

**Absorptions- und Emissionsspektroskopie
an superkritischem, flüssigem und
gasförmigem Xenon im
Vakuum-Ultravioletten Spektralbereich**

Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

von
Christian Wahl
aus
Krefeld

Bonn, 2018

Dieser Forschungsbericht wurde als Dissertation von der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bonn angenommen und ist auf
dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn
http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online elektronisch publiziert.

1. Gutachter: Prof. Dr. Martin Weitz
2. Gutachter: Prof. Dr. Simon Stellmer

Tag der Promotion: 21.12.2018
Erscheinungsjahr: 2019

Zusammenfassung

Seit 120 Jahren ist die Existenz des schwersten stabilen Edelgases, Xenon, bekannt. In dieser Zeit haben eine Vielzahl an Arbeiten mittels Spektroskopie seine Eigenschaften untersucht. Heutzutage findet sich Xenon in zahlreichen Einsatzgebieten, reichend von dem Einsatz in effizienten Gasentladungslampen, über medizinische Anwendungen bis hin zu der Verwendung als Treibstoff für Ionenantriebe in Raumsonden. In seinem flüssigen Aggregatzustand findet es Anwendung in Szintillationsdetektoren, die zur Suche nach dem Ursprung dunklerer Materie verwendet werden. Ein weiteres Einsatzgebiet, für das Xenon geeignet sein könnte, ist die Verwendung als Thermalisierungsmedium zur Erzeugung von Bose-Einstein Kondensaten aus Licht.

Die erste Realisierung eines Bose-Einstein Kondensats aus Licht gelang im Rahmen der Doktorarbeit von Jan Klärs im Jahr 2010, die in der Forschungsgruppe von Martin Weitz erfolgte. Um dieses zu erzeugen wird durch wiederholte Absorptions- und Emissionszyklen eine Thermalisierung eines Photonengases innerhalb eines Mikroresonators durch Teilchen- und Energieaustausch der Photonen mit einem Thermalisierungsmedium erreicht. Durch die Resonatorgeometrie wird dabei den Lichtteilchen eine nicht verschwindende effektive Ruhemasse gegeben und es kann zu einem Gleichgewichts-Phasenübergang hin zu einem Zustand mit makroskopischer Besetzung der Grundmode des Resonators kommen – einem Bose-Einstein Kondensat. Die Wellenlänge des Kondensats wird dabei nicht nur durch den Resonator vorgegeben, sondern muss auch im überlappenden Bereich der spektralen Profile der Absorption und der Emission des gewählten Thermalisierungsmediums liegen.

Für nicht-ionisiertes Xenon bei hohen Drücken liegen die Absorption des niederenergetischsten elektronischen Übergangs und die Emission durch Excimere beide im Spektralbereich zwischen den Wellenlängen 115 und 200 nm, der als Vakuum-Ultraviolett bezeichnet wird. Excimere bezeichnen hierbei angeregte Dimere, diatomare Moleküle, wie sie Xenon während Stößen zwischen individuellen Atomen bildet. Der Wellenlängenbereich dieser Übergänge liegt in dem spektralen Bereich, in dem atmosphärischer Sauerstoff zu einer vollständigen Absorption des Lichtes auf kürzesten Längen führt. Zudem wird bei diesen kurzen Wellenlängen die für einen Laserbetrieb notwendige Populationsinversion, aufgrund der kubisch mit der Frequenz abnehmenden Lebensdauer angeregter Zustände, zunehmend schwieriger zu erreichen. Die Realisierung eines Photonen Bose-Einstein Kondensates basierend auf Xenon Excimeren würde eine neuartige kohärente, durchstimmbare Laser-artige Lichtquelle für diesen ansonsten schwer zugänglichen Spektralbereich bereitstellen.

Um die Eignung eines Mediums für diesen Einsatz zu überprüfen werden breitbandige Messungen der Absorption und Emission benötigt. Die in der Literatur verfügbaren Messungen zu Xenon können die Frage seiner Eignung nicht beantworten. Aus diesem Grund wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein Aufbau konstruiert, mittels dessen Messungen an gasförmigen, flüssigen sowie superkritischen Proben bei Wellenlängen zwischen 115 und 300 nm durchgeführt werden können. Die Messungen finden dabei in einem Fein- bis Hochvakuum statt, wobei sich die Probe in einer, der Messung angepassten, Hochdruckzelle befindet. Für die Absorption wurden Hochdruckzellen verwendet, deren Länge im Bereich von Mikrometern liegen, während für die Emissionsmessung eine Zelle verwendet wird, die Messungen unter einem Winkel von 90° zum anregenden Licht erlaubt. Diese Zellen bieten einen Startpunkt für die Entwicklung von – mit Gas bei hohen Drücken oder Flüssigkeiten gefüllten – Mikroresonatoren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Kennard-Stepanov Relation, die Absorption und Emission über einen Boltzmann-Faktor in Verbindung setzt, für gasförmiges und superkritisches Xenon erstmalig verifiziert. Diese ist, neben der benötigten Reabsorption für die eigene Emission, eine der zentralen Anforderungen an ein mögliches Thermalisierungsmedium für den geplanten Einsatz. Dazu wurden unter anderem erstmalig spektroskopische Untersuchungen im superkritischen Bereich des Phasendiagramms an Xenon innerhalb des Vakuum-Ultravioletten Spektralbereichs durchgeführt. Diese zeigen einen kontinuierlichen Übergang zwischen Eigenschaften des Gases und der Flüssigkeit in Abhängigkeit des gewählten Drucks. Zusätzlich konnten bei Drücken oberhalb des kritischen Drucks in der Emission bei Zimmertemperatur Effekte beobachtet werden, die auf die Bildung von Exzitonen zurückgeführt werden, wie sie in flüssigem Xenon nahe des Gefrierpunktes bei -111°C sowie festem Xenon bekannt sind.

In Messungen an flüssigem Xenon konnte gezeigt werden, dass sich das System in der Absorption auf dem weit langwelligen Flügel der Resonanz sehr ähnlich wie ein Xenon-Gas hoher Dichte verhält. Diese experimentellen Ergebnisse widersprechen den einzigen bekannten, sehr frühen, Literaturwerten. Sie stehen allerdings in guter qualitativer Übereinstimmung mit dem Resultat von ebenfalls im Rahmen der Arbeit durchgeführten numerischen Rechnungen.

Publikationsliste

Absorption spectroscopy of xenon and ethylene-noble gas mixtures at high pressure: Towards Bose-Einstein condensation of vacuum ultraviolet photons

C. Wahl, R. Brausemann, J. Schmitt, F. Vewinger, S. Christopoulos und M. Weitz
Applied Physics B **122**, 296 (2016)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Bose-Einstein-Kondensation von Photonen	5
2.1	Thermalisierungsprozess eines Photonengases	5
2.1.1	Zur Physik der organischen Fluoreszenzfarbstoffe	6
2.1.2	Kennard-Stepanov Relation	9
2.1.3	Markow Prozess und Erreichen des Thermischen Gleichgewichtes . . .	10
2.2	Photonen im optischen Mikroresonator	12
2.2.1	Dispersionsrelation für Photonen im Mikroresonator	12
2.2.2	Besetzungszahl transversaler Moden und Bose-Einstein-Kondensation .	15
2.3	Experimentelle Umsetzung und abgeleitete Bedingungen	16
3	Diatomare Moleküle	19
3.1	Zur Physik der diatomaren Moleküle	19
3.1.1	Dimere durch Van-der-Waals Bindungen	20
3.1.2	Angeregte Dimere – Excimere	21
3.1.3	Molekulare Potentialkurven	21
3.1.4	Dynamik stoßinduzierter Absorption	23
3.2	Eigenschaften von Xenon	26
3.2.1	Temperatur-Druck-Phasendiagramm	26
3.2.2	Verwendete Potentialkurven	27
3.2.3	Übersicht über bisherige spektroskopische Messungen des Xenon-Übergangs	29
4	Experimenteller Aufbau	33
4.1	Hochdruckzellen	33
4.2	Aufbau zur Absorptionsspektroskopie	35
4.2.1	Vakuumentwicklung	35
4.2.2	Optische Elemente	37
4.2.3	Deuteriumlampe	38
4.2.4	Selbstbau-Monochromator	41
4.2.5	Kommerzielles Spektrometer	42
4.2.6	Verlustabschätzung	42
4.2.7	Messablauf	43
4.2.8	Gasbefüllsystem der Hochdruckzelle	46

4.2.9	Erzeugung flüssigen Xenons	47
4.2.10	Charakterisierende Messung	48
4.3	Messaufbau zur Emissionsspektroskopie	49
4.3.1	Ein-Photonen-Anregung mit Licht bei 118nm	50
4.3.2	Zwei-Photonen-Anregung mit Licht bei 266nm	55
5	Spektroskopische Messungen an Xenon	57
5.1	Gasförmiges und Superkritisches Xenon	57
5.1.1	Absorption des Ein-Photonen-Übergangs bei 146,9 nm	57
5.1.2	Messung der Emission des zweiten Excimerkontinuums	59
5.1.3	Überprüfung der Kennard-Stepanov Relation	63
5.2	Simulation der Absorptions- und Emissionsprofile	66
5.2.1	Wellenfunktionen und Übergangswahrscheinlichkeiten	66
5.2.2	Berechnung der Fluoreszenz	67
5.2.3	Berechnung der Absorptionsprofile	69
5.2.4	Ausblick für sehr hohe Drücke	73
5.3	Flüssiges Xenon	74
5.3.1	Messungen der Absorption	75
5.3.2	Messungen der Emission	77
6	Ausblick	81
A	Messung zeitaufgelöster Emission	85
	Literatur	87

Einleitung

Könnte man die Historie eines Xenon-Atomkerns zu seinem Ursprung zurückverfolgen, so fände man ein Ereignis, welches fremdartiger kaum sein könnte. Die Kollision zweier Neutronensterne, auch Kilonova genannt, wird nach aktuellem Forschungsstand als die Geburtsstunde für Elemente angesehen, die schwerer als Eisen sind [1]. Jedoch erhält Xenon, aus dem altgriechischen ξένος „fremd“, nicht daher seinen Namen. Benannt haben es seine Entdecker William Ramsay und Morris Travers im Jahr 1898 aufgrund seiner Seltenheit in der Atmosphäre der Erde [2].

Heutzutage findet Xenon, das schwerste und seltenste stabile Edelgas, in vielen verschiedenen Bereichen Anwendung. So wird es beispielweise in der Medizin als Narkosemittel verwendet und findet Einsatz bei der Erstbehandlung von Gehirnverletzungen [3, 4]. Auch in den Scheinwerfern von Autos finden sich Gasentladungslampen, die mit Xenon gefüllt sind und die Sicherheit im Straßenverkehr erhöhen können [5, 6]. In den Ionen-Triebwerken moderner Raumsonden werden Xenon-Ionen verwendet [7] und in seiner flüssigen Form wird es dank seiner Szintillationseigenschaften auf der Suche nach dunkler Materie genutzt [8, 9].

120 Jahre nach seiner Entdeckung in einer spektroskopischen Untersuchung und bei solch breiten Einsatzbereichen stellt sich berechtigterweise die Frage, ob die Eigenschaften von Xenon nicht hinlänglich bekannt sein sollten. Betrachtet man jedoch beispielsweise superkritisches Xenon, welches sich bei Drücken oberhalb von 58,40 bar und Temperaturen über 16,58 °C bildet [10], finden sich in der Literatur keinerlei Messungen der Absorption und Emission der im vakuum-ultravioletten Spektralbereich befindlichen elektronischen Resonanzen unter diesen Bedingungen. Da superkritisches Xenon, also Xenon in einem Zustand in dem zwischen einer Flüssigkeit und einem Gas nicht unterschieden werden kann, sowohl für Chromatographie als auch als nicht-lineares Medium zum Stauchen femtosekunden-langer Laserpulse verwendet wird, überrascht diese Abwesenheit von spektroskopischen Messungen [11, 12].

Auch für flüssiges Xenon findet sich nur eine Quelle in der Literatur, die die Absorption über einen breiten Wellenlängenbereich vermessen hat. Diese datiert nunmehr fast 90 Jahre zurück [13]. Weitere Arbeiten befassen sich nahezu ausschließlich damit, wie Licht welches bei der

Szintillation von Xenon emittiert wird bei weiterem Durchlauf von Xenon selbst abgeschwächt wird [8, 14].

Motivation für die vorliegende Arbeit ist die Fragestellung, ob die im vakuum-ultravioletten Spektralbereich liegenden elektronischen Übergänge von Grundzustand in einen angeregten Zustand bei Verwendung eines Hochdruckensembles zur Thermalisierung eines Photonengases in diesem Spektralbereich dienen können. Aufgrund des beschriebenen Mangels an bisher in diesem Bereich verfügbaren Messdaten, bedarf es weiterer experimenteller Untersuchungen um die Möglichkeit einer Verwendung von Edelgasen als Thermalisierungsmedium in Experimenten zur Bose-Einstein-Kondensation (BEC) von Licht zu prüfen. Die Bose-Einstein-Kondensation von Photonen selbst wurde erstmalig 2010 in der Forschungsgruppe von Martin Weitz realisiert [15, 16]. Im Gegensatz zu beispielsweise Atomen besitzen Photonen keine Ruhemasse – die Grundzustandsenergie beträgt hier Null. Kühlt man einen Schwarzkörper, der rein aufgrund seiner Temperatur Strahlung emittiert, ab so verringert man nicht nur die mittlere Energie der Photonen, sondern auch ihre Anzahl nimmt ab. Innerhalb eines Resonators, bestehend aus zwei Spiegeln hoher Reflektivität die nur wenige Mikrometer voneinander entfernt stehen, kann den Lichtteilchen allerdings aufgrund der Randbedingungen eine von Null verschiedene effektive Masse und somit ein nicht-trivialer Grundzustand aufgeprägt werden. Füllt man solch einen Mikroresonator mit einem Farbstoff, der die Kennard-Stepanov Relation [17–19] erfüllt und über ausreichende Absorptionswahrscheinlichkeit für die Photonen im Resonator verfügt, können Photonen durch wiederholte Absorption und Reemission in ein thermisches Gleichgewicht mit dem Farbstoff treten [20]. Dies wird über häufige Stöße der Farbstoffmoleküle mit ihrer Umgebung erreicht. Durch diese Stöße findet eine Thermalisierung der rovibronischen Zustände der Moleküle sowohl im elektronischen Grundzustand als auch im elektronisch angeregten Zustand erreicht, was zu einer Boltzmann-artigen Skalierung des Verhältnisses vom Absorption und Emission (der Kennard-Stepanov Relation) führt. Diese erlaubt es, im Resonator gespeicherte Photonen durch wiederholte Absorptions- und Emissionsprozesse zu thermalisieren. Anders als bei der Schwarzkörperstrahlung erhält dieser Prozess die Teilchenzahl, erlaubt also ein nicht verschwindendes chemisches Potential. Aufgrund der kurzen Länge des Resonators befindet sich hierbei nur eine longitudinale Mode des Resonators im Überlapp mit dem Emissionsprofil des Farbstoffes. Dies führt zu einer effektiven zweidimensionalität des Systems, die Thermalisierung betrifft die beiden transversalen Modenfreiheitsgrade. Auch wird durch Spiegelkrümmung ein harmonisches Fallenpotential für das zweidimensionale Photonengas erreicht. In dem System kann auch bei Zimmertemperatur durch Erhöhung der Teilchenzahl die kritische Phasenraumdichte erreicht werden, wonach sich ein Bose-Einstein Kondensat mit makroskopischer Besetzung der Grundmode des Resonators ausbildet.

Untersucht man die Eigenschaften des BECs aus Photonen genauer, fällt auf, dass dies eine kohärente und monochromatische Lichtquelle im thermischen Gleichgewicht darstellt [21]. Zusätzlich ist die emittierte Wellenlänge ist durch Änderung der Resonatorlänge durchstimmbare. Erzeugt wird diese Emission dabei ohne das eine Populationsinversion benötigt würde. Zudem kann auftretende Spontanemission wieder eingefangen werden. Dies macht das System zu einem interessanten Kandidaten für den Einsatz bei Wellenlängen im vakuum-ultravioletten Teil des Spektrums, in dem aufgrund der kubisch mit der Wellenlänge abnehmenden Lebensdauer

des angeregten Zustands die für den Laserbetrieb notwendige Populationsinversion schwerer zu erreichen ist. Dieser Spektralbereich wird auch verkürzt als VUV bezeichnet.

Hier könnte Xenon einen neuen Einsatzzweck erfahren. Auch wenn Xenon unter Normalbedingungen ein monoatomares Gas ist, so ist sein Verhalten in Absorptions- und Emissionsmessungen bei Drücken oberhalb 100 mbar nicht mehr ohne Konzepte aus der Molekülphysik erklärbar [22–26]. Bereits bei diesen geringen Drücken erscheint die Emission, unabhängig von der gewählten Anregungswellenlänge, um beinahe 25 nm rotverschoben zur atomaren Resonanz niedrigster Energie. Diese Eigenschaften, bekannt als Stokes-Verschiebung [27] und Kasha-Regel [28], sind dabei Indikatoren dafür, dass eine Erfüllung der Kennard-Stepanov Relation vorliegen könnte.

Wenn in Messungen der Absorption und der Emission nachgewiesen werden kann, dass die Kennard-Stepanov Relation in Xenon erfüllt ist sowie eine ausreichende Absorptionswahrscheinlichkeit von Xenon für seine eigene Emission gefunden würde, könnte mit Xenon als Thermalisierungsmedium ein BEC aus Photonen erzeugt werden. Die emittierte Wellenlänge läge dabei im vakuum-ultravioletten Wellenlängenbereich zwischen der niederenergetischsten atomaren Resonanz bei einer Wellenlänge von 146,9 nm und der Emissionswellenlänge des sogenannten zweiten Excimerkontinuums bei 172 nm.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Spektroskopie der elektronischen Zustände, die bei solch einem Einsatz von Relevanz wären. Da bisherige Arbeiten zum Photonen BEC organische Farbstoffe oder Quantendots [29, 30] verwenden, wird zuerst die Frage behandelt ob ein Gas bei hohen Drücken äquivalent einsetzbar wäre. Weiterhin wird der im Rahmen dieser Arbeit konzeptionierte und verwirklichte Aufbau zur spektroskopischen Untersuchung von Gasen bei hohen Drücken und gekühlten Flüssigkeiten, sowohl in Absorption als auch Emission, vorgestellt. Mit diesem wurden erstmals quantitative spektrale Messungen der Absorption und Emission von elektronischen Grundzustandsübergängen an superkritischem Xenon durchgeführt. Sowohl Messungen für das spektrale Verhalten von Xenon in der flüssigen Phase sowie durchgeführte Simulationen lassen Zweifel an der bekannten Literatur [13] aufkommen.

Struktur der Arbeit

In Kapitel 2 wird zu Beginn die Physik von organischen Farbstoffen präsentiert sowie eine Einführung gegeben, wie diese Farbstoffe zusammen mit einem geeigneten Resonator ein Photonengas in ein thermisches Gleichgewicht führen können. Diese Konzepte bilden einen Rahmen für die weiteren Messungen dieser Arbeit.

