

2

Jahn-Teller-Effekt am Ag/Xe-System

Wie in der Einleitung erwähnt, ist die zeitaufgelöste Untersuchung der Dynamik, die durch die Kopplung der entarteten elektronischen Zustände des Ag-Atomes mit den Xe-Atomen zustande kommt, und der begleitenden Energie- und Strukturrelaxation Ziel dieser Arbeit. Am Ag/Xe-System durchgeführte MCD (**M**agnetic-**C**ircular-**D**ichroism)-Messungen sprechen die zusätzliche Aufspaltung des $5p_{3/2}$ -Zustandes des Ag-Atomes dem dynamischen Jahn-Teller-Effekt zu und schließen eine Erzeugung durch gestörte Einbaulagen (*distorted-site* Modell) aus [58]. Es konnte gezeigt werden, daß der Beitrag der nicht total symmetrischen Moden um einen Faktor 3 - 6 größer ist als der durch die total symmetrischen Atemmode. Die Schwingungsfrequenz der Jahn-Teller-aktiven Moden wurde zu 24.2 cm^{-1} bestimmt.

Die elektronische Anregung des $5s$ - $5p$ -Überganges des Ag-Atomes mit Femtosekundenpulsen führt aufgrund der großen Bandbreite der ultrakurzer Pulse zur Erzeugung eines lokalisierten Wellenpaketes auf den angeregten Potentialflächen. Das Wellenpaket entwickelt sich räumlich und zeitlich auf den Potentialflächen und die Dynamik des Wellenpaketes spiegelt die Kopplung zwischen der Kernbewegung und den elektronischen Zuständen wider. Um einen tieferen Einblick in die Wellenpaketdynamik zu erhalten, ist es erforderlich, die beteiligten Potentialflächen theoretisch zu erfassen. Die bisherigen theoretischen Analysen befaßten sich lediglich mit der Modellierung des Absorptionsspektrums unter Berücksichtigung des linearen Jahn-Teller-Effektes [51],[16],[54],[27],[65]. Das Fluoreszenzspektrum wurde unabhängig davon in einem Konfigurationskoordinatenmodell analysiert [15],[16] oder in einer Momentenanalyse ohne Verbindung zum Jahn-Teller-Effekt behandelt [66]. In diesem hier vorgestellten und von Dietrich entwickelten Ansatz werden die Absorption und die Emission gemeinsam behandelt und die linearen und höheren Jahn-Teller-Parameter zur Bestimmung der Potentialflächen aus den spek-

roskopischen Daten der Ag-Atome in einer Xe-Schicht empirisch hergeleitet, wobei der Jahn-Teller-Effekt neben der Spin-Bahn-Wechselwirkung eine große Rolle spielt [22].

In diesem Zusammenhang werden zunächst zur Einführung die Besonderheiten der Absorptions- und Emissionsspektren einer Ag/Xe-Schicht präsentiert und erläutert. Anschließend werden die theoretischen Grundlagen des Jahn-Teller-Effektes allgemein eingeführt und daraus der das Ag/Xe-System beschreibende Jahn-Teller-Fall $T \otimes e$ unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung entwickelt. Die Jahn-Teller-Kopplungsparameter höherer Ordnung werden durch Anpassung an die Fluoreszenzbanden bestimmt und damit die adiabatischen Potentialflächen der angeregten Zustände konstruiert.

2.1 Absorptions- und Emissionsspektrum einer Ag/Xe-Schicht

Das Ag-Atom ist in der Gasphase und auch in den verschiedenen Edelgasumgebungen spektroskopisch gut untersucht [50],[26],[65],[66],[42] und zeigt bei Anregung vom $5s$ -Zustand in den $5p$ -Zustand neben der schon in der Gasphase auftretenden Spin-Bahn-Aufspaltung eine weitere matrixinduzierte Aufspaltung des $5p_{3/2}$ -Zustandes, die dem dynamischen Jahn-Teller-Effekt zugesprochen wird [65],[58]. In Abb.2.1 ist das Absorptionsspektrum für Ag-Atome in einer Xenonmatrix bei 5 K dargestellt. Der $5p_{1/2,\pm 1/2}$ -Zustand um 334 nm wird im weiteren als SB und der $5p_{3/2,\pm 1/2}$ -Zustand um 323 nm als +JT bezeichnet. Die beiden Banden um 327 nm werden zusammen behandelt und stellen den -JT-Zustand dar. Diese nur bei Ag-Atomen in einer Xe-Matrix zu beobachtende Aufspaltung des $5p_{3/2,\pm 3/2}$ -Zustandes wird durch eine Kopplung zwischen diesem Zustand und dem isoenergetischen $4d_{5/2}$ -Zustand des Ag-Atomes hervorgerufen [66].

In Abb. 2.1 ist zu erkennen, daß die Emission gegenüber der Absorption um gut 2 eV Stokes-verschoben ist. Dies ist ein Indiz für die starke Wechselwirkung des angeregten Zustandes mit der Umgebung und der sich daraus ergebenden Deformation der Umgebung bei der Relaxation. Bei Anregung in die -JT- und in die +JT-Bande beobachtet man zwei Emissionsbanden um 545 nm (I) und 670 nm (II), die im Verhältnis 3:7 auftreten. Das Verhalten ändert sich bei Anregung in die SB-Bande. Hier ist hauptsächlich die rote Bande um 670 nm zu beobachten und mit 2 % nur ein geringer Anteil der grünen Bande um 545 nm. Die rote Bande wird der Emission aus dem relaxierten SB-Zustand und die grüne Bande der aus dem relaxierten -JT-Zustand zugesprochen. Das Auftreten beider

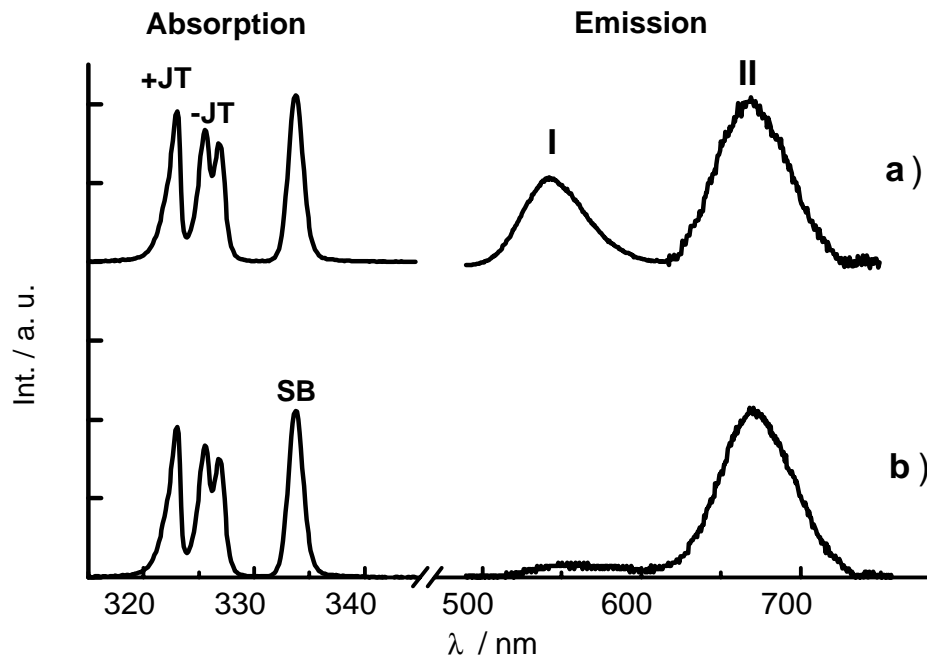


Abb. 2.1: Spektrum einer 10 μm dicken Ag/Xe-Schicht (1:1000) bei 5 K aus [43]. a) Elektronische Anregung in die $\pm\text{JT}$ -Banden führt zur Emission um 545 nm und 670 nm im Verhältnis 3:7. b) Bei Anregung in die SB-Bande beobachtet man hauptsächlich eine Emission um 670 nm.

Banden gleichzeitig läßt darauf schließen, daß die $\pm\text{JT}$ - und SB-Zustände miteinander gekoppelt und nichtstrahlende Übergänge von einer Potentialfläche in die andere erlaubt und effizient sind.

2.2 Der Jahn-Teller-Effekt

Die Struktur und die Eigenschaften eines polyatomaren Moleküles werden beschrieben durch die Bewegung seiner Elektronen und Atomkerne und deren Wechselwirkung untereinander. Aus der Wechselwirkung zwischen den Elektronen und den Kernen ergeben sich eine Vielzahl interessanter, aber nur schwer exakt zu beschreibender Phänomene. Aufgrund ihrer Komplexität sind diese Systeme kaum analytisch zu fassen und man führt

bei der quantenmechanischen Behandlung Näherungsverfahren ein, die das Lösen der Schrödingergleichung vereinfachen. Eines der wichtigsten Verfahren ist dabei die adiabatische Näherung [9],[10]. In den dreißiger Jahren begann man die wichtigsten Fälle, bei denen die adiabatische Näherung versagt, zu verstehen. Im Jahr 1934 stellte Landau die Behauptung auf, wenn ein elektronischer Zustand eines polyatomaren Systemes in einer bestimmten Kernkonfiguration entartet ist, so ist diese Konfiguration instabil gegenüber Kernausslenkungen, die diese Entartung aufheben. Jahn und Teller zeigten 1937 die Richtigkeit dieser Behauptung für Systeme mit mehr als drei Atomen, die heutzutage als Jahn-Teller-Theorem bekannt ist [35],[36]. Durch den daraus resultierenden Jahn-Teller-Effekt wird die elektronische Struktur unter dem Einfluß der Kernausslenkung aus der symmetrischen Gleichgewichtslage modifiziert und es kommt zu einer speziellen Kopplung zwischen den Elektronen und der Kernbewegung, die als vibronische Wechselwirkung bezeichnet wird.

Das Jahn-Teller-Theorem trifft keine Aussage über die Größenordnung der zu erwartenden Observablen und die Theorie der vibronischen Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kernen war anfänglich nicht genügend entwickelt. Als Folge dessen konnte lange Zeit keine experimentelle Bestätigung für die Jahn-Teller-Instabilität gefunden werden. Experimentell nachgewiesen wurde der Jahn-Teller-Effekt erst in den 50er Jahren durch die Entwicklung der **Elektronen-Spin-Resonanz (ESR)**-Methode, die es ermöglichte, die Feinstruktur-Effekte in polyatomaren Molekülen zu untersuchen [8]. Die Ergebnisse konnten nur unter Berücksichtigung der vibronischen Kopplung befriedigend erklärt werden. Im folgenden wird eine allgemeine Einführung in den Jahn-Teller-Effekt gegeben, um die Ansätze der vibronischen Wechselwirkung und die sich daraus ergebenden Anwendungen zu verstehen. In der Literatur wird der Jahn-Teller-Effekt und seine Anwendungsgebiete unter anderem von Bersuker [5], Bersuker und Pollinger [6], Englman [24], Perlin und Wagner [55] und Sturge [63] ausführlich diskutiert.

