes und einen Sekundärmonochromator zur spektralen Zerlegung des Fluoreszenzlichtes.

In Abb. 2.2.2.a ist der für die Messungen dieser Arbeit verwendete experimentelle Aufbau schematisch dargestellt.

Bis zur Gaszelle stimmt der Aufbau mit dem für die Absorptionsmessung verwendeten (siehe Abschnitt II.2.1) überein. Die Gaszelle besitzt senkrecht zur Einfallrichtung des Anregungslichtes ein Fenster, durch das die Fluoreszenzstrahlung in den Sekundärmonochromator (siehe Abschnitt II.3) gelangt. Hinter dem Austrittsspalt des Sekundärmonochromators befindet sich ein Photomultiplier. Das Licht wird mit der 'single photon counting' Methode (H 78) nachgewiesen, d.h. die von einzelnen Photonen ausgelösten Multiplierpulse werden nach Umformung in Normpulse von einem Ratemeter gezählt. Das analoge Ausgangs-

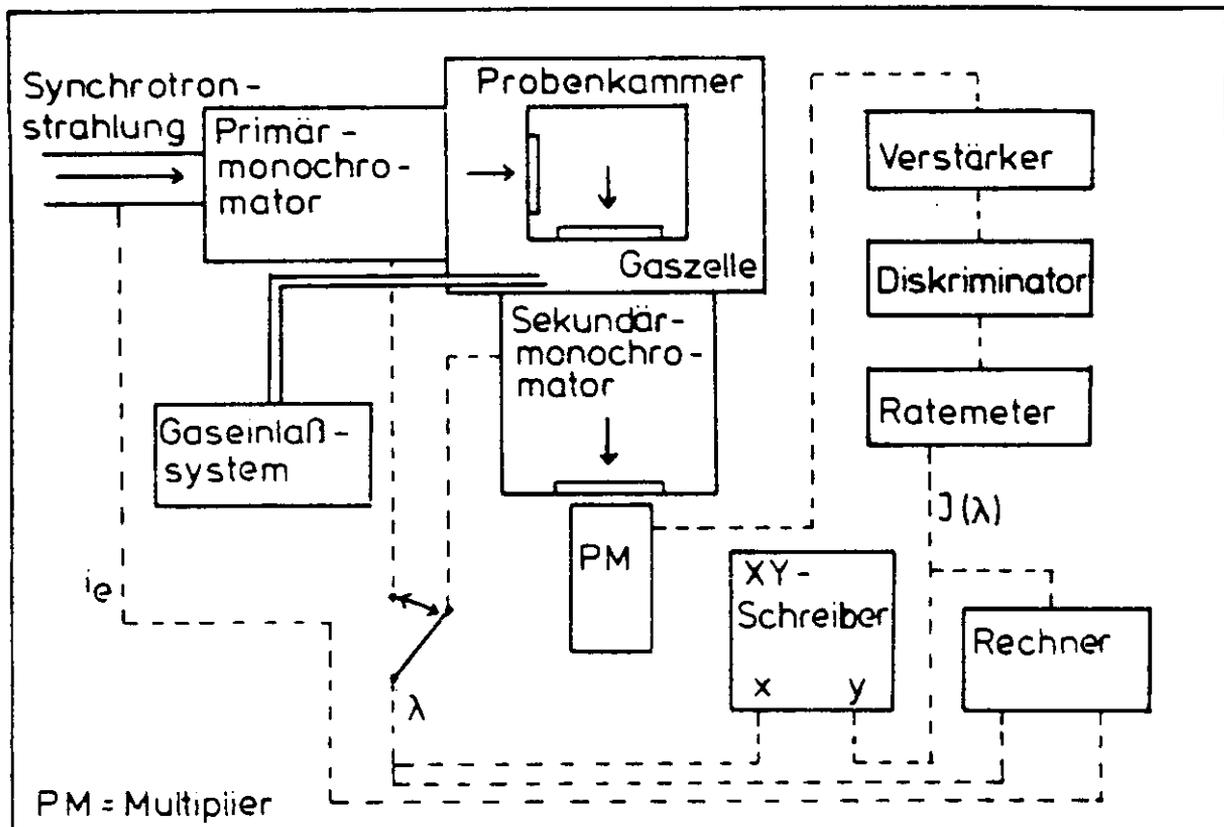


Abb. 2.2.2.a Schematische Darstellung des für die Fluoreszenzmessungen verwendeten experimentellen Aufbaus.

signal des Ratemeters wird mit einem Schreiber als Funktion der Wellenlänge registriert oder vom Experimente Rechner auf Floppy Disk gespeichert.

Mit dieser Anordnung können zwei verschiedene Arten von Spektren gemessen werden:

1. Emissionsspektren: Hier wird die Wellenlänge λ_p des anregenden Lichtes als fester Parameter gewählt und die Fluoreszenzintensität als Funktion der Wellenlänge λ_s des Fluoreszenzlichtes gemessen. Auf diese Weise mißt man die spektrale Zusammensetzung der Fluoreszenz.

2. Anregungsspektren: Hier wird die Wellenlänge λ_s des Fluoreszenzlichtes als fester Parameter gewählt und die Fluoreszenzintensität als Funktion der Wellenlänge λ_p des anregenden Lichtes gemessen. Man mißt also den Beitrag der verschiedenen Anregungskanäle der Fluoreszenz.

Beide Monochromatoren lassen sich außerdem für nicht selektive Messung in die '0'-te Ordnung stellen. (Integrale Emissions- bzw. Anregungsspektren)

Form sowie Justierung der Gaszelle haben bei Fluoreszenzmessungen eine besondere Bedeutung. Fehler wirken sich in starken Intensitätsverlusten oder gar Verfälschungen in den Spektren aus. Für die Messungen wurden 3 verschiedene Gaszellen benutzt, die sich jedoch nur geringfügig unterscheiden. Die zwei am Higiti benutzten Gaszellen weisen Absorptionslängen von 15 mm bzw. 45 mm auf. Für die Messungen an der Superlumi mußte eine zu den anderen Zellen spiegelbildliche Gaszelle gebaut werden, die in Abb. 2.2.2.b dargestellt ist.

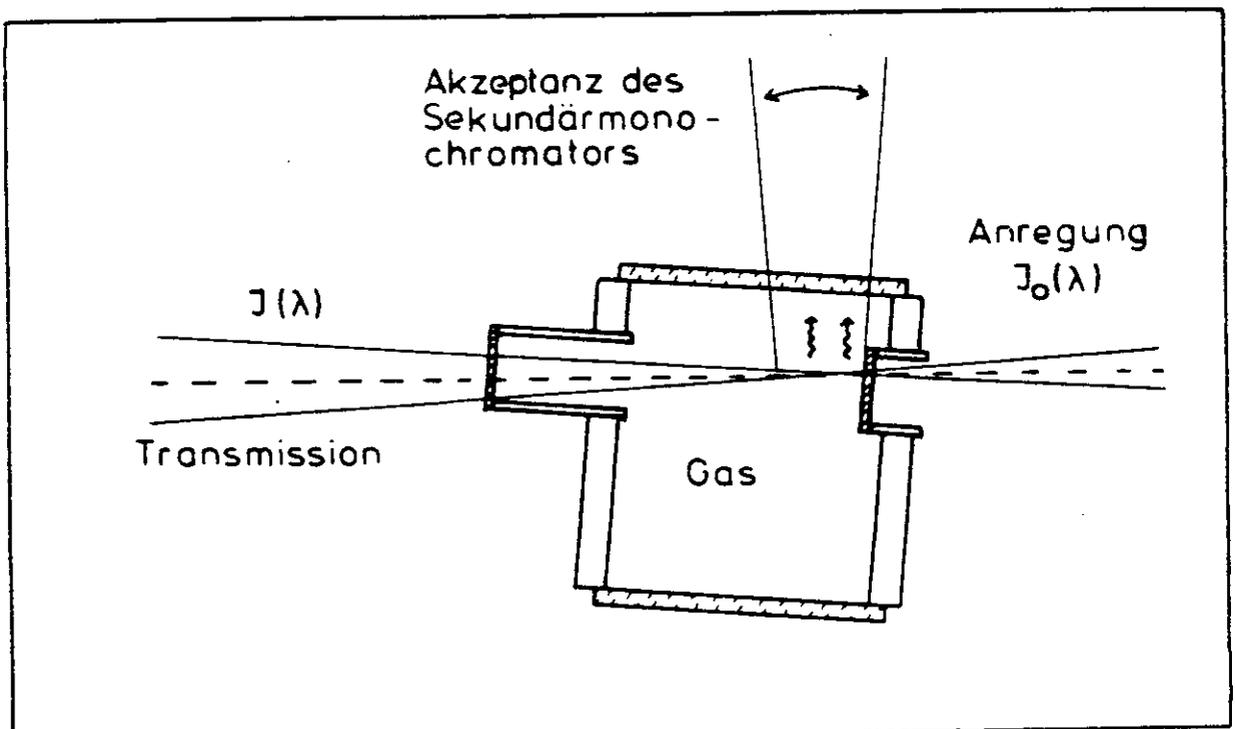


Abb. 2.2.2.b Schnittzeichnung der an der Superlumi verwendeten Gaszelle für Absorptions- und Fluoreszenzmessungen. Die Lithiumfluorid-Fenster sind schraffiert gezeichnet.

Die Absorptionslänge beträgt 20 mm, der Lichtweg der Fluoreszenzstrahlung im Gas etwa 5 mm. Er soll möglichst klein sein, um Reabsorption des Fluoreszenzlichtes zu verhindern. Die Fenster der sonst aus Edelstahl gefertigten Gaszelle sind aus LiF und daher oberhalb 1040 Å transparent.

Bei der Justierung der Gaszelle muß man darauf achten, daß das Licht ein wenig schräg durch sie hindurchtritt, wie es in Abb. 2.2.2.b angedeutet ist, damit das direkt am Eintrittsfenster emittierte Fluoreszenzlicht in den Sekundärmonochromator gelangen kann. Besonders bei Anregung in starke Absorptionslinien ist dies wichtig, da das meiste Fluoreszenzlicht wegen der geringen Eindringtiefe der anregenden Strahlung praktisch nur aus dem Bereich direkt hinter dem Eintrittsfenster emittiert wird.

Die gemessenen Emissionsspektren sind nicht mit einer spektralen Empfindlichkeitskurve der Kombination aus Sekundärmonochromator und Photomultiplier korrigiert, da diese zu unsicher ist (G 81). Im Bereich zwischen 1200 Å und 2000 Å nimmt die Empfindlichkeit zu kürzeren Wellenlängen um ca. eine halbe bis ganze Größenordnung ab (G 81). Diese Tendenz scheint an der Superlumi stärker als am Hititi zu sein. Ein Vergleich der Intensitäten in einem großen Spektralbereich war in dieser Arbeit jedoch nicht notwendig.

Als Photomultiplier wurde am Higiti ein 'Solar Blind' vom Typ EMR 542 ASCOP mit CsTe Kathode, an der Superlumi ebenfalls ein 'Solar Blind', jedoch vom Typ EMI 624 H 314 LF verwendet. Eine Zusammenstellung weiterer experimenteller Parameter erfolgt in Abschnitt II.6.

II.3 Apparaturen

Der weitaus größte Teil der Messungen wurde am Meßplatz Higiti gemacht. Als diese Arbeit schon fast abgeschlossen war, bot sich die Möglichkeit, am gerade fertiggestellten Meßplatz Superlumi für 3 Tage ausgewählte Spektren mit höherer Auflösung nachzumessen. Da der Meßplatz Higiti in mehreren Arbeiten ausführlich beschrieben wurde (B 77, H 78 und J 82), soll die Darstellung an dieser Stelle knapp gehalten werden. Die Superlumi ist ein völlig neuer, dem Higiti vom Prinzip her ähnlicher, speziell für die Fluoreszenzspektroskopie konzipierter Meßplatz (WBS 82, GRZ 82). Die dort durchgeführten Messungen am Cl_2 waren die ersten Gasmessungen an diesem Meßplatz und sind daher gleichzeitig als Testmessungen anzusehen.

Abb. 2.3.a zeigt einen Aufriß des Meßplatzes Superlumi. Alle Komponenten sind in UHV-Technik ausgeführt, der Druck in den einzelnen Komponenten liegt meist im 10^{-9} Torr Bereich. Die aus einem Ablenkmagneten des Speicherring Doris kommende Synchrotronstrahlung (SR) trifft nur wenige Meter vom Quellpunkt entfernt auf den zylindrischen Focussierspiegel M 1. Er hat die Aufgabe, einen möglichst großen Sektor ($50 \text{ mrad} \hat{=} 2.8^\circ$) der Synchrotronstrahlung zu akzeptieren und in horizontaler Richtung zu fokussieren. Wegen der hohen thermischen Belastung durch die Synchrotronstrahlung ist er aus mit Kanigen beschichtetem Kupfer gefertigt und wird mit Wasser gekühlt. In vertikaler Richtung ist er fernjustierbar. Zwischen dem Spiegel M 1 und dem nächsten Spiegel M 2 befindet sich der 'Beam-shutter' (BS). Der plan-elliptische Spiegel M 2 lenkt die Strahlung wieder in die Horizontale und fokussiert sie vertikal auf den Eintrittsspalt des Primärmonochromators (PM). Auch dieser Spiegel ist justierbar, um eventuelle Schwankungen der Elektronenstrahllage ausgleichen zu können.

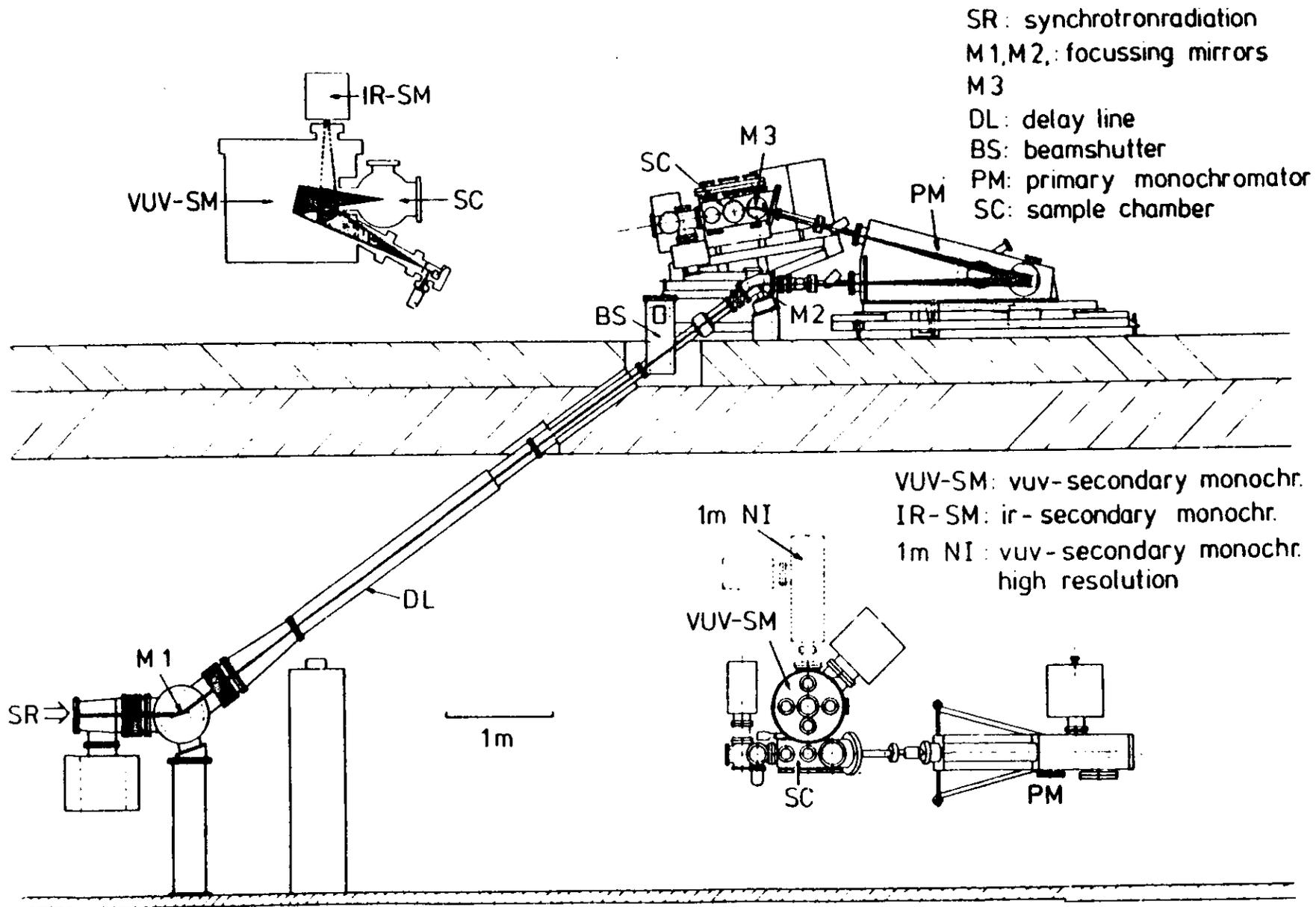


Abb. 2.3.a Aufriß des Meßplatzes Superlumi im Synchrotronstrahlungslabor Hasylab nach (WSB 82)

Der Primärmonochromator ist ein 2 m McPherson 'normal incidence' Gerät. Vier verschiedene Gitter stehen zur Verfügung, deren Eigenschaften in Tabelle 2.3.1 dargestellt sind.

Tabelle 2.3.1 Gitterparameter des 2m Primärmonochromators

| No. | Hersteller | Linien/mm | opt. Fläche cm ² | Typ | Blaze Å |
|-----|--------------|-----------|--------------------------------|--|------------|
| I | Jobin Yvon | 1200 | 75 | hologr. Al + M _g F ₂ | 1500 |
| II | " " | 1200 | 75 | " Au | 600 |
| III | " " | 2400 | 75 | " Al + M _g F ₂ | 1200 |
| IV | Bauschtelomb | 1200 | 32 | geritzt Al + M _g F ₂ | 1800 |

Die Auflösung des Monochromators kann durch drei verschiedene Festspalte (10 μm, 100 μm, 500 μm) verändert werden und beträgt bei Verwendung eines 1200 L/mm Gitters 0.07 Å, 0.5 Å bzw. 2.5 Å. Hinter dem Austrittsspalt des Primärmonochromators befindet sich die Probenkammer (SC). Der rotations-elliptische Spiegel M3 bildet unter streifendem Einfall die vom Austrittsspalt des Sekundärmonochromators kommende Strahlung auf die Probe (S) ab. Die Abbildung erfolgt im Verhältnis 1 : 3, damit der Leuchtfleck auf der Probe möglichst klein wird. Seine Abmessung beträgt 0.15 x 4 mm, die Divergenz der Strahlung in horizontaler und vertikaler Richtung jeweils 115 mrad ($\hat{=} 6.5^\circ$). Abb. 2.3.b zeigt eine Aufsicht des Meßplatzes sowie einen Schnitt durch die Probenkammer und den Strahlengang des VUV-Sekundärmonochromators. Es handelt sich um einen besonders lichtstarken in asymmetrischer Pouey-Montierung ausgeführten Monochromator ohne Eintrittsspalt (GRZ 82). Das Auflösungsvermögen wird daher von der Größe des Leuchtfleckes auf der Probe begrenzt. Das 130 x 130 mm² große holographische Gitter (1650 L/mm) ist für den Wellenlängenbereich 500 - 2500 Å optimiert. Die im nicht abgeblendeten Zustand bei Gasmessungen erzielbare Auflösung von 8 Å wird in einem Wellenlängenbereich von 1200 Å - 2500 Å erreicht (GRRZ 81).

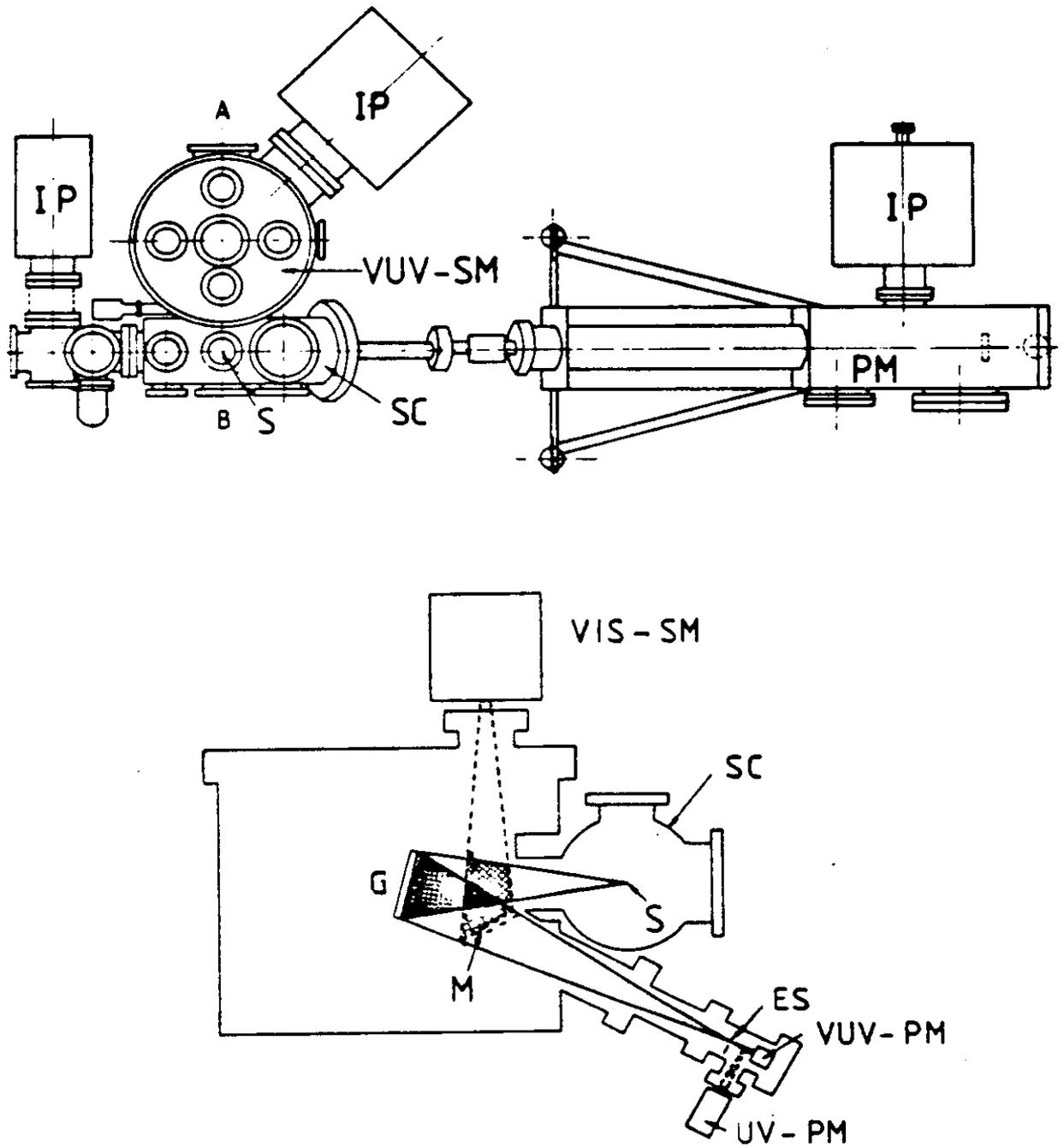


Abb. 2.3.b Aufsicht auf den Meßplatz Superlumi und Schnitt durch die Probenkammer mit dem Sekundärmonochromator nach (WSB 82, GRZ 82)

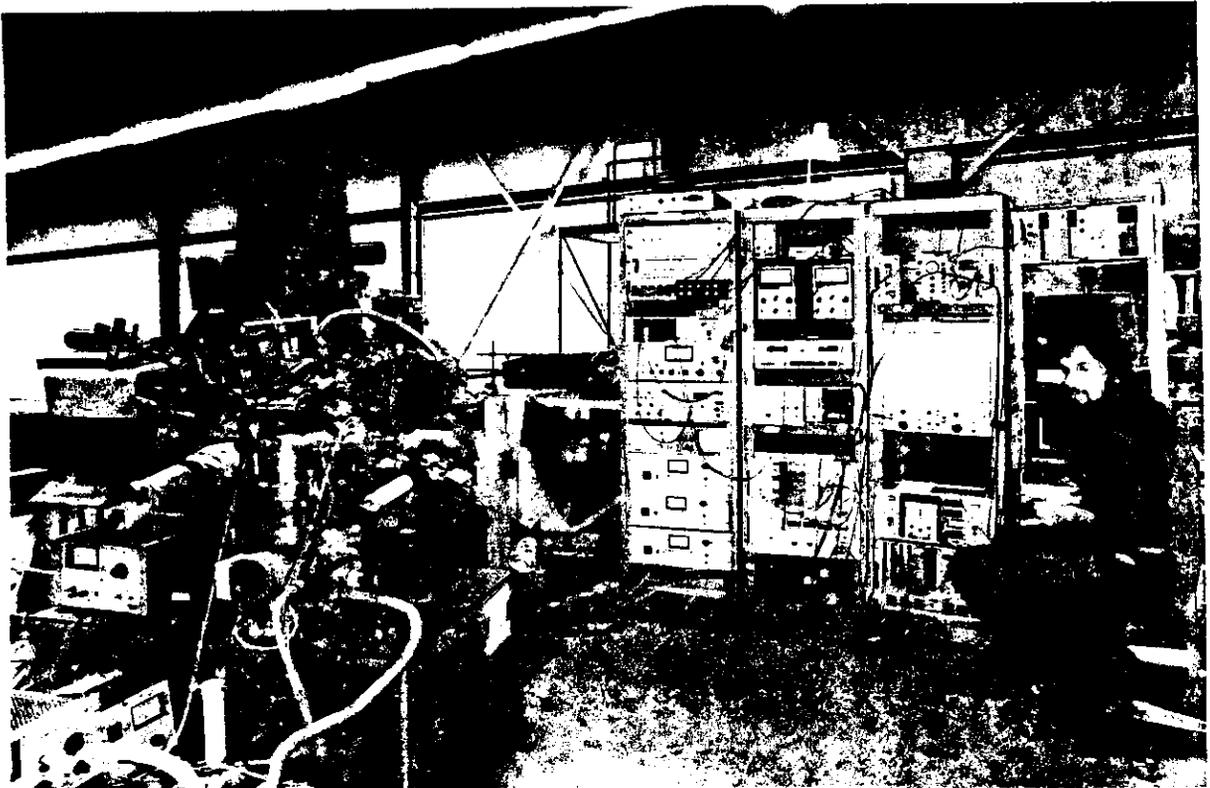
Durch den Austrittsspalt (ES) kann die spektrale Auflösung im Bereich 5- 100 Å (bei fester Probe, für Gase 8- 100 Å) variiert werden.

Die Ausdehnung des axialen Bereiches, aus der Fluoreszenzstrahlung akzeptiert werden kann, wird durch die Breite des Austrittsspalt (10 mm) auf ca. 5 mm begrenzt. Ein hinter dem Austrittsspalt einschwenkbarer Spiegel ermöglicht es, zwischen einem 'Channelplate' und einem 'Solar Blind' Multiplier als Detektor zu wählen. Die große Divergenz des Strahlenbündels macht es notwendig, das aus dem Austrittsspalt kommende Fluoreszenzlicht mit einer Lithiumfluorid-Linse auf die relativ kleine Kathode des 'Solar Blind' Multipliers zu fokussieren. Eine optimale Nutzung des Fluoreszenzlichtes setzt eine genaue Justierung der Probe (Gaszelle), des Monochromators aber auch des Ablenkspiegels und der Lithiumfluorid-Linse voraus (siehe auch Abschnitt II.2.2). Hinter dem Lithiumfluoridfenster befindet sich eine Lithiumfluoridlinse. Zwischen der Lithiumfluoridlinse und dem Multiplier befindet sich ein weiteres Lithiumfluoridfenster. Der kleine Zwischenraum zwischen Multiplier und diesem Fenster muß bis auf Drücke unterhalb 10^{-4} Torr abgepumpt werden, um Gasentladungen zwischen der auf Hochspannung liegender Kathode und der Umgebung zu verhindern.

Abb. 2.3.c zeigt eine Gesamtansicht des Meßplatzes Superlumi.

Der optische Aufbau des Higitii ist ähnlich, wenn auch einfacher. Der Primärmonochromator ist ein 1 m 'normal incidence' Monochromator ohne Eintrittsspalt in modifizierter Wadsworth-Montierung. 1 mrad der nahezu parallelen Synchrotronstrahlung fällt nach einer streifenden Reflexion an einem Strahlenteiler in ca. 30 m Abstand vom Quellpunkt auf das Gitter des Primärmonochromators. Die spektrale Auflösung kann durch die drei Austrittsspalte (0.1 mm, 0.2 mm und 1.0 mm) bei einem 1200 L/mm Gitter zu 0.8 Å, 1.6 Å oder 8 Å gewählt werden. Hinter dem Austrittsspalt des Primärmonochromators befindet sich ein dem Spiegel M3 der Superlumi entsprechender Toroidspiegel, der die Strahlung in die Probenkammer fokussiert. Der Strahlquerschnitt am Ort der Probe beträgt ~ 0.5 mm und begrenzt das Auflösungs-

Abb. 2.3.c Der Meßplatz Superlumi



vermögen des eintrittspaltslosen Seya-Namioka Monochromators auf 15 \AA bei einem 1200 L/mm Gitter. Die Akzeptanz ist etwa 20 mal kleiner als die des Pouey-Monochromators der Superlumi. Die geringe Zahl der optischen Komponenten bewirkt, daß die Justierung nicht so kritisch ist, insbesondere, daß Intensitätsverluste durch eine schlechte Justierung nicht so drastisch ausfallen. Die holographischen Gitter beider Monochromatoren sind mit Al und MgF_2 beschichtet und für den Wellenlängenbereich $1200 - 2000 \text{ \AA}$ optimiert.

II.4 Gaseinlaßsystem für aggressive Gase

Für die Absorptions- und Fluoreszenzmessungen an Gasen benötigt man ein mit Druckmeßköpfen ausgerüstetes Gaseinlaßsystem, mit dem man reproduzierbar den Gasdruck in der Meßzelle einstellen kann.

Die Messungen für diese Arbeit wurden parallel zu Messungen an Edelgas-Halogen Mischungen durchgeführt (JZHCC 81). Das speziell für diesen Zweck entwickelte Gaseinlaßsystem wurde daher mit benutzt (J 82). Folgende Anforderungen wurden gestellt:

1. Resistenz gegenüber Halogenen
2. Geringe Leckrate in Verbindung mit niedrigem Enddruck ($\approx 10^{-7}$ Torr) im abgepumpten Zustand.
3. Getrennte Einlaßzweige für Edelgase und Halogene
4. Großer Druckmeßbereich (0.01 - 1000 Torr)
5. Mischmöglichkeit für verschiedene Gase

Abb. 2.4.a zeigt eine Schemazeichnung vom Gaseinlaßsystem am Higit. Es ist aus Kleinflanschteilen in Edelstahlausführung mit Vitondichtungen aufgebaut. Die beiden getrennten Einlaßzweige für Edelgase und Halogene münden ins kugelförmige Mischvolumen (MV). Am Mischvolumen (MV) befinden sich die Meßfühler der beiden Baratron-Druckmeßköpfe (Kapazitätsmonometer). Sie haben einen Meßbereich von 0 - 1000 Torr (MK 1) bzw. von 0 - 1 Torr (MK 2). Das Mischvolumen kann durch Schließen eines Ventils von der Gaszelle abgetrennt werden. Ein schnelles Abpumpen der Gaszelle und des Mischvolumens geschieht über die Umwegleitung (U) mit einer Turbopumpe. Solange der Halogendruck relativ hoch (≈ 0.01 Torr) ist, wird durch den Halogenzweig über eine Kühlfalle in eine Abgasleitung abgepumpt. Das Gaseinlaßsystem zeigte nach Beendigung der Messungen leichte Korrosionserscheinungen, die vermutlich von Fluor (J 82), aber nicht vom Chlor verursacht wurden. Eine Verunreinigung der Meßgase im Gaseinlaßsystem ist, wie die Absorptions- und Fluoreszenzspektren zeigen, für unsere Zwecke weitgehend vernachlässigbar.

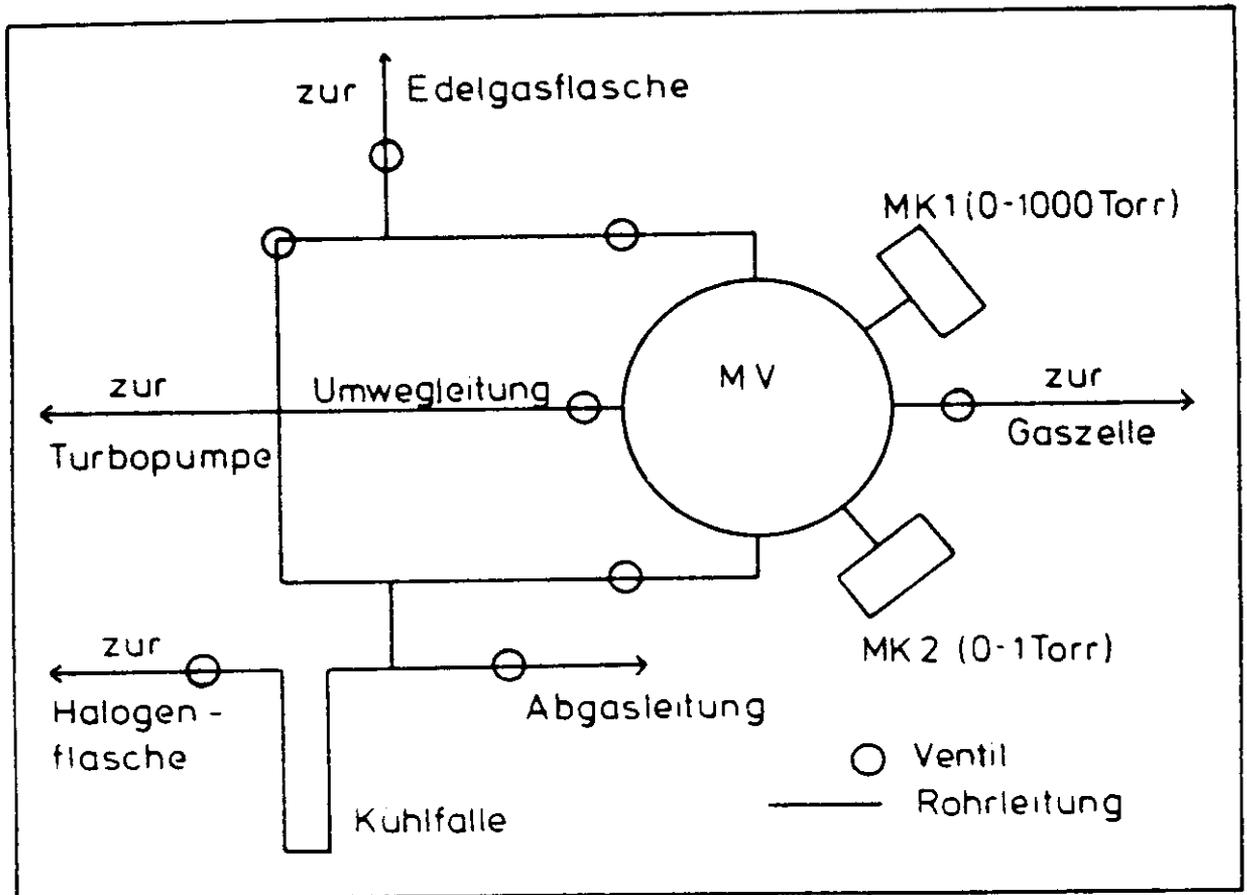


Abb. 2.4.a Schematischer Aufbau des Gaseinlaßsystems

II.5 Auswertesystem

Da die Datennahme am Higiti und an der Superlumi auf verschiedene Weise erfolgte, mußten auch bei der Auswertung der Spektren z.T. unterschiedliche Wege eingeschlagen werden. Die Auswertung wurde mit dem Hasylab-Auswertesystem DASSY (BS 81) vorgenommen. Die am Higiti gemessenen Spektren mußten zuerst digitalisiert werden. Zur weiteren Auswertung wurden die Programme DISPLAY und PLOTT (BS 81) verwendet. Da die am Higiti gemessenen Spektren von Hand digitalisiert wurden, erwecken sie fälschlicherweise den Eindruck, rauschfreier als die an der Superlumi gemessenen Spektren zu sein.

II.6 Zusammenstellung der wichtigsten experimentellen Parameter

Absorptionsmessungen

=====

| | Higiti | Superlumi |
|------------------------|----------------------|---------------------------|
| Auflösung: | 0.8 Å (0.1 mm Spalt) | 0.07 Å (10 μ m Spalt) |
| Wellenlängenbereich: | 1040 Å - 1500 Å | 1220 Å - 1360 Å |
| Cl ₂ Druck: | 0.03 - 100 Torr | 0.1 Torr |

Fluoreszenzmessungen

=====

| | Higiti | Superlumi |
|----------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| Anregungsbandbreite: | 2 - 10 Å | 0.5 Å - 2.5 Å |
| Auflösung der Fluoreszenz: | 15 Å | 8 Å |
| Wellenlängenbereich: | 1200 - 2500 Å | 1200 - 2200 Å |
| Multipliiert | EMR542ASCCP (CsTe-Kathode) | EMIG24H314LF (CsTe-Kathode) |
| Multipliiertspanng: | 3.6 KV | 2.3 KV |
| typische Zählraten: | 30 - 1000 cps | 10 - 10 ⁴ cps |
| Dunkelzählrate: | 5 - 10 cps | 1 - 3 cps |
| Cl ₂ Druck | 0.1 - 2 Torr | 0.5 Torr |

III. Molekülphysikalische Grundlagen

III.1 Einleitung

In diesem Kapitel sollen die zum Verständnis des Cl_2 -Moleküls wesentlichen Grundlagen dargestellt werden. Einige Aspekte sind daher ausführlicher als in der allgemeinen Literatur (H 50, B 67) beschrieben, andere dagegen sehr knapp.

III.2 Das Molekül als Vielteilchensystem

Auch die kleinsten 2-atomigen Moleküle stellen schon recht komplizierte Systeme dar. Es ist daher sinnvoll, Näherungen einzuführen, die die Beschreibung dieser Vielteilchensysteme vereinfachen und damit Aussagen über deren Zustände ermöglichen.

Die wichtigste dieser Näherungen ist die Born-Oppenheimer Näherung. Sie besagt klassisch ausgedrückt, daß man die Bewegungen der Kerne und der Elektronen voneinander getrennt betrachten darf. Dies ist meist eine gute Näherung, weil die Elektronen sehr viel leichter als die Kerne sind und diesen daher praktisch trägheitslos folgen können. In der quantenmechanischen Formulierung besagt die Born-Oppenheimer Näherung, daß man die Wellenfunktion Ψ des Gesamtmoleküls als Produkt der Elektronenwellenfunktion Ψ_{el} und der Wellenfunktion der Kernbewegung schreiben kann, die sich meist als Produkt aus der Wellenfunktion der Kernschwingung Ψ_{vib} und der der Kernrotation Ψ_{rot} schreiben läßt:

$$\Psi = \Psi_{el} \cdot \Psi_{vib} \cdot \Psi_{rot} \quad (\text{III.1})$$

Für die Eigenwerte dieses Systems ergibt sich dann:

$$E = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} \quad (\text{III.2})$$

Die elektronische Energie E_{el} ist meist wesentlich größer als die Schwingungsenergie E_{vib} und diese ist wiederum größer als E_{rot} . Die Gesamtenergie eines Zustandes läßt sich für gebundene Zustände in grober Näherung folgendermaßen schreiben:

$$E(v, J) = E_0 + \omega_e \cdot (v + \frac{1}{2}) + B_e \cdot J(J + 1) \quad (III.3)$$

In dieser Näherung liegen die Schwingungsniveaus äquidistant, der Abstand zwischen benachbarten Rotationsniveaus ist proportional zu $2J$. E_0 ist die elektronische Energie des Zustandes, ω_e die Energie des Schwingungsquants und B_e die des Rotationsquants.

Erst durch die Trennung der 3 Bewegungsformen ist es möglich, die potentielle Energie $V(r)$ als Funktion des Kernabstandes r anzugeben. Man bezeichnet diese Potentialkurven als adiabatisch, weil die Änderung des Kernabstandes so langsam erfolgt, daß sich die zu jedem Kernabstand r gehörende Elektronenkonfiguration praktisch ohne zeitliche Verzögerung einstellen kann. Wird dies durch die nicht mehr vernachlässigbare Trägheit der Elektronen verhindert, verlieren die adiabatischen Potentialkurven sowie die Born-Oppenheimer Näherung an Gültigkeit und man muß zur Betrachtung diabatischer Potentialkurven übergehen. Dies soll in Abschnitt III.5 geschehen.

III.3 Theoretische Beschreibung der Molekülzustände

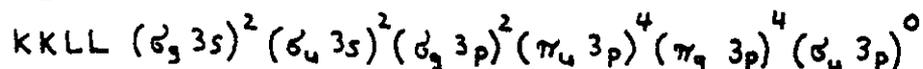
III.3.1 Klassifizierung von Molekülzuständen

Die niederenergetischen Molekülzustände lassen sich auf zwei verschiedene Arten klassifizieren: Zum einen nach dem Bindungstyp, zum anderen nach der Besetzung der Molekülorbitale. Im ersten Fall entscheidet man zwischen ionischer, konvalenter und van-der Waals Bindung, im zweiten zwischen Rydberg- und Valenzzuständen. Rydberg-Zustände bilden Serien, die gegen

eine Dissoziationsgrenze konvergieren. Sie entstehen durch die Besetzung einer noch vollkommen unbesetzten Hauptschale mit einem Elektron. Valenzzustände dagegen entstehen durch die Umordnung von Elektronen in einer teilweise besetzten Schale. In dieser Arbeit stehen ein konvalenter Rydbergzustand und ein ionischer Valenzzustand im Mittelpunkt.

III.3.2 Molekülorbitale

Eine einfache Möglichkeit, Molekülzustände zu klassifizieren, besteht darin, sie auf die atomaren Orbitale, die sich für Kernabstände $r = 0$ bzw. $r = \infty$ ergeben, zurückzuführen. Man erhält auf diese Weise Orbitale, die von einzelnen Elektronen besetzt werden. In dieser Darstellung sieht der Grundzustand des Cl_2 -Moleküls z.B. folgendermaßen aus:



Dies ist eine Darstellung für große r , KK und LL bedeuten, daß beide K und L Schalen der Cl-Atome gefüllt sind. In den Klammern stehen die Bezeichnungen der Molekülorbitale, oben die Besetzungszahl. Durch σ , π , δ werden die Projektionen der Elektronenbahndrehimpulse auf die Molekülachse charakterisiert, die folgende Angabe wie z.B. 3p gibt die Herkunft aus dem atomaren Orbital 3p an. Auf diese Weise beschreibt man die Molekülzustände durch ihre stärkste Komponente; i.A. sind jedem Zustand auch noch zu geringem Anteil andere Konfigurationen beigemischt (Konfigurationswechselwirkung). Mit dieser Klassifikationsmethode lassen sich die Anzahl der möglichen Molekülzustände und ganz grob deren energetische Lage bestimmen.

III.3.3 Drehimpulsquantenzahlen und Symmetrien

Da die 2-atomigen Moleküle axialsymmetrisch sind, verwendet man zur Beschreibung der Zustände jeweils die Projektionen von Spin-, Bahn- und Gesamtdrehimpuls der Elektronen auf die Kernverbindungsachse. Die übliche Klassifikation (Hundscherkopplungsfall a) sieht folgendermaßen aus:

$$^{2\Sigma+1}\Lambda_{\Omega} \quad \text{z. B.} \quad {}^3\Pi_1 \quad \text{oder} \quad {}^1\Sigma_0$$

Σ ist die Projektion der Spins, Λ die des Bahndrehimpulses und $\Omega = |\Sigma + \Lambda|$ die Projektion des Elektronengesamtdrehimpulses auf die Molekülachse. Σ und Ω können halbzahlige Werte annehmen, Λ dagegen nur Ganzzahlige, die dann mit Σ (nicht zu verwechseln mit der Spinprojektion!), Π , Δ ... für $\Lambda = 0, 1, 2 \dots$ bezeichnet werden.

Die Zustände mit $\Lambda \neq 0$ sind bezüglich einer Spiegelung der Wellenfunktion an einer Ebene, in der die Molekülachse liegt, energetisch entartet. Nur für Σ -Zustände ($\Lambda = 0$) ist daher eine Unterscheidung in Σ^+ und Σ^- -Zustände notwendig, deren Wellenfunktionen bei dieser Spiegelung das Vorzeichen ändern (-) bzw. nicht ändern (+).

Homonukleare Moleküle (z.B. H_2 , N_2 , Cl_2) besitzen als weitere Symmetrieoperation die Kernvertauschung. Ändert dabei die Wellenfunktion ihr Vorzeichen, bezeichnet man die Zustände als ungerade (u), andernfalls als gerade (g) und fügt dies als Index hinzu, z.B.

$${}^1\Pi_{1g}, \quad {}^1\Sigma_{0u}^+ \quad \text{oder} \quad {}^3\Pi_{2u}$$

Diese Beschreibung gibt zusätzlich Auskunft, zwischen welchen Zuständen optische Übergänge erlaubt sind (siehe Abschnitt III.7). Die Quantenzahlen Σ und Λ sind nur definiert, wenn Spin- und Bahndrehimpuls einzeln an die Molekülachse koppeln. Es gibt jedoch noch andere Kopplungsmöglichkeiten, die durch die Hundschen Kopplungsfälle beschrieben werden.

III.4 Hundzsche Kopplungsfälle

Ähnlich wie bei der L-S-Kopplung in den leichteren Atomen koppeln die einzelnen Spin- und Bahndrehimpulse der Elektronen in vielen Molekülen zum Gesamtspin \vec{S} und Gesamtbahndrehimpuls \vec{L} . In Molekülen muß man zusätzlich noch den zur Drehung um die Hauptträgheitsachse gehörenden Drehimpuls \vec{J} betrachten. Diese drei Drehimpulse \vec{S} , \vec{L} , \vec{J} können auf verschiedene Art koppeln, wobei die jeweiligen Wechselwirkungsenergien ein Maß für die Stärke der verschiedenen Kopplungen sind.

