

Bezeichnungen und Symbole

$A_x = \frac{1}{2} \hbar^2 (I_z - I_a \lambda_z^2) / d$	} in (1)
$B_y = \frac{1}{2} \hbar^2 / I_y$	
$C_z = \frac{1}{2} \hbar^2 (I_x - I_a \lambda_x^2) / d$	
$D_{xz} = \frac{1}{2} \hbar^2 I_a \lambda_x \lambda_z / d$	
$F = \frac{1}{2} \hbar^2 I_x I_z / (d I_a)$	} in (6)
$A_x = \frac{1}{2} \hbar^2 / I_x = \frac{1}{2} \hbar^2 / I_y$	
$C_z = \frac{1}{2} \hbar^2 (I_z - I_a)$	
$F = \frac{1}{2} \hbar^2 I_z / [I_a (I_z - I_a)]$	
$Q_g = \frac{1}{2} \hbar^2 I_g \lambda_g / d \quad (g=x, z)$	
$d = I_x (I_z - I_a \lambda_z^2) - I_a \lambda_x^2 I_z$	
I_g Hauptträgheitsmomente $(g=x, y, z)$	
I_a Trägheitsmoment der Methylgruppe um Symmetrieachse	
λ_g Richtungskosinus zwischen Torsionsachse und Hauptachse g	
P_g Komponente des Drehimpulses in Richtung der Hauptachse g	
$p = (\hbar/i) \partial/\partial \alpha$ Drehimpuls der Methylgruppe	
V_3 Höhe des Torsionspotentials	
α Torsionswinkel	
Γ Symmetriespezies der Gruppe $D_3: A_1, A_2, E$	

γ	Symmetriespezies der Vierergruppe V : A, B_x, B_y, B_z
$U_{v\sigma}(\alpha)$	Eigenfunktion des tordierenden Oszillators (MATHIEU-Funktion)
v	Torsionsquantenzahl, in $()$ für Torsions-Rotationsniveau
σ	Symmetrieindex
$r_{JK-K+}[\gamma]$	Eigenfunktion des starren asymmetrischen Kreisels
μ	Dipolmoment
$N_{(v)\sigma}$	Normierungsfaktor
$\alpha_{vv'}^{(g)}$	Entwicklungskoeffizient $(\sigma=0)$
$\varepsilon_{vv'}^{(g)}$	Entwicklungskoeffizient $(\sigma=\pm 1)$
$\varrho_{K-K+}^{(g)}$	Entwicklungskoeffizient
S_{JKM}	Eigenfunktion des starren symmetrischen Kreisels
$b_{v\sigma}$	Eigenwert des tordierenden Oszillators.

Ich danke Herrn Prof. Dr. K. MÖLLER, Fairleigh Dickinson University, New Jersey, für anregende Korrespondenz und Diskussionen, Herrn Dr. H. D. RUDOLPH für die kritische Durchsicht des Manuskripts. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danke ich für finanzielle Unterstützung.

Übergangswahrscheinlichkeiten im Elektronen- und Schwingungsspektrum des Wasserstoffmoleküls

J. GEIGER und M. TOPSCHOWSKY

I. Physikalisches Institut der Technischen Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **21 a**, 626—634 [1966]; eingegangen am 31. Januar 1966)

The energy loss spectrum of electrons interacting with molecular hydrogen (natural and para hydrogen) has been measured by means of a high resolution technique recently developed. The primary electron energy was 30 keV, the energy resolution 0.01 eV. The spectra clearly show the rotational structure. FRANCK-CONDON overlap integrals have been computed for the LYMAN and WERNER bands using the WKB method and NAMIOKA's potential curves. The experimental band intensities agree with these theoretical values much better than with FRANCK-CONDON factors obtained from MORSE functions. Some small discrepancies for the LYMAN bands may be referred to the dependence of the electron transition moment on the nuclear distance. In contrast to ultraviolet absorption spectra the predissociation edge at 14.7 eV could not be observed in the energy loss spectra.

In einer früheren Arbeit¹ wurde bereits das Energieverlustspektrum von Elektronen nach der Wechselwirkung mit molekularem Wasserstoff mit hoher Auflösung untersucht. Es gelang, die Schwingungsstruktur der Elektronensprungbanden aufzulösen; insbesondere konnten die FRANCK-CONDON-Faktoren der LYMAN- und WERNER-Banden aus den Spektren abgeschätzt und mit theoretischen Werten verglichen werden. Dabei zeigte es sich, daß für die LYMAN-Banden der MORSE-Ansatz keine gute Nähe-

rung ist. Inzwischen konnte das Auflösungsvermögen der Anordnung^{2, 3} zur Messung von Energieverlusten mit monoenergetischen Elektronen in Testaufnahmen bis zu 0,007 eV verbessert werden. Mit dieser Anordnung wurde das Energieverlustspektrum von molekularem Wasserstoff nochmals aufgenommen. Die Banden im Überlagerungsbereich der einzelnen Elektronensprungbanden sind nun besser getrennt, und es gelang auch, die Rotationsstruktur im Energieverlustspektrum aufzulösen⁴.

¹ J. GEIGER, Z. Phys. **181**, 413 [1964].

² H. BOERSCH, J. GEIGER u. H. HELLWIG, Phys. Letters **3**, 64 [1962].

³ H. BOERSCH, J. GEIGER u. W. STICKEL, Z. Phys. **180**, 415 [1964].

⁴ H. BOERSCH, J. GEIGER u. M. TOPSCHOWSKY, Phys. Letters **17**, 266 [1965].