2.2.1 Die adiabatische Näherung

Ein polyatomares System, bestehend aus untereinander wechselwirkenden Kernen und Elektronen, wird durch die Wellenfunktionen Ψ beschrieben, die Lösungen der Schrödingergleichung $H(r, Q)\Psi(r, Q) = E\Psi(r, Q)$ darstellen, wobei r die Elektronenkoordinaten und Q die Kernkoordinaten bezeichnet. Der Hamiltonoperator $H(r, Q)$ besteht aus drei Beiträgen:

$$H(r, Q) = H(r) + T(Q) + V(r, Q) \quad (2.1)$$

Hierbei ist $H(r)$ der elektronische Hamiltonoperator, der die kinetische Energie und die elektrostatische Wechselwirkung der Elektronen untereinander beschreibt. $T(Q)$ stellt den Operator der kinetischen Energie der Kerne dar. Der Term $V(r, Q)$ beinhaltet die Wechselwirkung der Elektronen mit den Kernen und die Coulomb-Wechselwirkung der Kerne untereinander. Aufgrund der Komplexität des polyatomaren Systemes kann die Schrödingergleichung nicht mehr analytisch gelöst werden. Zur Vereinfachung wird die adiabatische Näherung, bei der ein Teil der Wechselwirkung zwischen Kern und Elektronen vernachlässigt wird, eingeführt. Die Gesamtwellenfunktion $\Psi(r, Q)$ des Systemes läßt sich dann darstellen als:

$$\Psi(r, Q) = \sum_k \psi_k(r) \chi_k(Q) \quad (2.2)$$

$\chi_k(Q)$ ist die Kernwellenfunktion und die elektronische Wellenfunktion $\psi_k(r)$ hängt parametrisch von Q ab. Werden die Kerne aus ihrer Gleichgewichtslage oder symmetrischen Konfiguration $Q = 0$ ausgelenkt, in der das Potential ein Minimum besitzt, so wächst die potentielle Energie mit der Auslenkung Q an und für kleine Auslenkungen wird der Wechselwirkungsterm $V(r, Q)$ um die Gleichgewichtslage bei $Q = 0$ entwickelt. Sind die Auslenkungen klein im Vergleich mit den interatomaren Abständen, so ist es in vielen Fällen gerechtfertigt, die Reihenentwicklung nach den quadratischen Termen abzubrechen (harmonische Näherung):

$$\begin{aligned} V(r, Q) &= V(r, 0) + \sum_{i\alpha} \left(\frac{\partial V}{\partial Q_{i\alpha}} \right)_0 Q_{i\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,\alpha,\beta} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_{i\alpha} \partial Q_{j\beta}} \right)_0 Q_{i\alpha} Q_{j\beta} + \dots \quad (2.3) \\ &= V(r, 0) + W(r, Q) \end{aligned}$$

Der Wechselwirkungsterm $V(r, Q)$ besteht aus zwei Anteilen: zum einen aus dem statischen Anteil $V(r, 0)$, der als Kristallfeld bezeichnet und unter der Annahme festgehaltener Kerne berechnet wird, und zum anderen aus einem dynamischen Anteil $W(r, Q)$, der von den Auslenkungen Q der Kerne aus ihrer Gleichgewichtsposition abhängt. Die Indizes i, j kennzeichnen die Kerne und α, β die kartesischen Komponenten ihrer Auslenkungen. Der elektronische Teil der Schrödingergleichung für festgehaltene Kernkoordinaten Q läßt sich mit $V(r, 0)$ lösen:

$$[H(r) + V(r, 0) - E_k^0] \psi_k(r) = 0 \quad (2.4)$$

Die elektronischen Eigenwerte werden mit E_k^0 und die dazugehörigen Wellenfunktionen mit $\psi_k(r)$ gekennzeichnet. Um zu sehen, wie die Lösungen E_k^0 unter dem Einfluß der

Kernausslenkung Q variieren, muß die vollständige Schrödingergleichung gelöst werden:

$$(H - E)\Psi(r, Q) = 0 \quad (2.5)$$

Durch Einsetzen von $\Psi(r, Q) = \sum_k \psi_k(r) \chi_k(Q)$ aus Gl. 2.2 in obige Gleichung erhält man folgenden Satz von gekoppelten Gleichungen für die Kernwellenfunktionen $\chi_k(Q)$:

$$[T(Q) + E_k^0(Q) - E] \chi_k(Q) + \sum_{l \neq k} W_{kl}(r, Q) \chi_l(Q) = 0 \quad (2.6)$$

Hier stellt $W_{kl}(r, Q)$ das elektronische Matrixelement des vibronischen Wechselwirkungsoperators $W(r, Q)$ aus Gl. 2.3 dar, d. h. den Teil der Elektronen-Kern-Wechselwirkung $V(r, Q)$, der von Q abhängt. Die Matrixelemente $W_{kl}(r, Q)$ enthalten aufgrund der Beiträge durch nicht total symmetrische Auslenkungen Q lineare, quadratische und Terme höherer Ordnung, die z. B. beim Jahn-Teller-Effekt eine wichtige Rolle spielen und zur Aufhebung der elektronischen Entartung führen. Die vibronischen Konstanten sind die Entwicklungskoeffizienten des Wechselwirkungstermes $W(r, Q)$. Die lineare Konstante wird mit F und die quadratische mit G bezeichnet. Bei der später beschriebenen Konstruktion der Ag/Xe-Potentiale wird zusätzlich die kubische Konstante H eingeführt. Die lineare Kopplungskonstante F stellt verallgemeinert die Kraft dar, mit der die Elektronen des k -ten Zustandes die Kernkonfiguration entlang der Auslenkung $Q_{i\alpha}$ verzerren und ist definiert als:

$$F = \langle \psi_k | \frac{\partial V}{\partial Q_{i\alpha}} | \psi_k \rangle \quad (2.7)$$

Die quadratische Kopplungskonstante G als Term 2. Ordnung wird durch folgenden Ausdruck beschrieben:

$$G = \langle \psi_k | \frac{\partial^2 V}{\partial Q_{i\alpha} \partial Q_{j\beta}} | \psi_l \rangle \quad (2.8)$$

Das adiabatische Potential $E_k^0(Q)$ der Kerne im gemittelten Feld der Elektronen im elektronischen Zustand $\psi_k(r)$ ist gegeben durch:

$$E_k^0(Q) = E_k^0 + W_{kk}(Q)$$

Durch Einsetzen des obigen Ausdruckes in Gl. 2.6 ergibt sich für die Schrödingergleichung der Kerne:

$$[T(Q) + E_k^0 + W_{kk}(Q) - E] \chi_k(Q) = - \sum_{l \neq k} W_{kl}(r, Q) \chi_l(Q)$$

Durch diese Gleichung werden die elektronischen Basisfunktionen $\psi_k(r)$ und die Kernwellenfunktionen miteinander verknüpft. Ist die Variation der elektronischen Wellenfunktion mit den Auslenkungen Q hinreichend klein, so können die nicht diagonalen Terme

$W_{ki}(r, Q)$ vernachlässigt werden. Im Vergleich mit Gl. 2.6 ergibt sich daraus wieder die vereinfachte Schrödingergleichung, die die Bewegung der Kerne im Feld der Elektronen im Zustand $\psi_k(r)$ beschreibt:

$$[T(Q) + E_k^0(Q) - E] \chi_k(Q) = 0 \quad (2.9)$$

Die adiabatische Näherung ist also nur gültig unter der Bedingung, daß die vibronische Wechselwirkung zwischen den verschiedenen elektronischen Zuständen ψ_k und ψ_l vernachlässigbar ist. Anschaulich bedeutet dies, daß die Bewegung der Kerne zwar zu einer Deformation der elektronischen Verteilung führen kann, jedoch dadurch keine Übergänge zwischen den elektronischen Zuständen ermöglicht werden. Voraussetzung für die Anwendung der adiabatischen Näherung ist, daß die Energiedifferenz der beteiligten elektronischen Zustände E_k^0 und E_l^0 groß im Vergleich mit der betreffenden Schwingungsenergie ω im elektronischen Zustand ist:

$$\hbar\omega \ll |E_k^0 - E_l^0| \quad (2.10)$$

Unter dieser Voraussetzung sind die elektronischen Zustände stabil und erzeugen lokalisierte Schwingungszustände im Potentialminimum. Besitzt ein molekulares System in einer symmetrischen Kernkonfiguration entartete elektronische Zustände ψ_k , so ist die in Gl. 2.10 aufgestellte Bedingung nicht mehr erfüllt. Die vibronische Mischung spielt dann eine Rolle und wird über die Matrixelemente $W_{ki}(r, Q)$ des vibronischen Operators aus Gl. 2.3 eingeführt. Eine Konsequenz dieser vibronischen Kopplung ist die Aufhebung der elektronischen Entartung, die durch den Jahn-Teller-Effekt beschrieben wird.

2.3 Jahn-Teller-Theorem

Besitzt ein Molekül in seiner symmetrischen Konfiguration elektronisch entartete Zustände, so ist das Molekül instabil gegenüber nicht symmetrischen Auslenkungen der Kerne, die in 1. Ordnung die Entartung aufheben [35]. Es gibt zwei Typen der Entartung, für die das Jahn-Teller-Theorem nicht gilt:

1. Kramers-Entartung: elektronische Zustände, die eine ungerade Anzahl von Elektronen besitzen, zeigen aufgrund der Zeitinvarianz der Schrödingergleichung in der magnetischen Quantenzahl m_j eine zweifache Entartung, die nicht durch ein elektrisches Feld aufgehoben werden kann.

2. Die durch die Rotationssymmetrie um die Molekülachse eines linearen Moleküles entstehende Entartung wird nicht aufgehoben.

Der Jahn-Teller-Effekt geht einher mit einer Verringerung der Symmetrie des polyatomaren Moleküles durch die nicht total symmetrischen Auslenkungen der Kerne, als deren Folge die elektronische Entartung in $Q = 0$ aufgehoben wird. Veranschaulicht wird dieses sogenannte Jahn-Teller-Theorem in Abb. 2.2 anhand des einfachen linearen $E \otimes e$ -Falles, dessen Potential aufgrund seiner charakteristischen Form als *Mexican-hat* bezeichnet wird. Beim $E \otimes e$ -Fall handelt es sich um die Kopplung eines zweifach entarteten elektronischen Zustandes an zwei nicht total symmetrische Auslenkungen Q des Moleküles. In diesem einfachsten Jahn-Teller-Fall bildet sich im unteren Zustand E_- eine Art runder Trog aus, der kein Minimum besitzt. Für kleine Auslenkungen Q ist die Verringerung der Energie der elektronischen Zustände bis zu einer bestimmten Auslenkung linear, während die elastische Energie proportional zu Q^2 ist. Die neue Gleichgewichtslage oder stabile Konfiguration Q_0 ergibt sich durch Minimierung der totalen Energie mit $\frac{\partial}{\partial Q}(KQ^2 + FQ) = 0$, wobei F die lineare Jahn-Teller-Konstante und K die elastische Konstante beschreibt. Die Energiedifferenz E_{JT} zwischen dem absoluten Minimum der Potentialfläche E_- und der Energie E_0 bei Q_0 wird als Stabilisierungsenergie der gestörten Konfiguration oder als Jahn-Teller-Energie bezeichnet. Durch Einführung des quadratischen Jahn-Teller-Parameters G kommt es zur Modulation der Potentialfläche und zur Ausbildung von drei Minima im *Mexican-hat*-Potential, die als tetragonale Störungen bezeichnet werden.

2.3.1 Statischer und dynamischer Jahn-Teller-Effekt

Ist die Barrierenhöhe zwischen den Minima der gestörten Konfigurationen größer als die Schwingungsenergien, so kann der Einfluß der kinetischen Energie $T(Q)$ der Kerne vernachlässigt und ein Übergang bzw. das Tunneln von einer gestörten Konfiguration in eine andere unterdrückt werden. Dies entspricht dem statischen Jahn-Teller-Effekt. Im Gegensatz dazu muß beim dynamischen Jahn-Teller-Effekt die kinetische Energie der Gitteratome berücksichtigt werden. Daraus ergeben sich zwei unterschiedliche Effekte:

1. Eine thermisch aktivierte Reorientierung des Systemes, dessen Grundzustand bei tiefen Temperaturen einen statischen Jahn-Teller-Effekt zeigt [7],[56].
2. Unter bestimmten Bedingungen führt die durch den Jahn-Teller-Effekt gestörte molekulare Umgebung unabhängig von der radialen harmonischen Schwingung eine

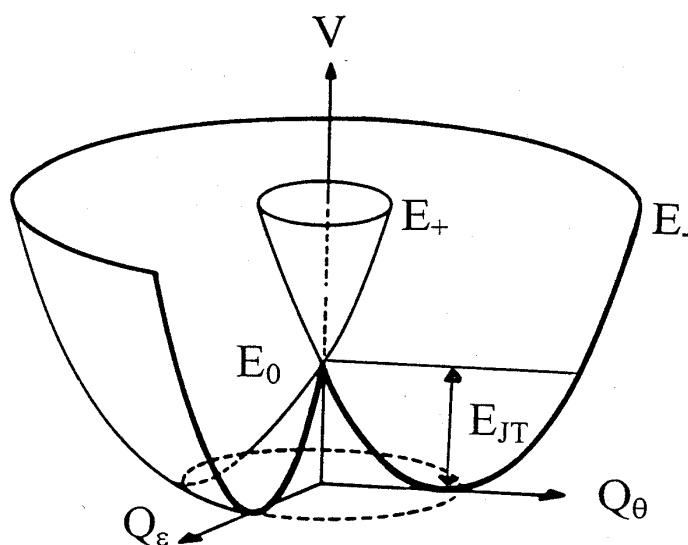


Abb. 2.2: *Mexican-hat*-Potential für den linearen $E \otimes e$ -Fall. Die Energiedifferenz E_{JT} wird als Jahn-Teller-Energie bezeichnet.

Rotation um das geometrische Zentrum des Moleküles aus, die als *Pseudorotation* bezeichnet wird [6]. Die Bezeichnung Pseudorotation rührt daher, daß nicht das gesamte System (also das Molekül) rotiert, sondern lediglich die Komponenten der elektronischen und der Schwingungswellenfunktion eines einzelnen Eigenzustandes miteinander koppeln und um das Zentrum des Moleküles rotieren. Anschaulich bedeutet dies, daß die Störung oberhalb der Barrieren frei rotieren und von einer gestörten Konfiguration in eine andere übergehen kann (dynamischer Jahn-Teller-Effekt), bevor sie in einer der gestörten Konfigurationen lokalisiert wird und in dessen Minimum relaxiert (statischer Jahn-Teller-Effekt). Dieses Phänomen tritt sowohl im Grundzustand als auch im angeregten Zustand auf. In Abb. 2.3 ist die Pseudorotation in einem *Mexican-hat*-Potential gezeigt.