Kapitel 3 beschreibt das Verhalten von diatomaren Molekülen, wie sie sich, unter anderem, in Edelgasen in Kollisionen zwischen Atomen bilden. Es wird gezeigt, dass das Verhalten dieser Dimer genannten Moleküle formal äquivalent zu dem Verhalten komplexer Farbstoffmoleküle beschrieben werden kann. Da der Stoß zweier Xenon-Atome in ihrem Grundzustand zu einem nahezu rein repulsiven Potential führt, wird der Einfluss der Stoßdynamik auf die beobachtbaren Spektren der Absorption diskutiert. Anschließend wird das in dieser Arbeit untersuchte Element Xenon in Kapitel 3.2 genauer vorgestellt. Neben dem Phasendiagramm werden ebenfalls die in

dieser Arbeit verwendeten Kurven potentieller Energie für Dimere besprochen. Abschließend für den theoretischen Teil dieser Arbeit wird ein Überblick über die verfügbare Literatur bezüglich Untersuchungen an Xenon gegeben, soweit sie Bezug zum Inhalt der vorliegenden Arbeit haben.

Da in dieser Doktorarbeit ein neues Experiment von Grund auf aufgebaut wurde, beschäftigt sich Kapitel 4 im Detail mit den entwickelten und konstruierten Versuchsaufbauten. Die mit diesen Aufbauten durchgeführten Arbeiten bezüglich der Absorption und Emission in gasförmigem, flüssigem und superkritischem Xenon, werden in Kapitel 5 vorgestellt. Eine durchgeführte numerische Simulation erlaubt es Ergebnisse auch in bisher nicht untersuchten Parameterbereichen einzuordnen und zu bewerten.

Abgeschlossen wird diese Arbeit mit einem Ausblick, der einen Überblick über mögliche weitere Messungen mit dem konstruierten Aufbau gibt und wie sich bisherige Ansätze weiterführen lassen.

Bose-Einstein-Kondensation von Photonen

In der vorliegenden Arbeit wurden spektroskopische Messungen an dem Edelgas Xenon vorgenommen und die Eignung von Xenon als Thermalisierungsmedium für die Erzeugung eines Bose-Einstein Kondensat aus Photonen im VUV-Spektralbereich geprüft. Zuerst soll jedoch eine Übersicht über die Theorie, die dem Photonen BEC zugrunde liegt, gegeben werden. Aus dieser, sowie bereits im sichtbaren Spektralbereich durchgeführten Messungen, lassen sich Anforderungen ableiten welche unabhängig vom Spektralbereich für die Erzeugung des BECs aus Photonen erfüllt werden müssen. Diese geben nicht nur eine Richtung vor, welche Messungen an Xenon durchgeführt werden müssen, sondern bieten auch die Möglichkeit die gefundenen Resultate einzuordnen.

2.1 Thermalisierungsprozess eines Photonengases

Zu Beginn der Beschreibung der Theorie eines Bose-Einstein-Kondensates aus Photonen soll der Thermalisierungsprozess des Photonengases betrachtet werden. Da bisherige Arbeiten zu diesem Thema in der Regel Farbstoffmoleküle verwendet haben um die Thermalisierung der Photonen zu erreichen, soll auch hier dieser Ansatz für die Beschreibung der zugrundeliegenden Prozesse verwendet werden [15, 16, 20, 21, 31]. Diese Moleküle werden benötigt, da anders als in atomaren Quantengasen sich in einem Photonengas aufgrund der nahezu verschwindenden direkten Photon-Photon Wechselwirkung keine Thermalisierung durch Stöße einstellt. Es wird somit ein Medium benötigt, welches während eines Absorption-Emission-Zyklus Energie mit einem Photon austauschen kann. Im Folgenden soll betrachtet werden, welche Bedingungen dieses Thermalisierungsmedium erfüllen muss, damit sich die Temperatur des Photonengases dem Medium angleichen kann.

2.1.1 Zur Physik der organischen Fluoreszenzfarbstoffe

Führt man Absorptions- und Emissionsspektroskopie an organischen Farbstoffmolekülen durch, so lassen sich empirische Regeln ableiten, welche im Regelfall erfüllt sind [32, 33].

- Betrachtet man die Absorption des elektronischen Grundzustands S_0 in den ersten elektronisch angeregten Zustand S_1 und die Fluoreszenz des Farbstoffes, so erscheinen Absorptions- und Emissionsprofil als Spiegelbild voneinander. Dementsprechend wird auch von der Spiegelbildregel gesprochen.
- Es tritt eine Stokes-Verschiebung auf. Dies bedeutet, dass der Schwerpunkt des Emissionsspektrums bei größeren Wellenlängen liegt als der Schwerpunkt der Absorption. Ein Photon, welches absorbiert und erneut emittiert wird, hat somit im Mittel Energie an das Molekül abgegeben.
- Das Emissionsspektrum ist unabhängig von der Wellenlänge mit der das Molekül angeregt wird. Dieses Verhalten ist bekannt als Kasha-Regel [28]. Eng verknüpft mit dieser Regel ist die Kasha-Vavilov-Regel, die besagt, dass neben der Emissionswellenlänge ebenfalls die Quantenausbeute unabhängig von der zur Anregung verwendeten Wellenlänge ist [34].

In Stoffen, die diese Eigenschaften aufweisen, liegt die Annahme nah, dass sich ihre internen Prozesse über ein einheitliches Schema beschreiben lassen. Unter Anbetracht der Struktur der beteiligten Energieniveaus innerhalb eines Farbstoffmoleküls, dargestellt in Abbildung 2.1, wird ersichtlich, wie ein Molekül die drei beschriebenen Regelmäßigkeiten aufweisen kann.

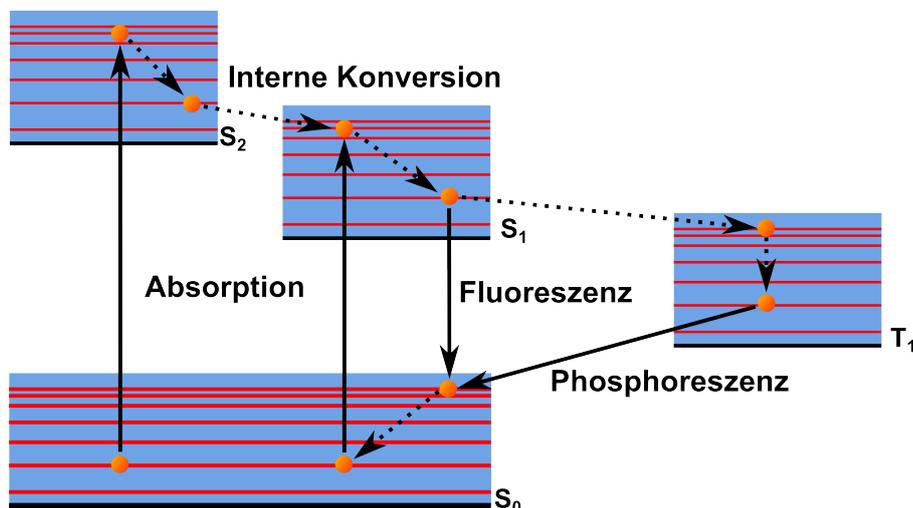


Abbildung 2.1: Jablonksi-Diagramm der Energieniveaus eines Farbstoffmoleküls. Schematisch dargestellt sind die Singletzustände S_0 , S_1 und S_2 sowie der Triplettzustand T_1 mit rovibronischen Subniveaus. Durchgezogene Pfeile stellen hierbei optische Übergänge dar im Gegensatz zu gestrichelten, strahlungsfreien Übergängen.

Betrachtet man die Energielücke zwischen dem elektronischen Grundzustand S_0 und dem ersten angeregten Zustand S_1 findet man, unter Vernachlässigung der Rotations- und Vibrationszustände, die sogenannte *Null-Phononen-Linie* (englisch: *zero-phonon line*). Die Energie dieser liegt für das Beispiel Rhodamin 6G bei 2,27 eV [35]. Übergänge zwischen den elektronischen Zuständen aufgrund thermischer Anregung sind bei einer Temperatur von $T = 300$ K somit um typischerweise 10^{-40} unterdrückt. Absorbiert dieses System jedoch ein Photon geht das Molekül, abhängig von der Energie des einfallenden Photons, in einen der höherenergetischen elektronischen Zustände über. Da dieser Übergang sich auf einer Zeitskala von 10^{-15} s abspielt, wird er im Vergleich zur Bewegung des Moleküls als instantan angesehen. Somit ist für die Übergangswahrscheinlichkeit der Überlapp zwischen der Wellenfunktion des Ausgangszustands und der Wellenfunktionen der möglichen Endzustände zu beachten. Es lässt sich für das Übergangsdipolmoment M_{ag} , zu welchem eben diese Übergangswahrscheinlichkeit des Grundzustands Ψ_g in den angeregten Zustand Ψ_a proportional ist, schreiben:

$$M_{\text{ag}} = \left| \langle \Psi_a | M | \Psi_g \rangle \right|^2 \quad (2.1)$$

$$= \left| \langle \Psi_{a,\text{el}} | \mu | \Psi_{g,\text{el}} \rangle \right|^2 \left| \langle \Psi_{a,\text{rovib}} | \Psi_{g,\text{rovib}} \rangle \right|^2 \quad (2.2)$$

Dabei wurde die Wellenfunktion Ψ gemäß der Born-Oppenheimer-Näherung in einen elektronischen und einen rovibronischen Anteil zerlegt [36]. Der erste Term der Gleichung 2.2 gibt die Amplitude der Wahrscheinlichkeit für den Übergang gemäß der Auswahlregeln an, welche vom Dipolmoment μ abhängt. Der zweite Term wird *Franck-Condon-Faktor* genannt und beschreibt den Anteil der Übergangswahrscheinlichkeit abhängig vom Überlapp der Wellenfunktionen der rovibronischen Zustände [37, 38]. Somit müssen ebenfalls die Rotations- und Vibrationszustände betrachtet werden, um die Absorptions- und Emissionsspektren von Molekülen zu verstehen. In Abbildung 2.1 sind die vibronischen Zustände in rot eingezeichnet. Sie besitzen einen Energieabstand von 10^{-1} bis 10^{-2} eV, wobei der Abstand für höhere Niveaus abnimmt. Jedes Vibrationsniveau ist zudem überlagert mit einer Vielzahl Rotationsniveaus, im Jablonski-Diagramm blau eingezeichnet, welche einen deutlich kleineren Energieabstand von circa 10^{-3} eV aufweisen. Zu Beginn sind die Moleküle im elektronischen Grundzustand gemäß einer Boltzmann-Verteilung

$$p(E) \propto \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (2.3)$$

auf die rovibronischen Subzustände, also die Zustände ergebend aus Überlagerung der Rotation und der Vibration des Moleküls, verteilt. Hierbei gibt k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur des Gases an.

Ist die Struktur der rovibronischen Zustände des angeregten elektronischen Niveaus gleich der des elektronischen Grundzustands, überträgt sich diese Gleichheit auf die Franck-Condon-Faktoren der Absorption und Emission. Infolgedessen ergibt sich die gefundene Spiegelbildregel für das Absorptionsprofil des elektronischen Grundzustands und dem Fluoreszenzprofil des niederenergetischsten elektronisch angeregten Zustands.

Haben elektronischer Grundzustand und angeregter Zustand ihre niedrigste potentielle Energie bei unterschiedlichen internuklearen Abständen, ergibt sich ein räumlicher Versatz zwischen den zu betrachtenden Wellenfunktionen. Betrachtet man die Wellenfunktionen dieser Vibrationszustände fällt auf, dass sie ihre höchste Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Wendepunkt der Kernschwingung aufweisen. Dementsprechend findet sich eine höhere Wahrscheinlichkeit für Übergänge aus einem niedrigen in einen hohen Vibrationszustand. Dies erklärt ebenfalls den zuvor erwähnten Stokes-Shift [27]. Geht ein Molekül also in den angeregten elektronischen Zustand über, besetzt es mit hoher Wahrscheinlichkeit einen höherenergetischen rovibronischen Zustand als zuvor im Grundzustand. Somit hat das Molekül im Vergleich zu seiner Boltzmann-verteilten Umgebung mehr Energie in seiner Rotation und Vibration. Verglichen mit der Lebensdauer des angeregten elektronischen Zustands, circa 10^{-9} s, ist die Zeit zwischen Stößen zwischen dem Molekül und seiner Umgebung um ein Vielfaches kleiner, etwa 10^{-14} s. Dies führt zu einer stoßinduzierten Vibrationsrelaxation auf einer Zeitskala von 10^{-12} s, während derer das Molekül seine überschüssige Energie der Rotation und Vibration in die Umgebung dissipiert. Wenn das Molekül wieder in seinen elektronischen Grundzustand übergeht wird ein Photon emittiert. Erneut ist hier die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang in einen hochenergetischen rovibronischen Zustand am höchsten. Dementsprechend ist die Energie des emittierten Photons kleiner als die des zuvor absorbierten Photons. Aus diesem Verhalten erklärt sich die Stokes-Verschiebung, die sich also auf eine Dissipation von Energie in das Ensemble von Molekülen zurückführen lässt.

Dieses Verhalten impliziert bereits eine Unabhängigkeit des Emissionsprofils von der anregenden Wellenlänge für den Übergang von $S_0 \rightarrow S_1$. Um jedoch zu verstehen, wieso auch bei Übergängen in höhere angeregte elektronische Niveaus $S_0 \rightarrow S_{n>1}$ die Unabhängigkeit bestehen bleibt muss der Prozess der *innere Umwandlung* betrachtet werden. Dieser beschreibt in der Regel strahlungslose Konversionsprozesse zwischen elektronischen Zuständen. Zurückzuführen sind diese Prozesse darauf, dass die niederenergetischen rovibronischen Niveaus des Zustands $S_{n>1}$ energetisch mit den höchstgelegenen des Zustands $S_{(n-1)\geq 1}$ überlappen. Da dieser Übergang ebenfalls schneller als die spontane Lebensdauer der angeregten Zustände abläuft kaskadieren die höheren angeregten Zustände in den Zustand S_1 . Zwischen S_1 und S_0 sind Prozesse interner Konversion aufgrund der großen Energiedifferenz unterdrückt, weshalb hier die Wahrscheinlichkeit für einen strahlenden Übergang nach der spontanen Lebensdauer dominiert. Diese Umkehrung der Wahrscheinlichkeiten zwischen Emission und interner Konversion für den Übergang $S_1 \rightarrow S_0$ motiviert die Kasha-Regel sowie die Kasha-Vavilov-Regel.

Die bisherige Betrachtung beschränkt sich auf Zustände, die aufgrund ihrer Spin-Multiplizität als Singulett-Zustände einzuordnen sind und somit Übergänge zwischen ihnen erlaubte Übergänge darstellen. Betrachtet man jedoch auch gemäß der Auswahlregeln für elektrische Dipolstrahlung verbotene Übergänge, so kann auch der Effekt der Interkombination auftreten. Hierbei findet ein Übergang aus einem Singulett-Zustand in einen Triplett-Zustand statt, in Abbildung 2.1 als Übergang $S_1 \rightarrow T_1$ angedeutet. Auftreten kann dieser Prozess in Molekülen aufgrund ihrer großen Spin-Bahn-Kopplung. Vernachlässigt man die Spin-Bahn-Kopplung so ist für verbotene Übergänge das Dipolmoment $\mu = 0$, wodurch der erste Term in Gleichung 2.2 ebenfalls null wird und somit keine Übergangswahrscheinlichkeit besteht. Diese Annahme verliert jedoch bei schweren Atomen zunehmend ihre Gültigkeit, wodurch der Effekt der Interkombination,

wenn auch mit geringer Wahrscheinlichkeit, auftreten kann. Die entstehende Phosphoreszenz, die die Emission aus dem Zustand T_1 in den Grundzustand S_0 beschreibt, hat aufgrund dieser geringen Eintrittswahrscheinlichkeit eine lange Lebensdauer, die je nach System um viele Größenordnungen höher als die der Fluoreszenz liegen kann.

2.1.2 Kennard-Stepanov Relation

In dem vorhergehenden Abschnitt wurde beschrieben, dass sich aufgrund der hohen Frequenz an Stößen eine Thermalisierung der Besetzung der rovibronischen Zustände sowohl im Grundzustand S_0 als auch im angeregten Zustand S_1 ausbildet. Ebenfalls ersichtlich ist, dass S_1 bei kleinen Zerfallsraten in den Triplett-Zustand der einzige Zustand ist, der für die Beschreibung der Fluoreszenz des Systems betrachtet werden muss. Für die relativen Absorptions- beziehungsweise Emissionstärken, welche durch die Integration über die möglichen Energieniveaus der rovibronischen Subzustände beschrieben werden, gilt [39]:

$$\frac{f(\omega)}{\alpha(\omega)} \propto \frac{\int g'(E')p'(E')A(E', \omega) dE'}{\int g(E)p(E)B(E, \omega) dE}, \quad (2.4)$$

mit $g(E)$ und $g'(E')$ als spektrale Zustandsdichte der rovibronischen Zustände in S_0 beziehungsweise S_1 , der Besetzungswahrscheinlichkeiten $p(E)$ und $p'(E')$ der in der Zustandsdichte enthaltenen Zustände sowie der Einsteinkoeffizienten $A(E', \omega)$ und $B(E, \omega)$. In Gleichung 2.3 wurde bereits die Besetzung der rovibronischen Zustände einer Boltzmann-Verteilung zugeordnet, wobei hier eine Energie von E beziehungsweise E' angenommen wird. Für die Einsteinkoeffizienten A und B lässt sich der Zusammenhang

$$g'(E')A(E', \omega)dE' = \frac{2\hbar\omega^3}{\pi c^2}g(E)B(E, \omega)dE \quad (2.5)$$

finden [39]. Es wurde dabei implizit angenommen, dass nur Übergänge mit erhaltener Energie betrachtet werden, wodurch $\hbar\omega_0 + E' = \hbar\omega + E$ gilt.

Setzen man die Gleichungen 2.5 und 2.3 in Gleichung 2.4 ein ergibt sich

$$\frac{f(\omega)}{\alpha(\omega)} \propto \frac{2\hbar\omega^3}{\pi c^2} \exp\left(-\frac{\hbar(\omega - \omega_0)}{k_B T}\right). \quad (2.6)$$

Dies ist bekannt als die Kennard-Stepanov-Relation, die zuerst 1918 von Kennard gefunden und 1957 von Stepanov wiederentdeckt wurde [17–19]. Ebenfalls bekannt ist diese Relation im Feld der Festkörperphysik unter dem Namen McCumber-Relation [40]. Bekannt ist die Erfüllung nicht nur für Farbstoffmoleküle in flüssigen Lösungen [20, 41, 42], auch in Polymermatrizen dotiert mit Farbstoffen [31] sowie in Gasgemischen aus Alkali- und Edelgasatomen bei hohen Drücken [43, 44] wurde diese Relation validiert.