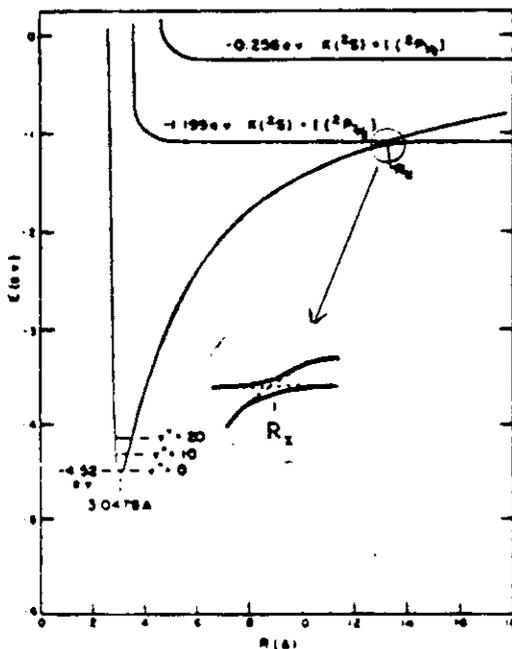
Ist die Kopplung der Spin- und Bahndrehimpulse an die Molekülachse sehr stark, die energetische Aufspaltung zwischen Zuständen mit unterschiedlichen Λ groß gegenüber der Spin-Bahn Wechselwirkungsenergie und diese wiederum groß im Vergleich zum energetischen Abstand der Rotationsniveaus, liegt der Kopplungsfall a) vor. Ist dagegen die Spin-Bahn Wechselwirkungsenergie klein gegen die energetischen Abstände der Rotationsniveaus, spricht man von schwacher Spin-Kopplung und Kopplungsfall b). Diese Kopplung liegt z.B. in den meisten leichten Molekülen vor und bei schweren für $\Lambda = 0$, da dann die Spin Bahn-Wechselwirkung fortfällt. In einem Molekül können also die verschiedenen Zustände unterschiedlichen Kopplungsfällen angehören.

Im Kopplungsfall c) ist die Spin-Bahnkopplung verglichen mit den anderen Kopplungen am stärksten. Es koppeln daher erst \vec{L} und \vec{S} zu \vec{N} und dann erst \vec{N} an die Molekülachse. Ω ist in diesem Fall die einzige definierte Quantenzahl. Dieser Kopplungsfall ist vielfach in Molekülzuständen, in denen die Bindungselektronen nicht viel von der Axialsymmetrie des Moleküls spüren, verwirklicht. Dies ist z.B. in den seltenen Erden, aber auch in hochangeregten Rydberg-Zuständen der Fall.

III.5 Landau-Zener Theorie für Potentialkurvenkreuzungen

Schon in Abschnitt III.2 wurde auf die besondere Bedeutung der Born-Oppenheimer-Näherung eingegangen. Im folgenden soll nun ein Spezialfall dargestellt werden, in dem die Qualität dieser Näherung fraglich ist. In diesem Zusammenhang ist die Wigner-Wittmersche-Nichtüberkreuzungsregel (NW 29, LL 66) wichtig, die besagt, daß sich die Potentialkurven zweier Zustände gleicher Symmetrie nicht überkreuzen dürfen. Gerade an diesen Kreuzungsstellen kommt es nämlich zu Verletzungen der Born-Oppenheimer Näherung. Die in der Born-Oppenheimer Näherung vernachlässigten Terme sind magnetische Wechselwirkungen sowie die Wechselwirkung zwischen der Kernbewegung und den Elektronen. Vernachlässigt man Letztere, lassen sich die Molekülzustände durch adiabatische Potentialkurven, die die potentielle Energie des Moleküls als Funktion des Kernabstandes bei praktisch ruhenden Kernen darstellen, beschreiben. In Abb. 3.5.a sind drei Potentialkurven des KJ, einem sehr typischen Beispiel für Moleküle mit sich kreuzenden Potentialkurven dargestellt.

Abb. 3.5.a Potentialkurven von KJ nach R.S. Berry (B 57)



Beide Potentialkurven gehören zu Zuständen gleicher Symmetrie (Spin, Bahndrehimpuls, Parität), so daß im Rahmen der Born-Oppenheimer Näherung nach (NW 29) eine Kreuzung nicht stattfinden darf. Die Potentialkurven der beiden Zustände weichen sich aus (avoided crossing) und bilden zwei vollständig neue, in Abb. 3.5.a durchgezeichnete, adiabatische Potentialkurven. Meist treten solche avoided crossings zwischen Zuständen mit verschiedenem Bindungscharakter auf, im Beispiel des KJ ist der eine Zustand ionisch, der andere Van der Waals-gebunden. Dies hat zur Folge, daß sich bei R_x der Bindungscharakter auf jeder der beiden adiabatischen Potentialkurven drastisch verändert, es findet praktisch bei jedem langsamen Durchlaufen des Kreuzungsgebietes ein Elektronensprung statt. Auf Grund ihrer im Vergleich zu den Kernen wesentlich geringeren Tätigkeit bewegen sich die Elektronen wesentlich schneller

Ist jedoch die Distanz ΔR , die das Molekül im Kreuzungsgebiet durchlaufen muß, um vom ionischen Teil der Potentialkurve in den neutralen zu gelangen, mehr als zwei Größenordnungen kleiner als der kritische Kernabstand R_x , den ein Elektron dann überspringen muß, kann dieser Elektronensprung nicht gelingen. In diesem Fall ist die Born-Oppenheimer Näherung nicht erfüllt. Die Kernbewegung kann dann durch die ungestörten, in Abb. 3.5.a gestrichelt gezeichneten, und vielfach als diabatischen bezeichneten Potentialkurven beschrieben werden. Dies ist im KJ der Fall. Gerade in der frühen Entwicklungsphase der Molekülphysik war es wichtig, den Geltungsbereich dieser Nichtüberkreuzungsregel zu kennen, da mit ihrer Hilfe Koordinationsdiagramme für die Molekülzustände angefertigt werden konnten. So wurde bereits 1932 von Landau und Zener (L 32, Z 32) eine Theorie zu diesem Problem entwickelt. Sie gestattet es, die Wahrscheinlichkeit P_d für diabatisches Verhalten zu berechnen. Für P_d gilt:

$$P_d = \exp\left(\frac{-4\pi^2 \cdot |H_{12}(R_v)|^2}{h \cdot v |\Delta F_v|}\right) \quad (\text{III.4})$$

$H_{12}(R_x)$ ist das Matrixelement $\langle \Psi_1 | H | \Psi_2 \rangle$, wobei Ψ_1 und Ψ_2 die Wellenfunktionen der zu den ungestörten, diabatischen Potentialkurven gehörenden Zustände sind. Die Rechnung ergibt, daß $H_{12}(R_x)$ gleich dem halben energetischen Abstand zwischen den beiden adiabatischen Potentialkurven ist. v ist die Relativgeschwindigkeit der Kerne und ΔF_x die Differenz der Steigungen beider diabatischer Potentialkurven bei R_x . Anschaulich bedeutet diese Formel, daß die Wahrscheinlichkeit für diabatisches Verhalten groß wird, wenn die Energieunschärfe $\hbar/\Delta t$ größer als der energetische Abstand $2H_{12}(R_x)$ der beiden adiabatischen Potentialkurven bei R_x ist. Die Aufenthaltszeit Δt im Kreuzungsbereich hängt von der Geschwindigkeit v und der Ausdehnung des Kreuzungsbereiches, also von $H_{12}(R_x)$ und der Steigung der Potentialkurven ab. Aus (3.4) kann man übrigens sofort erkennen, daß sich Potentialkurven unterschiedlicher Symmetrie kreuzen dürfen, da dann $H_{12} \approx 0$ ist und damit $p_d = 1$ wird. Bis auf die Geschwindigkeit v sind in (3.4) alle Größen Parameter der beteiligten Potentialkurven. Die Frage, ob die adiabatischen oder diabatischen Potentialkurven in einem speziellen Fall zu wählen sind, hängt also auch von der Relativgeschwindigkeit der Kerne und damit im Fall gebundener Zustände von den Schwingungsniveaus ab.

III.6 Diskrete und kontinuierliche Energieniveaus

Abb. 3.6.a zeigt schematische Potentialkurven verschiedener elektronischer Molekülzustände. Neben den diskreten Schwingungs- und Rotationsniveaus besitzen die beiden gebundenen Zustände A und C oberhalb ihrer Dissoziationsenergien D_e'' bzw. D_e' ein kontinuierliches Eigenwertspektrum. Der nichtbindende Zustand B besitzt dagegen ausschließlich ein kontinuierliches Eigenwertspektrum. Solche Zustände spielen z.T. eine wichtige Rolle, da sie besonders effektiv zur Entvölkerung angeregter Zustände, wie in Abb. 3.6.a des Zustandes C, beitragen können.

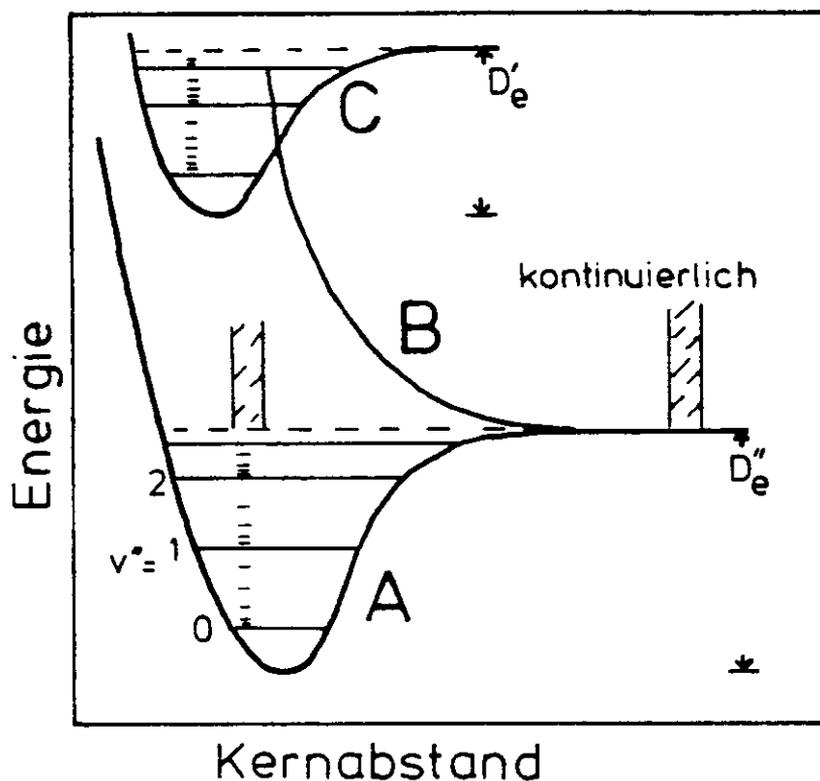


Abb. 3.6.a Schematische Potentialkurven von zwei gebundenen (A, C) und einem ungebundenen (B) Zustand. Oberhalb D'_e bzw. D''_e besitzen die gebundenen Zustände A und C ebenso wie der nichtbindende Zustand B kontinuierliche Eigenwerte. Für die Zustände A und C sind außerdem schematisch Schwingungsniveaus eingezeichnet.

III.7 Übergänge zwischen verschiedenen Elektronenzuständen

III.7.1 Optische Übergänge

Sieht man von wenigen Ausnahmen ab, so ist lediglich der Grundzustand eines Moleküls unter Normalbedingungen thermisch besetzt. Um das Molekül in einen angeregten Zustand zu versetzen, muß man ihm Energie zuführen, z.B. durch Elektronenstöße oder Photonen. Die Übergänge finden zwischen den Vibrations- und

Rotationsniveaus der verschiedenen Elektronenzustände statt, die Differenzenergie ist die Energie der absorbierten oder emittierten Photonen. Die Intensität eines Übergangs hängt bei elektrischer Dipolstrahlung maßgeblich vom Gesamtübergangsmoment ab:

$$R = \int \psi^n M \psi^m d\tau \quad (\text{III.5})$$

ψ^n und ψ^m sind die Gesamtwellenfunktionen der beiden Zustände, M ist der Operator des Gesamtdipolmomentes. Im Rahmen der Born-Oppenheimer Näherung läßt sich R näherungsweise als Produkt darstellen:

$$R^{nm} = R_{el}^{nm} \cdot R_{vib}^{v'v''} \cdot R_{rot}^{J'J''} \quad (\text{III.6})$$

R_{el}^{nm} ist das elektronische Übergangsmoment zwischen den elektronischen Zuständen n und m , $R_{vib}^{v'v''}$ ist der Franck-Condon Faktor (siehe Abschnitt III.7.3) der Schwingungsniveaus v' und v'' und $R_{rot}^{J'J''}$ der Hönl-London Faktor der Rotationsniveaus J' und J'' . Das elektronische Übergangsmoment R_{el}^{nm} ist nur bei bestimmten Symmetrieverhalten der Zustände n und m von null verschieden. Die sich hieraus ergebenden Auswahlregeln für elektrische Dipolstrahlung lauten für den Hundschen Kopplungsfall a):

$$\begin{aligned} \Delta \Lambda &= 0, \pm 1 \\ \Delta S &= 0, \Delta \Sigma = 0 \\ \Delta \Omega &= 0, \pm 1 \end{aligned} \quad (\text{III.7})$$

und $\Delta J = 0, \pm 1$, außer $\Delta J = 0$ für $\Omega_1 = 0$ und $\Omega_2 = 0$.

Für Σ -Zustände gilt zusätzlich:

$$+ \rightarrow +, - \rightarrow - \quad , \quad + \leftrightarrow - \quad (\text{III.8})$$

Für homkonukleare Moleküle gilt außerdem:

$$g \rightarrow u, u \rightarrow g, g \leftrightarrow g, u \leftrightarrow u \quad (\text{III.9})$$

Die Auswahlregeln für die anderen Kopplungsfälle ergeben sich hieraus z.T. dadurch, daß bestimmte Quantenzahlen für diese Kopplungsfälle nicht definiert sind und die dazugehörige Auswahlregeln entfallen.

III.7.2. Strahlungslose Übergänge

Hier sollen nur intramolekulare strahlungslose Übergänge betrachtet werden. In Abb. 3.7.a sind die beiden wesentlichsten Fälle dargestellt.

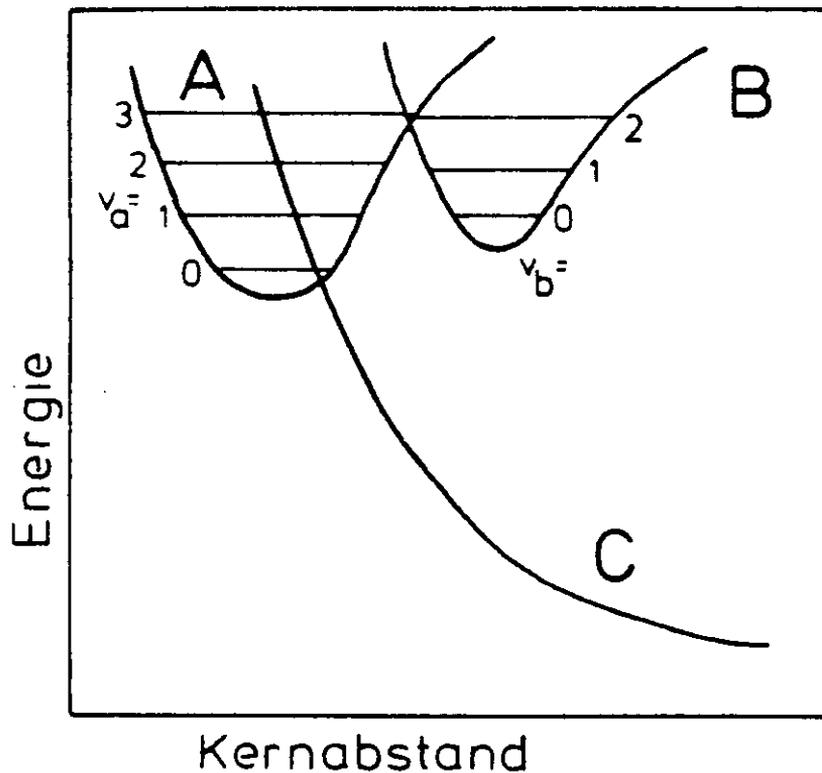


Abb. 3.7.a Schematische Darstellung strahlungsloser Übergänge:
Das Schwingungsniveau $v_A = 0$ kann durch Praedissoziation in Zustand C zerfallen.
Das Niveau $v_A = 3$ kann durch innere Konversion in Niveau $v_B = 2$ von Zustand B übergehen.

Alle im folgenden dargestellten Prozesse laufen nur ab, wenn die Gesamtenergie erhalten bleibt. Zerfällt gemäß der Bezeichnung in Abb. 3.7.a Zustand A in Zustand C, spricht man von Praedissoziation, da der Endzustand zur Dissoziation führt. Die Stärke der Praedissoziation und auch aller anderen strahlungslosen Übergänge hängt ähnlich wie die Stärke optischer Übergänge von Auswahlregeln und den Franck-Condon Faktoren (siehe Abschnitt III.7.3) ab. Letztere sind gerade an den Kreuzungsstellen der Potentialkurven der beteiligten Zustände groß, da dort der Kernabstand und die kinetische Energie in beiden Zuständen etwa gleich sind. Die Praedissoziation läuft im Fall erlaubter Übergänge im Zeitraum einiger Molekül-Schwingung, also etwa 10^{-12} sek. ab.

Einen Übergang der Art $A \rightarrow B$ bezeichnet man als innere Konversion. Im Unterschied zur Praedissoziation ist der Endzustand gebunden und besitzt damit diskrete Schwingungs- und Rotationsniveaus. Da ein Übergang nur bei Erhaltung der Gesamtenergie möglich ist, erfolgt ein Übergang aus einem Schwingungsniveau V_A in ein Schwingungsniveau V_B des Zustandes B nur unter der Bedingung, daß $E_A - E_B$ kleiner als die durch den Zeitraum einiger Schwingungen bedingte Energieunschärfe $\hbar/\Delta t$ ist. Mit Ausnahme der Regeln $\Delta J=0$ und $g \rightarrow g$, $u \rightarrow u$ und $g \leftrightarrow u$ stimmen die Auswahlregeln für strahlungslose Übergänge mit denen für optische überein.

III.7.3 Franck-Condon Prinzip

Die relativen Intensitäten von Übergängen zwischen Rotations- und Vibrationsniveaus zweier elektronischer Molekülzustände lassen sich durch das Franck-Condon Prinzip beschreiben. Die Abhängigkeit der Intensität einer Schwingungsbande von den Rotationsquantenzahlen soll hier vernachlässigt werden. Die relativen Intensitäten der Rotationslinien einer Schwingungsbande werden dann durch die Hönl-London Faktoren beschrieben (H 50).

In der klassischen Formulierung besagt das Franck-Condon Prinzip, daß Übergänge nur unter Beibehaltung des Kernabstandes und der kinetischen Energie der Kerne erfolgen, da die für einen Übergang benötigte Zeit um Größenordnungen kürzer ist als die Schwingungsdauer der Kerne. Die quantenmechanische Formulierung für optische Übergänge ergibt sich direkt aus der Betrachtung des Übergangsmatrixelementes R für elektrische Dipolstrahlung:

$$R = \int \Psi^{n*} M \Psi^m d\tau \quad (\text{III.10})$$

Ψ^n und Ψ^m sind die Gesamtwellenfunktion der am Übergang beteiligten Zustände, M ist der Operator des Gesamtdipolmomentes, der sich als Summe eines Elektronen- und Kernanteil schreiben läßt:

$$M = M_e + M_k \quad (\text{III.11})$$

Unter Benutzung der Born-Oppenheimer Näherung lassen sich die Gesamtwellenfunktionen als Produkt von Elektronen- und Kernwellenfunktionen (hier lediglich Wellenfunktionen der Kernschwingung) schreiben:

$$\Psi^n = \Psi_{el}^n \cdot \Psi_{vib}^n \quad \text{bzw.} \quad \Psi^m = \Psi_{el}^m \cdot \Psi_{vib}^m \quad (\text{III.12})$$

Unter Berücksichtigung der Orthogonalität von Ψ_{el}^n und Ψ_{el}^m ergibt sich nach kurzer Zwischenrechnung (H 50, p 155 ff.):

$$R^{nm} = \int \Psi_{vib}^n R_{el}^{nm}(\tau) \Psi_{vib}^m d\tau \quad (\text{III.13})$$

mit

$$R_{el}^{nm}(\tau) = \int \Psi_{el}^{n*} M_{el} \Psi_{el}^m d\tau \quad (\text{III.14})$$

Das elektronische Übergangsmoment $R_{el}^{nm}(r)$ ist häufig nur schwach vom Kernabstand r abhängig und kann daher durch einen Mittelwert R_{el}^{nm} ersetzt werden. Für R^{nm} gilt dann:

$$R^{nm} = R_{el}^{nm} \cdot \int \Psi_{vib}^n \Psi_{vib}^m d\tau \quad (\text{III.15})$$

Das Integral in (3.15) wird Franck-Condon Faktor genannt und entspricht der Größe $R_{\text{vib}}^{v'v''}$ in Gleichung (3.6).

Es wird nur groß, wenn die Wellenfunktionen zweier Schwingungszustände stark überlappen, d.h. die Zustände müssen bei etwa gleichem Kernabstand ähnliche kinetische Energie besitzen, was genau der klassischen Formulierung entspricht.

Für die Intensität I^{nm} eines Überganges gilt:

$$I^{\text{nm}} \sim R^{\text{nm}^2} \quad \text{bzw.} \quad I^{\text{nm}} \sim \left(R_{\text{el}}^{\text{nm}} \cdot R_{\text{vib}}^{v'v''} \right)^2 \quad (\text{III.16})$$

Der Proportionalitätsfaktor hängt unter anderem, für Absorption und Fluoreszenz in verschiedener Potenz, von der Übergangsenergie der Photonen ab. Diese von den Einsteinkoeffizienten B bzw. A_{12} verursachte Abhängigkeit der Intensität I^{nm} von der Photonenenergie ist beim Vergleich zwischen Übergängen mit sehr unterschiedlichen Photonenenergien wichtig. Eine (3.15) entsprechende Beziehung existiert auch für strahlungslose Übergänge und wird, da sie sich nur durch einen anderen Proportionalitätsfaktor von (3.15) unterscheidet, ebenfalls als Franck-Condon Prinzip bezeichnet. Auch brauchen die Wellenfunktionen ψ_{vib}^h und ψ_{vib}^m nicht unbedingt, wie bisher vorausgesetzt, zu diskreten und damit gebundenen Schwingungsniveaus gehören. Das Franck-Condon Prinzip gilt ebenso für gebunden-frei und frei-frei Übergänge.

Während sich die numerische Berechnung der Franck-Condon Faktoren für gebunden-gebunden Übergänge durch Lösung der Schrödingergleichung für die eindimensionalen Potentialkurven und anschließende Integration der Wellenfunktionen (siehe Anhang dieser Arbeit) vom Rechenaufwand her noch vertreten läßt, ist eine ähnliche Rechnung für gebunden-frei Übergänge häufig zu aufwendig. Im Zusammenhang mit der Untersuchung der gebunden-frei Übergänge in Excimeren wurden in den letzten Jahren einige analytische Modelle (MJ 79, KM 79, TPSHE 80) zur Berechnung der Franck-London Faktoren für gebunden-frei Übergänge entwickelt, die auch zur Interpretation der Cl_2 Spektren hilfreich sind. Ein besonders anschauliches Modell soll hier kurz dargestellt werden (TPSHE 80).

Es beruht auf semiklassischen Rechnungen im Rahmen von stationären Phasenbeziehungen und kann deshalb im Gegensatz zu echten quantenmechanischen Rechnungen lediglich als halbquantitative Interpretationshilfe für die Fluoreszenzspektren angesehen werden (GM 82).

Es wird zwischen zwei Fällen unterschieden, die in Abb. 3.7.a und Abb. 3.7.b schematisch dargestellt sind.

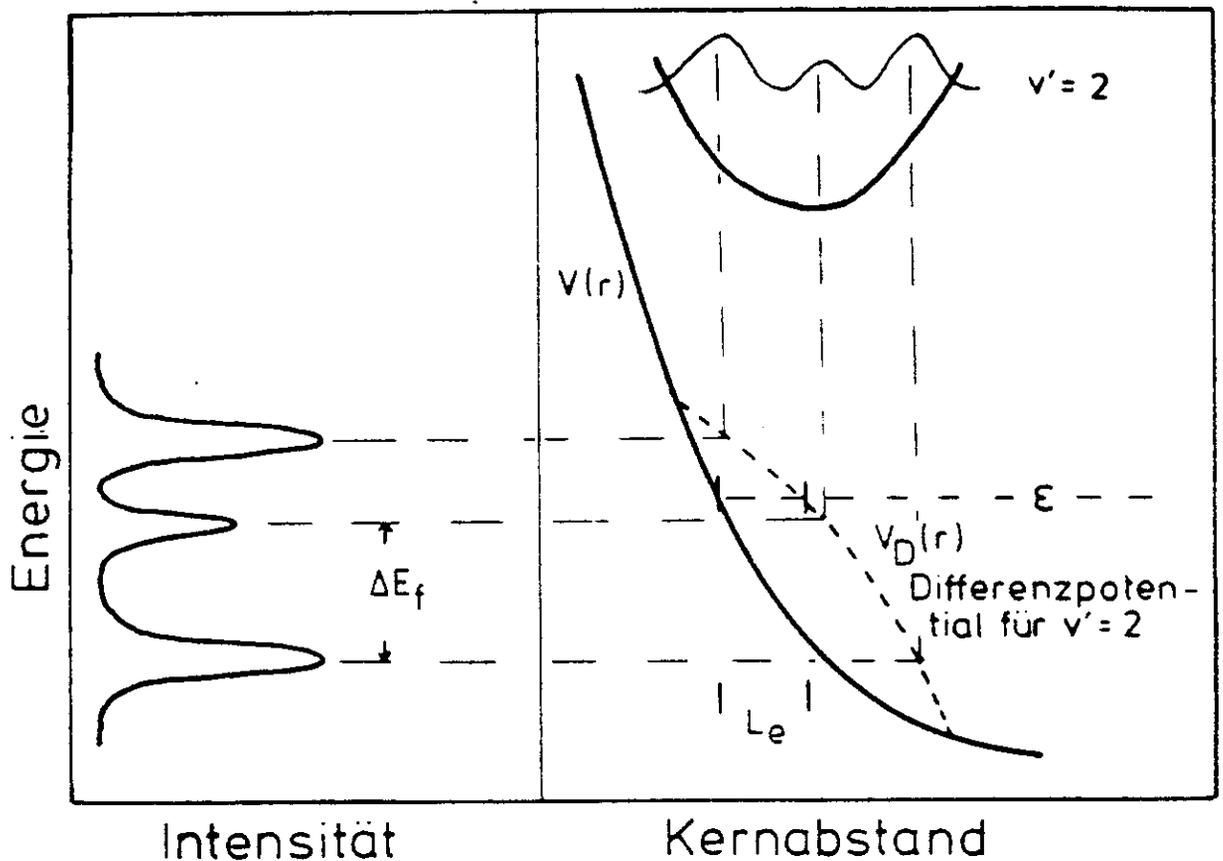


Abb. 3.7.a Schematische Darstellung der Potentialkurven (rechtes Bild) eines repulsiven Grundzustandes und eines gebundenen angeregten Zustandes. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für $v' = 2$ ist eingezeichnet. In der linken Bildhälfte ist das Fluoreszenzspektrum der gebunden-frei Fluoreszenz dargestellt. Die weiteren Größen sind im Text erklärt.

Im Fall a) ist die Grundzustandspotentialkurve sehr steil. Ganz grob kann man das Spektrum der gebunden-frei Fluoreszenz durch 'Spiegelung' der Aufenthaltswahrscheinlichkeit im angeregten Zustand an der steilen Grundzustandspotentialkurve erhalten. (In Abb. 3.7.a wurde am im folgenden noch erläuterten Differenzpotential 'gespiegelt', da diese Methode physikalisch sinnvoller ist. Ist das Grundzustandspotential jedoch extrem steil, besteht zwischen beiden 'Spiegelungen' kaum ein Unterschied.) Man spricht daher in diesem Fall von 'Reflexionsstruktur'. Die Zahl der Maxima im Fluoreszenzspektrum und der Maxima der Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Schwingungsniveau v' stimmt überein, für $v' = 2$ erhält man, wie in Abb. 3.7.a dargestellt, 3 Maxima. Für den energetischen Abstand gilt in grober Näherung:

$$\Delta \varepsilon_f = \sqrt{\frac{\hbar \varepsilon}{2\mu c}} \cdot \frac{1}{L_e + x} \quad (\text{III.16})$$

μ ist die reduzierte Masse des Moleküls, ε die kinetische Energie des Endzustandes für große Kernabstände, \hbar und c sind die üblichen Naturkonstanten. L_e ist der Abstand der Schnittpunkte vom Potential $V(r)$ bzw. $V_D(r)$ mit der Geraden zur Energie ε . Das Differenzpotential $V_D(r)$ ist die Differenz der potentiellen Energien der beiden Zustände, abgetragen von einem bestimmten Schwingungsniveau v' des angeregten Zustandes. Für verschiedene Schwingungsniveaus v' erhält man daher verschiedene Differenzpotentiale. Das Differenzpotential ist die Linie, auf der die kinetische Energie im Grundzustand mit der kinetischen Energie im Schwingungsniveau v' für alle Kernabstände übereinstimmt, wodurch das Franck-Condon Prinzip für Übergänge aus v' auf diese Linie im klassischen Sinne erfüllt ist. Die Übergänge aus v' erfolgen daher auf diese Linie. Die Größe x in (3.16) gibt die Abweichung der Potentialform des Grundzustandes von einer extrem steilen Geraden an, ist für diese Form null, und andernfalls nur schwach von L_e abhängig.

Liegt jetzt bei der Energie \mathcal{E} ein Intensitätsmaximum vor, so gehört zur Energie $\mathcal{E} + \Delta\mathcal{E}/2$ ein Minimum, wenn sich die Phasen der zu \mathcal{E} und $\mathcal{E} + \Delta\mathcal{E}/2$ gehörenden Wellenfunktionen des Grundzustandes um $\pi/2$ unterscheiden. Hiermit kann man sich veranschaulichen, daß $\Delta\mathcal{E}_f$ wie (3.16) aussagt, näherungsweise proportional zu $1/L_e$ ist. Es genügt nämlich eine um so kleinere Änderung $\Delta\mathcal{E}$ von \mathcal{E} , um auf der Strecke L_e einen halben Wellenbauch zusätzlich unterzubringen, je größer L_e ist. Die Proportionalität von $\Delta\mathcal{E}$ zu $\sqrt{\mathcal{E}}$ ergibt sich aus $\mathcal{E} \sim K^2$ (K ist die Wellenzahl), da hieraus $d\mathcal{E} \sim K \cdot dK$ und damit $d\mathcal{E} \sim \sqrt{\mathcal{E}} dK$ folgt.

Im Fall b) ist die Potentialkurve des angeregten Zustandes soweit gegen die Potentialkurve eines gebundenen Zustandes verschoben, daß letztere als sehr flach angesehen werden kann.

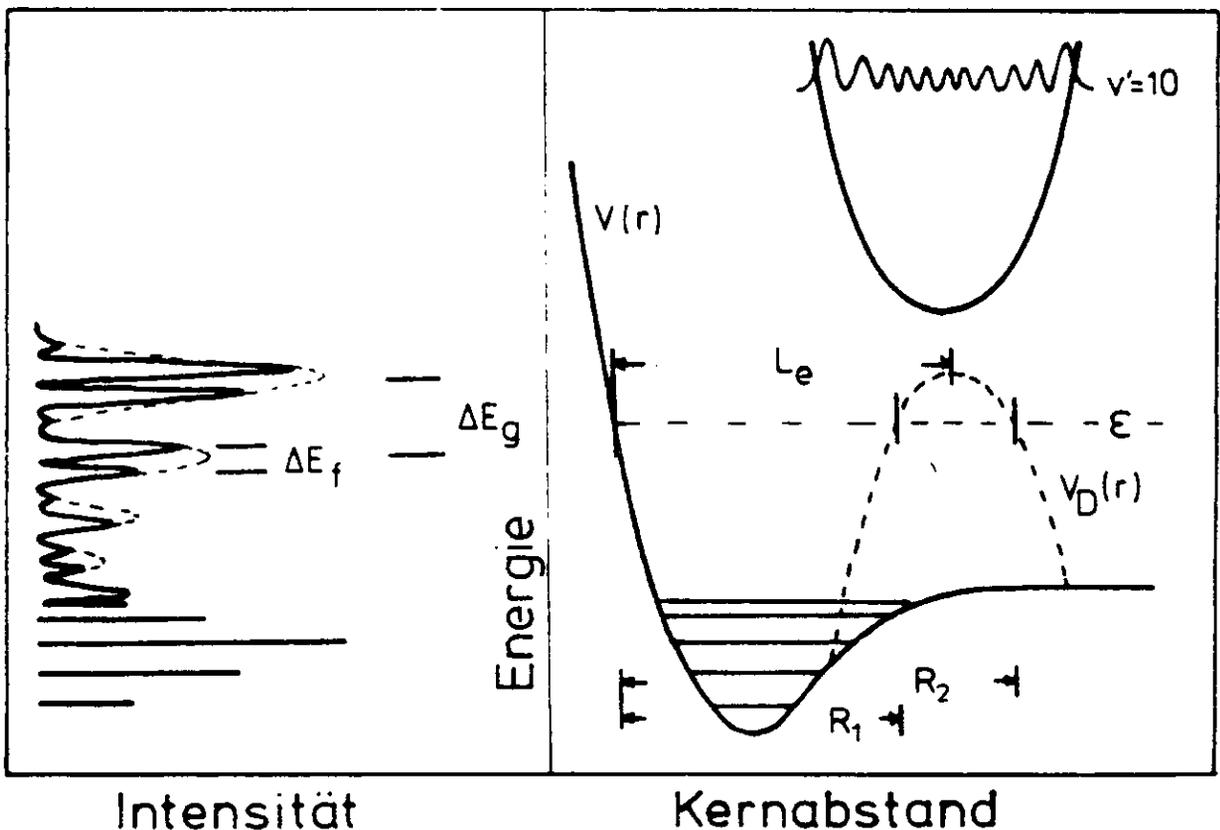


Abb. 3.7.b Schematische Darstellung der Potentialkurven zweier stark gegeneinander verschobener Zustände (rechtes Bild). Für $v' = 10$ ist das Differenzpotential eingezeichnet. Alle weiteren Größen sind im Text erläutert. Links ist das Spektrum der gebunden-gebunden und gebunden-frei Fluoreszenz für $v' = 10$ dargestellt.

Auch in diesem Fall erfolgen die Übergänge auf das Differenzpotential. Wie in Abb. 3.7.b dargestellt, ist das Spektrum der gebunden-frei Fluoreszenz zweifach strukturiert mit einem Intensitätsmaximum für die Übergänge zum Maximum des Differenzpotentials $V_D(r)$. Die Feinstruktur des Spektrum rührt wie im Fall a) von der energieabhängigen Phasenverschiebung der verschiedenen Grundzustandswellenfunktionen gegen die Wellenfunktion eines angeregten Schwingungsniveaus v' ab. Da das Differenzpotential $V_D(r)$ anders als im Fall a) zu beiden Seiten des Maximums abfällt, kommt es zur Interferenz zwischen Übergängen mit gleicher Energie, die aber zu Punkten links vom Maximum bzw. rechts vom Maximum des Differenzpotentials führen. Diese Interferenzen sind für die in Abb. 3.7.b gestrichelt gezeichnete, die Feinstruktur einhüllende Struktur verantwortlich. Für den energetischen Abstand zwischen den Maxima der Feinstruktur gilt auch in diesem Fall (3.16), wobei $L_e \cong R_1 + \frac{R_2 - R_1}{2}$ ist. Für den energetischen Abstand ΔE_g zwischen den Maxima der einhüllenden Struktur gilt eine ganz ähnliche Beziehung. In (3.16) muß lediglich der Abstand $(L_e + x)$ durch $(R_2 - R_1 + y)$ ersetzt werden, wobei y eine x ähnliche Größe ist.

$$\Delta E_g = \sqrt{\frac{\hbar \epsilon}{2\mu c}} \cdot \frac{1}{R_2 - R_1 + y} \quad (\text{III. 17})$$

Die Längen R_1 und R_2 sind, wie in Abb. 3.7.b dargestellt, die Abstände zwischen den Schnittpunkten von $V(r)$ und $V_D(r)$ mit der Geraden zur Energie ϵ .

Aus (3.16) und (3.17) wird ersichtlich, daß die Feinstruktur der gebunden-frei Fluoreszenz im wesentlichen von der Lage der Potentialkurven zueinander (L_e) bestimmt wird, während die einhüllende Struktur hauptsächlich von der Form der Potentialkurven ($R_1 - R_2$ als Funktion von ϵ) abhängt. Für beide Fälle a) und b) gibt es analytische Lösungen für die Berechnung der Fluoreszenzintensität $J(\epsilon)$.

In Abschnitt V.4.2 wird eine Lösung für Fall b) anhand der Fluoreszenz des Cl_2 diskutiert.

IV. Kenntnisstand der angeregten Cl_2 -Zustände

IV.1 Spektroskopische Arbeiten

Seit 1930 wurden eine Vielzahl spektroskopischer Arbeiten (HH 79) über das Cl_2 -Molekül veröffentlicht. Die weitaus meisten Messungen wurden im sichtbaren- oder UV-Bereich durchgeführt, dagegen nur wenige, wohl hauptsächlich wegen der ungleich höheren meßtechnischen Schwierigkeiten, im VUV-Bereich (V 47, HR 58, K 59, VK 59, RV 62, IMG 60, LW 59, DH 75, CCHJZ 81, CCBD 81, D 81). Nur die vier Absorptionsmessungen (LW 59, IMG 60, CCBD 81, D 81) gestatten detaillierte Aussagen über die Rydbergzustände von Cl_2 , die Emissionsmessungen (V 47, HR 58, K 59, VK 59, DH 75) beinhalten hauptsächlich Information über die repulsiven Zustände und den Grundzustand.

Die Absorptionsmessungen von Iczkowski et al. (IMG 60) sowie die von Lee und Walsh (LW 59) waren über viele Jahre hinweg die einzigen Messungen im Bereich der Rydberg-Zustände. In der Arbeit von Lee und Walsh befindet sich zusätzlich eine ausführliche Diskussion über Zuordnungsmöglichkeiten, eine eindeutige Zuordnung gelang jedoch für keinen Zustand. Le Calve et al. (CCBD 81) haben in Zusammenhang mit dieser Diplomarbeit hochaufgelöste Absorptionsmessungen durchgeführt, deren Ergebnisse im wesentlichen mit den von Douglas parallel dazu durchgeführten Absorptionsmessungen (D 81) übereinstimmen.

Douglas konnte mit seinen hochaufgelösten Messungen an isotoopenreinem $^{35}\text{Cl}_2$ bei tiefer Temperatur zeigen, daß das Absorptionsspektrum außerordentlich komplex ist und daß daher die Auflösung der beiden älteren Absorptionsmessungen (LW 59, IMG 60) zu gering war, um die Schwingungsniveaus der verschiedenen Progressionen voneinander zu trennen (D 81). Durch eine Analyse der Rotationsstruktur gelang es ihm zwar, die Symmetrien von 3 sehr regelmäßigen und einer stark gestörten Progression zu bestimmen, den Charakter dieser Störung und

die zahlreichen übrigen, ebenfalls stark gestörten Zustände konnte er jedoch nicht deuten.

Ausgangspunkt für diese Diplomarbeit waren Fluoreszenzmessungen am Cl_2 , die unsere Gruppe in Zusammenarbeit mit Castex und Le Calvé in Paris im dortigen Speicherringlabor durchführte (CCHJZ 81). Die ersten Ergebnisse waren auch ein wesentlicher Anstoß für Peyerimhoff und Buenker, ab initio Rechnungen (PB 81) für das Cl_2 durchzuführen. In der Arbeit von Le Calvé et al. (CCHJZ 81) finden sich daher durch die Benutzung der Ergebnisse der ab initio Rechnungen (PB 81) die ersten Ansätze zur richtigen Zuordnung der Cl_2 -Zustände.

Vor kurzem wurden von Jureta et al. (JCKC 82) Elektronenverlustspektren im Energiebereich 2-14eV veröffentlicht. Die Auflösung von 250 cm^{-1} gestattet zwar nur eine grobe Analyse der Rydbergzustände, dafür aber auch die der optisch verbotenen Zustände.

IV.2 Theoretische Arbeiten

In Abb. 4.2.a sind die gesamten von Peyerimhoff und Buenker gerechneten Potentialkurven von Cl_2^- , Cl_2^- und Cl_2^+ dargestellt.

Die Rechnungen berücksichtigen die Konfigurationswechselwirkung zwischen Rydberg- und Valenzzuständen, die im Cl_2 eine große Rolle spielt. Die Spin-Bahnwechselwirkung wurde dagegen nicht berücksichtigt. Die Genauigkeit der Potentialkurven soll etwa 1% betragen (PB 81). Die niederenergetischen Singulettzustände des Cl_2 sind vollständig, die Triplettzustände nur zum Teil berechnet. In Abb. 4.2.b sind die Potentialkurven der ungeraden Singulettzustände sowie einige Triplettzustände dargestellt.

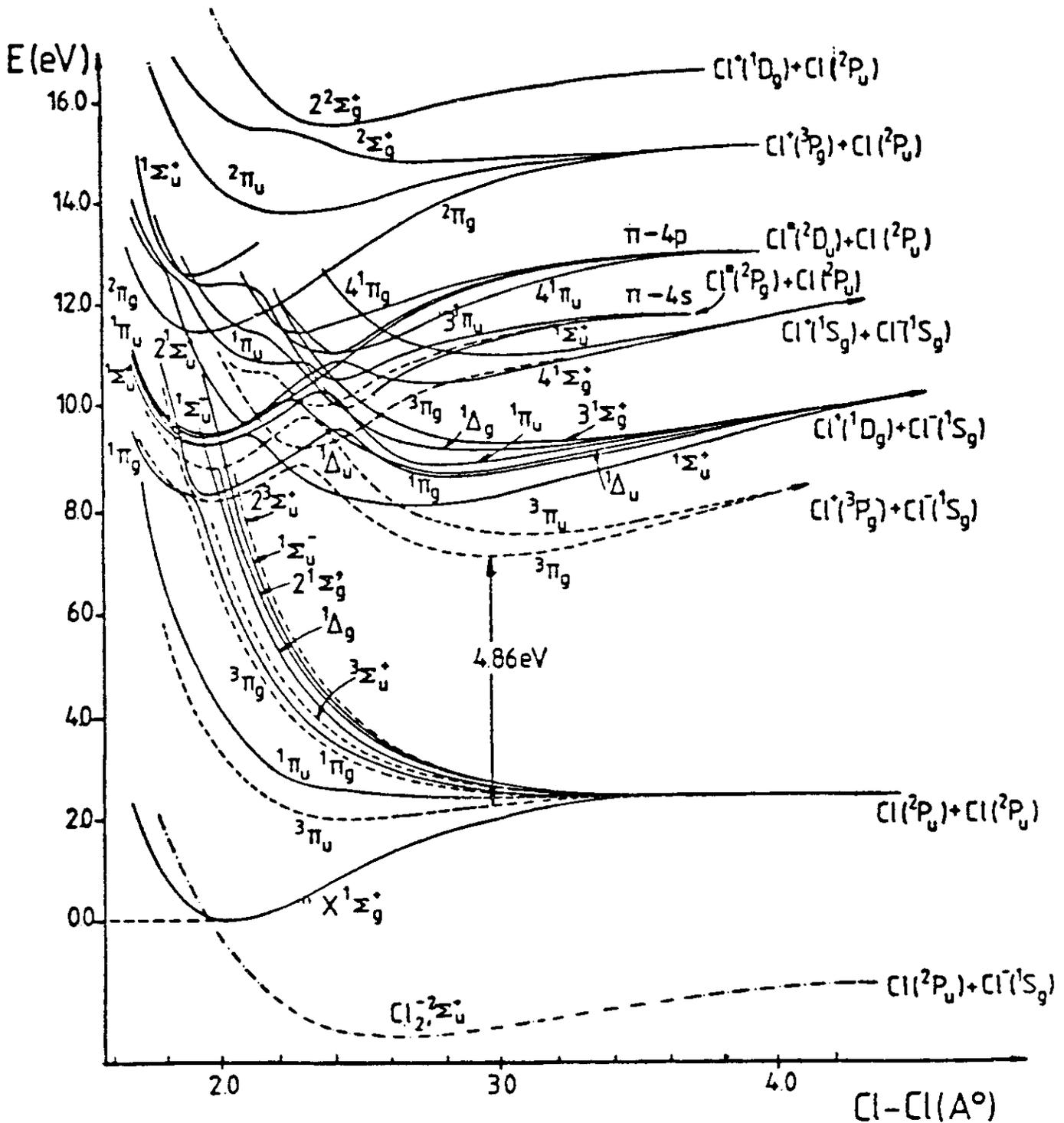


Abb. 4.2.a Potentialkurven von Cl₂, Cl₂⁺ und Cl₂⁻ nach ab initio Rechnungen von Peyerimhoff² und Buenker (PB 81).