2.3.2 Normalkoordinaten des XY_{12} -Komplexes

Um das Lösen der Schrödingergleichung im Fall der vibronischen Wechselwirkung zu vereinfachen, werden anstelle der kartesischen Kernkoordinaten $Q_{i\alpha}$ sogenannte kollektive oder Normalkoordinaten Q_s eingeführt, die eine Linearkombination der Kernausslenkungen $Q_{i\alpha}$ darstellen. Die Kernausslenkungen eines symmetrischen polyatomaren Moleküles

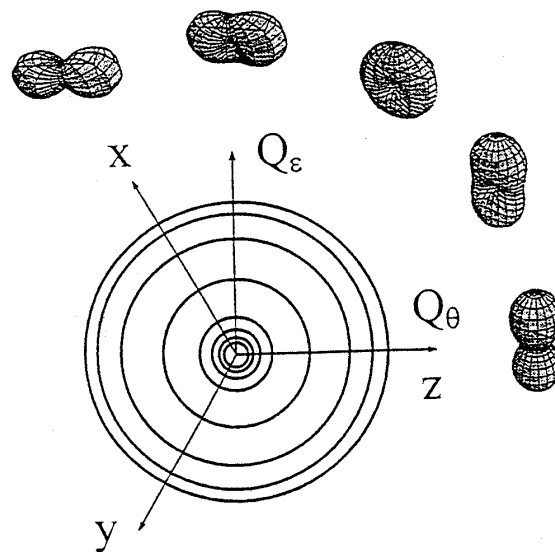


Abb. 2.3: Pseudorotation im *Mexican-hat*-Potential aus [42].

sind charakterisiert durch die irreduziblen Darstellungen Γ der zugehörigen Punktgruppe. Detaillierte Beschreibungen zur Auffindung der irreduziblen Darstellungen Γ der Punktgruppen im Hinblick auf spektroskopische Probleme mit Hilfe der Gruppentheorie finden sich z. B. bei Harris und Bertolucci [34].

ESR (**E**lektronen-**S**pin-**R**esonanz)-Untersuchungen haben gezeigt, daß das Ag-Atom in der Xe-Matrix vorwiegend auf einem Substitutionsplatz eingebaut wird [39]. Das Ag-Atom bildet in der Matrix mit den umgebenden 12 Xe-Atomen als nächste Nachbarn ein sogenanntes Quasimolekül XY_{12} , das O_h -Symmetrie besitzt. In Abb. 2.4 sind drei der 33 Normalkoordinaten der O_h -Punktgruppe dargestellt. Die Darstellung der Normalkoordinaten für dieses System und das Kernkoordinatensystem der einzelnen Atome $k = 1, \dots, 12$ sind der Arbeit von Liehr entnommen [46]. Mit der Normalkoordinate oder Mode Q_a , die die Symmetrie nicht ändert und nicht zu einer Aufhebung der Entartung führt, wird die Atemmode a_{1g} bezeichnet. Die nicht total symmetrischen Moden Q_ϵ und Q_θ stellen eine tetragonale Verzerrung des Oktaeders dar, die die Symmetrie von O_h auf D_{4h} verringern. Sie bilden ein Dublet und werden mit e_{1g} gekennzeichnet. Im Fall des Ag/Xe-Systemes beschränkt man sich bei der Betrachtung des Jahn-Teller-Effektes auf die nicht total symmetrischen e_{1g} -Moden Q_ϵ und Q_θ und vernachlässigt in 1. Näherung

die Kopplung des dreifach entarteten elektronischen p -Zustandes an die t_{2g} -Moden. Die Beschränkung auf die Q_ε - und Q_Θ -Moden läßt sich damit erklären, daß diese Moden die Expansion der p -Orbitale in eine Richtung und die Kontraktion in die andere Richtung gut beschreiben. ESR-Untersuchungen an Ga- und Al-Atomen in Edelgasmatrizen zeigen außerdem, daß die Kopplung der p -Orbitale an die e_{1g} -Moden um einen Faktor 5 stärker ist als an die t_{2g} -Moden [2]. In Ergänzung dazu konnte gezeigt werden, daß die Annahme der Kopplung an die e_{1g} -Moden die beste Übereinstimmung mit den Ergebnissen der MCD-Messung zeigt [58],[22].

In Tab. 2.1 sind die Normalkoordinaten Q_s der a_{1g} -Atemmode und der e_{1g} -Moden, ihre irreduziblen Darstellungen Γ , die Transformationseigenschaften und die kartesischen Koordinaten aufgeführt, wobei ζ_k entlang der Verbindungsachse zwischen dem Zentralatom und dem k -ten Atom liegt.

Auslenkung Q_s	irred. Darst.	Transformations- eigenschaften	kartesische Koordinaten
Q_a	a_{1g}	$x^2 + y^2 + z^2$	$\frac{1}{2\sqrt{3}}(\zeta_1 + \zeta_2 + \zeta_3 + \zeta_4 + \zeta_5 + \zeta_6 + \zeta_7 + \zeta_8 + \zeta_9 + \zeta_{10} + \zeta_{11} + \zeta_{12})$
Q_Θ	e_{1g}	$2z^2 - x^2 - y^2$	$\frac{1}{\sqrt{24}}(\zeta_1 + \zeta_2 + \zeta_3 + \zeta_4 + \zeta_9 + \zeta_{10} + \zeta_{11} + \zeta_{12} - 2(\zeta_5 + \zeta_6 + \zeta_7 + \zeta_8))$
Q_ε	e_{1g}	$x^2 - y^2$	$\frac{1}{2\sqrt{2}}(\zeta_1 - \zeta_2 + \zeta_3 - \zeta_4 + \zeta_9 - \zeta_{10} + \zeta_{11} - \zeta_{12})$

Tab. 2.1: Auslenkungen Q_s des oktahedrischen Systemes XY_{12} der Symmetriegruppe O_h .

Die Kenntnis der adiabatischen Potentiale, die man als formale Lösungen des elektronischen Teiles der Schrödingergleichung erhält, ist wichtig, um das vibronische Problem zu lösen. Die Untersuchung der Potentialflächen auf ihre Form und die Lage der Minima hängt von der Anzahl der gemischten elektronischen Zustände, von der Symmetrie des polyatomaren Systemes und der Anzahl der beteiligten vibronischen Moden ab.

2.4 Konstruktion der Potentialflächen für Ag/Xe

In der von Dietrich entwickelten Methode erhält man die empirischen Jahn-Teller- und Spin-Bahn-Parameter zur Bestimmung der adiabatischen Potentialflächen aus den spektroskopischen Daten [22]. Als Folge dessen werden die Absorption und die Emission durch Hinzunahme der quadratischen und kubischen Jahn-Teller-Kopplungsparameter G und H gemeinsam und konsistent behandelt.

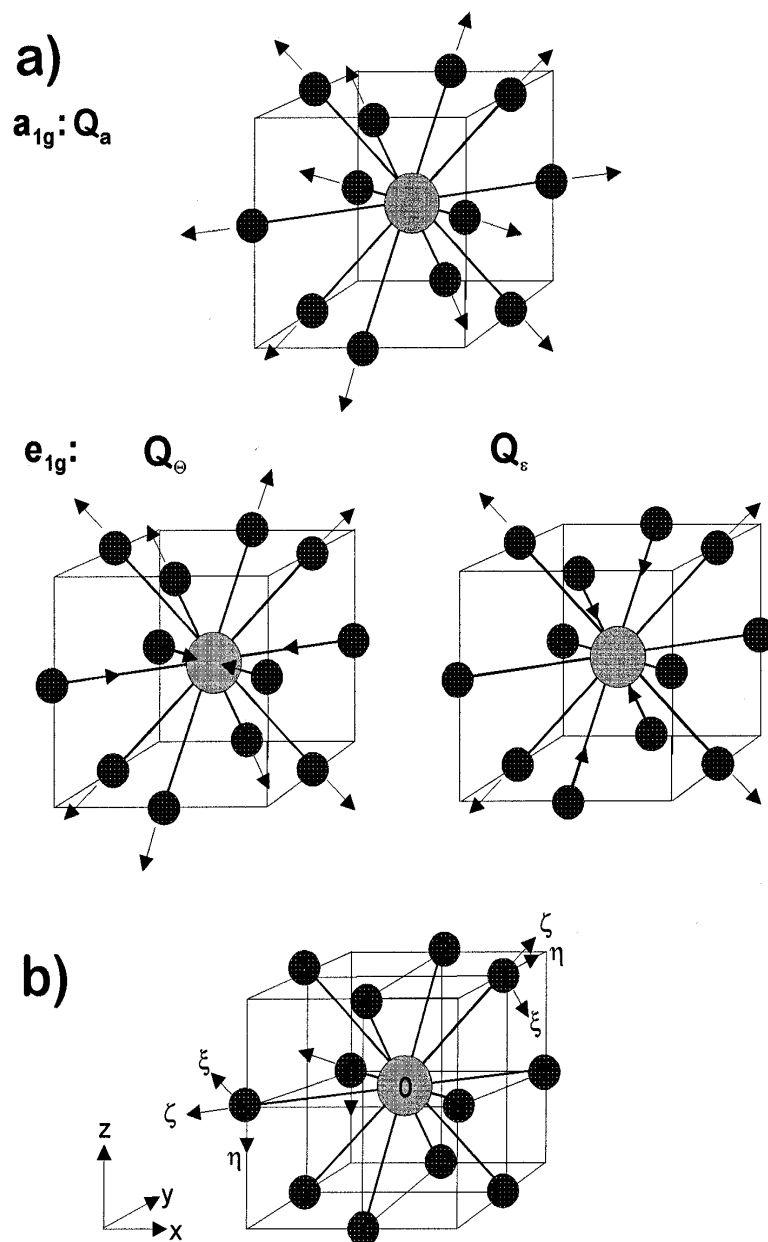


Abb. 2.4: a) Darstellung der total symmetrischen Atemmode Q_a und der nicht total-symmetrischen e_{1g} -Moden Q_ϵ und Q_Θ aus [46]. b) Jedes Atom ($k = 1, \dots, 12$) besitzt ein kartesisches Koordinatensystem mit den Achsen η_k, ζ_k und ξ_k , mit dessen Hilfe die Kernausslenkungen beschrieben werden. Das Ag-Atom auf dem Substitutionsplatz ist mit der Ziffer 0 gekennzeichnet.

Die Absorption vom Ag-Grundzustand in den angeregten $5p$ -Zustand erfolgt in der Nähe der symmetrischen Konfiguration bei kleinen Kernausslenkungen. Der Einfluß der Terme höherer Ordnung auf das Absorptionsspektrum kann vernachlässigt werden, d. h. in 1. Näherung werden lediglich die linearen Beiträge durch den Jahn-Teller-Parameter F und die Spin-Bahn-Wechselwirkung berücksichtigt. Der große Stokesshift zwischen Emission und Absorption ist ein Indiz für die starke Deformation der Minima in den angeregten Zuständen, die bei großen Auslenkungen aus der symmetrischen Konfiguration zu finden sind. Aus diesem Grund müssen bei der Konstruktion der Potentialflächen auch die Terme höherer Ordnung berücksichtigt werden.

2.4.1 Jahn-Teller-Effekt im Fall $T \otimes e$

Der angeregte $5p$ -Zustand des Ag-Atomes in der Xe-Umgebung stellt einen 2T_1 -Term dar, der schon in der Gasphase durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung in ein Kramers-Dublet $5p_{1/2}$ (Quantenzahl $m_j = \pm 1/2$) mit Γ_6 -Symmetrie und in ein Quadruplet $5p_{3/2}$ ($m_j = \pm 1/2, \pm 3/2$) mit Γ_8 -Symmetrie aufgespalten wird: ${}^2T_1 = \Gamma_6 + \Gamma_8$. Der Γ_8 -Term koppelt als Jahn-Teller-Term an die nicht total symmetrischen Moden und auch die Kopplung des Γ_6 -Termes muß berücksichtigt werden, da die vibronischen Wechselwirkung zur Mischung der Γ_6 - und Γ_8 -Terme führen kann. Nur für sehr große Spin-Bahn-Parameter γ ist die Annahme unabhängiger Γ_6 - und Γ_8 -Zustände gerechtfertigt. Im Fall Ag/Xe ist die Größe der Spin-Bahn-Wechselwirkung vergleichbar mit der Stärke der vibronischen Kopplung und daher eine Mischung der Γ_6 - und Γ_8 -Zustände gegeben. Durch den Jahn-Teller-Effekt kommt es zu einer zusätzlichen Aufspaltung des Γ_8 -Zustandes. Für einen 2T_1 -Zustand gilt $[{}^2T_1] = a_{1g} + e_{1g} + t_{2g}$, wobei die a_{1g} -Mode die nicht Jahn-Teller-aktive Atemmode und die e_{1g} -Moden und t_{2g} -Moden die Jahn-Teller-aktiven Moden darstellen. In den Arbeiten von Cho [19], Ham [32], Liehr [46], Öpik [52] und Ranfagni [57] wird der Jahn-Teller-Effekt unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung eingehend behandelt. Es zeigt sich, daß die Form der Absorptionsbanden stark vom Verhältnis zwischen den vibronischen Kopplungskonstanten F und der Größe der Spin-Bahn-Wechselwirkung abhängt. Wie bereits erwähnt, wird der Beitrag durch die Kopplung an die t_{2g} -Moden vernachlässigt. Daraus ergibt sich im Ag/Xe-System die Kopplung eines dreifach entarteten elektronischen p -Zustandes an die Jahn-Teller-aktiven e_{1g} -Moden, die als $T \otimes e$ -Kopplung bezeichnet wird.