2.1.3 Markow Prozess und Erreichen des Thermischen Gleichgewichtes

Mit der Kennard-Stepanov-Relation wurde gezeigt, wie sich das thermische Gleichgewicht eines Mediums auf die Fluoreszenz von Photonen aus eben jenem Medium übertragen kann. Im Weiteren soll betrachtet werden, wie sich diese Situation ändert, wenn die Fluoreszenz nicht mehr in das Modenkontinuum des freien Raums emittiert wird. Das gewählte Thermalisierungsmedium befinde sich hierfür in einer Box, die perfekt reflektierende Wände aufweist. Photonen können diese Box über zwei kleine Öffnungen an den Seiten der Box betreten oder verlassen. Dieses Modell ist dargestellt in Abbildung 2.2.

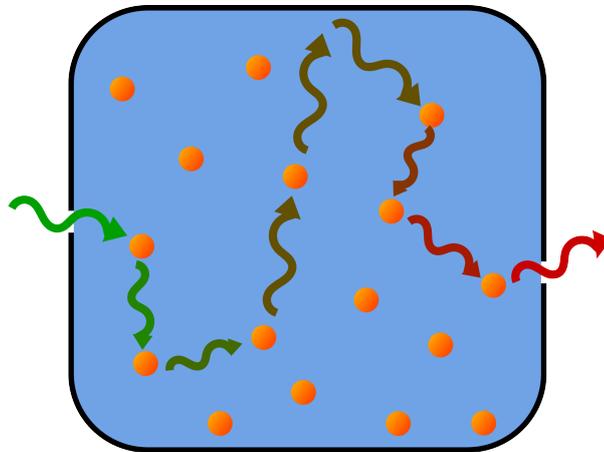


Abbildung 2.2: Fallen Photonen in eine Box ein, deren Wände perfekt reflektierend und deren Inneres mit Farbstoffmolekülen gefüllt ist, so treten wiederholte Absorptions- und Emissionszyklen auf. Ein absorbiertes Photon liegt in Form einer Molekülanregung vor und durchläuft die in Abschnitt 2.1.1 beschriebenen Prozesse. Im Anschluss wird es mit einer, im Mittel, kleineren Energie erneut emittiert. Es wird hierbei angenommen, dass die Moleküle der Kennard-Stepanov-Relation folgen. Somit verlassen Photonen die Box spektral rotverschoben.

Betrachtet man die Ausgangskonfiguration P der Modenbesetzung dieser idealisierten Box befinden sich n_i^P Photonen in der i -ten Mode.

$$|P\rangle = |n_0^P, n_1^P, \dots, n_i^P, \dots, n_j^P, \dots\rangle . \quad (2.7)$$

Nach der Absorption eines Photons aus der Mode i und Reemission in die Mode j findet man den neuen Zustand Q :

$$\begin{aligned} |Q\rangle &= |n_0^Q, n_1^Q, \dots, n_i^Q, \dots, n_j^Q, \dots\rangle \\ &= |n_0^P, n_1^P, \dots, n_i^P - 1, \dots, n_j^P + 1, \dots\rangle . \end{aligned} \quad (2.8)$$

Die Übergangsrate R aus dem Zustand P in den Zustand Q , beziehungsweise die des umgedrehten Übergangs, beträgt

$$R(P \rightarrow Q) \propto n_i^P \alpha(\omega_i) \cdot (n_j^P + 1) \frac{f(\omega_j)}{\hbar\omega_j \tilde{g}(\omega_j)}, \quad (2.9)$$

$$R(Q \rightarrow P) \propto (n_j^P + 1) \alpha(\omega_j) \cdot n_i^P \frac{f(\omega_i)}{\hbar\omega_i \tilde{g}(\omega_i)}. \quad (2.10)$$

Hierbei beschreiben $\alpha(\omega)$ und $f(\omega)$ die Absorptions- und Emissionsprozesse, die den Übergang zwischen den Konfigurationen treiben. $f(\omega)$, die spektrale Energiedichte im freien Raum, wird durch den Faktor $\hbar\omega\tilde{g}$ normiert, wobei $\tilde{g} = \omega^2 / (\pi^2 c^3)$ die Zustandsdichte angibt. Somit beschreibt $f(\omega)/(\hbar\omega\tilde{g})$ nicht mehr die freie Fluoreszenz sondern die spektrale Wahrscheinlichkeitsdichte der Fluoreszenz auf die erlaubten Moden.

Unter der Annahme, dass dieser Prozess kein Gedächtnis aufweist, hängt die zukünftige Entwicklung des Systems nur von der aktuellen Konfiguration ab. Solch ein Prozess lässt sich als sogenannter *random walk* im Konfigurationsraum beschreiben und wird auch als Markow Prozess bezeichnet [45]. Diskretisiert man diese Bewegung durch den Raum möglicher Konfigurationen K zeitlich, kann man eine Mastergleichung verwenden um die Wahrscheinlichkeitsänderungen zwischen den Zeiten t und $t + 1$ im betrachteten System zu beschreiben,

$$p_K(t + 1) - p_K(t) = \sum_{K'} p_{K'}(t) R(K' \rightarrow K) - \sum_{K'} p_K(t) R(K \rightarrow K'). \quad (2.11)$$

Konvergiert das System für große Zeiten in ein thermisches Gleichgewicht ergibt sich eine statische Wahrscheinlichkeit das System im Zustand K zu finden

$$p_K(t \rightarrow \infty) = \exp\left(-\frac{E_K}{k_B T}\right). \quad (2.12)$$

Es lässt sich somit schreiben:

$$0 = \sum_{K'} \exp\left(-\frac{E_{K'}}{k_B T}\right) R(K' \rightarrow K) - \sum_{K'} \exp\left(-\frac{E_K}{k_B T}\right) R(K \rightarrow K'). \quad (2.13)$$

Eine Lösung für Gleichung 2.13 ergibt sich, wenn sich die einzelnen beitragenden Terme individuell aufheben, was als detailliertes Gleichgewicht beschrieben wird. Dies führt hier zu der Bedingung:

$$\frac{R(K' \rightarrow K)}{R(K \rightarrow K')} = \exp\left(-\frac{E_K - E_{K'}}{k_B T}\right) \quad (2.14)$$

Das Verhältnis der Gleichungen 2.9 sowie 2.10, welche die Übergangsraten zwischen den Zuständen $P \rightarrow Q$ beziehungsweise $Q \rightarrow P$ beschreiben, ist unabhängig von der Besetzung der

einzelnen Moden. Für die Erfüllung des detaillierten Gleichgewichtes ergibt sich somit:

$$\frac{R(P \rightarrow Q)}{R(Q \rightarrow P)} = \frac{f(\omega_j) \alpha(\omega_i) \omega_i^3}{\alpha(\omega_j) f(\omega_i) \omega_j^3} \stackrel{!}{=} \exp\left(-\frac{\hbar(\omega_j - \omega_i)}{k_B T}\right) \quad \forall i, j. \quad (2.15)$$

Somit zeigt sich, dass die Kennard-Stepanov-Relation die gestellte Bedingung an die Skalierung der Absorption und Emission erfüllt [16, 46, 47].

Zurückkommend auf die Photonen, welche die in Abbildung 2.2 beschriebene Box durchlaufen, kann somit eine Aussage über das aus der Box emittierte Spektrum getroffen werden. Unabhängig von dem einfallenden Spektrum wäre zu erwarten, dass sich nach einer Vielzahl von Absorptions- und Emissionszyklen ein Schwarzkörperspektrum einstellt. Da einzig die Temperatur ein freier Parameter des Schwarzkörperspektrums ist, wäre nach Erreichen des thermischen Gleichgewichtes zwischen Molekülen und Photonengas das Spektrum somit über die Temperatur der Moleküle beschreibbar. Überträgt man dieses Gedankenexperiment jedoch in die Realität findet sich ein anderes Verhalten. Nach einigen Zyklen der Absorption und Emission, während derer die Wellenlängen der Photonen zunehmend zu längeren Wellenlängen übergehen, bricht hier der thermische Kontakt zwischen Photonengas und Thermalisierungsmedium ab. Diese unvollständige Thermalisierung lässt sich auf die sinkende Absorptionswahrscheinlichkeit für Photonen geringer Energie zurückführen – das Medium wird für ein Photon nach jedem Zyklus transparenter.

2.2 Photonen im optischen Mikroresonator

Trotz des gefunden Thermalisierungsprozesses mittels Farbstoffmolekülen ist mit dem in Abbildung 2.2 gezeigten Aufbau noch nicht möglich ein Bose-Einstein-Kondensat aus Photonen zu erzeugen. Dies liegt daran, dass im freien Raum der einzige Grundzustand, den die Photonen aufgrund ihrer nicht-existent Ruhemasse besetzen könnten, der Zustand verschwindender Energie ist. Es ist somit für die Erzeugung eines Bose-Einstein-Kondensates notwendig einen künstlichen Grundzustand, der innerhalb des Fluoreszenzspektrums des verwendeten Farbstoffes liegt, zu erzeugen. Eine Möglichkeit dies zu erreichen ist das Photonengas in einem Mikroresonator propagieren zu lassen – eine Situation nicht unähnlich der vorhergehend besprochenen Anordnung von Photonen, die in einer reflektierenden Box mit Farbstoffmolekülen interagieren. Wie die damit verbundene Änderung der Dispersionsrelation im Vergleich zu freien Photonen zu einem nicht-trivialen Grundzustand führt, soll im Weiteren beschrieben werden.

2.2.1 Dispersionsrelation für Photonen im Mikroresonator

Um die Energien der erlaubten Zustände innerhalb eines Resonators zu berechnen bietet sich die Dispersionsrelation eines masselosen Photons in einem Medium mit Brechungsindex n als Einstiegspunkt an,

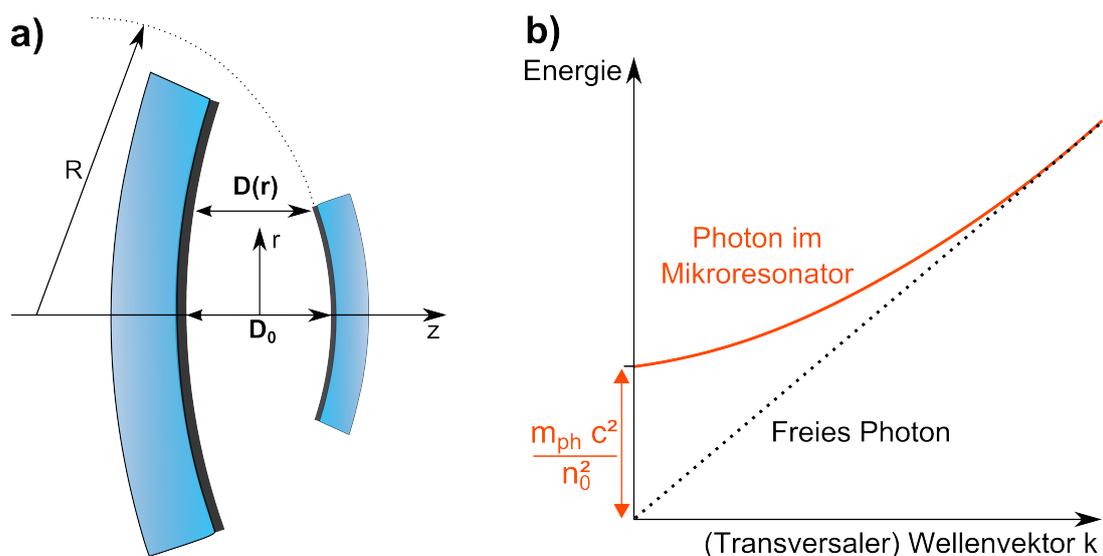


Abbildung 2.3: **a)** Schematische Darstellung der Geometrie des Mikroresonators. Es werden sphärisch gekrümmte Spiegel mit dem Krümmungsradius R verwendet, deren Abstand $D(r)$ auf der optischen Achse mit D_0 maximal wird. **b)** In solch einem Mikroresonator nimmt die Dispersionsrelation für Photonen eine quadratische Form in Abhängigkeit des transversalen Wellenvektors an (orange Kurve). Diese weist, im Vergleich zu der Energie eines freien Photons (schwarze Punkte) mit dem Wellenvektor k , einen nicht trivialen Grundzustand auf.

$$E = \hbar\omega = \hbar \left| \vec{k} \right| \frac{c}{n}. \quad (2.16)$$

\vec{k} bezeichnet den Wellenvektor des Photons und c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. Geht man über in die Betrachtung des Mikroresonators, müssen die durch den Resonator auferlegten Randbedingungen beachtet werden. Die longitudinale Komponente des Wellenvektors k_z verändert sich hierdurch zu

$$k_z(r) = \frac{q\pi}{D(r)} = \frac{2\pi}{\lambda_z(r)}. \quad (2.17)$$

Die verwendete Nomenklatur folgt dabei Abbildung 2.3 **a)**. Zusätzlich bezeichnet q die longitudinale Wellenzahl, also die Anzahl der Halbwellen im Resonator. Um die Implikation dieses Zusammenhangs auf den Wellenvektor \vec{k} des Photons beschreiben zu können, wird die paraxiale Näherung verwendet. In dieser wird der Wellenvektor in seine longitudinale Komponente k_z sowie seine radiale Komponente k_r zerlegt.

$$\left| \vec{k} \right| = \sqrt{k_z^2 + k_r^2} = k_z \sqrt{1 + \left(\frac{k_r}{k_z} \right)^2} \simeq k_z + \frac{k_r^2}{2k_z} \quad (2.18)$$

Eingesetzt in die Dispersionsrelation aus Gleichung 2.16 ergibt dies somit,

$$E = \frac{\hbar c}{n} \left(\frac{q\pi}{D(r)} + \frac{k_r^2 D(r)}{2q\pi} \right). \quad (2.19)$$

In einem Resonator bestehend aus zwei sphärischen Spiegeln kann für den Spiegelabstand, in Abhängigkeit des Abstands r zur optischen Achse, die Relation

$$D(r) = D_0 - 2\left(R - \sqrt{R^2 - r^2}\right) = D_0 - 2R\left(1 - \sqrt{1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2}\right) \quad (2.20)$$

gefunden werden. Während der Durchmesser der Spiegel im experimentellen Aufbau in der Regel in der Größenordnung von Millimetern liegt, wird häufig ein Krümmungsradius im Bereich zwischen 1 bis 10 m verwendet. Somit kann in guter Näherung in Gleichung 2.20 der Abstand zur optischen Achse als klein im Verhältnis zum Krümmungsradius gesehen werden, woraus mittels der Taylor-Entwicklung die Gleichung 2.20 umgeschrieben werden kann zu:

$$D(r) \simeq D_0 - \frac{r^2}{R} . \quad (2.21)$$

Setzt man dies ebenfalls in die Dispersionsrelation ein ergibt sich final folgender Zusammenhang

$$E = \frac{\pi\hbar cq}{nD_0} + \frac{\hbar c D_0}{2\pi n q} k_r^2 + \frac{\pi\hbar cq}{nD_0^2 R} r^2 \quad (2.22)$$

$$= \frac{m_{\text{Ph}} c^2}{n^2} + \frac{\hbar^2 k_r^2}{2m_{\text{Ph}}} + \frac{1}{2} m_{\text{Ph}} \Omega^2 r^2 . \quad (2.23)$$

Es wurden dabei die beiden Definitionen eingeführt:

$$m_{\text{Ph}} := \frac{\pi\hbar n q}{c D_0} = \frac{\hbar n}{c} k_z(0) , \quad \Omega := \frac{c}{n \sqrt{D_0 R/2}} . \quad (2.24)$$

Diese beschreiben zum einen mit Ω die Fallenfrequenz des Resonators sowie eine - nicht verschwindende - effektive Ruhemasse der Photonen m_{Ph} . Gleichung 2.23 beschreibt eine, in Abhängigkeit des transversalen Wellenvektors k_r , quadratische Dispersionsrelation. Auffällig ist der nicht verschwindende erste Term der Gleichung, der somit eine effektive Ruheenergie beschreibt und die Definition einer effektiven Ruhemasse für die Photonen motiviert. Sie verhält sich folglich äquivalent zu einem massebehafteten Teilchen, welches sich in einem zweidimensionalen Fallenpotential bewegt. Dargestellt ist diese Dispersionsrelation in Abbildung 2.3 **b**).

Setzt man typische Werte aus dem Experiment ein ($R = 1$ m, $q = 7$ und $\lambda = 585$ nm), ergeben sich für die Photonenmasse und die Fallenfrequenz folgende Werte:

$$m_{\text{Ph}} = 6,7 \cdot 10^{-36} \text{ kg} \approx 10^{-11} m_{\text{Rb}} \quad \Omega = 2,58 \cdot 10^{11} \text{ Hz} . \quad (2.25)$$

2.2.2 Besetzungszahl transversaler Moden und Bose-Einstein-Kondensation

Es soll erarbeitet werden, wie sich Photonen in solch einem Mikroresonator, der mit einem geeigneten Thermalisierungsmedium gefüllt ist, auf die erlaubten Energieniveaus eben jenes Resonators verteilen. Aufgrund ihres ganzzahligen Spins sind Photonen mittels der Bose-Einstein-Statistik beschreibbar. Diese besagt, dass die Teilchenzahl für einen Zustand der Energie E gegeben ist durch

$$n_{T,\mu}(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-\mu}{k_B T}\right) - 1}, \quad (2.26)$$

mit dem chemischen Potential μ .

Um die Bose-Einstein-Statistik auf das hier vorliegende System aus zu besetzenden Moden des Resonators anwenden zu können, wird das transversale Energiespektrum benötigt. Entsprechend den Eigenenergie-Zuständen eines zweidimensionalen, quantenmechanischen, harmonischen Oszillators mit den Quantenzahlen n_x und n_y ergibt sich [48]

$$E_{n_x, n_y} = m_{\text{Ph}} \frac{c^2}{n^2} + \hbar\Omega (n_x + n_y + 1). \quad (2.27)$$

Zusätzlich werden diese absoluten Energien im nächsten Schritt auf erlaubte transversale Anregungsenergien im harmonischen Fallenpotential neu skaliert. Es folgt

$$u_{n_x, n_y} = E_{n_x, n_y} - m_{\text{Ph}} \frac{c^2}{n^2} - \hbar\Omega = \hbar\Omega (n_x + n_y). \quad (2.28)$$

u_{n_x, n_y} bezeichnet das transversale Anregungsspektrum, welches sich von E_{n_x, n_y} um die Grundzustandsenergie $(m_{\text{Ph}} c^2 / n^2 + \hbar\Omega)$ unterscheidet. Beachtet man, dass für das Licht im Resonator zwei Polarisationszustände erlaubt sind und eine lineare Entartung bezüglich der Quantenzahlen n_x sowie n_y auftritt, kann die Zustandsdichte geschrieben werden als

$$g(u) = 2 \left(\frac{u}{\hbar\Omega} + 1 \right). \quad (2.29)$$

Aus der so gefundenen Zustandsdichte in Kombination mit der Bose-Einstein-Statistik kann die Besetzungszahl der Energieniveaus angegeben werden:

$$n_{T,\mu}(u) = \frac{g(u)}{\exp\left(\frac{u-\mu}{k_B T}\right) - 1} = \frac{2 \left(\frac{u}{\hbar\Omega} + 1 \right)}{\exp\left(\frac{u-\mu}{k_B T}\right) - 1}. \quad (2.30)$$

Das Photonengas, welche diese Zustände besetzt, unterläuft nach wie vor Zyklen aus Absorption und folgender Emission. Diese Zyklen entsprechen einem ständigen Austausch von Energie und Teilchen mit einem Reservoir und das System kann folglich als großkanonisches Ensemble

betrachtet werden. In einem solchen muss das chemische Potential μ der Bedingung

$$\sum_{u=0,\hbar\Omega,2\hbar\Omega,\dots} n_{T,\mu}(u) = N \quad (2.31)$$

genügen, mit der Gesamtteilchenzahl N im System. Erhöht man in solch einem System die Teilchenzahl N und hält dabei Temperatur und Volumen konstant, kann eine Bose-Einstein-Kondensation auftreten.