1. Theorie

Zum Vergleich mit der Intensität im Energieverlustspektrum wird der theoretische „partikuläre Wirkungsquerschnitt“ benötigt. Er wird durch Integration des differentiellen Wirkungsquerschnitts über den vom Analysator erfaßten Streuwinkelbereich $0 \leq \vartheta \leq \vartheta_{\max}$ gewonnen. Der partikuläre Wirkungsquerschnitt für die Anregung eines Wasserstoffmoleküls vom Grundzustand $X\ 1s\sigma^1\Sigma_g^+$ mit dem Schwingungsniveau $v=0$ und dem Rotationsniveau J zum Zustand $n'v'J'$ ist nach einer vorangegangenen Untersuchung⁴ gegeben durch

$$\sigma = \frac{4\pi G}{a_0^2 k_0^2 e^2} |\mathfrak{R}_{J'v'J}^{n'v}|^2 \cdot \ln \left[1 + \left(\frac{2E_0 \vartheta_{\max}}{E} \right)^2 \right] \cdot \frac{\exp \{ -E_J / (kT) \}}{Q_r} g_J. \quad (1)$$

E_0 , k_0 sind die Energie und die Wellenzahl der einfallenden Elektronen, a_0 der BOHRsche Wasserstoffradius, E die Anregungsenergie (Energieverlust) und Q_r die Rotationszustandssumme. Der von der Temperatur T abhängige Faktor auf der rechten Seite der Gl. (1) ist der auf 1 normierte Bruchteil der Moleküle, die sich im Rotationsniveau E_J des Grundzustandes befinden. Der Faktor G gibt die Entartung des angeregten Zustandes (Λ -Verdopplung beim C- und D-Zustand), g_J die Entartung der Kernzustände an. In guter Näherung kann die Gesamtmoleküleigenfunktion als Produkt von Elektronen-, Schwingungs- und Rotations-eigenfunktion geschrieben werden. Dann läßt sich das Quadrat des Übergangsmoments $|\mathfrak{R}_{J'v'J}^{n'v}|^2$ aufspalten in

$$|\mathfrak{R}_{J'v'J}^{n'v}|^2 = \left| \int \varphi_v(R) \mathfrak{R}_e(R) \varphi_{v'}(R) dR \right|^2 |\mathfrak{R}_{J'}^{\text{rot}}|^2. \quad (2)$$

Hierin sind $\varphi_v(R)$ und $\varphi_{v'}(R)$ die Schwingungseigenfunktionen des Grundzustandes und des angeregten Zustandes, R der Kernabstand, $\mathfrak{R}_e(R)$ das Elektronenübergangsmoment und $|\mathfrak{R}_{J'}^{\text{rot}}|^2$ die Rotationslinienstärke.

Über die Intensitäten der Rotationslinien in den einzelnen Schwingungsbanden im Energieverlustspektrum von molekularem Wasserstoff und ihre ausgezeichnete Übereinstimmung mit den theoretischen, aus den HÖNL-LONDON-Formeln berechneten Wirkungsquerschnitten ist bereits in der vorangegangenen Arbeit⁴ berichtet worden. In den folgen-

den Überlegungen soll die Rotationsstruktur nicht berücksichtigt werden. Mit Hilfe der Summenregel

$$\sum_{J'} |\mathfrak{R}_{J'}^{\text{rot}}|^2 = 1 \quad (3)$$

kann über alle Rotationsniveaus J' des angeregten Zustandes summiert werden. Die Summierung über alle Rotationsquantenzahlen J im Grundzustand gibt für den temperaturabhängigen Faktor von Gl. (1) definitionsgemäß 1. Dann wird aus Gl. (2)

$$|\mathfrak{R}_{J'v'}^{n'v}|^2 = p_{v,v'} = \left| \int \varphi_v(R) \mathfrak{R}_e(R) \varphi_{v'}(R) dR \right|^2. \quad (4)$$

$p_{v,v'}$ heißt Bandenstärke.

Wird z. B. nach dem Vorgang von NICHOLLS und STEWART⁵ $\mathfrak{R}_e(R)$ in Gl. (4) durch einen mittleren Wert $\overline{\mathfrak{R}_e}$ ersetzt und vor das Integral gezogen, ergibt sich für die relative Bandenstärke näherungsweise

$$\frac{p_{v,v'}}{|\overline{\mathfrak{R}_e}|^2} \approx q_{v,v'} = \left| \int \varphi_v(R) \varphi_{v'}(R) dR \right|^2. \quad (5)$$

$q_{v,v'}$ ist das Quadrat des Überlappungsintegrals (FRANCK-CONDON-Faktor).

a) Übergangswahrscheinlichkeiten für den Elektronensprung

Für das vorliegende Problem ist es zweckmäßiger, statt eines mittleren Elektronenübergangsmoments $\overline{\mathfrak{R}_e}$ das Elektronenübergangsmoment $\mathfrak{R}_e(R_0)$ für den Gleichgewichtsabstand im Grundzustand R_0 einzuführen. Es gilt nämlich nach ROSCOE⁶ die Summation

$$\sum_{v=0}^{\infty} \left| \int \varphi_0(R) \mathfrak{R}_e(R) \varphi_{v'}(R) dR \right|^2 = \int |\mathfrak{R}_e(R)|^2 |\varphi_0(R)|^2 dR \approx |\mathfrak{R}_e(R_0)|^2. \quad (6)$$

Die letzte Form ist eine gute Näherung, da, auch wenn sich \mathfrak{R}_e mit dem Kernabstand beträchtlich ändert, die Schwingungseigenfunktion für $R=R_0$ ein so starkes Maximum hat, daß für die Summe ohne großen Fehler $|\mathfrak{R}_e(R_0)|^2$ geschrieben werden kann.

Die Schwierigkeiten bei der Berechnung der Elektronenübergangsmomente bestehen darin, geeignete Näherungen für die Elektroneneigenfunktionen aufzufinden.

Inzwischen hat sich herausgestellt, daß in der Arbeit von ROSCOE⁶ der Entartungsfaktor $G=2$ für den C- und D-Zustand fehlt. Die Berücksichtigung von G führt zu einer Verdopplung der differentiellen Wirkungsquer-

⁵ R. W. NICHOLLS u. A. L. STEWART in D. R. BATES, Atomic and Molecular Processes, Academic Press, New York und London 1962, p. 47.

⁶ R. ROSCOE, Phil. Mag. 31, 349 [1941].

schnitte für die Anregung des C- und D-Zustandes. Hierdurch ist auch die Diskrepanz zwischen den theoretischen und experimentellen unelastischen differentiellen Wirkungsquerschnitten in der früheren Arbeit¹ geklärt, so daß jetzt in dieser Hinsicht Übereinstimmung besteht.

b) Intensitäten der Rotationsschwingungsbanden

Die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten innerhalb einer Elektronensprungbande sind durch die Quadrate der Überlappungsintegrale $q_{v,v'}$ nach Gl. (5) gegeben. Die Berechnung von $q_{v,v'}$ kann in vielen Fällen mit Hilfe des MORSE-Potentials, z. B. nach einem von FRASER und JARMAIN⁷ angegebenen Verfahren, erfolgen. Für die LYMAN-Banden ist das jedoch nicht möglich, da das MORSE-Potential für die Potentialkurve des $B\ 2p\sigma^1\Sigma_u^+$ -Zustandes eine schlechte Näherung ist. Jedoch können nach der Methode von RYDBERG, KLEIN und REES⁸ (RKR-Methode) Potentialkurven aus spektroskopischen Daten punktweise mit größerer Genauigkeit berechnet werden. NAMIOKA⁹ hat unter Verwendung der Daten seiner Absorptionsmessungen dieses Verfahren zur Berechnung einiger Potentialkurven des Wasser-