Zunächst wird der $T \otimes e$ -Fall allgemein unter Berücksichtigung der linearen und quadratischen Jahn-Teller-Parameter ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung beschrieben und diese

Wechselwirkung dann zusammen mit dem kubischen Jahn-Teller-Kopplungsparameter H eingeführt.

2.4.2 Quadratischer $T \otimes e$ -Fall ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung

Die vibronische Wechselwirkung aufgrund der Kopplung des dreifach entarteten elektronischen Zustandes an die Normalmoden Q_Θ und Q_ε wird durch den effektiven Hamiltonoperator H_{JT} in der elektronischen Basis (ψ_x, ψ_y, ψ_z) beschrieben [32],[14]:

$$H_{JT} = \frac{1}{2\mu} (P_\Theta^2 + P_\varepsilon^2) I + \frac{1}{2} K (Q_\Theta^2 + Q_\varepsilon^2) I + 2F (Q_\Theta \varepsilon_\Theta + Q_\varepsilon \varepsilon_\varepsilon) - 4G Q_\Theta Q_\varepsilon \varepsilon_\varepsilon + 2G (Q_\Theta^2 - Q_\varepsilon^2) \varepsilon_\Theta. \quad (2.11)$$

Die Terme P_ε und P_Θ stellen die zu Q_ε und Q_Θ konjugierten Impulse dar und μ ist die reduzierte Masse der Normalmoden. Der Ausdruck $\frac{1}{2\mu} (P_\Theta^2 + P_\varepsilon^2)$ beschreibt die kinetische Energie der Kerne. Die Matrix I ist die Einheitsmatrix. Die Parameter F und G beschreiben die lineare und quadratische Jahn-Teller-Kopplung und sind über die Gl. 2.7 und 2.8 definiert. Die Matrizen ε_ε und ε_Θ sind Ham [32] entnommen und stellen die Clebsch-Gordon-Koeffizienten dar:

$$\varepsilon_\Theta = \begin{bmatrix} +\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & +\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad \text{und} \quad \varepsilon_\varepsilon = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & +\frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (2.12)$$

Da die Matrizen ε_Θ und ε_ε diagonal sind, werden in der Darstellung der Gl. 2.11 die elektronischen Zustände $|\psi_x\rangle$, $|\psi_y\rangle$ und $|\psi_z\rangle$ nicht durch die vibronische Wechselwirkung gemischt. In der adiabatischen Näherung vernachlässigt man die kinetische Energie der Kerne und die harmonischen Beiträge $\frac{1}{2} K (Q_\Theta^2 + Q_\varepsilon^2)$ werden nach der Diagonalisierung addiert. Einsetzen der Matrizen ε_ε und ε_Θ in Gl. 2.11 ergibt für die Matrixelemente des Hamiltonoperators H_{JT} folgende Form:

$$[H_{JT}]_{11} = F (Q_\Theta - \sqrt{3}Q_\varepsilon) + 2\sqrt{3}GQ_\Theta Q_\varepsilon + G (Q_\Theta^2 - Q_\varepsilon^2) \quad (2.13)$$

$$[H_{JT}]_{22} = F (Q_\Theta + \sqrt{3}Q_\varepsilon) - 2\sqrt{3}GQ_\Theta Q_\varepsilon + G (Q_\Theta^2 - Q_\varepsilon^2)$$

$$[H_{JT}]_{33} = -2FQ_\Theta - 2G (Q_\Theta^2 - Q_\varepsilon^2)$$

$$[H_{JT}]_{kl} = 0 \text{ mit } k \neq l$$

Vernachlässigt man in dieser Darstellung die Beiträge durch die quadratische Kopplung G , so bestehen die den linearen $T \otimes e$ -Effekt beschreibenden resultierenden Potentialflächen

$$\begin{aligned} E_1(Q_\Theta, Q_\varepsilon) &= FQ_\Theta - \sqrt{3}FQ_\varepsilon \\ E_2(Q_\Theta, Q_\varepsilon) &= FQ_\Theta + \sqrt{3}FQ_\varepsilon \\ E_3(Q_\Theta, Q_\varepsilon) &= -2FQ_\Theta \end{aligned}$$

aus drei um den Ursprung verschobenen Paraboloiden, die den Zuständen $|\psi_x\rangle$, $|\psi_y\rangle$ und $|\psi_z\rangle$ entsprechen und sich im Punkt $Q_\varepsilon = Q_\Theta = 0$ schneiden. Mit Zylinderkoordinaten ρ und φ lassen sich Q_Θ und Q_ε darstellen als $Q_\Theta = \rho \cos \varphi$ und $Q_\varepsilon = \rho \sin \varphi$ und das resultierende Potential für den linearen $T \otimes e$ -Fall ist in Abb. 2.5 dargestellt. Entlang der x , y und z -Achsen kommt es im Gegensatz zum linearen $E \otimes e$ -Fall (Vergl. Abb. 2.2) zur Ausbildung dreier tetragonaler Minima, die durch Sattelpunkte voneinander getrennt sind. Da die elektronischen Wellenfunktionen nicht gemischt sind, besteht für das System keine Möglichkeit, von einer Potentialform in eine andere zu gelangen.

Durch Hinzunahme der quadratischen Kopplungskonstanten G kommt es dann zu einer Mischung der elektronischen Zustände und die Größe der Jahn-Teller-Energie E_{JT} der elektronischen Zustände wird um einen Betrag proportional zu Q^2 modifiziert. Der Parameter G beeinflußt stark die Form der Potentiale, so daß zwei oder sogar drei unterschiedliche Arten der Verzerrung (z. B. tetragonal, trigonal bzw. orthorhombisch) nebeneinander existieren können. Der Einfluß von G soll im folgenden Abschnitt zusammen mit dem des kubischen Jahn-Teller-Parameters H und des Spin-Bahn-Parameters γ erläutert werden.

2.4.3 Einführung der Spin-Bahn-Wechselwirkung und höherer Jahn-Teller-Parameter

Zur korrekten Beschreibung der Ag/Xe-Potentialflächen bei Kopplung an die e_{1g} -Moden müssen neben der quadratischen Jahn-Teller-Kopplung G auch die kubische Konstante H und der Spin-Bahn-Wechselwirkungsparameter γ in der vibronischen Kopplung berücksichtigt werden [32]. Die Basis (ψ_x, ψ_y, ψ_z) der Matrix H_{JT} transformiert sich im Fall ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung wie (x, y, z) und entspricht damit den drei entarteten p -Orbitalen. Bei Einführung der Spin-Bahn-Wechselwirkung muß die Matrix H_{JT} aus

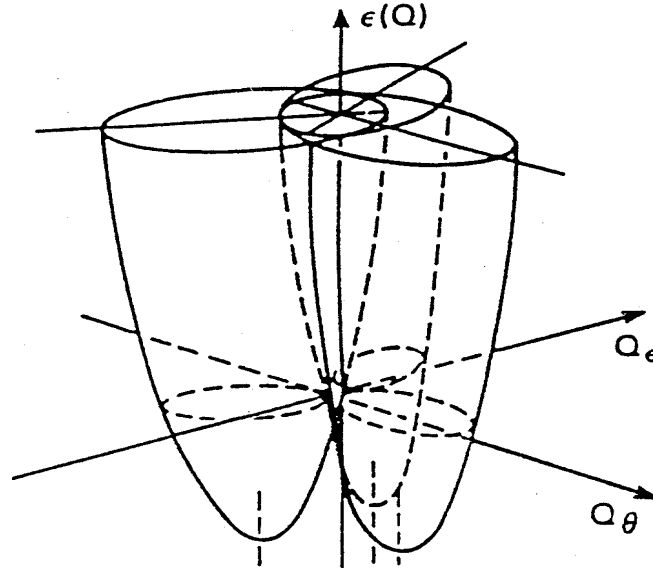


Abb. 2.5: Potential für den linearen $T \otimes e$ -Fall, bestehend aus drei um den Ursprung bei $Q_{\Theta, \epsilon} = 0$ verschobenen Rotationsparaboloiden.

Gl. 2.11 in die Basis der Spin-Bahn-Eigenwerte transformiert werden, in denen die Spin-Bahn-Kopplungsmatrix diagonal ist. Da aufgrund der Kramers-Entartung die Entartung der magnetischen Quantenzahl nicht aufgehoben wird, wählt man als neue Basiszustände $|\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle$, $|\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$ und $|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$. Der resultierende Hamiltonoperator H_{JT} enthält unter Vernachlässigung der kinetischen Energie der Kerne und der harmonischen Beiträge neben den Termen höherer Ordnung G und H auch den Spin-Bahn-Parameter γ :

$$\begin{aligned}
 H_{JT} = \gamma & \begin{bmatrix} +\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & +\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} + [F + H(Q_{\Theta}^2 + Q_{\epsilon}^2)] \begin{bmatrix} Q_{\Theta} & Q_{\epsilon} & -\sqrt{2}Q_{\epsilon} \\ Q_{\epsilon} & -Q_{\Theta} & -\sqrt{2}Q_{\Theta} \\ -\sqrt{2}Q_{\epsilon} & -\sqrt{2}Q_{\Theta} & 0 \end{bmatrix} \\
 & + G \begin{bmatrix} Q_{\Theta}^2 - Q_{\epsilon}^2 & -2Q_{\Theta}Q_{\epsilon} & 2\sqrt{2}Q_{\Theta}Q_{\epsilon} \\ -2Q_{\Theta}Q_{\epsilon} & -(Q_{\Theta}^2 - Q_{\epsilon}^2) & -\sqrt{2}(Q_{\Theta}^2 - Q_{\epsilon}^2) \\ 2\sqrt{2}Q_{\Theta}Q_{\epsilon} & -\sqrt{2}(Q_{\Theta}^2 - Q_{\epsilon}^2) & 0 \end{bmatrix}. \quad (2.14)
 \end{aligned}$$

Der Ausdruck in Gl. 2.14 beschreibt lediglich den elektronischen Teil der adiabatischen Potentiale. Die kinetische Energie der Kerne mit $\frac{1}{2\mu}(P_{\Theta}^2 + P_{\epsilon}^2)$ bildet einen Beitrag zu den Diagonalelementen und wird nach der Diagonalisierung von H_{JT} addiert. Der Beitrag des

kubischen Parameters H in den Potentialen kann durch die Ersetzung $F \rightarrow F + H\rho^2$ berücksichtigt werden. In einem ersten Schritt ergibt sich für die Matrix H_{JT} unter Vernachlässigung des Parameters H folgende Form:

$$\begin{aligned}
H_{JT} = & \gamma \begin{bmatrix} +\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & +\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} + \frac{1}{2}K(Q_{\Theta}^2 + Q_{\varepsilon}^2) \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} + \\
& + \begin{bmatrix} FQ_{\Theta} + G(Q_{\Theta}^2 - Q_{\varepsilon}^2) & FQ_{\varepsilon} - 2Q_{\Theta}Q_{\varepsilon} & -\sqrt{2}(FQ_{\varepsilon} - 2GQ_{\Theta}Q_{\varepsilon}) \\ FQ_{\varepsilon} - 2Q_{\Theta}Q_{\varepsilon} & -FQ_{\Theta} - G(Q_{\Theta}^2 - Q_{\varepsilon}^2) & -\sqrt{2}(FQ_{\Theta} + G(Q_{\Theta}^2 - Q_{\varepsilon}^2)) \\ -\sqrt{2}(FQ_{\varepsilon} - 2GQ_{\Theta}Q_{\varepsilon}) & -\sqrt{2}(FQ_{\Theta} + G(Q_{\Theta}^2 - Q_{\varepsilon}^2)) & 0 \end{bmatrix}
\end{aligned} \tag{2.15}$$

