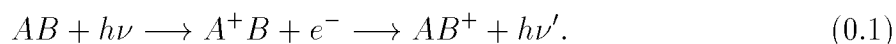


Charakterisierung von ionischen Zentren in Edelgasmatrizen mit Lumineszenz- und Photoelektronenspektroskopie

Sven Petersen, Dissertation, Fachbereich Physik, Universität Hamburg

Kurzfassung Edelgas-Edelgas, Edelgas-Neon, D₂-Neon und Edelgas-Edelmetall Ionomere, Moleküle, in denen ein Bindungspartner ionisiert ist, wurden mit Hilfe von Synchrotronstrahlung am HASYLAB bei DESY untersucht. Dabei stehen sowohl der Entstehungsprozeß als auch die Bestimmung der Emissionsenergien im Vordergrund. Hierfür gilt im einfachsten Fall:



Am Entstehungsprozeß interessieren uns insbesondere die Ionisationsenergien der Edelgase. Diese können sowohl mit einem Lumineszenzdetektor, durch den Nachweis des Endproduktes, als auch durch ein Photoelektronenspektrometer, durch den Nachweis der Elektronen bestimmt werden. Die Ionisationsenergie beider Spin-Bahn-Partner kann man mit Lumineszenzspektroskopie durch gezieltes Messen von Anregungsspektren verschiedener Ionomeremissionen für das Molekül bestimmen. Dies ermöglicht gleichzeitig eine Zuordnung der Emissionen. Eine Korrektur um die Bindungsenergien im Molekül ergibt dann die Ionisationsenergien einzelner Edelgasatome in der Matrix. Die bestimmten Ionisationsenergien liegen bei 15.97 Ar⁺ (²P_{1/2}), 15.59 Ar⁺ (²P_{3/2}), 14.61 Kr⁺ (²P_{1/2}), 13.92 Kr⁺ (²P_{3/2}), 13.46 Xe⁺ (²P_{1/2}) und 12.15 Xe⁺ (²P_{3/2}) für die Edelgase innerhalb einer Neonmatrix, 20.9 eV Ne⁺ (²P_{3/2}) für reines Neon und bei 13.98 eV Ar⁺ (²P_{3/2}) für einen reinen Argonfestkörper.

Photoemissionsmessungen an Dotierungen in Neon liefern Ergebnisse, die um 0.6 eV kleiner sind. Dies läßt den Schluß zu, daß man mit Lumineszenzmessungen die Volumenionisationsenergie im Festkörper bestimmt während die Photoemission in dünnen Schichten eine Ionisationsenergie für oberflächennahe Atome liefert.

Die Emissionen der Edelgas-Edelgas Ionomere erstrecken sich vom UV bis in den infraroten-Spektralbereich. Sie ermöglichen die Bestimmung der Spin-Bahn-Aufspaltung aus der Differenz zweier zusammengehörender Emissionen und im Fall von Xenon die direkte Messung der Spin-Bahn-Aufspaltung und die Bestimmung der Unterniveaufspaltung. Ferner erlauben sie das Studium der Rotverschiebung der Emissionen durch die Matrix und damit einen direkten Vergleich mit Gasphasenmessungen. Eine Anpassung mit Hilfe der Matrixpolarisation und des Konfigurationskoordinatenmodells zeigt eine gute Übereinstimmung.

Messungen an Edelgas-Neon Ionomeren, wobei es sich in diesem Fall um ionische Trimere handelt, ergeben Emissionen zwischen 2.7 und 6.5 eV. Am System Argon in Neon auftretende Interferenzen zeigen, daß es sich um lokalisierte (Ne₂RG)⁺-Zentren handelt.

Edelgas-Edelmetall Ionomere (Argon oder Krypton gemischt mit Kupfer oder Silber) emittieren im VUV zwischen 5.85 (Kr/Cu in Ne) und 8.1 eV (Ar/Ag in Ne). Aus der Differenz der Emissionsenergien lassen sich auch hier die Spin-Bahn-Aufspaltungen der Edelgase bestimmen. Weder bei Gold-Edelgas noch bei Xenon-Edelmetall Ionomeren konnten Ionomeremissionen beobachtet werden.

Characterization of ionic Centers in Rare Gas Matrices with Luminescence- and Photoelectronspectroscopy

Sven Petersen, Dissertation, Fachbereich Physik, Universität Hamburg

Abstract Rare gas-rare gas, rare gas-Neon, D₂-Neon and noble metal-rare gas ionomers, molecules with one ionized atom, were studied with synchrotron radiation at HASYLAB at DESY. For the ionomers the process of formation and the determination of the emission energies are of major interest. One of the simplest ionomer transitions has the form:

$$AB + h\nu \longrightarrow A^+B + e^- \longrightarrow AB^+ + h\nu'. \quad (0.2)$$

Concerning the process of formation we are interested in the ionization energies of the rare gases. We are able to measure this by detecting the luminescence occurring in the last step of the process or with a photoelectronspectrometer measuring the electrons ejected from the sample. The ionization energies of the spin-orbit-partners of the molecule could be measured with luminescence spectroscopy by recording an excitation spectrum of the different ionomer emissions. To determine the ionization energy of a single rare gas atom in the matrix one has to correct the measured ionization energies by the binding energy of the molecule. The determined ionization energies are 15.97 eV Ar⁺ (²P_{1/2}), 15.59 eV Ar⁺ (²P_{3/2}), 14.61 eV Kr⁺ (²P_{1/2}), 13.92 eV Kr⁺ (²P_{3/2}), 13.46 eV Xe⁺ (²P_{1/2}) and 12.15 eV Xe⁺ (²P_{3/2}) for the rare gases in a Neonmatrix, 20.7 eV Ne⁺ (²P_{3/2}) for pure Neon and 13.98 eV Ar⁺ (²P_{3/2}) for a pure Argon solid.

Our results derived with photoemission measurements are 0.6 eV smaller than the luminescence results. The reason is that we measure real bulk properties in the case of luminescence, but values of the surface or thin layers in the case of photoemission.

The emissions of the ionomers range from the UV to the infrared spectral region. This gives the possibility to determine the spin-orbit splitting from the difference of two corresponding emissions. In the case of Xenon it is possible to determine the spin-orbit splitting directly and to measure the sublevel splitting. This also allows to study the redshift of the emissions compared to gasphase measurements. A good correspondence is reached by taking the matrix polarization and the shift due to the configuration coordinate model into account.

Measurements of rare gas-Neon ionomers, ionic trimers, lead to emissions between 2.7 and 6.5 eV. Interferences occurring in the system Argon in Neon show, that these emissions are localized (Ne₂RG)⁺-centers.

Rare gas-noble metal ionomers (Argon or Krypton mixed with copper or silver) emit in the VUV between 5.85 eV (Kr/Cu in Ne) and 8.1 eV (Ar/Ag in Ne). The difference of the emissions in this case also leads to the spin-orbit-splitting of the rare gases. Neither gold-rare gas nor Xenon-noble metal ionomers show ionomer emissions.