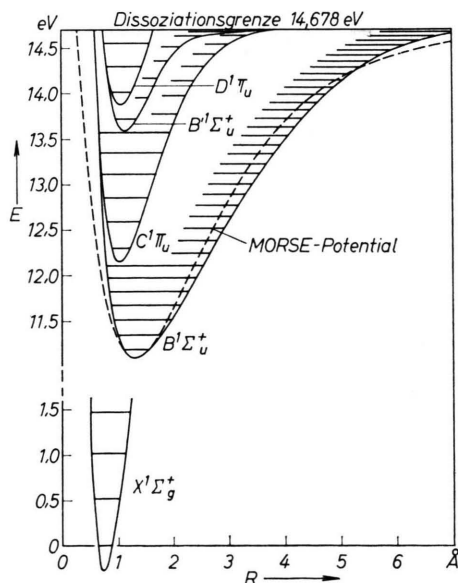


Abb. 1. Potentialkurven des Wasserstoffmoleküls nach NAMIOKA⁹.

⁷ P. A. FRASER u. W. R. JARMAIN, Proc. Phys. Soc. London A **66**, 1145 [1953]. — W. R. JARMAIN u. P. A. FRASER, Proc. Phys. Soc. London A **66**, 1153 [1953].

⁸ R. RYDBERG, Z. Phys. **73**, 376 [1931]; **80**, 514 [1933]. — O. KLEIN, Z. Phys. **76**, 226 [1932]. — A. L. G. REES, Proc. Phys. Soc. London **59**, 998 [1947].

stoffmoleküls angewandt. Das Ergebnis zeigt Abb. 1.

Diese Potentialkurven wurden den Rechnungen dieser Arbeit zugrunde gelegt und die Schwingungseigenfunktionen des angeregten Zustandes $\varphi_{v'}$ nach dem WKB-Verfahren (siehe Anhang) ermittelt. In Abb. 2 sind einige der auf diese Weise berechneten Eigenfunktionen des B-Zustandes dargestellt. Die in die Abbildung eingezeichneten Energieniveaus sind gleichzeitig die Abszissen der zugehörigen, maßstäblich eingezeichneten, normierten Eigenfunktionen $\varphi_{v'}(R)$.

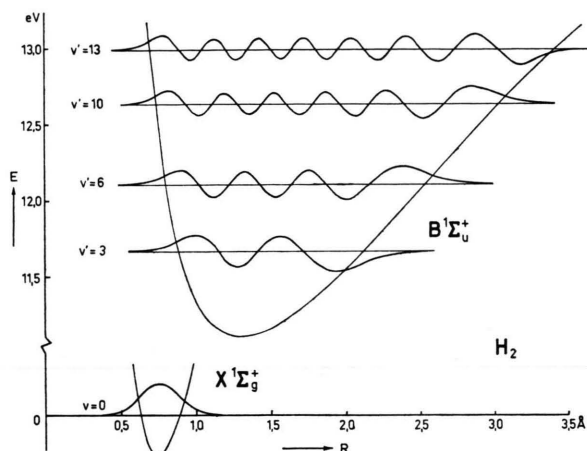


Abb. 2. Einige Schwingungseigenfunktionen für den B-Zustand und die Schwingungseigenfunktion $v=0$ für den Grundzustand des Wasserstoffmoleküls.

Die Eigenfunktionen $\varphi_v(R)$ des Grundzustandes wurde analytisch aus dem MORSE-Potential gewonnen, das die Potentialkurve dieses Zustandes für kleine Schwingungsquantenzahlen v gut beschreibt.

Mit diesen Eigenfunktionen wurden die in Tab. 3 zusammengestellten FRANCK-CONDON-Faktoren berechnet. Die numerischen Rechnungen wurden mit einem Digitalrechner ZUSE Z 23 am Recheninstitut der Technischen Universität Berlin durchgeführt¹⁰.

Für den $C\ 2p\pi^1\Pi_u$ -Zustand stellt die MORSE-Funktion eine recht gute Näherung dar. Jedoch wird sich auch hier zeigen, daß das WKB-Verfahren mit der genaueren RKR-Potentialkurve von NAMIOKA zu noch besserer Übereinstimmung mit dem Experiment führt (Tab. 4).

⁹ T. NAMIOKA, J. Chem. Phys. **43**, 1636 [1965]. Wir danken Dr. T. NAMIOKA für das Übersenden eines Vorabdruckes dieser Arbeit an Dr. H. J. REICH, der uns diesen freundlicherweise überließ.

¹⁰ Herrn Prof. Dr. K. JAECKEL sind wir für die Ermöglichung der Rechnung und Fräulein CHR. WARNKE für ihre Durchführung zu großem Dank verpflichtet.

2. Meßergebnisse

In Abb. 3 ist das Energieverlustspektrum von natürlichem molekularem Wasserstoff dargestellt. Es wurde aus einzelnen etwa 0,2 eV umfassenden Teilstücken zusammengestellt, da in einer Aufnahme nur über einen Energiebereich dieser Größe ein ausreichendes Auflösungsvermögen erreicht werden konnte. Die Anpassung der Einzelaufnahmen aneinander erfolgte über die integralen Intensitäten. Auf eine Normierung des Spektrums auf gleiche Auflösung der einzelnen Teilstücke wurde verzichtet. Der maximale Streuwinkel betrug $\vartheta_{\max} = 1,1 \cdot 10^{-4}$, die Energie der Primärelektronen 30 keV.

Die in die Abb. 3 eingezeichneten Elektronensprungbanden konnten mit Hilfe der Daten aus Absorptionmessungen von DIEKE¹¹, TANAKA¹², NAMIOKA¹³ und MONFILS¹⁴ identifiziert werden.

Eine eindeutige Zuordnung des Energieverlustes bei 14,85 eV war nicht möglich, vermutlich gehört dieser zur $B''' 5p\sigma^1\Sigma_u^+$ -Bande. Die in das Spektrum eingezeichneten energetischen Lagen beziehen sich

auf die stärksten der zu erwartenden Rotationsübergänge. In den B-Banden sind dies die Übergänge $J=1 \rightarrow J'=2$ und in den C-Banden $J=1 \rightarrow J'=1$ und $J=1 \rightarrow J'=2$. Das Spektrum zeigt klar getrennte Schwingungsbänder mit Rotationsstruktur. Besonders gut sind die Intensitätsverteilungen innerhalb der LYMAN- und WERNER-Banden zu erkennen.