Die analytischen Lösungen dieser Matrix sind vielfältig und nur unter bestimmten Annahmen lassen sich die Ausdrücke dieser Lösungen vereinfachen. Aus Symmetriegründen ergeben sich mit $G < 0$, $Q_{\Theta} = \rho \sin \varphi$ und $Q_{\varepsilon} = \rho \cos \varphi$ sowie $\varphi = (2n + 1)\pi/3$ ($n = 0, 1, \dots$; z. B. 60°) folgende Potentialkurven:

$$\begin{aligned}
E_1(\rho, \varphi) &= -F\rho + G\rho^2 + \frac{1}{2}\gamma + \frac{1}{2}K\rho^2 \\
E_2(\rho, \varphi) &= \frac{1}{2} \left(F\rho - G\rho^2 + \frac{1}{2}\gamma \right) + \frac{1}{4}\sqrt{A} + \frac{1}{2}K\rho^2 \\
E_3(\rho, \varphi) &= \frac{1}{2} \left(F\rho - G\rho^2 + \frac{1}{2}\gamma \right) - \frac{1}{4}\sqrt{A} + \frac{1}{2}K\rho^2 \\
\text{mit } A &= 4 \left(\left(-3F\rho + 3G\rho^2 - \frac{1}{2}\gamma \right)^2 + 2\gamma^2 \right)
\end{aligned} \tag{2.16}$$

Unter der Annahme $G > 0$ kommt es aufgrund der Dreifach-Symmetrie zu einer Drehung der Potentialkurven um 180° . Eine Analyse der Potentialkurven bei kleinen Auslenkungen ρ unter Berücksichtigung des Termes $2\gamma^2$ identifiziert $E_2(\rho, \varphi)$ als +JT, $E_1(\rho, \varphi)$ als -JT und $E_3(\rho, \varphi)$ als SB-Zustand. Für große Auslenkungen ρ ist der Einfluß durch die Jahn-Teller-Beiträge größer als durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung und der Term $2\gamma^2$ im Ausdruck A aus Gl. 2.16 kann vernachlässigt werden. Die Potentialkurven vereinfachen sich damit zu:

$$\begin{aligned}
-\text{JT} &: E_1(\rho, \varphi) = -F\rho + G\rho^2 + \frac{1}{2}\gamma + \frac{1}{2}K\rho^2 \\
+\text{JT} &: E_2(\rho, \varphi) = 2F\rho - 2G\rho^2 + \frac{1}{2}K\rho^2 \\
\text{SB} &: E_3(\rho, \varphi) = -F\rho + G\rho^2 - \frac{1}{2}\gamma + \frac{1}{2}K\rho^2
\end{aligned} \tag{2.17}$$

		linear ($G = 0$)	quadratisch ($G \neq 0$)
-JT	φ_{Min}	$(2n + 1)\pi/3$	$(2n + 1)\pi/3$
	ρ_0	F/K	$F/(K + 2G)$
	K	K	$K + 2G$
	E_{Min}	$-F^2/2K + \gamma/2$	$-F^2/(2K + 2G) + \gamma/2$
SB	φ_{Min}	$2n\pi/3$	$(2n + 1)\pi/3$
	ρ_0	$2F/K$	$2F/(K - 4G)$
	K	K	$K - 4G$
	E_{Min}	$-2F^2/K$	$-2F^2/(K - 4G)$

Tab. 2.2: Charakterisierung der Minima im -JT- und SB-Zustand im linearen und quadratischen Jahn-Teller-Fall mit Spin-Bahn-Wechselwirkung.

Der -JT- und SB-Zustand besitzen unter der Annahme $G < 0$ bei $\rho_0 = F/(K + 2G)$ Minima, wobei die harmonische Konstante K bei Berücksichtigung des quadratischen Parameters G wie im $E \otimes e$ -Fall durch $K + 2G$ ersetzt wird [6]. Der +JT-Zustand hat sein Minimum bei $\rho_0 = 0$. In Tab. 2.2 sind die Charakteristika der Minima für den -JT- und SB-Zustand unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung mit $F > 0$ und $H = 0$ für den linearen ($G = 0$) und quadratischen ($G \neq 0$) $T \otimes e$ -Fall zusammengefaßt. Wie in Gl. 2.16 gezeigt, erhält man unter bestimmten Winkeln einfache Lösungen der Matrix aus Gl. 2.15. Dabei handelt es sich jedoch um Potentialschnitte. Um Aussagen über die Wellenpaketdynamik in den angeregten Zuständen zu treffen, ist die Kenntnis der Potentialflächen unerlässlich. Um diese Flächen zu erhalten, wird die Matrix aus Gl. 2.14 unter Kenntnis der Jahn-Teller- und Spin-Bahn-Parameter numerisch für alle Winkel diagonalisiert. In einem ersten Schritt werden dazu, wie in den nächsten Abschnitten beschrieben wird, die Parameter γ, K, F, G und H zur Berechnung der Potentialflächen anhand der Absorptions- und Emissionsspektren bestimmt. Die Berücksichtigung der höheren Parameter G und H ist entscheidend, um die stark Stokes-verschobenen Emissionsbanden anzupassen. Durch Hinzunahme der höheren Jahn-Teller-Parameter G und H und die dadurch bedingten großen Auslenkungen verliert die harmonische Näherung ihre Gültigkeit und die Gl. 2.3 zur Beschreibung der Schwingungspotentiale muß erweitert werden.

2.4.4 Schwingungspotentiale

Es gibt nur wenige experimentelle Daten zur Berechnung der Schwingungspotentiale, lediglich die harmonische Frequenz der Jahn-Teller-aktiven e_{1g} -Moden mit 24.2 cm^{-1} ist aus MCD-Messungen bekannt [58]. Die Potentiale für die Normalmoden können bestimmt werden, indem man zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen dem Ag-Atom und den Xe-Atomen Paarpotentiale benutzt, wobei aber Wechselwirkungen wie z. B. Polarisationseffekte vernachlässigt werden. Man betrachtet einen AgXe_{12} -Cluster, bei dem die nächste Schale bestehend aus 12 Xe-Atomen für die Normalmoden berücksichtigt wird (Vergl. mit Abb. 2.4). Die zweite Schale wird festgehalten und erzeugt einen eingefrorenen Käfig, in dem die Vibrationen stattfinden. Man benötigt drei verschiedene Paarpotentiale: Xe-Xe, Xe-Ag(2s) und Xe-Ag(2p). Da es keine expliziten Potentialparameter für Xe-Ag(2s) gibt, werden Born-Mayer-Potentiale der Form $U(r) = A \cdot \exp(-bR) = D_e \cdot \exp(-\beta(R - R_e))$ zur Berechnung der Xe-Xe- und Ag-Ag-Wechselwirkung benutzt. Die Wechselwirkung vom Ag(2P) mit den Xe-Atomen wird der des Grundzustandes gleichgesetzt. Dies ist die größte Unsicherheit bei der Herleitung der Schwingungspotentiale. Diese Potentiale sind rein repulsiv und die Stabilisierung erfolgt durch die 2. festgehaltene Schale von Xe-Atomen. In Tab. 2.3 sind die Born-Mayer-Paarpotentialparameter für das Ag/Xe-System zusammengefaßt [1]. Das einfache Born-Mayer-Potential liefert eine harmonische Frequenz von 24.2 cm^{-1} (3 meV) für die e_{1g} -Moden in sehr guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis der MCD-Messungen [58]. Für größere Auslenkungen aus der Gleichgewichtslage benötigt man jedoch verfeinerte Potentiale, da aufgrund der Käfiggeometrie das aus seiner Gleichgewichtslage ausgelenkte Xe-Atom direkt auf das Xe-Nachbaratom in der 2. Schale trifft. Das resultierende Potential ist somit steiler als im harmonischen Fall. Von Barker [4] existiert ein Xe-Xe-Paarpotential mit 13 Parametern, welches den repulsiven Anteil modifiziert und zusammen mit den Born-Mayer- und harmonischen Potentialen für die e_{1g} -Moden in Abb. 2.6 gezeigt ist. Das modifizierte Potential liefert eine harmonische Frequenz von 27.04 cm^{-1} . Die Form der Potentiale aus dem Born-Mayer- und Barker-Ansatz ist für beide Moden für Auslenkungen ab 150 pm deutlich steiler als im harmonischen Fall, wobei im Gegensatz zur Q_Θ -Mode das Potential der Q_ϵ -Mode seinen symmetrischen Charakter beibehält. Für Auslenkungen ab 100 pm wird die Entartung der Moden aufgehoben.

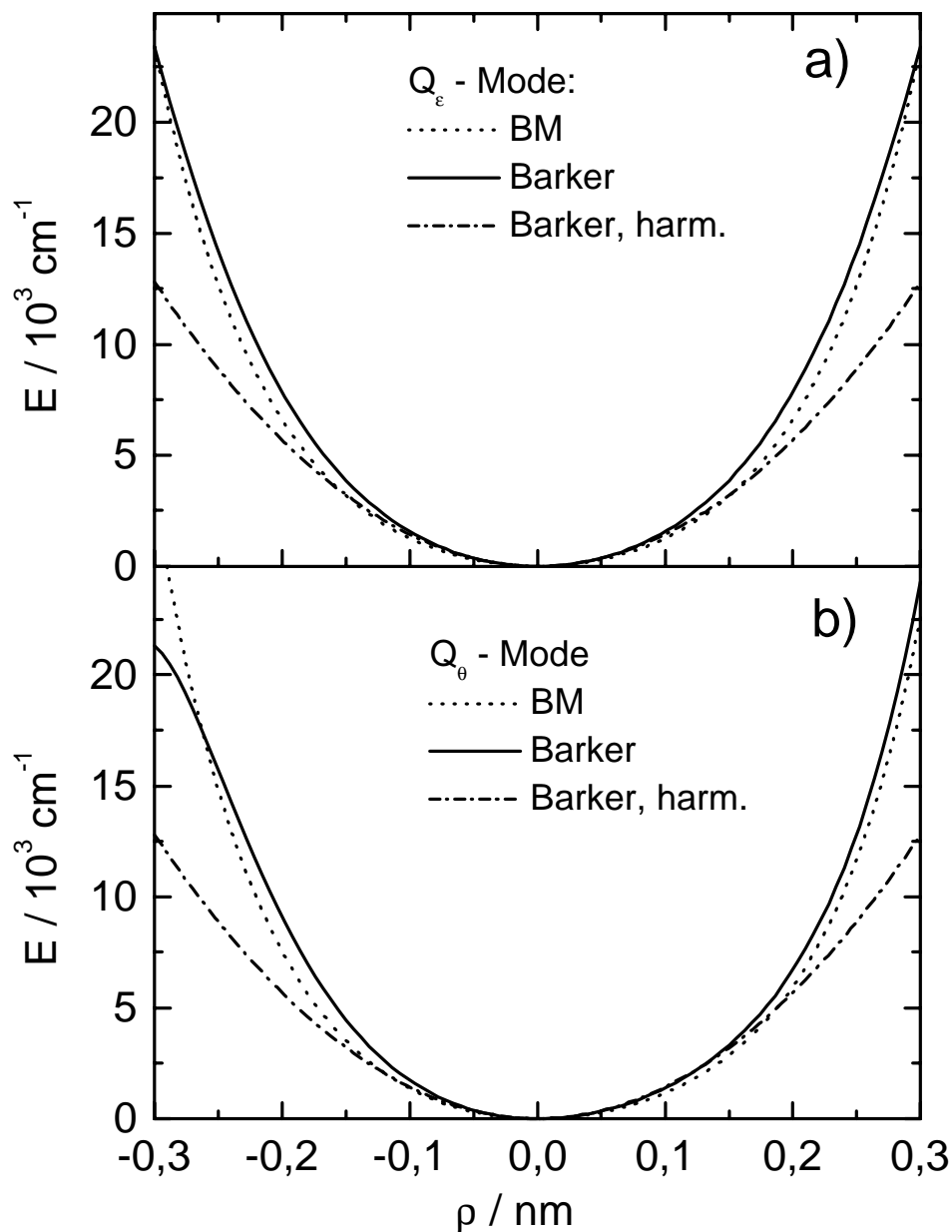


Abb. 2.6: Berechnetes Grundzustandsschwingungspotential der a) Q_ϵ - und b) Q_θ -Mode für AgXe_{12} aus [22]. Das über den Born-Mayer-Ansatz bestimmte Potential (· · ·) und das modifizierte Potential (—) sind für große Auslenkungen deutlich steiler als das harmonische Potential (-.-) und beschreiben den Einfluß der radialen Atom-Bewegung der e_{1g} -Moden auf die Potentialform. Das anharmonische Potential der Q_ϵ -Mode behält seinen symmetrischen Charakter bei.