Die Folge einer steigenden Teilchenzahl ist eine ebenfalls steigende Phasenraumdicke und ein chemisches Potential, welches asymptotisch gegen Null wächst ($\mu \rightarrow 0^-$). Hierdurch divergiert die Besetzung des Grundzustandes $n_{T,\mu=0}(u=0)$, während die Besetzung von Zuständen mit $u > 0$ sättigt. Fügt man weiterhin Photonen zu diesem System hinzu besetzen diese den energetischen Grundzustand, dessen Besetzung schließlich einen makroskopischen Anteil an der Gesamtbesetzung ausmacht. Dieser Zustand wird erreicht, wenn sich eine kritische Anzahl N_c Photonen im Resonator befinden.

$$\begin{aligned} N_c &= \sum_{u=\hbar\Omega,2\hbar\Omega,\dots} \frac{2\left(\frac{u}{\hbar\Omega} + 1\right)}{\exp\left(\frac{u}{k_B T}\right) - 1} \\ &\simeq \int_0^\infty \frac{2x}{\exp\left(\frac{\hbar\Omega}{k_B T}x\right) - 1} dx \\ &= 2\left(\frac{k_B T}{\hbar\Omega}\right)^2 \Gamma(2) \zeta(2) \\ &= \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B T}{\hbar\Omega}\right)^2 \end{aligned} \quad (2.32)$$

Es wurde hierbei angenommen, dass die Energiedifferenz zwischen benachbarten Energieniveaus klein ist ($\hbar\Omega \ll k_B T$), was eine Ersetzung der Summe über die transversalen Zustände durch eine Integration rechtfertigt. Die Lösung dieses Integrals ergibt sich durch die Substitution $x := u/k_B T$ und ist durch die Riemann-Zeta Funktion $\zeta(\alpha)$ sowie die Gamma-Funktion $\Gamma(\alpha)$ gegeben. α gibt die Dimensionalität des Systems an, die hier 2 beträgt. Für die in Gleichung 2.25 angegebene Fallenfrequenz stellt sich für eine Temperatur von 300 K eine kritische Teilchenzahl von $N_c \approx 77\,000$ Photonen ein.

2.3 Experimentelle Umsetzung und abgeleitete Bedingungen

Die beschriebenen theoretischen Konzepte finden auch in experimenteller Umsetzung ihre Anwendung. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, wurden aufbauend auf dieser Prozedur in den letzten Jahren eine Vielzahl an experimentellen Untersuchungen durchgeführt [15, 16, 20, 21, 49, 50]. Diese sollen an dieser Stelle nicht in ihren Details besprochen werden. Vielmehr

wird eine Auflistung gegeben, welche Bedingungen durch das experimentelle Umfeld erfüllt sein müssen, damit ein Bose-Einstein-Kondensat aus Photonen erzeugt werden kann. Diese Bedingungen sind vom Spektralbereich, in dem das Experiment durchgeführt werden soll unabhängig.

- Das Thermalisierungsmedium muss die Kennard-Stepanov-Relation erfüllen und eine Quanteneffizienz nahe 1 aufweisen.
- Der Abstand der Resonatorspiegel muss so gewählt werden, dass nur eine longitudinal Mode in Überlapp mit dem Emissionsspektrum des Thermalisierungsmediums liegt. Somit wird die Zweidimensionalität des Systems garantiert.
- Das Produkt aus Finesse des Resonators und Absorptionswahrscheinlichkeit des Mediums sollte während der Lebensdauer der Photonen im Resonator zu mindestens drei Absorptions- und Reemissionszyklen führen um eine Thermalisierung des Photonengases im Fallenpotential zu erlauben.
- Die Pumpquelle muss initial eine ausreichende Anzahl Photonen bereitstellen um die Photonenzahl im Resonator über die kritische Photonenzahl N_c zu heben.

Somit wurden Rahmenbedingungen gefunden, gegen die spektroskopische Untersuchungen an geeigneten Medien geprüft werden können. Salopp gesagt reduziert sich somit, findet man ein geeignetes Thermalisierungsmedium, die Erzeugung eines Bose-Einstein-Kondensats aus Photonen unabhängig von dem gewählten Spektralbereich zu einem "technischen Problem".

Betrachtet man explizit den vakuum-ultravioletten Spektralbereich, oder genauer die Wellenlängen zwischen 165 und 170 nm, erreichen kommerzielle Spiegelbeschichtungen eine höchste Reflektivität von circa 97 %. Für einen Resonator bestehend aus zwei solcher Spiegel ergibt sich eine Finesse von $\mathcal{F} \approx 100$. Schätzt man die durchschnittliche Anzahl an Zyklen von Absorption und Emission eines Photons während seiner Lebensdauer im Resonator gemäß des Erwartungswertes einer Binomialverteilung ab ergibt sich:

$$N_{\text{Zyklen}} = \mathcal{F} (1 - e^{-\kappa L}) . \quad (2.33)$$

Setzt man N_{Zyklen} auf einen Mindestwert von drei ergibt sich ein benötigter Absorptionskoeffizient κ von

$$\kappa = \ln \left(\frac{\mathcal{F}}{\mathcal{F} - N_{\text{Zyklen}}} \right) L^{-1} \quad (2.34)$$

$$\begin{aligned} \kappa &\approx \ln \left(\frac{100}{100 - 3} \right) (10^{-4} \text{ cm})^{-1} \\ \kappa &\approx 300 \text{ cm}^{-1} . \end{aligned} \quad (2.35)$$

Ein Thermalisierungsmedium kann somit als für das Photonen-BEC "verwendbar" betrachtet werden, wenn es im Wellenlängenbereich zwischen 165 und 170 nm einen Absorptionskoeffizienten von mindestens $\kappa = 300 \text{ cm}^{-1}$ aufweist und die Kennard-Stepanov Relation erfüllt. Hierbei wurde die Resonatorlänge auf 1 μm abgeschätzt. Ist jedoch die Emission des Mediums spektral

breitbandig, so dass bei dieser Länge mehr als eine longitudinale Resonatormode in Überlapp mit dem Emissionsprofil liegt, muss die Resonatorlänge reduziert werden. Dies wiederum erhöht die Ansprüche an den benötigten Absorptionskoeffizienten des Mediums.

Diatomare Moleküle

Im vorangegangenen Kapitel wurde beschrieben, wie ein Photonengas trotz fehlender Stoßthermalisierung durch wiederholte Absorptions- und Reemissionsprozesse in ein thermisches Gleichgewicht mit seiner Umgebung und schließlich zur Bose-Einstein-Kondensation gebracht werden kann. Es stellt sich heraus, dass hierfür die Verwendung eines geeigneten Thermalisierungsmediums unabdingbar ist. Langfristiges Ziel des in dem in dieser Arbeit begonnenen Projekts ist die Übertragung dieses Konzepts auf den Spektralbereich unterhalb von 200 nm. In der Literatur sind keine Untersuchungen bekannt, die ein Medium beschreiben, welches alle gestellten Anforderungen erfüllt. Somit ist es notwendig spektroskopische Analysen durchzuführen um die Eignung eines Mediums zu testen.

Wie in Abschnitt 3.2 gezeigt wird ist das Edelgas Xenon ein vielversprechender Kandidat. Mit einem durch Absorption hervorgerufenem Übergang aus dem Grundzustand in den elektronischen Zustand niedrigster Energie bei einer Wellenlänge von 146,9 nm und einer Emission aus dem sogenannten zweiten Excimerkontinuum bei Wellenlänge um 172 nm liegen sowohl Absorption als auch Emission im gewünschten Spektralbereich [22, 26].

Es ist folglich von Interesse die internen Prozesse in einem, unter Normalbedingungen, monoatomaren Edelgas zu betrachten. Hier soll auf Prozesse der Dimer- beziehungsweise Excimer-Bildung eingegangen werden, welche für ein Verständnis der durchgeführten Messungen unabdingbar sind.

3.1 Zur Physik der diatomaren Moleküle

Xenon als Edelgas ist dafür bekannt, aufgrund seiner vollständig gefüllten äußersten Elektronenschale, unter Normalbedingungen keine chemischen beziehungsweise molekularen Bindungen einzugehen. Trotzdem findet man in Fluoreszenzspektroskopie bereits bei geringen Gasdrücken von der Größenordnung 10 mbar Effekte, die nicht mehr mit dem Bild eines monoatomaren Gases erklärbar sind. Die Fluoreszenz tritt nicht mehr bei der Wellenlänge der Anregung auf, sondern dazu rotverschoben [51]. Ein solches Verhalten wurde bereits in Abschnitt 2.1.1 für

Farbstoffmoleküle beschrieben und als Stokes-Verschiebung identifiziert. Somit liegt die Erklärung nah, dass auch in Xenon Effekte auftreten, die der Molekülphysik zuzuschreiben sind [52].

Wie sich herausstellt ist die Erklärung für das beobachtete Phänomen in der Bildung von Xenon-Dimeren beziehungsweise Excimeren zu finden [53]. Dimer bezeichnet hierbei ein Molekül bestehend aus zwei gleichen Atomen, im Englischen *diatomic molecule*, und ein Excimer ein angeregtes Dimer, *excited dimer*. Die Physik dieser wird zu großen Teilen durch die gleichen Prinzipien beschrieben, wie sie für die vorangehend beschriebenen und in Experimenten zur Bose-Einstein-Kondensation von Photonen verwendeten Farbstoffe gelten. Einer der großen Unterschiede besteht darin, dass in den hier betrachteten Dimeren ein thermisch instabiler Grundzustand gefunden wird. Bei einer Temperatur von 300 K reicht die eingebrachte kinetische Energie zweier stoßender Xenon-Atome aus um, trotz eines Minimums in der potentiellen Energie des molekularen Grundzustands, erneut zu dissoziieren.

Im nachfolgenden Abschnitt wird dargelegt welche Prozesse zur Bildung solcher Dimere und Excimere führen und der Vergleich zu den bereits beschriebenen Farbstoffen gezogen.

3.1.1 Dimere durch Van-der-Waals Bindungen

Betrachtet man ein individuelles Edelgas-Atom so findet man ein Atom, dessen Elektronenschalen abgeschlossen sind. Das bedeutet, dass keine Valenzelektronen mehr für Bindungen zu anderen Atomen verfügbar sind. Ebenso weist dieses Atom im zeitlichen Mittel kein Dipolmoment auf, es hat ein verschwindendes permanentes Dipolmoment. Dies ist jedoch im strengen Sinne nur im zeitlichen Mittel gegeben. In jedem Moment verteilen sich die Elektronen des betrachteten Atoms innerhalb der Wahrscheinlichkeitsverteilung für das von ihnen besetzte Orbital. Es kommt somit zu Fluktuationen innerhalb der Ladungsverteilung des Atoms, was auf kurzen Zeitskalen ein geringes Dipolmoment induzieren kann.

Stößt dieses Atom, Atom *A* genannt, in diesem Zeitpunkt mit einem anderen Edelgasatom, Atom *B*, zusammen, wird durch dieses Dipolmoment auch die Elektronenverteilung des Stoßpartners beeinflusst. Bildlich gesprochen – befinden sich im Moment des Stoßes mehr Elektronen auf der Seite von Atom *A*, die Atom *B* zugewandt ist, so wechselwirken diese mit denen in der Schale von Atom *B* und induzieren dort ebenfalls ein Dipolmoment. Die beiden Atome spüren in Folge eine, wenn auch schwache und kurzreichweitige, Anziehungskraft [54, 55]. Als Gegenspieler zu dieser Van-der-Waals Bindung tritt bei kleinen internuklearen Abständen eine repulsive Kraft auf, die auf die beginnende Überlagerung der Elektronenschalen zurückzuführen ist. Da diese komplett gefüllt sind, verhindert das Pauli-Prinzip eine weitere Annäherung der beiden Atome.

Im Fall der hier betrachteten Edelgas-Atome reicht die Van-der-Waals Bindung bei Zimmertemperatur nicht aus um zwei Atome langfristig aneinander zu binden. Die Bindungsenergie für Xenon im Minimum des Potentials ist mit 21 meV geringer als die thermische Energie, die von den Stoßpartnern eingebracht wird [56]. Erst durch Abkühlen des Gases und der damit verbundenen Verringerung der thermischen Energie der Atome können sich stabile Dimere ausbilden.

3.1.2 Angeregte Dimere – Excimere

Es wird betrachtet wie sich diese Situation ändert, wenn sich eines der beiden Atome während des Stoßes in einem elektronisch angeregten Zustand befindet. Die Elektronenhüllen der beiden Stoßpartner weisen somit keine identische Konfiguration mehr auf. In Folge treten zwei sich ergänzende Prozesse auf, die zu einer Bindung zwischen den beiden Atomen führen können.

Zum einen kommt es zu einer Umverteilung der Elektronen in dem Orbital, aus dem ein Elektron heraus angeregt wurde. Während des Stoßes existiert für diese atomaren Valenzelektronen eine höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den beiden Atomkernen [55]. Hieraus entwickelt sich eine elektrostatische Anziehung zwischen den jeweiligen Atomkernen und der negativ geladenen Elektronenwolke zwischen ihnen. Dieser Effekt würde in gleichem Maße für den Stoß zwischen einem Edelgasatom und einem einfach ionisierten Edelgasatom auftreten.

Zum anderen besetzt in Folge der Anregung ein einzelnes Elektron ein Orbital höherer Energie. Im Stoßpartner ist dieses Orbital jedoch komplett unbesetzt. Die beiden Atome können sich, in der sogenannten *chemischen Bindung*, das Valenzelektron „teilen“, wodurch eine Molekülbindung hervorgerufen wird.

Die Summe aus beiden Effekten konkurriert mit der Coulomb-Abstoßung. Wie stark die auftretende Bindung ist hängt ab von der Elektronenkonfiguration der stoßenden Atome. Im Beispiel von Xenon ergibt sich eine Bindungsenergie für den niederenergetischsten Excimer-Zustand von 550 meV. Diese Bindung ist ungefähr einen Faktor 26 stärker als die Van-der-Waals Bindung und kann somit nicht aufgrund der thermischen Energie der teilnehmenden Atome dissoziieren.

3.1.3 Molekulare Potentialkurven

Im Allgemeinen kann folglich die Beschreibung der Wechselwirkung zwischen zwei Edelgasatomen in drei Bereiche unterteilt werden, die kontinuierlich ineinander übergehen.

- Bei großen internuklearen Abständen kann das Atom als ungestört betrachtet werden. Erreicht ein Dimer diesen internuklearen Abstand ist es als dissoziiert zu betrachten.
- Die beiden atomaren Anteile des Dimer beziehungsweise Excimer erfahren eine attraktive Kraft zueinander. Abhängig von der Elektronenkonfiguration der Stoßpartner entscheidet sich die Stärke der Bindung. Ist diese geringer als die thermische Energie dissoziiert das Molekül. Andernfalls bildet sich ein gebundener Zustand aus.
- Bei kleinen Abständen dominiert die repulsive Kraft der überlappenden Elektronenschalen und verhindert einen Kollaps des Moleküls.

Es besteht die Frage, wie sich diese Dynamik quantitativ beschreiben lässt. Für attraktive Potentiale lieferte 1929 Morse mit dem in der Literatur nach ihm benannten *Morse-Potential* eine Antwort auf diese Frage [57].

$$V(R) = V_k + D_e \left(1 - e^{-\alpha(R-R_e)}\right)^2 \quad (3.1)$$

Die freien Parameter des in diesem Modell benutzten Potentials bezeichnen dabei:

- V_k , Offset für angeregte Zustände entsprechend der Übergangsenergie bei unendlichem Abstand.
- D_e , Tiefe des Potentialtopfes relativ zur Dissoziationsenergie.
- α , äquivalent zur Federkonstante.
- R_e , Position des energetischen Minimums.

Mit diesem Potential ist die Schrödinger-Gleichung analytisch lösbar, wodurch die Vibrationsniveaus der Potentialkurve angegeben werden können.

$$E_v = hv_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) - \frac{h^2 v_0^2}{4D_e} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (3.2)$$

wobei

$$v_0 = \frac{\alpha}{2\pi} \sqrt{\frac{2D_e}{m}} \quad (3.3)$$

mit der Teilchenmasse m angegeben ist. Der erste Term in Gleichung 3.2 ist die Eigenenergie des quantenmechanischen harmonischen Oszillators. Bei diesem sind die Vibrationszustände jedoch äquidistant, was sich nicht mit dem beobachteten Verhalten im Experiment für diatomare Moleküle deckt. Diese haben im Gegensatz zum harmonischen Oszillator in ihrem Potential eine finite Anzahl an erlaubten Energiezuständen, die im ungebundenen Teil des Potentials in ein Kontinuum übergehen. Beschrieben wird dies durch den zweiten Term der Gleichung 3.2.