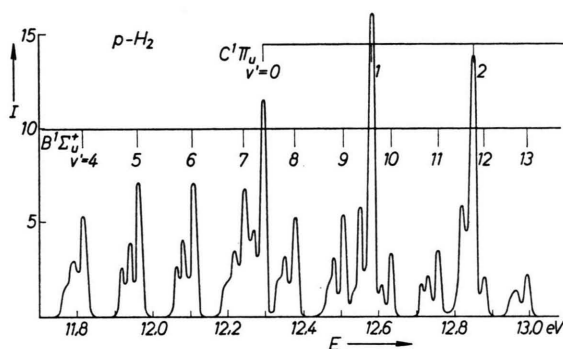


Abb. 4. Energieverlustspektrum von para-Wasserstoff im Bereich zwischen 11,7 und 13 eV; 30 keV-Elektronen.

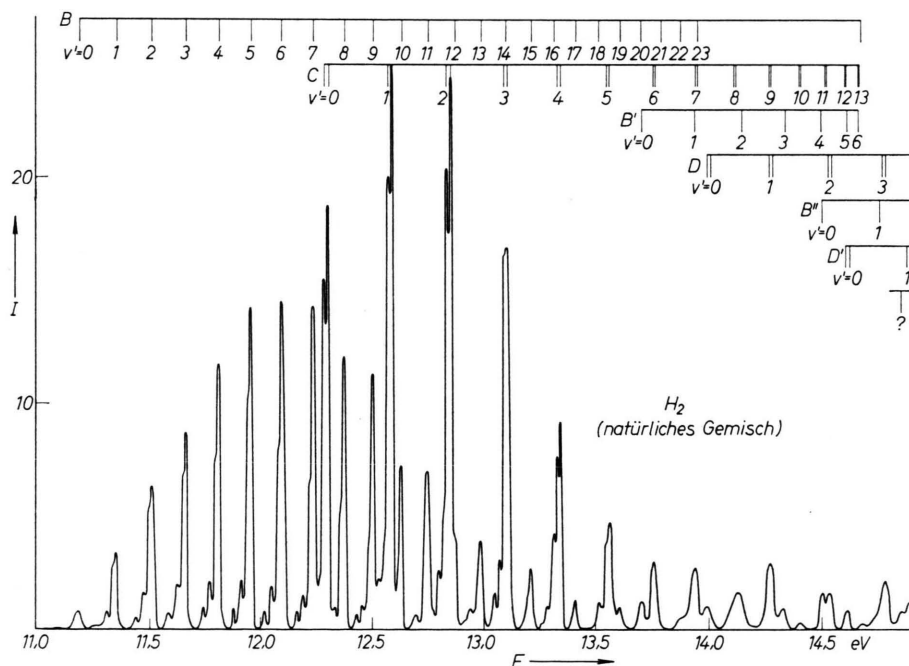


Abb. 3. Energieverlustspektrum des molekularen Wasserstoffs (natürliches Gemisch von ortho- und para-Wasserstoff) im Bereich zwischen 11 und 15 eV; 30 keV-Elektronen.

¹¹ H. DIEKE, J. Mol. Spectr. **2**, 494 [1958].

¹² Y. TANAKA, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo **42**, 49 [1944].

¹⁴ A. MONFILS, J. Mol. Spectr. **15**, 265 [1965].

¹³ T. NAMIOKA, J. Chem. Phys. **40**, 3154 [1964]; **41**, 2141 [1964].

B $2p\sigma^1\Sigma_u^+$ -(LYMAN-)Banden	$v' = 0 \dots 13, (14), 15 \dots 19, (20, 21), 22$
B' $3p\sigma^1\Sigma_u^+$ -Banden	$v' = (0, 1), 2 \dots 4, (5, 6)$
B'' $4p\sigma^1\Sigma_u^+$ -Banden	$v' = (0), 1$
C $2p\pi^1\Pi_u$ -(WERNER-)Banden	$v' = 0 \dots 6, (7), 8 (9), 10, (11 \dots 13)$
D $3p\pi^1\Pi_u$ -Banden	$v' = 0, (1), 2, 3$
D' $4p\pi^1\Pi_u$ -Banden	$v' = (0), 1$

Tab. 1. Im Energieverlustspektrum von molekularem Wasserstoff beobachtete Elektronensprungbanden (Übergänge vom Grundzustand $X\ 1s\sigma^1\Sigma_g^+$).

In Abb. 4 ist das Energieverlustspektrum von para-Wasserstoff¹⁵ dargestellt. Markiert sind in diesem Spektrum in allen Fällen die Lagen der Übergänge $J=0 \rightarrow J'=1$. Die Änderung der Rotationsstruktur gegenüber der des natürlichen Gemisches beider Modifikationen fällt sogleich ins Auge. Gewisse Unregelmäßigkeiten im Intensitätsverlauf der LYMAN-Banden (z.B. Intensitätszunahme von $v'=10$ nach $v'=11$) treten noch deutlicher hervor als im Spektrum des natürlichen Wasserstoffs.

Im Energieverlustspektrum des natürlichen Wasserstoffs zwischen 11,1 und 14,9 eV konnten die in Tab. 1 aufgeführten Banden beobachtet werden.

Die in Tab. 1 in Klammern angegebenen Banden überlagern sich mit dicht benachbarten und wurden einzeln nicht aufgelöst. Aus dem Intensitätsverlauf in den Elektronensprungbanden kann jedoch indirekt geschlossen werden, daß diese Banden angeregt werden.

Wie schon früher beobachtet¹, macht sich im Energieverlustspektrum die Prädissoziation im Bereich $E > 14,7$ eV im Gegensatz zu optischen Absorptionsmessungen nicht bemerkbar. Während der Absorptionskoeffizient in der Nähe von 14,7 eV um

etwa zwei Größenordnungen zunimmt¹⁶, ist im Energieverlustspektrum (Abb. 3) nicht einmal die Andeutung einer solchen Stufe zu erkennen. *Dieser Effekt muß als wesentlicher Unterschied zu den Ergebnissen von Lichtabsorptionsmessungen angesehen werden!*

a) Elektronenübergangsmoment und Dipolstärken

Für die Bestimmung der Elektronenübergangsmomente kommen nur die drei nahezu vollständig aufgenommenen Banden, die LYMAN-, die WERNER- und die B'-Banden, in Betracht. Die Auswertung der Spektren erfolgt nach der Vorschrift der Gl. (6) durch Summation der Intensitäten der Rotations-schwingungsbanden und Umrechnung nach Gl. (1).

