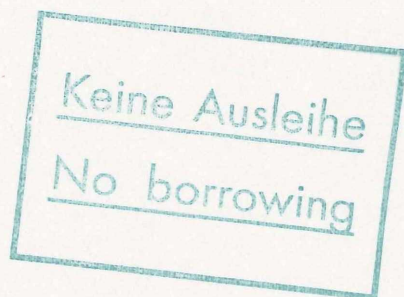


Interner Bericht
DESY F41
HASLAB 84-06
DEZEMBER 1984

ENTDECKUNG UND ZUORDNUNG EINES NEUEN FLUORESZENZKONTINUUMS

DES XENON-MOLEKÜLS



von

JÖRN STAPELFELDT

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 “

ABSTRACT

In 1983 we performed time resolved fluorescence measurements on gaseous Xenon, excited with pulsed synchrotron radiation from the DORIS storage ring at DESY, Hamburg. The excitation produced the atomic $6s'(1/2)1$ state and the corresponding molecular states (129.8-131 nm). Our aim was to deduce the molecular $0u^+$ state, correlated to the atomic $6s'(1/2)1$ level, at small internuclear distances.

With the help of a nanosecond time window in a certain correlation to the exciting pulse, we for the first time found fluorescence emission, coming from the excited state at small internuclear distances below $3.7 \text{ \AA}$. Besides, we found a new fluorescence continuum between 131 and 155 nm, that is in the red wing of the $6s'(1/2)1$ molecular continuum. This new continuum consists of relatively intense emissions between 133 and 145 nm and at 131.5 nm, resulting from measurements under medium pressure conditions (150-500 Torr) respectively a very weak emission, which occurs at lower pressures about 50 Torr, extends up to 155 nm and exhibits the typical oscillating structure of molecular bound-free continuum emissions.

The interpretation of these emissions was made by comparing them with theoretical spectra which were calculated by means of a Franck-Condon-Factor computer program.

This comparison resulted in a double-minimum structure for the $0u^+$ molecular state, correlated to the atomic $6s'(1/2)1$ state. The thus found potential curve is a combination of two morse potential curves, correlated to the $6s'(1/2)1$ resp. the $6p(5/2)2$ atomic level. According to MULLIKEN (1970), both states have $0u^+$ symmetry and thus give rise to an avoided crossing of the adiabatic potential curves, which accounts for the double-well structure.

Thus the emissions between 133 and 145 nm and at 131.5 nm are attributed to transitions from the lower vibrational levels of this state to the $0g^+$ ground state, while the weak long wavelength emissions are due to corresponding transitions from the upmost levels of the excited state.

ZUSAMMENFASSUNG

Im Laufe des Jahres 1983 wurden zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen an gasförmigem Xenon durchgeführt. Die Anregung erfolgte mit Synchrotronstrahlung des Speicherringes DORIS in Hamburg. Angeregt wurden der atomare $6s'(1/2)_1$ -Zustand (129,56 nm) und die daran anschließenden Molekülzustände (129,8-131 nm). Ziel der Untersuchungen war die Bestimmung der Potentialkurve des zum atomaren $6s'(1/2)_1$ -Niveau korrelierten Ou^+ -Molekülzustandes. Durch Messungen mit einem zum Anregungspuls korrelierten Zeitfenster im Nanosekunden-Bereich konnten erstmals die Emissionen aus dem Bereich kleiner Kernabstände ($R < 3.7$ Å) nachgewiesen werden. Im Verlauf dieser Messungen wurde ein bis dato unbekanntes Fluoreszenzkontinuum im Wellenlängenbereich zwischen 130 und 155 nm gefunden. Bei Messungen mit hohem Gasdruck wurden relativ intensive Emissionen zwischen 133 und 145 nm sowie bei 131,5 nm gefunden. Bei Messung unter niedrigerem Druck mit kurzen Zeitfenstern dagegen ergab sich ein sehr schwaches Kontinuum, das sich bis 155 nm erstreckte. Die Zuordnung dieser Emissionen erfolgte durch den Vergleich mit gerechneten Spektren, die unter Benutzung eines im Laufe der Arbeit implementierten Franck-Condon-Faktoren-Rechenprogramms erhalten wurden.

Die als Ergebnis dieses Vergleichs gefundene Potentialkurve weist eine Doppelminimum-Struktur auf, wie sie durch ein "avoided crossing" zweier adiabatischer Potentialkurven gleicher Symmetrie zustandekommen kann. Die Kurve wurde kombiniert aus zwei Morsepotentialen, welche zum atomaren $6s'(1/2)_1$ -Zustand und zum $6p(5/2)_2$ -Zustand korreliert sind. Beide Zustände besitzen nach Mulliken (1970) Ou^+ -Symmetrie, sodaß ein "avoided crossing" möglich ist.

Die relativ intensiven Emissionen bei 131,5 nm und oberhalb 133 nm werden den Übergängen aus den unteren Zuständen des Potentials in die gebundenen und Kontinuumszustände des Grundzustandes zugeschrieben, während die entsprechenden Übergänge aus den hochangeregten Schwingungszuständen für das schwache, bis 155 nm reichende Kontinuum aufkommen sollen.

INHALT

EINLEITUNG	1
1. MESSMETHODE UND EXPERIMENT	5
Meßmethode	5
Fluoreszenzmessungen	5
Fluoreszenzspektren	5
Anregungsspektren	5
Einphotonenzählung	5
Zählmessung	6
Zeitaufgelöste Messungen	7
Zeitstruktur der Anregungspulse	8
Abklingkurven	8
Messung der Abklingkurven	8
Messungen mit Zeitfenster	9
Detektoren	10
BESCHREIBUNG DER MESSAPPARATUR SUPERLUMI	11
Aufbau des Experimentes	11
Monochromatoren	13
Detektoren	14
2. ZUR THEORIE DER MOLEKÜLE UND IHRER SPEKTREN	16
Elektronenzustände des zweiatomigen Moleküls	16
Termbezeichnungen	16
Symmetrien der Molekülzustände	17
ZUR ADIABATISCHEN NÄHERUNG	19
RELATIVE INTENSITÄTEN STRAHLENDER ÜBERGÄNGE	22
Auswahlregeln	22
Franck-Condon-Prinzip	23
BEMERKUNGEN ZUR GEBUNDEN-FREI-FLUORESZENZ	25
Allgemeines	25
Gebunden-Frei-Fluoreszenz der Edelgase	27
3. MOLEKULARE ZUSTÄNDE DES XENON-DIMERS	29
Allgemeines	29
Aktueller Kenntnisstand über die Potentialkurven von Xe_2	32
4. EIGENE MESSUNGEN	35
Motivation des Meßprogramms	35
Eigene Messungen	36

Fluoreszenzmessungen ohne Zeitfenster	36
Messungen mit Zeitfenster	39
5. AUSWERTUNG DER MESSUNGEN UND ZUORDNUNG DER GEMESSENEN	
EMISSIONEN	43
Zuordnung der gemessenen Emissionen	43
Qualitative Erwägungen.	43
Konstruktion der Potentialkurve	45
ERGEBNIS DER BERECHNUNGEN	47
Die Potentialkurve des $\text{Ou}^+ (6s'(1/2)1)$ -Zustandes	47
Durchführung der Rechnungen	50
Die berechneten Spektren im Vergleich mit den Messungen	51
Ausblick	53
ANHANG A. DREHIMPULSKOPPLUNG BEI ANGEREGTEN EDELGASATOMEN	54
ANHANG B. ATOMARE ZUSTÄNDE VON XENON	55
ANHANG C. NUMERISCHE LÖSUNG DER SCHRÖDINGER-GLEICHUNG	56
ANHANG D. BESCHREIBUNG DES PROGRAMMS FCF	58
ANHANG E. BESCHREIBUNG DES PROGRAMMS SCHR	60
ANHANG F. LITERATUR	62
ANHANG G. DANKSAGUNG	64

EINLEITUNG

Die Edelgase besitzen, wie man schon in der Schule lernt, abgeschlossene Elektronenschalen und gehen deshalb untereinander praktisch keinerlei Verbindungen ein. Die Kurve der Potentiellen Energie eines Systems aus zwei (unangeregten) Edelgas-Atomen ist also repulsiv, die Potentielle Energie des Systems nimmt bei Annäherung der beiden Atome stetig zu ¹⁾.

Anders sieht die Sache aus, wenn ein unangeregtes Atom auf ein zweites Edelgas-Atom trifft, welches sich in irgendeinem der angeregten atomaren Zustände befindet. In diesem Falle können nämlich neben repulsiven auch stark bindende Molekülzustände auftreten.

Die Bildung von Molekülen erfordert die Anwesenheit hinreichend vieler Atome, von denen wenigstens einige sich in einem angeregten atomaren Zustand befinden sollten, sodaß eine nichtverschwindende Wahrscheinlichkeit der Begegnung eines unangeregten mit einem angeregten Atom besteht. In der Praxis bedeutet dies, daß man, um Molekülformation zu erreichen, das Gas auf eine bestimmte Dichte, also einen bestimmten Druck, bringen muß, während die Anregung der Atome beispielsweise durch Einstrahlung von Licht geeigneter Wellenlänge erfolgen kann ²⁾.

Die Linienspektren, die den Übergängen zwischen den verschiedenen Zuständen der (ungestörten) Atome entsprechen, sind rein nur bei stark verdünnten Gasen bei Drücken um etwa 0.1 Torr zu beobachten und erfahren durch den Einfluß der anderen Atome bei höherem Druck charakteristische Veränderungen:

Die Linien werden "druckverbreitert" und die Beiträge außerhalb der atomaren Linien werden den Übergängen zwischen den molekularen Zuständen zugeschrieben. Speziell bei den Edelgasen werden daneben ausgedehnte Kontinua beobachtet. Oft kann man Kontinuierliche Spektren in "Bänder" von engliegenden Linien der Übergänge zwischen verschiedenen gebundenen Schwingungs- und Rotationszuständen der Moleküle auflösen. Die meisten Kontinua der Edelgase dagegen sind echt kontinuierlich. Sie werden den Übergängen von gebundenen angeregten Molekülzuständen in den repulsiven Grundzustand zugeschrieben, dessen

¹ Hierbei wurde von der schwachen Van-der-Waals - Wechselwirkung abgesehen, welche das Auftreten eines flachen Minimums (entsprechend einer schwachen Bindung) in der Potentialkurve bewirkt. Diese Wechselwirkung ist z.B. für die Kristallisation der Edelgase bei tiefen Temperaturen verantwortlich

² Die Anregung der Atome ist auch durch Elektronen- oder α -Strahlen oder mittels Gasentladung möglich, ist dann allerdings unspezifisch und führt zur gleichzeitigen Besetzung vieler verschiedener angeregter Zustände

Niveaus kontinuierlich verteilt sind und deshalb nicht zu einem Linienspektrum führen können.

Diese Kontinua der Edelgase liegen im UV und Vakuum-UV (20-200 nm) und werden seit langem in den Edelgas-Hochdrucklampen als intensive Lichtquelle für technische und wissenschaftliche Zwecke genutzt.

Die Gebunden-Frei-Übergänge sind aber potentiell auch als Laser-Übergänge geeignet, da eine wichtige Voraussetzung des Laser-Effektes, nämlich die stärkere Besetzung eines "oberen" Zustandes gegenüber einem "unteren" Zustand ("Inversion"), wegen des repulsiven Grundzustandes automatisch erfüllt ist: Gelangt ein Edelgas-Molekül durch einen Strahlungsübergang in den Grundzustand, so findet sofort Dissoziation in zwei unangeregte Atome statt. Die Folge ist, daß der Grundzustand praktisch immer "leer" ist, sieht man einmal ab von den tiefsten Niveaus, welche durch die Wärmebewegung im Gas nach der Boltzmann-Verteilung $e^{-E/kT}$ ($kT \approx 200 \text{ cm}^{-1}$ bei Raumtemperatur) besetzt sind.

Die stärksten dieser potentiellen Laseremissionen der Edelgase liegen im Vakuum-UV und werden zur Zeit im Hinblick auf vielfältige Anwendungsmöglichkeiten intensiv erforscht³).

Xenon-Laser (172 nm) gibt es zwar schon seit 1972, trotzdem ist das Wissen über die einzelnen Prozesse, die schließlich zur Laser-Emission führen, noch sehr lückenhaft, dies vor allem wegen der Schwierigkeiten, die den Experimenten im Vakuum-UV-Bereich entgegenstehen (Experimente unter Vakuum wegen der starken Absorption in Luft, Mangel an geeigneten Materialien mit hoher Reflektivität für Spiegel und Monochromatorgitter, zudem noch Intensitätsprobleme, da sich die molekularen Emissionen of über einen weiten Wellenlängenbereich verteilen).

Im Hamburger Synchrotronstrahlungs-Labor (HASYLAB) steht seit 1981 ein lichtstarker VUV-Meßplatz zur Verfügung, der erstmals die gezielte, auch zeitaufgelöste, Untersuchung der höherliegenden angeregten Molekülzustände von Xenon bei hoher Auflösung erlaubt, die vorher wegen der geringen Anregungsintensitäten unmöglich war.

³ VUV-Laser werden z.B. eingesetzt zur Erforschung höherliegender Zustände von Atomen und Molekülen, als "Pumplaser" zur Erzeugung von Emissionen kürzerer Wellenlänge durch Frequenzvervielfachung, als Anregungslichtquelle für chemische und biochemische Untersuchungen sowie schließlich zur Trennung von Isotopen durch gezielte Anregung bestimmter Zustände, welches die "vermutlich erste wirklich bedeutsame Anwendung der Excimer-Laser im großtechnischen Maßstab" sein wird (nach Ch.K.Rhodes: Excimer Lasers, Springer Topics in Applied Physics (30), 1979)

Die Anregung mit Synchrotronstrahlung ist zur Untersuchung der Molekülzustände der Edelgase besonders geeignet, da, im Gegensatz z.B. zur Anregung mit Elektronenstrahlen, gezielt in bestimmte Zustände hinein angeregt werden kann. Die Eigenschaften und das Verhalten dieser Zustände lassen sich dann gut im einzelnen erforschen. Zudem bietet die Synchrotronstrahlung durch ihr Auftreten in sehr kurzen Pulsen mit hoher Repetitionsrate die Möglichkeit zeitaufgelöster Studien der molekularen Prozesse.

Die Fortschritte der Computertechnik und die Entwicklung genauer Näherungen und Rechenverfahren in den letzten Jahren haben es möglich gemacht, auch für kompliziertere Systeme wie Xe_2 mit immerhin insgesamt 108 Elektronen die Potentialkurven der Molekülzustände in Ab-Initio-Berechnungen theoretisch zu bestimmen. Die Güte dieser Potentiale erweist sich allerdings erst im Vergleich mit dem Experiment, sodaß auch von dieser Seite ein Interesse an der Ausmessung und Konstruktion der Potentialkurven für die höheren angeregten Molekülzustände aus experimentellen Daten besteht.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Bestimmung des zum atomaren $6s'(1/2)1$ -Zustand korrelierten Ou^+ -Molekülzustandes von Xenon. Sie baut damit auf andere Untersuchungen an Edelgasen mit Synchrotronstrahlung auf, welche in der Gruppe ZIMMERER am 2.Inst. für Experimentalphysik der Universität Hamburg seit etwa zehn Jahren betrieben werden (Brodmann 1977, Wenck 1979).

Der Schwerpunkt der Arbeit lag dabei auf der Implementierung eines Franck-Condon-Faktoren-Programms und dessen Anwendung zur exakten Berechnung von Gebunden-Frei-Emissionen. Die Konstruktion der Potentialkurve erfolgte dann durch den Abgleich der berechneten an den gemessenen Spektren. Daneben sollte die Brauchbarkeit der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie mit Synchrotronstrahlung zur Ausmessung der angeregten Molekülzustände der Edelgase erneut belegt werden.

Kapitel 1 gibt zunächst einen Überblick über den experimentellen Aufbau und die Meßmethode.

Im Kapitel 2 werden die für diese Arbeit wichtigen Konzepte der Molekültheorie erläutert.

in Kapitel 3 wird der derzeitige Stand der Kenntnisse über die molekularen Zustände von Xenon kurz referiert.

Kapitel 4 erläutert kurz die Motivation des Meßprogramms und stellt dann die im Verlauf der Arbeit durchgeführten Messungen vor.

Kapitel 5 befaßt sich mit Überlegungen zur Zuordnung der beobachteten Emissionen und der Konstruktion der gesuchten Potentialkurve, beschreibt die durchgeführten Rechnungen und zeigt die als Ergebnis erhaltene Potentialkurve.

Im Anhang schließlich findet sich eine Zusammenstellung der untersten atomaren Niveaus von Xenon, eine Erläuterung zur Racah-Kopplung der Drehimpulse, eine kurze Darstellung der Numerov-Cooley-Methode zur numerischen Lösung der Schrödingergleichung, eine genauere Beschreibung der verwendeten Programme, sowie das Literaturverzeichnis und die Danksagung.

1. MESSMETHODE UND EXPERIMENT

MESSMETHODE

Fluoreszenzmessungen

Fluoreszenzspektren

Zur Aufnahme eines Fluoreszenzspektrums wird bei einer bestimmten Wellenlänge angeregt und die Intensität des Fluoreszenzlichtes in Abhängigkeit von der Emissionswellenlänge registriert. Dazu wird das Fluoreszenzlicht im Sekundärmonochromator spektral zerlegt. Dieser Monochromator wird dann schrittweise über das gewünschte Wellenlängengebiet gefahren. Um sekundärseitig auch bei hoher Auflösung genug Intensität zu bekommen, wurde meist mit großer Bandbreite (0,25 nm) angeregt.

Anregungsspektren

Ein Anregungsspektrum gibt die Intensität einer bestimmten Emission in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge an. Zu seiner Aufnahme wird also der Sekundärmonochromator auf eine feste Wellenlänge eingestellt und der Primärmonochromator über den gewünschten Wellenlängenbereich gefahren.

Einphotonenzählung

Obwohl die anregende Synchrotronstrahlung unter typischen Meßbedingungen ⁴⁾ mit einer Rate von ca. 10^{11} Photonen pro Sekunde am Ort der Probe eintrifft, sind die meßbaren Fluoreszenzintensitäten selten größer als 10^4 s^{-1} . Bei einem Großteil der in dieser Arbeit beschriebenen Messungen lagen die Zählraten sogar meist deutlich unter 100 s^{-1} . Der Grund liegt, abgesehen von den üblichen Verlusten an den optischen Elementen (Gitter, Spiegel) und an den Fenstern, vor allem darin, daß von dem isotrop emittierten Fluoreszenzlicht nur ein sehr kleiner Teil

⁴⁾ Für die durchgeführten Messungen typische Bedingungen sind: Anregung bei 130 nm mit 0.25 nm Bandbreite, Strom im Speicherring ca. 25 mA. Der Photonenfluß läßt sich daraus mit Hilfe der Abb. 5 (S. 14) abschätzen.

überhaupt auf das Gitter des Sekundärmonochromators fällt ⁵), daß von diesem Licht wegen der spektralen Zerlegung wiederum nur ein kleiner Teil den Detektor erreicht und außerdem darin, daß bei Anregung außerhalb der Resonanzlinien die Absorption des Gases sehr gering ist, sodaß nur ein Bruchteil der eingestrahnten Photonen überhaupt zur Fluoreszenz führen.

Zur Messung dieser geringen Intensitäten bedarf es eines günstigen Signal/Rausch-Verhältnisses und die adäquate Meßmethode dafür ist die Einphotonenzählung (single photon counting). Kern dieser Methode ist der Einsatz eines "Diskriminators". Dieses Gerät unterdrückt alle Multiplierpulse, die in ihrer Höhe nicht über einen bestimmten Schwellenwert hinausreichen. Auf diese Weise gelangen nur solche Pulse zur weiteren Verarbeitung, die mit hoher Wahrscheinlichkeit durch ein Photon ausgelöst wurden, während die Pulse, die den Schwankungen der Verstärkung und Rauschvorgängen entspringen, abgefangen werden ⁶). Es wird so eine deutliche Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses erreicht. Der Diskriminator liefert Normpulse, die mit einem Digitalzähler registriert werden. Auch dies trägt zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses bei, da digitale Signale gegen Störungen unempfindlicher sind als analoge.