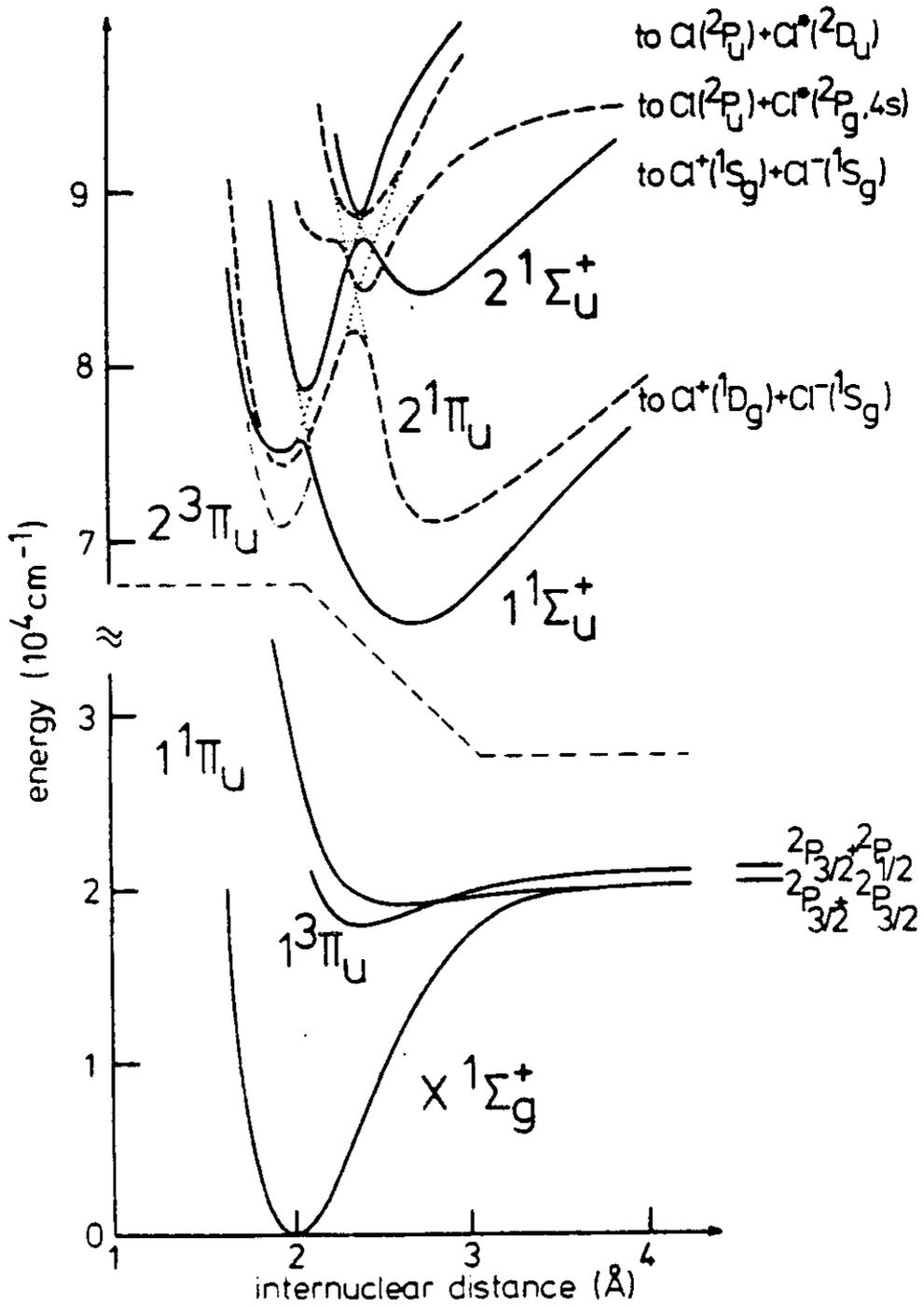


Abb. 4.2.b Ausgewählte Singulett- und Triplettzustände von Cl₂ (PB&I)

Die durch Anregung von ($3p\pi \rightarrow 4s$ oder $4p$) gebildeten Rydbergzustände wechselwirken bei Kernabständen von 2 bis 2.5 Å sehr stark mit Valenzzuständen gleicher Symmetrie, die in die Ionen $Cl^+(1D_g) + Cl^-(1S_g)$ und $Cl^+(1S_g) + Cl^-(1S_g)$ dissoziieren. Es kommt daher vielfach zu avoided crossings, wodurch die adiabatischen Potentialkurven z.T. recht exotische Formen annehmen. In Tabelle 4.2 sind die Elektronenkonfigurationen der im Zusammenhang mit den Messungen wichtigsten Zustände angegeben.

| Zustand | Anregung | Elektronenkonfiguration | | |
|--------------------|---|-------------------------|---|---|
| | | kleine r | mittlere r | große r |
| $X \ ^1\Sigma_g^+$ | - | | $\sigma_g^2 \pi_u^4 \pi_g^4 \sigma_u^0$ | $\sigma_g^0 \pi_u^4 \pi_g^4 \sigma_u^2$ |
| $2 \ ^3\Pi_u$ | $\left\{ \begin{array}{l} \pi_g \rightarrow 4p\sigma \\ \sigma_g \pi_u \rightarrow \sigma_u^2 \end{array} \right.$ | | $\sigma_g^2 \pi_u^4 \pi_g^3 4p\sigma^1 \sigma_g^1 \pi_u^3 \pi_g^4 \sigma_u^2$ | $\sigma_g^1 \pi_u^3 \pi_g^4 \sigma_u^2$ |
| $2 \ ^1\Pi_u$ | $\left\{ \begin{array}{l} \pi_g \rightarrow 4p\sigma \\ \pi_u \sigma_g \rightarrow \sigma_u^2 \end{array} \right.$ | | $\sigma_g^2 \pi_u^4 \pi_g^3 4p\sigma^1 \sigma_g^1 \pi_u^3 \pi_g^4 \sigma_u^2$ | $\sigma_g^1 \pi_u^3 \pi_g^4 \sigma_u^2$ |
| $1 \ ^1\Sigma_u^+$ | $\left\{ \begin{array}{l} \pi_g \rightarrow 4p\pi \\ \sigma_g \rightarrow \sigma_u \end{array} \right.$ | | $\sigma_g^2 \pi_u^4 \pi_g^3 4p\pi^1 \sigma_g^1 \pi_u^4 \pi_g^4 \sigma_u^1$ | $\sigma_g^1 \pi_u^4 \pi_g^4 \sigma_u^1$ |
| $2 \ ^1\Sigma_u^+$ | $\left\{ \begin{array}{l} \pi_g \rightarrow 4p\pi \\ \sigma_g \rightarrow \sigma_u \\ \pi_u \pi_g \rightarrow \sigma_u^2 \end{array} \right.$ | | $\sigma_g^1 \pi_u^4 \pi_g^4 \sigma_u^1 \sigma_g^2 \pi_u^4 \pi_g^3 4p\pi^1$ | $\sigma_g^2 \pi_u^3 \pi_g^3 \sigma_u^2$ |

Tabelle 4.2 Elektronenkonfiguration ausgewählter Zustände bei verschiedenen Kernabständen (PB 81)

Wie man aus Abb. 4.2.b und Tabelle 4.2 ersehen kann, werden die adiabatischen Potentialkurven des $1^1\Sigma_u^+$ -Zustandes und des $2^1\Sigma_u^+$ -Zustandes durch ein avoided crossing zwischen den niederenergetischsten $^1\Sigma_u^+$ -Valenz- und Rydbergzuständen gebildet. Sie sind besonders interessant, da das avoided crossing genau im Franck-Condon Bereich liegt. Beide Potentialkurven besitzen jeweils zwei Minima. Während der $1^1\Sigma_u^+$ -Zustand im Franck-Condon Bereich eine schwache Potentialmulde besitzt, ist die Potentialkurve des $2^1\Sigma_u^+$ -Zustandes hier sehr tief und steil. Im Bereich größerer Kernabstände stimmt das Potential des $1^1\Sigma_u^+$ -Zustandes mit dem Potential des ionischen (1441) Valenzzustandes überein. Auch das $2^1\Pi_u$ -Zustandspotential hat zwei Minima, die jedoch durch einen wesentlich höheren Potentialwall voneinander getrennt sind. Im Hinblick auf die Absorptionmessungen sind noch der $2^3\Pi_u$, der $3^1\Sigma_u^+$ - und der $3^1\Pi_u$ -Zustand erwähnenswert. Die Potentialkurven dieser 3 Zustände sind nicht von derselben Genauigkeit wie die der weiter oben genannten Zustände. Dies liegt zum einen an der verminderten Rechengenauigkeit für Triplettzustände, zum anderen an der zu höheren Energien zunehmenden Anzahl von Potentialkurvenkreuzungen.

Eine Berechnung der Potentialkurven der Valenzzustände des Cl_2 unter Berücksichtigung der Spin-Bahn Wechselwirkung wurde von Jaffe (J 80) durchgeführt, ihre Bedeutung ist wegen der Vernachlässigung der so wichtigen Rydberg-Valenzzustandswechselwirkung nicht so groß.

V. Spektren und Ergebnisse

V.1 Einleitung

Diese Arbeit hat das Ziel, die elektronisch angeregten Zustände des Cl_2 -Moleküls im Bereich der ersten Rydberganregung zu untersuchen. 4 Punkte stehen im Vordergrund:

1. Eine Überprüfung der von Peyerimhoff und Buenker (PB 81) theoretisch berechneten Potentialkurven mit Absorptionsmessungen.
2. Eine genaue Untersuchung der starken Rydberg-Valenzwechselwirkung des $1^1\Sigma_u^+$ -Zustandes und $2^1\Sigma_u^+$ -Zustandes durch Messung von Fluoreszenz- und Anregungsspektren.
3. Die Berechnung einer adiabatischen Potentialkurve für den $1^1\Sigma_u^+$ -Zustand mit Hilfe einer Anpassung gerechneter Franck-Condon Faktoren an Meßergebnisse.
4. Eine Diskussion der adiabatischen Näherung mit Hilfe der Landau-Zener Theorie (LL 66, Z 32).

Die weitaus meisten Messungen wurden am Higitl durchgeführt und sind z.T. schon veröffentlicht (MGHJZ 81). Erst die Messungen an der Superlumi mit höherer Auflösung konnten viele ungelöste Fragen beantworten und machten teilweise eine Änderung der in (MGHJZ 81) gegebenen Interpretation notwendig (siehe Abschnitt V.3). Die Einleitung dieses Kapitels in die Abschnitte V.1 bis V.10 wurde einer Einleitung in getrennte Kapitel über Absorptions-, Fluoreszenz- und Anregungsspektren vorgezogen, weil eine physikalisch sinnvolle Diskussion der z.T. stark gestörten Zustände erst durch die direkte Verbindung der Ergebnisse aller drei Methoden möglich wird.

V.2 Absorption im Bereich $70\ 000\ \text{cm}^{-1}$ - $95\ 000\ \text{cm}^{-1}$

Die Absorptionsmessungen am Higiti standen am Anfang dieser Arbeit. In den ersten Messungen mit einer spektralen Auflösung von $\sim 1.5\ \text{\AA}$ kann man, wie sich im Nachhinein zeigte, nicht einmal die verschiedenen Schwingungsprogressionen voneinander trennen. In Abb. V.2.a sind Absorptionsmessungen mit den verschiedenen, in dieser Arbeit benutzten Auflösungen einander gegenübergestellt. Die Auflösung, mit der Lee und Walsh (LW 59) ihre Messungen durchgeführt haben, liegt zwischen a und b. Teil c der Abbildung macht deutlich, daß diese hohe Auflösung zur Analyse der Cl_2 -Zustände notwendig ist.

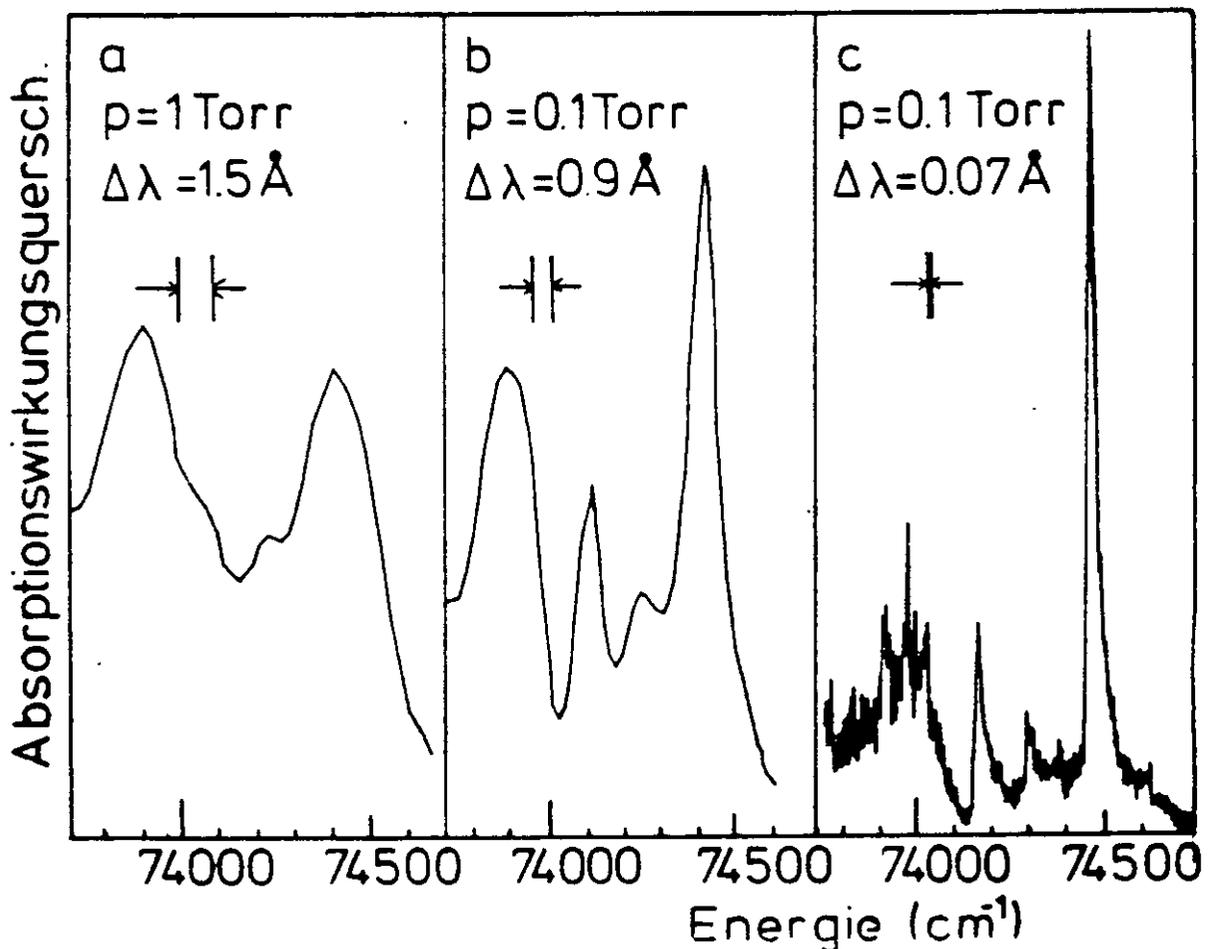


Abb. 5.2.a,b,c Absorptionsspektren von Cl_2 mit verschiedenen Auflösungen im Bereich $73\ 800\ \text{cm}^{-1}$ - $74\ 800\ \text{cm}^{-1}$. In Teil a) beträgt die Auflösung $1.5\ \text{\AA}$, in Teil b) $0.8\ \text{\AA}$, in Teil c) $0.07\ \text{\AA}$ (Superlumi).

Abb. 5.2.d zeigt das Absorptionsspektrum von 0.3 Torr Cl_2 , mit mittlerer Auflösung (0.8 Å), gemessen im Bereich $71\ 000\ \text{cm}^{-1}$ - $83\ 500\ \text{cm}^{-1}$, in Abbildung 5.2.e folgt die Fortsetzung zu höheren Energien im Bereich von $83\ 000$ - $96\ 000\ \text{cm}^{-1}$. In diesem Bereich ist das Spektrum äußerst komplex. Es lassen sich keine regelmäßigen Schwingungsprogressionen erkennen, lediglich in den Bereichen $83\ 000\ \text{cm}^{-1}$ - $87\ 000\ \text{cm}^{-1}$ und $92\ 000$ - $96\ 000\ \text{cm}^{-1}$ sind stark gestörte Progressionen angedeutet.

Eine eindeutige Zuordnung dieser Progressionen zu den gerechneten Zuständen (PB 81) ist kaum möglich. Von der energetischen Lage her wäre für die niederenergetischere Progression ($83\ 000$ - $87\ 000\ \text{cm}^{-1}$) eine Zuordnung zum $3\ ^1\Pi_u$ -Zustand, für die höherenergetische Progression (92 - $96.000\ \text{cm}^{-1}$) eine Zuordnung zum $3\ ^1\Sigma_u^+$ -Zustand oder $4\ ^1\Pi_u$ -Zustand (PB 81) denkbar. Die gerechneten Potentialkurven in Abb. 4.2.a bzw. 4.2.b lassen erkennen, daß eine Zuordnung im Energiebereich $80\ 000\ \text{cm}^{-1}$ - $96\ 000\ \text{cm}^{-1}$ (10 - 12 eV) in jedem Fall sehr schwierig sein wird, da alle Zustände in diesem Bereich stark gestört sind.

Im niederenergetischen Bereich (Abb. 5.2.d) lassen sich sechs Schwingungsprogressionen identifizieren, drei regelmäßige, von Douglas als I, II und III (D 81) bezeichnet, sowie drei stark gestörte, von denen eine dem $1\ ^1\Sigma_u^+$ -Zustand und eine dem $2\ ^1\Sigma_u^+$ -Zustand zugeordnet werden kann. Mit Ausnahme von 2 Schwingungsbanden, die vermutlich als 'hot bands' mit $v'' = 1$ gedeutet werden können, lassen sich alle Schwingungsbanden in diesem Energiebereich in die sechs Progressionen mit $v'' = 0$ einordnen. Die hier bereits vorweggenommenen Zuordnungen sollen im folgenden begründet werden.

Auf der niederenergetischen Seite beginnt das Absorptionsspektrum mit einer Schwingungsprogression, deren Stärke fast monoton bis zur Energie $73\ 480\ \text{cm}^{-1}$ zunimmt. Die Schwingungsbanden haben einen energetischen Abstand von $\sim 210\ \text{cm}^{-1}$ und lassen sich von der energetischen Lage, der Intensitätsverteilung und vom energetischen Abstand her Übergängen in die höheren Schwingungsniveaus des ionischen Teils vom $1\ ^1\Sigma_u^+$ -Zustand zuordnen.

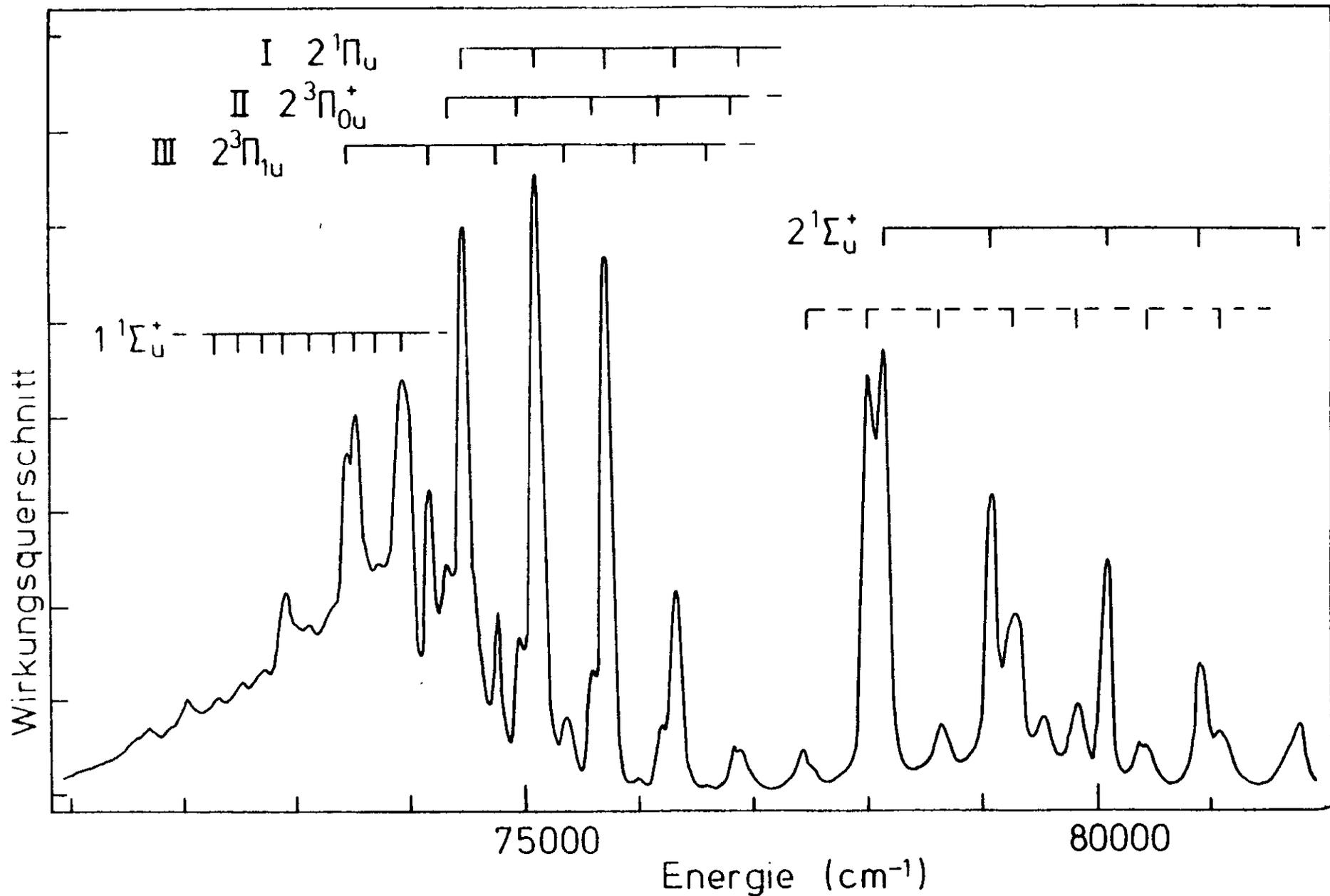


Abb. 5.2.d Absorptionsspektrum von 0.3 Torr Cl_2 im Bereich $71\,000\text{ cm}^{-1}$ bis $83\,500\text{ cm}^{-1}$ mit mittlerer Auflösung ($\Delta\lambda = 0.8\text{ \AA}$) gemessen. Die Zuordnung der Progressionen wird in den folgenden Abschnitten begründet.

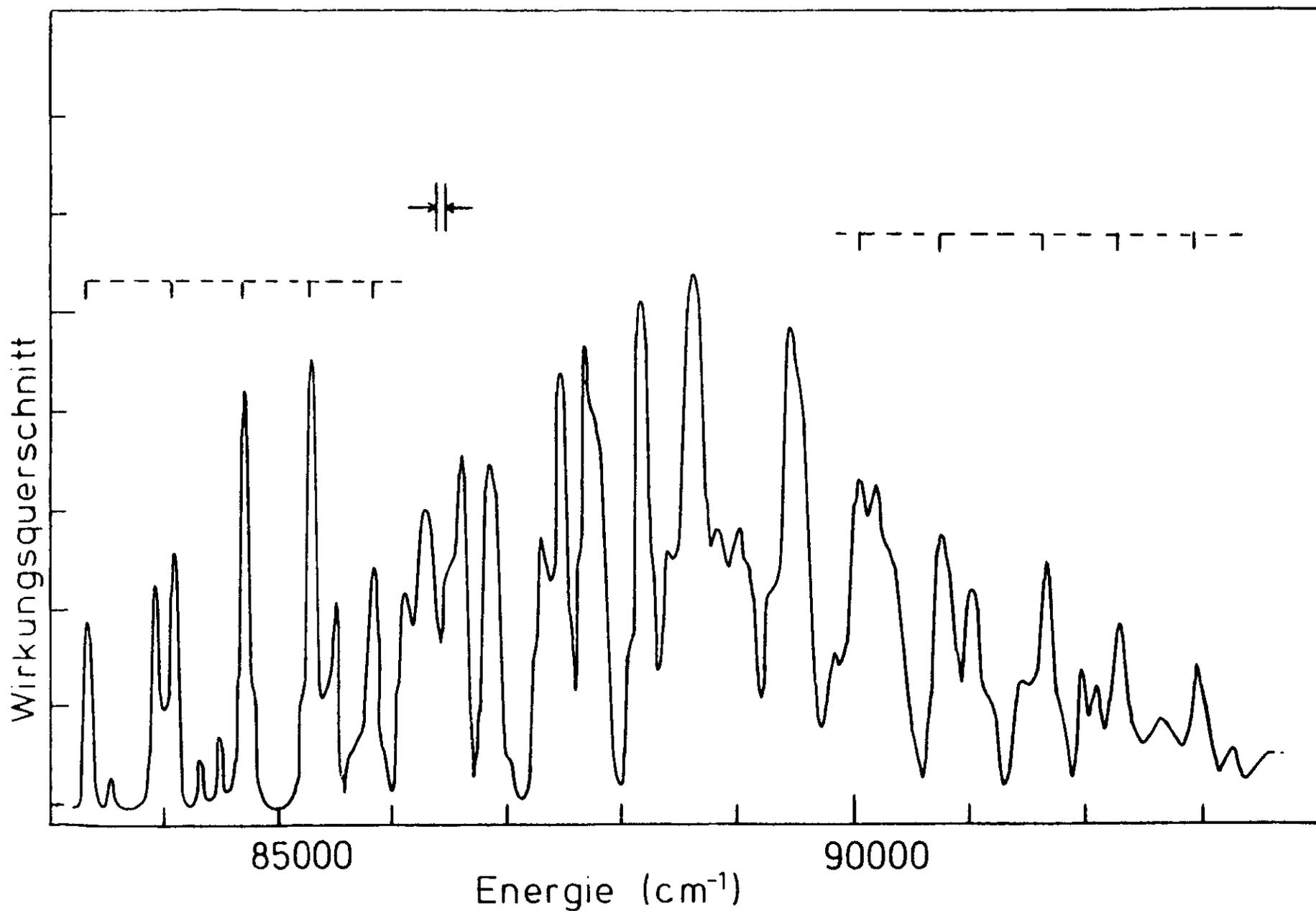


Abb. 5.2.e Absorptionsspektrum von 0.3 Torr Cl₂ im Bereich 83 000 cm⁻¹ bis 96 000 cm⁻¹ mit mittlerer Auflösung (0.8Å) gemessen. Mögliche Zuordnungen der eingezeichneten Progressionen sind im Text angegeben.

Nach (PB 81) soll dieser bei $r_e = 2.71 \text{ \AA}$ ein Minimum haben und ein ω_e von $200 \text{ cm}^{-1} - 250 \text{ cm}^{-1}$ besitzen (PB 80), in guter Übereinstimmung mit dem Meßwert 210 cm^{-1} . Da das Minimum dieses Potentials weit außerhalb des Franck-Condon Bereichs liegt, ist der (0 - 0) Übergang in Absorption nicht zu sehen. Douglas (D 81) fand aus einer Analyse der Rotationsstruktur dieser Schwingungsbanden heraus, daß es sich um einen Zustand mit $r_e \approx 2.5 - 3 \text{ \AA}$ handelt, und stützt dadurch diese Zuordnung. Im Bereich der stärksten Absorption dieser Progression liegen 4 Absorptionsbanden bei $72\,930 \text{ cm}^{-1}$, $73\,440 \text{ cm}^{-1}$, $73\,530 \text{ cm}^{-1}$ und $73\,930 \text{ cm}^{-1}$. Mit Ausnahme der Absorptionsbande bei $73\,530 \text{ cm}^{-1}$, die als (0 - 0) Übergang der Progression III gedeutet werden kann, gehören sie, wie in Abschnitt V.6 gezeigt wird, ebenfalls zum $1^1\Sigma_u^+$ - Zustand. Im Bereich $73\,500 \text{ cm}^{-1} - 77\,000 \text{ cm}^{-1}$ lassen sich in diesem Übersichtsspektrum die bereits von Douglas identifizierten Progressionen I, II, III (D 81) mit (0 - 0) Übergängen bei $74\,440 \text{ cm}^{-1}$, $74\,280 \text{ cm}^{-1}$ und, wie schon erwähnt, bei $73\,530 \text{ cm}^{-1}$ erkennen. Laut Douglas (D 81) besitzen die hierzu gehörenden Zustände wahrscheinlich die Symmetrien $1^1\Pi_u$, $3^1\Pi_{0u}$ und $3^1\Pi_{1u}$, wobei lediglich die Multiplizität der Zustände unsicher ist. Die Progression I läßt sich daher dem $2^1\Pi_u$ - Zustand zuordnen, die Progressionen II und III den Komponenten 0_u^+ und 1_u des $2^3\Pi_u$ Zustandes. Im Fall einer intermediären Kopplung zwischen den Hundschen Fällen a) und c) sind diese Progressionen schwächer als der voll erlaubte Übergang zum $2^1\Pi_u$ - Zustand (Progression I). Die Differenz zwischen den von Peyerimhoff und Buenker (PB 81) berechneten (0 - 0) Übergangsenergien und den gemessenen beträgt für den $2^1\Pi_u$ - Zustand $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ und für den $2^3\Pi_u$ - Zustand $\sim 3\,000 \text{ cm}^{-1}$. Im Fall des $2^1\Pi_u$ - Zustandes ist diese Abweichung weit unterhalb der angegebenen Fehlergrenze von $\sim 1\,600 \text{ cm}^{-1}$ (PB 81) und bestätigt damit diese Zuordnung, während die Zuordnung des $2^3\Pi_u$ - Zustandes in Anbetracht der großen Abweichung zunächst fraglich erscheint. In Abschnitt V.5 wird diese Zuordnung ausführlicher diskutiert.

Im Bereich $77\ 000\ \text{cm}^{-1}$ - $83\ 500\ \text{cm}^{-1}$ ist das Spektrum sehr komplex. Eine Einteilung der Absorptionsbanden in Schwingungsprogressionen ist problematisch, lediglich fünf in Abb. 5.2.d dem $2\ ^1\Sigma_u^+$ - Zustand zugeordnete Absorptionsbanden bilden eine einigermaßen regelmäßige Progression. Die Zuordnung gründet allein auf der Übereinstimmung zwischen den berechneten Parametern des $2\ ^1\Sigma_u^+$ - Zustandes (PB 80, PB 81) und den gemessenen Werten. Die gemessene ($\circ - \circ$) Übergangsenergie weicht mit $78\ 140\ \text{cm}^{-1}$ um $\sim 500\ \text{cm}^{-1}$ von der berechneten ab, die Energie des Schwingungsquants ω_e ergibt sich aus den Absorptionsmessungen zu $\sim 1\ 070\ \text{cm}^{-1}$, in hervorragender Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert von $1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ - $1\ 100\ \text{cm}^{-1}$. Auch die gemessene Abnahme der Franck-Condon Faktoren zu höheren Schwingungsniveaus v' stimmt qualitativ mit den für den $2\ ^1\Sigma_u^+$ - Zustand zu erwartenden Franck-Condon Faktoren überein. In Abschnitt IV.2 wurde gezeigt, daß der $2\ ^1\Sigma_u^+$ - Zustand ebenso wie der $1\ ^1\Sigma_u^+$ - Zustand durch ein avoided crossing entstehen. Das Absorptionsspektrum weist somit die Existenz des avoided crossing klar nach, auch wenn die Diskussion der hochaufgelösten Absorption in Abschnitt V.8 und der Fluoreszenz in den Abschnitten V.9 und V.10 zeigen wird, daß das Verhalten des $2\ ^1\Sigma_u^+$ - Zustandes nicht vollständig im Rahmen der adiabatischen Näherung beschrieben werden kann.

Wie ein Vergleich zwischen diesen Raumtemperaturmessungen und den Messungen von Le Calvé und Castex bei $T = 170\ \text{K}$ (CCBD 81) zeigt, lassen sich die Banden bei $\sim 79\ 400\ \text{cm}^{-1}$ und $\sim 80\ 250\ \text{cm}^{-1}$ als 'hot bands' mit $v'' = 1$ deuten. Ob sich die restlichen Banden, wie es in Abb. 5.2.d angedeutet ist, zu einer einzigen Progression zusammenfassen lassen, muß an dieser Stelle offenbleiben, ebenso wie die Frage nach der Deutung.

Wie in Abb. 5.2.f,g,h dargestellt, scheint die Stärke der Absorptionsbanden in diesem Bereich druckabhängig zu sein. Dieser Effekt ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf die im Vergleich zur Breite der Schwingungsbanden geringen Auflösung zurückzuführen. In diesem Fall hängen die Absorptionswirkungsquerschnitte scheinbar von der Bandenform ab, die in diesem Bereich stark variiert.

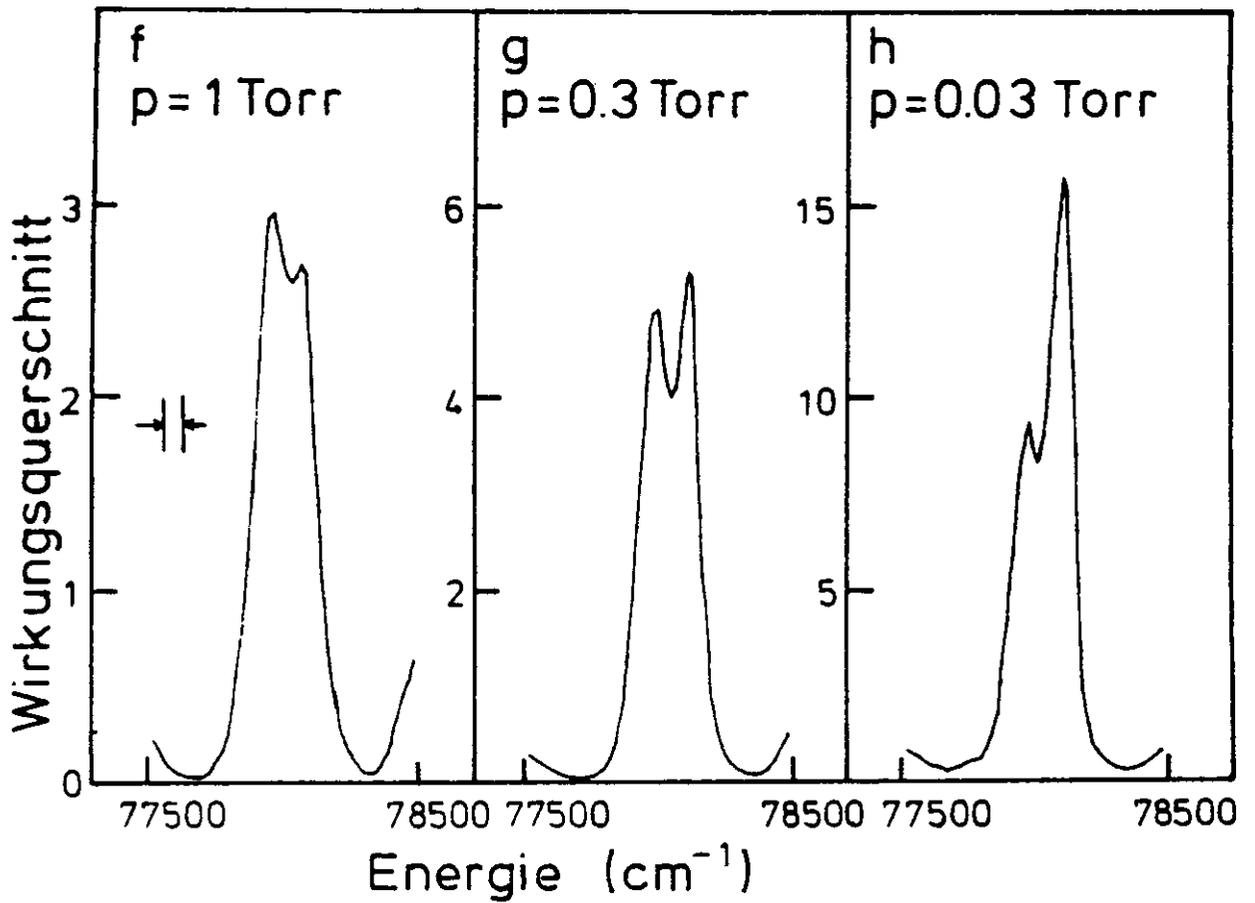


Abb. 5.2.f,g,h Absorptionswirkungsquerschnitte aus Messungen mit verschiedenen Drücken bestimmt. (Siehe Text) Die beiden Linien sind unterschiedlich breit (vergleiche Abb. 5.8.a)

v.3 Überblick über die Fluoreszenz des Cl_2

Abb. 5.3.a zeigt ein integral angeregtes ($E_{\text{exc}} \sim 50\,000 - 100\,000\text{ cm}^{-1}$) Fluoreszenzspektrum von 1.3 Torr Cl_2 im Bereich $85\,000 - 40\,000\text{ cm}^{-1}$.

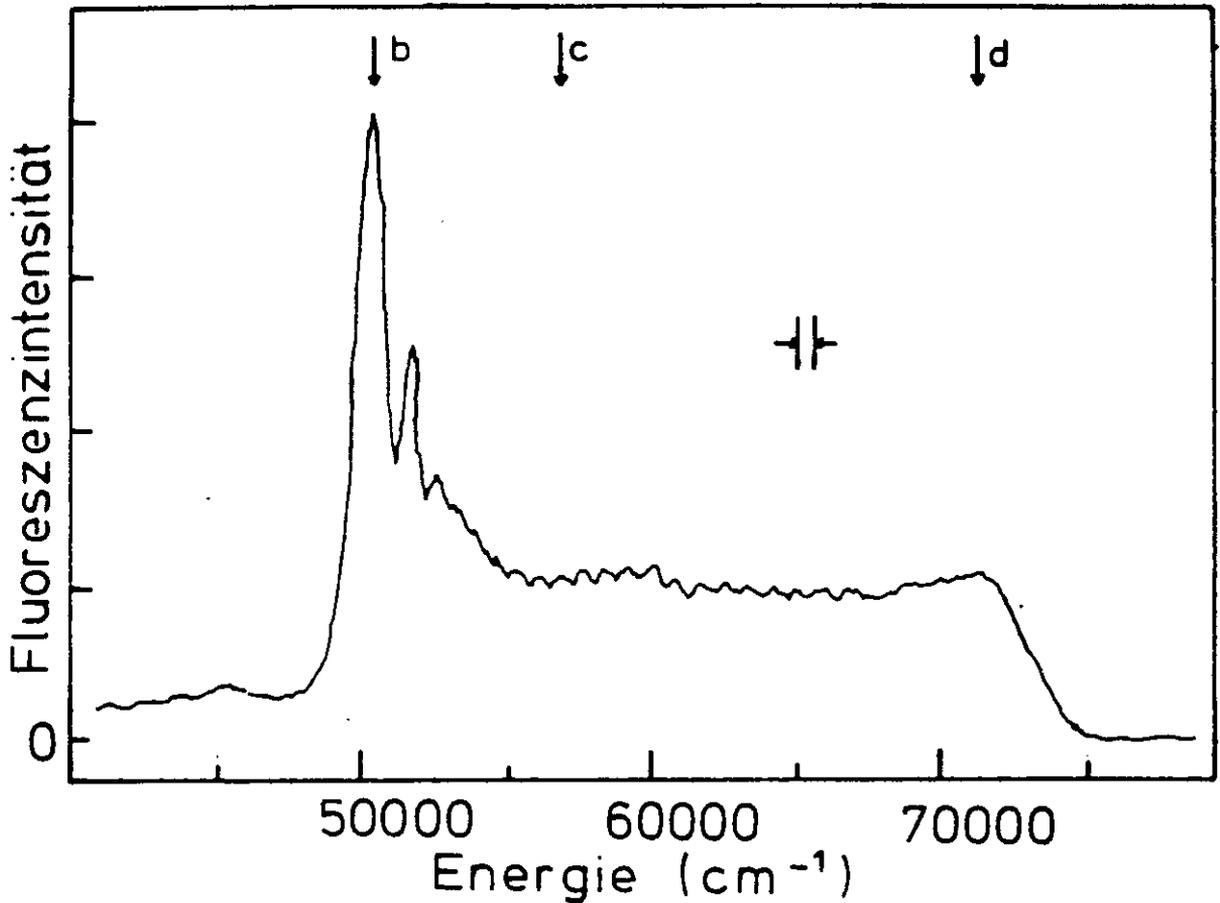


Abb. 5.3.a Integral angeregtes ('0'-te Ordnung des Higit) Fluoreszenzspektrum von 1.3 Torr Cl_2

Unterhalb $50\,000\text{ cm}^{-1}$ sind einige sehr schwache Banden zu erkennen, die bereits von Venkateswarlu (V 47) nachgewiesen wurden. Im Bereich $50\,000 - 55\,000\text{ cm}^{-1}$ sind sehr starke Maxima zu erkennen, die ebenfalls von Venkateswarlu (V 47), aber auch von Le Calvé et al. (CCHJZ 81) nachgewiesen wurden.

V.3 Überblick über die Fluoreszenz des Cl₂

Abb. 5.3.a zeigt ein integral angeregtes ($E_{\text{av}} \sim 50\,000 - 100\,000\text{ cm}^{-1}$) Fluoreszenzspektrum von 1.3 Torr Cl₂ im Bereich $85\,000 - 40\,000\text{ cm}^{-1}$.

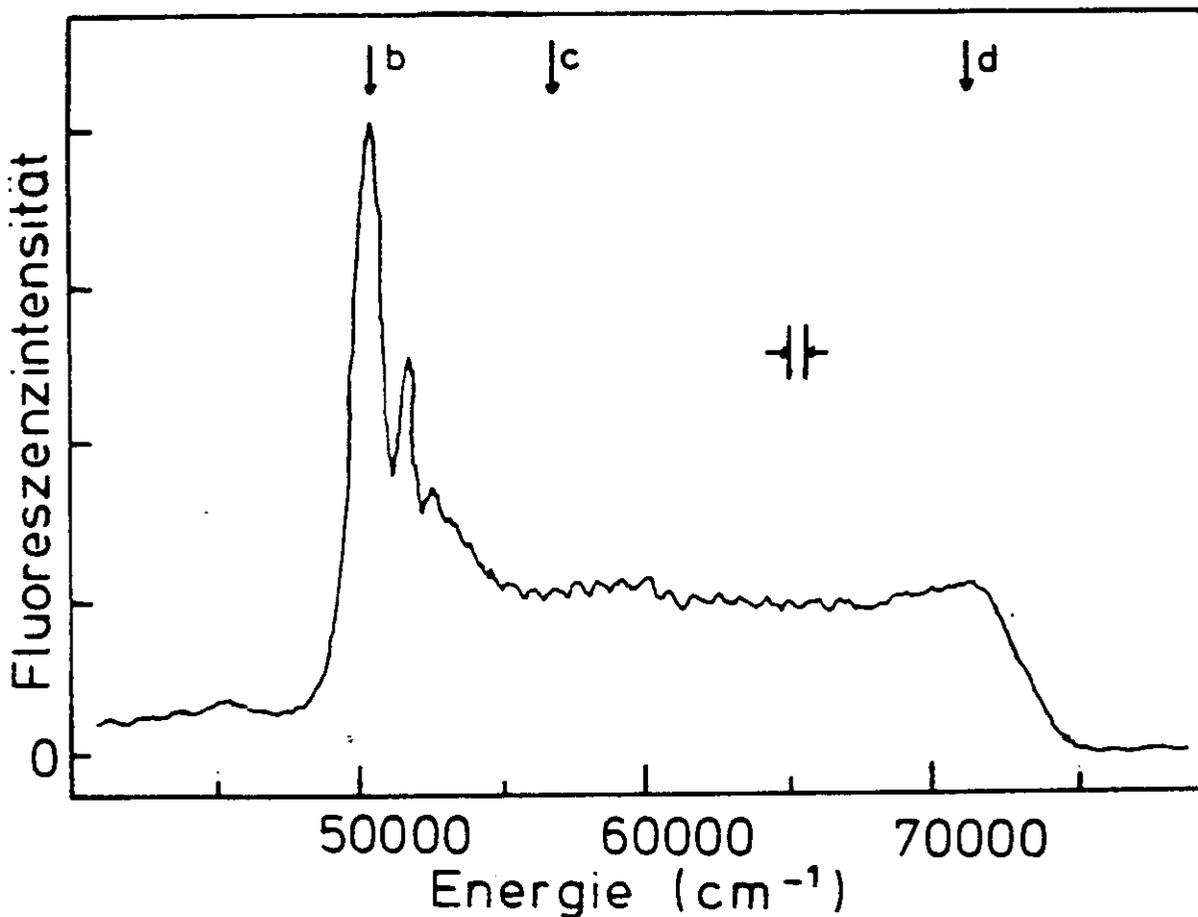


Abb. 5.3.a Integral angeregtes ('0'-te Ordnung des Higit) Fluoreszenzspektrum von 1.3 Torr Cl₂

Unterhalb $50\,000\text{ cm}^{-1}$ sind einige sehr schwache Banden zu erkennen, die bereits von Venkateswarlu (V 47) nachgewiesen wurden. Im Bereich $50\,000 - 55\,000\text{ cm}^{-1}$ sind sehr starke Maxima zu erkennen, die ebenfalls von Venkateswarlu (V 47), aber auch von Le Calvé et al. (CCHJZ 81) nachgewiesen wurden.

Venkateswarln (V 47) interpretiert diese beiden Bandensysteme als Übergänge von gebunden 1_g Zuständen in repulsive Zustände. Le Calvé et al. zeigten, daß diese Zuordnung falsch ist (CCHJZ 81). Im Bereich von $55\ 000\ \text{cm}^{-1}$ - $70\ 000\ \text{cm}^{-1}$ sind geringe Schwankungen der Fluoreszenzintensität zu erkennen, die zum hochenergetischen Maximum bei $\sim 74\ 000\ \text{cm}^{-1}$ immer mehr verflachen. Oberhalb $80\ 000\ \text{cm}^{-1}$ wurde keine Fluoreszenz beobachtet.

Die Abb. 5.3.b,c,d zeigen Anregungsspektren der stärksten niederenergetischen ($50.125\ \text{cm}^{-1}$) und hochenergetischen ($\sim 71\ 700\ \text{cm}^{-1}$) Fluoreszenz sowie einer Fluoreszenz bei mittlerer Energie ($57\ 200\ \text{cm}^{-1}$). Sie unterscheiden sich nur geringfügig in den relativen Intensitäten. Man sollte daher erwarten, daß die Fluoreszenz in allen drei Spektren vom selben Zustand her erfolgt. Ein Vergleich mit dem Absorptionsspektrum in Abb. 5.2.d zeigt, daß neben dem $1^1\Sigma_u^+$ -Zustand auch der $2^1\Sigma_u^+$ -Zustand, wenn auch nicht ganz so stark, zur Fluoreszenz bei den genannten Energien beiträgt. Dies ist überraschend, da die Potentialkurven des $1^1\Sigma_u^+$ - und des $2^1\Sigma_u^+$ - (siehe Abschnitt V.9 und V.10) Zustandes sehr verschieden sind. Die gute Übereinstimmung zwischen den Banden im Anregungsspektrum bei $73\ 500\ \text{cm}^{-1}$, $75\ 200\ \text{cm}^{-1}$ und $76\ 200\ \text{cm}^{-1}$ mit den Banden der Progression I im Absorptionsspektrum, war seinerzeit ein wichtiges Argument für die in (MGHJZ 81) vorgenommene fehlerhafte Zuordnung der Progression I zum $1^1\Sigma_u^+$ -Zustand. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, läßt sich die starke Fluoreszenz im Bereich $50\ 000\ \text{cm}^{-1}$ - $55\ 000\ \text{cm}^{-1}$ als gebunden-frei Übergang aus dem $1^1\Sigma_u^+$ -Zustand deuten. Die später an der Superlumi durchgeführten Messungen mit höherer Auflösung zeigen, daß die o.g. energetische Übereinstimmung zufällig ist, so daß die hier im Anregungsspektrum deutlich sichtbaren Banden in den am Higiti mit mittlerer Auflösung gemessenen Absorptionsspektren von den starken Banden der Progression I nicht zu trennen sind.