Die Werte der Parameter des Morse-Potentials werden dabei an das zu betrachtende Dimer sowie an den zu beschreibenden Zustand angepasst und können aus spektroskopischen Untersuchungen gewonnen werden. In der Literatur finden sich für eine große Zahl an Dimeren Parameter, die zur ihrer Beschreibung durch das Morse-Potential verwendet werden können. Dabei reicht die Spanne von bei Zimmertemperatur gebundenen Dimeren, als Beispiel sei O_2 genannt, bis zu exotischeren, nicht-stabilen Dimeren, wie Au_2 [58, 59]. Es sei an dieser Stelle jedoch auch erwähnt, dass eine Vielzahl moderner Arbeiten zur Spektroskopie das Morse-Potential nicht mehr in seiner ursprünglichen Form verwenden. Der Grund dafür ist in seiner geringen Anzahl freier Parameter zu finden. Als Alternativen seien zum einen das *Morse/Long-range* Potential aus dem Jahr 2006 von Le Roy, Huang und Jary genannt. Dieses liefert eine bessere Übereinstimmung für große internukleare Abstände, zum Beispiel in Stickstoff oder auch Cäsium [60, 61]. Zum anderen findet auch die Rydberg-Klein-Rees Methode, *RKR-Method*, Anwendung [62, 63]. Die jedoch in der vorliegenden Arbeit verwendete Methode zur Beschreibung der Interaktion zwischen zwei Xenon-Atomen nutzt eine auf dem Morse-Potential aufbauende Konstruktion der Kurven potentieller Energie. So wird nicht mehr nur ein Satz an Parametern verwendet, wie in Gleichung 3.1 präsentiert, sondern das Potential aus einer Summe aus einzelnen Morse-Potentials berechnet [56]. Dabei ist zu beachten, dass jeder einzelne Beitrag dieser Summe nur einen eingegrenzten Bereich internuklearer Abstände, zwischen $R_{\text{untergrenze}}$ und $R_{\text{obergrenze}}$,

beschreibt. Es ergibt sich folglich

$$V(R) = \sum_k V_k(R) = \sum_k \left(V_k + D_k \left[e^{(-\alpha_k(R-R_k))} - 1 \right]^2 \right) \Theta(R, R_{\text{untergrenze},k}) \left(1 - \Theta(R, R_{\text{obergrenze},k}) \right). \quad (3.4)$$

Die Eingrenzung des Geltungsbereiches eines Teilpotentials ist gegeben durch die Schrittfunction Θ gemäß

$$\Theta(R, x) = \begin{cases} 0, & \text{für } R < x \\ 1, & \text{für } R \geq x \end{cases} \quad (3.5)$$

3.1.4 Dynamik stoßinduzierter Absorption

Es besteht die Frage, welchen Einfluss die beschriebene Stoßdynamik der Atome auf das Absorptionsprofil des Stoffes hat. In Abbildung 3.1 sind schematische Morse-Potentiale für einen Stoß zwischen zwei Atomen im Grundzustand sowie für den Stoß zwischen zwei Atomen, von denen eins sich in einem elektronisch angeregten Zustand befindet, aufgetragen. Ebenfalls sind exemplarisch die Vibrationszustände des angeregten Zustandes eingezeichnet. Prozesse, die in solch einem System ablaufen können, wurden bereits in Abschnitt 2.1.1 beschrieben und sind in großen Teilen auf dieses Schaubild übertragbar. Erneut wird davon ausgegangen, dass sich Änderungen der Elektronenkonfigurationen auf Zeitskalen der Größenordnung 10^{-15} s abspielen, wodurch die Bewegung der Atomkerne vernachlässigt werden kann und somit ein Übergang als instantan und in Abbildung 3.1 vertikal betrachtet werden kann. Einem internuklearen Abstand kann in Folge eine eindeutige Übergangsenergie beziehungsweise eine Übergangswellenlänge zugeordnet werden.

In diesem Schaubild sei angenommen, dass die Bindungsenergie im angeregten Zustand zwischen den beiden atomaren Stoßpartnern um ein Vielfaches größer sei als die kinetische Energie, die den Atomen aufgrund ihrer Temperatur zur Verfügung steht. In solch einem Vorgang ist die Fluoreszenz intuitiv zu verstehen – die Emission erfolgt aus gebundenen Zuständen in das Kontinuum an möglichen Vibrationsniveaus im Grundzustand. In diesem Kontinuum enthalten sind somit Stöße zwischen zwei Grundzustandsatomen, deren Energie groß genug ist um die Coulomb-Abstoßung bis zu einem gewissen Grad zu überwinden. Für diese Stöße findet sich die höchste Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Umkehrpunkt des Potentials – bildlich gesprochen an dem Punkt des Stoßes, an dem die relativen Geschwindigkeiten der beiden Stoßpartner zueinander ein Minimum aufweisen, bevor sie im Anschluss dissoziieren. Als Konsequenz kann in erster Näherung angenommen werden, dass der Franck-Condon-Faktor, siehe Gleichung 2.2, für jedes Vibrationsniveau im angeregten Zustand für den Übergang in den Grundzustand gleich ist. Somit hängt das spektrale Profil der Emission näherungsweise nur noch von der sich einstellenden Verteilung in der Besetzung der Vibrationsniveaus ab. Folgt diese einer Boltzmann-Verteilung, hat das Excimer also durch Stöße mit seiner Umgebung während der Lebensdauer des angeregten Zustands ein thermisches Gleichgewicht mit seiner Umgebung erreicht. Die Emission ist in ihrer spektralen Verteilung folglich unabhängig von einer weiteren Erhöhung des Drucks beziehungsweise der Dichte des Gases. Emission, die aus diesem Prozess entsteht, wird als

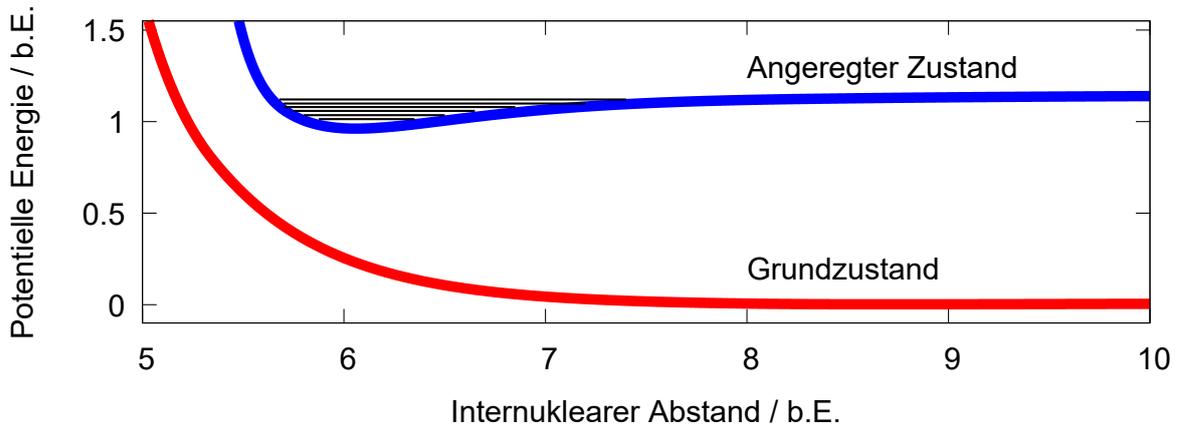


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Morse-Potentiale für den Stoß zweier Edelgasatome, die sich jeweils in ihrem elektronischen Grundzustand befinden (rote Kurve), sowie für den Fall, dass eines der beiden Atome sich in einem elektronisch angeregten Zustand befindet (blaue Kurve). Im angeregten Zustand, in dem das entstehende Molekül Excimer genannt wird, kann die Bindungsenergie zwischen den Atomen die Coulomb-Abstoßung überwinden und einen gebundenen Zustand bilden in dem sich eine endliche Anzahl Vibrationsniveaus befinden.

zweites Excimerkontinuum bezeichnet. Das erste Excimerkontinuum bezeichnet hingegen die Emission aus hohen Vibrationszuständen. Diese entsteht, wenn das Excimer aufgrund einer zu geringen Stoßrate kein thermisches Equilibrium mit seiner Umgebung erreichen kann - die hierdurch verursachte Emission ist somit bei intermediären Gasdichten aufzufinden. Folglich liegt, spektral gesehen, das erste Excimerkontinuum zwischen der atomaren Übergangswellenlänge und der Verteilung des zweiten Excimerkontinuums.

Für die Absorption ist die Beschreibung der Situation mathematisch komplexer. Im Gegensatz zur Fluoreszenz kann nicht davon ausgegangen werden, dass das Dimer im thermischen Equilibrium steht. Um dieses zu erreichen wären wiederholte Stöße mit seiner Umgebung notwendig. Da die Bindungsenergie im Grundzustand hier zu gering ist um die Stoßpartner zu binden muss angenommen werden, dass das Dimer während seiner Lebensdauer keine weiteren Stöße mit seiner Umgebung vollzieht, da die Lebensdauer die Dauer eines Stoßes beträgt. Folglich entstehen Dimere aus zwei Atomen, deren kinetische Energie über eine thermische Verteilung bestimmt ist, müssen selber jedoch als isoliert betrachtet werden. Trotz dessen ist die Gesamtheit der Dimere in ihren internuklearen Abständen nicht zufällig verteilt, sondern es stellt sich auch hier eine Wahrscheinlichkeitsverteilung ein. Beschrieben wird diese durch die quasi-statische Näherung, englisch *quasistatic theory* [23, 64–66]. Namensgebende für die quasi-statischen Näherung ist die bereits erwähnte Annahme, dass die Bewegung der Atomkerne während eines elektronischen Übergangs zu vernachlässigen ist.

Der Absorptionskoeffizient abseits der atomaren Resonanz $\kappa(R)$ setzt sich dabei zusammen aus den folgenden Parametern [66, 67]:

- Der Rate an Kollisionen Γ , die ein Grundzustandsatom G erfährt.
- Die mittlere Verteilung der Störatome S auf die internuklearen Abstände R

- $P(\nu, R)$ die Übergangswahrscheinlichkeit aus dem Grundzustand in den angeregten Zustand für einen internuklearen Abstand R .

Es wird somit die Näherung getroffen:

$$\begin{aligned}
 \kappa(R) &= \Gamma \times N(R) \times \sum_{\nu=0}^{\infty} P(\nu, R) \\
 &\approx N_G \bar{v}_{GS} \sigma \times \sum_{\nu=0}^{\infty} N_S 4\pi R^2 \left[\frac{d\Delta V(R)}{dR} \right]^{-1} \frac{P_B(E_\nu)}{\sum_{E_\nu} P_B(E_\nu)} \times \sum_{\nu=0}^{\infty} P(\nu, R) \\
 &= N_G \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu}} \left(\frac{d_G + d_S}{2} \right)^2 \times \sum_{\nu=0}^{\infty} N_S 4\pi R^2 \left[\frac{d\Delta V(R)}{dR} \right]^{-1} \frac{P_B(E_\nu)}{\sum_{E_\nu} P_B(E_\nu)} \times P(\nu, R) \quad (3.6)
 \end{aligned}$$

Hierbei wird durch N_G die Dichte der betrachteten Grundzustandsatome beschrieben, N_S ist die Dichte der Störatome. \bar{v}_{GS} gibt die mittlere Geschwindigkeit der Maxwell-Boltzmann-Verteilung an, wobei μ die reduzierte Masse $\mu = (M_G \cdot M_S)/(M_G + M_S)$ angibt, sowie σ den geometrischen Wirkungsquerschnitt der Atome.

Weiterhin ist die Besetzung der erlaubten Energien des Ausgangszustands einzurechnen. Diese ist durch eine normierte Boltzmann-Verteilung gegeben, da zufällig zwei Atome aus einer thermischen Verteilung als Stoßpartner ausgewählt werden. Zu beachten ist hier jedoch, dass in der gewählten Beschreibung die potentielle Energie bei unendlichem Abstand der Stoßpartner auf null gesetzt wird. Da jedoch im Grundzustand, wie beschrieben, eine attraktive Van-der-Waals Bindung auftritt, verringert sich die potentielle Energie des Systems - die Energien werden in diesem Referenzsystem negativ. Um diese in die Betrachtung einbeziehen zu können, wird der Herleitung von Hedges et al. gefolgt [64]. Diese besagt, mit $u = \frac{E_\nu}{k_B T}$,

$$P_B(E_\nu) = \begin{cases} \exp(-u) & \text{für } E_\nu \geq 0 \\ \exp(-u) \int_{-u}^{\infty} \sqrt{\frac{4y}{\pi}} \exp(-y) dy & \text{sonst.} \end{cases} \quad (3.7)$$

Eine Berechnung dieser Verteilung wird für die Simulation der Absorption von Xenon benötigt. Ihr Ergebnis ist in Abbildung 5.11 zu finden.

Im letzten Term, der sich als Übergangswahrscheinlichkeit $P(\nu, R)$ identifizieren lässt, wird der Effekt betrachtet, dass nicht jedes im Grundzustand besetzbare Energieniveau die gleiche Übergangswahrscheinlichkeit in den angeregten Zustand hat. Dieser Umstand wurde bereits zu Beginn dieses Abschnittes bei der Erklärung der auftretenden Emission beschrieben. Berechnen lässt sich diese Wahrscheinlichkeit für ein gegebenes Vibrationsniveau gemäß

$$P(\nu, R) = \sum_{\nu'=0}^{\infty} |\Psi_{\nu'}(R) \Psi_\nu(R)|^2 \quad (3.8)$$

mit den Wellenfunktionen $\Psi_{\nu'}(R)$ des Endzustands und $\Psi_\nu(R)$ des Ausgangszustands. Dies entspricht dem Äquivalent zu den Franck-Condon-Faktoren, jedoch ohne dass das Integral

über den internuklearen Abstand ausgeführt wird. Das Ergebnis ist dementsprechend eine ortsabhängige Wahrscheinlichkeitsverteilung, wobei erneut jedem internuklearen Abstand eine eindeutige Übergangswellenlänge zugeordnet werden kann [67].

Betrachtet man erneut Gleichung 3.6 fällt auf, dass für ein gegebenes Potential $V(R)$ nahezu alle benötigten Parameter a priori bekannt sind. Einzig die Übergangswahrscheinlichkeiten aus den einzelnen Vibrationsniveaus $P(\nu, R)$ sowie die Besetzung dieser muss durch Berechnungen gefunden werden. Somit bietet sich dieses System für numerische Simulationen ohne freie Parameter an, wie sie in Kapitel 5.2 durchgeführt werden.

3.2 Eigenschaften von Xenon

In diesem Abschnitt wird ein Blick auf für diese Arbeiten relevanten Eigenschaften von Xenon geworfen. Zuerst wird auf das Druck-Temperatur-Phasendiagramm eingegangen und anschließend die verwendeten Morse-Potentialkurven beschrieben. Abschließend soll eine Übersicht über vorhergehende Messungen an Xenon gegeben werden, die bereits in früheren Arbeiten anderer Forschungsgruppen durchgeführt wurden.

3.2.1 Temperatur-Druck-Phasendiagramm

In Abbildung 3.2 ist das Phasendiagramm in Form eines Druck-Temperatur-Diagramms für reines Xenon aufgetragen [68, 69]. Bei Zimmertemperatur und einem Druck von 1 bar, auch *NTP* (*normal temperature and pressure*) beziehungsweise Standardbedingungen genannt, befindet sich Xenon im gasförmigen Aggregatzustand.

Unter isothermer Erhöhung des Gasdrucks verflüssigt sich das Xenon nicht, sondern geht in den superkritischen Bereich des Phasendiagramms über. Dieser Bereich ist definiert durch die kritische Temperatur von $T_c = 289,733 \text{ K} = 16,583 \text{ °C}$ und einem kritischen Druck von $P_c = 58,4 \text{ bar}$ [10, 70]. In diesem besitzt das Xenon Eigenschaften aus der gasförmigen sowie aus der flüssigen Phase. So zeigt es, wie ein Gas, keinerlei Oberflächenspannung bei gleichzeitigen Lösungsmitelegenschaften und einer Dichte wie die einer Flüssigkeit. Im Gegensatz zur Schmelzkurve und der Kondensationskurve geht der Übergang in den superkritischen Bereich weder mit einem Phasenübergang erster noch zweiter Ordnung einher – das System ändert sich kontinuierlich [71, 72]. Einzig eine Unterscheidung zwischen "gasartig" und "flüssigkeitsartig" lässt sich mittels der sogenannten Widom-Linie treffen. Diese ist durch die stetige Verlängerung der Kondensationskurve, also der Grenze zwischen der gasförmigen und der flüssigen Phase, zu finden [73].

Oberhalb der Temperatur $T_{\text{tripel}} = 161,4 \text{ K} = -111,7 \text{ °C}$ und des Drucks $P_{\text{tripel}} = 0,82 \text{ bar}$ des Tripelpunktes und unterhalb des kritischen Punktes kann Xenon in den flüssigen Bereich des Phasendiagramms übergehen.

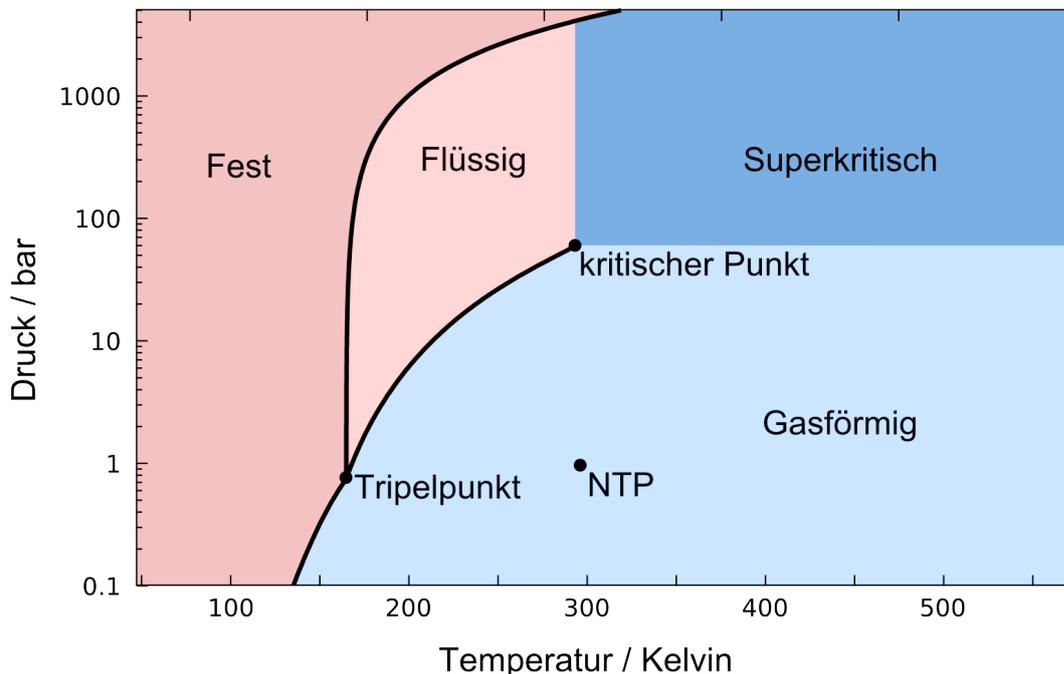


Abbildung 3.2: Druck-Temperatur-Phasendiagramm für reines Xenon. Der kritische Punkt ist gegeben durch eine Temperatur $T_c = 289,733$ K und einem Druck von $P_c = 58,4$ bar. Der Tripelpunkt findet sich bei $T_{\text{tripel}} = 161,4$ K und $P_{\text{tripel}} = 0,82$ bar. [68, 69]

3.2.2 Verwendete Potentialkurven

Für das System aus zwei stoßenden Xenon-Atomen werden hier die Potentiale gemäß der Arbeiten von Matti Selg verwendet [56]. Diese bestehen gemäß Gleichung 3.4 nicht aus einem einzelnen Morse-Potential, sondern aus einer Summe an Potentialen, deren Einzelteile nur für bestimmte internukleare Abstände verwendet werden. In Tabelle 3.1 sind die verwendeten Parameter aufgelistet. In Abbildung 3.3 a) sind die so konstruierten Molekularlinien als Funktion des internuklearen Abstands zweier Xenon-Atome im Grundzustand, dem $X0_g^+$ Zustand, sowie für den Fall, dass sich eines der beiden Atome im niederenergetischsten angeregten Zustand befindet, $A0_u$, dargestellt. Teil b) und c) zeigen Vergrößerungen der Minima des Grundzustands und des angeregten Zustands. Die in Abschnitt 3.1.1 sowie Abschnitt 3.1.2 beschriebenen Effekte sind hier gut beobachtbar. Das Minimum im Grundzustand befindet sich bei einem internuklearen Abstand von $4,36 \text{ \AA}$, wobei der van-der-Waals Radius von Xenon mit $2,16 \text{ \AA}$ angegeben wird [74]. Dabei sollte in Betracht gezogen werden, dass eine scharfe Grenze der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen, wie vom van-der-Waals Radius impliziert, nicht real existiert. Somit liegt das Minimum des Grundzustands bei nahezu dem erwarteten Abstand - dort wo gerade noch kein Überlapp zwischen den Elektronenschalen der Stoßpartner vorliegt.