Die experimentellen und theoretischen Werte für die Dipolstärke

$$D = \frac{G}{e^2} |\Re_e(R_0)|^2 \quad (7)$$

in Einheiten von a_0^2 sind in die Tab. 2 eingetragen. Im Gegensatz zur vorangegangenen Arbeit¹ werden in der Tabelle Dipolstärken und nicht Oszillatorenstärken der Elektronensprungbanden miteinander

	D_B/a_0^2	D_C/a_0^2	D_{B+C}/a_0^2	$D_{B'}/a_0^2$
<i>Theoretische Werte</i>				
ROSCOE ⁶	0,744	1,260	2,004	0,128
MULLIKEN, RIEKE ¹⁷	0,798	1,203	2,001	
SHULL ¹⁸	0,698	1,171	1,869	
EHRENSON, PHILLIPSON ¹⁹	0,599	1,329	1,928	
PEEK, LASSETTRE ²⁰	0,914			0,040
	0,974	0,805	1,779	
<i>Experimentelle Werte</i>				
diese Arbeit	0,947	0,919	1,866	0,077
GEIGER ¹	0,840	1,026	1,866	

Tab. 2. Theoretische und experimentelle Dipolstärken D .

¹⁵ Für die Überlassung des para-Wasserstoffs danken wir Dipl.-Ing. O. BOSTANJOGLO.

¹⁶ G. R. COOK u. P. H. METZGER, J. Opt. Soc. Amer. **54**, 968 [1964].

¹⁷ R. S. MULLIKEN u. C. A. RIEKE, Rep. Progr. Phys. **8**, 231 [1941].

¹⁸ H. SHULL, J. Chem. Phys. **20**, 18 [1952].

¹⁹ S. EHRENSON u. P. E. PHILLIPSON, J. Chem. Phys. **34**, 1224 [1961].

²⁰ J. M. PEEK u. E. N. LASSETTRE, J. Chem. Phys. **38**, 2392 [1963].

verglichen. Hierdurch wird vermieden, daß eine mittlere Anregungsenergie der Elektronensprungbande eingeführt werden muß. Der Wert D_C nach ROSCOE⁶ wurde entsprechend der Bemerkung in Abschnitt 1 a korrigiert.

Die Dipolstärken der vorliegenden Arbeit wurden auf den Wert $D_B + D_C = 1,866 a_0^2$ normiert.

Es ergibt sich in Übereinstimmung mit¹, daß die Dipolstärken für die Anregung des B- und C-Zustandes ungefähr gleich sind. Der erstmals experimentell ermittelte Relativwert der Dipolstärke D_B liegt fast genau in der Mitte zwischen dem theoretischen Wert von MULLIKEN und RIEKE und dem von PEEK und LASSETTRE. Es kann also nicht zwischen diesen beiden Werten entschieden werden.

b) Relative Intensitäten der Schwingungsübergänge

Die Intensitäten der Schwingungsübergänge wurden durch graphische Integration gewonnen. In einigen Fällen, wenn sich die Peaks aus mehreren Übergängen zusammensetzen (eingeklammerte Werte in der Tab. 1), war es notwendig, Interpolationen vorzunehmen. Aus diesen Intensitäten im Energieverlustspektrum wurden nach Gl. (1) die relativen Bandenstärken $p_{0,v}/|\Re_e(R_0)|^2$ errechnet (Tab. 3). Die

$p_{0,v}/|\Re_e(R_0)|^2$ sind so normiert, daß sie die Summenregel $\sum_{v=0}^{\infty} p_{0,v}/|\Re_e(R_0)|^2 = 1$ erfüllen.

Theoretische Werte der Quadrate der Überlappungsintegrale $q_{0,v}$ liegen für die LYMAN-Banden von HUTCHISSON²¹ und NICHOLLS²² und für die WERNER-Banden in¹ vor. Die Berechnung erfolgte in allen Fällen mit Hilfe des MORSE-Potentials. HUTCHISSON²¹ standen seinerzeit nur sehr ungenaue spektroskopische Daten zur Verfügung. Aus diesem Grunde sind seine Werte zum Vergleich mit den gemessenen Bandenstärken nicht herangezogen worden.

Abb. 5 zeigt den Vergleich der experimentell für die LYMAN-Banden gefundenen Bandenstärken mit den in dieser Arbeit mit dem WKB-Verfahren berechneten FRANCK-CONDON-Faktoren und mit denen von NICHOLLS²².

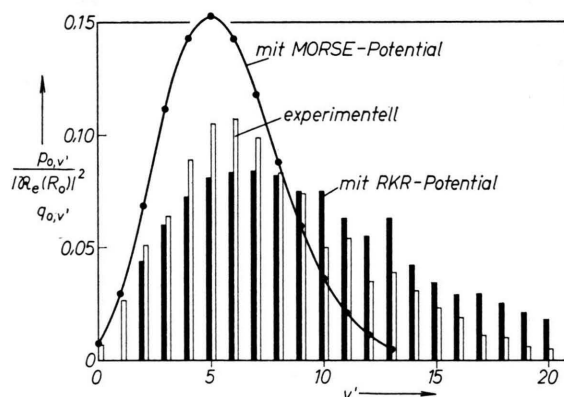


Abb. 5. Experimentelle Bandenstärken und theoretische FRANCK-CONDON-Faktoren für die LYMAN-Banden.

Die mit dem MORSE-Potential berechneten q -Werte von NICHOLLS²² stimmen für $v' = 0$ und $v' = 1$ gut mit dem Experiment überein. Für größere v' ergeben sich jedoch starke Abweichungen, da die maximale Intensität zu kleinen v' verschoben ist. Für $v' > 8$ gibt die MORSE-Funktion viel zu kleine FRANCK-CONDON-Faktoren und ist völlig unbrauchbar.