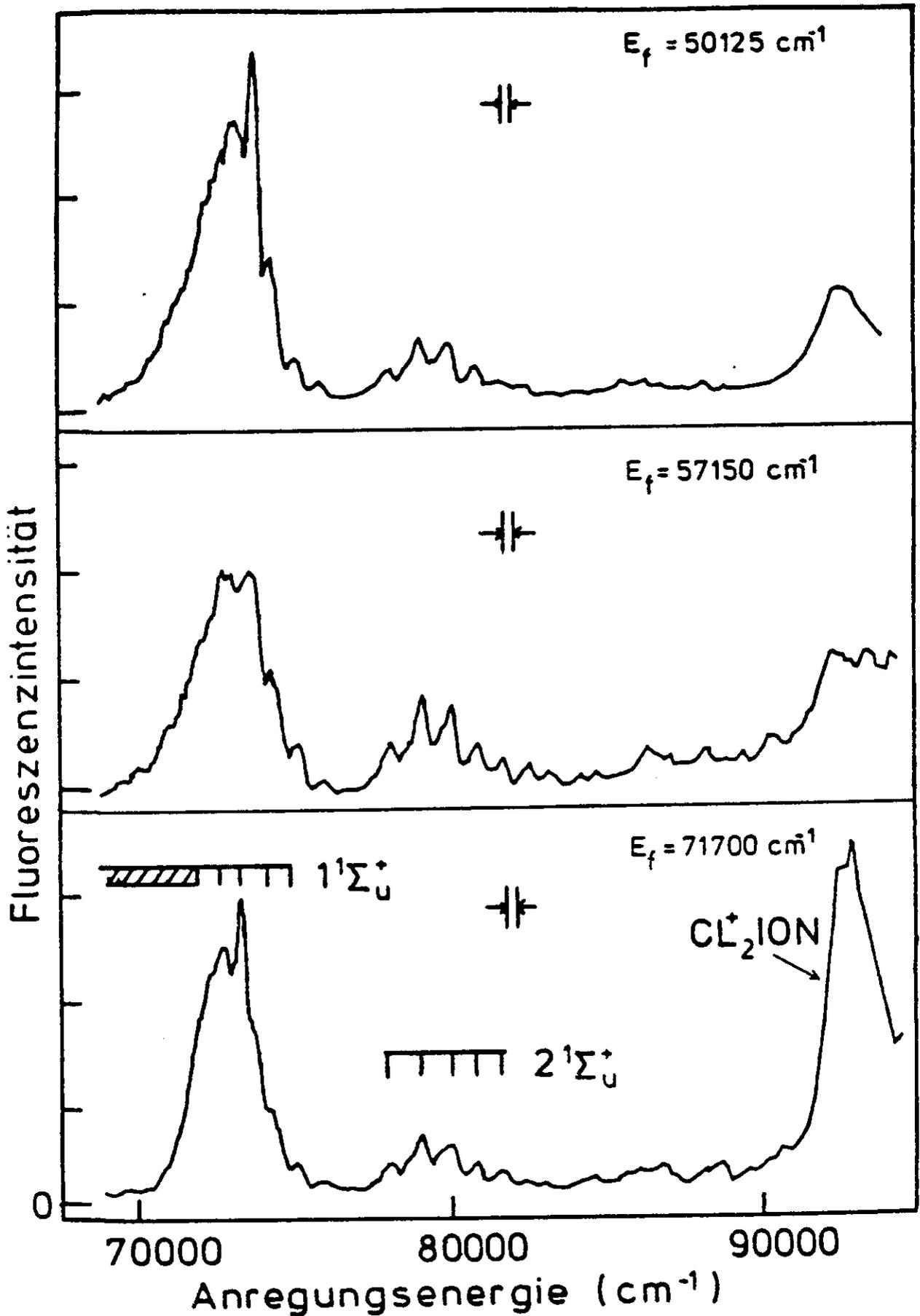


Abb. 5.3.b,c,d Anregungsspektren der Fluoreszenz von 1.0 Torr Cl_2 mit 0.2 mm Spalt am Highti ($\Delta\lambda = 2$) gemessen. Die Fluoreszenzenergien sind in Abb. 5.3.a eingezeichnet. Die Schwingungsbanden des $1^1\Sigma_u^+$ -Zustandes sind nicht aufgelöst.

Die in Abb. 5.4.a-e gezeigten Fluoreszenzspektren sind bei selektiver Anregung in die Hauptbanden der Anregungsspektren gemessen. Der Cl_2 -Druck beträgt ~ 1 Torr, die typischen Zeiten zwischen Molekülstößen betragen etwa 100 ns und sind daher wesentlich größer als die Lebensdauer der hier betrachteten Zustände (CCHJZ 81) von wenigen ns. Dies rechtfertigt die im folgenden immer gemachte Annahme, daß Molekülstöße vernachlässigt werden können. Trotz recht unterschiedlicher Anregungsenergien ähneln sich die Spektren stark, lediglich im Bereich der Anregungsenergien selbst ($68\,000 - 80\,000 \text{ cm}^{-1}$) hängt die spektrale Verteilung der Fluoreszenz empfindlich von der Anregungsenergie ab. In diesem Energiebereich und bis zum Einsatz der starken Banden am niederenergetischen Ende der Fluoreszenz lassen sich die Spektren durch gebunden-gebunden Übergänge in die Schwingungsniveaus des $X^1\Sigma_g^+$ -Grundzustandes deuten. Diese Banden wurden bereits von Douglas und Hoy (DH 75) zur Bestimmung des Grundzustandspotentials vermessen. In den Abschnitten V.7 und V.9 werden diese Übergänge diskutiert.

Die starke Fluoreszenzbande bei $\sim 50\,100 \text{ cm}^{-1}$ ist dagegen von der Anregungsenergie praktisch unabhängig. Auf der höherenergetischen Seite dieser Bande nimmt die Zahl der Maxima mit Erhöhung der Anregungsenergie zu. Dieses Bandensystem soll im folgenden untersucht und gebunden-frei Übergängen zum Grundzustand zugeordnet werden.

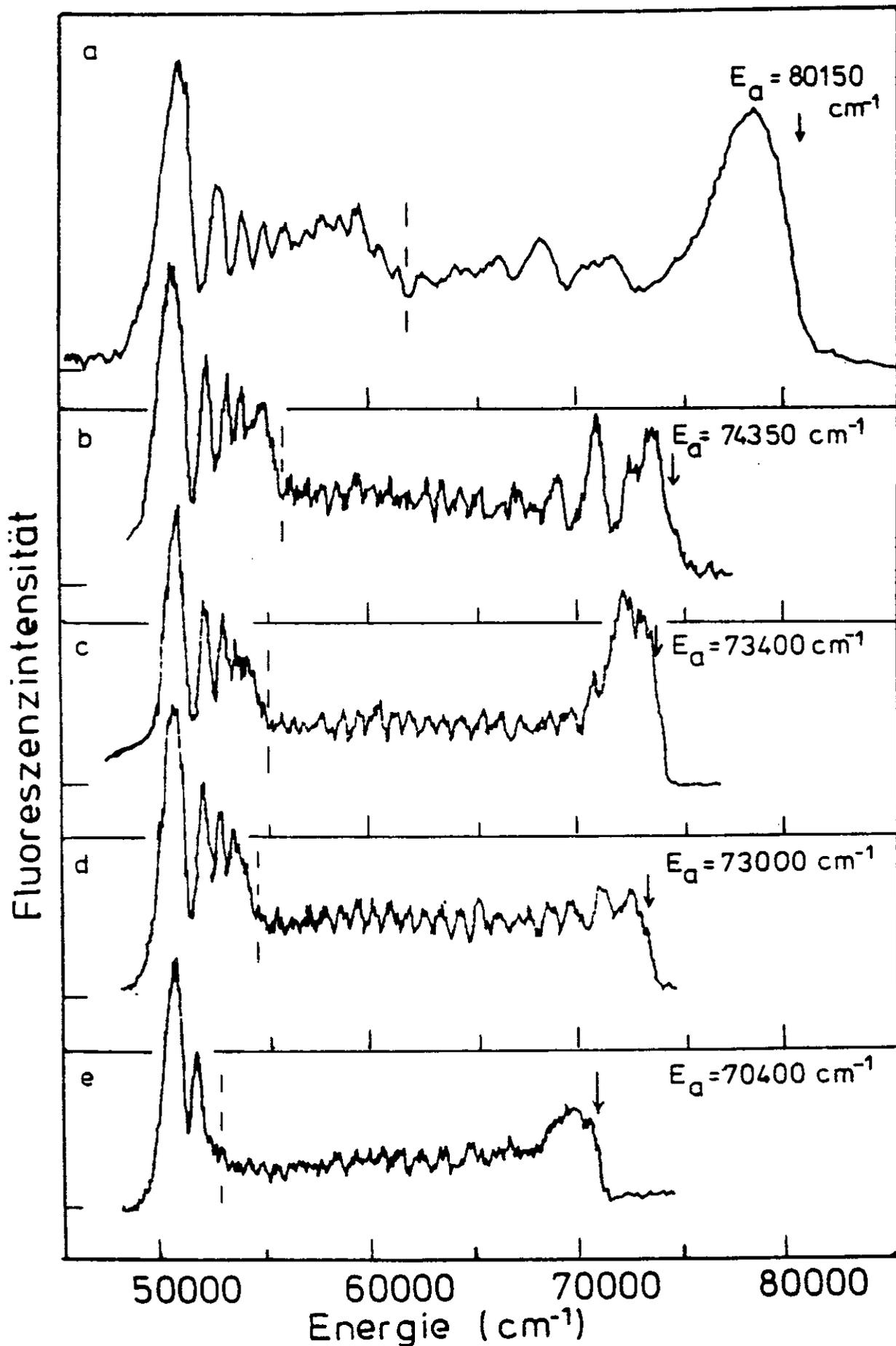


Abb. 5.4.a-e selektiv angeregte Fluoreszenzspektren von 1 Torr Cl₂ bei verschiedener Anregungsenergie gemessen. Die gestrichelt gezeichnete Trennungslinien markieren den Wechsel von gebunden-gebunden zu gebunden-frei Übergängen

V.4 Gebunden-frei Fluoreszenz des Cl_2

V.4.1 Qualitative Deutung

Von den Schwingungsniveaus des $1^1\Sigma_u^+$ - Zustandes können Übergänge nicht nur in die diskreten Niveaus des Grundzustandes, sondern auch, wie in Abb. 5.4.f gezeigt wird, in die Kontinuumszustände des Grundzustandes und der repulsiven $1^1\Pi_g^-$ und $1^1\Sigma_g^+$ - Zustände erfolgen.

Die schwachen Banden im Bereich $40\,000 - 49\,000\text{ cm}^{-1}$ lassen sich von der energetischen Lage her gebunden-frei Übergängen vom $1^1\Sigma_u^+$ - Zustand in den repulsiven $1^1\Pi_g^-$ - Zustand zuordnen. Die sehr viel geringere Intensität läßt sich durch das im Vergleich zum Übergang $1^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ etwa 10 mal kleinere elektronische Übergangsmoment (PB 80) erklären. Diese Zuordnung ist dennoch nicht sicher und muß durch weitere Untersuchungen erhärtet werden.

Bei dem starken Fluoreszenzmaximum bei $\sim 50\,100\text{ cm}^{-1}$ handelt es sich offenbar um den gebunden-frei Übergang zu den Maxima der Differenzpotentiale zwischen $1^1\Sigma_u^+$ und $X^1\Sigma_g^+$ (siehe Abschnitt III.7.3), da seine spektrale Lage als einzige nahezu von der Anregungsenergie unabhängig ist. Die berechnete Energie (PB 81) für diesen Übergang weicht vom gemessenen Wert um $\sim 1\%$ ab.

Offenbar handelt es sich bei diesem Hauptmaximum und den Banden auf der höherenergetischen Seite um ein System von gebunden-frei Übergängen, wie es in jüngster Vergangenheit bei H_2 (DHS 70), I_2 (M 70, T 74), Cs_2 (TPSHE 80) und einigen anderen Molekülen nachgewiesen wurde.

Aus der energetischen Lage der Maxima lassen sich die Potentialkurvenparameter ω_e' , R_e' , und die Minimumsenergie E_{\min} bestimmen. Dies soll im folgenden geschehen.

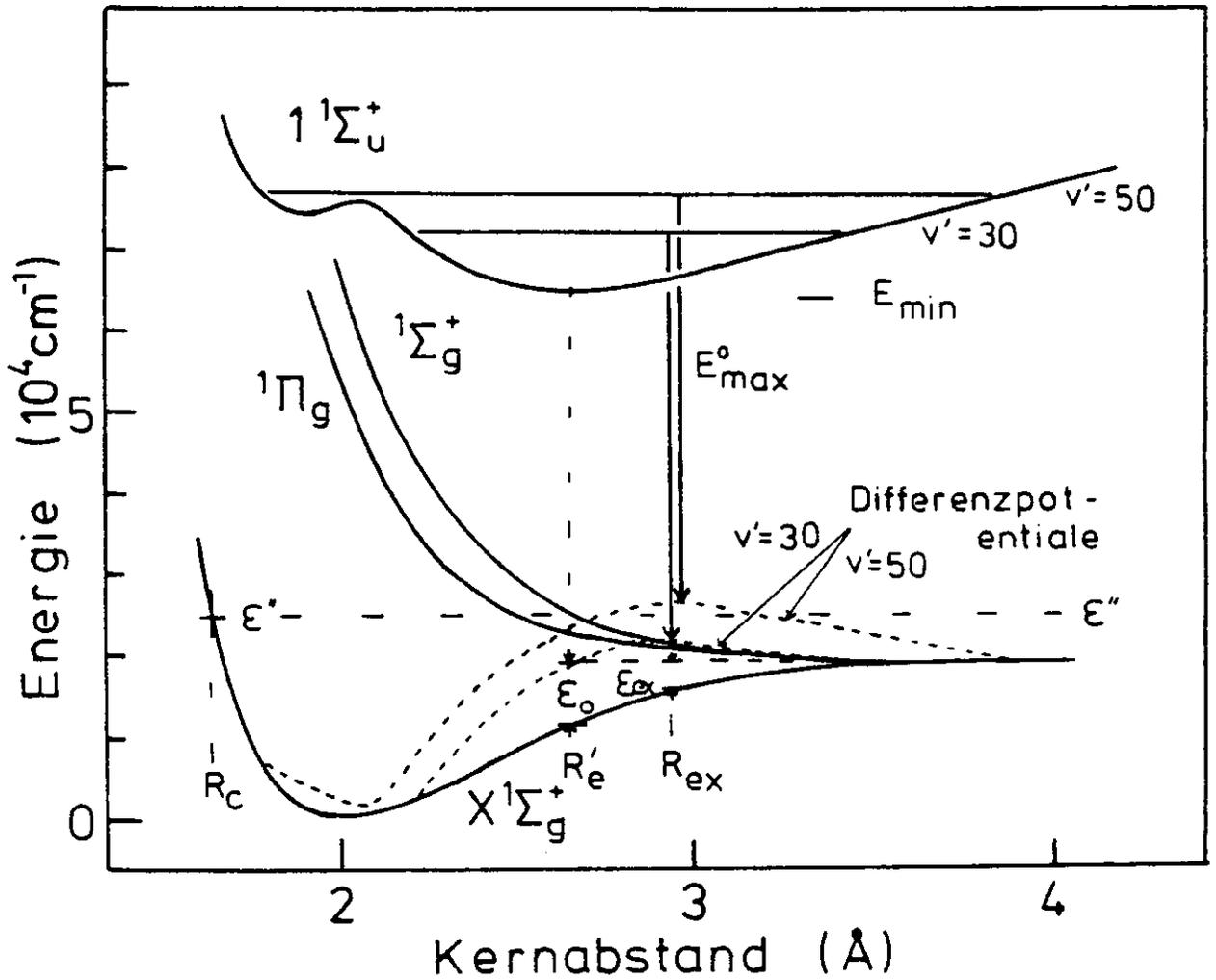


Abb. 5.4.f Potentialkurven der Zustände $X^1\Sigma_g^+$, 1^{Π}_g , $1^1\Sigma_g^+$ und $1^1\Sigma_u^+$. Für die Schwingungsniveaus $v' = 30$ und $v' = 50$ des $1^1\Sigma_u^+$ -Zustandes sind Differenzpotentiale zum Grundzustand eingezeichnet. Die weiteren Größen werden im Text erklärt. Die Übergänge aus $v' = 30$ und $v' = 50$ zu den jeweiligen Maxima der Differenzpotentiale entsprechen den Maxima der gebunden-frei Fluoreszenz bei $\sim 50 \cdot 100 \text{ cm}^{-1}$.

V.4.2 Analytische Näherungslösung für quantitative Auswertung

V.4.2.1 Grundlagen

In Abschnitt III.7.3 wurde bereits ein Verfahren zur Beschreibung der Intensitätsverteilung in solchen Bandensystemen (TPSHE 80) dargestellt, das besonders anschaulich ist, weil im wesentlichen nur direkt aus den Potentialkurven ablesbare Parameter in die Berechnung der Intensitätsverteilung eingehen. Das von Mies und Julienne (MJ 79) zum gleichen Zweck entwickelte Verfahren läßt sich, insbesondere unter Benutzung der von mir gemachten Näherungen, sehr leicht quantitativ auswerten. Mies und Julienne haben u.a. die Franck-Condon Faktoren der gebunden-frei Fluoreszenz aus einem harmonischen Potential in ein sehr flaches Potential berechnet. Für die Intensität $|\langle v' | \xi'' \rangle|^2$ eines Übergangs aus dem Schwingungsniveau v' des angeregten Zustandes in einen Kontinuumszustand mit der kinetischen Energie der auseinanderlaufenden Atome ξ'' erhielten sie:

$$|\langle v' | \xi'' \rangle|^2 = \frac{4}{\omega_e' (v' + 1/2)^{2/3}} \cdot A_i^2 \left[-2^{1/3} (2v' + 1)^{1/6} \cdot \left((2v' + 1)^{1/2} - K_L(\xi'') \right) \right] \cdot \sin^2 \left(K(\xi'') + \pi v' / 2 \right) \quad (V.1)$$

In (5.1) ist ω_e' die Energie des Schwingungsquants vom angeregten Zustand.

A_i ist die Airy-Funktion (AS 64, F 79), $K_L(\xi'')$ bzw. $K(\xi'')$ ist das Verhältnis des Wellenvektors der Welle, die die auseinanderlaufenden Atome beschreibt, und zwar bei R_{ex} bzw. R_e zu $K_{osc} = \frac{2\mu \omega_e'}{\hbar^2 \cdot 2}$:

$$K_L(\xi'') = \left(\frac{2(\xi'' - \xi_{ex})}{\omega_e'} \right)^{1/2} i$$

$$K(\xi'') = \left(\frac{2(\xi'' - \xi_e)}{\omega_e'} \right)^{1/2} \quad (V.2)$$

Die Größen ϵ_0 und ϵ_{ex} sind die potentiellen Energien des Grundzustandes bei R'_e und bei R_{ex} . R'_e ist der Kernabstand des Minimums des angeregten Zustandes, R_{ex} ist der Kernabstand vom Maximum des Differenzpotentials (siehe Abb. 5.4.f). Für flache Grundzustandspotentiale gilt: $R'_e \approx R_{ex}$ und $\epsilon_0 \approx \epsilon_{ex}$.

X_L entspricht der Größe $(L_e + x)$ in Gleichung (3.16) (siehe Abschnitt III.7.3)

$$X_L = \int_{-X_c}^0 \left(\frac{\epsilon'' - V_L(x)}{\epsilon'' - \epsilon_0} \right)^{1/2} dx \quad (V.3)$$

mit

$$X = k_{osc}(R - R'_e) \quad , \quad X_c = k_{osc}(R_c - R'_e) \quad (V.4)$$

$V_L(X)$ ist die potentielle Energie des Grundzustandes als Funktion von X . Gleichung (5.1) besteht im wesentlichen aus zwei Anteilen: Die Airy-Funktion beschreibt die Einhüllende, die sin-Funktion die Feinstruktur der gebunden-frei Fluoreszenz. Die am Highti gemessenen Spektren zeigen praktisch keine Feinstruktur. An dieser Stelle wird daher auf die Betrachtung der sin-Funktion erstmal verzichtet. Bei festem v' hängt das Argument der Airy-Funktion nur von $K_L(\epsilon'')$ und damit von der abgestrahlten Energie $E(\epsilon'')$ ab.

Es gilt:

$$E(\epsilon'') = E_0 - \epsilon'' \quad (V.5)$$

wobei E_0 die Energiedifferenz zwischen dem Schwingungsniveau v' und dem Potential des Grundzustandes $V_L(R_{ex})$ bei R_{ex} ist. Man kann also mit einer einzigen Messung durch Anpassung der Airy-Funktion an die Einhüllende der gebunden-frei Fluoreszenz (Grobstruktur) v' und die Minimumsenergie E_{min} des angeregten Zustandes bestimmen. Hierzu müssen allerdings ω'_e und R'_e genau bekannt sein und der angeregte Zustand harmonisch sein. Für R'_e (aus R'_e ermittelt man ϵ_{ex}) wurde der Wert $2,71 \text{ \AA}$ aus den berechneten Potentialkurven (PB 81) genommen. ω'_e ist aus Absorptionsmessungen nur relativ grob bekannt, da der $(0 - 0)$ Übergang des $1^1\Sigma_u^+$ -Zustandes in Absorption nicht sichtbar ist.

Hier wird daher der in Abschnitt V.6 bestimmte Wert von 240 cm^{-1} gewählt. Die Näherung eines harmonischen Potentials für den stark gestörten $1^1\Sigma_u^+$ - Zustand scheint zunächst problematisch. Die gebunden-frei Fluoreszenz hängt im Bereich des Hauptmaximums nach (3.17) jedoch hauptsächlich vom Verlauf des Differenzpotentials in der Nähe des Maximums ab. In diesem Bereich spielen die anharmonischen Terme des $1^1\Sigma_u^+$ - Potentials keine große Rolle, die tatsächlichen Schwingungsquantenzahlen v' müssen lediglich durch etwas kleinere Werte v'_{eff} ersetzt werden, um die kinetische Energie $\mathcal{E}'_{R'_e} = (v'_{\text{eff}} + 1/2) \omega'_e$ bei R'_e richtig wiederzugeben. In Abb. 5.4.g sind die für $E_{\text{an}} = 73\,200 \text{ cm}^{-1}$ gemessen und unter Verwendung von $\omega'_e = 240 \text{ cm}^{-1}$ und $R'_e = 2.71 \text{ \AA}$ berechneten Intensitätsverteilung dargestellt. Eine gute Anpassung ergibt sich für $v'_{\text{eff}} = 32$ und damit $E_{\text{min}} = 65\,400 \text{ cm}^{-1}$.

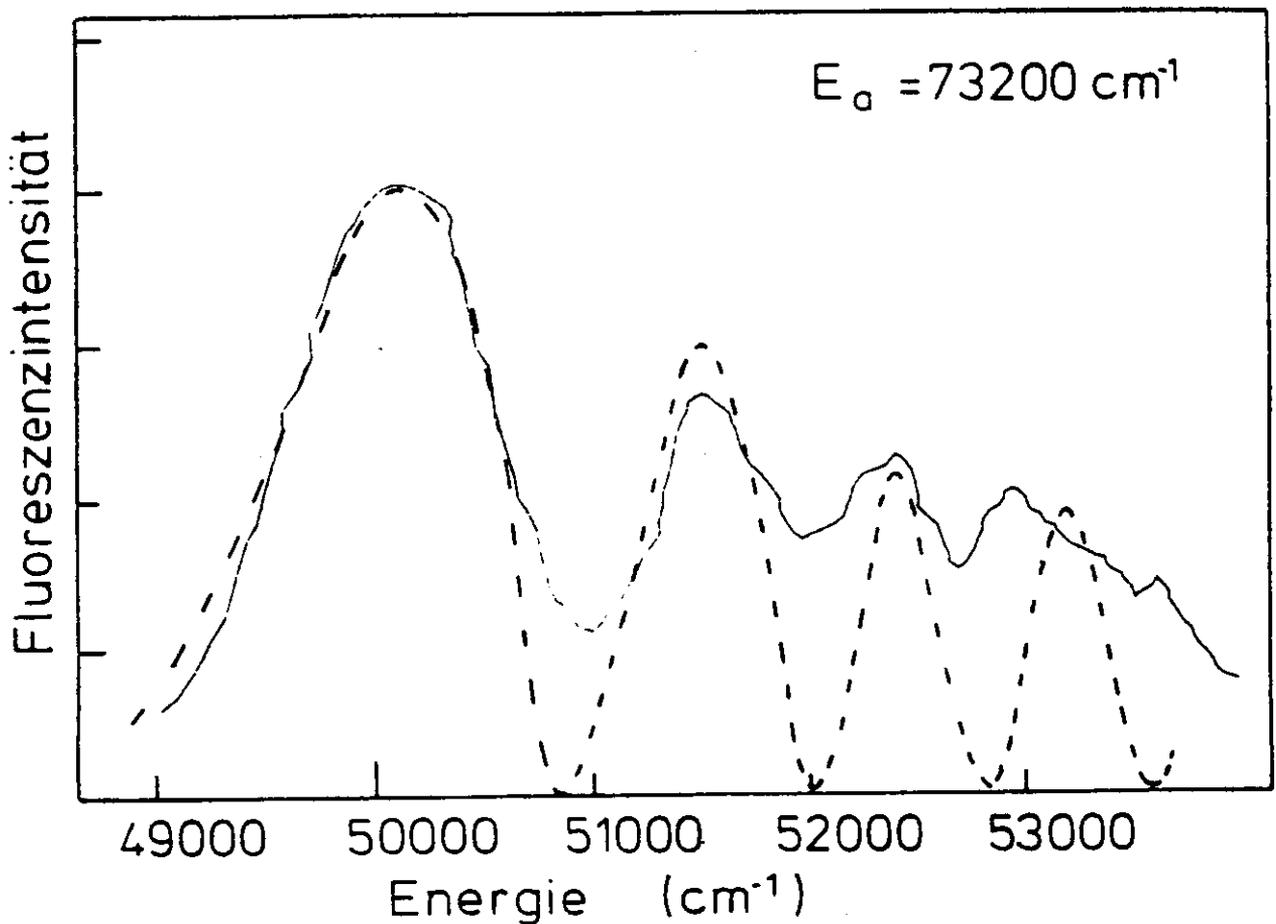


Abb. 5.4.g Gemessene und berechnete (--) Intensitätsverteilung der gebunden-frei Fluoreszenz aus dem $1^1\Sigma_u^+$ - Zustand in den Grundzustand. Für $v'_{\text{eff}} = 32$ ergibt sich mit $\omega'_e = 240 \text{ cm}^{-1}$ und $R'_e = 2.71 \text{ \AA}$ eine gute Anpassung.

In der berechneten relativen Intensitätsverteilung wurde die Feinstruktur weggelassen. Die zu Minimumsenergie vom gerechneten $1^1Z_u^+$ - Potential (PB 81) von $\sim 65\,300\text{ cm}^{-1}$ wird durch den aus der Anpassung bestimmten Wert von $65\,400\text{ cm}^{-1}$ hervorragend bestätigt. Die Abweichung des 3. und 4. Maximums von den gemessenen Werten lässt sich wahrscheinlich durch die nicht vernachlässigbare Krümmung des Grundzustandpotentials im Bereich von R'_e erklären.

V.4.2.2 Auswertung der Grobstruktur

Nach (MJ 79) hängt die energetische Lage E_{\max} des 1. Maximums schwach von v' ab:

$$E_{\max} = E_{\max}^0 - (v' + 1/2)^{1/3} \cdot \omega_e' + \frac{\omega_e'}{4(v' + 1/2)^{1/3}} \quad (\text{V.6})$$

Die Verschiebungen des Maximums bei Änderung von v' sind in hier betrachteten Fall zu klein ($\Delta E \sim 100\text{ cm}^{-1}$ für $v'_1 = 40$ und $v'_2 = 60$), um an der Highti-Apperatur gemessen werden zu können, insbesondere, da hierzu Absolutmessungen erforderlich sind. Da sich die energetischen Abstände zwischen den Maxima wesentlich genauer bestimmen lassen, soll für diese Abstände aus Gleichung (5.1) eine Beziehung abgeleitet werden, die Gleichung (5.6) ähnelt. Die Differenz $\Delta \xi_i$ der jeweils zu benachbarten Maxima von $A^2_i(\xi)$ gehörenden Argumenten kann man aus (AS 64, F 79) entnehmen ($\Delta \xi_i = 2.1; 1.5; 1.3; \dots$). Die energetischen Abstände zwischen den Maxima lassen sich dann aus (5.1) berechnen:

$$\Delta \xi_i = \left[(2v' + 1)^{1/6} \cdot 2^{1/3} \cdot (-K_L(\xi_1'') + K_L(\xi_2'')) \right] \quad (\text{V.7})$$

ξ_1'' und ξ_2'' sind die zu den beiden Maxima gehörenden kinetischen Energien im Endzustand, die gesuchte Energiedifferenz also

$$\Delta \varepsilon_i = \varepsilon_1' - \varepsilon_2'' \quad (\text{V.8})$$

Aus (5.7) folgt mit Einführung der Größen v^* und Δv durch die Beziehungen (5.9) und (5.10)

$$K_L(\varepsilon_1') = (2(v^* + \Delta v) + 1)^{1/2} \quad (\text{V.9})$$

$$K_L(\varepsilon_2'') = (2v^* + 1)^{1/2} \quad (\text{V.10})$$

für $\Delta \xi_i$:

$$\Delta \xi_i = (2v' + 1)^{1/6} \cdot 2^{1/3} \cdot \left[-(2(v^* + \Delta v) + 1)^{1/2} + (2v^* + 1)^{1/2} \right] \quad (\text{V.11})$$

Löst man Gleichung (5.11) nach Δv auf, ergibt sich:

$$\Delta v = \frac{-\Delta \xi_i \cdot (2v^* + 1)^{1/2}}{2^{1/3} \cdot (2v' + 1)^{1/6}} + \frac{\Delta \xi_i^2}{2^{4/3} \cdot (2v' + 1)^{1/3}} \quad (\text{V.12})$$

Für große v' , v^* kann man den letzten Term vernachlässigen. Für $v' \approx v^* \geq 40$ verursacht diese Näherung bei der Betrachtung des Abstandes zwischen den ersten beiden Maxima ($\Delta \xi_1 = 2.1$) einen Fehler $\approx 5\%$. Durch Einsetzen von (5.9) in (5.1) erkennt man, daß für große v' im Bereich des 1. Maximums der Fluoreszenz ($\xi_i = -1$) $v' \approx v^*$, oder anders ausgedrückt, daß die Korrekturterme in (5.6) klein gegen die maximale kinetische Energie $\varepsilon'_{\max} = (v' + 1/2)\omega_e'$ sind. Mit diesen beiden Näherungen ergibt sich.

$$\begin{aligned} \Delta v &\approx \frac{-\Delta \xi_i \cdot (2v' + 1)^{1/2}}{2^{1/3} \cdot (2v' + 1)^{1/6}} \approx -\Delta \xi_i \cdot (2v' + 1)^{1/3} \cdot 2^{-1/3} \\ &\approx -\Delta \xi_i \cdot (v' + 1/2)^{1/3} \end{aligned} \quad (\text{V.13})$$

Die Näherung $v' \cong v^*$ verursacht unter gleichen Bedingungen, wie weiter oben beschrieben, einen Fehler von $\sim 5\%$, aber mit anderen Vorzeichen. Der Gesamtfehler von (5.13) sollte daher kleiner als 5% sein. Aus (5.13) läßt sich dann unter Verwendung von (5.2), (5.9) und (5.10) die gesuchte Energiedifferenz ermitteln:

$$\Delta \varepsilon_i' = \varepsilon_1'' - \varepsilon_2'' = \omega_e' \cdot (v' + 1/2)^{1/3} \cdot \Delta \xi_i \quad (\text{V.14})$$

Im Fall eines anharmonischen Potentials muß v' wieder durch v'_{eff} ersetzt werden, so daß weiterhin

$$\varepsilon_{R_e'}' = (v'_{\text{eff}} + 1/2) \cdot \omega_e' \quad (\text{V.15})$$

gilt. $\varepsilon_{R_e'}'$ ist die kinetische Energie des Schwingungszustandes v' beim Kernabstand R_e' . Mit der Beziehung

$$E_{\text{anr}} = E_{\text{min}} + (v'_{\text{eff}} + 1/2) \cdot \omega_e' \quad (\text{V.16})$$

wobei E_{anr} die Anregungsenergie und E_{min} die Minimumsenergie des angeregten Zustandes ist, läßt sich (5.14) mit (5.15) auf eine besonders einfach auszuwertende Form bringen:

$$\Delta \varepsilon_i'^3 = (E_{\text{anr}} - E_{\text{min}}) \cdot \Delta \xi_i^3 \cdot \omega_e'^2 \quad (\text{V.17})$$

Trägt man also $(\Delta \varepsilon_i')^3$ als Funktion der Anregungsenergie E_{anr} auf, ergeben sich näherungsweise Geraden mit Nulldurchgang bei der Minimumsenergie E_{min} des angeregten Zustandes. In Abb. 5.4.h ist die niederenergetische Fluoreszenz des Cl_2 bei verschiedenen Anregungsenergien dargestellt.

Man sieht, daß die Maxima mit zunehmender Anregungsenergie auseinanderlaufen.

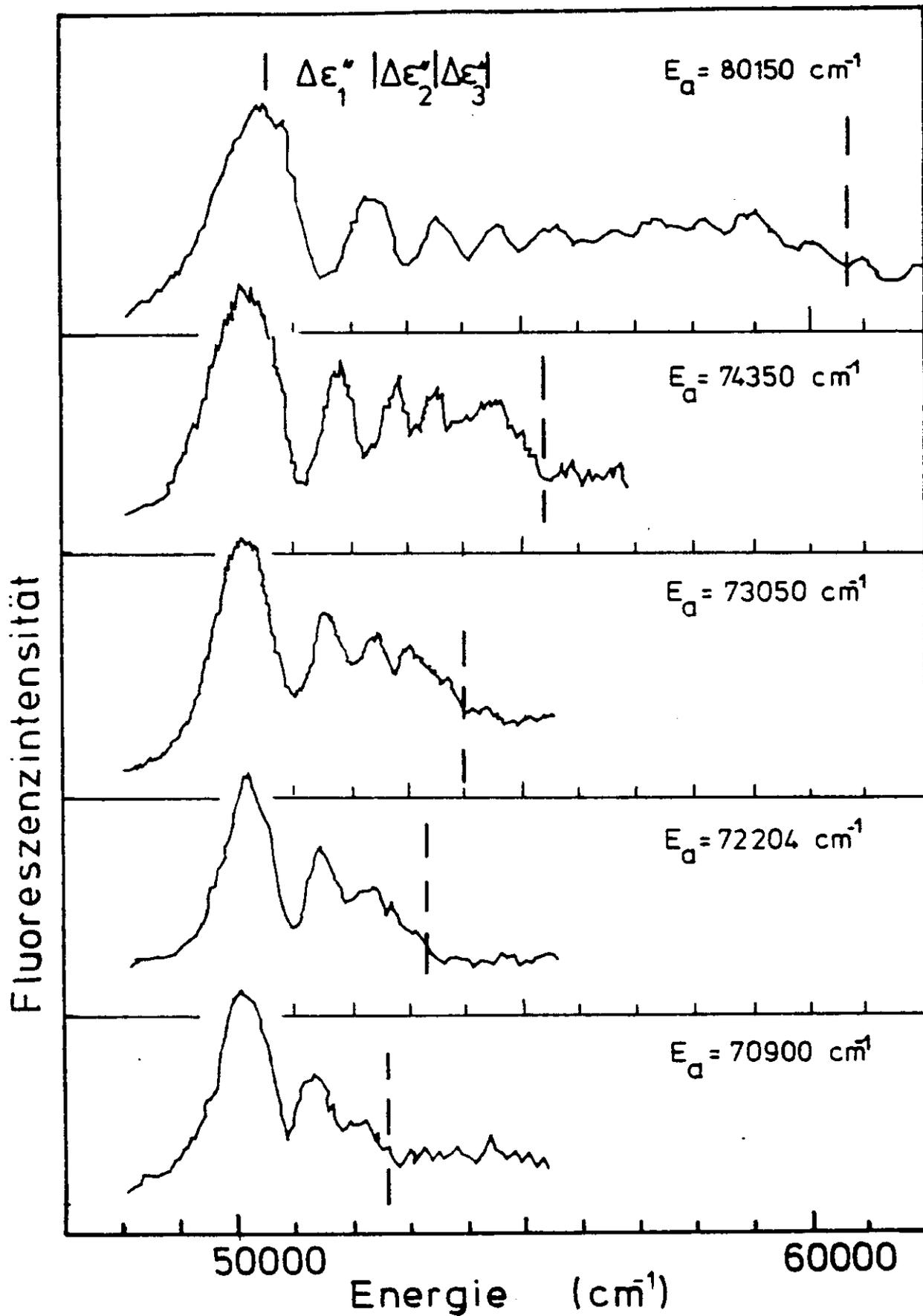


Abb. 5.4.h Niederenergetische Fluoreszenz (gebunden-frei) von Cl_2 bei verschiedenen Anregungsenergien. Mit zunehmender Anregungsenergie nehmen die energetischen Abstände zwischen den Banden leicht zu.

In Abb. 5.4.i ist $(\Delta \epsilon_i^N)^3$ als Funktion der Anregungsenergie dargestellt. Zur Auswertung wurden die in Abb. 5.4.h dargestellten sowie weitere, hier nicht gezeigte Spektren verwendet.

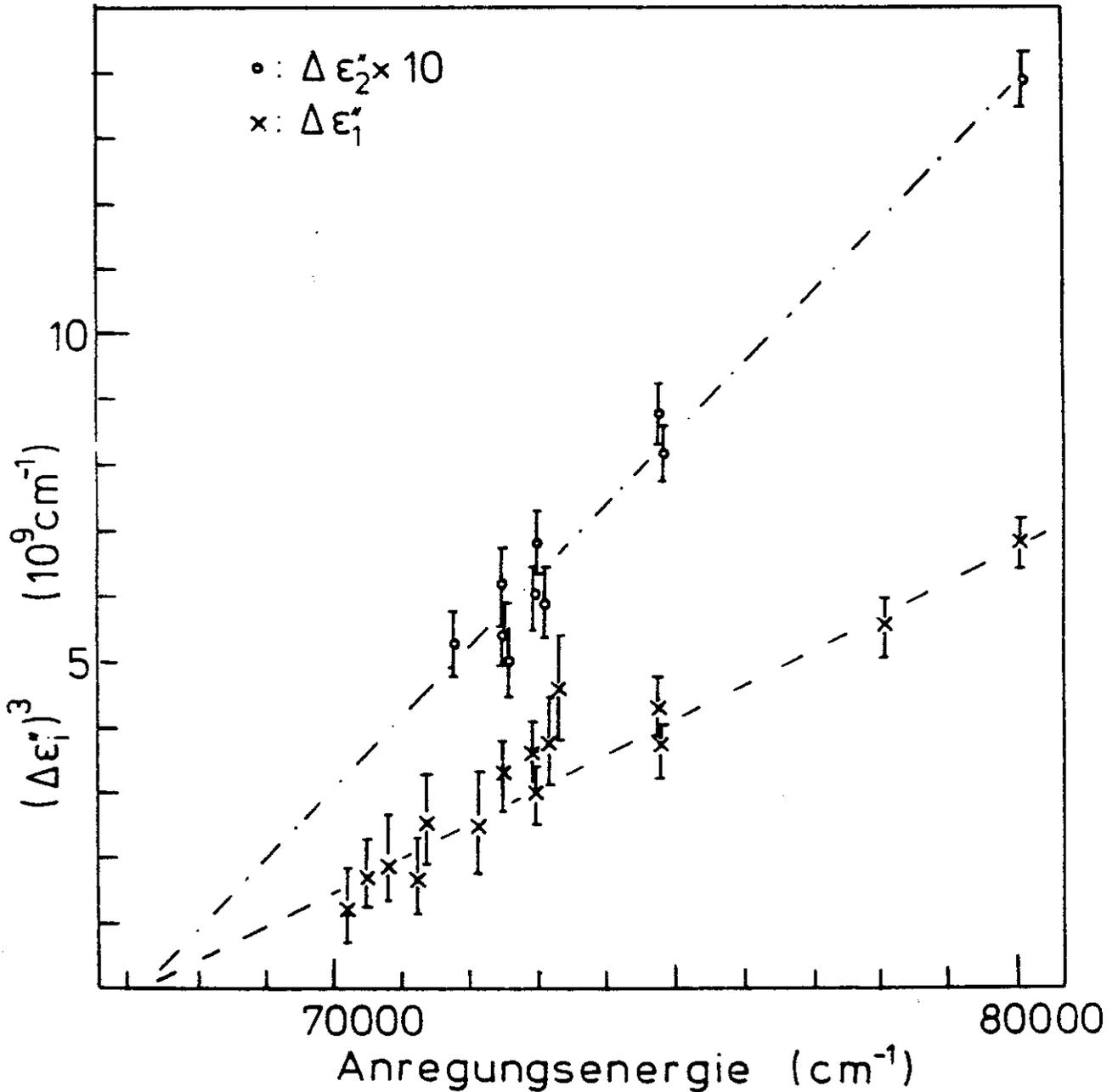


Abb. 5.4.i Der energetische Abstand $(\Delta \epsilon_i^N)^3$ der Fluoreszenzmaxima als Funktion der Anregungsenergie.

Aus dem Diagramm in Abb. 5.4 i lassen sich sowohl ω_e' als auch die Energie des Potentialminimums, E_{\min} , bestimmen. Für ω_e' ergibt sich 235 cm^{-1} , für E_{\min} $67\,200 \text{ cm}^{-1}$. Der Wert von ω_e' paßt hervorragend zu den anderweitig bestimmten Werten von $220 - 240 \text{ cm}^{-1}$. Der für E_{\min} bestimmte Wert weicht dagegen um $\sim 1\,800 \text{ cm}^{-1}$ von dem aus der energetischen Lage der Fluoreszenz des Hauptmaximums bestimmten Wert ab. Verglichen mit den typischen kinetischen Energie ξ'' von $\sim 5\,000 \text{ cm}^{-1} - 10\,000 \text{ cm}^{-1}$ beträgt diese Abweichung $> 10\%$. Sie ist jedoch nicht weiter verwunderlich, da die in Gleichung (5.17) enthaltenen Näherungen für kleine v'_{eff} schlecht sind, wodurch die lineare Extrapolation mit größeren Fehlern behaftet ist.

V.4.2.3 Fluoreszenz aus dem äußeren Umkehrpunkt

Der höherenergetische Einsatz der gebunden-frei Fluoreszenz erfolgt aus dem äußeren Umkehrpunkt bei internuklearen Abständen, bei denen das Grundzustandspotential etwa konstant ist. Die Differenz zwischen Anregungsenergie und der Energie der Fluoreszenz aus dem äußeren Umkehrpunkt ist daher nahezu unabhängig von der Anregungsenergie selbst und ungefähr gleich der Bindungsenergie des Grundzustandes. Aus Abb. 5.4.j läßt sich diese Konstante zu $19\,500 \text{ cm}^{-1}$ in relativ guter Übereinstimmung mit der Grundzustandsbindungsenergie $D_0 = 19\,998 \text{ cm}^{-1}$ (DH 75) bestimmen. In dieser Darstellung sollten sich die Meßpunkte der gestrichelt gezeichneten Geraden $E_{F1} = E_{\text{anr}} - D_0$ asymptotisch nähern.

Daß die Kurve selbst bei hohen Anregungsenergien noch etwas über dieser Geraden liegt ($\sim 500 \text{ cm}^{-1}$), liegt daran, daß auch bei den großen internuklearen Abständen im Grundzustand noch eine gewisse Bindung vorliegt.

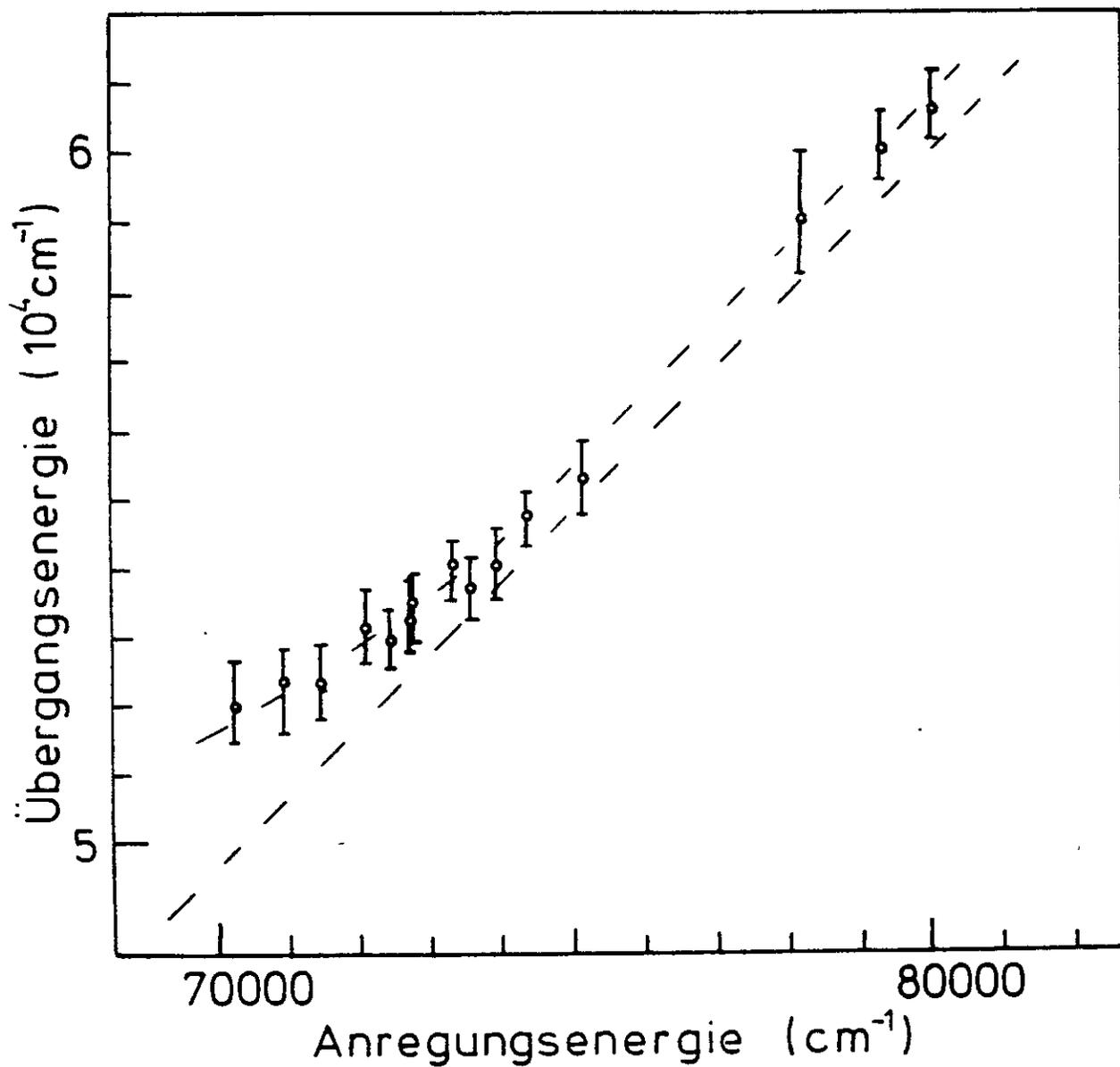


Abb. 5.4.j Fluoreszenz aus dem äußeren Umkehrpunkt als Funktion der Anregungsenergie. Erläuterung siehe Text!