Im angeregten Zustand findet sich ein Minimum bei 3 \AA mit einer Bindungsenergie von 551 meV . Geht man davon aus, dass ein Xenon-Atom mit Licht bei einer Wellenlänge von 147 nm angeregt

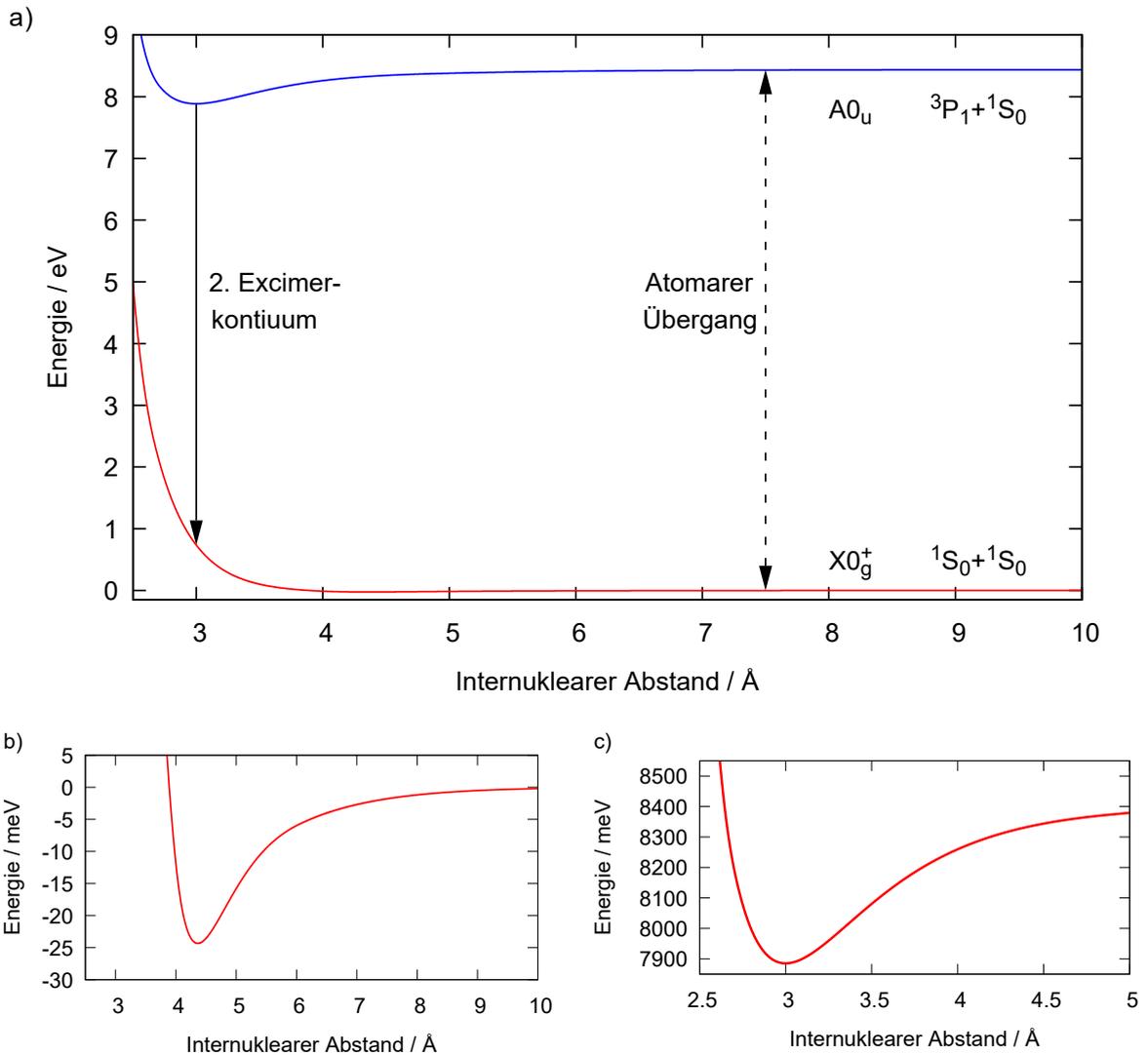


Abbildung 3.3: Darstellung der zugrundeliegenden Potentialkurven für die beiden betrachteten Zustände. **a)** Xe_2 Potential als Funktion des internuklearen Abstands für den elektronischen Grundzustand (rote Kurve) sowie für den niederenergetischsten elektronisch angeregten Zustand (blaue Kurve). Der atomare Übergang ist angedeutet bei einem internuklearen Abstand von 7,5 Å. **b)** Vergrößerte Darstellung des Minimums des Grundzustandes und **c)** des angeregten Zustandes.

Zustand	k	$R_{\text{untergrenze}} / \text{Å}$	$R_{\text{obergrenze}} / \text{Å}$	D_k / meV	$\alpha_k / 1/\text{Å}$	$R_k / \text{Å}$	V_k / meV
$X0_g^+$	0	0	2,67	0,0822223	3,21394	4,175965	1088,71
	1	2,67	3,6	0,0238518	1,73103	6,000885	-31,971
	2	3,6	4,0	0,0207829	1,61584	6,235489	-38,861
	3	4,0	6,0515	21,629	1,5537	4,3634	-24,329
	4	6,0515	∞	-0,0155844	0,37552	14,0515	0
$A1_u$	0	0	2,71	0,186119	4,83408	3,462782	7912,3
	1	2,71	4,84	515,53	1,9	3,00	7885,37
	2	4,84	∞	-0,092079	0,4154	12,84085	8436,6

Tabelle 3.1: Verwendete Parameter für das zusammengesetzte Morse-Potential nach [56].

wurde, entsprechend einer Energie von 8,43 eV, läge die Emissionsenergie aus dem niedrigsten Vibrationsniveau des angeregten Zustands bei 7,88 eV. Da die Emission jedoch zentriert um eine Energie von 7,21 eV auftritt muss folglich die übrige Energie in kinetische Energie des dissoziierenden Atompaars im Grundzustand übertragen werden. Diese Fluoreszenz wird, wie in Abschnitt 3.1.4 beschrieben, als das zweite Excimerkontinuum identifiziert.

Es sei erwähnt, bei nahezu gleicher Energie wie der $A0_u$ -Zustand, welcher aufgrund seiner Spin-Multiplizität als Singulett-Zustand eingeordnet wird, der $A1_u$ -Zustand verläuft. Dieser hat die Spin-Multiplizität eines Triplett-Zustands. Er setzt sich zusammen aus dem Stoß eines Atoms im $1S_0$ -Grundzustand und einem Atom im $3P_2$ -Zustand. Dieser Zustand liegt bei einer Übergangsenergie von 8,31 eV relativ zum Grundzustand beziehungsweise einer Übergangswellenlänge von 149,1 nm [75]. Wie in Abschnitt 2.1.1 erwähnt, ist dies jedoch ein Dipol-verbotener Übergang. Bei der Durchführung von Absorptionsspektroskopie mittels Ein-Photonen-Anregung kann er somit nicht angeregt werden. Jedoch kann, aufgrund der großen Spin-Bahn-Kopplung für das Xenon-Atom, dieser Zustand über Interkombination aus dem $A0_u$ Singulett-Zustand besetzt werden. Die hierdurch auftretende Phosphoreszenz ist in der Emission von Xenon nur aufgrund ihrer längeren Lebensdauer von der Fluoreszenz zu unterscheiden. Für gasförmiges Xenon findet sich eine Lebensdauer des Singulett-Zustands von $(4,5 \pm 0,1)$ ns während der Triplett-Zustand eine Lebensdauer von (100 ± 5) ns aufweist [76]. Spektral aufgelöst erscheinen Fluoreszenz und Phosphoreszenz jedoch überlagert und ununterscheidbar [77, 78]. Somit nähern sich die Zustände bei kleiner werdenden internuklearen Abständen energetisch gesehen an. Es wird deshalb in dieser Arbeit bei Messungen der Emissionsspektren nicht zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz unterschieden.

3.2.3 Übersicht über bisherige spektroskopische Messungen des Xenon-Übergangs

Die spektroskopische Untersuchung an Xenon, in Absorption und Emission, ist an sich kein neues Konzept. Bereits 1927 gab es erste Messungen der Absorption von Xenon im VUV-Spektralbereich [79]. Dementsprechend ist es von Interesse eine Übersicht über den für diese

Arbeit relevanten Stand der Forschung über die Absorption und Emission von Xenon als Gas und Flüssigkeit sowie im superkritischen Bereich zu verschaffen.

Gasförmiges Xenon

Aufgrund der Natur von Xenon, sich bei Zimmertemperatur und Drücken unterhalb von 58,4 bar im gasförmigen Zustand zu befinden, ist dieser Bereich des Phasendiagramms am einfachsten zugänglich und folglich auch in vielen Belangen am stärksten untersucht. Bezüglich Messungen der Absorption sei hier die Arbeit von Borovich et al. genannt, deren Breitbandmessungen der Absorption der Resonanz bei 146,9 nm bei Gasdrücken zwischen 0,2 und 20 bar den in dieser Arbeit enthaltenen Messungen inhaltlich und in ihrer Zielsetzung am nächsten kommen [22]. Ziel der Messungen war zu bestimmen, ob der Bau eines Excimer-Lasers mit Xenon-Excimeren als aktivem Medium möglich sei. Ihr Ergebnis war, dass im roten Flügel der Absorption, die gemäß Abschnitt 3.2.2 durch Absorption in den Singulett-Molekülzustand zu verstehen ist, der Absorptionskoeffizient stärker als quadratisch mit dem Druck wächst. Dies impliziert, dass auch Prozesse höherer Ordnung, zum Beispiel infolge von Stößen dreier Xenon-Atome, eine Rolle für die Absorption fernab der Resonanz spielen können. Für die zentrale Wellenlänge der Emission von Xenon wird jedoch auch bei Drücken von 20 bar ein Absorptionskoeffizient von maximal $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ abgeschätzt. Zu einem ähnlichen Ergebnis kommen auch Gerardo und Johnson, die bei Drücken bis zu 35 bar und Temperaturen von 100 °C oberhalb einer Wellenlänge von 162 nm jegliche Abschwächung des transmittierten Lichtes nicht auf Absorption sondern auf Streuung hervorgerufen durch makroskopische Dichtefluktuationen in der Probe zurückführen [80].

Die Fluoreszenz von gasförmigem Xenon ist in einer Vielzahl von Quellen mittels unterschiedlicher Anregungsmechanismen untersucht worden [24–26, 81–85]. Gemein haben diese Quellen, dass sie bei Drücken oberhalb von 100 mbar nahezu ausschließlich Emission beobachten, die um eine Wellenlänge von 172 nm zentriert ist. Jegliche Emission auf anderen Übergängen wird bei weiter steigendem Druck zunehmend stärker reabsorbiert, ein Prozess der *radiation trapping* genannt wird, und die molekulare Anregung kaskadiert in den Singulett- und den Triplettzustand, die durch Fluoreszenz und Phosphoreszenz zur Emission beitragen [51]. Die spektrale Halbwertsbreite der Emission zeigt sich dabei unabhängig vom Druck mit ungefähr 13 nm. Gemäß Borovich et al. beträgt zudem die Quanteneffizienz der Emission, unter Anregung der atomaren Resonanz bei 147 nm, bis zu 90 % [26].

Superkritisches Xenon

Im Gegensatz zu einer größeren Auswahl an Quellen für gasförmiges Xenon existieren für superkritisches Xenon so gut wie keine Quellen. Die einzig bekannte Quelle, die einen Hinweis auf die Absorption gibt, findet sich in Koehler et al. [86]. In dieser wird zwar vorrangig die Emission von gasförmigem Xenon und Argon untersucht, eine Messung behandelt jedoch die druckabhängige Transmission des zweiten Excimerkontinuums durch eine 13 cm lange, ebenfalls mit Xenon gefüllte, Gaszelle. Bei Erhöhung des Drucks bis knapp unterhalb des

kritischen Drucks fällt die Transmission von nahezu 100 % auf kleiner 1 % ab. Diese Absenkung der Transmission beginnt bei einem Druck von 53 bar. Dies deutet an, dass bei einer weiteren Druckerhöhung und einem Übergang in den superkritischen Bereich Xenon aufgrund von Streuung oder Absorption eine geringe Transmission für Wellenlängen aufweist, bei denen unterhalb des kritischen Drucks die Emission auftritt. Da keine weiteren Messungen zur Absorption oder Emission vom superkritischem Xenon im VUV-Spektralbereich bekannt sind, ist diese Messung der einzige Hinweis auf das spektroskopischen Eigenschaften in diesem Bereich des P-T-Phasendiagramms.

Flüssiges Xenon

Für flüssiges Xenon ist nur eine Quelle bekannt, die sich mit der breitbandigen Absorption von VUV-Strahlung beschäftigt [13]. McLennan und Turnbull berichten in dieser 1930 unter anderem Messungen zur Absorption von flüssigem Xenon für verschiedene Temperaturen und Drücke, die jeweils im Phasendiagramm nur knapp oberhalb der Siedekurve aufzufinden sind. Ihre Ergebnisse beschreiben dabei die gemessene Transmission durch eine Zelle der Länge 2 mm. Die erhaltenen Messdaten zeigen direkt nach erfolgtem Phasenübergang, im Bereich eines Gasdrucks von 52 bar oberhalb der Flüssigkeit, eine Verbreiterung des roten Flügels der Absorption von 158,4 nm auf 206,2 nm. Bei einem weiteren Absenken der Temperatur und des Gasdruckes setzt sich der hier beobachtete Trend fort, bis die spektrale Ausdehnung bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 38 bar ihr Maximum erreicht. Für diese Parameter findet bis 255,8 nm keine beobachtete Transmission durch das flüssige Xenon statt. Nähert man sich der Temperatur bei der flüssiges Xenon den Phasenübergang zu festem Xenon durchläuft, verschiebt sich die beobachtete Absorptionsflanke zurück in Richtung der atomaren Resonanz und liegt, nahe dem Tripelpunkt, für die Temperatur $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einem Gasdruck von 1 bar bei 178,3 nm. Dieses beschriebene Verhalten lässt Parallelen zu der Messung von Koehler et al. für Xenon bei Drücken nahe aber unterhalb des kritischen Druck erahnen, da sich die Dichten im flüssigen und superkritischen Bereich ähneln [86].

In Kontrast hierzu stehen vorhandene Messungen bezüglich der Reabsorption der Emission aus flüssigem Xenon. Diese Messungen behandeln die Frage, welcher Anteil von Emission aus dem zweiten Excimerkontinuum bei Temperaturen nahe dem Gefrierpunkt von Xenon in Abhängigkeit von der Entfernung zur Emissionsquelle gemessen werden kann. Es zeigt sich, dass unter diesen Bedingungen in einem Abstand von (36 ± 2) cm die gemessene Emissionsstärke auf $1/e$ abfällt [14, 87]. Da dieser Wert innerhalb seiner Fehlergrenzen mit Berechnungen der Streulänge über den Prozess der Rayleigh-Streuung übereinstimmt, ist kein großer Beitrag von Absorption zu erkennen [8, 88].

Die Emissionswellenlänge ist in der Flüssigkeit, gegenüber der des Gases, verschoben. Anstelle von einer Peak-Emission bei 172 nm ist eine Wellenlänge von $(174,8 \pm 0,2)$ nm zu finden [89]. Hier sei erwähnt, dass in älteren Quellen der Wert von 174,0 nm oder auch 178,0 nm angegeben wird, welcher fälschlicherweise auch noch in moderneren Veröffentlichungen Verwendung findet [90–92]. Eine physikalische Ursache für diese Verschiebung wird in der Mehrzahl der Quellen nicht genannt. Mögliche Ursachen wären eine Änderung der Kurven potentieller Energie für die

erzeugten Dimere beziehungsweise Excimere oder einer Verschiebung des Spektrums zu kleineren Energien aufgrund erfolgender Reabsorption, siehe Kapitel 2. Ein weiterer Erklärungsansatz findet sich in Form von Exzitonen, die nach ihrer Erzeugung in einer lokalen Gitterstruktur gefangen sind [93]. Die Existenz von Wannier-Exzitonen in festem wie auch flüssigem Xenon ist in einer Vielzahl an Veröffentlichungen geprüft worden [94–98]. Dabei wird die Emission dem $n = 1, \Gamma(\frac{3}{2})$ Exziton zugeschrieben [99]. Einher geht dieser Übergang von einem Excimer-Modell zu einem Exzitonen-Modell mit einer verkürzten Lebensdauer des angeregten Zustands. Anstelle von Abfallzeiten von $(4,5 \pm 0,1)$ ns und (100 ± 5) ns für den Singulett beziehungsweise den Triplett-Zustand finden sich hier $(1,4 \pm 0,1)$ ns und $(19,0 \pm 0,5)$ ns respektive [76].

Experimenteller Aufbau

Im Folgenden wird der im Rahmen dieser Arbeit konstruierte und genutzte experimentelle Aufbau für Absorptions- und Emissionsspektroskopie beschrieben. Es versteht sich, da dieses Experiment im Rahmen dieser Arbeit von Grund auf aufgebaut wurde, dass es viele Iterationen dieser Aufbauten gab. Hier präsentiert wird die Konfiguration, wie sie aktuell im Experiment verwendet wird. Zunächst wird der verwendete Aufbau in seiner Gesamtheit vorgestellt und im Weiteren auf die Beschreibung und Funktion der einzelnen Bestandteile eingegangen. Im Anschluss werden Charakterisierungsmessungen präsentiert, welche die funktionellen Aspekte und Grenzen der Apparatur darlegen.

4.1 Hochdruckzellen

Möchte man einen Stoff spektroskopisch untersuchen, ist es unabdingbar diesen unter den gewünschten und möglichst stabilen Bedingungen in den Aufbau des Experimentes einzubringen. In dieser Arbeit werden hierzu verschiedene Hochdruckzellen verwendet. Die Entwicklung dieser durchlief dabei einige Iterationen, von denen nur einige wenige für die Messung der Daten in dieser Arbeit verwendet wurden. Nachvollziehen lässt sich dieser iterative Fortschritt in Diplom- und Masterarbeiten, die im Rahmen dieser Doktorarbeit betreut wurden [69, 100–102]. Aus diesem Grund soll an dieser Stelle nur auf die beiden hauptsächlich verwendeten Hochdruckzellen eingegangen werden.