Zählmessung

Die Messung selbst, d.h. die Zählung aller Einphotonen-Pulse über eine bestimmte Zeit, geschieht bei stehendem Monochromator. Die eingehenden Pulse werden in einem Digitalzähler aufsummiert und in einem Register zwischengespeichert. Das Register schließlich wird regelmäßig von einem LSI11-Rechner ausgelesen, welcher auch die Steuerung des Meßablaufes übernimmt. Eine Zählmessung sollte lange genug dauern, damit die zufälligen Meßfehler, die nach der Poisson-Statistik proportional zu $1/\sqrt{n}$ (n : Zählrate) sind, nicht zu groß werden. Außerdem muß der langsame Abfall der Anregungsintensität mit der Zeit berücksichtigt werden. Die Meßzeit ergibt sich aus dem Vergleich mit einem Referenzsignal, welches

⁵ Das Gitter des Sekundärmonochromators besitzt einen Durchmesser von 13 cm und ist 39 cm von der Gaszelle entfernt. Es deckt damit von der Gaszelle aus gesehen einen Raumwinkel von ca. 0.1 sr ab. Dies entspricht etwa einem Prozent des vollen Raumwinkels von 4π sr und entsprechend klein ist der Anteil des vom Monochromator erfaßten Fluoreszenzlichtes.

⁶ Die "Dunkelpulse" des Detektors, die durch thermische Ionisation der Photokathode entstehen, lassen sich auch durch einen Diskriminator nicht abtrennen. Hier ist nur durch Kühlung oder durch Verwendung einer Photokathode mit hoher Austrittsarbeit Abhilfe möglich.

proportional zur Intensität des anregenden Lichtes ist. Es wird solange gemessen, bis im Referenzkanal eine vorgegebene Anzahl von Impulsen (etwa 10^4 – 10^5) aufgelaufen ist. Dies hat zur Folge, daß die Zählzeiten im Verlaufe einer Messung immer länger werden, da der Strahlstrom im Speicherring und damit die Intensität der Synchrotronstrahlung exponentiell mit der Zeit abnimmt.

Die Zählrate der Fluoreszenzpulse, d.h. die Zahl der Pulse pro Sekunde, wird zusätzlich über ein "ratemeter" angezeigt und läßt sich von dort mit einem XY-Schreiber registrieren. Die darauf aufgezeichneten Spektren dienen der Kontrolle der in den Rechner eingelesenen Daten.

Zeitaufgelöste Messungen

Eine Übersicht über das Messprinzip gibt Abb. 1:

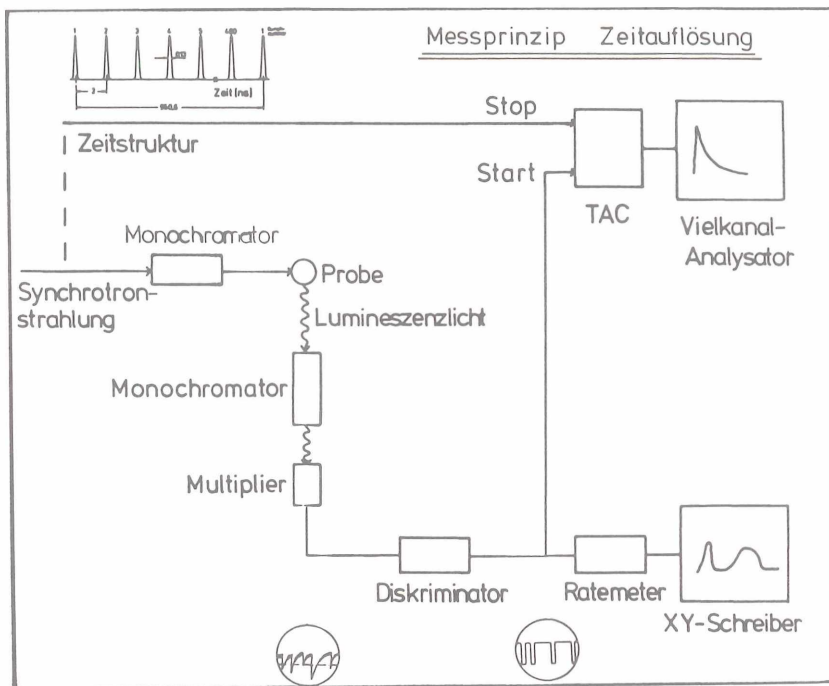


Abb. 1 Messmethode : Zeitauflösung

Zeitstruktur der Anregungspulse

Bei gepulster Anregung ist es möglich, den zeitlichen Verlauf des Fluoreszenzlichtes zu registrieren. Die Synchrotronstrahlung am Speicherring DORIS, die von umlaufenden Elektronenpaketen (bunches) ausgeht, bietet dafür gute Voraussetzungen. Im "single-bunch"-Betrieb wird das Licht mit einer Pulsfrequenz von 1 MHz abgestrahlt, wobei der einzelne Puls eine Halbwertsbreite von 130 ps hat. Hervorzuheben ist dabei besonders die ausgezeichnete Stabilität von Pulsform und -Frequenz.

Abklingkurven

Nach der Anregung laufen im Molekül zahlreiche Prozesse ab, von denen einige schließlich zur Emission von Fluoreszenzlicht führen. Die Auftragung der Fluoreszenzintensität gegen die Zeitdifferenz zum Anregungspuls ergibt schließlich die "Abklingkurve" einer bestimmten Emission (siehe Abb. 2 (S. 9)). Solche Abklingkurven lassen sich meist gut als eine Summe von Exponentialfunktionen $\text{const.} \cdot \exp(-t/\tau)$ darstellen. In logarithmischer Darstellung ergibt sich daraus eine Gerade, aus deren Steigung man sofort die Abklingzeit τ bestimmen kann.

Messung der Abklingkurven

Die Aufnahme einer Abklingkurve am Experiment SUPERLUMI steht in engem Zusammenhang mit der Einphotonenzählung. Für jeden einzelnen Puls aus dem Diskriminator wird dabei der zeitliche Abstand zum Anregungspuls bestimmt und dieser Puls dann einem bestimmten Kanal im Vielkanal-Analysator (MCA, Canberra Serie 80, 1023 Kanäle) zugeordnet. In den einzelnen Kanälen werden alle Pulse mit gleicher Zeitlage zum Anregungspuls aufaddiert.

Anregungs- und Fluoreszenzpuls werden auf einen "Zeit-Spannungs-

Umwandler" ("time-amplitude-converter", TAC) gegeben, welcher je nach dem zeitlichen Abstand der beiden Pulse ein Spannungssignal bestimmter Höhe erzeugt. In der Praxis erweist es sich als günstig, den Zeitabstand des Fluoreszenzpulses zum nächstfolgenden Anregungspuls zu verwenden. Man erreicht dadurch, daß der TAC nicht bei jedem Anregungspuls gestartet wird, sondern nur dann, wenn tatsächlich ein Fluoreszenzsignal eingegangen ist. Man umgeht so die Probleme, die bei der hohen Anregungsfrequenz (1 Mhz) durch die Totzeiten der verschiedenen elektro-

nischen Geräte auftreten können. Diese Art zu messen resultiert in einer Umkehrung der Zeitachse in den Abklingkurven und ist natürlich nur möglich, wenn die Anregungspulse mit einer konstanten Rate eingehen und zueinander stets den gleichen Zeitabstand besitzen. Die vom Speicherring DORIS emittierte Synchrotronstrahlung erfüllt diese Voraussetzungen in höchstem Maße.

Messungen mit Zeitfenster

Führen verschiedene Prozesse zu Emissionen im gleichen Wellenlängengebiet, so lassen sich diese nur durch zeitaufgelöste Messungen trennen.

rel. Intensität

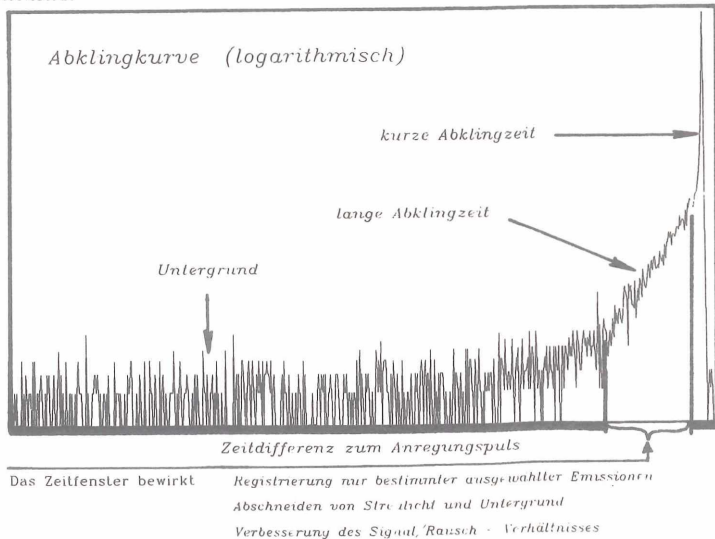


Abb. 2 Messmethode : Zeitfenster

In der logarithmischen Darstellung der Abklingkurve weisen sich die unterschiedlichen Prozesse sofort durch ihre verschiedenen Abklingzeiten aus und durch ein Zeitfenster lassen sich bestimmte Emissionen auswählen (Abb. 2 (S. 9)). Das Zeitfenster bewirkt, daß nur Impulse mit einer bestimmten zeitlichen Lage zum Anregungspuls registriert werden, alle anderen Pulse werden unterdrückt. Die einzelnen Teile der Abklingkurve werden durch jeweils eine Abklingzeit dominiert und das Zeitfenster wird so gesetzt, daß möglichst viele dieser Emissionen mit einheitlichem Zeitverhalten innerhalb des Fensters liegen.

Durch das Zeitfenster werden gleichzeitig Streulicht und Untergrund (Dunkelpulse) ausgeblendet, wodurch sich das Signal/Rausch-Verhältnis verbessert. Allerdings nimmt gerade bei kurzen Zeitfenstern (einige ns) die registrierte Fluoreszenzintensität erheblich ab, sodaß man teilweise sehr lange Zählzeiten in Kauf nehmen muß, um noch hinreichend genaue Ergebnisse zu erhalten.

Detektoren

Für zeitaufgelöste Messungen bei kurzen Zeiten (< 1 ns) sind "schnelle" Detektoren eine wichtige Voraussetzung. Als besonders günstig erweisen sich dabei offene "channelplate-multiplier". Bei diesen ist eine Platte aus isolierendem Material (Glas, Keramik) von kleinen Kanälen mit Durchmessern um $25\text{ }\mu\text{m}$ durchsetzt, welche innen mit Photokathoden-Material beschichtet sind. Die Verstärkung durch Sekundärelektronen-Vervielfachung findet in diesen Kanälen auf einer Strecke von nur ca. 1 mm statt. Die Pulslaufzeiten sind dadurch sehr kurz (ca. 1 ns) und auch die absoluten Schwankungen der Laufzeit sind sehr gering. Deshalb läßt sich mit diesen Detektoren eine Zeitauflösung bis hinunter zu 100 ps erreichen, was mit herkömmlichen Dynoden-Photomultipliern nicht möglich ist.

Channel-Multiplier zeichnen sich außerdem durch eine sehr geringe Dunkelpulsrate (unter 10 s^{-1}) aus, weil die thermische Ionisation der Photokathode, die einen Großteil der Dunkelpulse verursacht, wegen der relativ hohen Austrittsarbeit nur gering ist.

BESCHREIBUNG DER MESSAPPARATUR SUPERLUMI

Aufbau des Experimentes

Die in dieser Arbeit beschriebenen Messungen wurden an der VUV-Meßapparatur SUPERLUMI im Hamburger Synchrotronstrahlungs-Labor (HASYLAB) durchgeführt. Das Labor nutzt die beim Betrieb des e^+e^- -Speicherringes DORIS entstehende Synchrotronstrahlung.

VUV-Meßplatz SUPERLUMI (HASYLAB am Speicherring DORIS II, DESY, Hamburg)

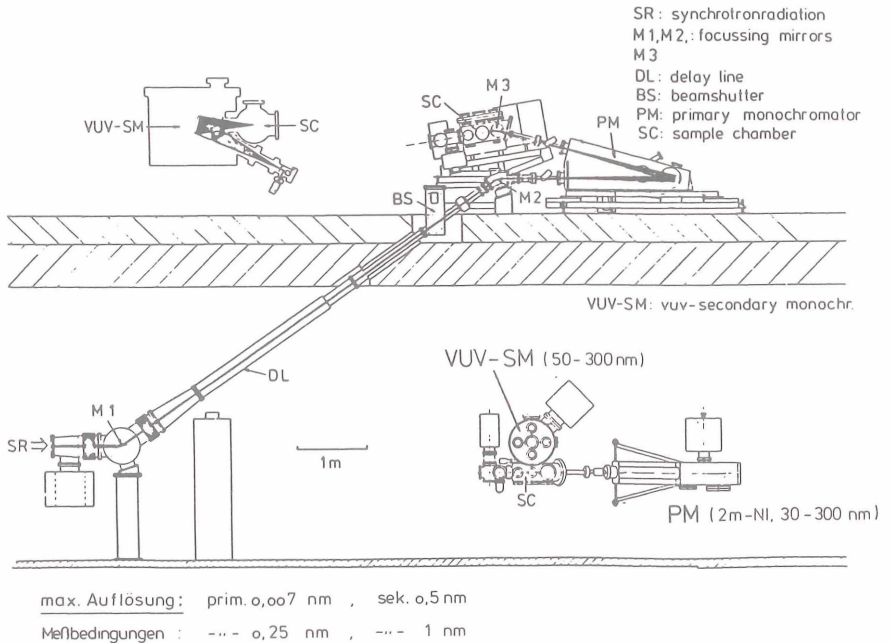


Abb. 3

Da die Apparatur an anderer Stelle ⁷⁾ schon ausführlich beschrieben ist, seien hier nur noch einmal kurz ihre wesentlichen Charakteristika zusammengestellt:

Die gesamte Apparatur ist für hohe Photonenflüsse bei hoher Auflösung ausgelegt und ist deshalb für sensible Experimente auf dem Felde der Molekülphysik gut geeignet. Insbesondere ist die durch die gepulste Anregung mit hoher Repititionsfrequenz (1 MHz) gegebene Möglichkeit zeitaufgelöster Messungen hervorzuheben. Sämtliche optischen Elemente wie Gitter, Spiegel, Spalte und evtl. Linsen befinden sich im Ultrahochvakuum (10^{-6} bis 10^{-9} mbar).

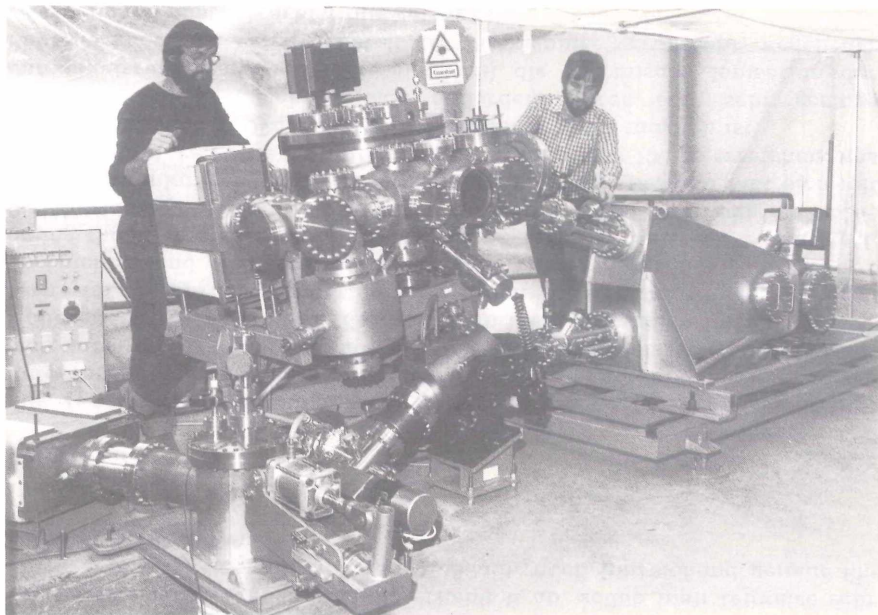


Abb. 4 Meßplatz SUPERLUMI während der Aufbauphase

⁷⁾ Wilcke, Böhmer, Haensel, Schwentner: High Flux and High Resolution VUV Beam Line for Synchrotron Radiation, Nucl.Instr.Meth.208, 59-63 (1983)
Gürtler, Pouey, Roick, Zimmerer: SUPERLUMI: A High Flux VUV Spectroscopic Device for Luminescence Measurement, Nucl.Instr.Meth.208, 835-39 (1983)

Zum Speicherring ist die Apparatur völlig offen, sodaß absorbierende Eintrittsfenster entfallen können. Dafür sind besondere Sicherheitsmaßnahmen nötig, um eine versehentliche Belüftung oder Kontamination des gesamten Speicherringes zu verhindern. Um Messungen an Gasen durchführen zu können, müssen diese in eine Gaszelle eingeschlossen werden, sodaß man doch nicht völlig ohne Fenster auskommt, wie dies etwa bei Messungen an Festkörpern der Fall wäre. Die bei den in dieser Arbeit beschriebenen Messungen verwendete Gaszelle ist mit Fenstern aus Lithiumfluorid ausgestattet, welche bis hinunter zu 104 nm transparent sind ("LiF-Kante" bei 104 nm). Den Gesamtaufbau zeigen die Abbildungen 1 und 2.

Monochromatoren

Sowohl das anregende, als auch das emittierte Licht lassen sich spektral zerlegen. Die beiden dafür installierten Monochromatoren besitzen folgende Eigenschaften:

1. PRIMÄRMONOCHROMATOR. 2m- Normal Incidence(15°) - Monochromator der Firma Mc Pherson.
Holographisches Gitter mit 10 cm Durchmesser und 1200 mm^{-1} Strichzahl und Al/MgF₂-Beschichtung.
Drei verschiedene Festspalte (10, 100 und 500 μm). Die Auflösung beträgt entsprechend 0.007, 0.05 und 0.23 nm (bei 150 nm).
Abb. 5 (S. 14) zeigt die spektrale Charakteristik des Systems aus den drei Spiegeln der beamline und dem Primärmonochromator. Dargestellt ist der am Probenort verfügbare Photonenfluß in Abhängigkeit von der am Primärmonochromator eingestellten Wellenlänge. Die Werte der Abbildung gelten für einen Speicherringstrom von 100 mA und eine Bandbreite von 1 nm.
2. SEKUNDÄRMONOCHROMATOR.
Lichtstarker 28°-Monochromator ohne Eintrittspalt mit 50 cm Fokallänge und asymmetrischer Montierung des Gitters nach POUEY (Abstand Gaszelle-Gitter: 39 cm, Abstand Gitter-Detektor: 65 cm).
Wegen der geringen Ausdehnung des Leuchtflecks im Gas (ca. $0.15 \times 4 \text{ mm}$) kann auf einen Eintrittspalt verzichtet werden.
Holographisches Toroidgitter mit 13 cm Durchmesser und 1650 mm^{-1} mittlerer Strichzahl. Die Montierung und das Gitter selbst sind für 250 nm optimiert, d.h. bei dieser Wellenlänge sind die Abbildungsfehler minimal.
Variabler Austrittspalt von 50 μm bis 5 mm. Die Auflösung ist entsprechend 0.9 - 4 nm und durch die Größe des Leuchtflecks begrenzt.