V.4.2.4 Feinstruktur und Bestimmung von R'_e

Der Term $\sin^2 (K \cdot X_L + \pi \cdot v'/2)$ in Gleichung (5.1) wurde bisher vernachlässigt, da die von diesem Term her zu erwartende Feinstruktur am Higiti nicht aufgelöst werden konnte.

Die an der Superlumi mit 2 - 3 mal höherer Auflösung gemessenen Spektren haben dagegen eine Feinstruktur im Bereich der gebunden-frei Fluoreszenz. Aus dieser Feinstruktur soll im folgenden der Gleichgewichtsabstand R'_e bestimmt werden.

Abb. 5.4. k - o zeigt mit verschiedener Anregungsenergie gemessene Spektren. Mit Ausnahme des Spektrums in Abb. 5.4.k sind alle Anregungen in den $1^1\Sigma_u^+$ - Zustand erfolgt. Die Feinstruktur ist am deutlichsten bei der Anregung mit $74\,520\text{ cm}^{-1}$ (Abb. 5.4.b) zu erkennen. Dies ist insofern überraschend, als nach (MJ 79) der energetische Abstand ΔE_f der Feinstruktur nur schwach von v' abhängig und v' für die Spektren in Abb. 5.4.1, m, n sehr ähnlich ist. Es gilt:

$$\Delta E_f = \frac{\omega_e' \cdot \pi \cdot (2v' + 1)^{1/2}}{X_L} \quad (\text{V.18})$$

In Gleichung (5.18) muß man ebenfalls für ein anharmonisches Potential v' durch v'_{eff} ersetzen, die prinzipielle Aussage von (5.18), daß ΔE_f hauptsächlich von X_L abhängt, wird dadurch jedoch nicht verändert. Betrachtet man ausschließlich Übergänge zum Maximum des Differenzpotentials, also mit Fluoreszenzenergien in der Nähe von E_{max} , so stellt Gleichung (5.19)

$$\Delta E_f = \frac{\omega_e' \cdot \pi \cdot (2v'_{\text{eff}} + 1)^{1/2}}{X_L} \quad (\text{V.19})$$

eine gute Näherung für stark anharmonische Potentiale dar, weil die Fluoreszenz aus dem relativ harmonischen Teil des Potentials bei R'_e erfolgt. Die Größe der Feinstrukturaufspaltung sollte daher für die mit ähnlicher Energie angeregten Spektren proportional zu $1/X_L$ sein. X_L hängt nach (5.3) haupt-

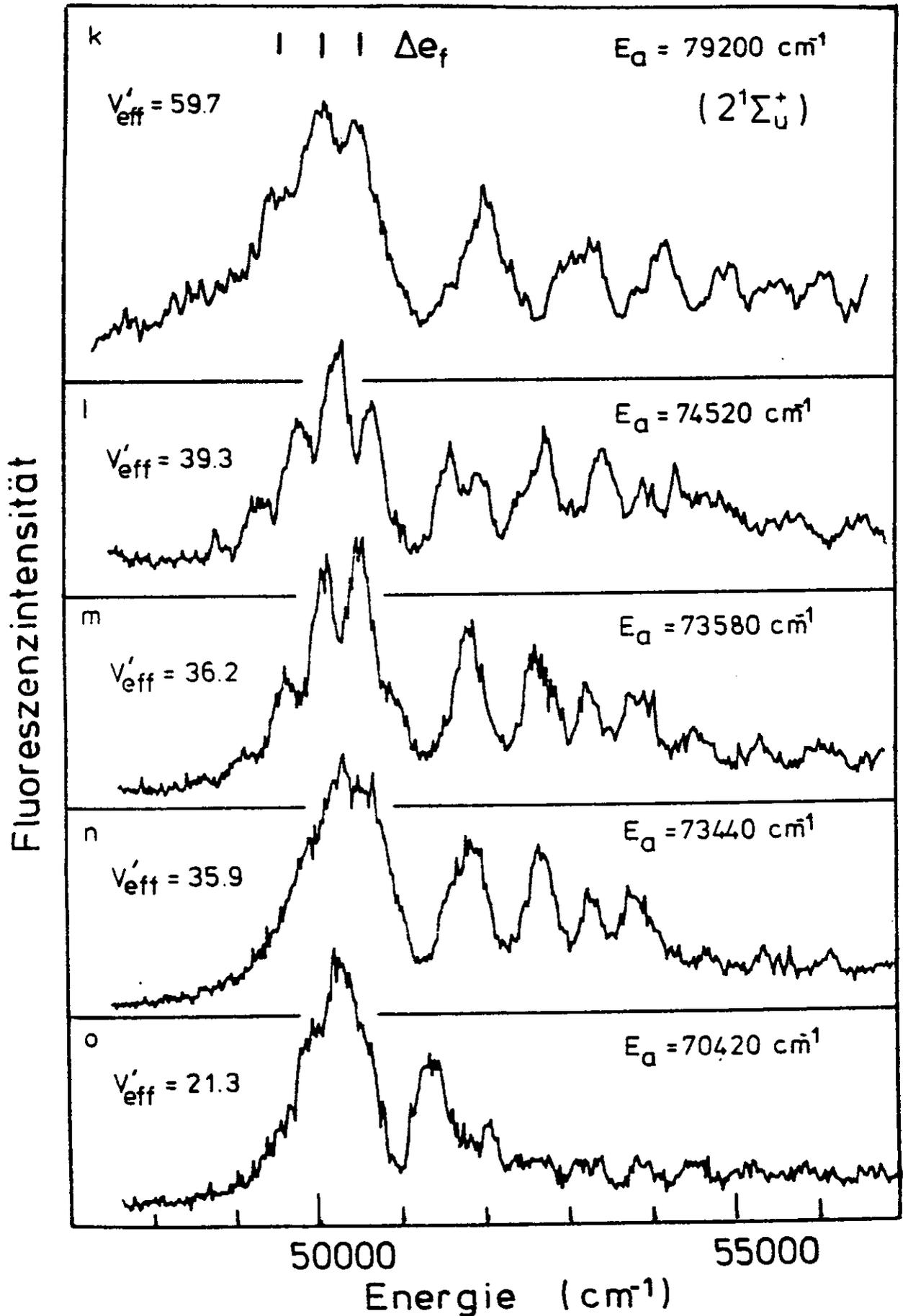


Abb. 5.4.k - o Gebunden-frei Fluoreszenz (Interferenzstruktur) des Cl_2 bei verschiedener Anregungsenergie. Mit Ausnahme von k) wurde der $1^1\Sigma_u^+$ -Zustand angeregt, der Endzustand ist der Grundzustand

sächlich von der Lage und Form des Grundzustandspotential ab. Das Verschwinden der Feinstruktur bei einigen Anregungsenergien (z.B. $73\,450\text{ cm}^{-1}$) läßt sich vermutlich als Überlagerung der von den Isotopen $\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{35}$ und $\text{Cl}^{37}\text{Cl}^{37}$ herrührenden Spektren deuten.

Aus dem gemessenen $\Delta\varepsilon_f$ läßt sich mit (5.19) X_L bestimmen und aus X_L wiederum R'_e . Dazu benötigt man zunächst v'_{eff} . v'_{eff} erhält man aus (5.15) und der Beziehung

$$\varepsilon'_{\text{Re}} = E_{\text{anr}} - E_{\text{min}} + \omega_e''/2 \quad (\text{V.20})$$

$$\text{zu } v'_{\text{eff}} = \frac{E_{\text{anr}} - E_{\text{min}} + \omega_e''/2}{\omega_e'} - 1/2 \quad (\text{V.21})$$

Der Termin $\omega_e''/2$ kommt hinzu, weil die Anregungsenergie von $v'' = 0$ an zählt, der Nullpunkt der Energieskala für E_{min} aber das Minimum des Grundzustandspotentials ist.

Aus der gemessenen Feinstrukturaufspaltung von $460 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ bei einer Anregungsenergie $74\,520\text{ cm}^{-1}$ ergibt sich unter Verwendung von $\omega_e' = 230\text{ cm}^{-1}$, $E_{\text{min}} = 65\,400\text{ cm}^{-1}$ und damit $v'_{\text{eff}} = 39,6$ X_L zu $14,1$.

Nach Mies und Julienne (MJ 79) läßt sich X_L auch als

$$X_L = k_{\text{osc}} (L_e + x) = k_{\text{osc}} \int_{R_c}^{R'_e} \left(\frac{\varepsilon'' - V_L(R)}{\varepsilon'' - V_L(R'_e)} \right)^{1/2} dR \quad (\text{V.22})$$

schreiben.

In dem Integral ersetzt man dazu ε'' durch

$$\varepsilon'' = E_{\text{anr}} - E_{\text{fluor}} - D_0'' \quad (\text{V.23})$$

mit

$$D_0'' = D_e'' - \omega_e''/2 \quad (\text{V.24})$$

Dies gilt jedoch in guter Näherung nur für ein sehr flaches Grundzustandspotential. Da das Integral $(L_e + x)$ nur schwach von \mathcal{E}' abhängt (siehe Abschnitt III.7.3), ist (5.23) für die Auswertung des Integrals in X_L eine hinreichend genaue Näherung. Für die numerische Integration von (5.22) wird das Grundzustandspotential $V_L(r)$ durch ein Morsepotential mit $D_e = 20\,277\text{ cm}^{-1}$, $\beta = 1,988$, $r_0 = 1,989\text{ \AA}$ approximiert (DH 75). Mit $\mathcal{E}' = 4\,100\text{ cm}^{-1}$ und dem dazugehörigen $R'_e = 1,62\text{ \AA}$ läßt sich X_L als Funktion von R'_e berechnen. Tabelle 5.4.1 zeigt diese Abhängigkeit.

| R'_e (Å) | 2,5 | 2,6 | 2,7 | 2,8 | 2,9 |
|--------------------|------|------|------|------|------|
| X_L berechnet | 10,5 | 12,3 | 14,1 | 16,0 | 18,1 |

Tabelle 5.4.1 Für ein Morsepotential (Parameter siehe Text) durch numerische Integration für X_L berechnete Werte als Funktion von R'_e .

Der aus dem gemessenen $X_L = 14.1$ bestimmte Wert $R'_e = 2.70\text{ \AA} \pm 0.06\text{ \AA}$ ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem von Peyerimhoff und Buenker (PB 81) berechneten Wert von 2.71 \AA . Diese gute Übereinstimmung war auch schon von der guten Übereinstimmung zwischen der gemessenen und berechneten spektralen Lage E_{\max} des Hauptmaximums der gebunden-frei Fluoreszenz zu erwarten. Daß es sich bei den durch Anregung in den $2\ ^1\Sigma_u^+$ Zustand ($E_{\text{anr}} = 79\,100\text{ cm}^{-1}$) ebenfalls gemessenen Banden bei $\sim 50\,000\text{ cm}^{-1}$ nicht um eine zufällige energetische Übereinstimmung mit den Banden der gebunden-frei Fluoreszenz handelt, ergibt sich aus dem aus der Feinstrukturaufspaltung ($\Delta\mathcal{E}_f \cong 500\text{ cm}^{-1}$) bestimmten Wert $R'_e = 2.77\text{ \AA} \pm 0.1\text{ \AA}$.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß durch die Analyse der gebunden-frei Fluoreszenz die von Peyerimhoff und Buenker gerechnete Potentialkurve des $1\ ^1\Sigma_u^+$ -Zustandes (PB 81) in der Nähe des Minimums bis auf wenige 100 cm^{-1} und damit innerhalb der Fehlergrenze der Rechnung von 0.1 eV hervorragend bestätigt

wird. Die Analyse zeigt ferner, daß der $2^1\Sigma_u^+$ - Zustand zumindest teilweise strahlend über den $1^1\Sigma_u^+$ - Zustand zerfällt. Die durch Anregung des $2^1\Sigma_u^+$ -Zustandes beobachtete gebunden-frei Fluoreszenz wurde hier nicht gesondert betrachtet, da sie sich nahtlos an die durch Anregung des $1^1\Sigma_u^+$ - Zustandes gemessene Fluoreszenz anfügt. Der strahlende Zerfall des $2^1\Sigma_u^+$ - Zustandes über den $1^1\Sigma_u^+$ - Zustand wird näher in dem Abschnitt V.9 und V.10 diskutiert.

V.5 Hochaufgelöste Absorption im Bereich $73\ 000\ \text{cm}^{-1}$ bis $77\ 000\ \text{cm}^{-1}$

Abb. 5.5.a zeigt ein an der Superlumi gemessenes Absorptionsspektrum von 0.1 Torr Cl_2 mit natürlicher Isotopenkonzentration. Die spektrale Auflösung beträgt $0,07\ \text{\AA}$ (Peakhalbwertsbreite). Bei $1\ 350\ \text{\AA}$ ($\cong 75\ 000\ \text{cm}^{-1}$) entspricht das einer Auflösung von $\sim 4\ \text{cm}^{-1}$, immer noch zu wenig, um einzelne Rotationslinien vom Cl_2 sicher zu trennen. Die Auflösung ist jedoch groß genug, um die Einhüllende der Rotationsstruktur und damit die Schattierung der Schwingungsbanden sicher zu bestimmen. Im Gegensatz zu den im folgenden häufig zitierten Messungen von Douglas (D 81) wurden nicht nur die Positionen der Linien, sondern auch die relativen Wirkungsquerschnitte gemessen.

Die Feinstruktur in dem Spektrum ist kein Rauschen, sondern die reproduzierbare Einhüllende der Rotationsstrukturen (siehe Abb. 5.5.b).

Die in Abschnitt V.2 schon beschriebenen Progressionen werden hier genauer analysiert.

Die stärkste Progression hat blauschattierte und z.T. diffuse Schwingungsbanden.

Die Unschärfe des (2 - 0) Übergangs ist größer als die Auflösungsgrenze des Monochromators von $\sim 4\ \text{cm}^{-1}$, die Lebensdauer des Zustandes gemäß $\Delta t \geq \hbar/\Delta E$ kleiner als 10^{-12} sek. Diese kurze Lebensdauer wird durch das Fehlen von Fluoreszenz aus diesem Zustand bestätigt (Abschnitt V.6.1). Die Progression I wurde bereits in Abschnitt V.2 dem $2^1\Pi_u$ -Zustand (PB 81) zu-

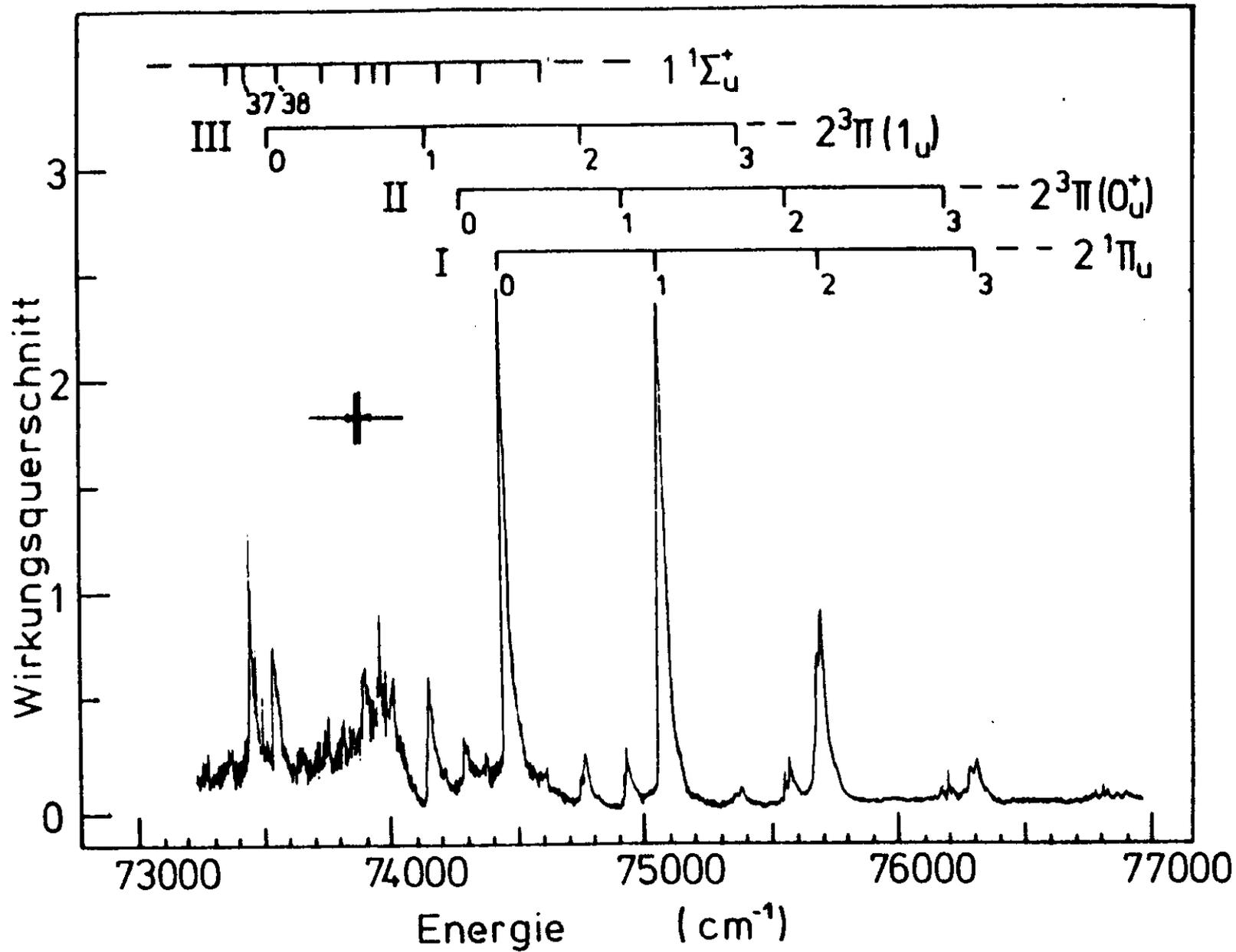


Abb. 5.5.a Hochaufgelöstes Absorptionsspektrum von 0.1 Torr Cl_2 . Die eingezeichneten Progressionen gehören jeweils zum häufigsten Isotop $\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{35}$.

geordnet. In Tabelle 5.5.1 sind die experimentellen Daten dieser und der anderen regelmäßigen Progressionen dargestellt und mit den theoretischen Werten (PB 81) sowie den Messungen von Douglas (D 81) verglichen. Innerhalb der jeweiligen Fehlergrenzen mit Ausnahme der energetischen Lage des $2 \ ^3\Pi_u$ Zustandes (PB 81) herrscht Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Dies gilt auch für den aus der r-Abhängigkeit der berechneten Franck-Condon-Faktoren des $2 \ ^1\Pi_u$ Zustandes bestimmten Wert r_e ($2 \ ^1\Pi_u$). Aus dem gemessenen Isotopensplitting der einzelnen Schwingungsbanden lassen sich die (0 - 0)-Übergänge bestimmen. Sie liegen für die Progressionen II und III bei $74\ 280\ \text{cm}^{-1}$ und $73\ 532\ \text{cm}^{-1}$. Beide Progressionen sind blauschattiert. Laut Douglas besitzen sie $\Sigma \rightarrow \Sigma$ bzw. $\Sigma \rightarrow \Pi$ Charakter. Auf Grund der geringeren Wirkungsquerschnitte beider Progressionen, verglichen mit der Progression I, schlägt er vor, diese Progressionen den Komponenten eines $^3\Pi_u$ -Zustandes zuzuordnen. Bei intermediärer Kuppelung zwischen Fall a) und c) sind Übergänge aus dem Grundzustand in die resultierenden 0_u^+ und 1_u Komponenten möglich, wenn auch deutlich schwächer als der voll erlaubte $X \ ^1\Sigma_g^+ \rightarrow 2 \ ^1\Pi_u$ Übergang.

Tabelle 5.5.1 Vergleich zwischen experimentellen und aus ab initio Rechnungen bestimmten Potentialkurvenparameter der Progressionen I, II, III

| Progression | I | | | II | | | III | | |
|------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|-----------------------------|--|--------------------------|-----------------------------|--|--------------------------|-----------------------------|
| Zuordnung | $2^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ | | | $2^3\Pi(O_u^+) \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ | | | $2^3\Pi(1_u) \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ | | |
| $v' \leftarrow v''$ | $^{35}\text{Cl}_2$ a) | $^{35}\text{Cl}_2$ b) | $^{35-37}\text{Cl}_2$ b) | $^{35}\text{Cl}_2$ a) | $^{35}\text{Cl}_2$ b) | $^{35-37}\text{Cl}_2$ b) | $^{35}\text{Cl}_2$ a) | $^{35}\text{Cl}_2$ b) | $^{35-37}\text{Cl}_2$ b) |
| 0-0 | 74441.2 | 74443 | | 74284.2 | 74283 | | 73531.7 | 73532 | |
| 1-0 | 75063 | 75065 | | 74928.04 | 74928 | 74898 | 74150 | 74148 | |
| 2-0 | 75687 | 75690 | 75671 | 75562.88 | 75558 | 75539 | 74764.2 | 74758 | 74740 |
| 3-0 | | 76296 | 76270 | | 76182 | 76152 | 75366 | 75364 | 75340 |
| w_e b) | | 634 | | | 653 | | | 620 | |
| $w_e x_e$ b) | | 4 | | | 4.5 | | | 2.5 | |
| r_o | 1.93 | 1.91 | | | | | | | |
| r_o c) | 1.94 | | | 1.94 | | | | | |
| E d,c) | 74300 | | | 70600 | | | | | |
| $X^2\Pi_g(\text{Cl}_2^+)$ c) | $w_e = 620; r_o = 1.92$ | | | | | | | | |
| Notation in e) | P | | | nicht vorhanden | | | M | | |

a) Douglas (D 81); b) diese Arbeit; c) ab initio Rechnungen (PB 81); d) Energiedifferenz zwischen den Potentialkurvenminima; e) Lee und Walsh (LW 59)

Die aus Abb. 5.5.a bestimmten Franck-Condon Faktoren der einzelnen Schwingungsbanden hängen in beiden Progressionen in ganz ähnlicher Weise von v' ab, die Progression III ist lediglich $\sim 50\%$ stärker als die Progression II. Berücksichtigt man, daß Progression III nach Douglas (D 81) einen Q-Zweig besitzt, stimmen die Oszillatorstärken der beiden Zustände sehr gut überein und stärken die Zuordnung zu den Komponenten eines $^3\Pi_u$ -Zustandes. Nach den Rechnungen von Peyerimhoff und Buenker (PB 81) liegt der energetisch nächste $^3\Pi_u$ -Zustand für diese Zuordnung $\sim 3\,000\text{ cm}^{-1}$ zu tief, weit außerhalb der Fehlergrenze der Rechnung für Singulett-Zustände von $500 - 1\,000\text{ cm}^{-1}$. Durch Elektronenverlustspektren von Jureta et al. (JCKC 81) konnte im für den $2\ ^3\Pi_u$ -Zustand vorhergesagten Bereich kein Zustand nachgewiesen werden, es ist daher sehr wahrscheinlich, daß der $2\ ^3\Pi_u$ -Zustand um die besagten $3\,000\text{ cm}^{-1}$ höher liegt und den Progressionen II und III zugeordnet werden kann. Vermutlich wurden die Triplettzustände mit geringerer Genauigkeit als die Singulettzustände gerechnet.

Die vierte Progression in diesem Energiebereich wurde bereits dem $1\ ^1\Sigma_u^+$ -Zustand zugeordnet. Die Schwingungsbanden sind vielfach extrem rotschattiert, teilweise lassen sich einzelne Rotationslinien erkennen. Die Stärke der Banden nimmt von $\sim 70\,000\text{ cm}^{-1}$ bis $\sim 73\,400\text{ cm}^{-1}$ fast monoton zu, die Abstände zwischen benachbarten Schwingungsbanden eines Isotops schwanken z.T. erheblich. Auch die starken Banden bei $73\,440\text{ cm}^{-1}$, $73\,910\text{ cm}^{-1}$, $74\,020\text{ cm}^{-1}$ sowie weitere rotschattierte Banden gehören zu dieser Progression. Die Banden der beiden häufigsten Cl_2 Isotope $\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{35}$ und $\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{37}$ überlappen sich, wodurch eine Analyse erschwert wird.

Bis auf die blauschattierte Bande bei $73\,440\text{ cm}^{-1}$ lassen sich die von Douglas (D 81) gemessenen Banden, sofern sie nicht zu stark überlagert sind, sicher identifizieren. Bei $73\,440\text{ cm}^{-1}$ mißt Douglas allerdings keine Bande, dafür aber $\sim 100\text{ cm}^{-1}$ bei $73\,341\text{ cm}^{-1}$ eine von der Stärke her dem (0-0) Übergang der Progression III ähnliche, ebenfalls blauschattierte Bande, die in dem Spektrum von Abb. 5.5.a fehlt. Da auch die hochaufgelösten Messungen von Le Calvé und Castex (CCBD 81) lediglich bei $73\,440\text{ cm}^{-1}$, nicht aber bei $73\,341\text{ cm}^{-1}$ eine starke

Bande zeigen, liegt in der Arbeit von Douglas (D 81) vermutlich ein Druckfehler vor.

In Abb. 5.5.b ist ein Ausschnitt um diese Bande herum mit gespreizter Energieskala dargestellt.

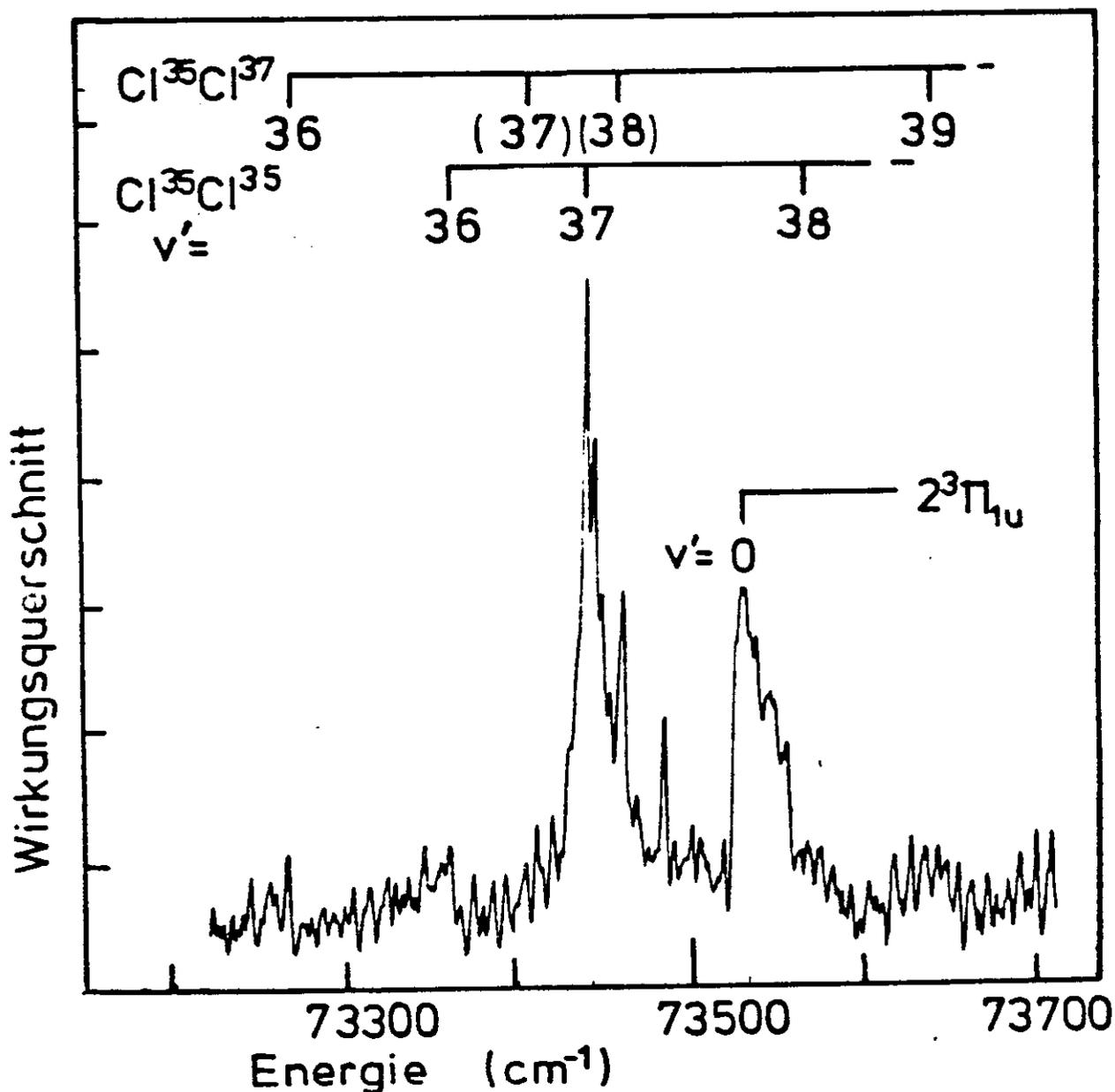


Abb. 5.5.b Hochaufgelöste Absorption von natürlichem Cl₂. Bis auf den (0-0) Übergang des 2³Π_{1u}-Zustands gehören alle Banden zum 1¹Σ_g⁺-Zustand. Die Numerierung der Schwingungsniveaus erfolgte durch Vergleiche mit Modellrechnungen (siehe Abschnitt v.6.4)

Man erkennt deutlich die Blauschattierung der Banden bei $73\,440\text{ cm}^{-1}$ und des (0-0) Übergangs der Progression III bei $73\,531\text{ cm}^{-1}$. Die Bestimmung der Isotopenzugehörigkeit der Banden wurde von Douglas (D 81) übernommen. Die blauschattierte Bande bei $73\,440\text{ cm}^{-1}$ läßt sich, wie auch in den nächsten beiden Abschnitten noch weiter begründet wird, einem Übergang in ein in der kleinen Potentialmulde des $1^1\Sigma_u^+$ -Zustandes lokalisiertes Schwingungsniveau zuordnen. In dem im nächsten Abschnitt diskutierten Modellpotential des $1^1\Sigma_u^+$ -Zustandes beträgt die Schwingungsquantenzahl dieses Niveaus $v' = 37$. Mit dieser Zuordnung läßt sich die Blauschattierung erklären, da das Minimum bei kleineren Kernabständen als der Grundzustand lokalisiert ist. In diesem Fall wird man ein ungewöhnliches Isotopensplitting erwarten. Die Banden bei $73\,365\text{ cm}^{-1}$ und $73\,560\text{ cm}^{-1}$ gehören zum Isotop $\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{35}$ (D 81), auch die stärkste Bande bei $73\,440\text{ cm}^{-1}$ (blauschattiert) sollte zu diesem Isotop gehören. Die Banden bei $73\,276\text{ cm}^{-1}$ und $73\,665\text{ cm}^{-1}$ fehlen in Douglas (D 81) Messungen und sollten daher Banden des Isotops $\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{37}$ sein. Vermutlich gehören die nicht ganz eindeutig identifizierten Banden bei $73\,420\text{ cm}^{-1}$ und $73\,460\text{ cm}^{-1}$ ebenfalls zum Isotop $\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{37}$. Letztere sollte dann der blauschattierten Bande ($73\,440\text{ cm}^{-1}$, $v' = 37$) entsprechen, d.h. ebenfalls zu einem in der kleinen Potentialmulde des $1^1\Sigma_u^+$ -Zustandes lokalisierten Schwingungsniveau gehören. Die Schwingungsquantenzahl wäre dann allerdings um 1 höher, d.h. $v' = 38$. Diese Vermutungen müßten jedoch durch weitere Messungen an isotonenreinem Cl_2 erhärtet werden. Die auch von Lee und Walsh (LW 59) gemessenen Bande bei $\sim 72\,940\text{ cm}^{-1}$ ist in dem mit mittlerer Auflösung gemessenen Spektrum recht stark (Abb. 5.2.d). In den hochaufgelösten Messungen (dieser Arbeit, D 81, CCBD 81) existiert keine vergleichbare. Die relativ starke Absorption bei mittlerer Auflösung läßt sich vermutlich durch die Überlagerung der Bande bei $72\,977\text{ cm}^{-1}$ und Banden des $\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{37}$ Isotop erklären. Im Energiebereich $70\,000\text{ cm}^{-1} - 75\,000\text{ cm}^{-1}$ liegen nach Douglas (D 81) weitere meist sehr schwache, ebenfalls stark rotschattierte Banden mit $\Sigma \rightarrow \Sigma$ Charakter. Sie lassen sich

möglicherweise als Übergänge zur O_u^+ -Komponente des von Peyerimhoff und Buenker (PB 81) nicht gerechneten, zu $Cl^+(3p) + Cl^-(1 \)$ dissoziierenden, $^3\Sigma_u^-$ -Zustand deuten. Störungen zwischen diesem Zustand und dem $1^1\Sigma_u^+$ -Zustand könnten auch die Unregelmäßigkeiten der Abstände zwischen den Energieniveaus des $1^1\Sigma_u^+$ -Zustands unterhalb des avoided crossings erklären.

V.6 Anregung der integralen Fluoreszenz im Bereich $71\ 000\ \text{cm}^{-1}$ bis $76\ 000\ \text{cm}^{-1}$ und Vergleich mit berechneten Franck-Condon Faktoren des $1^1\Sigma_u^+$ -Zustandes.

V.6.1 Überblick

In Abb. 5.6.a ist ein Anregungsspektrum der integralen Fluoreszenz ($\sim 30\ 000 - 80\ 000\ \text{cm}^{-1}$) und zum Vergleich ein Absorptionsspektrum dargestellt. Das Anregungsspektrum wurde mit einer spektralen Auflösung von $0.5\ \text{\AA}$ gemessen, die Absorption mit $0.07\ \text{\AA}$.

Die starken Banden des häufigsten Isotops $Cl^{35}Cl^{35}$ sind in Abb. 5.6.a markiert (D 81). Das Anregungsspektrum unterscheidet sich vom Absorptionsspektrum durch das Fehlen aller Banden der Zustände $2^1\Pi_u$, $2^3\Pi_{0u}^+$ und $2^3\Pi_{1u}$.

Wie sich schon aus den z.T. diffusen Absorptionsbanden schließen ließ, zerfallen diese Zustände durch Praedissoziation (siehe auch Abschnitt V.10). Das Anregungsspektrum wurde an einer optisch dünnen Schicht ($\tau \ll 1$ für die Banden der $1^1\Sigma_u^+$ Progression) gemessen und stellt daher den Absorptionseffektivquerschnitt der Zustände dar, die zur Fluoreszenz beitragen. Da außer dem $1^1\Sigma_u^+$ offenbar kein anderer elektronischer Zustand merklich beiträgt, läßt sich das Anregungsspektrum als partieller Wirkungsquerschnitt des $1^1\Sigma_u^+$ -Zustandes auffassen. Neben den z.T. irregulären Abständen der Schwingungsniveaus fällt besonders die für ein Absorptionsspektrum ungewöhnliche Intensitätsverteilung auf,

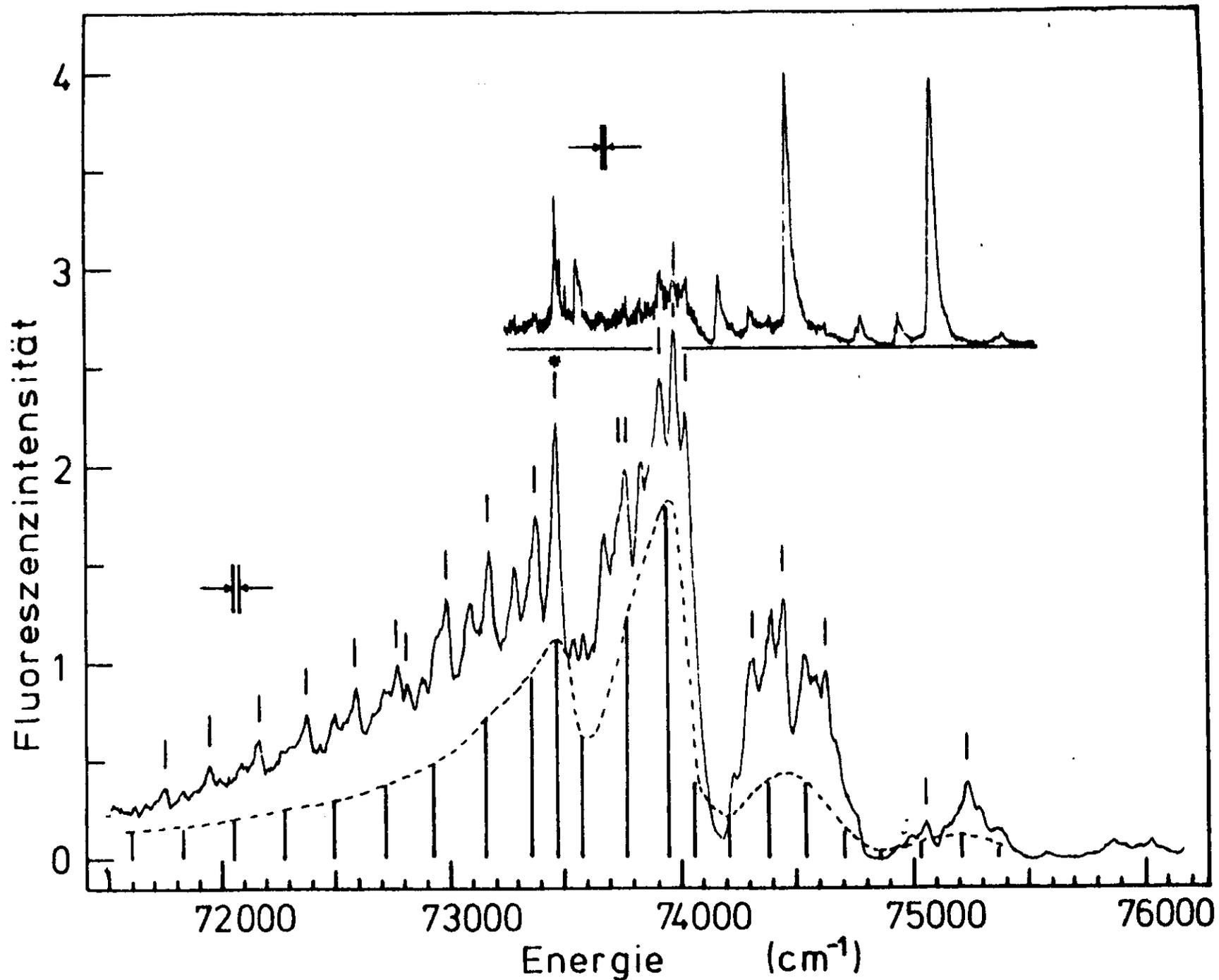


Abb. 5.6.a Anregungsspektrum der integralen Fluoreszenz (auf die einfallende Intensität nominiert). Vergleich mit einem Absorptionsspektrum (oberes Bild) und für den 1¹Σ_g⁺-Zustand berechneten Franck-Condon-Faktoren.

im Gegensatz zu den meisten Absorptionsspektren besitzt es mehrere-Intensitätsmaxima.

Unterhalb des Anregungsspektrums sind außerdem für den Übergang $X \ ^1\Sigma_g^+ \rightarrow 1 \ ^1\Sigma_u^+$ berechnete Franck-Condon Faktoren in Form eines Balkenspektrums eingezeichnet.

Sie kommen zustande durch Übergänge in die Schwingungsniveaus eines Potentials mit doppeltem Minimum. Die Franck-Condon Faktoren wurden nur für das thermisch am stärksten besetzte Rotationsniveau $J = 30$ des häufigsten Isotops $\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{35}$ berechnet, während im Anregungsspektrum auch die anderen Rotationsbanden sowie die Banden des Isotops $\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{37}$ enthalten sind. Banden des Isotops $\text{Cl}^{37}\text{Cl}^{37}$ konnten nicht identifiziert werden.

V.6.2 Ergebnisse

Durch eine Anpassung der für verschiedene Modellpotentiale berechneten Franck-Condon Faktoren an die im Anregungsspektrum der integralen Fluoreszenz gemessenen Intensitäten läßt sich die Potentialkurve des $1 \ ^1\Sigma_u^+$ - Zustandes näherungsweise bestimmen. Das Ergebnis der Anpassung soll in diesem Abschnitt, der Einfluß der einzelnen Potentialkurvenparameter im nächsten Abschnitt dargestellt werden.

Abb. 5.6.b zeigt die Potentialkurven von Grund- und angeregtem Zustand sowie einige dazugehörige Wellenfunktionen, die für die Berechnung der in Abb. 5.6.a dargestellten Franck-Condon Faktoren benutzt wurden. Zur Berechnung wurde ferner ein r-abhängiges, aus dem von Peyerimhoff und Buenker (PB 80) durch leichte Modifikation hervorgegangenes elektronisches Übergangsmoment verwendet (Abb. 5.7j).

Als Grundzustandspotential wurde ein Hulburt-Hirschfelder-Potential (HH 41, H 50) mit den von Douglas und Hoy (DH 75) bestimmten Parametern des Grundzustandes benutzt. Das Potential des $1 \ ^1\Sigma_u^+$ - Zustandes entstand durch Modifikation des ab initio Potentials (PB 81). Hierzu wurde es analytisch dar-

gestellt als Überlagerung aus einem ionischen Potential und einem Morsepotential, die bei einem wählbaren R_{\max} (siehe Abb. 5.6.e) stetig aneinander angepaßt sind. Eine detaillierte Beschreibung der Potentiale sowie der zur Berechnung der Franck-Condon Faktoren entwickelten Programme befindet sich im Anhang.

Die Potentialparameter des angeregten Zustandes wurden solange variiert, bis sich eine gute Übereinstimmung zwischen den im Anregungsspektrum gemessenen und den berechneten Franck-Condon Faktoren ergab. Das Potential in Abb. 5.6.b stellt das Ergebnis dieser Rechnungen dar. Es unterscheidet sich von dem von Peyerimhoff und Buenker (PB 81) gerechneten Potential hauptsächlich durch eine Verschiebung von 0.07 \AA zu kleineren Kernabständen hin. Innerhalb der Fehlergrenzen der Rechnung ($\pm 800 \text{ cm}^{-1}$) stimmen beide Potentiale überein. Die Verschiebung von 0.07 \AA der Potentiale gegeneinander ist deutlich größer als die entsprechende Abweichung von 0.03 \AA beim Grundzustandspotential.

Das hier benutzte Verfahren zur Bestimmung des Potentials vom $1^1\Sigma_u^+$ - Zustand ist in seiner Genauigkeit zu begrenzt, als daß es sich lohnte, die Zahl der Fits sehr weit zu treiben. Die Genauigkeit wird im wesentlichen durch folgende Faktoren bestimmt: Die niedrigen Schwingungsniveaus unterhalb des avoided crossing sind vermutlich durch einen weiteren Zustand gestört (O_u^+ Komponente eines $3^3\Sigma_u^-$) und lassen sich nicht bis zu $v' = 0$ verfolgen. Außerdem hängen die berechneten Franck-Condon Faktoren vom elektronischen Übergangsmoment ab, das im Franck-Condon Bereich stark r-abhängig ist. Der Einfluß der Potentialkurvenparameter wird in Abschnitt V.6.3 diskutiert.

Die gute Übereinstimmung zwischen gerechneten und gemessenen Franck-Condon Faktoren zeigt, daß die adiabatische Näherung, auf der die Potentialkurve des $1^1\Sigma_u^+$ - Zustandes beruht, recht gut ist. Es bleibt jedoch offen, ob die unregelmäßigen Abstände der Schwingungsniveaus auch weit unterhalb des avoided crossings von nicht adiabatischen Termen im Hamiltonoperator oder wie bisher angenommen von der Störung eines weiteren Zustandes abhängen.

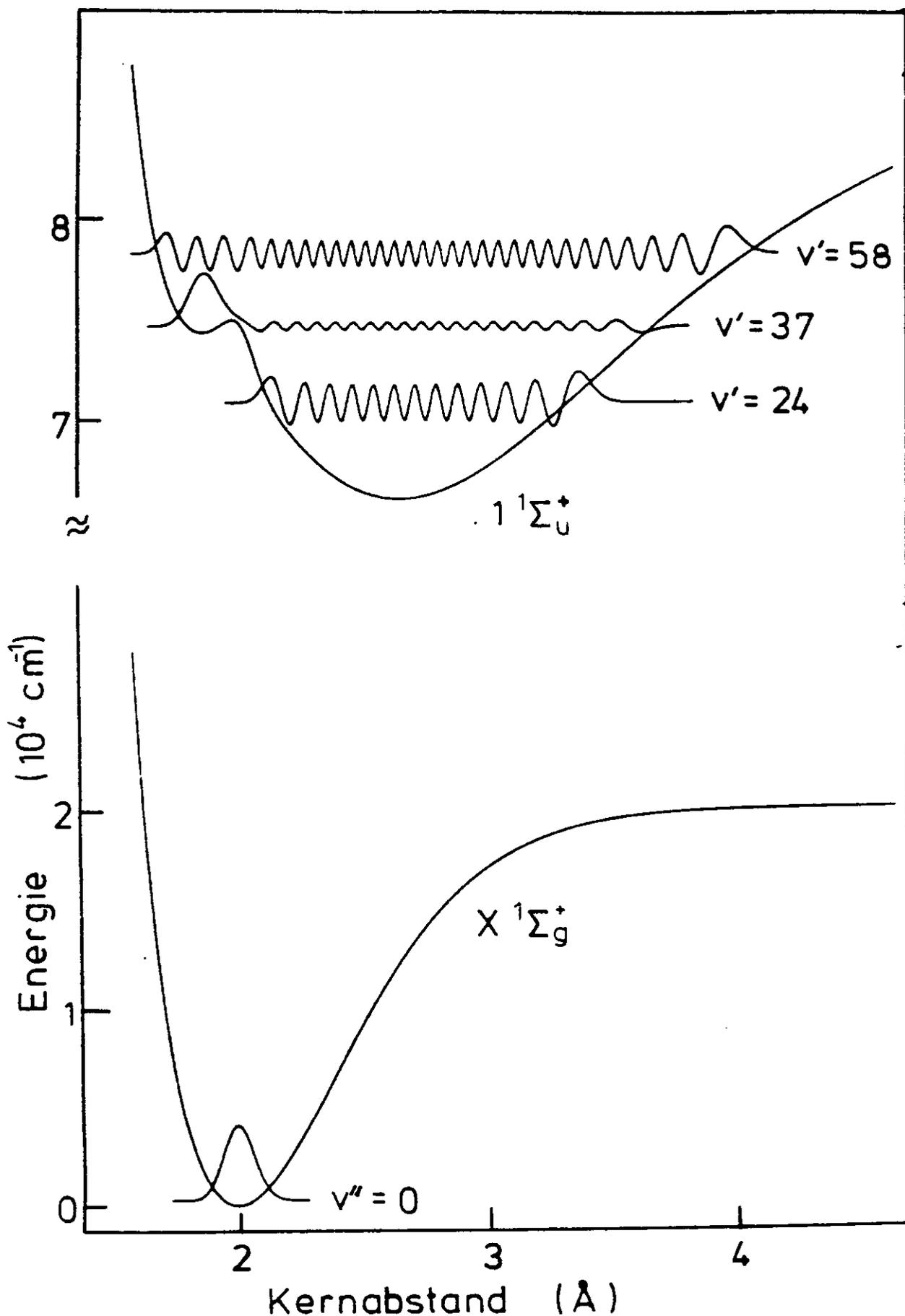


Abb. 5.6.b Zur Berechnung der Franck-Condon Faktoren des Übergangs $X\ ^1\Sigma_g^+ \rightarrow 1\ ^1\Sigma_u^+$ verwendete Potentiale und Wellenfunktionen.