	Xe-Xe	Ag-Ag	Ag-Xe
A [eV]	34426	28318	31223
b [1/nm]	35.1456	35.2735	35.2096
D_e [1/cm]	61.4634	16693.3	1119.82
β [1/nm]	35.1456	35.2735	35.2096
R_e [nm]	0.35	0.27	0.35

Tab. 2.3: Born-Mayer-Parameter zur Berechnung der Paarpotentiale des Ag/Xe-Systemes. Die Parameter sind [1] entnommen.

Quadratische und quartische Kraftkonstante K und K_4

Im folgenden wird der Unterschied der e_{1g} -Moden in der aus dem Barker-Ansatz bestimmten Potentialform vernachlässigt und an das symmetrische Potential der Q_ε -Mode ein Polynom der Form $y = a_0 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3 + a_4\rho^4$ mit $a_0 = 119 \pm 23$, $a_1 = 0$, $a_2 = 0.0793 \pm 0.002 \text{ cm}^{-1}/\text{pm}^2$, $a_3 = 0$ und $a_4 = (1.718 \pm 0.023) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}/\text{pm}^4$ angepaßt. Neben dem harmonischen Beitrag spielt nur der quartische Beitrag a_4 eine Rolle. Die diagonalen Beiträge der Q_ε - und Q_Θ -Moden zur adiabatischen potentiellen Energie ergeben mit $Q_\Theta = \rho \cos \varphi$ und $Q_\varepsilon = \rho \sin \varphi$:

$$E = \frac{1}{2}K (Q_\Theta^2 + Q_\varepsilon^2) + \frac{1}{24}K_4 (Q_\Theta^2 + Q_\varepsilon^2)^2 = \frac{1}{2}K\rho^2 + \frac{1}{24}K_4\rho^4 = a_0 + a_2\rho^2 + a_4\rho^4. \quad (2.18)$$

Daraus läßt sich die quartische Konstante K_4 zu $4.122 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}/\text{pm}^4$ bestimmen, die bei der Anpassung der höheren Jahn-Teller-Parameter G und H konstant gehalten wird. Die anhand des modifizierten Potentials berechnete harmonische Frequenz $\nu = 27.04 \text{ cm}^{-1}$ für beide Potentiale ist mit 10 % Abweichung in guter Übereinstimmung mit $\nu = 24.2 \text{ cm}^{-1}$ aus den MCD-Messungen [58]. Die Berechnung der harmonischen Kraftkonstanten $K = \mu\omega^2$ ergibt mit $\nu = 27.04 \text{ cm}^{-1}$ und der Masse $\mu = 131.3 \text{ amu}$ für das Xe-Atom $0.2842 \text{ cm}^{-1}/\text{pm}^2$.

2.4.5 Bestimmung der linearen Parameter γ und F

Spin-Bahn-Parameter γ

Der Spin-Bahn-Parameter γ wird anhand der Aufspaltung der Jahn-Teller-Banden aus den Ag/Xe-Absorptionsspektren bestimmt [31]. Der Spin-Bahn-Parameter $\gamma = 564.6 \text{ cm}^{-1}$ wird mit Hilfe der Daten aus Tab. 2.4 berechnet über $\gamma = \frac{2}{3} \left(\frac{1}{2} (E_{-JT} + E_{+JT}) - E_{SB} \right)$,

Parameter			Einheiten
Absorption SB	$E(^2P_{1/2})$	29963.4 (333.80)	cm^{-1} (nm)
Absorption $-JT$	$E(^2P_{3/2})$	30590.4 (326.96)	cm^{-1} (nm)
		30722.0 (325.56)	cm^{-1} (nm)
Absorption $+JT$		30964.5 (323.01)	cm^{-1} (nm)
Mittelwert $\pm JT$	$E_{Abs}(^2P_{3/2})$	30810.4 (324.63)	cm^{-1} (nm)
Mittelwert $\pm JT$ und SB	$E_0(^2P)$	30528.0 (327.63)	cm^{-1} (nm)
Aufspaltung $\pm JT$	ΔE_{JT}	308.4	cm^{-1}
Spin-Bahn-Aufspaltung	γ	546.6	cm^{-1}
Fluoreszenz aus SB	$E_F(SB)$	14925 (670)	cm^{-1} (nm)
Bandenbreite	$\Delta\nu(SB)$	1225 (55)	cm^{-1} (nm)
Fluoreszenz aus $-JT$	$E_F(-JT)$	18350 (545)	cm^{-1} (nm)
Bandenbreite	$\Delta\nu(-JT)$	1515 (45)	cm^{-1} (nm)

Tab. 2.4: Experimentelle Daten aus den Absorptions- und Emissionsspektren.

wobei sich der Wert für E_{-JT} aus dem gemittelten Wert der beiden $-JT$ -Banden ergibt. Beiträge durch Spin-Bahn-Terme höherer Ordnung werden bei der Bestimmung der Parameter nicht berücksichtigt [58].

Jahn-Teller-Parameter F

Der Parameter F kann mit Hilfe der aus den Schwingungspotentialen bestimmten Frequenz von 27.04 cm^{-1} und der im Absorptionsspektrum bestimmten Aufspaltung $\Delta E_{JT} = 308.4 \text{ cm}^{-1}$ zwischen der $+JT$ - und $-JT$ -Bande berechnet werden. Mit Kenntnis der Schwingungspotentiale läßt sich die Wahrscheinlichkeitsverteilung im Grundzustand und damit die wahrscheinlichste Konfiguration für den Übergang in den angeregten Zustand ermitteln. Die Grundzustandsschwingungswellenfunktion $\psi(Q_\Theta, Q_\varepsilon)$ ist gegeben durch [63]:

$$\psi(Q_\Theta, Q_\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{a^2\pi}} e^{-(Q_\Theta^2 + Q_\varepsilon^2)/2a^2} = \frac{1}{\sqrt{a^2\pi}} e^{-\rho^2/2a^2}$$

Daraus folgt für die Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(\rho)$:

$$p(\rho)d\rho = \int_0^{2\pi} \psi(Q_\Theta, Q_\varepsilon)\psi^*(Q_\Theta, Q_\varepsilon)\rho \cdot d\rho \cdot d\varphi = \frac{2}{a^2} e^{-\rho^2/a^2} \rho \cdot d\rho$$

Das Maximum der Verteilung befindet sich im Abstand $\rho_{\max} = a/\sqrt{2}$. Der Term $a = \sqrt{\hbar/\mu\omega}$ stellt die Gaußbreite der Grundzustandswellenfunktion bei $T = 0$ K dar und läßt sich unter Kenntnis der Masse μ aus der Phononenenergie bestimmen. Im Abstand ρ_{\max} sind die \pm JT-Zustände im linearen $E \otimes e$ -Fall durch $\Delta E_{JT} = \sqrt{2}|F|a = 2|F|\rho_{\max}$ getrennt [6]. Da die elektronische Anregung in die Jahn-Teller-Zustände des Ag-Atomes bei kleinen Auslenkungen ρ stattfindet, sollte die Annahme des $E \otimes e$ -Falles anstelle des $T \otimes e$ -Falles keinen signifikanten Einfluß auf die berechneten Werte haben und der Einfluß höherer Jahn-Teller-Parameter zu vernachlässigen sein. Mit $a = 9.745$ pm und $\nu = 27.04$ cm⁻¹ berechnet sich $|F|$ zu 22.38 cm⁻¹/pm. Unter der Voraussetzung, daß die Schwingungsfrequenzen im angeregten und im Grundzustand gleich sind, ist die Größe der Jahn-Teller-Energie im linearen $E \otimes e$ -Fall gegeben durch $E_{JT} = |F|^2/2K$ am Ort $\rho_0 = |F|/K$ [6]. Mit der harmonischen Konstanten $K = 0.2842$ cm⁻¹/pm² lassen sich E_{JT} zu 881.2 cm⁻¹ und ρ_0 zu 78.7 pm berechnen. Es zeigt sich, daß die Auslenkung ρ_0 des Minimums zu klein ist, um die Stokes-verschobene Emission in den angeregten Grundzustand zu modellieren. Aufgrund der großen Verschiebung der Emissionen um 2 eV kann das Fluoreszenzspektrum nicht nur mit den linearen Parametern F und γ angepaßt werden, sondern es müssen wie schon erwähnt auch die Jahn-Teller-Parameter höherer Ordnung G und H berücksichtigt werden, deren Einfluß die Lage der Minima und die Energie E_{JT} modifiziert (Vergl. Tab. 2.2).

2.4.6 Bestimmung von G und H durch Anpassung der Emissionsbanden

Um die höheren Jahn-Teller-Parameter zu bestimmen, werden bei festgehaltenem F und K unter Variation von G und H die $-$ JT- und SB-Potentiale bzw. die Lage der Minima bei bestimmten Winkeln den Energien der beobachteten Emissionen um 545 nm und 670 nm angepaßt. Der Einfluß von G und H auf die Parameter F und K gestaltet das Problem komplizierter, da durch G die Lage der Minima verändert wird und zwar in unterschiedliche Richtungen für den SB- und den $-$ JT-Fall. Als problematisch erweist sich die Wahl des Vorzeichens von G , da für positive Werte der SB-Zustand stark deformiert wird und sich der $-$ JT-Zustand kaum beeinflusst zeigt. Aus diesem Grund wird das Vorzeichen negativ gewählt, wobei aber nach wie vor der SB-Zustand stärker beeinflusst wird. Der kubische Term H , der beide Zustände gleichermaßen beeinflusst, ändert ebenso wie G die Lage der Minima und die Größe der Jahn-Teller-Aufspaltung E_{JT} . Der kubische Parameter H dagegen beeinflusst beide Zustände gleichermaßen. Das Vorzeichen von F

kann willkürlich gewählt werden, da ein Vorzeichenwechsel lediglich eine Transformation der Normalkoordinaten bedingt. Bei der Anpassung an die Lage der Emissionsbanden ergibt sich G zu $-0.122 \text{ cm}^{-1}/\text{pm}$ und H zu $2.65 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}/\text{pm}^3$. Die Genauigkeit dieser Anpassung liegt zwischen 1 % und 2 % und zeigt den starken Einfluß der berechneten Emissionsbanden auf die Parameter höherer Ordnung. Der vollständige Parametersatz zur Berechnung der Potentialflächen für das Ag/Xe-System ist in Tab. 2.5 zusammengefaßt.

Parameter		Einheiten
ν (harm. Frequenz)	27.04	$[\text{cm}^{-1}]$
K (quadr. Kraftkonstante)	0.2842	$[\text{cm}^{-1}/\text{pm}^2]$
K_4 (quart. Kraftkonstante)	$3.2211 \cdot 10^{-5}$	$[\text{cm}^{-1}/\text{pm}^4]$
γ (Spin-Bahn-Konstante)	564.6	$[\text{cm}^{-1}]$
F (lin. JT-Koeffizient)	22.38	$[\text{cm}^{-1}/\text{pm}]$
G (quadr. JT-Koeffizient)	-0.122	$[\text{cm}^{-1}/\text{pm}^2]$
H (kub. JT-Koeffizient)	$2.65 \cdot 10^{-4}$	$[\text{cm}^{-1}/\text{pm}^3]$

Tab. 2.5: Parametersatz zur Berechnung der Ag/Xe-Potentiale.

Die anhand dieser Parameter berechneten drei Jahn-Teller-Potentialflächen $-JT$, $+JT$ und SB sind für den linearen Fall und unter Berücksichtigung der höheren Terme in Abb. 2.7 zum direkten Vergleich dargestellt. Die Graustufung beinhaltet den Bereich von 3.2 eV für die Minima (weiß) bis zu 6.8 eV (schwarz).