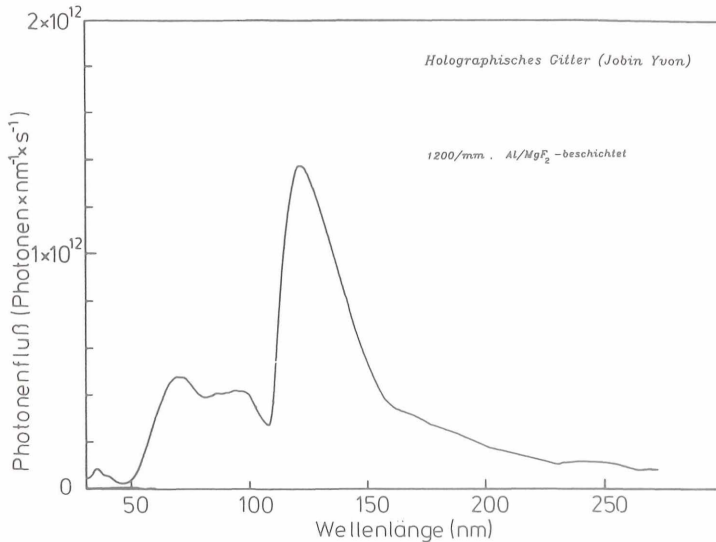


Abb. 5 Spektrale Charakteristik des Eintrittssystems

Um möglichst wenig Streulicht in den Detektor zu bekommen, wird die Fluoreszenz senkrecht zum einfallenden Lichtstrahl beobachtet. Außerdem befinden sich im Sekundärmonochromator-Gehäuse einige Streulichtblenden.

Detektoren

1. "Solar blind" - Photomultiplier-Röhre EMI G24H314LF.
Eigenschaften: CsTe-Photokathode (16 mm Durchmesser), empfindlich von 110 bis 300 nm, Betriebsspannung 2,2 kV.
Der Detektor ist über einen Spiegel und eine LiF-Linse an den Sekundärmonochromator angeschlossen und wurde im Wellenlängenbereich oberhalb 150 nm eingesetzt.
2. Tandem-Channelplate Varian VUW 8900 ZS.
Eigenschaften: offener Detektor für Wellenlängen von 50 bis 180 nm, Kathodendurchmesser 25,5 mm, Betriebsspannung 2,3 kV.
Dieser Detektor wurde nachträglich mit CsI bedampft und ist deshalb auch für höhere Wellenlängen brauchbar. Er zeichnet sich vor allem

durch seine geringe Dunkelpulsrate und die sehr gute Zeitauflösung aus.

Die spektrale Charakteristik des Detektorsystems zeigt Abb. 6. Die in dieser Arbeit gezeigten Spektren sind sämtlich bezüglich der Charakteristik des Detektorzweiges (Sekundärmonochromator, Detektor und LiF-Austrittsfenster der Gaszelle) korrigiert.

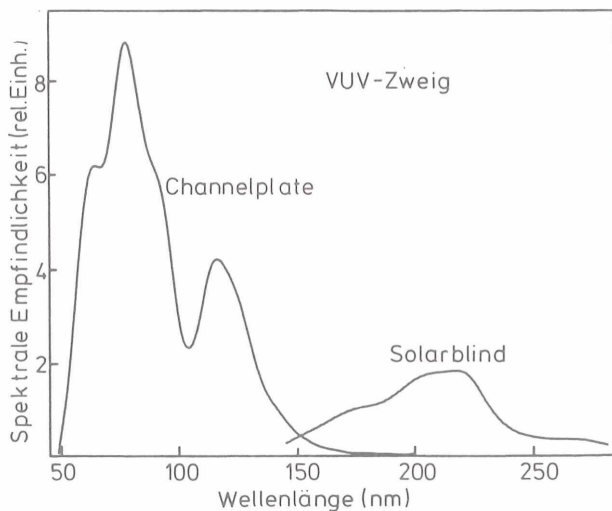


Abb. 6 Spektrale Charakteristik des Detektorsystems

2. ZUR THEORIE DER MOLEKÜLE UND IHRER SPEKTREN

ELEKTRONENZUSTÄNDE DES ZWEIATOMIGEN MOLEKÜLS

Termbezeichnungen

Die elektronischen Zustände der Moleküle werden, genau wie in der Atomphysik üblich, durch Termsymbole nach Drehimpuls- und Spin-Quantenzahlen bezeichnet und klassifiziert. Allerdings muß hierbei die im Vergleich zum Atom verringerte Symmetrie der Moleküle beachtet werden. Die volle Kugelsymmetrie der Atome geht beim zweiatomigen Molekül in die axiale Symmetrie des Zweizentrenfeldes über. Das von den zwei Kernen ausgehende elektrische Feld ist rotationssymmetrisch zur Kern-Verbindungsline (Molekülachse). Dieses Feld bewirkt (analog zum Stark-Effekt bei Atomen) eine Kopplung der Drehimpulse an die Molekülachse⁸). Nicht mehr die Drehimpulse selbst, sondern nur noch ihre Komponenten in Richtung der Molekülachse sind Konstanten der Bewegung⁹). Es sind diese konstanten Drehimpuls-Komponenten, die zur Klassifizierung der molekularen Elektronenzustände verwendet werden.

Nach dem Verhältnis der Spin-Bahn-Kopplung zur Achsenkopplung unterscheidet man fünf Fälle, die traditionell nach F. HUND¹⁰) bezeichnet werden. Hier werden zunächst nur die Fälle a. und c. behandelt:

Hund's Kopplungsfall a: Die Achsenkopplung überwiegt die Spin-Bahn-Kopplung. Bahndrehimpuls und Gesamtspin der Elektronen koppeln separat an die Molekülachse. Deren achsenparallele Komponenten werden mit Λ (Bahn) und Σ (Spin) bezeichnet. Als weitere konstante Größe wird deren Summe $\Omega = \Lambda + \Sigma$ eingeführt.

⁸ Das elektrische Feld bewirkt, daß die Drehimpulse einer Präzessionsbewegung um die Feldrichtung unterworfen sind. Die Stärke der so entstehenden "Achsenkopplung" hängt davon ab, wie sehr das Elektronensystem durch das Kernfeld polarisiert wird und ändert sich i.a. mit dem Kernabstand.

⁹ Dies gilt auch für die Elektronenspins, die allerdings nicht direkt durch das Kernfeld, sondern indirekt durch den Einfluß der mit den Bahndrehimpulsen verbundenen magnetischen Momente an die Molekülachse koppeln. Die "Achsenkopplung" der Spins ist also eine Folge der Spin-Bahn-Wechselwirkung.

¹⁰ F. Hund: Zur Deutung einiger Eigenschaften in den Molekülspektren, Zeitschr. f. Physik 36, 657-74 (1926)

Die Termsymbole sind dann $2\Sigma+1 \Lambda \Omega$

wobei $2\Sigma+1$ die Multiplizität angibt. Als Termbezeichnungen werden die Symbole Σ , Π , Δ usw. für $\Lambda=0, 1, 2 \dots$ benutzt.

Hund's Kopplungsfall c: Die Spin-Bahn-Kopplung überwiegt die Achsenkopplung. Hier koppeln Spins und Bahndrehimpulse zum Gesamt-Drehimpuls $\vec{J}$. Konstant ist nur dessen achsenparallele Komponente Ω

Die Termbezeichnungen sind dann einfach

$$\Omega \quad , \quad \Omega = 0, 1, 2, \dots$$

HUND unterscheidet noch drei weitere Fälle der Kopplung, die insbesondere die Wechselwirkung von Spins und Drehimpulsen mit dem Drehimpuls der Molekülrotation berücksichtigen. Da bei schweren Molekülen wie Xe_2 die Rotationsanregungen nur eine geringe Rolle spielen ¹¹⁾ und auch im Verlauf dieser Arbeit vernachlässigt werden, sollen diese Fälle hier nicht weiter behandelt werden.

Symmetrien der Molekülzustände

Zur vollständigen Charakterisierung der Elektronenzustände sind noch zusätzliche Angaben über deren Symmetrie nötig:

Spiegelungssymmetrie (+/- -Symmetrie): In beiden Kopplungsfällen treten je zwei Elektronenzustände ohne achsenparallelen Drehimpuls auf, die sich in ihrer Spiegelungssymmetrie bezüglich einer beliebigen Ebene parallel zur Molekülachse unterscheiden. Diejenigen Zustände, deren Wellenfunktion bei Spiegelung an einer solchen Ebene ihr Vorzeichen wechselt, heißen Σ^- - bzw. 0^- -Zustände, Zustände, deren Wellenfunktion bei dieser Spiegelung in sich selbst übergeht, werden als Σ^+ - bzw. 0^+ -Zustände bezeichnet.

Inversionssymmetrie (g/u -Symmetrie): Homonukleare Moleküle sind "symmetrisch in den Kernen". Bei Vertauschung der Kerne, oder, was dasselbe ist, bei Inversion aller Elektronen-Koordinaten am Mittelpunkt der

¹¹ Die Rotationskonstante $B_0 = h/2c\mu r_0^2$ ist für Xenon in der Größenordnung von 0.01 cm^{-1} , während die Schwingungsenergien sich in der Größenordnung von 50 cm^{-1} bewegen.

Kernverbindungsline ("Molekülmittelpunkt") kann die Wellenfunktion höchstens ihr Vorzeichen ändern ¹²). Tut sie dies, so heißt der entsprechende Zustand "ungerade" (u), anderenfalls nennt man ihn "gerade" (g). Molekulare Grundzustände besitzen meist "volle Symmetrie, d.h. $^1\Sigma_g^+$ bzw. $0g^+$ ¹³).

Die Stärke der verschiedenen Kopplungen in einem Molekül variiert i.a. mit dem Kernabstand, sodaß derselbe Elektronenzustand durch verschiedene Kopplungstypen beschrieben werden muß.

Die Verhältnisse im Xe_2 -Molekül z.B. werden für große Kernabstände gut durch Hund's Fall c beschrieben. Zu kleineren Kernabständen dagegen überwiegt die Achsenkopplung und die Zustände werden besser nach Hund's Fall a bezeichnet.

¹² Dies folgt aus der Forderung nach Konstanz der Ladungsdichte im Molekül und gilt sogar, wenn die Kerne nicht identisch sind, sondern nur gleiche Ladungen tragen.

¹³ Ausnahmen hiervon sind z.B. O_2 ($^3\Sigma_g^-$) oder NO ($^2\Pi$).

ZUR ADIABATISCHEN NÄHERUNG

Aus den Molekülspektren ist bekannt, daß in den Molekültermen drei Energieanteile verschiedener Größenordnung auftreten, nämlich solche der Elektronen-, Schwingungs- und Rotationsenergie.

Dieses Verhalten läßt sich anschaulich aus dem großen Unterschied von Kern- und Elektronenmasse erklären: Die Elektronen folgen wegen ihrer sehr viel geringeren Trägheit prompt jeder Bewegung der Kerne ¹⁴⁾, während die Kerne selbst sich im Felde einer Ladungsverteilung bewegen, die sich aus der zeitlichen Mittelung über die viel schnellere Elektronenbewegung ergibt. Kern- und Elektronenbewegung lassen sich also separieren.

In der theoretischen Durchführung, der "Adiabatischen Näherung" ¹⁵⁾, gelingt diese Separation (und damit auch die Beschreibung der "natürlichen Reihenfolge" der Energieanteile $E_{el} > E_{vib} > E_{rot}$) durch Einführung von Relativkoordinaten im Molekül und Reihenentwicklung nach Potenzen von $\kappa = \sqrt{m/M}$ (m : Masse der Elektronen, M : Kernmasse, $\kappa \ll 1$).

Die nullte Näherung beschreibt die Bewegung der Elektronen im Felde der festgehaltenen Kerne ¹⁶⁾: Die Berechnung der elektronischen Energie für verschiedene Kernabstände liefert die "adiabatischen Potentialkurven", die dann die Grundlage für alle höheren Näherungen bilden.

Die Näherung 1.Ordnung liefert die Bedingung, daß alle weiteren Näherungen nur in der Umgebung eines Minimums der Potentialkurve Gültigkeit beanspruchen dürfen ¹⁷⁾.

Die Näherung 2.Ordnung liefert die Schwingungsterme für kleine harmonische Schwingungen um die Gleichgewichtslage, die Näherung 4.Ordnung liefert die Rotationsterme ¹⁸⁾. Auf diese Weise erscheint die Hierarchie der

¹⁴⁾ Während dieser "adiabatischen Bewegung" ändern sich die Quantenzahlen, die den elektronischen Zustand (die Konfiguration) des Moleküls beschreiben, nicht, wohl aber die Eigenwerte der elektronischen Energie.

¹⁵⁾ Born, Oppenheimer: Zur Quantentheorie der Molekeln, Ann.d.Physik 84, 30 (1927).

¹⁶⁾ In der theoretischen Durchführung entspricht dies der Diagonalisierung der Energie-Matrix.

¹⁷⁾ Im Minimum ist $\delta V(R)/\delta R = 0$. Das Minimum entspricht klassisch einer stabilen "Gleichgewichtslage" des Moleküls.

¹⁸⁾ Die Näherung 3.Ordnung verschwindet; alle Näherungen über die 4.Ordnung hinaus liefern Kopplungen zwischen den verschiedenen Energieanteilen.

Energieanteile zwanglos als Folge des großen Unterschiedes von Kern- und Elektronenmasse.

Die Adiabatische Näherung wird ungültig, wenn

- die Kerngeschwindigkeit sehr groß ist
- und wenn zwei Potentialkurven gleicher Symmetrie sich kreuzen.

Die Adiabatische Näherung berücksichtigt im Falle einer Potentialkurven-Kreuzung nur diagonale Korrektur-Matrixelemente, was zur Verschiebung der Energieniveaus in der Nähe einer Kreuzung führt: Die Potentialkurven weichen sich scheinbar aus ("avoided crossing").

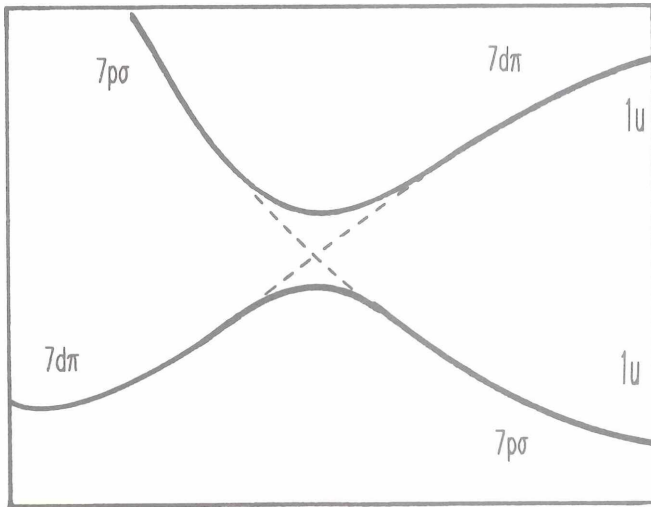


Abb. 7 : Kreuzung zweier Potentialkurven gleicher Symmetrie und daraus resultierendes "avoided crossing" der adiabatischen Kurven. Als Beispiel sind hier zwei $1u$ -Kurven zu verschiedenen MO-Elektronenkonfigurationen gezeigt. Im Verlauf der adiabatischen Kurven ändert sich der Orbitalcharakter von $p\sigma$ nach $d\pi$ und umgekehrt

Die Verbiegung der Kurven im Bereich der Überkreuzung ist ein Maß für die gegenseitige Störung der beiden Zustände.

Durchläuft das Molekül während einer Schwingung den Bereich der Störung, so ändert sich dabei der Orbitalcharakter oder allgemein der elektronische Zustand. Oft ändert sich dann auch der Bindungscharakter des Moleküls, z.B. von ionisch nach kovalent oder von van-der-Waals-gebunden nach ionisch.

Nichtdiagonale Matrixelemente ergeben Übergänge zwischen den verschiedenen Zuständen und eine Verbreiterung der Energieniveaus. Die Konstruktion adiabatischer Potentialkurven verliert in diesem Falle ihren Sinn, es sei denn, die entsprechenden Matrixelemente sind sehr klein. Das kann dann der Fall sein, wenn die Wellenfunktionen der beteiligten Zustände hinreichend verschieden sind, sodaß das Überlappintegral, welches die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Zuständen bestimmt, keine großen Werte annehmen kann.

Auswahlregeln

Die Wahrscheinlichkeit eines strahlenden Überganges ¹⁹) zwischen zwei verschiedenen Quantenzuständen ist nach der Theorie durch den Einstein-Koeffizienten für spontane Emission (A_{fi}) gegeben ²⁰):

$$A_{fi} = 64 \pi^4 |\langle \vec{p}_{fi} \rangle|^2 / 3h\lambda_{fi}^3$$

Dabei ist λ_{fi} die Wellenlänge des betrachteten Überganges und $\langle \vec{p}_{fi} \rangle = \langle f | \vec{p} | i \rangle$ das "Dipol-Matrixelement". Die Berechnung dieses Matrixelementes erfordert die genaue Kenntnis der Wellenfunktionen der beteiligten Zustände und gestaltet sich i.a. schwierig.

Aus Betrachtungen der Symmetrieeigenschaften der Wellenfunktionen ergibt sich, daß nur wenige bestimmte Matrixelemente überhaupt von Null verschieden sind. Die daraus abgeleiteten "Auswahlregeln" schränken die Zahl der möglichen Übergänge erheblich ein.

Die Auswahlregeln für Dipol-Übergänge in zweiatomigen homonuklearen Molekülen lauten im einzelnen:

1. Die Drehimpulskomponente in Richtung der Molekülachse (Λ oder Ω) ändert sich bei Dipol-Übergängen nicht, oder um $\pm \hbar$.
 $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ (Kopplungsfall a) oder $\Delta\Omega = 0, \pm 1$ (Kopplungsfall c).
2. Übergänge finden nur zwischen Zuständen verschiedener Inversionssymmetrie statt, also von g- nach u-Zuständen und umgekehrt. g→g und u→u-Übergänge sind verboten.
3. Übergänge zwischen Σ -Zuständen finden nur zwischen solchen gleicher Spiegelungssymmetrie statt, also von Σ^+ nach Σ^+ und Σ^- nach Σ^- . $+\rightarrow -$ -Übergänge sind verboten.
4. Im Kopplungsfall a sind nur Übergänge zwischen Zuständen gleicher Multiplizität ($2\Sigma+1$), also ohne Spinkkehr, erlaubt. Diese Auswahlregel gilt allerdings nur annähernd.

¹⁹ Es werden hier nur Übergänge unter Emission elektrischer Dipolstrahlung betrachtet, da andere mögliche Emissionen, wie z.B. magnetische Dipolstrahlung oder elektrische Quadrupolstrahlung meist um mindestens fünf Größenordnungen schwächer sind.

²⁰ Ein typischer Wert für A_{fi} ist 10^8 s^{-1} für "erlaubte" Übergänge.

Franck-Condon-Prinzip

Unter den Voraussetzungen der adiabatischen Näherung (Separation von Kern- und Elektronenbewegung) läßt sich die Berechnung der Matricelemente erheblich vereinfachen:

Der erste Schritt hierzu ist die Aufspaltung des Dipol-Matricelementes in einen elektronischen und einen Kernschwingungs-Anteil ²¹):

$$\begin{aligned}\langle \vec{p}_{fi} \rangle &= \langle f_n | \langle f_{el} | \vec{p} | i_{el} \rangle | i_n \rangle \\ &= \langle f_n | i_n \rangle \langle f_{el} | \vec{p} | i_{el} \rangle \\ &= \langle f | i \rangle_n \langle \vec{p}_{fi} \rangle_{el}\end{aligned}$$

Zur weiteren Vereinfachung wird angenommen, daß das "elektronische Übergangsmoment" $\langle \vec{p}_{fi} \rangle_{el}$ nur wenig mit dem Kernabstand variiert, sodaß es durch einen Mittelwert p_{el} ersetzt werden kann. Somit gilt für das Dipol-Matricelement:

$$\langle f | \vec{p} | i \rangle = p_{el} \langle f | i \rangle_n$$

und die Übergangswahrscheinlichkeit wird zu

$$A_{fi} = \text{const. } \lambda^{-3} p_{el}^2 \langle f | i \rangle_n^2$$

Die relativen Intensitäten der verschiedenen Übergänge werden also durch das Quadrat des "Überlapp-Matricelementes" $\langle f | i \rangle_n$ ("Franck-Condon-Faktor") der Wellenfunktionen der beteiligten Zustände bestimmt. Wichtig dabei ist, daß die Wellenfunktionen, die in das Matricelement eingehen, die Lösung einer nur noch eindimensionalen Schrödingergleichung, nämlich der Schrödingergleichung für die Kernbewegungen unter dem Einfluß eines adiabatischen Potentials. Diese Näherung ist der wesentliche Inhalt des "Franck-Condon-Prinzips" ²²). Durch diese Näherung, die numerische Lösungen der Schrödinger-Gleichung erlaubt (COOLEY 1961), sowie durch die Verfügbarkeit leistungsfähiger Rechner in jüngerer Zeit ist die Berechnung vieler Spektren überhaupt erst möglich geworden.