Die FRANCK-CONDON-Faktoren, die mit der RKR-Potentialkurve nach dem WKB-Verfahren berechnet wurden, besitzen die maximalen Werte bei zu großen v' , außerdem sind sie bei großen v' etwas zu groß; sie geben aber die Unregelmäßigkeit bei $v' = 12$ und $v' = 13$ wieder ($p_{0,12} < p_{0,13}$), nicht da-

v'	$\bar{R}_{0,v'}$ Å	Theoretische Werte $q_{0,v'}$		Experimentelle Werte $p_{0,v'}/ \Re_e(R_0) ^2$	
		NICHOLLS ²²	WKB- Verfahren	GEIGER ¹	diese Arbeit
0	0,918	0,007	[0,012]	0,009	0,007
1	0,900	0,029	[0,018]	0,016	0,027
2	0,8833	0,068	0,044	0,033	0,051
3	0,8692	0,112	0,060	0,051	0,064
4	0,8538	0,143	0,072	0,072	0,089
5	0,8373	0,153	0,081	0,086	0,105
6	0,8207	0,142	0,083	0,091	0,107
7	0,8038	0,117	0,084	0,098	0,099
8	0,7910	0,088	0,082	0,098	0,083
9	0,7748	0,060	0,075	0,096	0,074
10	0,7629	0,037	0,075		0,050
11	0,7491	0,021	0,063	0,070	0,054
12	0,7347	0,011	0,055		0,035
13	0,7244	0,005	0,062	0,051	0,039
14	0,7117		0,042		
15	0,6981		0,034	0,035	0,023
16	0,6873		0,029		0,019
17	0,6832		0,030		0,011
18	0,6732		0,025		0,010
19	0,6644		0,021		0,006
20	0,6483		0,018		0,005

Tab. 3. Theoretische FRANCK-CONDON-Faktoren $q_{0,v'}$, R-Centroid $\bar{R}_{0,v'}$ und experimentelle normierte Bandenstärken $p_{0,v'}/|\Re_e(R_0)|^2$ für die LYMAN-Banden.

²¹ E. HUTCHISSON, Phys. Rev. **37**, 45 [1931].

²² R. W. NICHOLLS, Astrophys. J. **141**, 819 [1965].

gegen die bei $v' = 10$. Die noch verbleibenden Unstimmigkeiten müssen teilweise auf die Abhängigkeit des Elektronenübergangsmoments vom Kernabstand zurückgeführt werden (siehe Abschn. 2 c).

Das WKB-Verfahren ist für kleine Quantenzahlen eine schlechte Näherung. Daher stimmen die FRANCK-CONDON-Faktoren für $v' = 0$ und $v' = 1$ sehr schlecht mit dem Experiment überein. Aus diesem Grunde wurde in Abb. 5 auf eine Berücksichtigung dieser Werte verzichtet.

Die früher¹ angegebenen Bandenstärken zeigen im Vergleich zu dieser Arbeit eine durch die schlechtere Auflösung vorgetäuschte Intensitätsverschiebung zu höheren Schwingungsquantenzahlen v' .

Die Bandenstärken und FRANCK-CONDON-Faktoren für die WERNER-Banden sind in Tab. 4 zusammen-

v'	$\bar{R}_{0,v'}$ Å	Theoretische Werte $q_{0,v'}$			Experimentelle Werte $p_{0,v'}/ \Re_e(R_0) ^2$	
		MORSE-Poten- tial ¹	WKB-Verfahren		GEIGER ¹	diese Arbeit
				an- gepaßt		
0	0,871	0,153	[0,154]		0,143	0,136
1	0,822	0,241	[0,159]		0,232	0,199
2	0,788	0,223	0,220	0,198	0,222	0,198
3	0,752	0,168	0,171	0,154	0,145	0,162
4	0,720	0,099	0,127	0,115	0,093	0,102
5	0,686	0,057	0,080	0,072	0,054	0,062
6	0,664	0,028	0,057	0,051	0,035	0,042
7	0,641	0,015	0,038	0,034	0,031	0,034
8	0,624		0,027	0,024	0,027	0,030
9	0,598		0,016	0,014		0,018
10	0,591		0,012	0,011		0,007
11	0,576		0,008	0,007		0,005
12	0,580		0,006	0,005		0,003

Tab. 4. Theoretische FRANCK-CONDON-Faktoren $q_{0,v'}$, R -Centroid $\bar{R}_{0,v'}$ und experimentelle normierte Bandenstärken $p_{0,v'}/|\Re_e(R_0)|^2$ für die WERNER-Banden.

gestellt. Abb. 6 veranschaulicht den Vergleich zwischen Theorie und Experiment. Das MORSE-Potential führt hier zu erheblich besseren Resultaten als bei den LYMAN-Banden.

Wie bei den LYMAN-Banden müssen auch die nach dem WKB-Verfahren für die WERNER-Banden $v' = 0$ und $v' = 1$ berechneten FRANCK-CONDON-Faktoren als falsch angesehen werden. Während jedoch die entsprechenden q -Werte für die LYMAN-Banden $v' = 0$ und $v' = 1$ sehr klein waren und zur Summe nur wenig beitrugen, ist das bei den WERNER-Banden nicht mehr der Fall: das Maximum liegt bei $v' = 1$ und $v' = 2$. Die theoretischen q -Werte müssen also

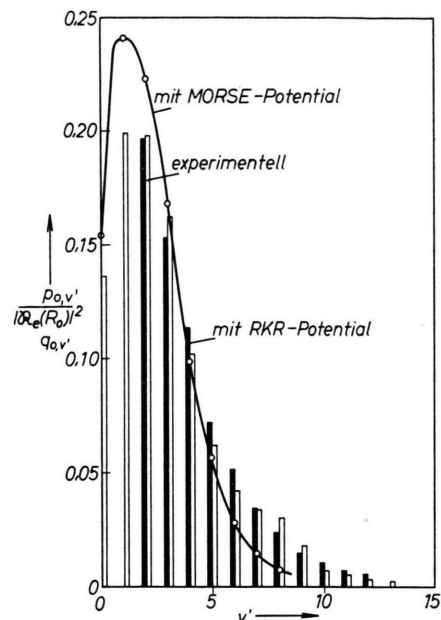


Abb. 6. Experimentelle Bandenstärken und theoretische FRANCK-CONDON-Faktoren für die WERNER-Banden.

neu normiert werden; dies geschieht hier dadurch, daß $q_{0,2}$ gleich dem experimentellen Wert

$$p_{0,2}/|\Re_e(R_0)|^2$$

gesetzt wird.