Allen Potentialflächen ist sowohl im linearen wie im kubischen Fall die ausgeprägte dreizählige Symmetrie gemein. Im $+JT$ -Fall bewirken die höheren Terme eine Akzentuierung dieser Symmetrie und eine Verstärkung des repulsiven Charakters des Potentials, dessen Minimum sich im Ursprung befindet. Im $-JT$ - und SB -Zustand ist bei Berücksichtigung höherer Terme neben einer deutlichen Verschiebung der Minima zu größeren Auslenkungen hin auch eine Absenkung der Minima zu beobachten. Durch Einführung der höheren Parameter kommt es im SB -Fall zur Rotation der symmetrischen Minima um ca. 60° und zu einer Modifikation der bei diesen Winkeln liegenden Barrieren, als dessen Folge Minima mit einer komplizierten Doppelstruktur entstehen. Zusätzlich bilden sich im SB -Zustand bei 0° , 120° und 240° Barrieren aus. Hier stellt der Potentialursprung einen Sattelpunkt dar und durch die breiten Minima und die nicht so ausgeprägten Barrieren bedingt, zeigt das Potential einen gleichmäßigen Verlauf in alle Richtungen. Im

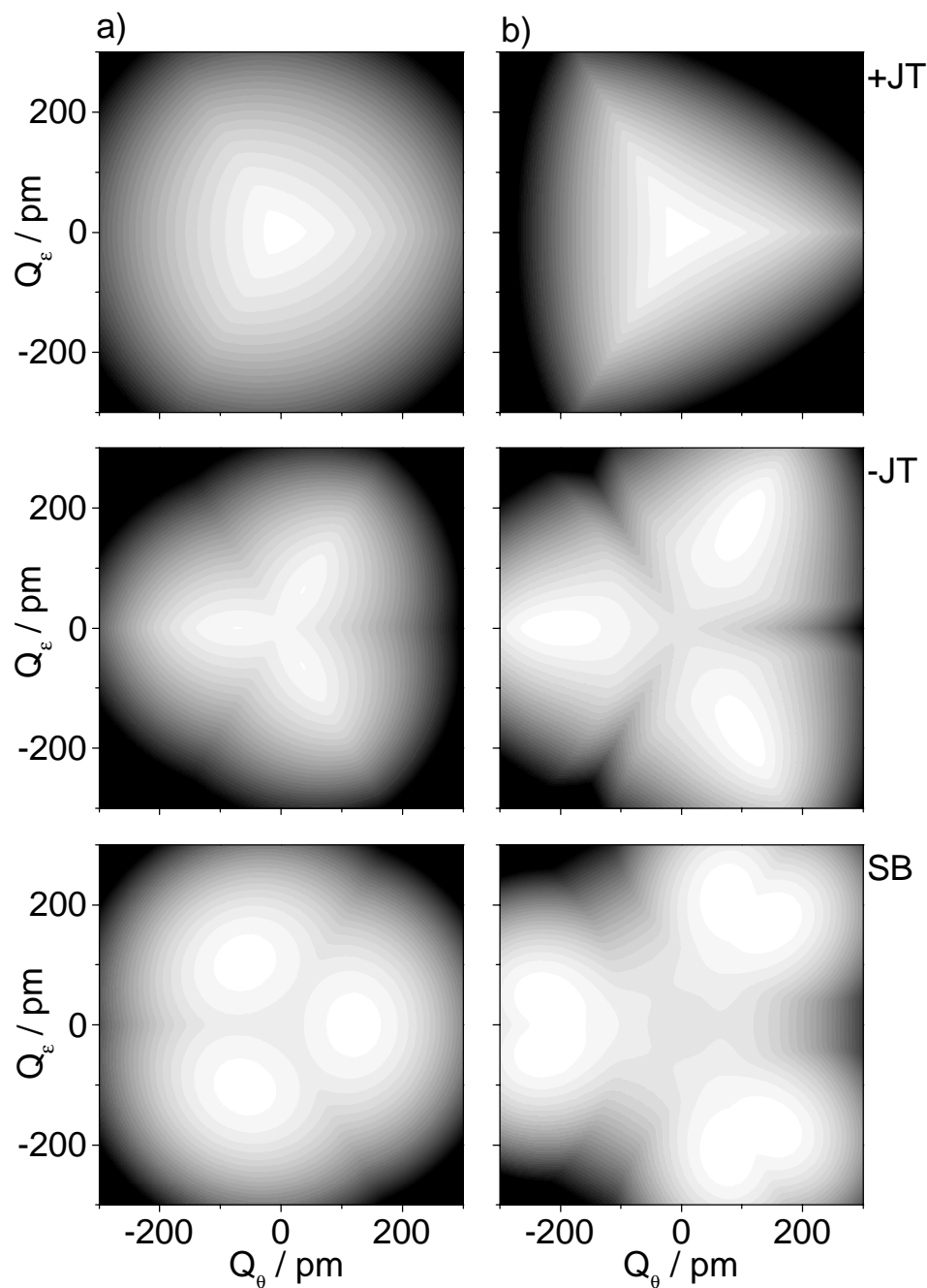


Abb. 2.7: Potentialflächen für den +JT-, -JT- und SB-Zustand aus [22]. a) Berücksichtigung lediglich der linearen Kopplungsterme. b) Zusätzliche Berücksichtigung der quadratischen, kubischen und quartischen Terme. Deutlich ist die Verlagerung der Minima zu größeren Auslenkungen hin zu beobachten und der Einfluß auf die Lage der Minima des SB-Zustandes.

–JT-Fall kommt es durch die höheren Terme zu keiner Rotation der Minima, so daß sich die Minima vom –JT- und SB-Zustand nahezu übereinander befinden. Im Gegensatz zum SB-Fall sind die Barrieren sehr ausgeprägt und reichen bis weit in den Potentialursprung hinein, wodurch es zu einer starken Trennung der Minima kommt.

Um den Einfluß der höheren Jahn-Teller-Parameter zu verdeutlichen, ist in Abb. 2.8 ein Potentialschnitt entlang $Q_\epsilon = 0$ gezeigt. Im linearen Fall befinden sich die Minima der –JT- und SB-Potentiale bei $Q_\Theta = 100 - 130$ pm, d. h. der Energieunterschied zum Grundzustand ist zu klein, um den Stokesshift der Emissionen zu modellieren. Unter Hinzunahme der Terme höherer Ordnung G und H verschieben sich die Minima um nahezu einen Faktor 2 (SB) bzw. 3 (–JT) auf $Q_\Theta = 200 - 250$ pm, so daß durch die resultierende Reduktion der Differenzpotentiale die Emissionen von 545 nm und 670 nm gut angepaßt werden können. Im –JT-Zustand ist deutlich die starke Ausprägung der Barrieren zu erkennen, die bis in den Ursprung hineinragen.

In Tab. 2.6 sind die Positionen und die Energien der Minima und Barrieren für den SB- und den –JT-Zustand unter Berücksichtigung der linearen und höheren Terme zusammengefaßt. Die Energieangaben der Minima sind relativ zur Energie E_0 bei $\rho = 0$ gewählt, während die Barrierenhöhe bezüglich der Energien der Minima angegeben ist. In Abb. 2.9 sind die mit diesen Parametern angepaßten \pm JT- und SB-Potentiale mit den zugehörigen Emissionen aus den relaxierten Zuständen gezeigt.

2.4.7 Überprüfung der Jahn-Teller-Parameter

Um die mit diesen Parametern berechneten Potentialflächen zu überprüfen, kann das Absorptionsspektrum vom Grundzustand in die Jahn-Teller-Zustände mit dem linearen Parameter F unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Aufspaltung bei kleinen Auslenkungen mittels der Franck-Condon-Näherung berechnet werden [45],[27],[65],[51].

Die Linienform der Emissionsbanden und damit der Einfluß von G und H auf die Potentialflächen wird mit Hilfe der Reflexionsmethode simuliert. Die Ergebnisse werden dann mit dem experimentell bestimmten Spektrum verglichen.

Das Absorptionsspektrum

Zur Berechnung der Absorptionsspektren mit Hilfe der linearen Konstanten F und unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung wird die semiklassische Franck-Condon-Näherung angewandt. Nach der elektronischen Anregung vollführt die Wellenfunktion im angeregten Zustand schnelle Oszillationen außer an den Umkehrpunkten und damit ist die

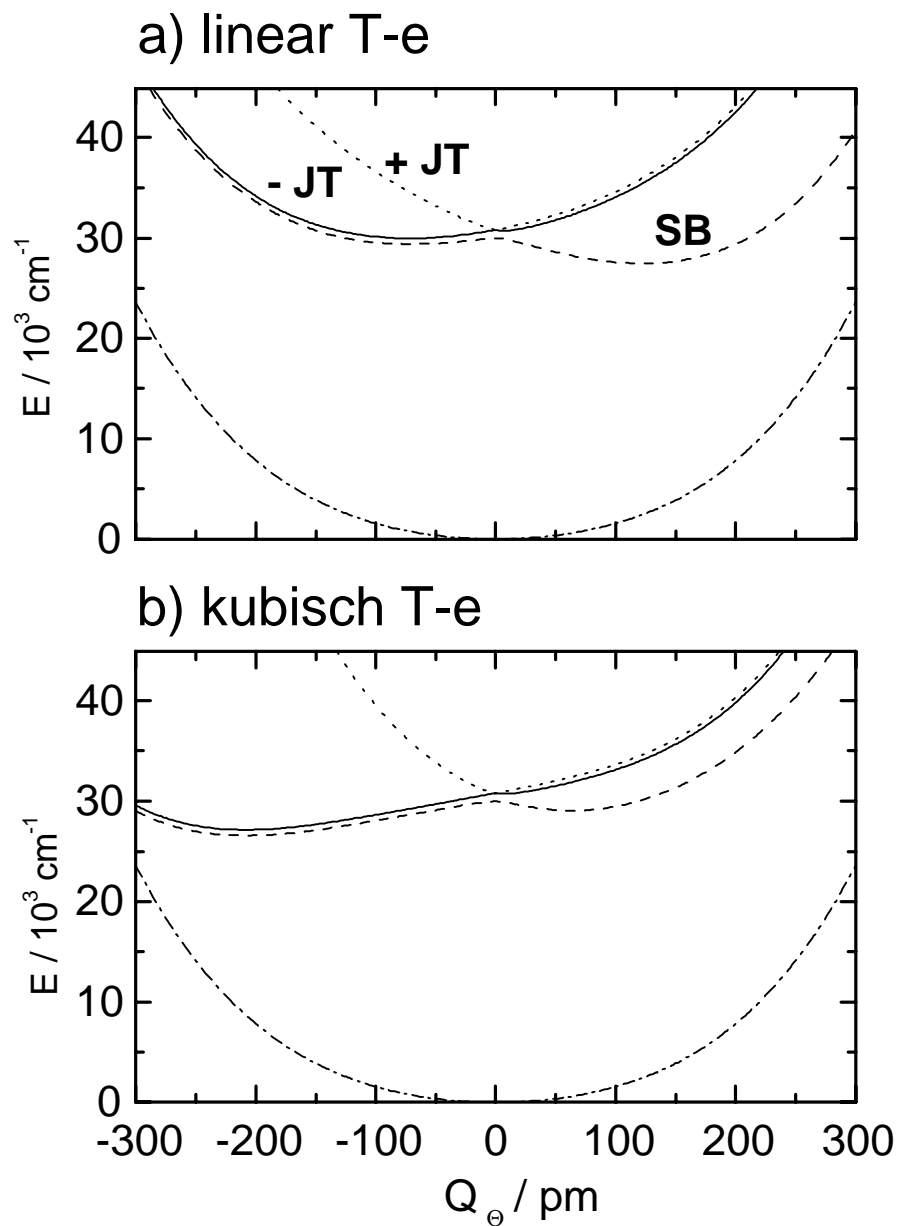


Abb. 2.8: Schnitt der Potentialflächen entlang $Q_\varepsilon = 0$. Unter Berücksichtigung a) lediglich des linearen Kopplungstermes und b) der höheren Kopplungsterme. Deutlich ist die Verschiebung der Minima zu größeren Auslenkungen und deren Absenkung zu beobachten.

Zustand	Extrema	lineare Terme	höhere Terme	Einheiten
SB	E_{Min}	-2505 (-0.311)	-3827 (-0.474)	cm^{-1} (eV)
	ρ_{Min}	122.4	229.0	pm
	φ_{Min}	0 / 120 / 240	49, 71 / 169, 191 / 289, 311	°
	ΔE_{Bar}	1917 (0.238)	439 (0.054)	cm^{-1} (eV)
	ρ_{Bar}	70.5	208.8	pm
	φ_{Bar}	60 / 180 / 300	60 / 180 / 300	°
	ΔE_{Bar}		2935 (0.364)	cm^{-1} (eV)
	ρ_{Bar}		63.8	pm
	φ_{Bar}		0 / 120 / 240	°
- JT	E_{Min}	-839 (-0.104)	-3666 (-0.454)	cm^{-1} (eV)
	ρ_{Min}	71.8	208.6	pm
	φ_{Min}	60 / 180 / 300	60 / 180 / 300	°

Tab. 2.6: Charakterisierung der Minima und Barrieren im linearen und kubischen Jahn-Teller-Fall am System Ag/Xe für den -JT und SB-Zustand.