²¹ Der Einfluß der Molekülrotation auf die elektronischen Übergänge wird im folgenden vernachlässigt.

²² E.U. Condon: Nuclear Motions associated with Electron Transitions in Diatomic Molecules, Phys. Rev. 32, 358-72 (1928)

In anschaulicher Form besagt das "Franck-Condon-Prinzip", daß sich bei einem elektronischen Übergang im Molekül weder der Abstand noch der Impuls der Kerne wesentlich ändern dürfen ²³), was wegen ihrer im Vergleich zu den Elektronen relativ großen Trägheit auch einleuchtet. Erst nach dem elektronischen Übergang beginnen sich die Kerne unter dem Einfluß des jetzt anderen Potentials zu bewegen. Im Potentialkurvenbild erfolgen die Übergänge also in senkrechter Richtung (d.h. $r=\text{const.}$) und außerdem so, daß Anfangs- und Endzustand bei dem betrachteten Kernabstand den gleichen senkrechten Abstand zur jeweiligen Potentialkurve, also gleiche kinetische Energie, besitzen.

²³ Nach der Unschärfe-Relation dürfen diese Änderungen allerdings nur so klein sein, daß das Produkt $\Delta r \Delta p$ den Wert h nicht unterschreitet.

Allgemeines

Das Zustandekommen von Gebunden-Frei-Spektren sei zunächst anschaulich erläutert und im folgenden dann quantenmechanisch begründet.

Als Gebunden-Frei-Fluoreszenz bezeichnet man strahlende Übergänge von den Schwingungszuständen eines bindenden Potentials in die Kontinuumszustände eines tieferliegenden, meist repulsiven Potentials.

Einen groben Überblick über die so entstehenden Molekülspektren liefert das klassische Franck-Condon-Prinzip. Danach erfolgen die Übergänge von gebundenen in die freien Zustände eines repulsiven Potentials vornehmlich von den klassischen Umkehrpunkten der Kernschwingungen aus in solche Kontinuums-Zustände, die ihren klassischen Umkehrpunkt bei demselben Kernabstand besitzen.

Die genaue Form der Gebunden-Frei-Spektren hängt allerdings von der relativen Lage der Potentialkurven und von den Wellenfunktionen der beteiligten Zustände, genauer ihrem Überlapp-Integral, ab.

Abb. 8 (S. 26) zeigt einen gebundenen und einen repulsiven Zustand sowie die Wellenfunktionen einiger Schwingungszustände zu den verschiedenen elektronischen Zuständen. Man erkennt, daß die Wellenfunktionen des angeregten Zustandes im Vergleich zu den hochenergetischen Kontinuums-Wellenfunktionen des Grundzustandes relativ langsam veränderlich sind. Dies führt dazu, daß bei der Berechnung der Franck-Condon-Faktoren nur diejenigen Maxima der Grundzustands-Wellenfunktionen einen relevanten Beitrag liefern, welche in der Nähe der klassischen Umkehrpunkte der Bewegung liegen. Die anderen Beiträge heben sich ungefähr heraus. In der Tat macht man keinen allzu großen Fehler wenn man die Kontinuums-Wellenfunktion durch eine entsprechend plazierte δ -Funktion ersetzt, wie COOLIDGE et al. am Beispiel der Berechnung des Kontinuums von molekularem Wasserstoff ($^3\Sigma_g \rightarrow ^1\Sigma_u$) gezeigt haben ²⁴). Die δ -Funktionen bewirken, daß in den Franck-Condon-Faktor eines bestimmten Überganges nur die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\psi|^2$ des oberen Zustandes am Ort der δ -Funktion eingeht. Das Gebunden-Frei-Spektrum ergibt sich dann aus der Zusammenschau dieser einzelnen Beiträge. Da die Übergangsenergie monoton mit dem Kernabstand wächst, wird die räumliche Struktur der oberen Wellenfunktion direkt auf das resultierende Spektrum, d.h. die Darstellung der FC-Faktoren in Abhängigkeit von der Energie, abgebildet.

²⁴ Coolidge et al, A Study of the Franck-Condon Principle, JCP 4, 193-211 (1936)

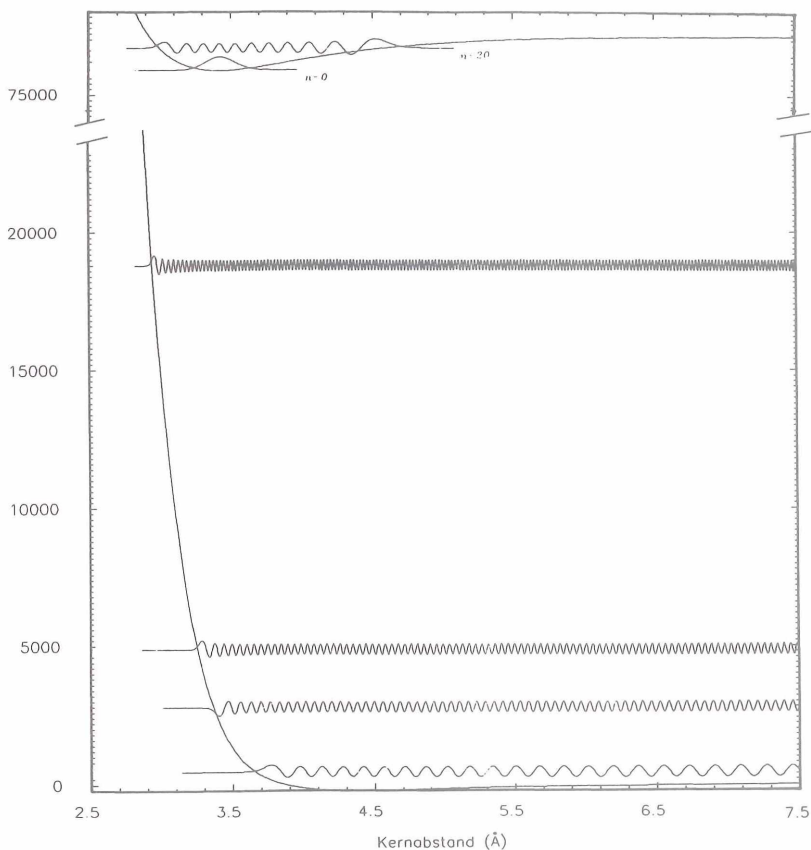


Abb. 8 Grund- und angeregter Zustand mit Wellenfunktionen

Läßt sich der Grundzustand durch eine Gerade darstellen, so erhält man eine brauchbare Abschätzung des Gebunden-Frei-Spektrums, indem man die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des oberen Zustandes an dieser Geraden spiegelt ("Reflexionsmethode")

Schwieriger ist der Einfluß der tieferliegenden Niveaus des unteren Zustandes abzuschätzen, da deren Wellenfunktionen eine relativ große Wellenlänge aufweisen. Bei annähernd gleicher Wellenlänge hängt der Wert des Überlapp-Integrals wesentlich von der relativen Lage der Wellenfunktionen zueinander ab und kann sich bei geringer Verschiebung einer Wel-

lenfunktion gegen die andere beträchtlich ändern. In den Spektren können deshalb neben den Oszillationen, die die Form der oberen Wellenfunktion widerspiegeln, noch feine, interferenzartige Oszillationen auftreten. Zudem ist das Spektrum kein direktes Abbild der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des oberen Zustandes mehr. Genauen Aufschluß über diesen Effekt können nur exakte quantenmechanische Rechnungen liefern, wie sie z.B. von G.Gerber und R.Möller (1984) beschrieben werden ²⁵).

Gebunden-Frei-Fluoreszenz der Edelgase

Die strahlenden Übergänge aus den Schwingungsniveaus der angeregten bindenden Molekülzustände in die Kontinuums-Zustände des elektromagnetischen Grundzustandes ergeben die charakteristischen Edelgas-Spektren mit ihren zwei Kontinua, wie sie in Abb. 9 (S. 28) noch einmal für Xenon gezeigt sind. Das kleine Bild zeigt dazu schematisch die typischen Potentialkurven der unteren angeregten Molekülzustände der Edelgase und deutet die Herkunft der Kontinua an.

Das erste Kontinuum wird den Emissionen aus den äußeren Umkehrpunkten der hochangeregten Schwingungsniveaus des oberen Zustandes zugeschrieben. An den äußeren Umkehrpunkten nehmen angeregter und Grundzustand einen ähnlichen Verlauf, die Emissionen aus einem weiten Bereich von Kernabständen fallen also annähernd in dasselbe Wellenlängengebiet und liefern so beträchtliche Intensitäten. Bei den inneren Umkehrpunkten ist der Grundzustand bereits sehr steil. Die entsprechenden Emissionen verteilen sich deshalb über einen weiten Wellenlängenbereich und liefern so nur geringe Intensitäten. Überdies werden sie oft vom sehr viel intensiveren zweiten Kontinuum überlagert und sind damit durch einfache Fluoreszenzmessungen nicht zugänglich.

Die Emissionen aus den unteren Schwingungsniveaus des angeregten Molekülzustandes führen auf das "2.Kontinuum". Der Übergang von den hochangeregten in die unteren Schwingungsniveaus geschieht durch "Schwingungsrelaxation", indem das Molekül durch Stöße mit anderen Molekülen und Atomen Energie abgibt. Diese Relaxation hängt damit von der Teilchendichte ab und entsprechend nimmt das 2. Kontinuum relativ zum 1.Kontinuum mit steigendem Druck zu. Breite und energetische Lage des 2. Kontinuums geben Aufschluß über Breite und Tiefe der bindenden Potentialkurve.

²⁵ G.Gerber, R.Möller: Discrete and Continuous Laser Induced Fluorescence Spectra of the A $^1\Sigma^+$ - X $^1\Sigma^+$ Band System of Sr_2 , Phys.Rev.A (1984), wird veröffentlicht

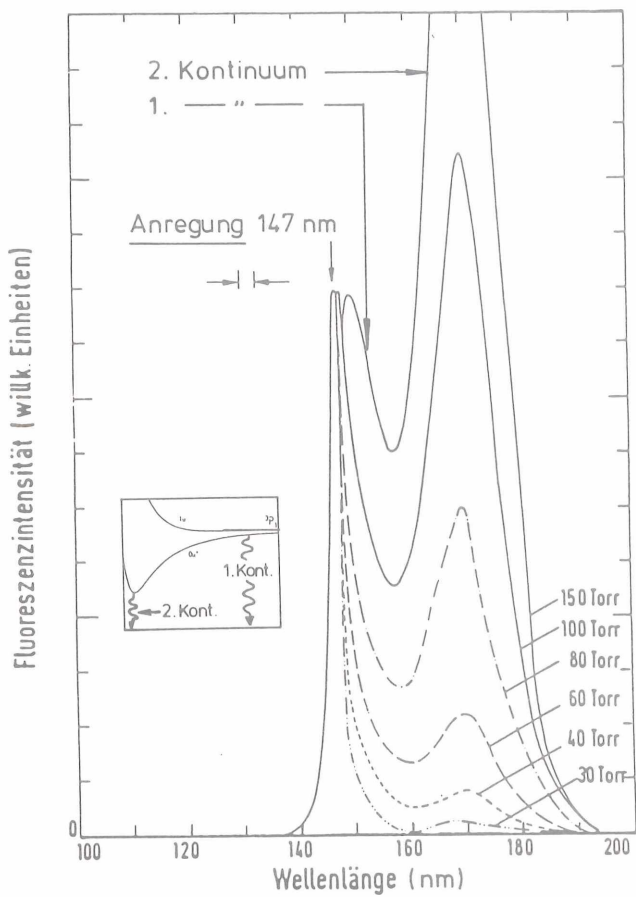


Abb. 9 1. und 2. Kontinuum von Xenon (nach BRODMANN, 1977)

3. MOLEKULARE ZUSTÄNDE DES XENON-DIMERS

Allgemeines

Xenon-Atome besitzen wie alle Edelgase im Grundzustand geschlossene Elektronenschalen ²⁶⁾ und gehen deshalb chemische Bindungen nur unter

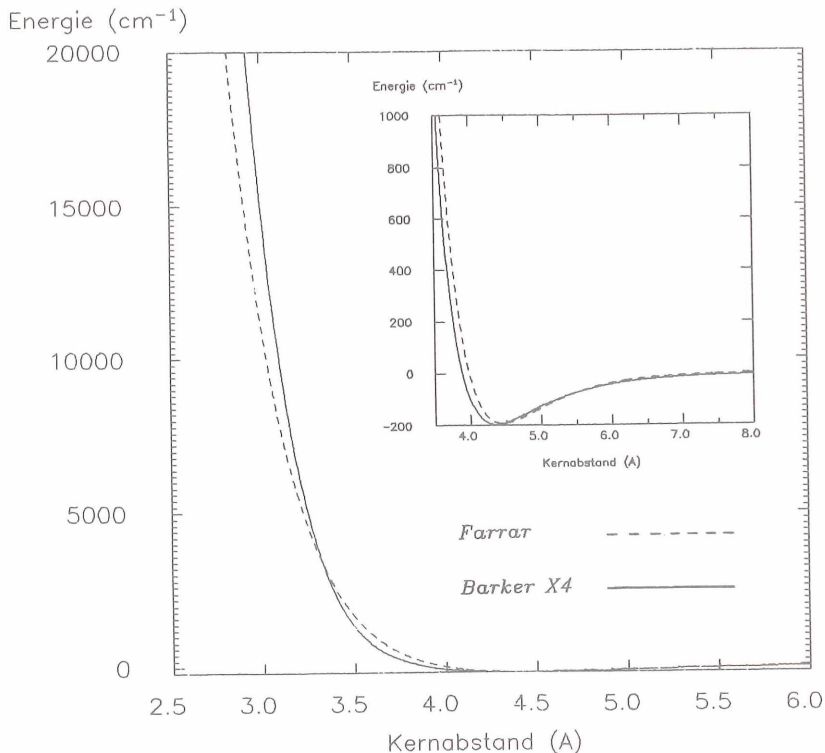


Abb. 10 Potentialkurven des $0g^+$ Grundzustandes von Xenon

²⁶⁾ Die Elektronenkonfiguration von Xe im Grundzustand (1S_0) ist $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$. Eine Übersicht über die weiteren atomaren Zustände findet sich im Anhang B.

Die LCAO-MO-Konfiguration von Xe_2 im Grundzustand ist $5s(\sigma_g^2 \sigma_u^2) 5p(\sigma_g^2 \pi_u^4 \pi_g^4 \sigma_u^2)$.

extremen Bedingungen ein. Die (adiabatische) Grundzustands-Potentialkurve des Xenon-Moleküls, welche die elektronische Energie für ein System aus zwei einander nahegebrachten Xe-Atomen im Grundzustand in Abhängigkeit vom Kernabstand der Atome angibt, ist repulsiv und weist nur bei großen Kernabständen (ca. 4.4 Å) ein flaches Van-der-Waals-Minimum auf. Der Grundzustand von Xe_2 besitzt volle Symmetrie ($0g^+$ bzw. $^1\Sigma_g^+$).

In der Literatur finden sich für diesen Grundzustand sowohl theoretisch berechnete Potentialkurven (z.B. ERMILER, 1978)²⁷⁾, als auch solche, die durch Anpassung an eine Vielzahl experimenteller Daten gewonnen wurden (z.B. FARRAR, 1973, und BARKER, 1976)²⁸⁾ siehe Abb. 10 (S. 29).

Will man Messungen der Gebunden-Frei-Fluoreszenz zur Bestimmung von angeregten Potentialkurven auswerten, so muß man dazu den Grundzustand möglichst genau kennen. Der Verlauf des Van-der-Waals-Minimums ist sehr genau bekannt und wird am besten durch das X_4 -Potential von BARKER wiedergegeben, während das Potential nach FARRAR die bis jetzt beste Näherung für den repulsiven Teil des Grundzustandes darstellt. Der Verlauf des Grundzustandes für höhere Energien jedoch ist bis heute nur sehr ungenau vermessen und dementsprechend unsicher sind die damit gewonnenen Aussagen über die angeregten Potentialkurven.

Im angeregten Molekül, entstanden durch Zusammenführung eines Atoms im Grundzustand und eines angeregten Atoms z.B. während eines Stoßes im Gas, treten sowohl abstoßende als auch bindende Zustände auf.

Eine erste, mehr qualitative Übersicht über die möglichen Zustände des Xenon-Dimers bietet die klassische Arbeit von MULLIKEN (1970)²⁹⁾ (Abb. 11 (S. 31)).

Der Verlauf der Potentialkurven im Bereich des $6s'(1/2)1$ -Zustandes ist sehr kompliziert und unübersichtlich. Insbesondere treten zahlreiche Überkreuzungen von Kurven verschiedenen Orbitalcharakters, aber gleichen Symmetriecharakters auf³⁰⁾. Ob es an diesen Punkten tatsächlich zu

²⁷⁾ Ermler et al.: Ab Initio Effective Core Potentials including Relativistic Effects. II. Potential Energy Curves for Xe_2 , Xe_2^+ and Xe_2^* , JCP 69, 976-983 (1978)

²⁸⁾ Farrar et al.: Intermolecular Potentials of Symmetric Rare Gas Pairs from elastic Differential Cross Section Measurements, AIP Conference Proceedings No. 11 (279-95), New York 1973.

Barker et al.: Lattice Dynamics with Three-Body Forces: Solid Xe and Kr, IBM J. Res. Dev. 20, 222-27 (1976)

²⁹⁾ R.S. Mulliken: Potential Curves of Diatomic Rare-Gas Molecules and Their Ions, with Particular Reference to Xe_2^* , JCP 52 (10), 5170-80 (1970)

³⁰⁾ Diese Stellen sind im Bild durch Punkte markiert.

"avoided crossings" der adiabatischen Potentialkurven kommt, hängt von der Stärke ab, mit der sich die Zustände gegenseitig stören und ist bis heute nicht bekannt.

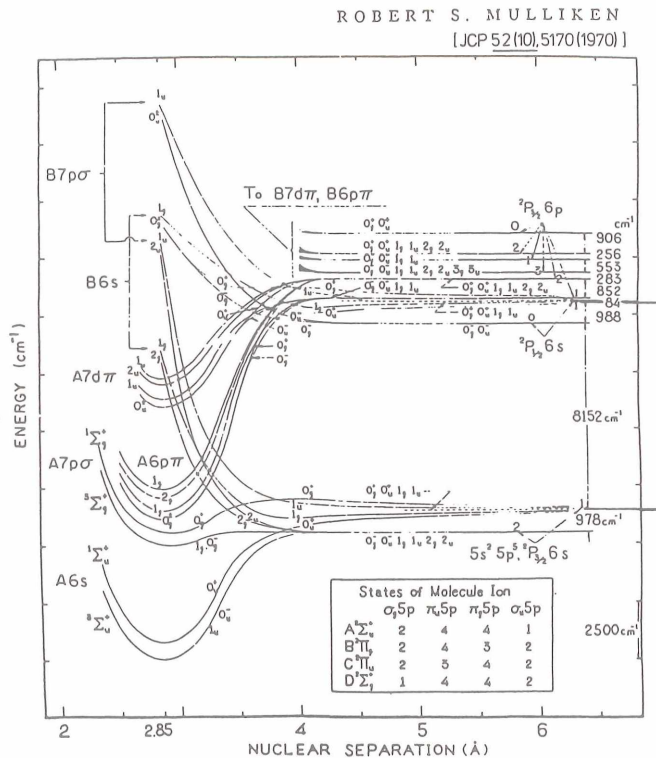


Abb. 11 Potentialkurven (qualitativ) für Xenon-Moleküle

Theoretisch *ab initio* berechnete Potentialkurven der unteren angeregten Molekülzustände finden sich in der zitierten Arbeit von ERMELER (1978). In jener Arbeit wird das mögliche Auftreten von "avoided crossings" nicht berücksichtigt.