Die relativen Intensitäten der zum $1^1\Sigma_u^+$ - Zustand gehörenden Banden stimmen im Anregungsspektrum der integralen Fluoreszenz und im Absorptionsspektrum recht gut überein, Praedissoziation kann nicht nachgewiesen werden (siehe auch Abschnitt V.10). Für den Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Franck-Condon Faktoren wurde das Anregungsspektrum gewählt, da hier auch bei niedrigen Drücken die Intensitäten schwacher Banden gemessen werden können. Jeweils bei den Energien der starken Progression I ($2^1\Pi_u$) sind kleine Intensitätseinbrüche im Anregungsspektrum zu erkennen. Hier ist vermutlich die Näherung, daß das Meßgas optisch dünn ist, nicht mehr ganz erfüllt, da die starken Banden der Progression I bereits einen nicht mehr vernachlässigbaren Teil der Gesamtstrahlung absorbieren, die dann zur Anregung des $1^1\Sigma_u^+$ - Zustandes nicht mehr zur Verfügung steht.

Das Anregungsspektrum in Abb. 5.6.a läßt sich anschaulich verstehen, wenn man die zum $1^1\Sigma_u^+$ - Zustand gehörenden Schwingungsniveaus und deren in Abb. 5.6.b und Abb. 5.6.c dargestellten Wellenfunktionen betrachtet.

Die energetischen Abstände der Schwingungsniveaus sind im Bereich des avoided crossing stark irregulär. Die dazugehörigen Wellenfunktionen sind abhängig von der Schwingungsquantenzahl vorwiegend im ionischen Teil des Potentials lokalisiert, zum Teil aber auch bei kleinen Kernabständen. Die kleine vom Rydberg Zustand gebildete Potentialmulde ist tief genug, um ein einzelnes Schwingungsniveau aufzunehmen, in der Modellrechnung ist es das Niveau $v' = 37$. In Abb. 5.6.b, c kann man erkennen, daß es als einziges in dieser Potentialmulde stark gebunden ist. Diesem Schwingungszustand wurde bereits im vorigen Abschnitt die blauschattierte Bande bei $73\,440\text{ cm}^{-1}$ zugeordnet.

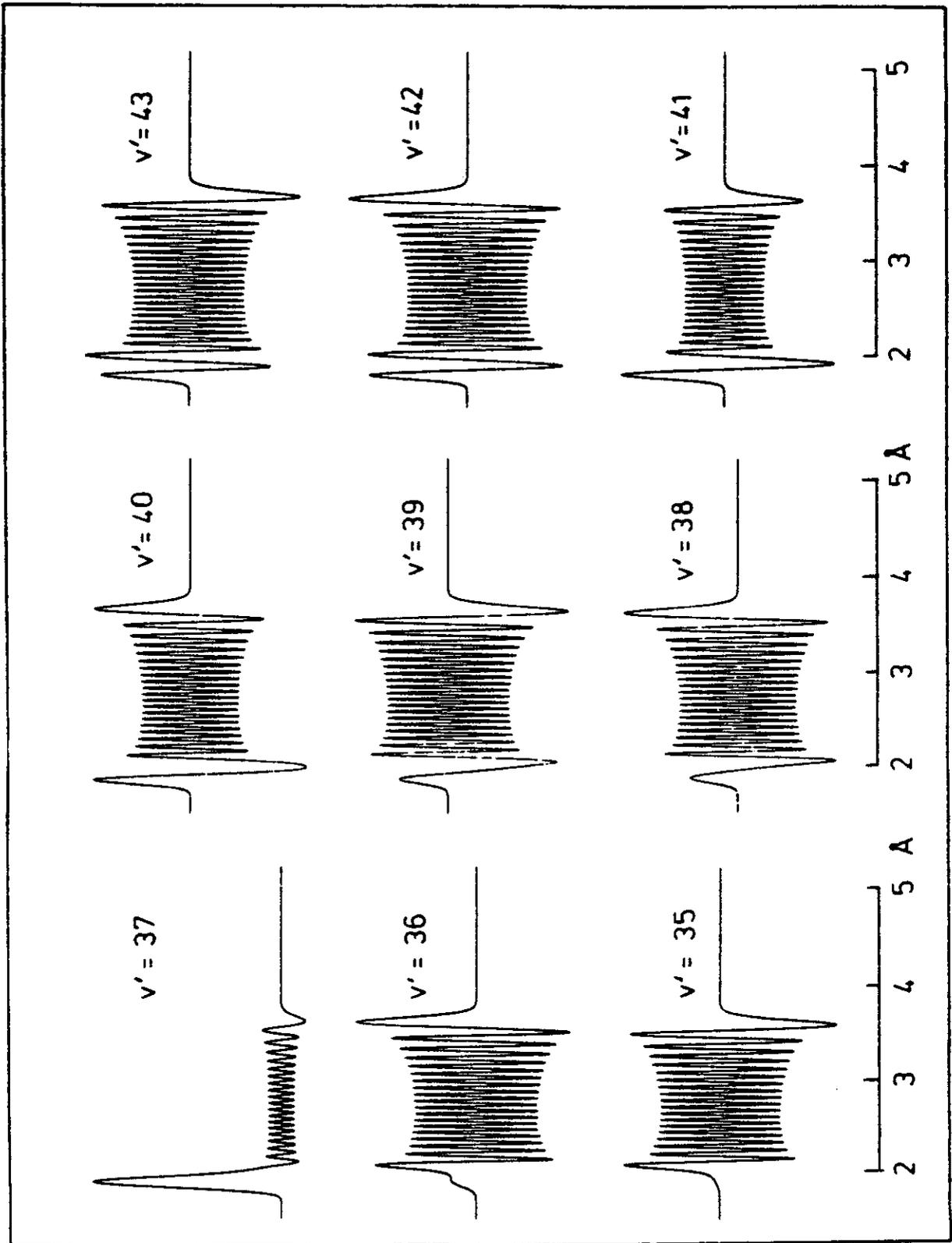


Abb. 5.6.c Numerisch berechnete Wellenfunktion des $1^1\Sigma_u^+$ Zustandes. Das Niveau $v' = 37$ ist praktisch in der kleinen Potentialmulde gebunden.

V.6.3 Einfluß der Potentialkurvenparameter

Für die Bestimmung des Potentials aus dem gemessenen Anregungsspektrum ist von besonderem Interesse, inwieweit sich der Einfluß der verschiedenen Potentialparameter in seiner Wirkung auf die energetische Lage der Schwingungsniveaus und deren Franck-Condon Faktoren ermitteln läßt, insbesondere, ob es möglich ist, die einzelnen Parameter nacheinander zu optimieren. Da dies, wie im folgenden gezeigt wird, näherungsweise möglich ist, soll die Wirkung der verschiedenen Parameter diskutiert werden. In Abb. 5.6.d und Abb. 5.6.e sind die wesentlichsten Parameter dargestellt. Der Verlauf des ionischen Teils vom Potential ist bereits aus den Messungen der gebunden-frei Fluoreszenz (siehe Abschnitt V.4) relativ gut bekannt. Das Potential im Bereich des avoided crossing hängt stark von den Parametern ω_{e1} und r_{e1} des Rydberg Zustandes sowie der Höhe der Potentialbarriere D_1 ab.

Aus den Absorptionsmessungen (siehe Abb. 5.5.b) ist bekannt, daß die Bande des 1. Maximums (Pfeil in Abb. 5.6.d, f) blau-schattiert ist. Unter dieser Voraussetzung läßt sich die Höhe der Potentialbarriere D_1 bestimmen. Die in Abb. 5.6.f gezeigten Franck-Condon Faktoren wurden für Potentiale mit verschiedenem D_1 berechnet, alle anderen Parameter blieben praktisch unverändert.

Aus Abb. 5.6.f kann man entnehmen, daß die energetischen Abstände ΔE_1 , ΔE_2 ... zwischen den Maxima sogar oberhalb der Potentialbarriere etwa dem Schwingungsquant ω_{e1} des Rydberg Zustandes entsprechen. Dies bedeutet, daß die Schwingungsniveaus stärker im Bereich des Rydberg Zustandes lokalisiert sind, wenn ihre Energie etwa der Energie eines Schwingungsniveaus des ungestörten Rydbergzustandes entspricht, oder anders ausgedrückt, daß das Verhältnis von Reflexion zu Transmission der Wellenfunktionen an der Potentialbarriere auch oberhalb der Barriere Schwankungen mit der Periode ω_{e1} aufweist. Dieses Verhalten der Wellenfunktionen läßt sich auch direkt in Abb. 5.6.c erkennen. Zur zusätzlichen Kontrolle läßt sich die Höhe der Potentialbarriere auch aus dem Verhält-

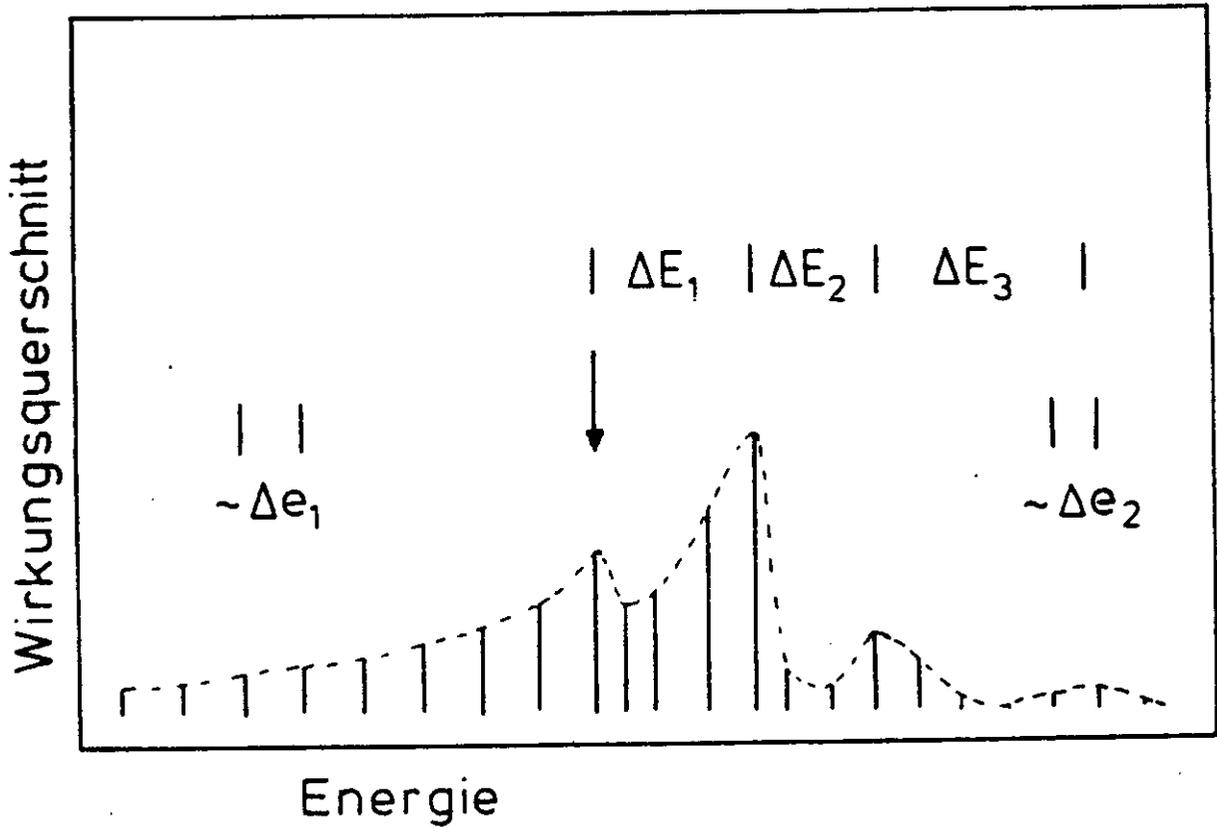


Abb. 5.6.d Schematische Darstellung der wesentlichen Parameter ΔE_i und Δe_1 , Δe_2 . Die energetischen Abstände Δe_1 und Δe_2 sind Mittelwerte für Schwingungsniveaus oberhalb und unterhalb der Potentialbarriere des zur Berechnung verwendeten Potentials.

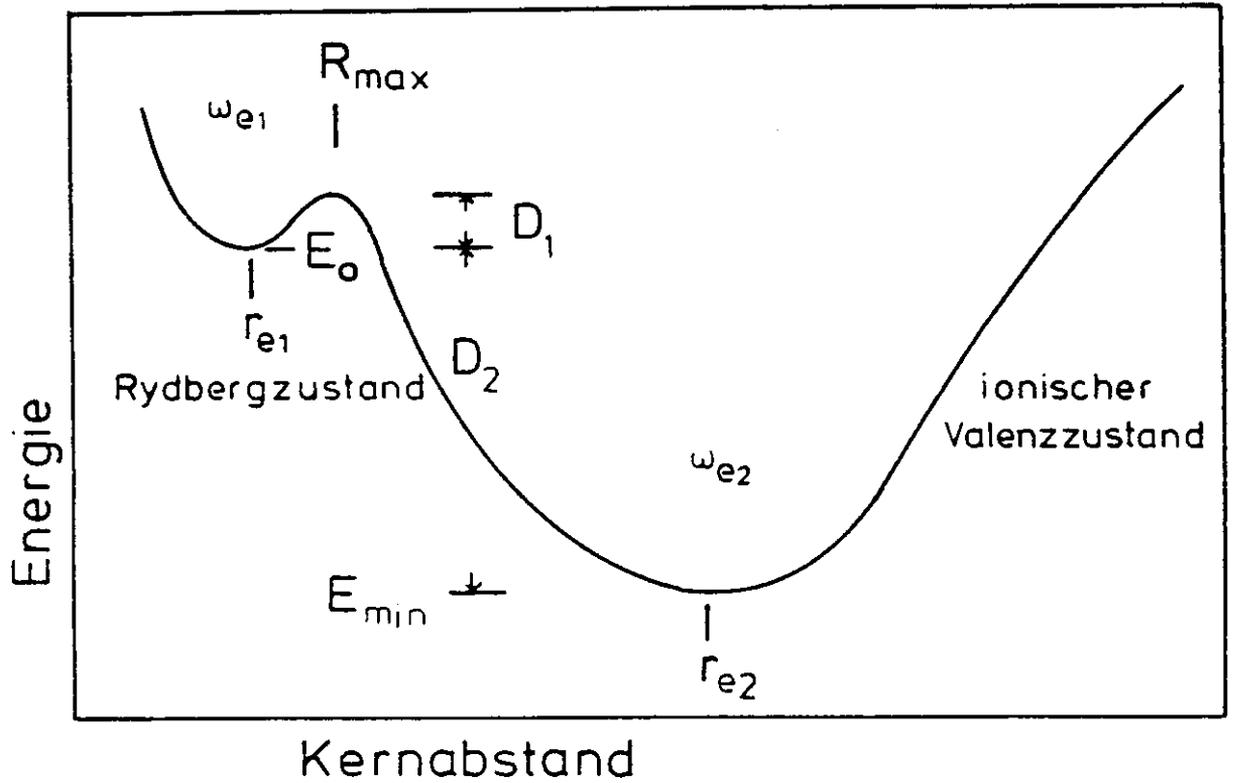


Abb. 5.6.e Schematische Darstellung des $1^1\Sigma_u^+$ - Zustands-potential. ω_{e1} und ω_{e2} sind die Schwingungsquanten der beiden Potentialtöpfe.

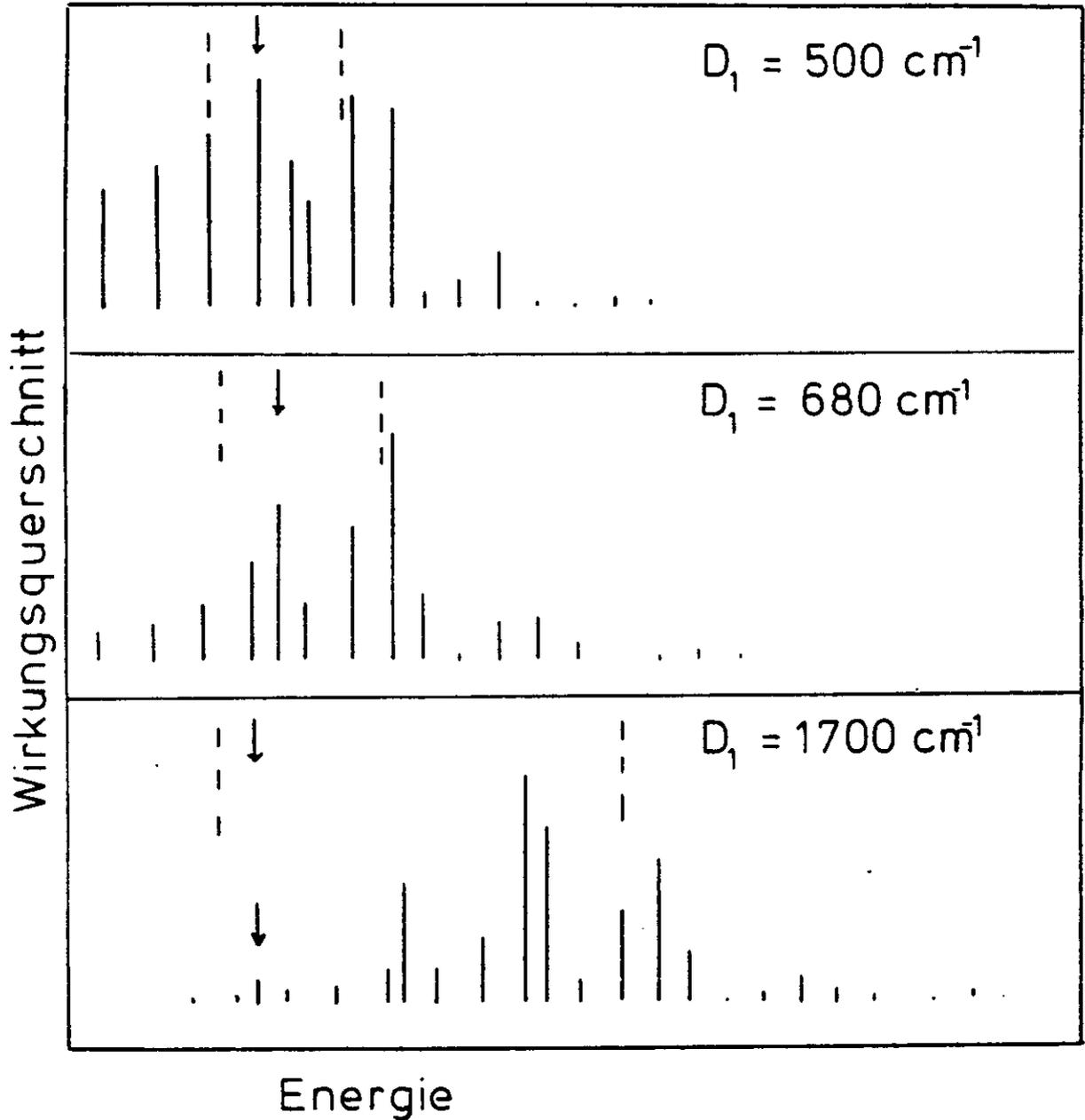


Abb. 5.6.f Für den Übergang $\chi \ ^1\Sigma_g^+ \rightarrow 1 \ ^1\Sigma_u^+$ berechnete Franck-Condon Faktoren. In den zugrundeliegenden Potentialen wurde die Höhe der Potentialbarriere D_1 variiert (siehe Abb. 5.6.e). Die erste blauschattierte Bande ist durch einen Pfeil markiert, außerdem sind die Lagen der Potentialbarrieren gestrichelt eingezeichnet.

nis $\frac{\Delta e_2}{\Delta e_1}$ der mittleren Abstände der Schwingungsniveaus

Δe_1 , unterhalb sowie Δe_2 oberhalb der Potentialbarriere abschätzen. Das Verhältnis nimmt für große Barrieren ab, da die Breite des gesamten Potentialtopfes in diesem Fall oberhalb der Barriere stark zunimmt.

Die Franck-Condon Faktoren sind, wie Abb. 5.6.g zeigt, vom Kernabstand r_{e1} abhängig. Bereits eine Verschiebung von $\pm 0.02 \text{ \AA}$ ändert die spektrale Lage der blauschattierten Bande recht erheblich.

Aus einem ganz ähnlichen Diagramm für den Übergang $X \ ^1\Sigma_g^+ \rightarrow 2 \ ^1\Pi_u$ wurde der in Tabelle 5.5.1 angegebene Wert für r_e des $2 \ ^1\Pi_u$ -Zustandes bestimmt. Die relativen Franck-Condon Faktoren der Übergänge aus $v'' = 0$ des $X \ ^1\Sigma_g^+ \rightarrow 1 \ ^1\Sigma_u^+$ und besonders $X \ ^1\Sigma_g^+ \rightarrow 2 \ ^1\Pi_u$ hängen nur relativ schwach vom Verlauf des elektronischen Übergangsmomentes ab (für den Übergang $X \ ^1\Sigma_g^+ \rightarrow 1 \ ^1\Sigma_u^+$ wurde das in Abb. 5.7.j dargestellte el. Übergangsmoment verwendet), da die Wellenfunktion des 0-ten Schwingungsniveaus vom Grundzustand eine Halbwertsbreite von $\sim 0.15 \text{ \AA}$ besitzt.

Wie man aus Abb. 5.6a ersehen kann, stimmen die gerechneten und die aus den Schwingungsbanden des Isotops $\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{35}$ bestimmten Energielagen recht gut überein. Die Abweichungen nehmen zu niedrigeren Energien zu, da der Wert $\omega_{e2} = 243 \text{ cm}^{-1}$ vermutlich etwas zu groß ist. Dieser Wert könnte korrigiert werden, indem man das Potential außerhalb des Franck-Condon Bereiches verändert. In diesem Bereich wurde das Potential aus der gebunden-frei Fluoreszenz des Übergangs $1 \ ^1\Sigma_u^+ \rightarrow X \ ^1\Sigma_g^+$ bestimmt. Da das Grundzustandspotential beim Kernabstand r_{e2} des angeregten Zustandes noch relativ steil ist, sind die Potentialtiefe D_2 und der Kernabstand r_{e2} in ihrer Wirkung auf die gebunden-frei Fluoreszenz stark korreliert, ihre getrennte Bestimmung erfordert daher große Meßgenauigkeit und entsprechend langwieriges fitten. Hier kam es mehr darauf an, zu zeigen, daß es prinzipiell möglich ist, die gemessenen Anregungs- bzw. Absorptionsspektren durch ein Potential mit Doppelminimum, das sich nur geringfügig von dem berechneten Potential (PB 81) unterscheidet, auch quantitativ recht gut zu beschreiben.

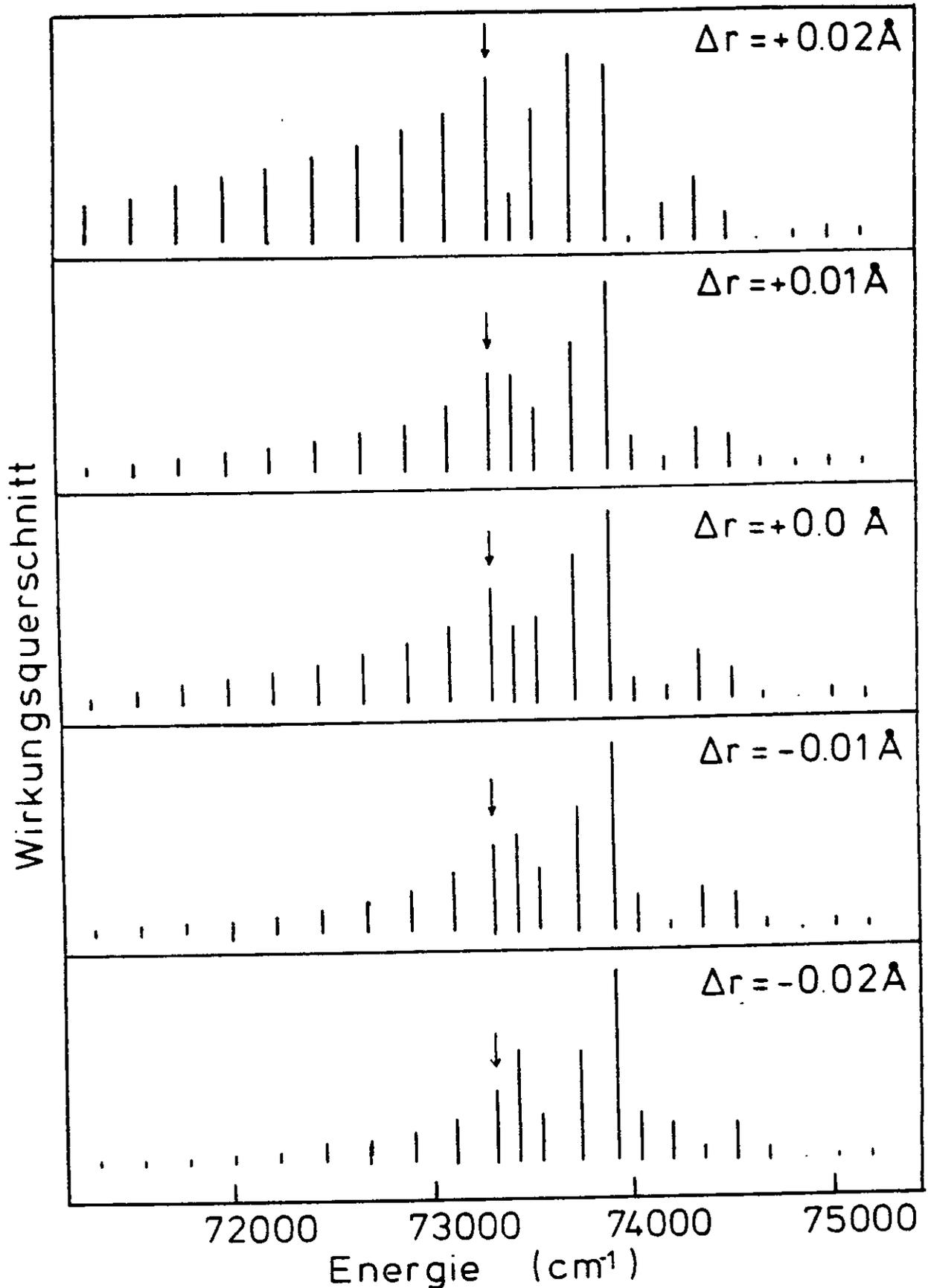


Abb. 5.6.g Für verschiedene Kernabstände r_{el} (siehe Abb. 5.6.e) berechnete Franck-Condon Faktoren des Übergangs $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow 1^1\Sigma_u^+$. Δr ist die Abweichung vom optimalen r_{el} . Die blauschattierte Bande ist durch Pfeile gekennzeichnet.

V.6.4 Numerischer Vergleich

In Tabelle 5.6.1 sind die experimentell bestimmten Banden den aus dem Modellpotential berechneten Banden gegenübergestellt.

Tabelle 5.6.1 Vergleich zwischen experimentell bestimmten und aus einem Modellpotential berechneten Schwingungsbanden des $1^1\Sigma_u^+$ - Zustandes. Die mit a) gekennzeichneten Banden wurden aus Absorptionsmessungen ($\Delta\lambda = 0.07 \text{ \AA}$) bestimmt, die restlichen aus dem Anregungsspektrum der integralen Fluoreszenz. b) vermutlich Druckfehler (siehe Abschnitt V.5)

| Diese Arbeit | | | | Douglas (D 81) |
|---|--------------------------------|--|--------|---|
| Experimentell ($J' \approx 30$) $\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{37}$ | | Modell ($J' = 30$) $\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{35}$ | | Experimentell $\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{35}$ (ν_0) |
| | $\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{35}$ | $\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{35}$ | ν' | |
| | 71330 | 73149 | 26 | 71331.8 |
| | 71520 | 375 | 27 | 71518 |
| | | | | 71568 |
| 71665 | 71750 | 71601 | 28 | 71749 |
| 71826 | 71950 | 71806 | 29 | 71942 |
| | 71990 | | | 71984 |
| 72089 | 72160 | 72029 | 30 | 72162.7 |
| 72282 | 72370 | 72251 | 31 | 72370.2 |
| | 72350 | | | 72389 |
| 72489 | 72585 | 72492 | 32 | 72581.9 |
| 72716 | 72762 | 72711 | 33 | 72760.6 |
| | 72810 (72930) | | | 72811.3 |
| 72882 | 72976 | 72928 | 34 | 72967.7 |
| 73083 | 73160 | 73143 | 35 | 73159 |
| | | | | 73191.8 |
| 73276 ^{a)} | 73365 ^{a)} | 73353 | 36 | 73363 |
| (73420 ^{a)}) | 73441 ^{a)} | 73460 | 37 | fehlt ^{b)} |
| (73460 ^{a)}) | 73560 ^{a)} | 73564 | 38 | 73561 |
| 73665 | | 73760 | 39 | 73714 |
| | 73750 | | | 72754 |

| Diese Arbeit | | | Douglas (D 81) | |
|--|-------|---|----------------|---|
| Experimentell ($J'=30$) $\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{37}$ $\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{35}$ | | Modell ($J'=30$) $\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{35}$ v' | | Experimentell $\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{35}$ |
| | | | | 73901 |
| 73032 | 73910 | | | 73911 |
| | 73975 | 73928 | 40 | 73972 |
| | 74020 | 74044 | 41 | 74021 |
| | | 74200 | 42 | |
| 73232 | 74350 | 74372 | 43 | 74334 |
| 73382 | 74470 | 74536 | 44 | 74475 |
| 73566 | 74610 | 696 | 45 | 74615 |
| 73649 | 74749 | 861 | 46 | - |
| | 75080 | 75030 | 47 | 75080 |
| 74990 | 75210 | 199 | 48 | 224 |
| (75282) | 73390 | 367 | 49 | |
| | 570 | 536 | 50 | |
| | | 703 | 51 | |
| | 76860 | 75875 | 52 | |
| | 76030 | 76045 | 53 | |
| | 76200 | 76215 | 54 | |

Die Identifizierung der Banden des Isotops $\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{37}$ ist vielfach nicht gesichert.

In Tabelle 5.6.2 sind die für den $1^1\Sigma_u^+$ - Zustand mit verschiedenen Methoden bestimmten Parameter zusammengestellt.

Tabelle 5.6.2 Vergleich der mit verschiedenen Methoden bestimmten Parameter des $1^1\Sigma_u^+$ - Zustandes. Die Bedeutung der Parameter ist in Abb. 5.6.e dargestellt.

| Methode Parameter | Diese Arbeit | | | Peyerimhoff, Buenker (PB 81) |
|-----------------------------|---|------------------------------|---|---------------------------------|
| | Absorptions- messung | Gebunden-frei Fluoreszenz | Modell- rechnung | ab initio Rechnung |
| E_{\min} cm^{-1} | - | 65400 ± 200 | 65500 ± 200 | 65300 ± 800 |
| E_0 cm^{-1} | 73480 ± 50 | - | 73550 ± 100 | 74900 ± 800 |
| D_1 cm^{-1} | <1000 | - | 680 ± 150 | ~ 1000 |
| D_2 cm^{-1} | - | - | 8000 ± 200 | 9600 ± 800 |
| w_{e1} cm^{-1} | - | - | 620 ± 20 | ~ 600 |
| w_{e2} cm^{-1} | $220 \pm \begin{matrix} 20 \\ 0 \end{matrix}$ | 230 ± 10 | $243 \pm \begin{matrix} 0 \\ 10 \end{matrix}$ | 225 ± 25 |
| r_{e1} A | - | - | 1.86 ± 0.02 | 1.93 ± 0.03 |
| r_{e2} A | - | 2.70 ± 0.06 | 2.65 ± 0.08 | 2.71 ± 0.03 |
| $E_{\text{Dissoz.}}$ | - | - | 87050 | 88700 ± 1000 |

Im Anhang befinden sich die analytische Beschreibung des Potentials sowie die dazugehörigen Parameter.

Tabelle 5.6.2 zeigt, daß das aus den experimentellen Messungen bestimmte Modellpotential des $1^1\Sigma_u^+$ - Zustandes die ab initio Rechnung von Peyerimhoff und Buenker (PB 80, PB 81) hervorragenden bestätigt.

V.7 Gebunden-gebunden Fluoreszenz des $1^1\Sigma_u^+$ - Zustandes

Nachdem der $1^1\Sigma_u^+$ - Zustand mit seinem Potential mit Doppelminimum ausführlich diskutiert wurde, ist es möglich, auf einige bemerkenswerte Besonderheiten in der Fluoreszenz dieses Zustandes einzugehen, die in Abschnitt V.3 stillschweigend übergangen wurden. Sie stellen insgesamt eine eindrucksvolle Bestätigung der Doppelminimumseigenschaft dar. Es handelt sich um drastische Änderungen der Franck-Condon Faktoren für die gebunden-gebunden Fluoreszenz in den Grundzustand, wenn man eng benachbarte Schwingungsniveaus des $1^1\Sigma_u^+$ - Zustandes gezielt anregt.

Die Abb. 5.7a - f zeigen solche Fluoreszenzspektren des $1^1\Sigma_u^+$ - Zustandes. Sie wurden an der Superlumi mit einer spektralen Auflösung von 8 Å und einer Anregungsbreite von 0.5 Å gemessen. Die Auflösung ist ausreichend, um die einzelnen Schwingungsniveaus des Grundzustandes aufzulösen. Die Analyse wird durch die Überlagerung der Banden der Isotope $\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{35}$ (56%) und $\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{37}$ (38%) im Bereich der höheren Schwingungsniveaus erheblich erschwert. Die Fluoreszenz in die diskreten Schwingungsniveaus des Grundzustandes nimmt vom Niveau $v'' = 0$ bei den Anregungsenergien $70\,420\text{ cm}^{-1}$, $71\,680\text{ cm}^{-1}$ und $73\,560\text{ cm}^{-1}$ zu höheren Schwingungsniveaus hin ab. Bei den Anregungsenergien $73\,440\text{ cm}^{-1}$, $73\,930\text{ cm}^{-1}$ und $74\,520\text{ cm}^{-1}$ erfolgt die maximale Fluoreszenz in die Schwingungsniveaus $v'' = 3$ bis 10. Dies läßt sich dadurch erklären, daß die zu den erstgenannten Anregungsenergien $70\,420\text{ cm}^{-1}$, $71\,680\text{ cm}^{-1}$ und $73\,560\text{ cm}^{-1}$ gehörenden Schwingungsniveaus vorwiegend im ionischen Teil des $1^1\Sigma_u^+$ - Zustandes, letztere dagegen auch stark im Bereich der vom Rydberg Zustand verursachten Potentialmulde lokalisiert sind.

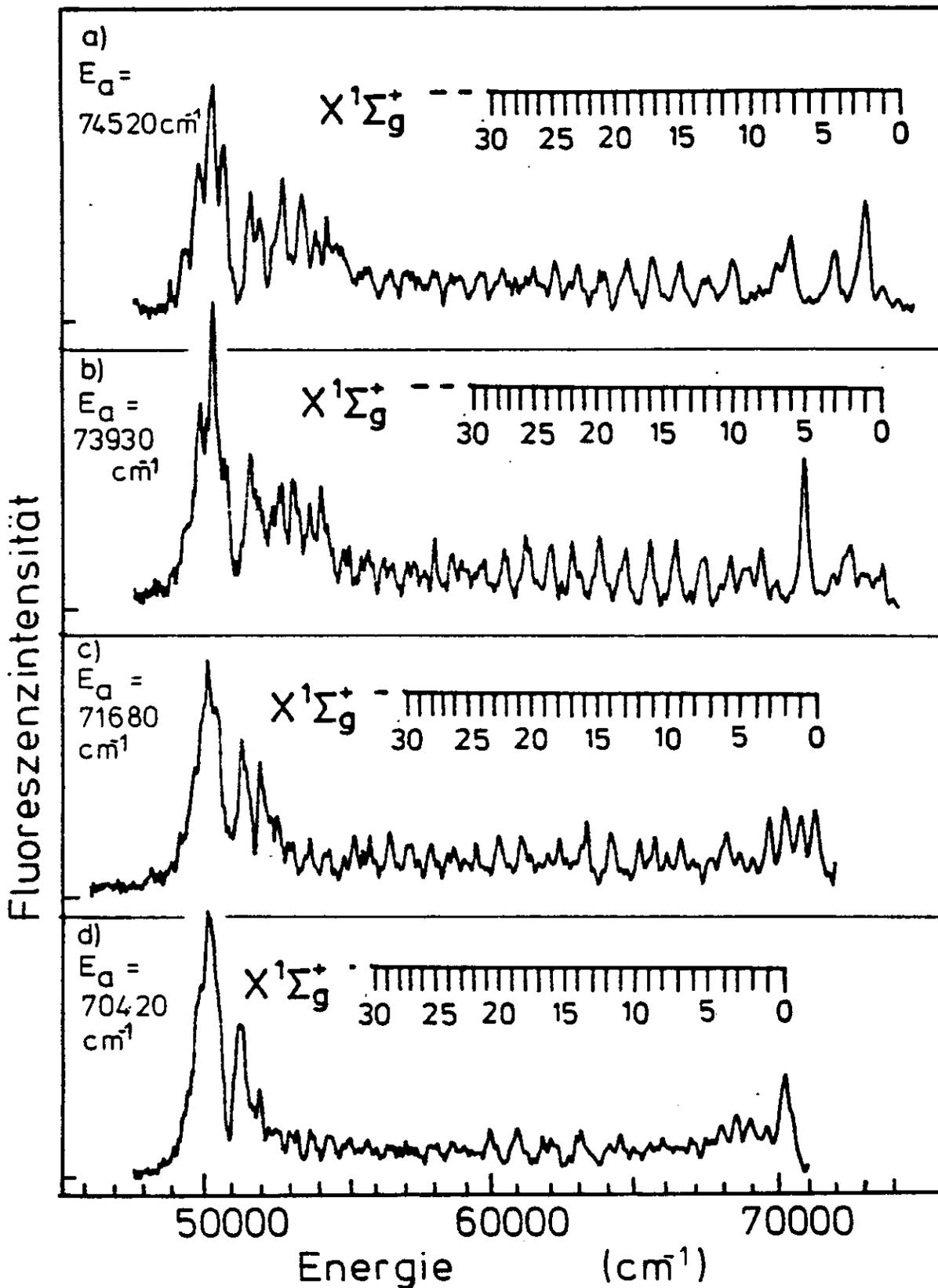


Abb. 5.7.a-d Mit verschiedener Anregungsenergie gemessene Fluoreszenzspektren des $1^1\Sigma_u^+$ - Zustandes. Die jeweiligen Anregungsenergien und die niedrigen Schwingungsniveaus (Isotop $\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{35}$) des $X^1\Sigma_g^+$ - Grundzustandes sind eingezeichnet.

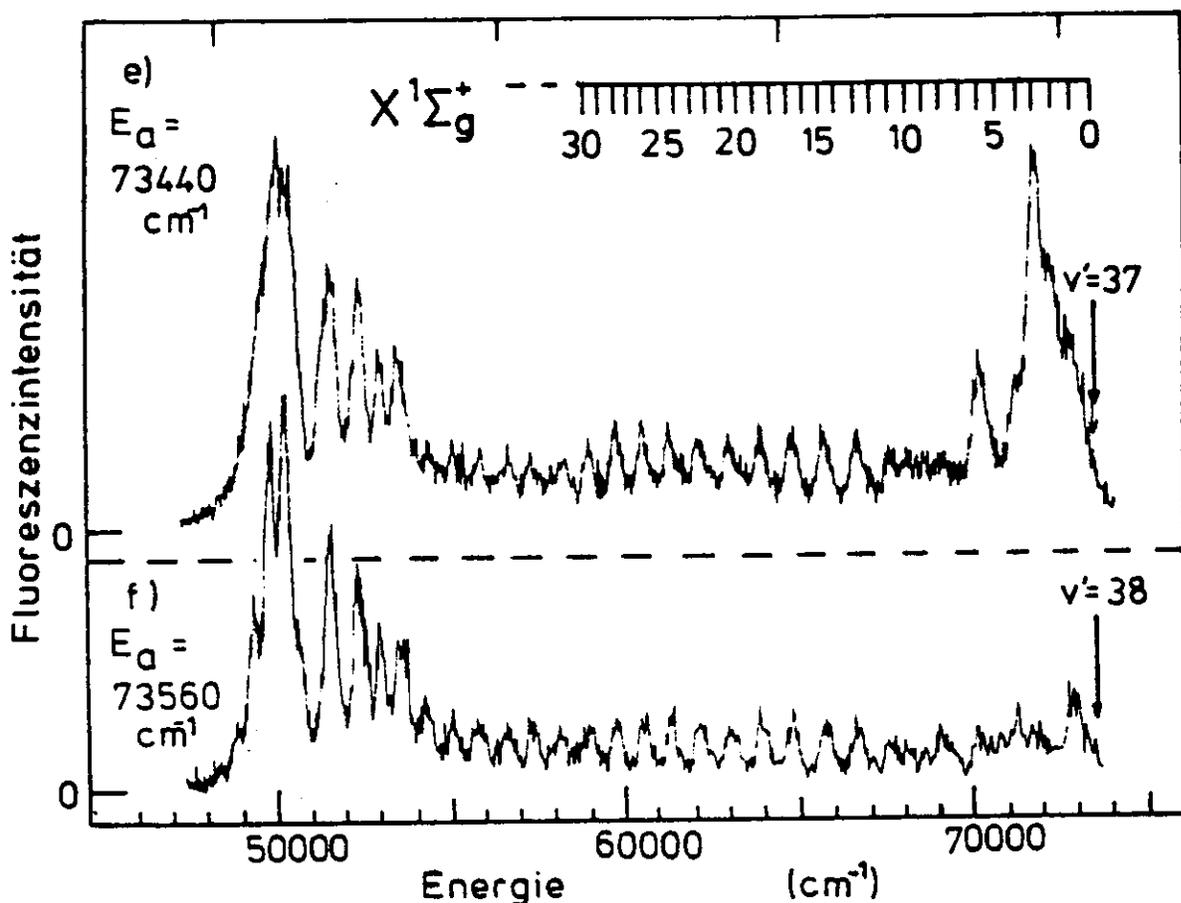


Abb. 5.7.e,f Durch die Anregung benachbarter Schwingungsniveaus des $1^1\Sigma_g^+$ -Zustandes gemessene Fluoreszenzspektren. In Abb. 5.7.e wurde in die bläuschattierte Absorptionsbande bei $73\,440 \text{ cm}^{-1}$ angeregt.

Besonders drastisch ist dieser Unterschied bei den sehr dicht beieinanderliegenden Schwingungsniveaus bei $73\,440 \text{ cm}^{-1}$ und $73\,560 \text{ cm}^{-1}$. Abb. 5.7.g zeigt Wellenfunktionen der Niveaus $v' = 37 \hat{=} 73\,440 \text{ cm}^{-1}$ und $v' = 38 \hat{=} 73\,560 \text{ cm}^{-1}$, wie sie sich in der Modellrechnung von Abschnitt V.6.2 ergeben. Die Anregung in die bläuschattierte Bande bei $73\,440 \text{ cm}^{-1}$ führt zu besonders starker Fluoreszenz in die niedrigsten Schwingungsniveaus des Grundzustandes, weil das entsprechende Schwingungsniveau $v' = 37$ des angeregten Zustandes direkt über dem Minimum

des Grundzustandspotentials lokalisiert ist. Das geringfügig darüberliegende Niveau $v' = 38$ besitzt eine Wellenfunktion, die nur eine kleine Amplitude im inneren, aber eine große im äußeren Potentialtopf hat. Aus diesem Grund entfällt eine bevorzugte Fluoreszenz in die niedrigsten Schwingungsniveaus v'' .