In Abbildung 4.1 **a)** ist die technische Zeichnung der verwendeten Fünf-Fenster-Zelle abgebildet [103]. Diese bietet auf zwei Achsen die Möglichkeit, Licht durch die durch den Gasanschluss eingefüllte Probe zu leiten. Das Gas oder die Flüssigkeit ist dabei durch 5 mm dicke Magnesiumfluorid-Fenster (MgF_2) eingeschlossen, die einem Druck von bis zu 200 bar standhalten (Firma: *Korth Kristalle*). In ihrer ursprünglichen Form befinden sich die Fenster dabei (20 ± 1) mm voneinander entfernt. Durch den Einsatz von Stufenfenstern kann die Zellenlänge in der Theorie beliebig verkürzt werden, experimentell konnten Zellenlängen bis zu $(800 \pm 10) \mu\text{m}$ realisiert werden. In Teil **b)** der Abbildung ist das verwendete Dichtsystem abgebildet, bei dem mittels Teflonband, dargestellt in rot, Unebenheiten zwischen dem Metallkörper

und dem Fenster abgedichtet werden. Für Messungen der Emission wird ein Stufenfenster in

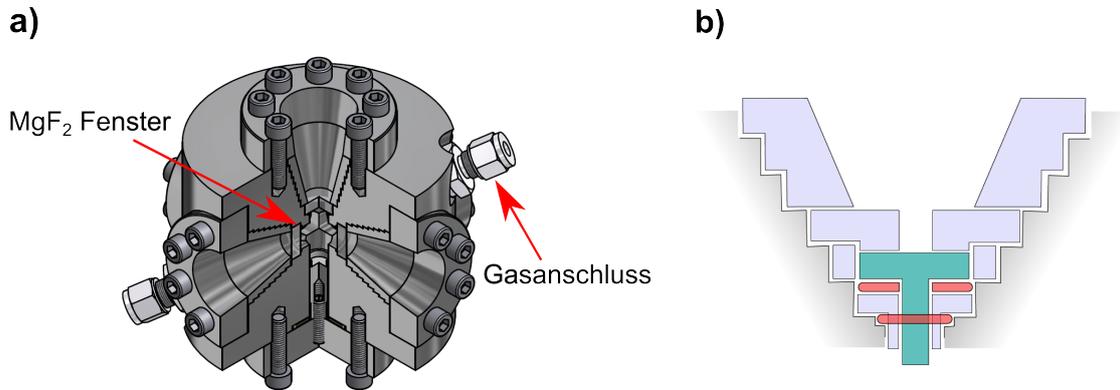


Abbildung 4.1: **a)** Technische Zeichnung der verwendeten Hochdruckzelle mit fünf Fenstern. Der Einsatz von Stufenfenstern erlaubt es den ursprünglichen Abstand von 2 cm zwischen zwei gegenüberliegenden Fenstern zu verringern. Zudem kann hierdurch ein unter 90° stehender Detektor Emission am Eintrittspunkt der anregenden Strahlung in die Probe messen. **b)** Dichtsystem der Zelle. Ein Stufenfenster wird durch einen Metallflansch an den Zellenkörper gepresst. Teflonband (dargestellt in rot) gleicht hierbei mikroskopische Unebenheiten aus und trägt zur Dichtung bei [100, 103].

der Zelle verbaut. Dieses erlaubt den Punkt, an dem eintretendes Licht erstmals mit der Probe interagiert, tiefer in die Zelle zu verschieben. Folglich kann die Emission unter einem Winkel von 90° im Vergleich zur Anregungsachse gemessen werden, da der Übergangspunkt des Lichtes aus dem Fenster in die Probe in das Sichtfeld des unter 90° stehenden Detektors verschoben wird.

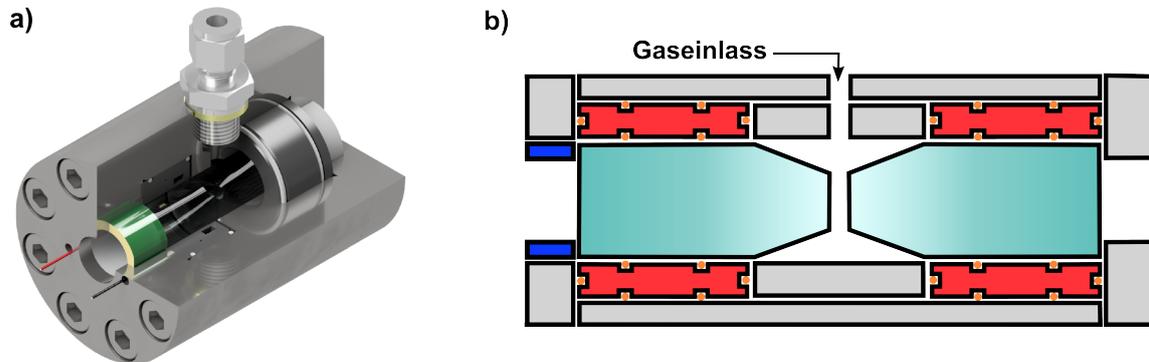


Abbildung 4.2: **a)** Technische Zeichnung der zweiten verwendeten Zelle, die zur Messung der Absorption verwendet wird. **b)** Schematische Darstellung der Hochdruckzelle. In dieser Version sind die Fenster umgeben von durch Kohlenstoff verstärktes Teflon (rot) und Teflon-Ringen (orange). Zusätzlich kann ein piezoelektrisches Element (blau) verbaut werden, welches unabhängig von der Zellendichtung eines der Fenster bewegen kann [69, 102, 103].

Abbildung 4.2 a) zeigt die technische Zeichnung der weiteren verwendeten Hochdruckzelle. Diese besitzt nur zwei MgF₂-Fenster und wird für Absorptionsmessungen verwendet, wobei sie eine Länge von $(180 \pm 10) \mu\text{m}$ aufweist. Die Fenster haben in dieser Variante eine Länge

von 30 mm und einen Durchmesser von 20 mm, der konisch zu einer 7 mm-Durchmesser Frontfläche zuläuft. Auf die Transmission für Licht zwischen 115 und 200 nm hat diese Änderung der Fensterlänge keinen negativen Einfluss, da in reinem MgF_2 Verluste fast ausschließlich auf Oberflächeneffekte zurückzuführen sind [102, 104]. Es wird ein radial um das Fenster angeordnetes Dichtsystem verwendet, welches den Einsatz eines piezoelektrischen Elementes erlaubt. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht verwendet, erlaubt jedoch langfristig eine Bewegung der Zellenfenster ohne die Dichtigkeit der Zelle zu beeinflussen. Durch Beschichtung der Frontflächen dieser Fenster mit einer geeigneten hochreflektiven Beschichtung könnte diese Zelle, mit geringfügigen Veränderungen, einen Prototypen eines mit Gas bei hohem Druck beziehungsweise einer Flüssigkeit gefüllten Mikroresonators darstellen.

4.2 Aufbau zur Absorptionsspektroskopie

Das Ziel der Konstruktion des hier präsentierten Aufbaues zur Durchführung von Absorptionsspektroskopie ist es, einen kompakten und in sich abgeschlossenen Aufbau zu schaffen, welcher es erlaubt Gase und Flüssigkeiten im vakuum-ultravioletten Spektralbereich zu untersuchen. Dieses Ziel wird mit dem in Abbildung 4.3 gezeigten Aufbau erreicht. Hierbei wird zuerst aus dem spektral breitbandigen Licht einer Deuteriumlampe mittels eines Monochromators eine quasi-monochromatische Quelle erzeugt. Das Licht, welches durch den Ausgangsspalt des Monochromators transmittiert wird, wird kollimiert und in zwei Pfade aufgeteilt - einen durch die Hochdruckzelle, welche die zu untersuchende Probe beinhaltet, und einen um die Hochdruckzelle herum. Die Aufteilung wird durch das Vorbeiführen eines Teiles des Lichtstrahles am Spiegel vor der Hochdruckzelle erreicht. Der Grund hierfür liegt in der Instabilität der Intensität der Deuteriumlampe, wie in Kapitel 4.2.3 beschrieben. Somit erlaubt der Pfad um die Probe herum die wellenlängenabhängige Lampenleistung nahezu zum Zeitpunkt der Messung durch die Hochdruckzelle zu messen um im weiteren Verlauf der Analyse die Veränderung der Lichtleistung zu korrigieren. Durch einen Klappspiegel kann ausgewählt werden, welcher der beiden Pfade in ein kommerzielles McPherson Spektrometer eingekoppelt und auf der angeschlossenen CCD-Kamera aufgenommen werden soll.

Die einzelnen Bestandteile und der sich daraus ergebende Experiment-Zyklus werden in den folgenden Abschnitten präsentiert.

4.2.1 Vakuumumgebung

Wie der Name des Spektralbereiches bereits impliziert, müssen Experimente im vakuum-ultravioletten Spektralbereich in einem Vakuum durchgeführt werden. Dies liegt im Wellenlängenbereich zwischen 115 und 200 nm größtenteils an der Absorption durch molekularen Sauerstoff. Somit genügt es das benötigte Vakuum, damit das Licht beim Durchlaufen des Experimentaufbaus vernachlässigbare Verluste erfährt, über den Absorptionskoeffizienten von O_2 abzuschätzen. Nimmt man als Grenze der zu vernachlässigenden Verluste 1 % an, lässt sich über das Lambert-Beer'sche Gesetz sowie den maximalen Absorptionskoeffizient von

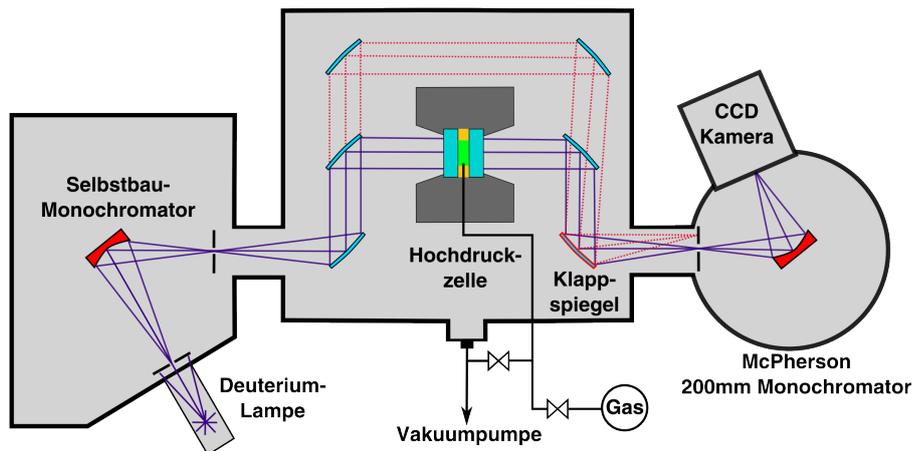


Abbildung 4.3: Aufbau zur Messung der Absorption der in der Hochdruckzelle befindlichen gasförmigen oder flüssigen Probe. Das spektral gefilterte Licht einer Deuteriumlampe wird wellenlängenabhängig durch und um die Probe herum in seiner Intensität gemessen.

$\kappa = 300 \text{ cm}^{-1}$, gegeben für die Wellenlänge von 145 nm, der maximal erlaubte Luftdruck in der Vakuumkammer berechnen [105].

Hierbei sei angenommen, dass der Absorptionskoeffizient mit dem Luftdruck gemäß

$$\kappa(P) \propto p_{\text{O}_2} \frac{P}{P_0} \kappa_{\text{STP}} \quad (4.1)$$

skaliert, wobei p_{O_2} den Anteil von Sauerstoff an Luft bei Druck P angibt, welcher im Normalfall bei 21 % liegt. P_0 beschreibt den atmosphärischen Druck von 1 bar.

Setzt man vereinfachend eine Länge von $L = 100 \text{ cm}$ für den vom Licht zurückgelegten Weg durch den experimentellen Aufbau fest, erhält man einen Druck von $P \leq 10^{-3} \text{ mbar}$. Sofern es in der Gesamtheit des Apparates keine höhere Anforderung an den Druck in der Kammer gibt genügt somit ein Vakuum, welches an der Grenze zwischen dem Feinvakuumbereich und dem Hochvakuumbereich eingeordnet werden kann.

Für diesen Druckbereich können O-Ring gedichtete ISO-KF-Flansche, auch Kleinflansch genannt, verwendet werden. Diese bieten den Vorteil, dass sie sich wiederholbar und in kurzer Zeit öffnen und schließen lassen. Da sich bei diesem Aufbau alle verwendeten Bauteile innerhalb des Vakuumsystems befinden und es während der Justage zu wiederholten Abpump- und Belüftungszyklen kommen kann, würden aufwändigere Dichtsysteme die benötigte Zeit pro Zyklus erhöhen.

In Abbildung 4.4 sind die aus Edelstahl gefertigten Vakuumkammern abgebildet [106]. Um das Arbeiten in der Kammer zu ermöglichen, weisen beide Kammern größtmögliche Eingriffe auf, die im Vakuumbetrieb mit O-Ring gedichteten Polycarbonat-Platten abgedeckt werden. Weiterhin sind mehrere KF-50 Flansche angebracht, welche für die verschiedenen benötigten Durchführungen, zum Beispiel die Durchführungen für elektrische Signale, genutzt werden

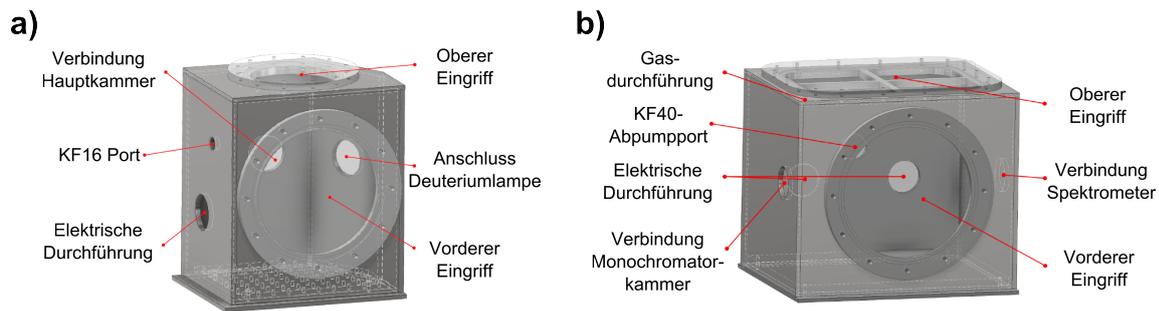


Abbildung 4.4: Technische Zeichnungen der verwendeten Vakuumkammern. **a)** Die Kammer für den Selbstbau-Monochromator. Der Winkel zwischen den Flanschen für den Eintritt und Austritt des Lichtes entspricht dem Ablenkwinkel des verwendeten Gitters, siehe Abschnitt 4.2.4. **b)** Größere Vakuumkammer mit vorgesehener Gasdurchführung für den Anschluss der Hochdruckzelle. [101, 106].

können. Die größere der beiden Kammern, in Abbildung 4.4(b) dargestellt, besitzt zudem ein durch die Kammerwand geführtes Gasrohr, welches das Befüllen einer in der Kammer montierten Hochdruckzelle ermöglicht.

Erzeugt wird das Vakuum über ein zweistufiges Pumpensystem, bestehend aus einer Drehschieberpumpe (Firma: *Oerlikon*, Typ: Trivac D16B) als Vorpumpe und einer Turbomolekularpumpe (Firma: *Leybold-Heraeus*, Typ: Turbovac 360CSV). Hierdurch wird im Normalbetrieb nach einer Abpumpzeit von ca. 20 min ein Vakuum von $5 \cdot 10^{-5}$ mbar erreicht, was einer vernachlässigbaren Restabsorption von Licht zwischen 115 und 200 nm von $\leq 0.06\%$ entspricht.

4.2.2 Optische Elemente

Für den Einsatz im VUV-Spektralbereich werden angepasste Optiken benötigt, da viele der gängigen Materialien für den sichtbaren und ultravioletten Wellenlängenbereich hier nur eine geringe Reflexion oder Transmission aufweisen. Eines der hierbei meist verwendeten Elemente ist Aluminium, welches zwischen 100 und 200 nm eine Reflektivität von $\geq 85\%$ aufweist. Es ist jedoch bekannt, dass blankes Aluminium bereits nach einigen Minuten Kontakt zu Luft eine Oxidationsschicht an seiner Oberfläche bildet, welche die Reflektivität auf $\leq 20\%$ absenkt [107]. Da im Experiment die Optiken während eines Umbaus des experimentellen Aufbaus zwangsläufig in Kontakt mit Luft kommen, müssen die mit Aluminium beschichteten Elemente geschützt werden. Hierfür wird ein dünner Film Magnesiumfluorid, MgF_2 , auf die Oberfläche aufgetragen. MgF_2 ist für den Wellenlängenbereich zwischen 120 nm und $8 \mu\text{m}$ transparent und zeichnet sich auf nahezu dem gesamten Wellenlängenbereich durch eine Transmission von $\geq 90\%$ aus. Zwar reduziert dieser Beschichtungsvorgang die Reflektivität der Spiegel auf ca. 80% ihres maximal möglichen Wertes, jedoch erlaubt es die Verwendung der Spiegel ohne weitere Einschränkungen in einem Vakuum wie an der Luft. Die Reflektivitätskurve für die verwendeten Spiegel (Firma: *Laseroptik*, Typ: B-02250-01 Beschichtung) ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Schätzt man die Reflektivität für eine Wellenlänge von 147 nm, der Übergangswellenlänge der ersten elektronischen Xenon-Resonanz, zu 72% ab, so ist ersichtlich, dass bereits nach vier Spiegeln nahezu 73% des Lichtes absorbiert oder an der Spiegeloberfläche gestreut wurde.

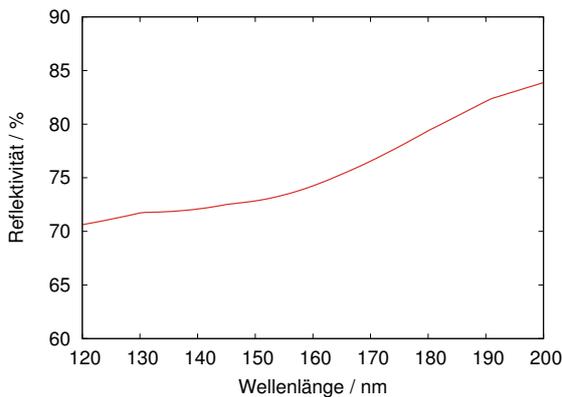


Abbildung 4.5: Reflektivitätskurve der verwendeten Spiegel. Die mit MgF_2 und Aluminium beschichteten Spiegel weisen eine, über beide Polarisationsrichtungen gemittelte, Reflektivität von größer 70 % über gesamten relevanten Wellenlängenbereich auf.