Aktueller Kenntnisstand über die Potentialkurven von Xe_2

Kennt man den molekularen Grundzustand, so lassen sich die angeregten Zustände im Prinzip durch die Analyse der Übergänge zwischen diesen Zuständen in Absorption oder Fluoreszenz bestimmen.

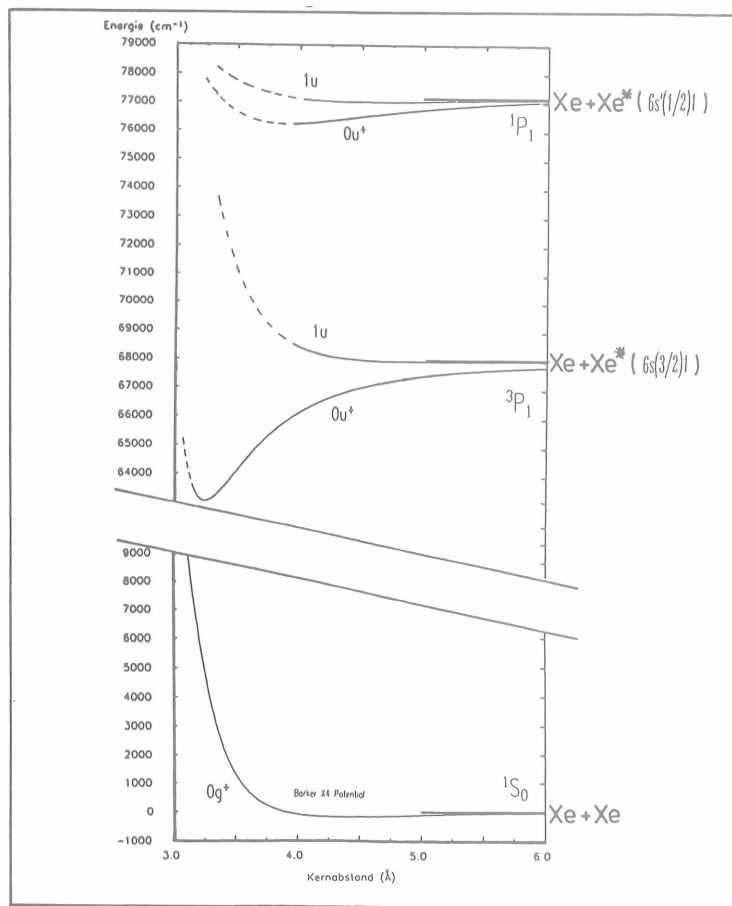


Abb. 12 Potentialkurven für Xe_2 -Moleküle (nach CASTEX, 1981)

Es lassen sich allerdings nur Zustände ausmessen, die nach den Auswahlregeln mit dem Grundzustand kombinieren können, also $0u^{+}$ - und $1u$ -Zustände.

Absorptionsmessungen

Weitergehende Kenntnis der angeregten Zustände von Xe_2 durch Absorptionsmessungen wurde vor allem durch CASTEX und Mitarbeiter gewonnen ³¹⁾. Abb. 12 (S. 32) zeigt die durch Messungen von CASTEX (1981) gewonnenen Potentialkurven für die unteren angeregten Molekülzustände von Xenon.

Die Absorption erfolgt aus den besetzten Zuständen des Grundzustands-Potentials. Im thermischen Gleichgewicht, das hier vorausgesetzt wird, sind nur die Zustände unterhalb der thermischen Energie ³²⁾ ausreichend besetzt. Da das Potential des Grundzustandes für Kernabstände unterhalb 3,7 Å größer als die thermische Energie der Gasatome wird, stehen nur für größere Kernabstände genügend viele besetzte Zustände für die Absorption eines Photons zur Verfügung. Entsprechend lassen sich die angeregten Zustände durch Absorption nur für Kernabstände über 3,7 Å ausmessen.

Fluoreszenzmessungen

Will man die angeregten Zustände auch bei kleineren Kernabständen erfassen, so kann man z.B. auf Fluoreszenzmessungen zurückgreifen. Hierbei werden die Atome durch Lichteinstrahlung gezielt angeregt und die Fluoreszenz aus den angeregten Molekülzuständen gemessen.

Bei Einstrahlung auf der atomaren Resonanzlinie bilden sich angeregte Moleküle durch Dreierstöße mit unangeregten Atomen, bei Einstrahlung in den Flanken der Linie geschieht die Anregung direkt in die Zustände des

³¹⁾ M.C.Castex: Experimental Determination of the Lowest Excited Xe_2 Molecular States from VUV Absorption Spectra, JCP **74**, 759-71 (1981)

³²⁾ Die mittlere kinetische Energie eines Gasatoms beträgt im thermischen Gleichgewicht $3kT/2$. Bei Raumtemperatur (300 K) entspricht dies etwa 300 cm^{-1} .

Die Emissionen aus den zum atomaren $6s(3/2)1$ -Zustand dissoziierenden Molekülzuständen führen auf die bekannten zwei Kontinua: Das 1.Kontinuum stammt von Emissionen hochangeregter Schwingungszustände bei großen Kernabständen. Es tritt besonders bei geringen Drücken (unter 100 Torr) auf. Bei höheren Drücken wird die Schwingungsrelaxation, d.h. der stoßinduzierte ³⁴⁾ Übergang in niedrigere Schwingungsniveaus, entscheidend. Es überwiegt dann die Emission des 2.Kontinuums.

Bei Anregung auf oder in der Nähe der zweiten Resonanzlinie von Xe ($6s'(1/2)1$ -Zustand, 129,56 nm) tritt neben dem ersten und zweiten Kontinuum ein molekulares Kontinuum an der Flanke der Resonanzlinie auf. Dieses Kontinuum wird analog zum ersten Kontinuum den Emissionen aus dem hoch-schwingungsangeregten Ou^+ -Molekülzustand, der an das atomare $6s'(1/2)1$ -Niveau anschließt, zugeschrieben.

Das erste und zweite Kontinuum nehmen mit dem Gasdruck relativ zum " $6s'(1/2)1$ -Kontinuum" zu. Dieses Verhalten läßt darauf schließen, daß die Besetzung der entsprechenden Zustände durch Stoßprozesse erreicht wird, während die Besetzung der zur Emission des " $6s'(1/2)1$ -Kontinuums" führenden Zustände entsprechend abnehmen muß. Die absolute Intensität des " $6s'(1/2)1$ -Kontinuums" nimmt tatsächlich mit zunehmendem Druck ab und die Entvölkerung des Ou^+ ($6s'(1/2)1$)-Molekülzustandes durch Stoßprozesse wurde von BRODMANN (1977) nachgewiesen.

Diese Stoßprozesse bevölkern die Molekülzustände, die an den atomaren $6p(1/2)1$ -Zustand anschließen und sind möglich wegen des geringen energetischen Abstandes der beteiligten Zustände, welcher kleiner ist, als die mittlere thermische Energie der Atome. Welche Prozesse von dort zur Besetzung der zum $6s(3/2)1$ -Zustand korrelierten Molekülzustände und damit letztlich zur Emission des ersten und zweiten Kontinuums führen, ist bis dato unbekannt.

³³⁾ Die verschiedenen Prozesse der Molekülbildung lassen sich durch ihre Druckabhängigkeit unterscheiden: Die Absorption auf der Resonanzlinie ist proportional zum Gasdruck, die Absorption in den Ausläufern der Linie wächst quadratisch mit dem Druck. Siehe Dissertation Brodmann (1977) und Brodmann, Zimmerer: Vacuum-Ultraviolett Fluorescence under Monochromatic Excitation and Collision Processes in gaseous Kr and Xe, J.Phys. B 10, 3395-3408(1977)

³⁴⁾ Schwingungsrelaxation ist bei Xe_2 -Molekülen nur durch Stöße möglich, da der strahlende Übergang zwischen zwei Schwingungsniveaus desselben elektronischen Zustandes nach den Auswahlregeln verboten ist.

4. EIGENE MESSUNGEN

MOTIVATION DES MESSPROGRAMMS

Der Verlauf der Potentialkurven für die angeregten Molekülzustände von Xe_2 für Kernabstände über 3,7 Å ist aus Absorptionsmessungen gut bekannt und wurde durch Fluoreszenzmessungen im wesentlichen bestätigt. Für kleinere Kernabstände lassen sich die Potentialkurven nur durch Fluoreszenzexperimente bestimmen, da dort nicht mehr hinreichend viele Schwingungszustände des elektronischen Grundzustandes besetzt sind und Lichtabsorption deshalb kaum noch stattfindet.

Der VUV-Meßplatz SUPERLUMI bietet folgende günstige Voraussetzungen zur weiteren Bestimmung der angeregten Xenon-Molekülzustände durch Fluoreszenz-Experimente:

1. Mit der vom Speicherring DORIS abgestrahlten Synchrotronstrahlung steht eine intensive und kontinuierliche Lichtquelle zur Verfügung. Insbesondere im VUV ist sie anderen Lichtquellen überlegen.
2. Die hohe Strahlungsintensität erlaubt schmalbandige Anregung (bis $\Delta\lambda = 0.05 \text{ nm}$, entsprechend $\Delta E = 40 \text{ cm}^{-1}$)
3. Der lichtstarke Sekundärmonochromator erlaubt Messungen mit hoher Auflösung ($\Delta\lambda \approx 1 \text{ nm}$) sowie Erfassung auch geringer Intensitäten, wie sie z.B. für die Emissionen aus den inneren Umkehrpunkten der angeregten Zustände typisch sind.
4. Die Pulsstruktur der Synchrotronstrahlung ermöglicht zeitaufgelöste Messungen. Insbesondere die Möglichkeit, nur Emissionen aus einem kurzen Zeitfenster nach dem Anregungspuls zu registrieren, ist für die Bestimmung der Edelgas-Potentialkurven von größter Bedeutung. Man kann hoffen, daß mit dieser Meßmethode die prompten Emissionen aus den hochangeregten Zuständen von den späteren Emissionen aus den relaxierten Zuständen separierbar sind. Es sollte beispielsweise versucht werden, durch Setzen eines kurzen Zeitfensters das 1. und 2. Kontinuum zu unterdrücken und die Emissionen aus den inneren Umkehrpunkten der Schwingungsniveaus des $0u^+ 6s'(1/2)1$ -Zustandes herauszupräparieren.

Aus dem niederenergetischen Einsatz der Gebunden-Frei-Fluoreszenz lassen sich die Umkehrpunkte der Molekülschwingungen bestimmen und aus diesen wiederum kann der Verlauf der Potentialkurven konstruiert werden.

Fluoreszenzmessungen ohne Zeitfenster

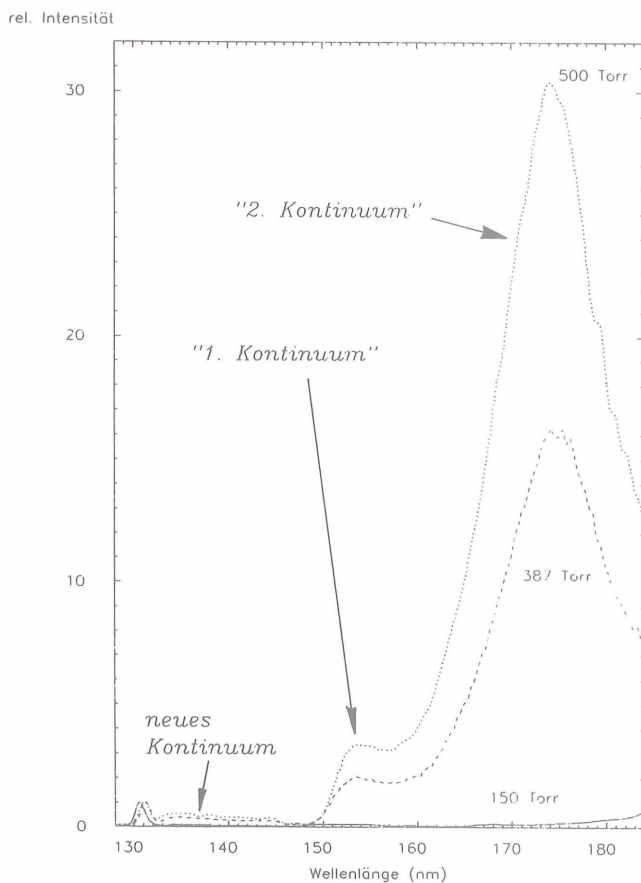


Abb. 13 Fluoreszenzspektren der 130,5 nm-Anregung bei versch. Druck

rel. Intensität

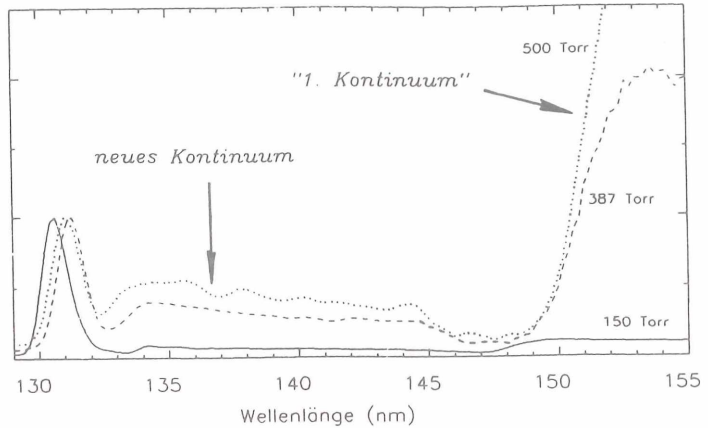


Abb. 14 Fluoreszenzspektren der 130,5 nm-Anregung bei versch. Druck

Abb. 13 (S. 36) zeigt Fluoreszenzspektren der 130,5 nm-Anregung bei verschiedenen Drücken. Die Spektren sind auf die Intensität des "6s'(1/2)1-Kontinuums" normiert.

Man erkennt zunächst die bekannten Kontinua bei ca. 150 nm (1. Kontinuum) und bei ca. 170 nm (2. Kontinuum). Daneben fällt ein ausgedehntes, bis dato unbekanntes Kontinuum oberhalb von 133 nm auf, das in Abb. 14 noch einmal vergrößert dargestellt ist.

Genau wie beim ersten und zweiten Kontinuum nimmt auch dieses neue Kontinuum mit steigendem Druck relativ zum "6s'(1/2)1 - Kontinuum" zu. Dies deutet darauf hin, daß auch diesen Emissionen Stoßprozesse vorausgehen, welche die entsprechenden Zustände bevölkern³⁵.

³⁵ Die Wahrscheinlichkeit für Stoßprozesse nimmt allgemein mit der Dichte und damit auch mit dem Druck zu. Zur Abschätzung dazu einige Daten für Xenon: Bei Raumtemperatur (293 K) und 100 Torr Gasdruck (entsprechend einer Teilchendichte von ca. $3 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$) beträgt die mittlere Relativgeschwindigkeit der Atome $\bar{v} = \sqrt{8kT/\pi\mu} = 308 \text{ m/s}$ (μ : red.Masse) und die mittlere freie Weglänge ca. 10^{-7} m . Damit erleidet ein Xenon-Atom etwa 3 Stöße pro Nanosekunde.

Ausmessung und Zuordnung dieses Kontinuums sind der wesentliche Inhalt der vorliegenden Arbeit.

Der Intensitätseinbruch bei 145 nm ist die Folge molekularer Absorption in die zum atomaren $6s(3/2)1$ -Zustand korrelierten $1u$ - und $0u^+$ -Zustände. Der ohnehin geringe Anteil des Fluoreszenzlichtes, der in Richtung des Sekundärmonochromators abgestrahlt wird, wird durch diese Absorption und die isotrope Reemission sowohl räumlich dissipiert, als auch zu größeren Wellenlängen verschoben und gelangt so nur noch teilweise aus der Gaszelle.

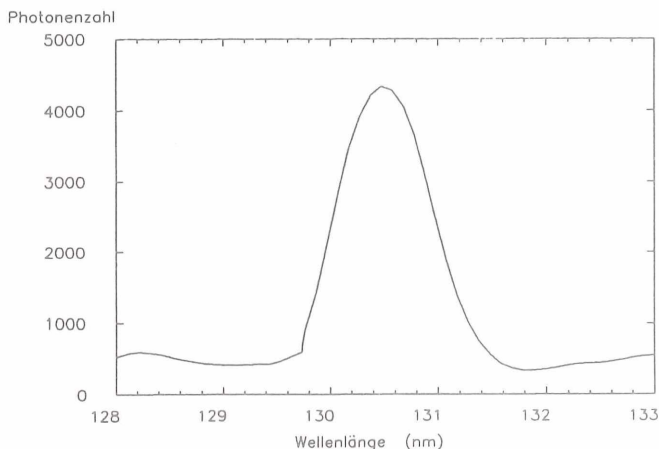


Abb. 15 Anregungsspektrum der 136 nm - Emission

Das Anregungsspektrum (Abb. 15) zeigt, bei welchen Wellenlängen sich die Zustände bevölkern lassen, die zur Emission des neuen Kontinuums führen. Man erkennt, daß dieses Kontinuum am stärksten bei Anregung um 130,5 nm emittiert wird. Dies erklärt sich daraus, daß die Zustände zu Anregungen unter 130 nm rasch strahlend zerfallen (" $6s'(1/2)1$ -Kontinuum") oder durch Stoßprozesse z.B. über den $6p(1/2)1$ -Zustand entvölkert werden (BRODMANN, 1977). Ebenso ist eine Anregung oberhalb von 131,5 nm praktisch unmöglich, was durch folgende Überlegung eine Erklärung findet:

Nimmt man an, daß die Anregung im ersten Schritt durch Absorption in die Schwingungszustände des $0u^+$ ($6s'(1/2)1$)-Zustandes (nach CASTEX, 1981) führt, so reicht bei Wellenlängen oberhalb 131,5 nm die eingestrahelte Energie nicht mehr aus, um diese angeregten Zustände zu erreichen.

Der Rückgang der Intensität im Anregungsspektrum oberhalb 131,5 nm belegt auch, daß das neue Kontinuum nicht etwa durch Streulicht hervorge-

rufen wird. Dies zeigen im übrigen auch die Abklingkurven des neuen Kontinuums.

Messungen mit Zeitfenster

Nimmt man Fluoreszenzspektren von Xenon bei mittleren Drücken (ca. 50 Torr) und kurzen Zeitfenstern im Bereich weniger Nanosekunden auf, so bietet sich ein gänzlich anderes Bild:

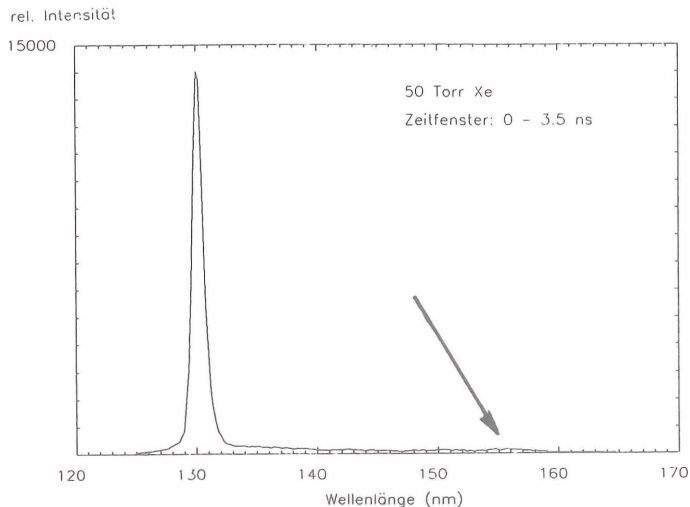


Abb. 16 Fluoreszenzspektrum der 130 nm-Anregung.

Abb. 16 zeigt ein Fluoreszenzspektrum der 130 nm-Anregung bei einem Druck von 50 Torr und einem Zeitfenster von 3,5 ns. Der relativ geringe Druck und das Zeitfenster bewirken offenbar, daß die Kontinua der Abbildung 1 völlig verschwunden sind. Die Tatsache, daß diese Kontinua durch ein kurzes Zeitfenster unterdrückt werden können, ist, genau wie das Druckverhalten dieser Emissionen, ein Hinweis darauf, daß sie erst emittiert werden, nachdem im Molekül verschiedene Relaxationsprozesse stattgefunden haben, die zumindest länger als einige Nanosekunden dauern.