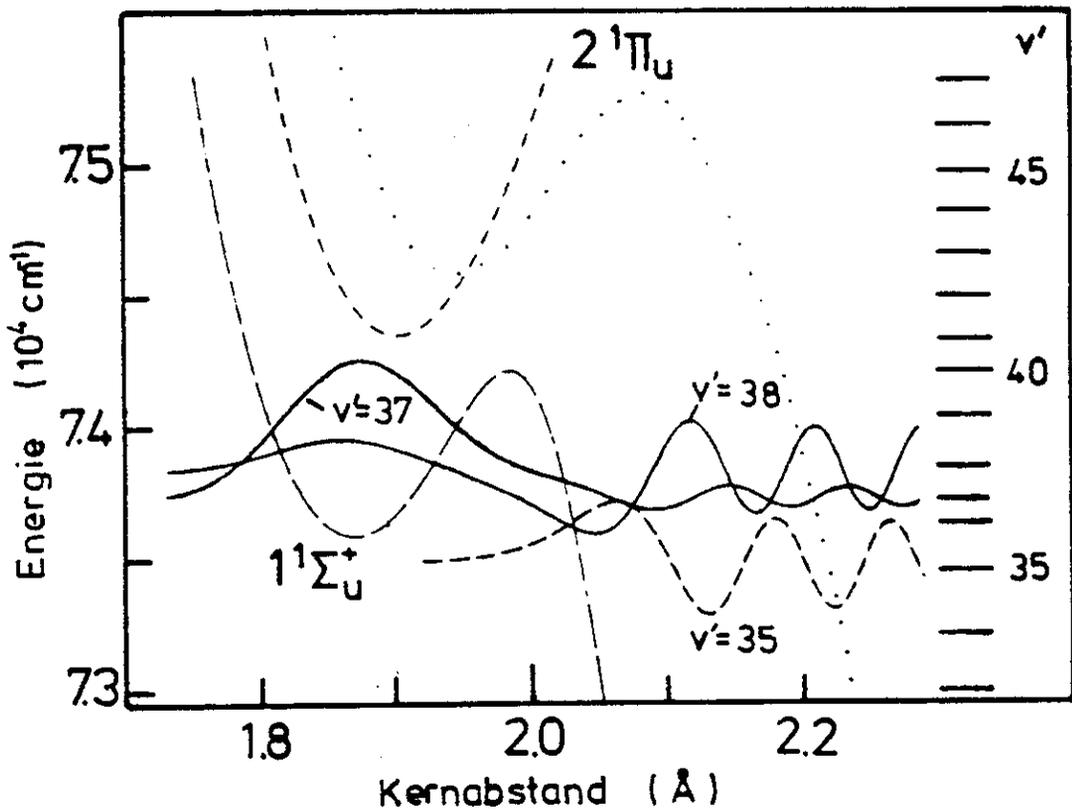


Abb. 5.7.g Ausschnitt aus den experimentell bestimmten Potentialkurven der Zustände $2\ 1\Pi_u$ und $1\ 1\Sigma_u^+$ sowie die von Peyerimhoff und Buenker gerechnete Potentialkurve des $1\ 1\Sigma_u^+$ - Zustandes (punktiert). Die Wellenfunktionen der Schwingungsniveaus $v' = 35, 37$ und 38 sind eingezeichnet.

Abb. 5.7.h,i zeigt die gerechneten Franck-Condon Faktoren der Übergänge aus den Niveaus $v' = 37$ und 38 in die niedrigen Schwingungsniveaus des Grundzustandes. Zur Berechnung wurde das in Abb. 5.7.j dargestellte el. Übergangsmoment benutzt. Es ist durch leichte Modifikationen aus dem von Peyerimhoff und Buenker (PB 80) berechneten Übergangsmoment hervorgegangen. Diese Modifikation war notwendig, um die Franck-Condon Faktoren der Fluoreszenzspektren, die wegen des wesentlich größeren r -Bereiches empfindlicher vom el. Übergangsmoment abhängen, an die gemessenen Werte anzupassen.

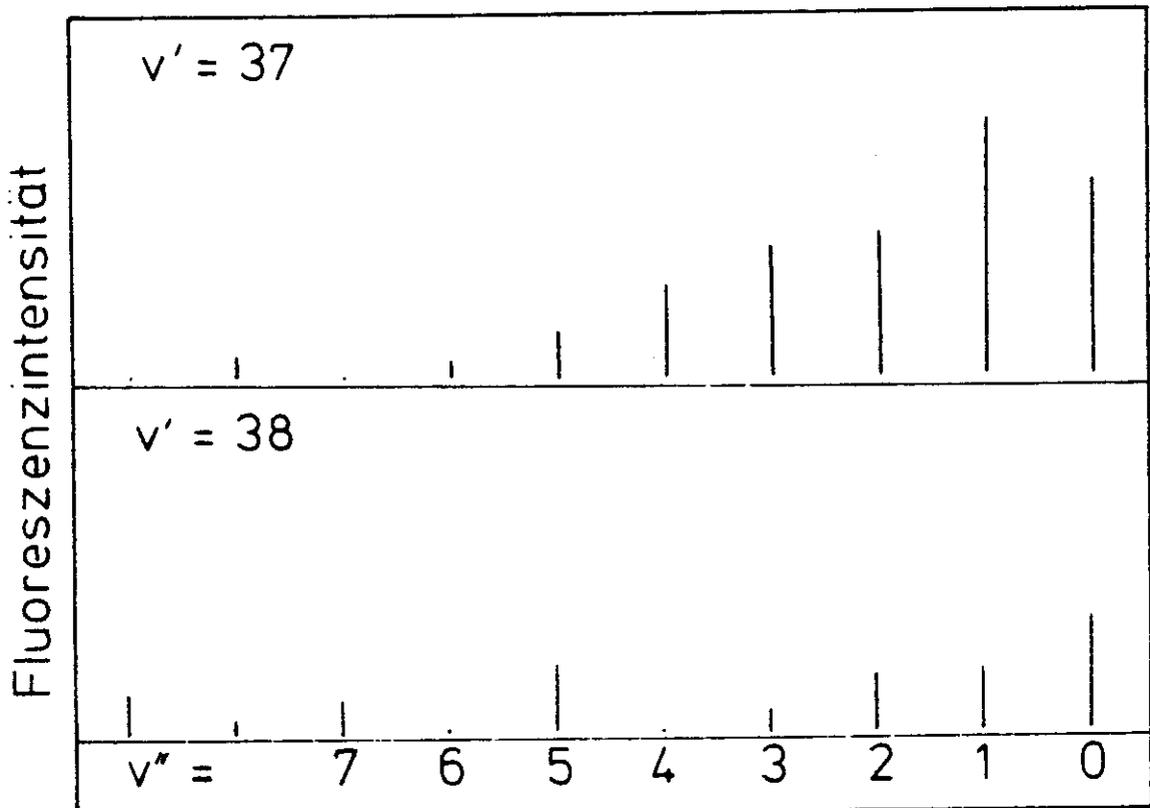


Abb. 5.7.h,i Für die Übergänge der in Abb. 5.7.e,f dargestellten Spektren berechnete Franck-Condon Faktoren.

Da das Modellpotential des $1^1\Sigma_u^+$ - Zustandes durch Vergleichen zwischen gemessenen und berechneten Franck-Condon Faktoren bestimmt wurde, wobei der r-Abhängigkeit des el. Übergangsmomentes auf die relative Stärke der Franck-Condon Faktoren nur geringen Einfluß hatte, sollte das Modellpotential nur schwach von der Wahl des el. Übergangsmomentes abhängen. Eine befriedigende Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Franck-Condon Faktoren für Übergänge in die höheren Schwingungsniveaus des Grundzustandes ließ sich aber nur durch ein leicht modifiziertes el. Übergangsmoment erzielen.

Im Energiebereich $60\ 000\text{ cm}^{-1}$ - $70\ 000\text{ cm}^{-1}$ finden starke Übergänge nur in jedes zweite Schwingungsniveau statt, vermutlich wegen der sehr unterschiedlichen Schwingungsquanten $\omega_e' = 235\text{ cm}^{-1}$ und $\omega_e'' = 559\text{ cm}^{-1}$.

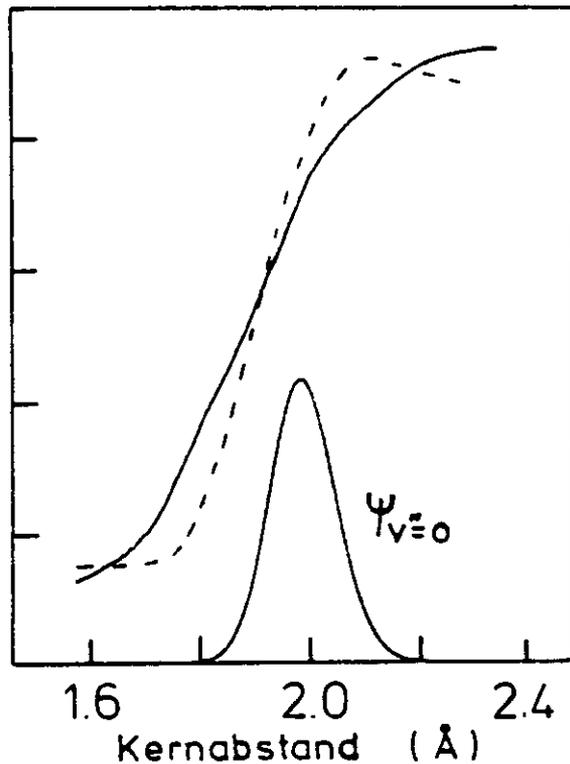
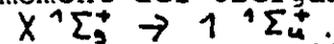


Abb. 5.7.j

Elektronisches Übergangsmoment des Übergangs



Zur Berechnung aller Franck-Condon Faktoren der Übergänge $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow 1^1\Sigma_u^+$ wurde das durchgezeichnete benutzt, gestrichelt ist das von Peyerimhoff und Buenker (PB 81) gerechnete eingezeichnet. Die erste Wellenfunktion des Grundzustandes ist ebenfalls eingezeichnet.

Die Messungen bestätigen, daß der $1^1\Sigma_u^+$ - Zustand, sieht man von der sehr schwachen Fluoreszenz unterhalb $50\,000\text{ cm}^{-1}$ ab, nahezu ausschließlich in den Grundzustand zerfällt.

V.8 Hochaufgelöste Absorption und Anregung der Fluoreszenz im Bereich $77\,000\text{ cm}^{-1}$ bis $81\,000\text{ cm}^{-1}$

Wie schon in Abschnitt V.2 angedeutet wurde, ist das Absorptionsspektrum in diesem Bereich sehr komplex. In Abb. 5.8.a wird ein an der Superlumi gemessenes Absorptionsspektrum von 0.1 Torr Cl_2 gezeigt. Vergleicht man dieses Spektrum mit dem am Higiti gemessenen Spektrum (Abb. 5.2.d), fällt auf, daß die relativen Intensitäten der Banden in den beiden Spektren verschieden sind. Die Ursache liegt vermutlich in der in Überbewertung breiter Banden bei geringer Auflösung (Abschnitt V.2). Die stärksten Banden bei $78\,135\text{ cm}^{-1}$, $79\,103\text{ cm}^{-1}$, $80\,080\text{ cm}^{-1}$ und $80\,881\text{ cm}^{-1}$ bilden eine leicht gestörte Schwingungsprogression. Das Isotopensplitting der drei letzten Banden läßt sich bestimmen und ist in Abb. 5.8.b dargestellt. Danach sollte die Bande bei $78\,135\text{ cm}^{-1}$ zum (0-0) Übergang gehören. Bei dieser Zuordnung ergeben sich ω_e zu $1\,040\text{ cm}^{-1}$ und $\omega_e x_e$ zu 42 cm^{-1} . Die in Abb. 5.8.b ebenfalls dargestellten, aus ω_e , $\omega_e x_e$ sowie dem Faktor $\rho = \sqrt{\frac{\mu_{35}^2}{\mu_{37}^2}}$ berechneten Isotopenaufspaltungen sind deutlich kleiner als die gemessenen Werte und machen die Zuordnung des (0-0) Übergangs etwas unsicher. Auf Grund des sehr großen ω_e (ca. 2mal größer als das ω_e des Grundzustandes) und der energetischen Lage dieser Progression war bereits in Abschnitt V.2 eine Zuordnung zum $2^1\Sigma_u^+$ - Zustand (PB 81) vorgenommen worden.

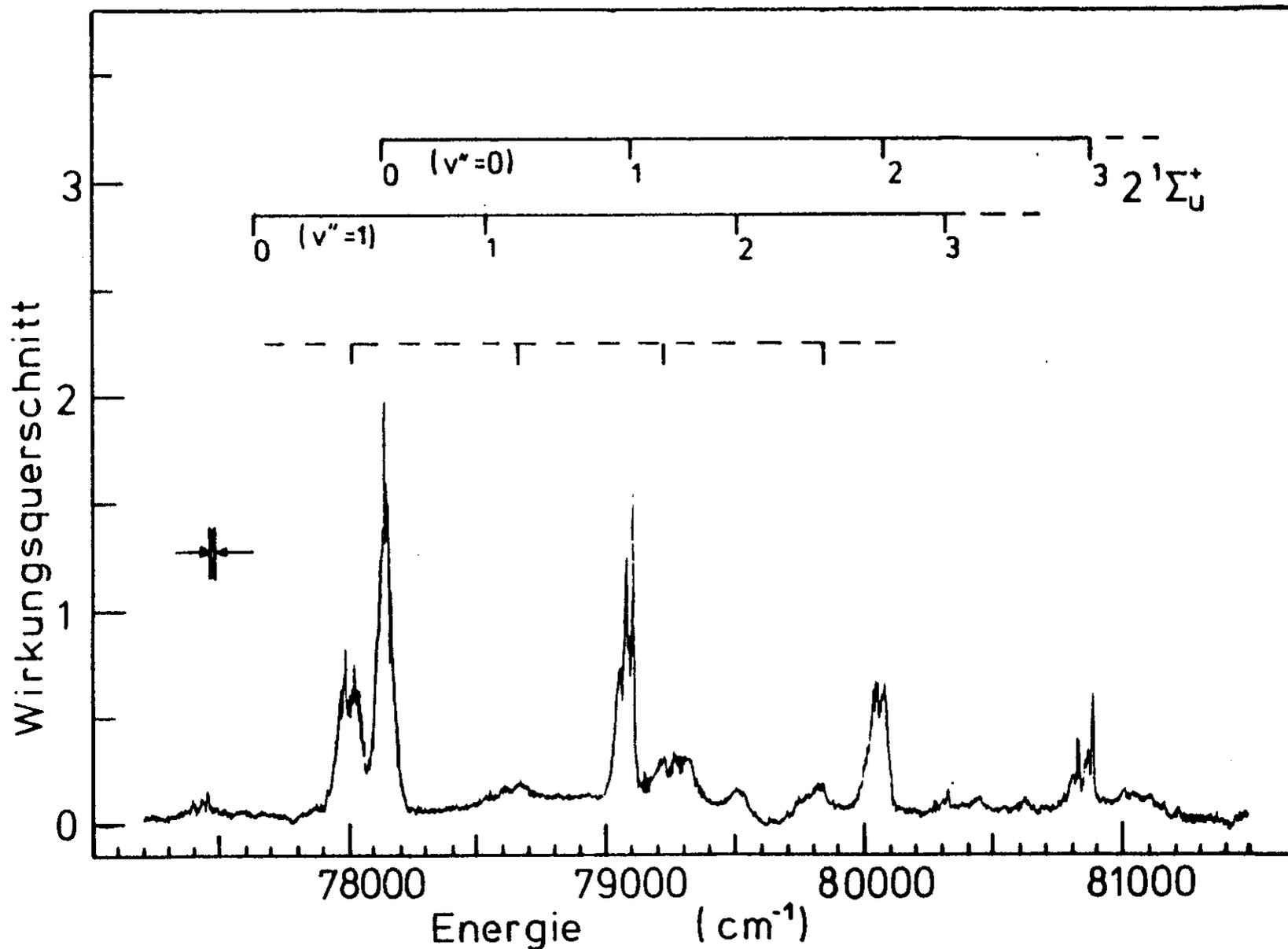


Abb. 5.8.a Absorptionsspektrum von 0.1 Torr Cl₂. Es wurde unter den gleichen Bedingungen wie das Spektrum von Abb. 5.5.a gemessen. Die eingezeichneten Progressionen gehören, soweit eine Unterscheidung möglich ist, zum Isotop Cl³⁵Cl³⁵.

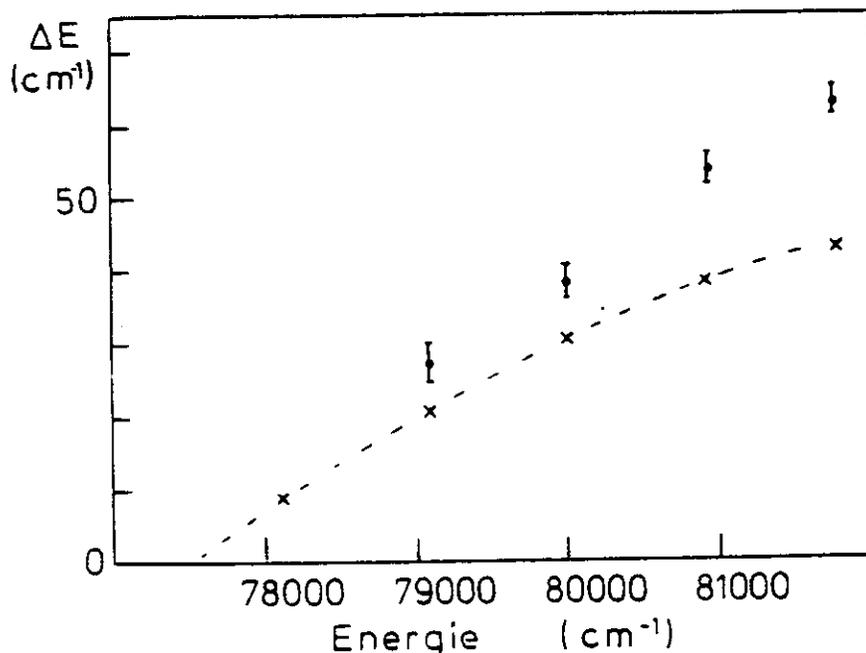


Abb. 5.8.e Isotopensplitting der Schwingungsprogression des $2^1\Sigma_u^+$ - Zustandes. Die Kreise sind die Meßpunkte, die Kreuze die aus $\omega_e = 1.040 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_e x_e = 42 \text{ cm}^{-1}$ berechneten Werte.

Die leichte Rotschattierung der Banden und das daraus resultierende $r_e' > r_e''$ ist ein weiteres Argument für diese Zuordnung.

Zwischen den Banden des $2^1\Sigma_u^+$ - Zustandes liegen mehrere unterschiedlich starke Banden, die sich möglicherweise ebenfalls zu einer Progression zusammenfassen lassen. Die beiden Banden bei $79\,520 \text{ cm}^{-1}$ und $80\,320 \text{ cm}^{-1}$ sind vermutlich 'hotbands' mit $v'' = 1$, da sie in den hochaufgelösten Messungen von Le Calvé und Castex (CCBD 81) bei tiefer Temperatur fehlen bzw. deutlich schwächer sind.

Allen diesen Banden ist gemeinsam, daß sich die verschiedenen Isotope nicht ganz eindeutig identifizieren lassen, weil die Banden breit sind. Die Breite wird vermutlich von sehr kleinen Rotationskonstanten $B' \ll B''$ verursacht (D 81). Zum Teil läßt sich die Verbreiterung auch durch die Überlagerung der beiden häufigsten Isotope erklären, sie nimmt, wie in diesem

Fall zu erwarten, zu höheren Energien hin zu. Die stärkste Bande bei $\sim 77\,990\text{ cm}^{-1}$ ist deutlich aufgespalten. Deutet man die Aufspaltung als Isotopensplitting, ergibt sich die Minimumsenergie des Zustandes zu $\sim 75\,000\text{ cm}^{-1}$, also im Bereich der ersten Rydbergzustände. Auch die höherenergetischen Banden scheinen aufgespalten zu sein. Die Aufspaltung ist ebenfalls mit einer Minimumsenergie von $\sim 75\,000\text{ cm}^{-1}$ verträglich.

Eine genaue Zuordnung dieser Banden ist aus Absorptionsmessungen an natürlichem Cl_2 allein nicht möglich. Auch die Messungen von Douglas (D 81) wurden in diesem Bereich an natürlichem Cl_2 durchgeführt und helfen hier nicht weiter. Denkbar wäre eine Zuordnung zu einem Zustand, der stark mit dem $2\ ^1\Sigma_u^+$ - Zustand wechselwirkt, was die Unregelmäßigkeiten der Schwingungsabstände und der Intensitätsverteilung erklären würde. Dies könnte z.B. der $2\ ^3\Pi_{0u}^+$ - Zustand oder auch eine andere O_u^+ - Komponente eines von Peyerimhoff und Buenker nicht gerechneten Triplet-Zustandes sein. In Tabelle 5.8.1 sind die Banden des $2\ ^1\Sigma_u^+$ - Zustandes sowie die restlichen nicht eindeutig erklärbaren Banden aufgeführt. Was den $2\ ^1\Sigma_u^+$ - Zustand anbetrifft, zeigt sich wiederum eine hervorragende Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den berechneten Werten (PB 80, PB 81).

Tabelle 5.8.1 Absorptionsbanden von Cl₂ im Bereich 77 000 - 81 500 cm⁻¹.
 Die mit a) versehenen Banden sind vermutlich 'hotbands'. Die Zuordnung der Banden zu den beiden häufigsten Isotopen ist z.T. fraglich. Die von Peyerimhoff und Buenker (PB 80, PB 81) berechnete (O-O) Übergangs Energie E_(o-o) und ω_e sind mit b) gekennzeichnet.

| Progression | X ¹ Σ _g ⁺ → 2 ¹ Σ _u ⁺ | | nicht sicher zugeordnet | |
|-------------------------------|---|--|--|--|
| | Cl ³⁵ Cl ³⁵ [cm ⁻¹] | Cl ³⁵ Cl ³⁷ [cm ⁻¹] | Cl ³⁵ Cl ³⁵ [cm ⁻¹] | Cl ³⁷ Cl ³⁷ [cm ⁻¹] |
| (0 - 0) | 78135 | | 77450 | 77390 ? |
| (1 - 0) | 79103 | 79076 | 78020 | 77990 ? |
| (2 - 0) | 80080 | 80045 | 78662 | 78607 ? |
| (3 - 0) | 80881 | 80828 | 79313 ? | 79225 ? |
| ω _e | 1040 | 1016 | 79519 a) | |
| ω _e x _e | 42 | 39 | 79833 | 79735 ? |
| ω _e b) | 1000 b) | | 80330 a) | 80275 a) |
| E _(o-o) b) | 78250 b) ± 800 | | ~ 81100 | |

In den Abb. 5.8.c,d,e wird das Absorptionsspektrum mit zwei Anregungsspektren verglichen, und zwar mit einem Anregungsspektrum der integralen, und einem Anregungsspektrum der gebunden-frei Fluoreszenz. Der auffälligste Unterschied zwischen den beiden Anregungsspektren und dem Absorptionsspektrum besteht in der geringeren Stärke der Banden bei ~ 78 000 cm⁻¹ in den Anregungsspektren. Dies läßt sich durch teilweise Prædissoziation deuten. Selektiv in diese Bande angeregte Fluoreszenzmessungen am Higititi zeigen, daß die spektrale Zusammensetzung der Fluoreszenz sich von der Fluoreszenz der anderen Bande kaum unterscheidet, so daß ein strahlungsloser Zerfalls-

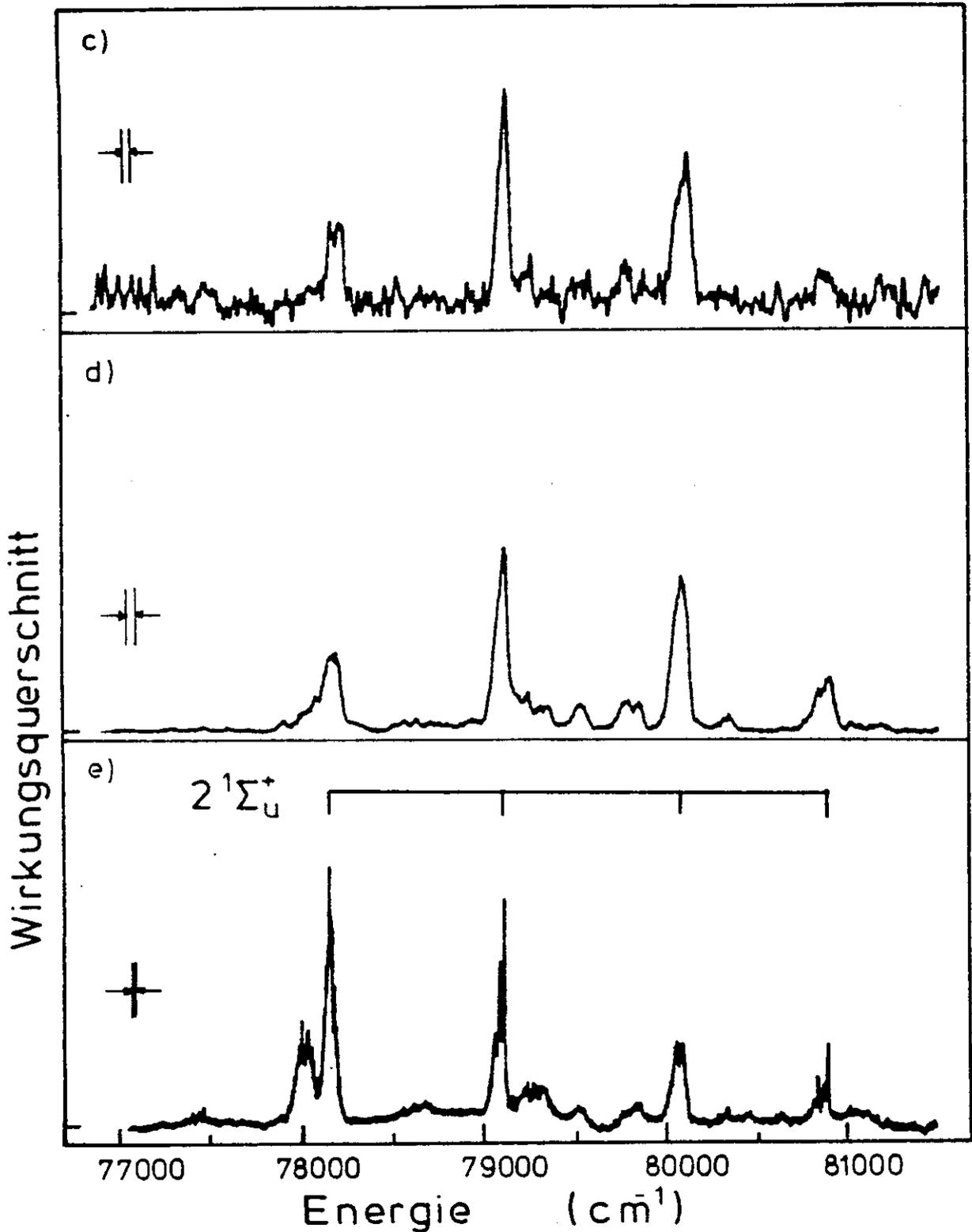


Abb. 5.8.c,d,e Anregungsspektrum der gebunden-frei Fluoreszenz (c) der integralen Fluoreszenzen (d) und ein Absorptionsspektrum (e) im Bereich 77 000 - 82 000 cm^{-1} . Die spektrale Auflösung der beiden Anregungsspektren beträgt 0.5 Å, die des Absorptionsspektrum 0.07 Å.

kanal einen Teil der Anregung tilgen muß. Die beiden Anregungsspektren stimmen im Rahmen der Meßstatistik überein. Die Verhältnisse von integraler Fluoreszenz zur Praedissoziation und der gebunden-frei Fluoreszenz zur Praedissoziation hängen daher im gleichen Maß von der Anregungsenergie ab. Dies gilt nur für die Banden des $2^1\Sigma_u^+$ - Zustandes, da die anderen Banden im Anregungsspektrum der gebunden-frei Fluoreszenz in der Nähe der Nachweisgrenze liegen und daher eine nähere Aussage nicht möglich ist. In Abschnitt V.10 soll die Praedissoziation des $2^1\Sigma_u^+$ und der anderen Zustände genauer untersucht werden.

V.9 Selektiv angeregte Fluoreszenz des $2^1\Sigma_u^+$ Zustandes

In Abb. 5.9.a,b werden zwei nach selektiver Anregung der Schwingungsniveaus $v' = 1$ und $v' = 2$ des $2^1\Sigma_u^+$ - Zustandes gemessene Fluoreszenzspektren gezeigt. Sie wurden am Higit mit einer Anregungsbreite von $\sim 2 \text{ \AA}$ gemessen, die Anregung der Nachbarbanden bei 79.250 cm^{-1} bzw. 79.800 cm^{-1} kann daher vernachlässigt werden.

Von der Potentialkurve des $2^1\Sigma_u^+$ - Zustandes (Abb. 4.2.b) her würde man starke Fluoreszenz nur in die niedrigsten Schwingungsniveaus des Grundzustandes erwarten. Tatsächlich mißt man jedoch resonante Fluoreszenz in die Schwingungsniveaus des Grundzustandes bis zur Dissoziationsgrenze und darüber hinaus starke gebunden-frei Fluoreszenz. Aus der Analyse der gebunden-frei Fluoreszenz (siehe Abschnitt V.4.2.4) weiß man, daß der $2^1\Sigma_u^+$ - Zustand zumindest teilweise über den $1^1\Sigma_u^+$ - Zustand zerfällt. Die beiden Spektren in Abb. 5.9.a,b unterscheiden sich im Bereich der höheren Energien erheblich. Bei Anregung ins Niveau $v' = 2$ ist die resonante Fluoreszenz im Bereich der Anregungsenergie wesentlich stärker als bei der Anregung ins Niveau $v' = 1$. Die Deutung ist schwierig, da mehrere Zufallsprozesse möglich sind:

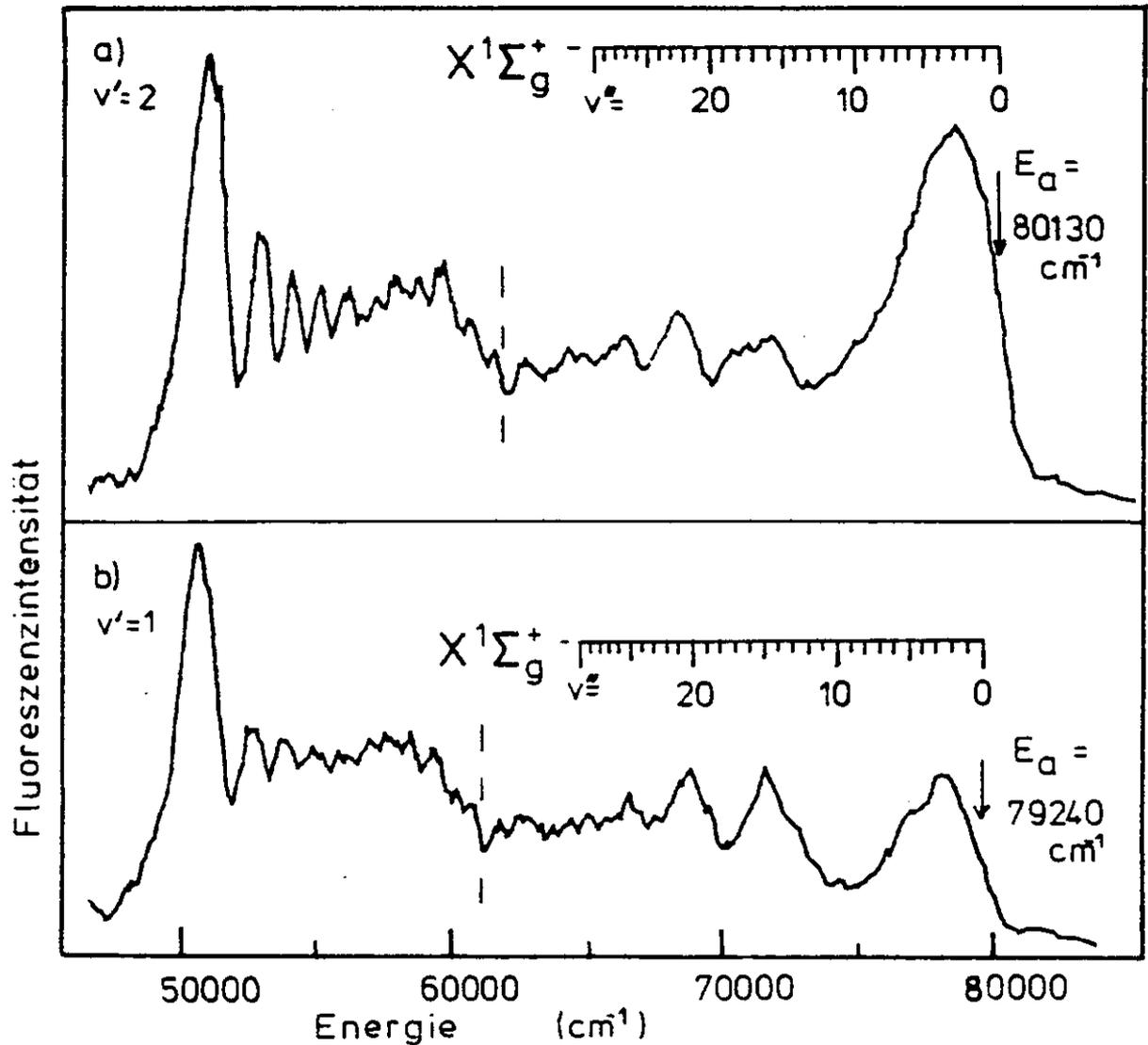


Abb. 5.9.a,b Selektiv angeregte Fluoreszenzspektren der Schwingungsniveaus $v' = 1$ und $v' = 2$ des $2^4\Sigma_g^+$ -Zustandes. Das Spektrum in 5.9.a ist identisch mit dem in Abb. 5.4.a. Die Auflösung von $\sim 15 \text{ \AA}$ löst die einzelnen Schwingungsbanden des Grundzustandes nicht auf.

1. Direkter strahlender Zerfall des $2^1\Sigma_u^+$ - Zustandes in den Grundzustand.
2. Strahlungsloser Übergang des $2^1\Sigma_u^+$ - Zustandes in den $1^1\Sigma_u^+$ - Zustand durch innere Konversion und anschließend strahlender Zerfall des $1^1\Sigma_u^+$ - Zustandes in den Grundzustand.
3. Strahlungsloser Zerfall des $2^1\Sigma_u^+$ - Zustandes in den $1^1\Sigma_u^+$ - Zustand unter Verletzung der Nichtüberkreuzungs-Regel (Born-Oppenheimer Näherung) und anschließender strahlender Zerfall des $1^1\Sigma_u^+$ - Zustandes.
4. Strahlungsloser Zerfall des $2^1\Sigma_u^+$ - Zustandes durch Praedissoziation.

Wegen der Unterscheidbarkeit zwischen 1., 2. und 3. sind eventuell Interferenzprozesse möglich. Im folgenden Abschnitt soll u.a. das Verzweungsverhältnis dieser Zerfallskanäle untersucht werden.

V.10 Praedissoziation der im Bereich $70\ 000\ \text{cm}^{-1}$ bis $82\ 000\ \text{cm}^{-1}$ gelegenen Zustände und Diskussion der adiabatischen Näherung

In diesem Abschnitt soll das Verhalten der Zustände $2^1\Pi_u$, $2^3\Pi_{0u}^+$, $2^3\Pi_{1u}$, $1^1\Sigma_u^+$ und $2^1\Sigma_u^+$ gegenüber Praedissoziation untersucht werden. Der Schwerpunkt wird auf dem besonders interessanten Zerfall des $2^1\Sigma_u^+$ - Zustandes liegen.

In Abb. 5.10.a,b werden ein Absorptionsspektrum und ein Anregungsspektrum der integralen Fluoreszenz ($40\ 000\ \text{cm}^{-1}$ - $10\ 000\ \text{cm}^{-1}$) verglichen (Messungen aus Abb. 5.5.a, 5.6.a, 5.8.a und 5.8.d). Man erkennt deutlich, wie bereits in Abschnitt 5.6 gezeigt wurde, daß die Zustände $2^1\Pi_u$, $2^3\Pi_{0u}^+$ und $2^3\Pi_{1u}$ praedissoziieren, während der $1^1\Sigma_u^+$ - Zustand gar nicht oder nur schwach praedissoziiert. Der $2^1\Sigma_u^+$ - Zustand zerfällt, wie schon in Abschnitt V.8 angedeutet, sowohl strahlend als auch

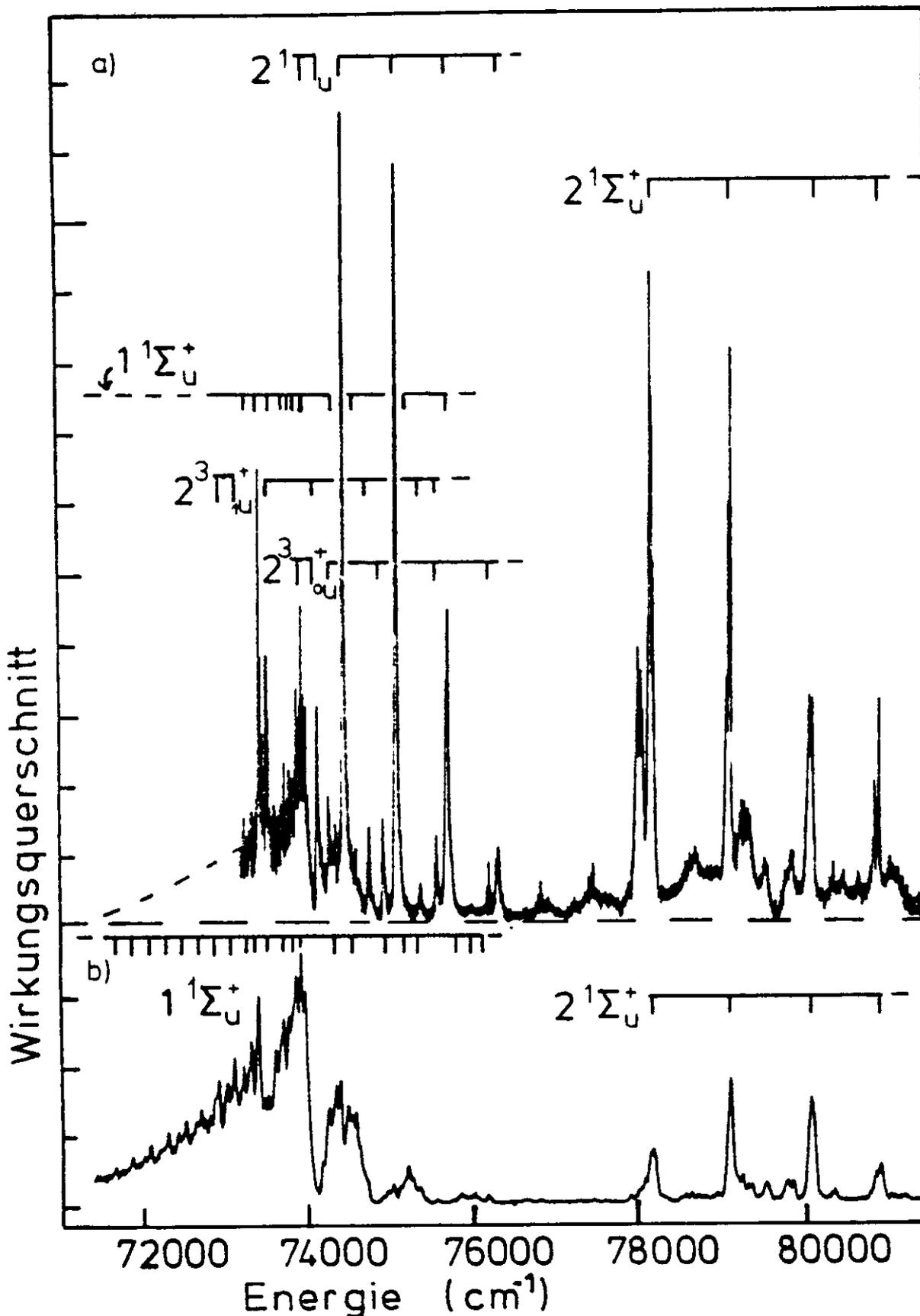


Abb. 5.10.a,b Absorptionsspektrum (a) und Anregungsspektrum der integralen Fluoreszenz (b). Die Absorption unterhalb 73 000 cm⁻¹ wurde am Higiti gemessen. Das Anregungsspektrum wurde auf die einfallende Intensität normiert.

durch Praedissoziation. In Abb. 5.10.c ist ein Potentialkurvenschema der in diesem Zusammenhang wichtigen Zustände dargestellt. Liegt in allen Zuständen Kopplungsfall a) vor, kann nur die Minuskomponente des $2^1\pi_u$ voll erlaubt praedissoziieren, im Kopplungsfall c) können dagegen alle Zustände praedissoziieren. Die Praedissoziation hängt daher nicht nur von den Franck-Condon Faktoren, sondern auch empfindlich von den Kopplungsverhältnissen ab. Rydberg Zustände des Cl_2 , insbesondere die höheren, gehören stärker zur intermediären Kopplung (Ω_c, ω) oder zum Kopplungsfall c), die Valenzzustände mehr zum Kopplungsfall a bzw. b (LW 59). Die Minus-Komponente des $2^1\pi_u$ -Zustandes kann voll erlaubt und daher besonders schnell über den $1^1\Sigma_u^-$ -Zustand praedissoziieren.

Dies erklärt auch, daß nur die Banden des $2^1\pi_u$ -Zustandes z.T. diffus (2-0, 3-0 Übergang, siehe Abschnitt V.5) sind. Die Plus-Komponente des $2^1\pi_u$ -Zustandes kann über die 1_u Komponente des $3^3\Sigma_u^+$ -Zustandes in intermediärer Kopplung oder im Fall c) zerfallen. Auch die beiden Zustände $2^3\pi_{o_u}^+$ und $2^3\pi_{1u}$ können im Fall intermediärer Kopplung oder auch im Fall c) vollständig über die 1_u -Komponente des $3^3\Sigma_u^+$ -Zustandes praedissoziieren. Die Potentialkurve dieses Zustandes kreuzt die Potentialkurven der Zustände $2^1\pi_u$, $2^3\pi_{o_u}^+$ und $2^3\pi_{1u}$ vermutlich in der Nähe ihrer Minima und sorgt daher für große Franck-Condon Faktoren der niedrigen Schwingungsniveaus für Praedissoziation.

Wie Abb. 5.10a, b zeigen, stimmen das Anregungsspektrum der integralen Fluoreszenz und der Absorptionswirkungsquerschnitt des $1^1\Sigma_u^+$ -Zustandes über weite Bereiche überein. Die blauschattierte Bande bei $73\,440\text{ cm}^{-1}$ scheint im Absorptionsspektrum stärker zu sein als die rotschattierten Banden bei $\sim 73\,900\text{ cm}^{-1}$, im Anregungsspektrum dagegen schwächer. Dies könnte ein Anzeichen für Praedissoziation sein, der Effekt läßt sich jedoch durch die sehr unterschiedlichen Auflösungen der beiden Spektren (0.5 \AA gegenüber 0.07 \AA) und die sehr verschiedene Breite der Banden erklären. Integriert man nämlich jeweils über die gesamte Schwingungsbande, ist das Verhältnis

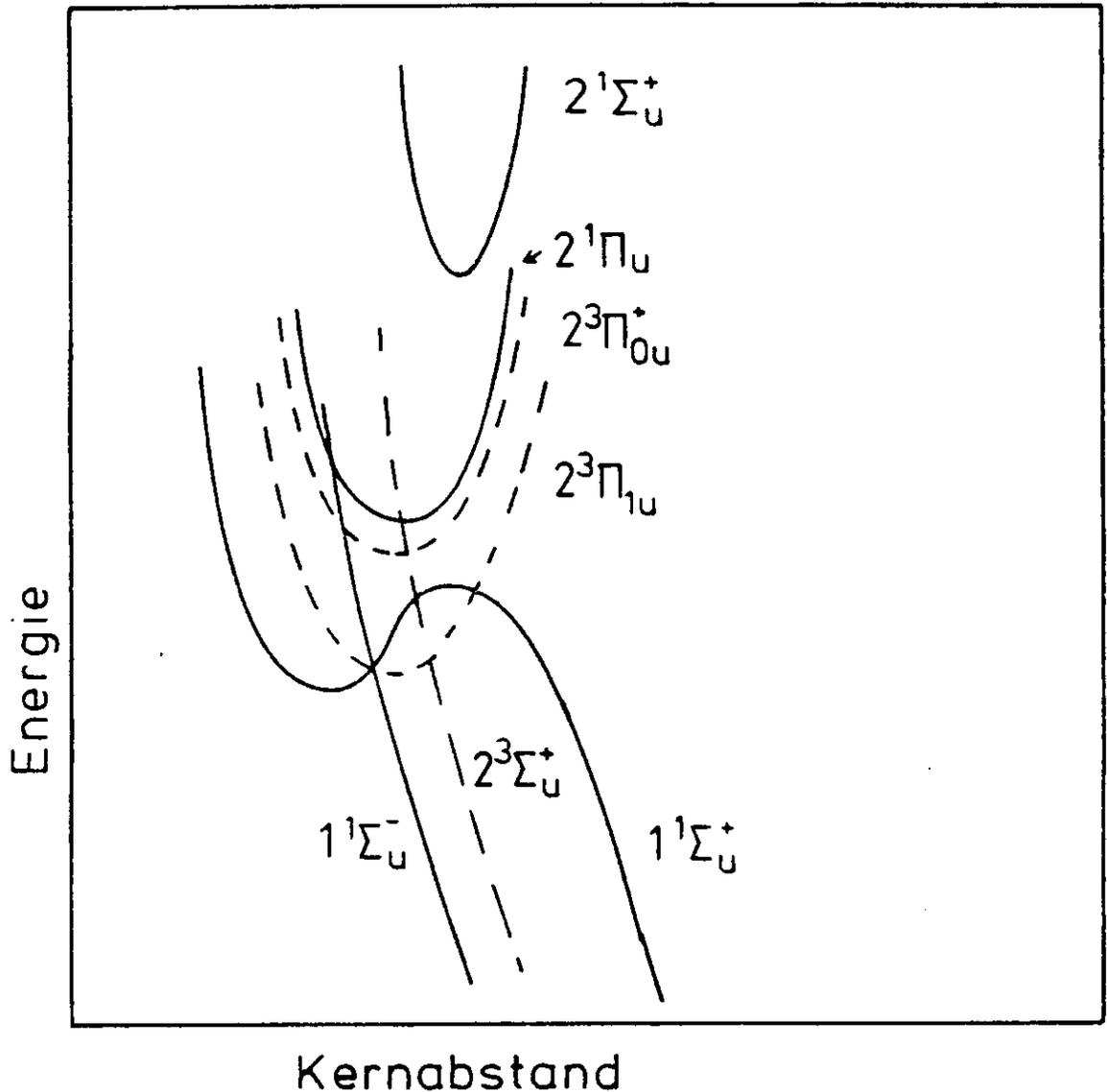


Abb. 5.10.c Schematische Potentialkurven der experimentell bestimmten Zustände $2^1\Pi_u$, $2^3\Pi_u$, $2^1\Sigma_u^+$, $1^1\Sigma_u^+$ und der ebenfalls von Peyerimhoff und Buenker gerechneten repulsiven Zustände $1^1\Sigma_u^-$ und $2^3\Sigma_u^+$. Die Bezeichnung aller Zustände entspricht der von Peyerimhoff und Buenker (PB 81) im Hundschen Kopplungsfall a).