Die Verschiebung der gesamten Verteilungskurve zu kleineren Schwingungsquantenzahlen, die durch den zu flachen Anstieg des MORSE-Potentials bei kleinen Kernabständen verursacht ist, wird auch bei den WERNER-Banden beobachtet. Die Übereinstimmung zwischen den experimentellen Bandenstärken und den mittels des WKB-Verfahrens aus den RKR-Potentialkurven berechneten FRANCK-CONDON-Faktoren ist für $v' > 2$ befriedigend.

c) Abhängigkeit der Elektroneneigenfunktion vom Kernabstand

Die im Abschnitt 1 zitierte Gl. (5) ist nur gültig, wenn das totale Übergangsmoment $\Re^{n'v'}$ sich in ein Produkt von Funktionen, die die Elektronenkoordinaten und die Kernkoordinaten getrennt enthalten, separieren läßt. Genau genommen ist das nicht möglich, denn die Elektroneneigenfunktionen sind vom Kernabstand R abhängig und die Bandenstärke p muß nach Gl. (4) geschrieben werden

$$p_{v,v'} = \left| \int \varphi_v(R) \Re_e(R) \varphi_{v'}(R) dR \right|^2. \quad (4)$$

Näherungsweise kann die Abhängigkeit des Elektronen-Übergangsmoments vom Kernabstand durch die Methode des R -Centroids²³ berücksichtigt werden. Dazu wird angenommen, daß $\Re_e(R)$ sich langsam ändert und das Produkt $\varphi_v(R) \varphi_{v'}(R)$ ein so starkes Maximum bei $R = \bar{R}_{v,v'}$ besitzt, daß es bei der Integration als δ -Funktion aufgefaßt werden kann:

$$\frac{\varphi_v(R) \varphi_{v'}(R)}{\int \varphi_v(R) \varphi_{v'}(R) dR} \approx \delta(R - \bar{R}_{v,v'}). \quad (8)$$

Der Faktor $(\int \varphi_v(R) \varphi_{v'}(R) dR)^{-1}$ dient der Normierung.

$$\bar{R}_{v,v'} = \frac{\int \varphi_v(R) R \varphi_{v'}(R) dR}{\int \varphi_v(R) \varphi_{v'}(R) dR} \quad (9)$$

ist das R -Centroid für den Übergang $v \rightarrow v'$. Substitution von Gl. (8) in Gl. (4) und Integration ergibt

$$p_{v,v'} = q_{v,v'} |\Re_e(\bar{R}_{v,v'})|^2. \quad (10)$$

$|\Re_e(\bar{R}_{v,v'})|^2$ kann also bestimmt werden, wenn experimentelle Bandenstärken $p_{v,v'}$ und berechnete FRANCK-CONDON-Faktoren $q_{v,v'}$ sowie das Integral $\int \varphi_v(R) R \varphi_{v'}(R) dR$ bekannt sind.

Die R -Centroids $\bar{R}_{v,v'}$ wurden mittels der nach dem WKB-Verfahren erhaltenen Schwingungseigenfunktionen berechnet. Sie sind in den Tab. 3 und 4 aufgeführt. Die Abhängigkeit des Elektronen-Übergangsmoments, bezogen auf $|\Re_e(R_0)|$ vom R -Centroid, zeigt die Abb. 7 für die LYMAN- und WERNER-

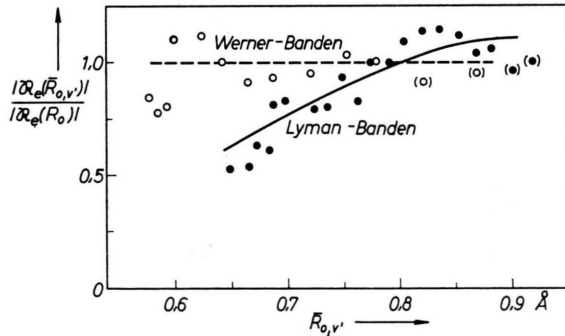


Abb. 7. Abhängigkeit des Elektronen-Übergangsmoments vom R -Centroid $\bar{R}_{v,v'}$ für die LYMAN-Banden (●) und die WERNER-Banden (○).

Banden. Die eingetragenen Punkte streuen ziemlich stark. Diese Streuung kann nicht nur durch die Meßfehler, sondern auch durch die Fehler bei den WKB-Schwingungseigenfunktionen bedingt sein²⁴. Wären die MORSE-Eigenfunktionen verwendet worden, so hätten sich für kleine $\bar{R}_{v,v'}$ (also große v') ganz sinnlose Resultate ergeben.

Nach Abb. 7 scheint das Elektronen-Übergangsmoment für die WERNER-Banden vom Kernabstand nahezu unabhängig zu sein, wenn auch eine gewisse Undulation vorhanden ist. Diese kann jedoch nicht als ganz gesichert betrachtet werden. Für die LYMAN-Banden zeigt Abb. 7 eine deutliche Abhängigkeit von $\bar{R}_{v,v'}$ in der Weise, daß das Elektronen-Übergangsmoment für hohe Schwingungsquantenzahlen v' kleiner wird. Dieses Ergebnis läßt sich auch folgendermaßen interpretieren: Für Übergänge vom Grundzustand in den C-Zustand ist das FRANCK-CONDON-Prinzip im großen und ganzen zutreffend, während bei Übergängen zum B-Zustand in hohe Schwingungsniveaus Abweichungen von diesem Prinzip zu beobachten sind.

Es leuchtet ein, daß das Elektronenübergangsmoment für den B- und eventuell für den C-Zustand mit abnehmendem R kleiner werden muß, denn für $R \rightarrow 0$ muß die Summe der kleineren Werte für die Anregung des 2^1P -Zustands des Heliums erreichen.

Herrn Prof. Dr. H. BOERSCH sind wir für die Anregung zu dieser Arbeit und sein förderndes Interesse sehr zu Dank verpflichtet. Der Senator für Wirtschaft von Berlin unterstützte diese Arbeit durch Bewilligung von ERP-Mitteln in dankenswerter Weise.

Anhang

Zur Berechnung der Schwingungseigenfunktionen nach dem WKB-Verfahren

KRAMERS²⁵ findet für die noch nicht normierten Eigenfunktionen der Schwingungszustände v

$$\varphi_v(R) = \frac{\sqrt{\hbar}}{[2\mu(E_v - V)]^{1/4}} \cos \left[\frac{1}{\hbar} \int_{R_{\min}}^R \sqrt{2\mu(E_v - V)} dR - \frac{\pi}{4} \right]. \quad (A 1)$$

²³ P. A. FRASER, Can. J. Phys. **32**, 515 [1954].