Bei 155 nm ist eine sehr schwache Struktur zu erkennen, die nur etwa 1/150. der Intensität des Maximums bei 131 nm erreicht. Diese Struktur

entspricht aber trotzdem einer molekularen Emission und nicht etwa Untergrundschwankungen.

Dies belegt die Abklingkurve dieser Emission (Abb. 17), an der auch die Wahl des Zeitfensters sowie der zeitliche Verlauf des Streulichtes (gestrichelt) demonstriert ist.

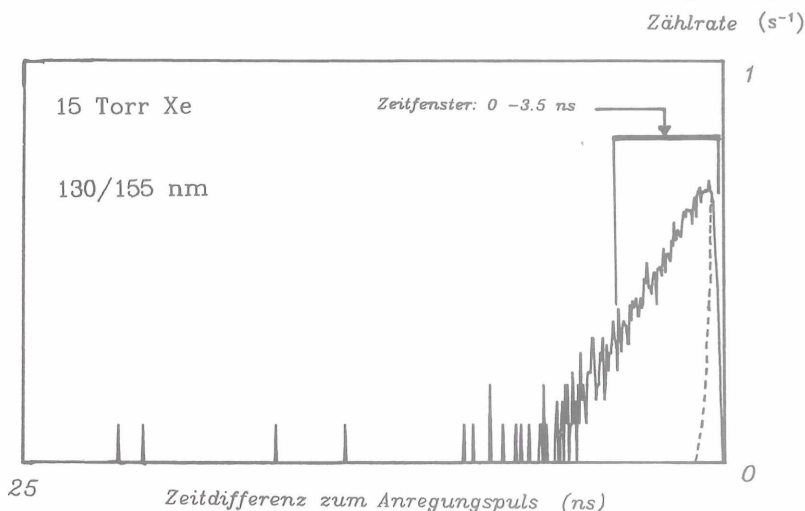


Abb. 17 : Abklingkurve der 155 nm-Emission (Anreg.: 130 nm)
Die gestrichelte Kurve gibt den zeitlichen Verlauf des Streulichtes wieder.

Die Abklingkurve zeigt ein Abklingen der Emission mit einer Lebensdauer von einigen Nanosekunden. Die Emissionen des Untergrundes zeigen kein solches Zeitverhalten. Deren Abklingkurve verläuft, abgesehen vom Streulichtpeak, waagrecht, da die Untergrundpulse nicht mit dem Anregungspuls korreliert sind. Um möglichst nur Emissionen mit einheitlichem Abklingen zu erfassen, wurde das Zeitfenster von 0 bis 3,5 ns gesetzt.

Nach der Poisson-Statistik ist die Ungenauigkeit einer Zählmessung gleich $1/\sqrt{n}$, wenn n die Impulszahl ist. Danach sind die Punkte bei 155 nm also auf etwa 10 % genau. Auch dies verbietet es, die Struktur bei 155 nm den Schwankungen des Untergrundes zuzuordnen.

Spreizt man in Abb. 16 (S. 39) den vertikalen Maßstab, so erkennt man, daß die Struktur bei 155 nm der langwellige Einsatz eines ausgedehnten Kontinuums ist, das sich bis 130 nm erstreckt (siehe Abb. 18 (S. 41)).

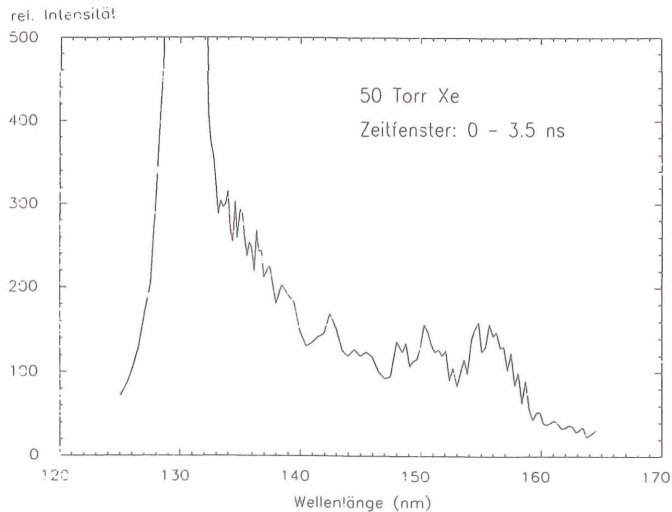


Abb. 18 Fluoreszenzspektrum der 130 nm-Anregung

Dieses Kontinuum läßt die typische Struktur von Gebunden-frei-Übergängen aus hochangeregten Schwingungszuständen erahnen, wobei das "äußerste" Maximum bei 155 nm in direktem Zusammenhang mit der Lage des inneren Umkehrpunktes der Molekülschwingung im angeregten Zustand steht.

Abb. 19 (S. 42) zeigt Fluoreszenzspektren der $6s'(1/2)1$ - Resonanzanregung (129,56 nm) bei drei verschiedenen Drücken, gemessen mit einem kurzen Zeitfenster von 0,5 ns. Die Spektren sind auf die Höhe des 1. Maximums bei ca. 129 nm normiert. Man erkennt neben dem " $6s'(1/2)1$ -Kontinuum" eine weitere Emission bei ca. 131,5 nm, welche mit dem Druck zunimmt. Genau wie beim 135 nm - Kontinuum legt dieses Verhalten die Zuordnung dieser Emissionen zu relaxierten Zuständen im Minimum einer angeregten Potentialkurve nahe.

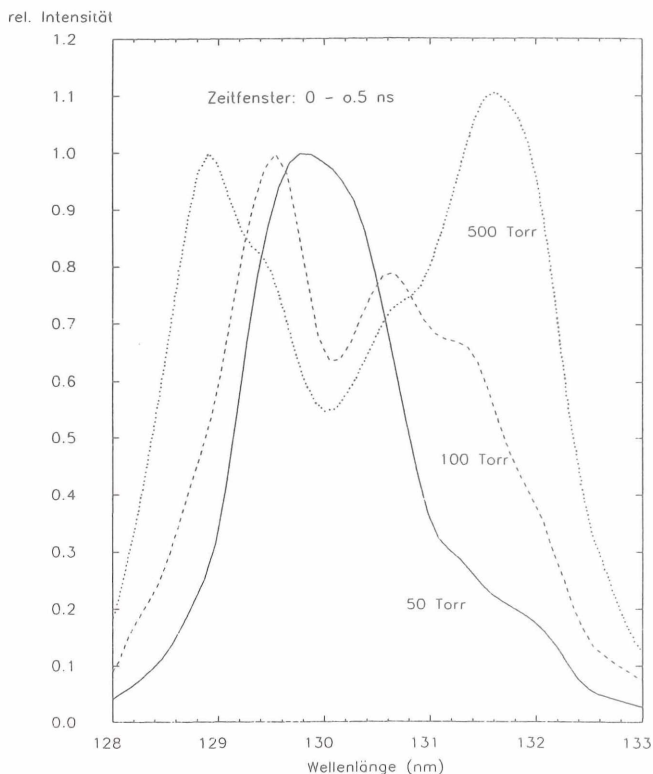


Abb. 19 Fluoreszenzspektren der 129,56 nm-Anregung bei verschiedenen Drücken

Der Intensitätseinbruch bei 130 nm geht auf Absorption durch Xe-Moleküle zurück. Diese Absorption nimmt quadratisch mit dem Druck zu und schneidet sozusagen das Emissionsmaximum ab, wodurch eine größere Breite des emittierten Kontinuums vorgetäuscht wird. Die Spektren bei 50, 100 und 500 Torr verhalten sich in ihrer absoluten Intensität wie 10,3 : 3,5 : 1.

5. AUSWERTUNG DER MESSUNGEN UND ZUORDNUNG DER GEMESSENEN EMISSIONEN

ZUORDNUNG DER GEMESSENEN EMISSIONEN

Die Zuordnung der beobachteten Emissionen erfolgt in zwei Schritten:

1. Qualitative Erwägungen.
2. Konstruktion einer Potentialkurve durch Vergleich numerisch berechneter und gemessener Spektren.

Qualitative Erwägungen.

Die Zuordnung der im Verlauf der Messungen neu entdeckten Emissionen soll unter folgenden Annahmen erfolgen:

1. Die Anregung erfolgt in die Schwingungszustände der zum atomaren $6s'(1/2)1$ -Niveau korrelierten $0u^+$ - und $1u$ -Zustände, wie sie von CASTEX (1981) angegeben wurden.
2. Bei den Emissionen handelt es sich um nach den Auswahlregeln erlaubte Dipol-Übergänge, also solche aus $0u^+$ - oder $1u$ -Zuständen.
3. Zwischen Anregung und Emission soll sich der elektronische Zustand des Moleküls nicht ändern, d.h. die Spektren sollen sich durch eine einzige (adiabatische) Potentialkurve erklären lassen, welche an die Potentialkurve, in deren Schwingungszustände hinein die Anregung erfolgt, zu kleinen Kernabständen ($< 3,7 \text{ \AA}$) anschließt.

Da sich die neuen Emissionen noch bei Wellenlängen von 131 nm anregen lassen, kommt zu ihrer Erklärung nur ein an den $0u^+(6s'(1/2)1)$ -Zustand anschließendes Potential in Frage. Der entsprechende $1u$ -Zustand mit seinem flachen Van-der-Waals-Minimum von 160 cm^{-1} ist bei Anregung oberhalb 129,8 nm nicht mehr zu erreichen.

Das bei kurzen Zeitfenstern und niedrigem Druck gemessene, bis 155 nm reichende Kontinuum soll dann den Emissionen aus hochangeregten Schwingungszuständen in diesem Potential zugeordnet werden. Diese Emissionen werden durch die angegebenen Meßbedingungen begünstigt, da die Relaxation in tieferliegende Schwingungsniveaus zurückgedrängt ist. Da der Grundzustand bei Kernabständen unterhalb $3,9 \text{ \AA}$ rein repulsiv ist und rasch sehr steil wird, verteilen sich die Emissionen der hochangeregten Schwingungszustände über einen weiten Wellenlängenbereich, was die beobachteten geringen Intensitäten erklären würde.

Bei höherem Druck ($> 100 \text{ Torr}$) und langen Zeitfenstern (bis $1 \mu\text{s}$) werden die Emissionen aus relaxierten Zuständen begünstigt. Das unter diesen Bedingungen auftretende Kontinuum zwischen 133 und 145 nm wird deshalb

den Emissionen aus den unteren Schwingungsniveaus des gesuchten Potentials zugeschrieben.

Das Minimum des gesuchten Potentials muß auf jeden Fall unterhalb von etwa 76500 cm^{-1} liegen, da auch nach einer Anregung bei 130.5 nm , entsprechend etwa 76600 cm^{-1} die unteren Zustände des gesuchten Potentialastes erst nach Relaxationsvorgängen erreicht werden und da sich die Emissionen aus diesen relaxierten Zuständen erst dann im Fluoreszenzspektrum ausprägen, wenn durch relativ scharfe Meßbedingungen die Relaxation sehr begünstigt wird.

Bei den Emissionen aus hochangeregten Schwingungsniveaus ist der langwellige Einsatz des resultierenden Kontinuums eng mit der Lage des klassischen inneren Umkehrpunktes der Molekülschwingung verknüpft. Unter der Annahme, daß bei kurzen Zeitfenstern nur Emissionen direkt aus dem primär angeregten Schwingungszustand gemessen werden, läßt sich der innere Umkehrpunkt dieses Zustandes leicht abschätzen:

Der Umkehrpunkt liegt bei dem Kernabstand, bei dem der Grundzustand gerade um die Energie des langwelligen Einsatzes des Kontinuums unter der Energie der Anregung liegt.

Durch die Absorptionsmessungen von CASTEX ist erwiesen, daß das $\text{Ou}^+(6s'(1/2)1)$ -Potential vom Minimum bei $3,9\text{ \AA}$ zu kleineren Kernabständen hin leicht ansteigt, wobei der Verlauf der Kurve bis ca. $3,7\text{ \AA}$ verfolgt werden konnte. Die Übergänge aus diesem Minimum zum Grundzustand sollten bei etwa $131,5\text{ nm}$ liegen und bieten eine Erklärung der bei hohem Druck und kurzen Zeitfenstern beobachteten Emissionen bei dieser Wellenlänge.

Eine Erklärung der relativ intensiven Emissionen zwischen 133 und 145 nm ist möglich durch die Annahme eines zweiten Minimums der Potentialkurve, das von dem Minimum der Castex-Kurve durch eine Energieschwelle getrennt ist. Ist diese Schwelle höher, als die Energie der ersten Schwingungsniveaus in jedem der beiden Potentiale, so sind die Zustände des kombinierten Potentials zu Energien unterhalb der Schwelle in dem einen oder anderen Minimum "lokalisiert", d.h. die Wellenfunktion dieses Zustandes besitzt nur in einem der beiden Potentialtöpfe ein ausgeprägtes Maximum. Die Franck-Condon-Faktoren der Emissionen aus diesen Zuständen sind dann besonders groß und im berechneten Gebunden-Frei-Spektrum erwartet man entsprechend zwei Maxima bei $131,5\text{ nm}$ und bei ca. 135 nm .

Insgesamt weist das zu konstruierende Potential also eine Doppelminimum-Struktur auf, wie sie z. B. durch ein "avoided crossing" zweier adiabatischer Potentialkurven gleicher Symmetrie zustandekommen kann.

Nach dem gesagten sind die Zuordnung der gemessenen Emissionen und die Konstruktion einer Potentialkurve eng miteinander verbunden. Dies erweist sich auch in der quantitativen Durchführung. Die Konstruktion der Potentialkurve geschieht auf indirekte Weise, indem zunächst eine bestimmte Form dieser Kurve angenommen wird. Für dieses Potential werden dann die möglichen Emissionsspektren berechnet und diese mit den gemessenen Spektren verglichen. Der Vergleich zeigt dann, in welcher Richtung die Parameter des Potentials zu verändern sind. Diese Prozedur wird solange wiederholt, bis die gemessenen Emissionen durch die berechneten Übergänge richtig wiedergegeben werden.

Im einzelnen wird dabei in folgenden Schritten vorgegangen:

1. Es wird ein (bindendes) Potential vorgegeben das so liegt, daß der energetische Abstand des Minimums zum Grundzustand einer Wellenlänge von etwa 135 nm entspricht. Das Minimum liegt dann zwischen 3,4 und 3,5 Å.
Der energetische Abstand des inneren Umkehrpunktes des Schwingungszustandes der Energie 76926 cm^{-1} (entsprechend einer Anregungswellenlänge von 130 nm) zum Grundzustand soll 64516 cm^{-1} (entsprechend einer Emissionswellenlänge von 155 nm) betragen. Dieser Umkehrpunkt liegt dann zwischen 2,95 Å und 3,05 Å. Wegen der einfachen Berechnung wird ein Morse-Potential $V(R) = D_e(1 - \exp(-B(R - R_e)))^2$ durch diese Punkte gelegt.
2. Unter Verwendung des Programms SCHR (Beschreibung im Anhang (E)) werden die Wellenfunktionen und Energien der Eigenzustände in diesem Potential und auch für den Grundzustand berechnet.
3. Mit Hilfe des im Anhang (D) beschriebenen FCF-Programms werden die Franck-Condon-Faktoren für die Übergänge von den einzelnen Schwingungsniveaus des angeregten Zustandes in diejenigen des Grundzustandes berechnet.
4. Die in dieser Arbeit beschriebenen Spektren wurden durch Zählmessungen gewonnen. Die Franck-Condon-Faktoren sind deshalb mit einem Faktor E^5 (E: Energie des Überganges) zu multiplizieren, um vergleichbare Spektren zu erhalten.
5. Die begrenzte Auflösung der Meßapparatur hat eine Verwischung der in den berechneten Spektren erkennbaren Strukturen zur Folge. Um dies zu berücksichtigen, müssen die berechneten Spektren mit der "Apparatefunktion gefaltet" werden:

$$I(\lambda_0) = \int_0^\infty I(\lambda) f(\lambda - \lambda_0) d\lambda$$

Als Apparatefunktion wurde eine Gauß-Kurve $f(\lambda - \lambda_0) = \exp(-a(\lambda - \lambda_0)^2)$ gewählt. Der Parameter a hängt dabei wie folgt mit der Halbwertsbreite Γ zusammen: $a = 4 \ln 2 / \Gamma^2$. Für die durchgeführten Rechnungen wurde eine Auflösung von 1 nm (Halbwertsbreite) angenommen, sodaß die Apparatefunktion die Form $f(\lambda - \lambda_0) = \exp(-4 \ln 2 (\lambda - \lambda_0)^2)$ annimmt.

ERGEBNIS DER BERECHNUNGEN

Die Potentialkurve des Ou^+ ($6s'(1/2)1$)-Zustandes

Im Vergleich gemessener und berechneter Spektren ergab sich als gesuchtes Potential folgende Kombination zweier Morsepotentiale:

$$V(R) = f_1(R) V_1(R) + f_2(R) V_2(R)$$

mit

$$V_1(R) = D_1(1 - \exp[B_1(R_{m1}-R)])^2 + Te_1$$

$$\begin{aligned} D_1 &= 1830 \text{ cm}^{-1} \\ B_1 &= 0.80 \text{ \AA}^{-1} \\ R_{m1} &= 3.49 \text{ \AA} \\ Te_1 &= 76290 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

und

$$V_2(R) = D_2(1 - \exp[B_2(R_{m2}-R)])^2 + Te_2$$

$$\begin{aligned} D_2 &= 950 \text{ cm}^{-1} \\ B_2 &= 1.25 \text{ \AA}^{-1} \\ R_{m2} &= 3.90 \text{ \AA} \\ Te_2 &= 76236 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Das Potential V_1 ist mit dem atomaren $6p(5/2)s$ -Zustand korreliert. Nach MULLIKEN (1970) geht von diesem Zustand ein stark bindender Ou^+ -Molekülzustand aus, der bei ca. 3.6 Å den Ou^+ ($6s'(1/2)1$)-Zustand kreuzen soll.

Das Potential V_2 ist das Morsepotential für den Ou^+ ($6s'(1/2)1$)-Zustand, wie es von CASTEX (1981) aus Absorptionsmessungen gewonnen wurde. Das gefundene Potential läßt sich also als Ergebnis eines "avoided crossing" zweier Molekülzustände gleicher Symmetrie interpretieren.

Die beiden Morsepotentiale wurden durch Gewichtsfunktionen $f_{1,2}(R) = (1 + \exp[\pm N(R - (R_0 \pm R_1))])^{-1}$ stetig aneinander angepaßt.

Abb. 20 (S. 48) zeigt das gefundene Potential, dazu die Parameter der beiden Morsepotentiale und der Gewichtsfunktionen, sowie die Lage der ersten

neun Schwingungsniveaus in diesem Zustand. Abb. 21 (S. 49) zeigt dazu die Wellenfunktionen einiger Schwingungszustände in dem Potential.