Absorption/ Anregung auch für die Banden bei $73\,440\text{ cm}^{-1}$ und $\sim 73\,900\text{ cm}^{-1}$ etwa gleich.

Der ionische Teil des $1^1\Sigma_u^+$ - Zustandes, insbesondere die niedrigen Schwingungsniveaus, können offenbar nicht praedissoziieren, da aufgrund des Verlaufes der Potentialkurven extrem kleine Franck-Condon Faktoren zu erwarten sind. Da das Verhältnis Anregung zu Absorption für alle Banden des $1^1\Sigma_u^+$ - Zustandes im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant ist, folgt hieraus, daß der $1^1\Sigma_u^+$ - Zustand im gesamten untersuchten Bereich nicht oder nur sehr wenig praedissoziiert. Auch die gemessenen Lebensdauern bei niedrigem Druck (J 82) stützen diese Argumentation, da sie nur geringfügig von $\sim 1,9\text{ ns}$ ($E_{\text{anr}} = 71\,500\text{ cm}^{-1}$) für ein niedriges Schwingungsniveau zu $\sim 2,5\text{ ns}$ ($E_{\text{anr}} = 73\,400\text{ cm}^{-1}$) für höhere Schwingungsniveaus zunehmen. Dies ist etwas überraschend, da die Potentialkurve der 1_u - Komponente des $2^3\Sigma_u^+$ - Zustandes auch die Potentialkurve des $1^1\Sigma_u^+$ - Zustandes kreuzen muß. Das Fehlen der Praedissoziation läßt sich möglicherweise durch die Zugehörigkeit des $1^1\Sigma_u^+$ - Zustandes zum Kopplungsfall a) deuten, da die Kopplung in diesem Zustand stark durch die Valenzanregung (1441) geprägt ist.

In Abschnitt V.8 wurde bereits gezeigt, daß das erste Schwingungsniveau des $2^1\Sigma_u^+$ - Zustandes teilweise praedissoziiert. Aus Abb. 5.10.a,b erkennt man, daß auch die höheren Schwingungsniveaus, wenn auch schwächer, praedissoziieren. Die selektiv in das zweite und dritte Schwingungsniveau angeregten Fluoreszenzspektren zeigen deutlich, daß der $2^1\Sigma_u^+$ - Zustand strahlend über den $1^1\Sigma_u^+$ - Zustand zerfällt (siehe Abschnitt V.9). Es ist sehr unwahrscheinlich, daß dieser Zerfall über interne Konversion (H 66) erfolgt, wie es in polyatomaren Molekülen möglich wäre. Die hierfür notwendige energetische Übereinstimmung zwischen den Energieniveaus der beiden Zustände ist ebenso wie ein hinreichend großer Franck-Condon Überlapp zwischen den dazugehörigen Wellenfunktionen nicht vorhanden. Die Potentialkurve des $2^1\Sigma_u^+$ - Zustandes ist genau wie die des $1^1\Sigma_u^+$ - Zustandes durch ein avoided crossing

zwischen einem Rydberg- und einem Valenzzustand entstanden (siehe Abschnitt IV.2). Als Erklärung für den strahlenden Zerfall des $2^1\Sigma_u^+$ -Zustandes über den $1^1\Sigma_u^+$ -Zustand wäre daher auch ein diabatisches Überwechseln bei Verletzung der Nichtüberkreuzungsregel und der Born-Oppenheimer Näherung denkbar. Die Wahrscheinlichkeit für diabatisches Verhalten läßt sich mit Hilfe der Landau-Zener Formel (siehe Abschnitt III.5) abschätzen.

Für die Wahrscheinlichkeit P_d für diabatisches Verhalten gilt (Z 32, LL 66):

$$P_d = \exp(-\delta) \quad (V.25)$$

mit

$$\delta = \frac{4\pi \cdot |H_{ik}(R_c)|^2}{h \cdot v_r \cdot |\Delta R_c|} \quad (V.26)$$

$2 H_{ik}$ ist der minimale energetische Abstand zwischen den adiabatischen Potentialkurven, ΔR_c die Differenz der Gradienten beider Potentialkurven beim Kreuzungspunkt R_c . v_r ist die Radialgeschwindigkeit des Moleküls bei R_c , also von v' abhängig.

Alle Größen lassen sich aus den berechneten Potentialkurven (PB 81) der Zustände $1^1\Sigma_u^+$ und $2^1\Sigma_u^+$ entnehmen:

$$\begin{aligned} H_{ik} &= 900 \text{ cm}^{-1} \\ R_c &= 93\,000 \text{ cm}^{-1}/\text{\AA} \end{aligned}$$

v_r läßt sich aus der kinetischen Energie bei R_c berechnen. H_{ik} kann auch aus den Absorptionsmessungen und dem für den $1^1\Sigma_u^+$ -Zustand bestimmten Modellpotential bestimmt werden. Unter der Voraussetzung, daß bei $78\,135 \text{ cm}^{-1}$ die (0-0) Bande des $2^1\Sigma_u^+$ -Zustandes liegt und daß $\omega_e \sim 1\,000 \text{ cm}^{-1}$ beträgt, ergibt sich für H_{ik} ein Wert von $\sim 1\,500 \text{ cm}^{-1}$. Nach den Messungen des Isotopnesplitting (siehe Abschnitt V.8) liegt das Minimum des $2^1\Sigma_u^+$ -Zustandes möglicherweise etwas tiefer (einige hundert cm^{-1}), d.h. der experimentelle Wert für H_{ik} muß nicht sehr viel besser als der theoretische sein.

Im folgenden wird daher für beide Werte die Wahrscheinlichkeit für diabatisches Verhalten bestimmt.

Für δ ergibt sich:

$$\delta_1 = \frac{58}{\sqrt{\Delta E_1}} \quad \text{für } H_{ik} = 900 \text{ cm}^{-1}$$

bzw.

$$\delta_2 = \frac{148}{\sqrt{\Delta E_2}} \quad \text{für } H_{ik} = 1.500 \text{ cm}^{-1}$$

$E_{1,2}$ sind die kinetischen Energien (cm^{-1}) bei R_C .

Es gilt:

$$E = E_{0,1,2} + \Delta E_{1,2} \quad (\text{V.27})$$

E ist die Anregungsenergie eines Schwingungsniveaus, $E_{0,1,2}$ sind die Energien des Kreuzungspunktes. Die Indices beziehen sich auf die verschiedenen Werte für H_{ik} .

In Tabelle 5.10.1 sind die Wahrscheinlichkeiten P_{d1} , P_{d2} für diabatisches Verhalten als Funktion der Anregungsenergie aufgeführt:

| $v' (2^1\Sigma_u^+)$ | $E (\text{cm}^{-1})$ | $E_1 (\text{cm}^{-1})$ | $E_2 (\text{cm}^{-1})$ | P_{d1} | P_{d2} |
|----------------------|----------------------|------------------------|------------------------|----------|----------|
| 0 | 78135 | 1835 | 2235 | 0.26 | 0.04 |
| 1 | 79103 | 2800 | 3200 | 0.33 | 0.05 |
| 2 | 80080 | 3780 | 4180 | 0.39 | 0.08 |
| 3 | 80881 | 4580 | 4980 | 0.42 | 0.11 |

Tabelle 5.10.1 Die Wahrscheinlichkeit für diabatisches Verhalten P_{d1} ($H_{ik} = 900 \text{ cm}^{-1}$) und P_{d2} ($H_{ik} = 1500 \text{ cm}^{-1}$) als Funktion der Anregungsenergie.

Diese Tabelle zeigt, daß die Wahrscheinlichkeiten für diabatisches Verhalten, insbesondere für die höheren Schwingungs-

niveaus, recht beachtlich ist. Das Verhalten des $2^1\Sigma_u^+$ -Zustandes liegt daher im Übergangsbereich von adiabatischem zu diabatischem Verhalten. Die aus der Landau-Zener-Formel (5.25 bzw. 5.26) folgende Abhängigkeit von v_r und damit von v' gilt nur im Rahmen der Störungstheorie, die gerade im Übergangsbereich von diabatischem zu adiabatischem Verhalten nur bedingt gültig ist, und sollte daher nicht zu ernst genommen werden.

Für die spektroskopischen Eigenschaften des $2^1\Sigma_u^+$ -Zustandes ergeben sich zweierlei Konsequenzen: Zum einen ist fraglich, ob die in der adiabatischen Beschreibung existierenden Schwingungszustände die einzigen sind, oder ob es durch eine diabatische Beimischung weitere Schwingungszustände gibt. Denkbar wäre beispielsweise auch eine Interpretation der stark rot-schattierten Banden im Bereich des $2^1\Sigma_u^+$ -Zustandes durch solche zusätzlichen Schwingungsbanden.

Zum anderen sollte ein strahlungsloser Übergang in den $1^1\Sigma_u^+$ mit relativ großer Wahrscheinlichkeit (5 - 50%) möglich sein. Es liegt daher nahe, den Zerfall des $2^1\Sigma_u^+$ -Zustandes über den $1^1\Sigma_u^+$ -Zustand durch einen diabatischen Übergang bei Verletzung der Nicht-Über-Kreuzungsregel und damit auch der Born-Oppenheimer Näherung zu erklären. Bei Vernachlässigung einer inneren Konversion und strahlenden Übergängen zu repulsiven Zuständen besitzt der $2^1\Sigma_u^+$ -Zustand im wesentlichen also drei Zerfallskanäle:

1. Direkter strahlender Zerfall in den Grundzustand.
2. Diabatischer Übergang in den $1^1\Sigma_u^+$ -Zustand bzw. die diabatischen Zustände und anschließend strahlender Zerfall.
3. Praedissoziation.

Hat ein Übergang in den $1^1\Sigma_u^+$ -Zustand stattgefunden, ist die Praedissoziation wegen des geringen Franck-Condon Überlapps vernachlässigbar.

Aus Abb. 5.10.a,b kann man durch einen Vergleich mit dem $1^1\Sigma_u^+$ -Zustand entnehmen, daß die Fluoreszenz zum Zerfall des $2^1\Sigma_u^+$ -

Zustandes ähnlich stark beiträgt wie die Praedissoziation. Aus dem etwa konstanten Verhältnis von Anregung der gebunden-frei Fluoreszenz zu Anregung der integralen Fluoreszenz (siehe Abschnitt V.8) ergibt sich, daß der Beitrag der Fluoreszenz direkt aus dem $2^1\Sigma_u^+$ - Zustand nicht allzu groß sein kann. (Das Verhältnis von der Fluoreszenz direkt aus dem $2^1\Sigma_u^+$ - Zustand zu der Fluoreszenz aus dem $1^1\Sigma_u^+$ - Zustand nach vorangegangenem strahlungslosem Zerfall des $2^1\Sigma_u^+$ - in den $1^1\Sigma_u^+$ - Zustand läßt sich aus den in Abb. 5.9.a,b dargestellten Spektren nicht eindeutig bestimmen.) Die beiden stärksten Zerfallskanäle des $2^1\Sigma_u^+$ - Zustandes sind daher die Praedissoziation und der strahlender Zerfall über den $1^1\Sigma_u^+$ - Zustand. Unter der Voraussetzung, daß beide Prozesse ähnlich schnell ablaufen, ist deshalb das Verhältnis von Anregung der Fluoreszenz zur Absorption ein grobes Maß für das Verhältnis von diabatischem zu adiabatischem Verhalten.

Das Verhältnis von Anregung der integralen Fluoreszenz zur Absorption kann aus den Spektren von Abb. 5.10.a,b bestimmt werden. Normiert man dieses Verhältnis für die Banden des $1^1\Sigma_u^+$ - Zustandes auf eins, also vollständig adiabatisches Verhalten ohne Praedissoziation, sollte das entsprechende Verhältnis für die Banden des $2^1\Sigma_u^+$ - Zustandes ein grobes Maß für das diabatische Verhalten sein. In Tabelle 5.10.2 ist dieses mit P_{d3} bezeichnete Verhältnis von Anregung der integralen Fluoreszenz zur Absorption aufgeführt.

| v' ($2^1\Sigma_u^+$) | E (cm^{-1}) | P_{d3} |
|--------------------------|------------------------|----------|
| 0 | 78135 | 0.16 |
| 1 | 79103 | 0.45 |
| 2 | 80080 | 0.55 |
| 3 | 80881 | 0.60 |

Tabelle 5.10.2 Experimentell bestimmtes Verhältnis von Anregung der integralen Fluoreszenz zur Absorption.

Zur Bestimmung von P_{d3} aus den Spektren wurden jeweils die Fläche unter den Schwingungsbanden benutzt, um systematische, durch das sehr unterschiedliche Auflösungsvermögen bedingte Fehler zu vermeiden.

Zwischen den gemessenen Werten P_{d3} und den aus dem Landau-Zener Modell berechneten Werten P_{d1} bzw. P_{d2} besteht eine qualitative Übereinstimmung. Das muß jedoch nicht unbedingt heißen, daß der Zerfall des $2^1\Sigma_u^+$ - Zustandes durch diabatisches Überwechseln in den $1^1\Sigma_u^+$ - Zustand stattfindet. Denkbar wäre auch, daß der $2^1\Sigma_u^+$ - Zustand durch einen nicht näher bekannten Prozess sehr schnell in den $1^1\Sigma_u^+$ - Zustand zerfällt und anschließend zum Teil praedissoziiert. In diesem Fall wäre jedoch die Praedissoziation schwer zu erklären, da die direkt angeregten Schwingungsniveaus des $1^1\Sigma_u^+$ - Zustandes keine Praedissoziation zeigen und gerade zu höherer Energie der Franck-Condon Überlapp mit repulsiven Zuständen kleiner wird. Unter der Voraussetzung, daß das diabatische Überwechseln der wesentlichste Prozeß für den Zerfall des $2^1\Sigma_u^+$ Zustandes in den $1^1\Sigma_u^+$ - Zustand ist, sollte man gerade aus den beiden niedrigsten Schwingungsniveaus des $2^1\Sigma_u^+$ - Zustandes einen erheblichen Anteil Fluoreszenz direkt in die niedrigsten Schwingungsniveaus des Grundzustandes erwarten. Die Messungen zeigen jedoch, daß dieser Anteil nur gering sein kann. Bei Anregung ins dritte Schwingungsniveau $v' = 2$ ist der Anteil der Fluoreszenz in die niedrigsten Schwingungsniveaus des Grundzustandes relativ hoch (Abb. 5.9.a). Ein Teil davon könnte möglicherweise Fluoreszenz direkt aus dem $2^1\Sigma_u^+$ - Zustand sein. Das ließe sich dadurch erklären, daß die Schnelligkeit der Praedissoziation zu höheren Schwingungsniveaus abnimmt. Dies würde bedeuten, daß die höheren Schwingungsniveaus des $2^1\Sigma_u^+$ - Zustandes über die drei Kanäle direkter strahlender Zerfall, Praedissoziation und diabatisches Überwechseln in den $1^1\Sigma_u^+$ - Zustand mit anschließendem strahlendem Zerfall entvölkert werden. In diesem Fall gibt das Verhältnis P_{d3} von Anregung der integralen Fluoreszenz zu Absorption nicht mehr das Verhältnis von diabatischem zu adiabatischem Verhalten an, da in der integralen

Fluoreszenz auch der nicht mehr vernachlässigbare Anteil der direkten Fluoreszenz enthalten ist. Die Interpretation des Zerfalls $2\ ^1\Sigma_u^+ \rightarrow 1\ ^1\Sigma_u^+$ durch ein diabatisches Überwechseln, also unter Verletzung der Born-Oppenheimer Näherung, ist daher nur von der qualitativen Übereinstimmung der experimentell bestimmten Übergangswahrscheinlichkeit mit den nach der Landau-Zener Theorie berechneten Übergangswahrscheinlichkeiten eher als spekulativ anzusehen. Berücksichtigt man jedoch, daß abgesehen von der sehr unwahrscheinlichen inneren Konversion kein anderer Prozeß für diesen Zerfall bekannt ist, scheint diese Interpretation doch recht gesichert. Eine endgültige Beantwortung der mit dem $2\ ^1\Sigma_u^+$ - Zustand zusammenhängenden Fragen setzt sicherlich eine große Zahl weiterer Messungen und theoretische Analysen voraus.

VI. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die im Bereich der ersten Rydberganregung gelegenen Zustände des Cl_2 Moleküls mit Hilfe der Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht.

Obwohl Cl_2 eines der wenigen unter Normalbedingungen vorkommenden homonuklearen 2atomigen Moleküle ist, war seine elektronische Struktur im Bereich der Rydbergzustände bis vor kurzem weitgehend unbekannt (HH 79). Der Grund hierfür liegt in der starken Rydberg-Valenzzustandswechselwirkung (PB 81), auf deren experimentellen Untersuchung der Schwerpunkt dieser Arbeit lag. Die Messungen wurden, soweit vorhanden, mit früheren Messungen und den Ergebnissen der ab initio Rechnungen von Peyerimhoff und Buenker (PB 81) verglichen. Um einen detaillierten Vergleich zwischen den theoretischen Berechnungen und den Messungen durchführen zu können, wurden Franck-Condon Faktoren berechnet. Die Programme hierfür mußten erst entwickelt werden.

Es wurden folgende Ergebnisse erzielt: Die fünf niedrigsten optisch erlaubten Zustände konnten in Absorption nachgewiesen werden. Es handelt sich um die theoretisch vorhergesagten Zustände $1^1\Sigma_u^+$, $2^1\Pi_u$, $2^3\Pi_{ou}^+$, $2^3\Pi_{1u}$ und $2^1\Sigma_u^+$ (Benennung nach (PB 81)). Die drei Π -Zustände wurden bereits in früheren Messungen (LW 59, D 81) als Rydbergzustände erkannt. Die beiden Σ -Zustände $1^1\Sigma_u^+$ und $2^1\Sigma_u^+$ konnten dagegen erstmalig in dieser Arbeit identifiziert werden. Beide Zustände entstehen durch ein 'avoided crossing' zwischen einem Rydberg und einem Valenzzustand und sind daher stark gestört. Die Potentialkurve des $1^1\Sigma_u^+$ -Zustandes besitzt zwei Minima, die von einer genau im Franck-Condon Bereich gelegenen Potentialbarriere getrennt werden. Die Potentialkurve des $2^1\Sigma_u^+$ -Zustandes hat an gleicher Stelle ein starkes Minimum und ist sogar wesentlich stärker bindend als der Grundzustand. Diese beiden besonders interessanten Zustände wurden detailliert untersucht.

Mit der erstmals gemessenen Interferenzstruktur der gebunden-frei Fluoreszenz konnte der ionische Teil des $1^1\Sigma_u^+$ - Zustandes vermessen werden. Die Minimumsenergie stimmt auf 1% mit dem berechneten Wert (PB 81) überein. Aus der Feinstruktur-aufspaltung der gebunden-frei Fluoreszenz wurde der Gleichgewichtsabstand r_e bestimmt. Auch dieser Wert bestätigt die ab initio Rechnungen (PB 81) ganz hervorragend. Im Franck-Condon Bereich konnte die Potentialkurve des $1^1\Sigma_u^+$ - Zustandes durch den Vergleich zwischen gemessenen und für verschiedene Modellpotentiale berechnete Franck-Condon Faktoren bestimmt werden. Sie zeigen eine für ein Absorptionsspektrum sehr ungewöhnliche Intensitätsmodulation. Diese läßt sich durch die Rückführung des adiabatischen $1^1\Sigma_u^+$ - Potentials auf ein diabatisches Potential eines Rydbergzustandes erklären. Das experimentell bestimmte Potential stimmt auf 1% mit der Rechnung (PB 81) überein.

Aus der ungewöhnlichen Potentialform ergeben sich einige Besonderheiten, so z.B. die Lokalisierung eines einzelnen Schwingungsniveaus, in der von einer kleinen Potentialbarriere begrenzten inneren Potentialmulde. Dieser Effekt konnte spektroskopisch sowohl in Absorptions- als auch in Fluoreszenzmessungen nachgewiesen werden.

Der durch dasselbe 'avoided crossing' gebildete $2^1\Sigma_u^+$ - Zustand wurde mit Absorptionsmessungen nachgewiesen. Auch hier stimmen Experiment und Theorie hervorragend überein. Im Gegensatz zu allen anderen Zuständen in diesem Energiebereich zerfallen die beiden Σ - Zustände unter Aussendung von Fluoreszenzstrahlung. Für den $1^1\Sigma_u^+$ - Zustand ist die Fluoreszenz der dominierende Zerfallskanal. Selektiv in den $2^1\Sigma_u^+$ - Zustand angeregte Fluoreszenzspektren zeigen, daß dieser sowohl praedissoziiert, als auch unter Verletzung der Born-Oppenheimer Näherung in den $1^1\Sigma_u^+$ - Zustand übergehen kann, was schließlich zu Fluoreszenz aus dem $1^1\Sigma_u^+$ - Zustand führt.

Aus integralen Anregungsspektren und aus Absorptionsspektren folgt, daß das Verhältnis von Fluoreszenz zu Praedissoziation im $2^1\Sigma_u^+$ Zustand zu niedrigeren Anregungsenergien hin abnimmt. Als Erklärung hierfür wurde ein allmählicher Übergang von adiabatischem (Zerfall durch Praedissoziation) zu dia-

batischem (Zerfall durch Fluoreszenz) Verhalten vorgeschlagen. Diese Interpretation wird auch durch die qualitative Übereinstimmung zwischen aus Meßspektren abgeschätzten und nach der Landau-Zener Theorie berechneten Wahrscheinlichkeiten für diabatisches Verhalten gestützt.

Offen blieb die Frage, ob die in der Nähe der Progression des $2^1\Sigma_u^+$ - Zustandes gelegenen Banden direkt mit diesem Zustand bzw. den beiden diabatischen Σ -Zuständen in Zusammenhang stehen, oder ob diese Banden zu anderen, von Peyerimhoff und Buenker nicht gerechneten Triplettzuständen gehören. Zur Klärung dieser Fragen bedarf es weiterer Messungen, insbesondere an isotopen-reinem Cl_2 , um die eindeutige Identifikation und absolute Numerierung von Schwingungszuständen zu ermöglichen. Zur genauen Bestimmung der verschiedenen Zerfallskanäle sind zusätzlich zeitaufgelöste Messungen notwendig. Darüber hinaus wäre eine Weiterführung der ab initio Rechnungen für die Triplettzustände, die auch die Spin-Bahnwechselwirkung explizit berücksichtigen, wünschenswert.

A n h a n g

Numerische Berechnung von Franck-Condon Faktoren

A.1 Einleitung

Die im folgenden beschriebenen Programme zur Berechnung von Franck-Condon Faktoren sind speziell für die im Cl_2 auftretenden Probleme entwickelt. Die Programme sollten in erster Linie dazu dienen, den groben Verlauf des Absorptionsspektrums eines Zustandes mit doppeltem Potentialminimum, wie dem $1^1\Sigma_g^+$ -Zustand im Cl_2 (siehe Abschnitt V.6) und den Einfluß der verschiedenen Potentialparameter vorherzusagen.

Wie sich im Nachhinein zeigt, sind die Programme, wenn auch nur in begrenztem Umfang, geeignet, die gemessenen Absorptions-, Anregungs- und Fluoreszenzspektren zu fitten. Die Rechnungen haben jedoch nur Modellcharakter, da die Genauigkeit der verwendeten Potentiale erheblich geringer als der sonst üblicherweise zur Berechnung von Franck-Condon Faktoren verwendeten Potentiale ist. Entsprechend dem Zweck, ein Werkzeug zur Interpretation der Spektren zu sein, sind die Programme weder auf kurze Rechenzeit noch auf großen Bedienungskomfort hin optimiert. Aus der geringen Kapazität des verwendeten Rechners vom Typ PDP 11/03 ergab sich die Notwendigkeit, die Berechnung der Franck-Condon Faktoren in 4 Teilprogramme aufzuteilen.

1. Berechnung der Potentiale von Grund- und angeregtem Zustand
2. Berechnung der Eigenwerte und Wellenfunktion dieser Potentiale
3. Berechnung der Überlappintegrale der Wellenfunktionen
4. Graphische Darstellung der Potentiale und Wellenfunktionen.

A.2 Grundlagen

Die wesentlichste Voraussetzung für die Berechnung der Franck-Condon Faktoren ist die Gültigkeit der Born-Oppenheimer Näherung, d.h. daß sich Elektronen- und Kernbewegung getrennt betrachten lassen (siehe Abschnitt III.2, III.7.3). Die potentielle Energie eines Elektronenzustandes läßt sich dann als 1-dimensionale Funktion des Kernabstandes beschreiben:

$$V_{\text{eff}}(r) = V_{\text{pot}}(r) + \frac{J(J+1) \cdot \hbar^2}{r^2} \quad (\text{A-1})$$

Der erste Term $V_{\text{pot}}(r)$ ist die potentielle Energie, der zweite ein Zentrifugalpotential (Z 64). Für dieses Potential wird die Schrödingergleichung numerisch gelöst:

$$\frac{d^2 \Psi_{v,J}}{dr^2} + [-V_{\text{eff}}(r) + E_{v,J}] \cdot \Psi_{v,J} = 0 \quad (\text{A-2})$$

Ziel der numerischen Lösung ist es, die Eigenwerte $E_{v,J}$ d.h. die Energien der Rotations-Schwingungsniveaus, sowie die dazugehörigen Wellenfunktionen $\Psi_{v,J}$ zu berechnen (Z 64). Aus jeweils zwei normierten Wellenfunktionen lassen sich Franck-Condon Faktoren $FC_{v',v''}$ (unter Vernachlässigung der J-Abhängigkeit) berechnen:

$$FC_{v',v''} = \left[\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{v'}^* \Psi_{v''} dr \right]^2 \quad (\text{A-3})$$

Falls das el. Übergangsmoment bekannt ist, läßt sich (A-3) durch

$$FC_{v',v''}^* = \left[\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{v'}^*(r) R_e(r) \Psi_{v''}(r) dr \right]^2 \quad (\text{A-4})$$

ersetzen. $FC_{v',v''}^*$ wird meist ebenfalls als Franck-Condon Faktor bezeichnet. Die Berechnung von Franck-Condon Faktoren setzt im allgemeinen eine sehr genaue Kenntnis der Potentiale

voraus (Z 64), insbesondere wenn v' und v'' gleichzeitig groß sind. Beschränkt man sich jedoch auf kleine v' , v'' (≤ 10), so besitzen je nach Molekül bereits die aus den Morsepotentialen bestimmten Franck-Condon Faktoren ausreichende Genauigkeit (Z 64). Im folgenden wird für die Beschreibung des Grundzustandes ein Hulburt-Hirschfelder Potential (HH 41), ein durch zwei Korrekturterme verbessertes Morsepotential, verwendet.

A.3 Beschreibung der Einzelprogramme

Allen fünf Programmen ist gemeinsam, daß sie die r-Achse in 700 äquidistante Punkte einteilen und die Potentiale und Wellenfunktionen als 700 Punktepaare darstellen. Die beiden Programme POTHH und OBEN 2 dienen zur Berechnung der Potentiale. Das Programm EIGEN berechnet und normiert die Eigenwerte und Wellenfunktionen. Im Programm FC werden die Franck-Condon Faktoren berechnet mit der zusätzlichen Möglichkeit, ein el. Übergangsmoment einzufügen und die Wellenfunktionen gegeneinander zu verschieben. Das Programm TRANSP dient dazu, die Potentiale und Wellenfunktionen in das bei Hasylab übliche Datenformat zu transformieren.

Im folgenden werden die Programme kurz dargestellt:

A.3.1 Berechnung der Potentiale

Die Programme POTHH und OBEN 2 berechnen die Funktionswerte der Potentiale von Grund- und angeregtem Zustand. Zusätzlich kann ein Startwert $P(1)$ für die geschätzte Energie des ersten im Programm EIGEN zu berechnenden Eigenwertes abgezogen werden. Nach der Berechnung der Funktionswerte werden diese in einem File FMORSE auf einer Floppy Disk abgespeichert. Die Programme benutzen als Einheiten 'atomic units' (C 63), die Längeneinheit ist der Bohrsche Radius a_0 , die Energieeinheit ergibt sich aus cm^{-1} durch Multiplikation mit $\mu_A/60.2198$ (C 63),

wobei μ_A die reduzierte Kernmasse in atomaren Einheiten ist. Für die meisten in neutrale Atome dissoziierende Molekülzustände stellt das Hulburt-Hirschfelder Potential bereits eine sehr gute Näherung dar (HH 41):

$$V_{HH}(X) = D \left[(1 - e^{-X})^2 + c X^3 e^{-2X} (1 + bX) \right] \quad (A-5)$$

mit

$$x = 2\beta\xi = \frac{\omega_e}{2(B_e D)^{1/2}} \left[\frac{r - r_e}{r_e} \right] \quad (A-6)$$

und

$$c = 1 + a_1 (D/a_0)^{1/2},$$

$$b = 2 - \left[\frac{7}{12} - \frac{Da_2}{a_0} \right] / c. \quad (A-7)$$

Hierin bedeuten a_0 , a_1 und a_2 die Dunham-Koeffizienten (D 32, HH 41). Die fünf spektroskopischen Konstanten D_e , ω_e , $\omega_e x_e$, a_e und B_e gehen ins Hulburt-Hirschfelder Potential ein, es werden also mit $\omega_e x_e$, a_e und B_e anharmonische Terme sowie die Kopplung von Rotation und Schwingung in erster Näherung berücksichtigt.

Im Fall des Grundzustandes von Cl_2 beträgt die Abweichung des Hulburt-Hirschfelder Potentials von dem aus höchst aufgelösten Fluoreszenzspektren bestimmten RKR-Potential (DH 75) für die ersten zehn Schwingungsniveaus weniger als 1%.

Für das adiabatische Potential des durch ein 'avoided crossing' aus einem Rydberg und einem ionischen Valenzzustand gebildeten $1^1\Sigma_u^+$ - Zustand gibt es in der Literatur keine analytische Potentialfunktion. Hierfür wurde ein aus zwei Anteilen bestehender Ansatz gewählt: Der äußere Teil ist ein Coulombpotential mit Abstoßungsterm, der innere ein Morsepotential. Bei einem wählbaren R sind die Potentiale stetig aneinander angepaßt. Dies gelingt durch Addition der mit einer r-abhängigen Gewichtsfunktion multiplizierten Potentiale:

$$V(r) = V_1(r) \cdot f_1(r) + V_2(r) \cdot f_2(r) + E_0 \quad (A-8)$$

mit

$$V_1(r) = D_e (1 - e^{-\beta(r-r_0)})^2 \quad (A-9)$$

$$V_2(r) = E_1 - \frac{Z}{r} + C \{1 - e^{-\alpha \{r^X(r-r_1)\}}\}^2 - E_0 - C \quad (\text{A-10})$$

und den Gewichts-Funktionen f_1, f_2

$$f_1(r) = \frac{\exp\left(\left(\frac{R}{r}\right)^{25}\right) - \left(\frac{R}{r}\right)^{25-1}}{\exp\left(\left(\frac{R}{r}\right)^{25}\right) - \left(\frac{R}{r}\right)^{25}} \quad (\text{A-11})$$

$$f_2(r) = \frac{\exp\left(\left(\frac{r}{R}\right)^{25}\right) - \left(\frac{r}{R}\right)^{25-1}}{\exp\left(\left(\frac{r}{R}\right)^{25}\right) - \left(\frac{r}{R}\right)^{25}} \quad (\text{A-12})$$

$V_1(r)$ ist ein Morsepotential mit den üblichen Parametern, $V_2(r)$ ist ein ionisches Potential, das im Gegensatz zum häufig verwendeten Rittner-Potential partiell unterhalb des Coulombpotential ($-\frac{Z}{r}$) liegt. Der Abstoßungsterm

$$C \{1 - e^{-\alpha \{r^X(r-r_1)\}}\}^2 - C$$

ähnelt einem Morsepotential und beinhaltet daher auch einen schwach bindenden Anteil, wie es zur Beschreibung des $1^1\Sigma_u^+$ Zustandes im Cl_2 (PB 81) notwendig ist. Die beiden Gewichts-funktionen f_1 und f_2 nehmen folgende Werte an:

| | $r < R$ | $r \approx R$ | $r > R$ |
|----------|----------|---------------|----------|
| $f_1(r)$ | ~ 1 | ~ 0.42 | ~ 0 |
| $f_2(r)$ | ~ 0 | ~ 0.42 | ~ 1 |

Die Funktionswerte von $V(r)$ werden im Programm OBEN2 berechnet, zusätzlich kann ebenfalls noch ein Startwert E_v für die geschätzte Lage der ersten im Programm EIGEN zu berechnenden Eigenwertes abgezogen werden. In beiden Programmen, POTHH und OBEN2, ist auch das Zentrifugalpotential V_{rot} enthalten:

$$V_{\text{rot}} = B_e \cdot \frac{J(J+1) \cdot r_0^2 \cdot h^2}{r^2} \quad (\text{A-13})$$

Die zur Berechnung verwendeten Parameter sind in Abschnitt A.4 dargestellt.

A.3.2 Berechnung der Eigenwerte und Wellenfunktionen

Zu diesem Zweck wurde das Programm EIGEN entwickelt. Es kann nach Wahl der Schwingungsquantenzahl des ersten zu berechnenden Eigenwertes eine wählbare Anzahl ($n \leq 37$) von Eigenwerten und Wellenfunktionen berechnen. Die Wellenfunktionen werden für angeregte Zustände im File Y1 für Grundzustände im File Y2 auf Floppy Disk abgespeichert.

Der Kern des Programms besteht aus einem sehr kurzen Algorithmus von Hajj (H 80) zur Lösung der Schrödingergleichung. Er ist im Vergleich zu älteren Algorithmen (C 63, C 61) erheblich schneller. Der Grundgedanke dieses Algorithmus besteht in der Integration der Schrödingergleichung bei einem vorgewählten Eigenwert E_0 von kleinen Kernabständen zu großen hin. Die zu einem Eigenwert gehörenden Lösungen haben die Eigenschaft, im klassisch verbotenen Bereich ($E_{\text{gesamt}} - E_{\text{pot}} \leq 0$) gegen null zu konvergieren. Dies wird zur Iteration des Eigenwertes ausgenutzt. Die berechneten Wellenfunktionen werden anschließend normiert.

Zum Betrieb des Programmes werden eine Reihe von Steuerparametern benötigt, die ein Überlaufen aus dem Zahlenbereich des Rechners ($2 \cdot 10^{-38}$ bis $2 \cdot 10^{38}$) sowie eine durch die Wahl ungünstiger Startwerte bedingte Verschwendung von Rechenzeit verhindern.

A.3.3 Berechnung der Franck-Condon Faktoren

Aus den im Programm EIGEN berechneten Wellenfunktionen lassen sich mit dem Programm FC die Franck-Condon Faktoren berechnen. Falls das el. Übergangsmoment $R_e(r)$ als Polynom bis zum 4. Grad bekannt ist, kann es zusätzlich in das Überlappintegral mit einbezogen werden. Weiterhin bietet das Programm die Möglichkeit, die Wellenfunktion gegeneinander zu verschieben, die Franck-Condon Faktoren also als Funktion des Gleichgewichts-

abstandes zu berechnen. Dies ist zur näherungsweise Bestimmung des Gleichgewichtsabstandes r_e' aus gemessenen Franck-Condon Faktoren nützlich. Im Programm werden die Überlappintegrale $\sqrt{FC_{v',v''}^*}$

$$\sqrt{FC_{v',v''}^*} = \left| \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{v'}(r) \cdot R_e(r) \Psi_{v''}(r+\Delta r) dr \right|$$

als Tabellen für v' und v'' zum Verschiebungsparameter Δr ausgedruckt. Die Berechnung der Integrale erfolgt mit der Simpsonregel.

A.3.4 Transformation der Wellenfunktionen und Potentiale ins Hasylab-Format

Für diesen Bereich wurde das Programm TRANSP entwickelt. Um die Wellenfunktionen und Potentiale plotten zu können, erwies es sich am einfachsten, die bei Hasylab existierenden Plottprogramme (BS 81) zu verwenden. Dies erfordert jedoch eine Umwandlung der im wesentlichen aus double precision Zahlen gebildeten Files in das Hasylab Datenformat. Die wesentliche Umwandlung erfolgt in dem Unterprogramm IRDWRT (H 81, S 82).

A.4 Zusammenstellung der numerischen Parameter

1. Grundzustandspotential des Cl_2 ($X^1\Sigma_g^+$)

$$V(r) = D_e \left\{ (1 - e^{-x})^2 + c x^3 e^{-2x} (1+bx) \right\}; \quad x = 2\beta \left(\frac{r-r_0}{r_0} \right)$$

$$D_e = 20\,277 \text{ cm}^{-1}; \quad \beta = 1.989; \quad r_0 = 1.988 \text{ \AA}; \quad c = 0.2126; \\ b = 1.2121$$

2. Angeregter Zustand $1^4 \Sigma_u^+$

| | |
|------------------|---|
| $1^4 \Sigma_u^+$ | $V(r) = V_1(r) f_1(r) + V_2(r) f_2(r) + E_0 \text{ with}$ $V_1(r) = D_e (1 - e^{-\beta(r-r_0)})^2$ $V_2(r) = E_1 - \frac{Z}{r} + C \{1 - e^{-\alpha(r^x(r-r_1))}\}^2 - E_0 - C$ $f_1 = \frac{\exp\{(\frac{R}{r})^{25}\} - (\frac{R}{r})^{25} - 1}{\exp\{(\frac{R}{r})^{25}\} - (\frac{R}{r})^{25}}$ $f_2 = \frac{\exp\{(\frac{r}{R})^{25}\} - (\frac{r}{R})^{25} - 1}{\exp\{(\frac{r}{R})^{25}\} - (\frac{r}{R})^{25}}$ $D_e = 20558 \text{ cm}^{-1}; \beta = 2.192; r_0 = 1.852 \text{ \AA}$ $E_0 = 73428 \text{ cm}^{-1}; E_1 = 108104 \text{ cm}^{-1}; C = 2410.9 \text{ cm}^{-1};$ $Z = 116645 \text{ cm}^{-1}; r_1 = 3.228 \text{ \AA}; x = 0.6 + \frac{0.38184}{\ln r}$ $\alpha = 0.5238; R = 2.021 \text{ \AA}$ |
|------------------|---|

Die Rechnungen wurden für eine reduzierte Masse $\mu_a = 17.7a$ durchgeführt. hieraus ergibt sich eine geringfügige Abweichung der Energieniveaus von den entsprechenden Niveaus des reinen Isotops $Cl^{35}Cl^{35}$.

Literaturverzeichnis

- AS 64 M. Abramowitz, I.A. Stegun
Handbook of Mathematic Functions (Appl. Math. Series 55)
Washington 1964
- B 57 R.S. Berry
J. Chem. Phys. 27, 1288 (1957)
- B 67 W.A. Bingel
Theorie der Molekülspektren
Weinheim, Verlag Chemie 1967
- B 77 R. Brodmann
Dissertation Hamburg 1976, Interner Bericht
DESY F41 - 77/O2 1977
- BS 81 O. Beimgraben, G. Sprüssel
Hasylab Jahresbericht 1981, 10, Hamburg 1982
- C 61 J.W. Cooley
Math. Comput. 15 (1961), 363
- C 63 J.K. Cashion
J. Chem. Phys. 39, 1872 (1963)
- C 81 J. Le Calvé
Private Kommunikation
- CCBD 81 J. Le Calvé, M.C. Castex, E. Boursey, Y. le Duff
European Conference on Atomic Physics, Heidelberg 1981
EPS Abstracts 5A, Part I, p. 319
- CCHJZ 81 J. Le Calvé, M.C. Castex, D. Haaks, B. Jordan,
G. Zimmerer
IL NUOVO CIMENTO Vol. 63 B , Nr. 1, 265 (1981)
- D 32 J.L. Dunham
Phys. Rev. 41, 713 (1941)

- D 81 A.E. Douglas
Can. J. Phys. 59, 835 (1981)
- DE 75 A.E. Douglas, A.R. Hoy
Can. J. Phys. 53, 1965 (1975)
- DHS 70 A. Dalgarno, G. Herzberg, T.L. Stephens
Astrophys. J. 162 (1970), L 49
- F 79 S. Flügge
Mathematische Methoden der Physik I
Springer Verlag 1979
- G 81 P. Gürtler
Private Mitteilungen
- GM 82 G. Gerber, R. Möller
wird veröffentlicht
- GRRZ 81 P. Gürtler, E. Roick, W. Rose, G. Zimmerer
Hasylab Jahresbericht 1981, 61, Hamburg 1982
- GRZ 82 P. Gürtler, E. Roick, G. Zimmerer
wird veröffentlicht
- H 50 G. Herzberg
Molecular Spectra and Molecular Structure
Vol. I, Spectra of Diatomic Molecules,
Van Nostrand Reinhold Co., New York 1950
- H 66 G. Herzberg
Molecular Spectra and Molecular Structure
Vol. III
Van Nostrand Reinhold Company, New York (1966)
- H 78 U. Hahn
Dissertation, Universität Hamburg (1978).
Interner Bericht DESY F41 - 78/10.

- H 80 F.Y. Hajj
J. Phys. B.; Atom. Molec. Phys. 13 (1980) 4521
- H 81 R.P. Hälbich
Tech. Notiz, Hasylab 81/01 Hamburg 1981
- HH 41 H.M. Hulburt, J.O. Hirschfelder
J. Chem. Phys. 9, 61 (1941)
- HH 79 K.P. Huber, G. Herzberg
Molecular spectra and molecular structure.
IV. Constants of diatomic molecules
Van Nostrand, New York, 1979
- HR 58 P.B.V. Haranath, P.T. Rao
J. Molec. Spectros. 2, 428 (1958)
- IMG 60 R.P. Iczkowski, J.L. Margrave, J.W. Green
J. Chem. Phys. 33, 1261 (1960)
- J 80 R.L. Jaffe
Private Mitteilungen
- J 82 B. Jordan
Dissertation, wird veröffentlicht
- JCKC 82 I. Jureta, S. Cvejanovic, M. Kurepa, D. Cvejanovic
Z. Phys. A Atoms and Nuclei 304, 143 (1982)
- JER 76 G. Jordan-Engeln/ F. Reutter
Formelsammlung zur numerischen Mathematik
mit Fortran IV Programme.
BI-Hochschultaschenbücher, Mannheim 1976
- JZHCC 81 B. Jordan, G. Zimmerer, D. Haaks, J. Le Calvé,
M.C. Castex
Hasylab Jahresbericht 1981, Hamburg 1982

- K 59 B.N. Khanna
Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A, 49
293 (1959)
- KM 79 M. Krauss, F.H. Mies
in Topics in Applied Phys. Vol. 30
Eximer Lasers
Editor C.K. Rhodes, New York 1979
- L 32 L.D. Landau
Z. Sowjetunion 2 (1932) 46
- LL 66 L.D. Landau, E.M. Lifschitz
Quantenmechanik
Akademie Verlag Berlin 1966
- LW 59 J. Lee, A.D. Walsh
Transaction of the Faraday Society 55, 1281 (1959)
- M 70a R.S. Mulliken
J. Chem. Phys. 55 (1971), 288
- M 70b R.S. Mulliken
J. Chem. Phys. 55 (1971), 309
- MGHJZ 81 T. Möller, P. Gürtler, D. Haaks, B. Jordan,
G. Zimmerer
Book of Abstracts of European Conference on Atomic Physics
Heidelberg 1981, page 335
- MJ 79 F. Mies, P.S. Julienne
IEEE Journal of Quantum Electronics
Vol. QE 15, No. 5; 272 (1979)
- NW 29 J. v. Neumann, E.P. Wigner
Z. Physik 30 (1929), 467
- PB 80 S.D. Peyerimhoff, R.J. Buenker
Private Mitteilungen

- PB 81 S.D. Peyerimhoff, R.J. Buenker
Chem. Phys. 57 (1981), 279
- RV 62 Y.V. Rao, P. Venkateswarlu
J. Molec. Spectrosc. 9, 173 (1962)
- S 82 G. Sprüssel
Private Mitteilungen
- T 74 J. Tellinghuisen
Chem. Phys. Lett. vol. 29 (1974), 359
- TPSHE 80 J. Tellinghuisen, G. Pichler, W.L. Snow,
M.E. Hillard, R.J. Exton
Chem. Phys. 50 (1980), 313 - 330
- V 47 P. Venkateswarlu
Proc. Indian Acad. Sci. Ser. A, 26 22 (1947)
- VK 59 P. Venkateswarlu, B.N. Khanna
Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A, 49
117 (1959)
- WBB 80 F. Williams, D.E. Berry, J.E. Bernard
Present Trends in the Theory of Radiationless Processes
Aus Radiationless Processes
by B. Di Bartalo
Plenum Press New York + London 1980
- WBS 82 H. Wilcke, W. Böhmer, N. Schwentner
Interner Bericht, DESY SR 82-05, Hamburg (1982)
- Z 32 C. Zener
Proc. Roy. Soc. A 137 (1932), 696
- Z 64 R.N. Zare
J. Chem. Phys. Vol. 40, No. 7 (1964), 1934

Z 78 R. Zietz

Dissertation Hamburg 1978

Interner Bericht DESY F 41 - 78/05 1978

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Forschungsgruppe F 41/Hasyllab am Deutschen Elektronensynchrotron DESY in Hamburg.

Meinem Betreuer, Herrn Prof. Dr. G. Zimmerer, danke ich für die interessante Themenstellung, seine Beteiligung bei den Messungen und die vielseitige Förderung dieser Arbeit, insbesondere durch eine sehr große Zahl lehrreicher Diskussionen.

Besonders möchte ich Herrn Dr. P. Gürtler und Herrn Dipl.Phys. B. Jordan danken. Sie haben die wesentlichen Voraussetzungen geschaffen, die es mir ermöglichten, zu guten Meßergebnissen zu kommen, und mich in vielerlei anderer Hinsicht, sei es beim Experimentieren oder auch bei der Auswertung, unterstützt.

Auch Frau Dipl.Phys. E. Roick und Herrn W. Rose möchte ich herzlich danken. Sie haben mir einen Teil ihrer Meßzeit an der Superlumi für Nachmessungen überlassen. Frau Dr. M.C. Castex, Herrn Dr. J. Le Calvé und Herrn Dr. D. Haaks möchte ich für viele Diskussionen und Anregungen danken.

Mein Dank gilt auch Frau Prof.Dr. S. Peyerimhoff und Herrn Prof. Dr. R.J. Buenker, die uns die Ergebnisse ihrer Rechnungen lange vor der Veröffentlichung zur Verfügung stellten. Ohne diese Hilfe wäre eine Interpretation der Meßergebnisse nur sehr schwer möglich gewesen.

Allen Mitgliedern der Gruppe F 41 möchte ich für die freundliche Atmosphäre und Unterstützung danken.

Herzlich bedanken möchte ich mich auch bei Frau H. Renfert, die diese Arbeit getippt hat.