²⁴ Es muß ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß alle Schlüsse bezüglich der Abhängigkeit des Elektronenübergangsmoments vom Kernabstand zur Voraussetzung haben, daß die mit den RKR-Potentialkurven nach dem WKB-Verfahren berechneten Überlappungsintegrale korrekte Werte geben. Ein hier etwa entstehender Fehler kann zur

Zeit nicht abgeschätzt werden. Aus diesem Grunde wurde auch verzichtet, eine Korrektur zur Funktion $|\Re_e(\bar{R}_{v,v'})|$, die von P. HALEVI (Proc. Phys. Soc. **86**, 1051 [1965]) angegeben wurde, und für die sich für die LYMAN-Banden maximal $\pm 10\%$ ergibt, zu berücksichtigen.

²⁵ H. A. KRAMERS, Z. Phys. **39**, 828 [1926].

Hierin bedeuten μ die effektive Masse des Moleküls, $V(R)$ die potentielle Energie und E_v die Energieeigenwerte.

In der Nähe der klassischen Umkehrpunkte R_{\min} und R_{\max} ist (A 1) nicht mehr gültig, denn mit verschwindendem $E_v - V$ wird φ_v unendlich groß. In diesem Gebiet werden die Eigenfunktionen in der Nähe von R_{\min} durch

$$\varphi_v(R) = \alpha_{\min}^{-1/6} \Omega(\alpha_{\min}^{1/3} [R - R_{\min}]) \quad (\text{A } 2)$$

und in der Nähe von R_{\max} durch

$$\varphi_v(R) = (-1)^v \alpha_{\max}^{-1/6} \Omega(\alpha_{\max}^{1/3} [R_{\max} - R]) \quad (\text{A } 3)$$

gegeben. $\alpha_{\min, \max}$ ist für jedes v durch die Steigung der Potentialkurve in den zugehörigen Umkehrpunkten R_{\min} und R_{\max} bestimmt.

Die Funktion $\Omega(\xi)$ ist von VAN DER HELD berechnet worden und in der Arbeit von KRAMERS²⁵ tabelliert.

Die numerische Rechnung verlangte noch folgende Näherungen:

1. Zur Interpolation der Zwischenwerte der Potentialkurve⁹ wurde für $v' = 0 \dots 13$ ein Polynom durch die gegebenen Punkte der Potentialkurve gelegt, die

weiteren Zwischenwerte wurden durch parabolische Interpolation gewonnen.

2. Die Interpolation der Zwischenwerte der Hilfsfunktion $\Omega(\xi)$ erfolgte für negatives Argument mittels eines Exponentialansatzes, für positives wurde parabolische Interpolation verwendet.

3. Die Steigung der Potentialkurve zur Bestimmung von $\alpha_{\min, \max}$ wurde für $v' = 0$ und 1 graphisch ermittelt. Für größere Schwingungsquantenzahlen v' fand ein von BEWERSDORFF²⁶ vorgeschlagenes Verfahren Verwendung, das gleichzeitig einen guten Anschluß der Funktionsteile aneinander gewährleistet. Es wurde der erste und letzte Knoten der Eigenfunktion bei R_1 und R_2 benutzt:

$$\alpha_{\min}^{1/3} = \frac{2,34}{R_1 - R_{\min}} \quad \text{und} \quad \alpha_{\max}^{1/3} = \frac{2,34}{R_{\max} - R_2}, \quad (\text{A } 4)$$

mit $\xi = 2,34$ der Nullstelle der Hilfsfunktion $\Omega(\xi)$, und an diesen Knoten die Funktionen angeschlossen.

4. Die Schwingungseigenfunktion $v = 0$ des Grundzustandes wurde nach MORSE in geschlossener Form berechnet und die dazu notwendigen spektroskopischen Daten den Tabellen in²⁷ entnommen.

²⁶ O. BEWERSDORFF, Z. Phys. **103**, 598 [1936].

²⁷ G. HERZBERG, Spectra of Diatomic Molecules, D. Van Nostrand Co., Princeton—London—Toronto 1950.

Oberflächenwellen im Elektronenplasma

D. WAGNER

Institut für Theoretische Physik der Universität zu Köln

(Z. Naturforschg. **21 a**, 634—642 [1966]; eingegangen am 2. Dezember 1965)

The linearized BOLTZMANN-VLASOV-equation is solved for a semi-infinite degenerate plasma and a plasma within a layer. It is shown, that the surface oscillations first discussed by RITCHIE have a linear dependence on the wave vector and are damped.

Die Existenz von Oberflächenwellen in einem Elektronenplasma wurde zuerst von RITCHIE¹ diskutiert. Er zeigte, daß es in einem Halbraum Anregungen mit der Frequenz $\omega_p/\sqrt{2}$ gibt, wenn ω_p die klassische Plasmafrequenz ist. Diese Anregungen haben den Charakter von Oberflächenwellen. RITCHIE behandelte das Elektronengas im Rahmen der BLOCHschen hydrodynamischen Gleichungen, die im Vergleich zur BOLTZMANN-Gleichung den Vorteil größerer Einfachheit haben. Jedoch lassen sich die hydrodynamischen Gleichungen nur approximativ aus der korrekteren BOLTZMANN-Gleichung ableiten; dabei

liegt die Problematik in dem hydrostatischen Druckglied der hydrodynamischen Gleichungen², das seinerseits die räumliche Ausbreitung der Wellen im Plasma beschreibt. Daher sind bei der genaueren Behandlung der Oberflächenwellen nach der BOLTZMANN-Gleichung Korrekturen in der Dispersion der Oberflächenwellen zu erwarten. Nach RITCHIE³ sollte ihre Eigenfrequenz in erster Näherung (lange Wellen) linear vom Wellenvektor abhängen, nach KANAZAWA⁴ quadratisch. KANAZAWAs Rechnung folgt der Behandlung der gewöhnlichen Plasmawellen von NOZIÈRES und PINES⁵, und zwar mit der Modifizie-

¹ R. H. RITCHIE, Phys. Rev. **106**, 874 [1957].

² V. L. GINZBURG, Propagation of Electromagnetic Waves in Plasma, Verlag Gordon and Breach, New York 1961.

³ R. H. RITCHIE, Progr. Theor. Phys. **29**, 607 [1963].

⁴ H. KANAZAWA, Progr. Theor. Phys. **26**, 851 [1961].

⁵ P. NOZIÈRES u. D. PINES, Phys. Rev. **109**, 741 [1958].