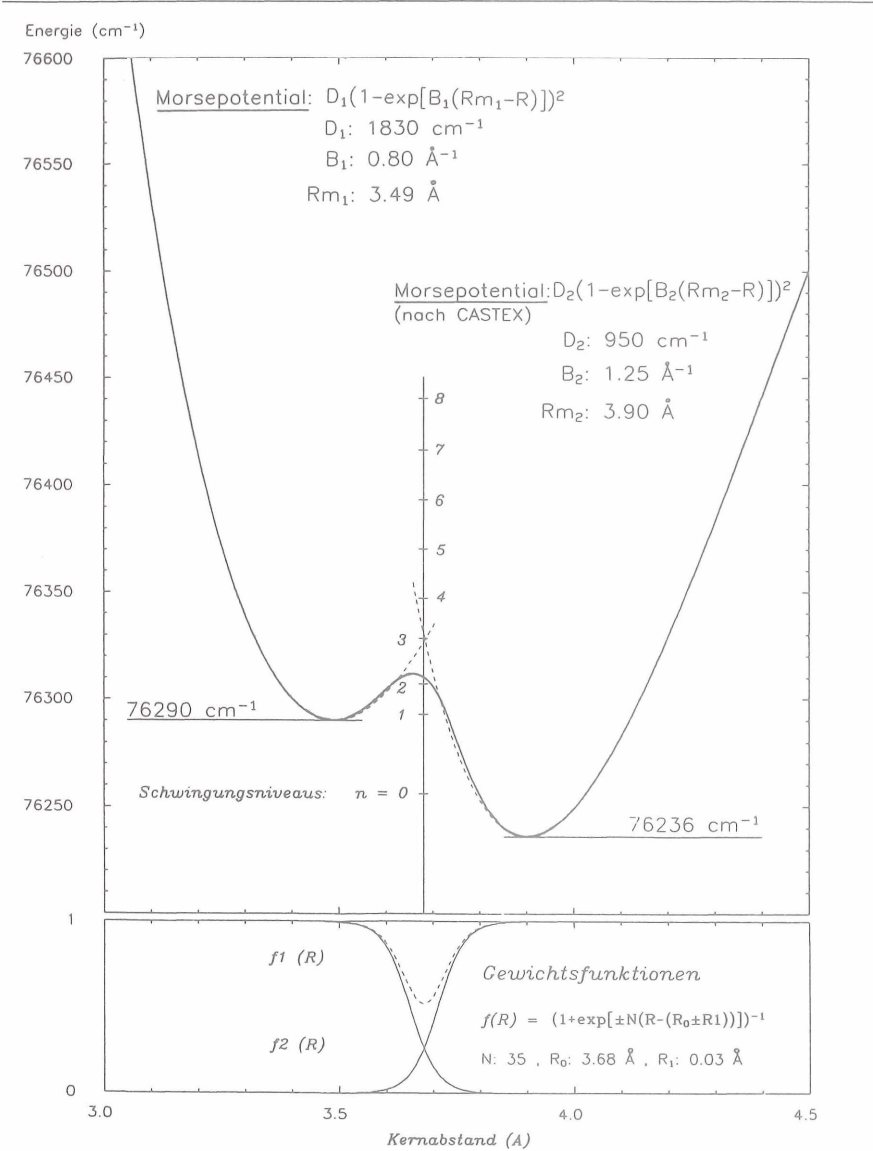


Abb. 20 Das Potential des $\text{Ou}^+ (6s'(1/2)1)$ -Zustandes

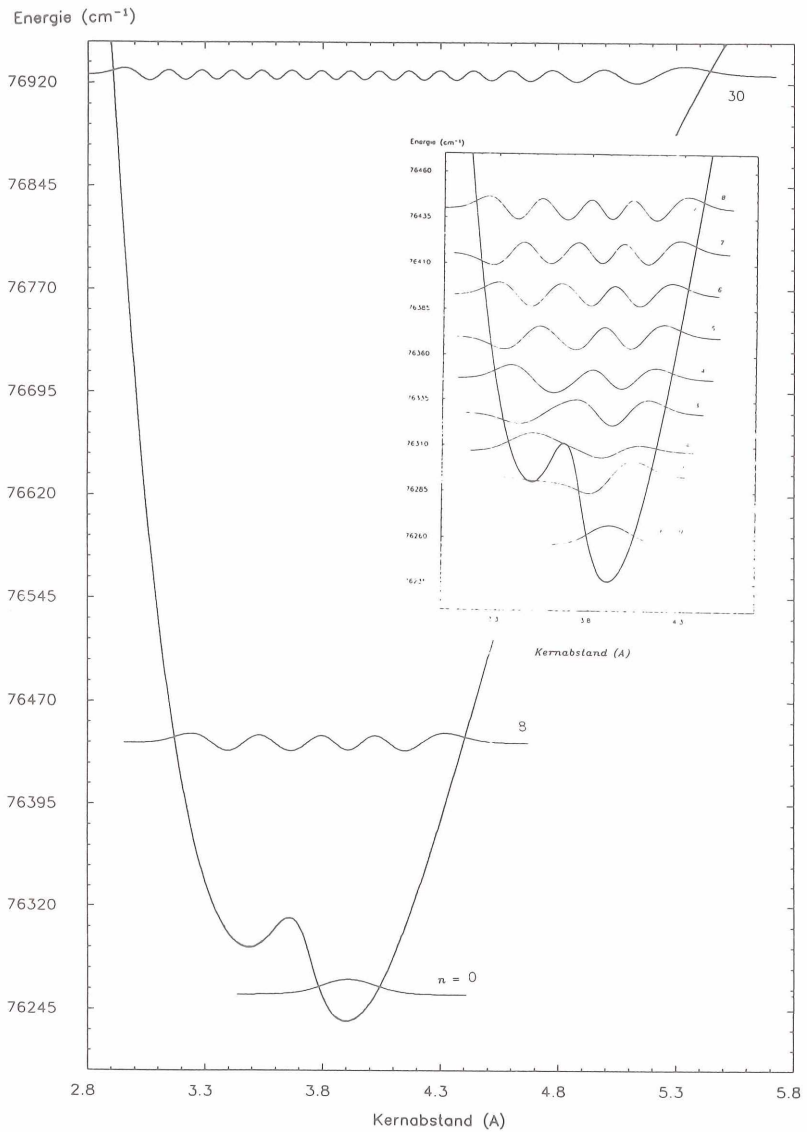


Abb. 21 : Wellenfunktionen einiger Schwingungszustände des $0u^+(6s'(1/2)1)$ -Zustandes

Durchführung der Rechnungen

Für sämtliche Berechnungen der Franck-Condon-Faktoren wurde als Grundzustand das $0g^+$ -Potential nach FARRAR (1973) angenommen, da die berechneten Übergänge fast ausschließlich Gebunden-Frei-Übergänge sind und das FARRAR-Potential die zur Zeit beste Näherung für den repulsiven Teil des Xe_2 -Grundzustandes darstellt. Wie man der Abb. 21 (S. 49) entnimmt, gehen die Wellenfunktionen der hochangeregten Schwingungszustände des neuen Potentials erst bei Kernabständen von ca. 2.8 Å gegen Null. Der Bereich des am weitesten innen liegenden Maximums entspricht dem klassischen Umkehrpunkt der Molekülschwingung. Um bei der Berechnung der Überlappintegrale alle Beiträge auch aus diesem Bereich zu erfassen, müssen die Wellenfunktionen der Kontinuumszustände des Grundzustandes ebenfalls bis in diesen Bereich hinab deutlich von Null verschieden sein. Die Steilheit der Potentialkurve des Grundzustandes bedingt, daß dabei Wellenfunktionen bis zu einer Energie von 20000 cm^{-1} berücksichtigt werden müssen.

Die höchsten dieser Zustände haben Wellenfunktionen mit über 400 Knoten. Um auch diese Funktionen gut auflösen zu können, wurde der Integrationsbereich in 2000 äquidistante Teilstücke aufgeteilt, jede einzelne Wellenfunktion sowie die entsprechenden Integrale also an 2001 Punkten berechnet. Der energetische Abstand der gewählten Kontinuumszustände muß so gewählt werden, daß die in den Spektren auftretenden Oszillationen noch gut aufgelöst werden. Für die unteren Kontinuumszustände ein mittlerer Abstand von 30 cm^{-1} gewählt, für die oberen ein Abstand von 80 cm^{-1} . Insgesamt wurden 250 Wellenfunktionen des Grundzustandes, darunter 16 für die im Van-der-Waals-Minimum gebundenen Zustände, verwendet. Die großen im Verlauf der Rechnungen anfallenden Datenmengen machten die Benutzung des Zentralrechners (IBM 3081) am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) in Hamburg erforderlich. Ein vollständiger Durchlauf des Programms (Berechnung der Potentiale, Berechnung von 250 Wellenfunktionen des Grundzustandes und von 6 Wellenfunktionen des angeregten Zustandes, Berechnung der Franck-Condon-Faktoren) dauert etwa 3 Minuten, ein reduzierter Durchlauf, wobei nur die Wellenfunktionen des angeregten Zustandes neu berechnet werden, dauert etwa 2 Minuten.

Die berechneten Spektren im Vergleich mit den Messungen

Die Übergänge von den unteren Schwingungszuständen des neuen Potentials in die Niveaus des elektronischen Grundzustandes sollen die bei 131,5 nm und oberhalb von 133 nm gefundenen Emissionen erklären. Einen Vergleich gemessener und berechneter Spektren für diese Übergänge zeigt Abb. 22. Es sind die bei einem Druck von 387 Torr gemessenen Emissionen und die berechneten Übergänge von den unteren fünf Schwingungsniveaus des neuen Potentials dargestellt.

rel. Intensität

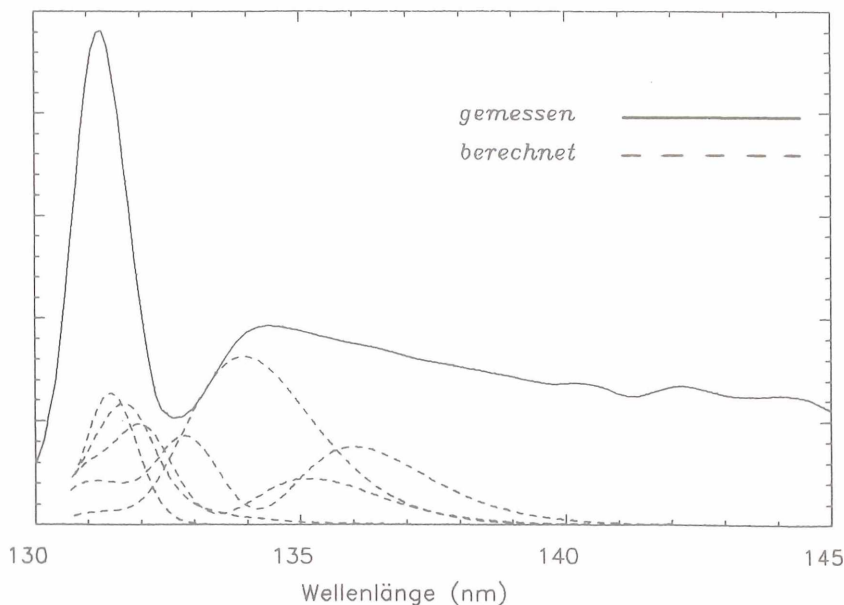


Abb. 22 : Vergleich gemessener und berechneter Emissionen aus den unteren Schwingungsniveaus des Ou^+ ($6s'(1/2)1$)-Zustandes

Das Maximum bei 135,4 nm in den berechneten Spektren gehört zu den Emissionen aus dem Niveau $n=2$, während die Niveaus $n=0$ und $n=1$ ein Maximum bei 131,5 und 131,7 nm liefern.

Wegen der im Verhältnis zur mittleren thermischen Energie niedrigen Energie der Schwingungsniveaus sollten mehrere dieser Zustände zu den beobachteten Emissionen beitragen. Das gemessene Spektrum ergibt sich dann als Überlagerung dieser Beiträge. Zur genauen Reproduktion der gemessenen Spektren durch die berechneten müssen vermutlich sehr viele der angeregten Zustände berücksichtigt werden. Die "äußeren" Maxima der Emissionen aus diesen Zuständen verschieben sich mit zunehmender Schwingungsquantenzahl zu größeren Wellenlängen und sollten in ihrer Gesamtheit die weite Ausdehnung des gefundenen Kontinuums erklären. Dieser Punkt wird hier nicht weiter vertieft, wird aber Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Der Anregung bei 130 nm entspricht die Besetzung des Schwingungsniveaus $n=30$ des neuen Potentials ($E=690 \text{ cm}^{-1}$) In Abb. 23 (S. 53) sind die berechneten Emissionen aus diesem Schwingungszustand im Vergleich mit einem bei einem Druck von 50 Torr mit einem Zeitfenster von 3.5 ns gemessenen Emissionsspektrum der 130 nm-Anregung gezeigt. Man erkennt die gute Übereinstimmung zwischen beiden Spektren, insbesondere beim langwelligen Einsatz des Kontinuums bei ca. 155 nm - dieser Teil des Spektrums wird den Emissionen aus dem inneren Umkehrpunkt der Molekülschwingung im angeregten Zustand zugeschrieben - sowie bei der Reproduktion des intensiven " $6s'(1/2)1$ -Kontinuums" bei 130 nm.

Auch zu diesen Spektren tragen vermutlich mehrere der angeregten Zustände bei, aber selbst bei Berücksichtigung nur eines dieser Zustände ist die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Spektren so gut, daß dieser Punkt hier nicht weiter verfolgt werden soll.

rel. Intensität

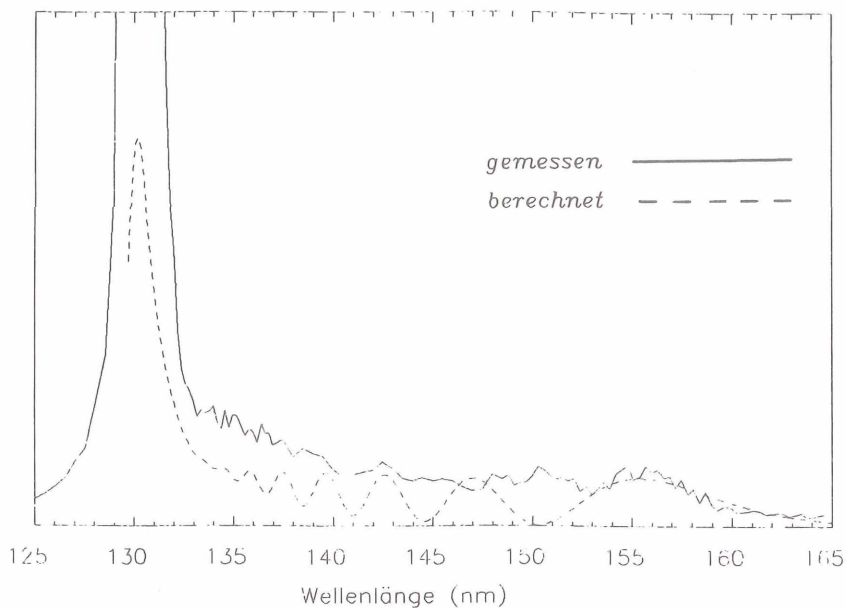


Abb. 23 : Vergleich gemessener und berechneter Emissionen aus
hochangeregten Schwingungsniveaus des Au^+
($6s'(1/2)1$)-Zustandes

Ausblick

Durch die Auswertung zahlreicher im Verlauf der Arbeit aufgenommener Abklingkurven der beobachteten Emissionen soll in Zukunft eine vertiefte Kenntnis der (zeitlich veränderlichen) Besetzung der einzelnen Schwingungsniveaus gewonnen werden.

Ebenso soll versucht werden, durch die gezielte Anregung verschiedener höherer Schwingungszustände des neuen Potentials dessen Form für kleine Kernabstände genauer zu bestimmen.

Bei Anregung von Edelgas-Atomen geht ein Elektron aus einer geschlossenen p-Schale (1S_0 -Konfiguration) in einen höherenergetischen Zustand über. Der Rumpf mit seiner "fast geschlossenen" Elektronenhülle verbleibt im $^2P_{1/2}$ - oder $^2P_{3/2}$ -Zustand. Der gesamte Drehimpuls des Rumpfes kann entsprechend nur zwei Werte annehmen:

$$l_r=1, s_r=1/2, \text{ also ist } \vec{j}_r = \vec{l}_r + \vec{s}_r \text{ und } j_r = l_r \pm s_r = 1/2, 3/2$$

Die beobachtete Paarstruktur (doubling of levels) in den Termen der angeregten Edelgasatome läßt sich am besten durch die auf 1942 von G.Racah vorgeschlagene (j1)-Kopplung der Drehimpulse beschreiben: Man geht davon aus, daß die (elektrostatische) Kopplung der Bahndrehimpulse untereinander klein ist gegen die Spin-Bahn-Energie im Rumpf, aber groß gegen die Spin-Bahn-Energie des angeregten Elektrons.

Unter diesen Umständen koppeln der Bahndrehimpuls $\vec{l}_e$ des angeregten Elektrons und der Gesamt-Drehimpuls des Rumpfes $\vec{j}_r$ zum Drehimpuls $\vec{K} = \vec{j}_r + \vec{l}_e$, welcher folgende Werte annehmen kann:

$$k = |l_e - j_r|, |l_e - j_r| + 1, \dots, l_e + j_r, \text{ d.h. } k = |l_e - 3/2|, |l_e - 1/2|, l_e + 1/2, l_e + 3/2.$$

Durch Kopplung mit dem Spin ($s_e = 1/2$) des angeregten Elektrons ergibt sich schließlich der gesamte Drehimpuls des angeregten Systems:

$$\vec{J} = \vec{K} + \vec{s}_e, \quad J = k \pm 1/2.$$

Die entstehenden Terme werden mit $n l_e(k) J$ bezeichnet ³⁶⁾.

Quelle: G.Racah, On a New Type of Vector Coupling in Complex Spectra, Phys.Rev.61,537 (1942)

³⁶⁾ Ein Strich an l_e bedeutet hierbei, daß sich der Rumpf im $^2P_{1/2}$ -Zustand befindet, d.h. $j_r = 1/2$.

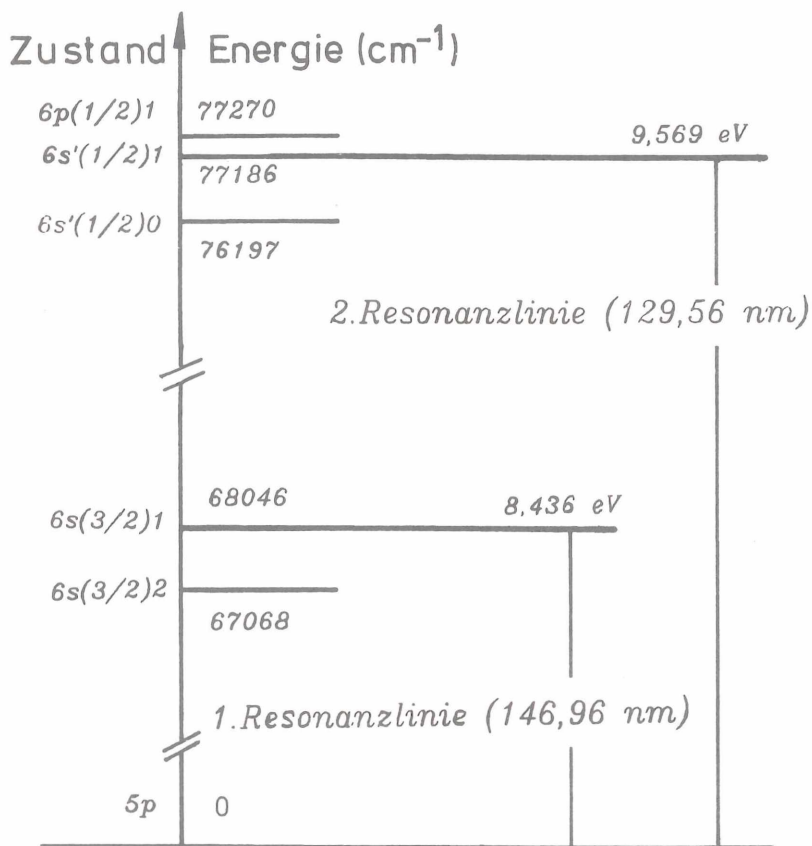


Abb. 24 Atomare Zustände von Xenon (nach MOORE, 1958)

Quelle: Ch.E.Moore, ATOMIC ENERGY LEVELS, Vol.III, US Dept. of Commerce, National Bureau of Standards, Circular 467, Mai 1958

ANHANG C. NUMERISCHE LÖSUNG DER SCHRÖDINGER-GLEICHUNG

Eine Voraussetzung zur Berechnung theoretischer Spektren von Strahlungsübergängen in Molekülen ist die Berechnung der Wellenfunktionen der beteiligten Zustände. Unter der Franck-Condon-Näherung sind diese Wellenfunktionen die Lösungen der eindimensionalen Schrödinger-Gleichung für die Bewegung der Kerne unter dem Einfluß der adiabatischen Potentiale.