Übergangswahrscheinlichkeit an diesen Punkten besonders hoch. In diesen Umkehrpunkten hängt das adiabatische Potential des angeregten Zustandes nur von den Normalkoordinaten Q der Kerne ab und die Übergangswahrscheinlichkeit vom Schwingungsgrundzustand in den angeregten Zustand wird durch eine δ -Funktion ersetzt. Die Linienform $F(E)$ eines Überganges zwischen den Zuständen a und b mit dem Übergangsmoment μ_A ist gegeben durch:

$$F(E) = \left| \langle b | \mu_A | a \rangle \right|^2 \int dQ_1 \dots \int dQ_n P_a(Q_1, \dots, Q_n) \cdot \delta(E - \Delta E(Q)). \quad (2.19)$$

Der Term $\left| \langle b | \mu_A | a \rangle \right|^2$ beschreibt dabei den Eigenwert des Dipolmatrixelementes gemäß des Franck-Condon-Prinzips. Die Integration erfolgt dabei über alle Normalkoordinaten Q_n des komplexen Systemes und $P_a(Q_1, \dots, Q_n)$ beschreibt die Wahrscheinlichkeitsverteilung im Anfangszustand a . Für den s - p -Übergang hängt die Energiedifferenz $\Delta E(Q)$ zwischen den adiabatischen Potentialflächen des angeregten und des Grundzustandes von den Koordinaten Q_n , der Spin-Bahn-Wechselwirkung und der Kopplungsstärke F an die Normalmoden Q_ε und Q_Θ ab. Aufgrund der Komplexität der Potentialflächen wird das Absorptionsspektrum numerisch gemäß Gl. 2.19 mit den empirisch bestimmten Parametern berechnet. Das Ergebnis ist in Abb. 2.10 im Vergleich mit dem experimentell

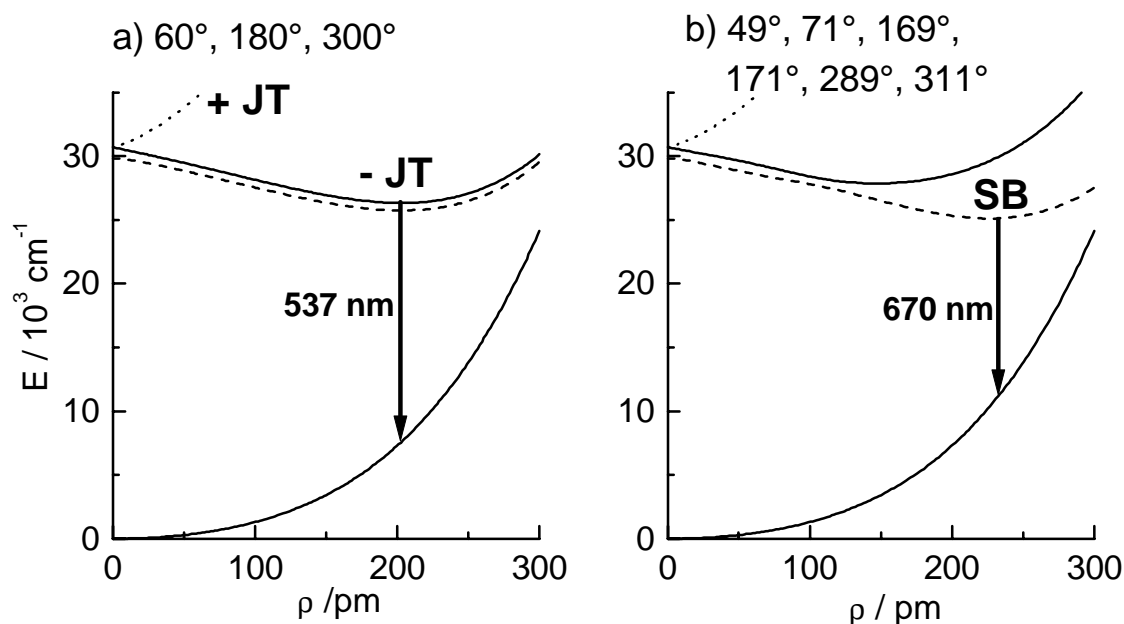


Abb. 2.9: An die Emissionen bei 537 nm und 670 nm angepaßte Potentialflächen der $-JT$ - und SB-Zustände. a) Die Minima des $-JT$ -Zustandes (—) liegen bei 60° , 180° und 300° , b) während die Minima des SB-Zustandes (- - -) eine kompliziertere Doppelstruktur zeigen.

beobachteten Spektrum dargestellt.

Das Emissionsspektrum

Bei Anwendung der Reflexionsmethode ist die Linienform der Fluoreszenzbande gegeben durch die Projektion der Grundzustandswellenfunktion im Minimum des angeregten Zustandes auf die repulsive Fläche des elektronischen Grundzustandes. Im einfachen Fall einer quadratischen Potentialform im angeregten Zustand mit einem symmetrischen Minimum und eines linearen Grundzustandspotentials mit der Steigung $m = \partial E_G / \partial \rho$ läßt sich die Breite der Fluoreszenzbande $\Delta\nu$ unter Kenntnis von $\Delta\rho$ im angeregten Zustand und der harmonischen Konstanten K_G des Grundzustandes berechnen. Der Schwingungsgrundzustand im angeregten Zustand ist durch eine 2-dimensionale Gaußfunktion gegeben, deren Halbwertsbreite durch $\Delta\rho = 2a\sqrt{\ln 2}$ bestimmt ist. Daraus folgt

für die Breite der Fluoreszenzbande:

$$\Delta\nu = \Delta\rho\partial E_G/\partial\rho = \Delta\rho K_G\tilde{\rho}_0$$

Wie in Abb. 2.7 gezeigt, sind die Minima des $-JT$ - und SB -Zustandes nicht symmetrisch und im Fall der SB -Fläche sind die Hauptachsen des Paraboloids zusätzlich gedreht. Aus diesem Grund erfolgt die Berechnung der Emissionsspektren numerisch. Dazu bestimmt man die Kraftkonstante K entlang einer Koordinate und senkrecht dazu. Die beim $-JT$ -Fall im Minimum bei $\rho_0 = 202.95$ pm bestimmte Kraftkonstante ist $K_{Min} = 0.54657$ $\text{cm}^{-1}/\text{pm}^2$. Im Fall des SB -Minimums gestaltete sich die Bestimmung der Wellenfunktion schwieriger, da es sich hierbei um ein Doppelminimum handelt, das bezüglich der Achsen $|x\rangle$, $|y\rangle$ und $|z\rangle$ gedreht ist. K_{Min} wurde zu 0.6733 $\text{cm}^{-1}/\text{pm}^2$ bei $\rho_0 = 226.5$ pm bestimmt. Die Bandbreite der Fluoreszenz um 545 nm konnte zu 44.8 nm berechnet werden und weicht damit lediglich um 0.4% vom experimentell beobachteten Wert von 45 nm (1515 cm^{-1}) ab. Im Fall der SB -Bande zeigt die Breite von 81 nm im Vergleich mit 55 nm eine Abweichung von 45% .

In Abb. 2.10 a) ist das experimentell beobachtete Absorptions- und Emissionsspektrum zum Vergleich mit dem b) berechneten dargestellt. Die Übereinstimmung der Absorptionsspektren ist besonders im Fall der $\pm JT$ -Banden nicht befriedigend, da zwar die Lage korrekt reproduziert werden konnte, die Linienform jedoch signifikante Unterschiede zeigt. Eine Ursache dafür ist, daß bei der Berechnung die Kopplung zwischen dem $5p_{3/2,\pm 3/2}$ - und dem $4d_{5/2}$ -Zustand vernachlässigt wurde, die zu der beobachteten zusätzlichen Aufspaltung des $-JT$ -Zustandes führt [66]. Die Halbwertsbreite von 30 cm^{-1} ist mit einem Lorentzprofil angepaßt worden.

Die Emissionsbanden zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Spektren. Zu berücksichtigen ist, daß bei der Bestimmung der höheren Jahn-Teller-Parameter G und H , deren Einfluß auf die Form der Potentialflächen sehr groß ist, lediglich die zentrale Lage der Emissionsbanden von Bedeutung war. Die Breite der Banden, die durch die Krümmung der Potentialflächen bestimmt ist, zeigt eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten und bestätigt damit die berechneten Potentialflächen.

2.4.8 Konsequenzen für die Wellenpaketdynamik

Wie schon einleitend erwähnt, ist die Kenntnis der Potentialflächen besonders wichtig, um die Dynamik eines Wellenpaketes zu simulieren und mit den Ergebnissen aus den Pump-Probe-Messungen zu vergleichen. Eine ausführliche Diskussion folgt im Kapitel 5.

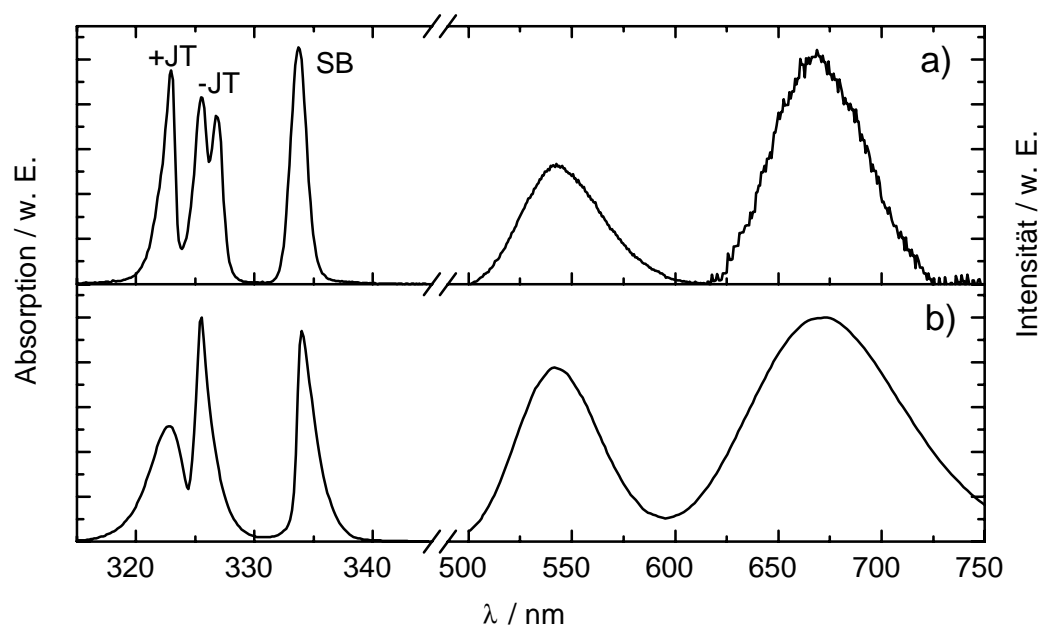


Abb. 2.10: a) Das experimentell bestimmte und b) aus den berechneten Ag/Xe-Potentialflächen erhaltenen Absorptions- und Emissionsspektrum aus [22].

Anhand der in Abb. 2.7 b) gezeigten Potentiale für den +JT-, -JT- und SB-Zustand soll der Einfluß auf die Wellenpaketdynamik diskutiert werden.

Der +JT-Zustand besitzt ein rein repulsives Potential, dessen Minimum sich im Ursprung befindet. Da die elektronische Anregung in der Nähe des Ursprunges stattfindet, erwartet man für den +JT-Zustand, daß das Wellenpaket im Franck-Condon-Bereich bleibt. Im Fall der -JT- und SB-Zustände befinden sich die Minima, die durch Barrieren voneinander getrennt sind, bei großen Kernausslenkungen. Auf diesen Potentialflächen sollte demnach eine zeitliche und räumliche Entwicklung des Wellenpaketes unter dem Einfluß der Kernbewegung zu beobachten sein. Aufgrund der Barrierenhöhe und Lage erwartet man jedoch eine unterschiedliche Dynamik für diese beiden Zustände. Die Barrieren im -JT-Zustand reichen bis in den Ursprung hinein und sollten daher bei einer Anregung im Zentrum des Potentials zu einer Kanalisation der Dynamik oberhalb der Minima führen. Der Ursprung im SB-Zustand wird durch einen Sattelpunkt charakterisiert und die Modulation der Fläche durch die Barrieren ist nicht so ausgeprägt wie im -JT-Fall, so daß man hier für die Dynamik keine Kanalisation, sondern eine gleichmäßigere Verteilung erwartet.

Auch bezüglich der Pseudorotation können anhand dieser Potentiale Aussagen getroffen werden. Im $+JT$ - und $-JT$ -Zustand erwartet man keine Pseudorotation, da das Potential im ersten Fall rein repulsiv ist und im zweiten Fall die Barrieren zu hoch sind und somit eine Rotation effektiv unterbunden wird. Lediglich auf der SB-Fläche kann es aufgrund der moderaten Barrierenhöhen zur Pseudorotation kommen. Allerdings zeigte sich in den Pump-Probe-Messungen mit Pikosekundaauflösung, daß die Depopulationszeit der angeregten Jahn-Teller-Zustände um 3 ps liegt und somit der Übergang vom dynamischen in den statischen Jahn-Teller-Effekt auf einer sehr schnellen Zeitskala stattfindet [42]. Als Folge dessen sollte auch im SB-Zustand aufgrund der starken Dämpfung keine Pseudorotation zu beobachten sein.

Mit Hilfe dieser aus den spektroskopischen Daten bestimmten empirischen Potentialflächen ist es nun möglich, die Wellenpaketdynamik in den angeregten Zuständen des Ag-Atomes zu simulieren und mit den Ergebnissen der Femtosekunden-Pump-Probe-Spektroskopie zu vergleichen.