Das bekannteste Verfahren zur numerischen Lösung der Schrödinger-Gleichung wurde von Numerov (1933) und Cooley (1961) angegeben ³⁷⁾.

Die eindimensionale Schrödinger-Gleichung lautet:

$$\begin{aligned} P''(R) &= 2m/\hbar^2 [V(R)-E]P(R) \\ &=: [U(r)-\varepsilon]P(R) \end{aligned}$$

Dabei ist $V(r)$ das Potential, dem das System unterworfen ist, E die kinetische Energie des Systems und $P(R)$ die gesuchte Wellenfunktion. Um zu einer Differenzengleichung zu kommen, die sich numerisch lösen läßt, wird die Wellenfunktion $P(R)$ an den Stellen $R \pm r$ ($r < R$) in eine Potenzreihe entwickelt:

$$\begin{aligned} P(R+r) &= P(R) + P'(R)r + P''(R)r^2/2 + P^{(3)}(R)r^3/6 + P^{(4)}(R)r^4/24 + \dots \\ P(R-r) &= P(R) - P'(R)r + P''(R)r^2/2 - P^{(3)}(R)r^3/6 + P^{(4)}(R)r^4/24 + \dots \end{aligned}$$

Die Addition der beiden Reihen ergibt eine einfache Rekursionsformel für die Wellenfunktion $P(R)$:

$$\begin{aligned} P(R+r) &= 2P(R) - P(R-r) + P''(R)r^2 + P^{(4)}(R)r^4/12 + \dots \\ &= 2P(R) - P(R-r) + r^2[U(R)-\varepsilon]P(R) + \dots \end{aligned}$$

wobei $P''(R)$ nach der Schrödinger-Gleichung durch $[U(R)-\varepsilon]P(R)$ ersetzt wurde.

Die zweite Ableitung dieser Gleichung, multipliziert mit $r^2/12$ ist

$$P''(R+r)r^2/12 = [2P''(R) - P''(R-r)]r^2/12 + P^{(4)}(R)r^4/12 + \dots$$

³⁷⁾ J.W.Cooley: An Improved Eigenvalue Corrector Formula for Solving the Schrödinger Equation for Central Fields, Math.Comput. 15, 363-74 (1961)

Ersetzt man wieder P'' durch $[U(R)-\varepsilon]P$ und zieht das so erhaltene Ergebnis von obiger einfacher Rekursionsformel ab ³⁸⁾, so erhält man die Numerov-Formel zur numerischen Lösung der Schrödinger-Gleichung:

$$Y(R+r) = 2Y(r) - Y(R-r) + r^2[U(R)-\varepsilon]P(R)$$

wobei zur Vereinfachung $Y = (1-[U-\varepsilon]r^2/12)P = (1 - [V-E]mr^2/6\hbar^2)P$ gesetzt wurde. Diese Rekursionsformel läßt sich leicht programmieren und ermöglicht so die numerische Lösung der SGL.

³⁸⁾ Bei dieser Operation heben sich die Terme 4.Ordnung in r heraus. Die Terme ab 6.Ordnung werden vernachlässigt.

Das FORTRAN-Computerprogramm FCF dient zur Berechnung von Wellenfunktionen und Energie-Eigenwerten in einem eindimensionalen Potential sowie der Franck-Condon-Faktoren für die Übergänge zwischen den einzelnen Zuständen zweier verschiedener Potentiale.

Das Programm gliedert sich in sechs Teile, die im folgenden näher beschrieben werden:

1. Kommentare (Kurzbeschreibung, Erläuterung der Eingabeformate, Liste der Variablen), Setzen der Steuerparameter und Konstanten (z.B. XMIN, XMAX, Punkt- und Schrittzahl M, Masse des Moleküls etc.)
2. Einlesen der Daten
 - a. Potentialkurven (Punkte der Kurven (R,V(R)), Dissoziationsenergien und Rotationskonstanten)
 - b. Startwerte der Energie (ETRIAL, BTRIAL)

Es besteht die Möglichkeit, einzelne Zustände des oberen Potentials auszuwählen. Die Wellenfunktionen und FC-Faktoren werden dann nur für diese Zustände berechnet. Ausdruck der wichtigsten Eingabedaten.

3. Interpolation der eingegebenen Potentiale.

Die Interpolation ist nötig, um die Darstellung der Potentialkurven in Schrittweite und Lage der Abszissenwerte an die benutzten Unterprogramme für die numerische Integration (SCHR für die Wellenfunktionen und FCSIMP für die FC-Faktoren) anzupassen. Außerdem ist Extrapolation zu kleinen ($V = A/R^{12} + C$) und zu großen Kernabständen ($V = A/R^6 + C$) möglich. Die Interpolation erfolgt nach der Methode von Lagrange, wobei für jeden interpolierten Punkt jeweils acht Punkte der eingegebenen Kurve verwendet werden.
4. Berechnung der Wellenfunktionen und Energie-Eigenwerte mit dem Unterprogramm SCHR (siehe Anhang D)
5. Berechnung der Matrixelemente mit Unterprogramm FCSIMP.

Die Überlapp-Matrixelemente (FC-Faktoren) zwischen den einzelnen Wellenfunktionen des oberen und denen des unteren Zustandes werden nach der Methode von Simpson berechnet. Dabei wird die zu integrierende Kurve (hier: Das Produkt der beiden Wellenfunktionen im betrachteten Intervall) bei der schrittweisen Integration jeweils durch eine Parabel durch drei Punkte angenähert. Bei Integration über $n+1$ Punkte y_0 bis y_n gilt dann:

$$I = (y_0 + 4\sum y_{2i-1} + 2\sum y_{2i} + y_n)\Delta x/3$$

Für weitere Anwendungen lassen sich noch die Matrixelemente $\langle R \rangle$ und $\langle 1/R^2 \rangle$ berechnen.

6. Ausgabe der Ergebnisse

Um mit den Messungen vergleichbare Spektren zu erhalten, werden die FC-Faktoren mit einem Faktor E^5 (E: Energie des Überganges) multipliziert. Die errechneten Spektren ($FCF \times E^5$ gegen Wellenlänge) und nach Bedarf auch die einzelnen Wellenfunktionen werden mit Hilfe des bei DESY verfügbaren Graphik-Programms GEP ³⁹⁾ direkt über einen Plotter ausgegeben.

³⁹⁾ GEP, Graphical Editor Program for Presenting User Data, Version 3.0, DESY Internal Report R02-81/02, revised version Feb.6., 1984 by E.Bassler

ANHANG E. BESCHREIBUNG DES PROGRAMMS SCHR

Das FORTRAN-Computerprogramm SCHR ermöglicht die numerische Lösung der eindimensionalen Schrödingergleichung. Es beruht auf der Integrationsformel von NUMEROV (1933) und COOLEY (1961). Das Ergebnis der Integration sind normierte Wellenfunktionen zu den einzelnen Schwingungszuständen in einem gegebenen Potential.

Ein besonderes Verfahren ist notwendig, um zu den Wellenfunktionen die Eigenwerte der Energie zu erhalten:

Zunächst muß neben dem Potential ein Energie-Anfangswert (ETRIAL) vorgegeben werden. Daraus werden dann die Funktionen $Y(R)$ der Integrationsformel errechnet ($Y = (1 - [U - \epsilon]r^2/12)P = (1 - [V - E]mr^2/6\hbar^2)P$). Die Integration verläuft in M Schritten über einen bestimmten Bereich von Kernabständen, wobei $XMIN$, $XMAX$ und M vorgegeben werden müssen.

Bei gebundenen Zuständen verläuft die Integration zuerst von außen nach innen, d.h. von großen zu kleinen Kernabständen. Die mathematische Lösung für den klassisch verbotenen Bereich ($E < V(R)$) enthält sowohl einen mit zunehmendem Kernabstand exponentiell abfallenden als auch einen exponentiell ansteigenden Anteil, von denen der ansteigende aus physikalischen Gründen (Normierbarkeit) vernachlässigt wird. Bei der hier durchgeführten numerischen Lösung geht dieser Anteil trotzdem indirekt mit ein. Durch die Integration nach innen wird dafür gesorgt, daß die daraus entspringenden Fehler klein gehalten werden, sie nehmen sogar von Schritt zu Schritt ab.

Für die äußersten beiden Punkte der Wellenfunktion wird ein exponentieller Anstieg von außen nach innen angenommen: $P_n =$ kleine Zahl (z.B. 10^{-30}), $P_{n-1} = P_n \cdot \exp(-R_n \sqrt{V_n - E} - R_{n-1} \sqrt{V_{n-1} - E})$, WKB-Näherung) Ab P_{n-2} kann die Numerov-Formel angewendet werden, die ja zwei Anfangswerte benötigt. Bei Erreichen des ersten Maximums (wenn $P_{m-1} < P_m$ wird) am Punkt R_m wird die Integration abgebrochen und jetzt von innen nach außen, beginnend mit $P_1 = 0$ und $P_2 =$ kleine Zahl bis R_m integriert. Auch für kleine Kernabstände werden so im klassisch verbotenen Bereich die Fehler klein gehalten. Am Treffpunkt R_m werden die beiden Teile der Wellenfunktion in ihrer Höhe aneinander angepaßt. Allerdings werden sich die Teile dann noch in ihrer Steigung unterscheiden und gerade diese Differenz der Steigungen wird benutzt, um eine Korrektur zum Energie-Startwert ETRIAL zu berechnen:

$$D(E) = (P_1'(R_m) - P_2'(R_m)) / \sum P_1^2.$$

Die Numerov-Methode beruht darauf, daß die Schrödingergleichung eine Differentialgleichung von rein zweiter Ordnung ist, sie kann die erste Ableitung der Wellenfunktion nicht liefern. $D(E)$ wird deshalb mit einer Näherungsformel nach COOLEY berechnet:

$$D(E) = [(2P_n - P_{n-1} - P_{n+1})\Delta x^{-2} + (V(R_m) - E)P_m] / \sum P_i^2$$

Diese Formel gilt allerdings nur, wenn der Treffpunkt R_m nicht in der Nähe eines Knotens (Nulldurchganges) der Wellenfunktion liegt. R_m wurde deshalb auf das erste Maximum gelegt, das bei der Integration nach innen erreicht wird.

Der korrigierte Energiewert $E = E_{TRIAL} + D(E)$ ist noch nicht der "wahre" Energiewert des gesuchten Eigenzustandes. Diesen erhielt man erst für $D(E)=0$. Die Größe von $D(E)$ ist also ein Maß für die Exaktheit der Berechnungen. Für den korrigierten Energiewert wird erneut die Wellenfunktion berechnet und es ergibt sich eine weitere Energiekorrektur, die in der Regel kleiner als die erste Korrektur ausfällt. Dies wird so lange wiederholt, bis $D(E)$ unter eine bestimmte vorgegebene Schranke EPS fällt ⁴⁰⁾. Wegen der raschen Konvergenz des Verfahrens sind dazu selten mehr als 5 Iterationen notwendig, falls nur E_{TRIAL} nicht zufällig ungünstig, d.h. genau in der Mitte zwischen zwei Eigenwerten, gewählt wurde.

Für ungebundene Zustände entfällt die äußere Randbedingung und die Integration kann in einem Zug von innen nach außen erfolgen, wobei wieder $P_1=0$ und P_2 =kleine Zahl gesetzt werden.

Schließlich werden die Wellenfunktionen normiert⁴¹⁾ ($\sum P_i^2=1$) und die Zahl der Knoten (Nulldurchgänge) ermittelt. Man kann so feststellen, ob alle möglichen Eigenwerte gefunden wurden, da zu jeder Knotenzahl 0,1,2,... ein Eigenzustand existieren sollte. Für den harmonischen Oszillator oder für die Zustände im Morse-Potential ist die Knotenzahl gleich der Schwingungsquantenzahl.

⁴⁰⁾ Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen wurde als Schranke EPS=0.1 cm⁻¹ gewählt. Die Wellenfunktionen und Energien wurden damit auf wenige Promille genau bestimmt, was zur Berechnung kontinuierlicher Spektren allemal ausreicht.

⁴¹⁾ Die Wellenfunktionen der Kontinuums-Zustände sind dabei mit einem Faktor $(8\mu/h^2E)^{-1/4}$, zu multiplizieren (μ : reduzierte Masse des Moleküls, E: kinetische Energie (nach GERBER und MÖLLER (1984))).

Adler, Wiesenfeld	<i>Franck-Condon Integral for Bound-Free Transitions between Harmonic and Flat Potentials using Exact Wavefunctions</i>	J. Mol. Spectr. <u>66</u> , 357-67 (1977)
Barker et al	<i>Lattice Dynamics with Three-Body Forces: Solid Xe and Kr</i>	IBM J. Res. Dev. <u>20</u> , 222-27 (1976)
Berry, Mount	<i>Semiclassical Approximations in Wave Mechanics</i>	Rep. Prog. Phys. <u>35</u> , 315-97 (1972)
Blatt	<i>Practical Points concerning the Solution of the Schrödinger Equation</i>	J. Comput. Phys. <u>1</u> , 382-96 (1967)
Brodmann (1977)	<i>Untersuchung der Vakuum-Ultraviolett - Fluoreszenz von gasförmigen Edelgasen bei monochromatischer Anregung mit Synchrotronstrahlung (Dissertation)</i>	Interner Bericht DESY F41 77/02, Hamburg 1977
Brodmann, Zimmerer	<i>Vakuum-Ultraviolett Fluorescence under monochromatic Excitation and Collision Processes in Gaseous Kr and Xe</i>	J. Chem. Phys. <u>10</u> , 3395-3408 (1977)
Castex et al (1974)	<i>High Resolution Spectrum of Xe₂ in the Vacuum Ultraviolet Region. Molecular Systems Related to the Two Lower Resonance Lines</i>	Chem. Phys. Lett. <u>24</u> , 437-40 (1974)
(1980)	<i>Synchrotron Radiation Study of the Molecular Xenon Fluorescence around 200 nm</i>	J. Chem. Phys. <u>73</u> , 3107-13 (1980)
(1981)	<i>Experimental Determination of the Lowest Excited Xe₂ Molecular States from VUV Absorption Spectra</i>	J. Chem. Phys. <u>74</u> , 759-71 (1981)
Cooley	<i>An Improved Eigenvalue Corrector Formula for Solving the Schrödinger Equation for Central Fields</i>	Math. Comp. <u>15</u> , 363-74 (1961)
Coolidge et al	<i>A Study of the Franck-Condon Principle</i>	J. Chem. Phys. <u>4</u> , 193-211 (1936)
Condon	<i>Nuclear Motions associated with Electron Transitions in Diatomic Molecules</i>	Phys. Rev. <u>32</u> , 858-72 (1928)
Coulson, Zalewski	<i>Internal Conversion and the Crossing of Molecular Potential Energy Surfaces</i>	Proc. Roy. Soc. (London) <u>A268</u> , 437-51 (1962)
Cova et al	<i>The Measurement of Luminescence Waveforms by Single-Photon Techniques</i>	Phys. Stat. Sol. (a) <u>18</u> , 11-62 (1973)
Dunham	<i>The Wentzel-Brillouin-Kramers Method of Solving the Wave Equation</i>	Phys. Rev. <u>41</u> , 713-20 (1932)
Ermler et al	<i>Ab Initio Effective Core Potentials Including Relativistic Effects. II. Potential Curves for Xe₂, Xe₂⁺ and Xe₂⁺</i>	J. Chem. Phys. <u>69</u> , 976-83 (1978)
Farrar et al	<i>Intermolecular Potentials of Symmetric Rare Gas Pairs from Elastic Difference Cross Section Measurements</i>	AIP Conf. (N.Y.) ' Proc. Vol. <u>11</u> , 279-95 (1973)

G.Gerber, R.Möller	<i>Discrete and Continuous Laser Induced Fluorescence Spectra of the $A^3\Sigma^+-X^1\Sigma_g^+$ Band System of Str_2</i>	Phys.Rev.A. (1984), wird veröffentlicht
Gislason	<i>Series Expansion for Franck-Condon Factors. I. Linear Potential and the Reflection Approximation</i>	J.Chem.Phys. <u>58</u> , 3702-07 (1973)
Gürtler, Pouey, Roick, Zimmerer	<i>SUPERLUMI, A High Flux VUV Spectroscopic Device for Luminescence Measurement</i>	Nucl.Instr.Meth. <u>208</u> , 835-39 (1983)
Hazi, Rice	<i>Use of Model Potentials in the Study of Molecular Rydberg States</i>	J.Chem.Phys. <u>48</u> , 495-502 (1968)
Hund	<i>Zur Deutung einiger Erscheinungen in den Molekülspektren</i>	Zs.f.Physik <u>36</u> , 657-74 (1927)
Massey	<i>Electronic and Ionic Impact Phenomena, Vol.III</i>	Oxford Press 1971
Matthias et al	<i>Time Resolved VUV Spectroscopy using Synchrotron Radiation. Fluorescent Lifetimes of Atomic Kr and Xe</i>	Chem.Phys.Lett. <u>52</u> , 239-44 (1977)
Millet et al	<i>Time Resolved Study of the UV and Near UV Continuums of Xenon</i>	J.Chem.Phys. <u>69</u> , 92-97 (1978)
Ch.E.Moore	<i>Atomic Energy Levels. Vol.III</i>	US Dpt.of Commerce, National Bureau of Standards, Circular 467 (1958)
Morse	<i>Diatomic Molecules according to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels</i>	Phys.Rev. <u>34</u> , 57-64 (1929)
Mulliken (1970)	<i>Potential Curves of Diatomic Rare Gas Molecules and their Ions with Particular Reference to Xe_2^+</i>	J.Chem.Phys. <u>52</u> , 5170-80 (1970)
(1971)	<i>The Role of Kinetic Energy in the Franck-Condon Principle</i>	J.Chem.Phys. <u>55</u> , 309-14 (1971)
(1974)	<i>Potential Energy Curves and Radiative Transition Probabilities for Rare-Gas Molecules</i>	Rad.Res. <u>59</u> , 357-62 (1974)
Neumann, Wigner	<i>Das Verhalten der Eigenwerte bei Adiabatischen Prozessen</i>	Physik.Zeitschr. <u>30</u> , 467-70 (1929)
Racah	<i>On a New Type of Vector Coupling in Complex Spectra</i>	Phys.Rev. <u>61</u> , 537 (1942)
H.D.Wenck	<i>Zeitaufgelöste Untersuchung der VUV-Fluoreszenz von gasförmigem Xenon und Krypton bei monochromatischer Anregung mit Synchrotronstrahlung im Bereich der 3P_1 und 1P_1 Resonanzlinie (Diplomarbeit)</i>	Interner Bericht DESY F41-79/10, Hamburg 1979
Wilcke, Böhmer, Haensel, Schwentner	<i>High Flux and High Resolution VUV Beam Line for Synchrotron Radiation.</i>	Nucl.Instr.Meth. <u>208</u> , 59-63 (1983)

ANHANG G. DANKSAGUNG

Mein Dank gilt all jenen, die mir beim Zustandekommen dieser Arbeit geholfen haben. Besonders nennen möchte ich:

Thomas Möller, ohne dessen ausgezeichnete Betreuung und Unterstützung, Mitwirkung bei den Messungen und fruchtbare und lehrreiche Diskussionen diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre,

Georg Zimmerer, dem ich die interessante Themenstellung verdanke und der mich während der Arbeit stets wohlwollend und hilfreich unterstützte,

G. Gerber und Rolf Möller aus Freiburg, die uns die Franck-Condon-Programme überließen und bei deren Implementierung hilfreich zur Seite standen,

Ellen Roick und Rainer Gaethke, welchen ich einige Abbildungen für die Arbeit verdanke, sowie Peter Gürtler, Bernhard Jordan und Heinrich Kühle, die mir alle durch anregende Diskussionen weiterhalfen und die mir durch ihre herzliche und freundliche Art die Arbeit angenehm machten,

sowie schließlich

Erna Just, die durch ihren fürsorglichen Beistand während des Meßbetriebes sehr zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat.

Ich versichere, diese Arbeit selbständig und nur unter Benutzung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt zu haben.