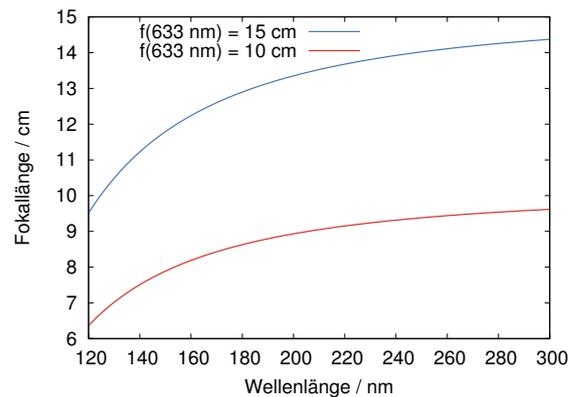


Abbildung 4.6: Berechnete Fokallänge zweier aus MgF_2 gefertigter Linsen in Abhängigkeit der Wellenlänge des einfallenden Lichtes. Für eine spezifizierte Fokallänge von 15 cm (blaue Kurve) und 10 cm (rote Kurve) bei 633 nm.

Somit sollte, unabhängig von dem angestrebten Ziel des experimentellen Aufbaus, die Anzahl der eingesetzten Breitbandspiegel für Licht der Wellenlänge < 200 nm so gering wie möglich gehalten werden.

In Abbildung 4.6 ist die Brennweite zweier Plan-Konvex-Linsen aus MgF_2 Material (Firma: *Thorlabs*, Typ: LA6005 und LA6006) in Abhängigkeit der Wellenlänge des einfallenden Lichtes aufgetragen. Vom Hersteller wird die Fokallänge der Linse bei einer Wellenlänge von 633 nm spezifiziert. Aufgrund der starken Brechungsindexänderung von Magnesiumfluorid im VUV-Spektralbereich ist auch eine starke Änderung der Brennweite zu erkennen [108]. Beispielhaft betrachtet seien die Wellenlängen 140 nm und 160 nm, für die die folgende Änderung gefunden werden kann

$$\frac{f(140 \text{ nm})}{f(160 \text{ nm})} \approx 91,7 \%$$

Diese starke chromatische Aberration illustriert, dass der Einsatz von Linsen für spektral breitbandige Experimente unterhalb 200 nm nicht empfohlen werden kann. Zusätzlich sind, aufgrund der großen Homogenität zwischen den Materialien, die sich für den Einsatz als Linse in diesem Wellenlängenbereich anbieten, keine achromatischen Linsensysteme kommerziell erhältlich. Als Alternative bieten sich Hohlspiegel an, da diese keine chromatische Aberration aufweisen. Die für diese Spiegel hier verwendete Beschichtung ist hierbei die selbe, die in Abbildung 4.5 dargestellt ist.

4.2.3 Deuteriumlampe

Als Lichtquelle für die Absorptionsspektroskopie wird eine kommerzielle wassergekühlte Deuteriumlampe (Firma: *Hamamatsu*, Typ: L1835) eingesetzt. Ihr Spektrum ist in 4.7 abgebildet.

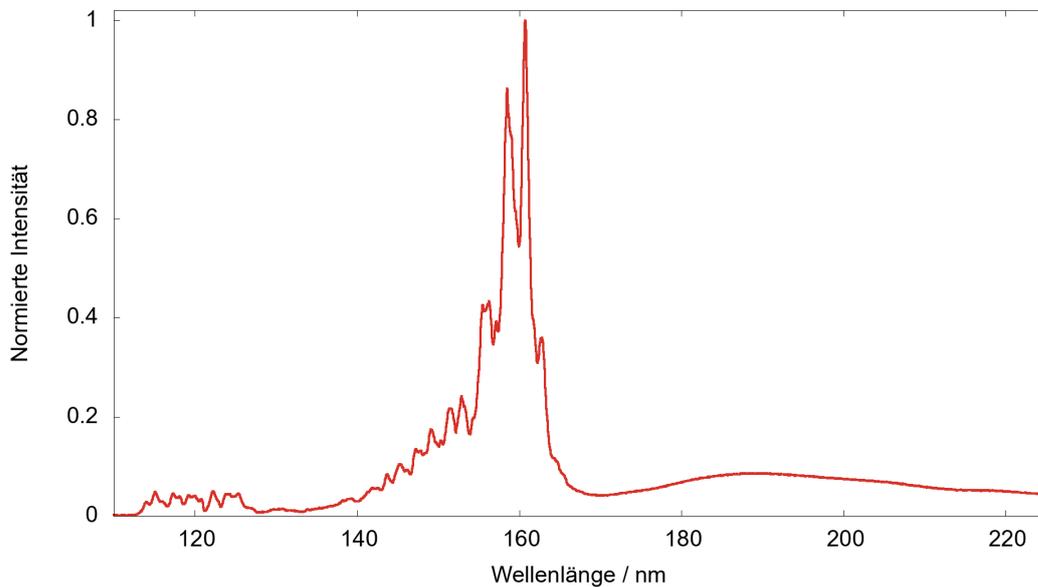


Abbildung 4.7: Gemessenes Spektrum der verwendeten Deuteriumlampe im Bereich von 110 bis 225 nm. Während oberhalb von 170 nm eine Kontinuumemission auftritt, ist das Spektrum unterhalb dieser Wellenlänge stark strukturiert. Die stärkste Emission tritt um 160 nm auf.

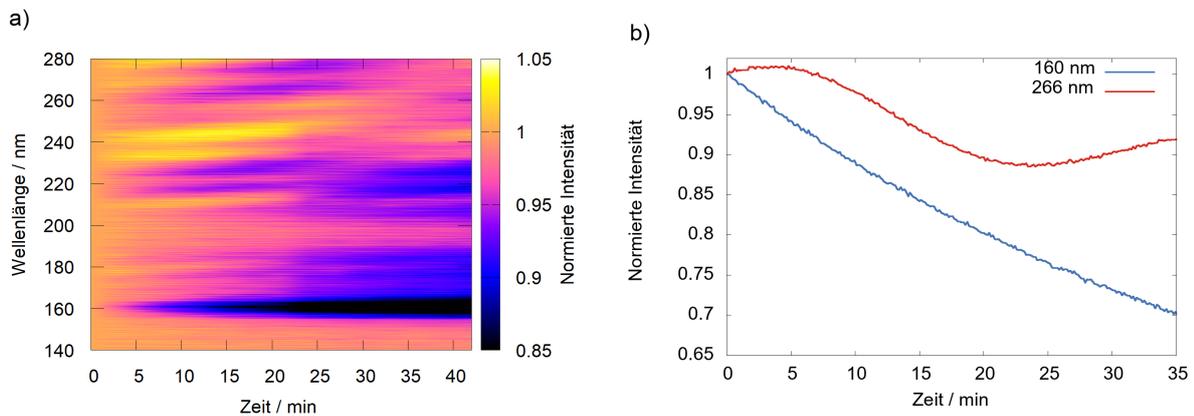


Abbildung 4.8: **a)** Messung der Emissionsstärke der Deuteriumlampe für den Wellenlängenbereich zwischen 140 bis 280 nm über einen Zeitraum von 42 min nach dem Einschalten. Es ist erkennbar, dass unterschiedliche Wellenlängen einen stark unterschiedlichen zeitlichen Verlauf haben. **b)** Exemplarischer zeitlicher Verlauf der beiden Wellenlängen 160 und 266 nm eine Stunde nach Einschalten der Lampe. Während für 160 nm (blaue Kurve) ein monotoner Abfall zu erkennen ist, zeigt sich bei 266 nm (rote Kurve) ein oszillierender Verlauf mit einer abfallenden Einhüllenden.

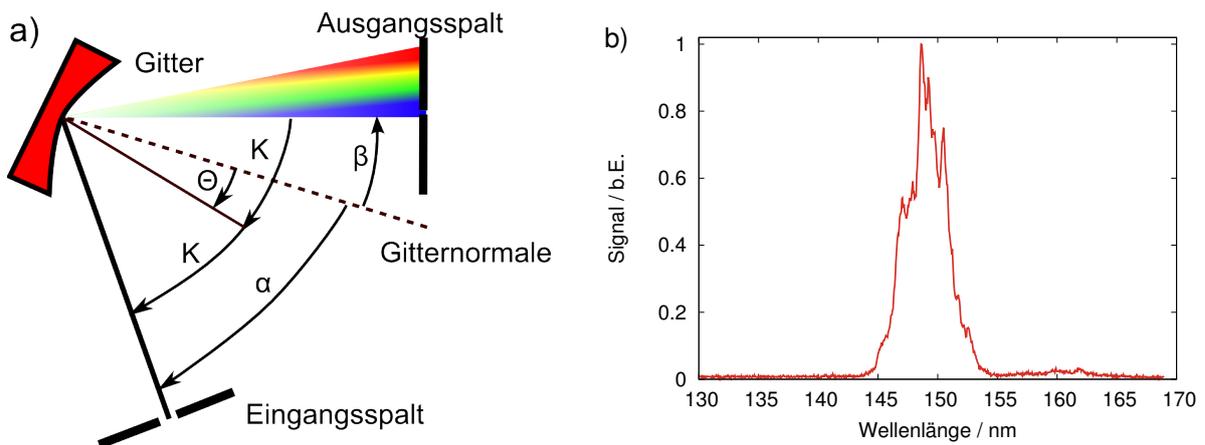


Abbildung 4.9: **a)** Schematischer Aufbau eines *constant deviation monochromator*. Der Winkel $2K$ zwischen Eingangs- und Ausgangsspalt ist durch die Geometrie des Konkavgitters gegeben. Durch Rotation des Gitters um den Ablenkwinkel Θ kann die Wellenlänge, die den Ausgangsspalt passiert, gewählt werden. **b)** Exemplarische Transmission des selbstgebauten Monochromators für eine eingestellte Wellenlänge von 147 nm bei einer Spaltbreite von ≈ 1 mm.

Es ist zu erkennen, dass das Spektrum oberhalb von 170 nm ein Kontinuum bildet. Unterhalb hiervon ist eine starke Strukturierung im Spektrum zu erkennen. Diese ist auf molekulare Übergänge im Deuterium zurückzuführen.

Die molekularen Übergänge spiegeln sich nicht nur in der starken Wellenlängenabhängigkeit der Intensität wieder, sie gehen, im Bereich zwischen 140 und 170 nm, auch mit einer stärkeren Emission einher. Vom Hersteller wird eine Emissionsstärke von $10 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ in einer Entfernung von 30 cm für die Wellenlänge 160 nm spezifiziert. Fluktuationen in der Ausgangsleistung werden vom Hersteller mit $< 1 \%/h$ angegeben. Abbildung 4.8 **a)** zeigt in einer exemplarischen Messung für die verwendete Deuteriumlampe die beobachteten Fluktuationen der Emissionsstärke über einen Zeitraum von 42 min. Es ist zu erkennen, dass die Fluktuationen stärker sind als die vom Hersteller spezifizierten und zugleich eine starke Abhängigkeit von der emittierten Wellenlänge aufweisen. Beispielhaft ist in Abbildung 4.8 **b)** die Intensitätsänderung für die Wellenlängen 160 nm und 266 nm, bei einem Messbeginn eine Stunde nach dem Einschalten der Lampe, aufgetragen. Man erkennt hier zwei unterschiedliche Verläufe - während die emittierte Intensität für 160 nm nahezu exponentiell abfällt, zeigt sich in der Messung für 266 nm ein Schwingungsverhalten überlagert mit einem kontinuierlichen Abfall der Intensität.

Dieses Verhalten zeigt sich nicht über kontrollierbare externe Einflüsse reduzierbar, als Beispiel sei die Kühlwassertemperatur genannt. Aufgrund dessen wird im Folgenden die Intensität der Lichtquelle zum Zeitpunkt der Messung des Absorptionskoeffizienten ebenfalls aufgetragen, um im Anschluss die Daten auf die Einflüsse der zeit- und wellenlängenabhängigen Emissionsstärke zu korrigieren.

4.2.4 Selbstbau-Monochromator

Um aus dem Breitband-Spektrum der Deuteriumlampe eine quasi-monochromatische Quelle zu erzeugen wird ein selbstgebauter Monochromator verwendet. Dies ist aus zweierlei Gründen vorteilhaft. Zum einen kann somit sichergestellt werden, dass die Probe, deren Absorption vermessen werden soll, zum Zeitpunkt der Messung nur mit Licht einer spezifizierten Wellenlänge interagiert. Es können somit Änderungen des zu untersuchenden Stoffes durch Wellenlängen, die außerhalb des momentanen Messbereiches liegen, unterdrückt werden. Zum anderen ergibt sich durch die Verwendung eines Monochromators, platziert nach der Lichtquelle, und einem Spektrometer, im Aufbau platziert nach der Probe, eine Anordnung mit den Vorteilen eines Doppelmonochromators. So ist durch die zweimalige Frequenzselektion die Unterdrückung von Licht ungewollter Wellenlängen multiplikativ erhöht.

Um die Verluste durch optische Elemente sowie chromatische Aberration zu minimieren, wird ein sogenannter *constant deviation monochromator* verwendet [109]. In diesem wird durch ein konkaves Beugungsgitter eine spektral aufgespaltene Abbildung des Eingangsspalts auf den Ausgangsspalt erzeugt, wie in Abbildung 4.9(a) dargestellt. Durch Drehung des Gitters kann die Wellenlänge, die den Ausgangsspalt passiert, gewählt werden.

Dies spiegelt sich in der modifizierten Gittergleichung

$$2 \cos K \sin \Theta = Gm\lambda . \quad (4.2)$$

wider. Hierbei gibt K den halben Winkel zwischen Eingangs- und Ausgangsspalt an und Θ den Ablenkwinkel zwischen dieser und der Gitternormalen, siehe Abbildung 4.9 a). G ist die Strichdichte auf dem Gitter.

Setzt man die Werte für das hier verwendete Gitter (Firma: *Newport RGL*, Typ: 52027BK-006C), $G = 1\,200 \text{ mm}^{-1}$ und $K = 30,8^\circ$, ein ergibt sich für die Wellenlängen $\lambda = 160,00 \text{ nm}$ und $\lambda = 160,05 \text{ nm}$ eine Winkeldifferenz $\Delta\Theta = (2 \cdot 10^{-3})^\circ$. Dies setzt eine Grenze für die Genauigkeit, die der verwendete Schrittmotor erreichen muss. Im experimentellen Aufbau wird das Gitter durch einen Schrittmotor (Firma: *Phidgets*, Typ: 42STH38) mit Untersetzungsgetriebe (Firma: *ebm-papst*, Typ: Flatline 78.5) gedreht, welches eine Schrittweite von $\Delta\Theta = (4 \cdot 10^{-4})^\circ$ erreicht. Somit ist die mögliche Wellenlängeneinstellung des Monochromators nicht durch den verwendeten Motor begrenzt.

Die spektrale Breite des Lichtes nach Passieren des Ausgangsspalt es ist näherungsweise durch das Produkt aus Spaltbreite und linearer reziproker Dispersion gegeben. Die lineare reziproke Dispersion beträgt für das verwendete Gitter $8,5 \text{ nm/mm}$. In Abbildung 4.9(b) ist die Transmission des Monochromators für eine Spaltbreite von circa 1 mm und einer eingestellten Zentralwellenlänge von 147 nm dargestellt, welche mittels des kommerziellen Spektrometers gemessen wurde. Es ist erkennbar, dass bei einer Wellenlänge von ungefähr 160 nm , aufgrund der endlichen Unterdrückung des Gitters, das Signal nicht auf null abfällt. Dies begründet abermals die Verwendung eines zweiten Monochromators beziehungsweise eines Spektrometers nachdem das Licht die Probe passiert hat.

4.2.5 Kommerzielles Spektrometer

Zur Detektion des zu untersuchenden Lichtes wird ein McPherson 234/302-Monochromator zusammen mit einer Andor DO420A CCD Kamera verwendet. Hier wird derselbe *constant deviation monochromator* Ansatz wie in dem vorher beschriebenen selbstgebauten Monochromator angewandt. Mit einem Gitter, welches eine Strichdichte von 2400 mm^{-1} aufweist, kann bei einer Eingangsspaltgröße von $10\text{ }\mu\text{m}$ eine maximale Wellenlängenauflösung von $0,05\text{ nm}$ erreicht werden. Die Größe des Eingangsspalttes kann durch eine Mikrometerschraube von außerhalb, ohne eine Beeinflussung des Vakuums, auf bis zu 3 mm erhöht werden. Dies geht einher mit einer Verschlechterung der Wellenlängenauflösung, bis hin zu einer Auflösung von nahezu 10 nm für die größtmögliche Spaltbreite. Im Gegenzug geht dies jedoch einher mit einer Erhöhung des Lichtdurchsatzes durch das Spektrometer. Somit muss im Experiment eine Abwägung zwischen benötigter Auflösung und möglichst hoher Lichtintensität am Detektor getroffen werden, da, wie in Abschnitt 4.2.3 beschrieben, die Deuteriumlampe eine recht begrenzte monochromatische Emissionsstärke im Bereich von einigen $\frac{\mu\text{W}}{\text{cm}^2\text{ nm}}$ aufweist.

Der CCD Chip besitzt eine horizontale Ausdehnung von 1024 Pixel , mit denen simultan ein Wellenlängenbereich von 45 nm gemessen werden kann. Die Unsicherheit der gemessenen Wellenlängen liegt bei $0,1\text{ nm}$, was einer Verschiebung des Signals auf dem Detektor um bis zu 2 Pixel erlaubt, wobei die Breite eines Pixel $21\text{ }\mu\text{m}$ entspricht. Die Kalibrierung der Wellenlängen wird durch die nullte Ordnung des Beugungsgitters sowie der, bei sehr kleinen Xenon-Gasdrücken auflösbaren, atomaren Resonanz bei $146,9\text{ nm}$ durchgeführt. Im Normalbetrieb wird der Chip auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt um eine Verringerung des Dunkelstroms zu erreichen.

4.2.6 Verlustabschätzung

An dieser Stelle wird auf die zu erwartenden Verluste an Lichtleistung zwischen der Lichtquelle und der Detektion im Aufbau des Experimentes eingegangen. Dies gibt einen Einblick in die zu erwartende Leistung, die den Detektor erreicht, wenn die verwendete Hochdruckzelle evakuiert ist. Angenommen wird dabei, dass Verluste durch das nicht perfekte Vakuum vernachlässigt werden können, da diese $< 1\%$ betragen. Zusätzlich sei der Eingangsspalt des selbstgebauten Monochromators mit einer Breite von 1 mm und einer Höhe von 1 cm angenommen. Somit ergibt sich für eine Wellenlänge von 160 nm eine Lichtleistung von schätzungsweise $1\text{ }\mu\text{W}$, die den ersten Eingangsspalt passiert. Im weiteren Verlauf des Lichts durch den experimentellen Aufbau werden Verluste aufgrund von geometrischen Umständen vernachlässigt und nur die Verluste durch die Interaktion des Lichtes mit den optischen Elementen betrachtet. Aufgelistet sind die betrachteten Verluste in Tabelle 4.1.

Es ergibt sich, dass nahezu 99% der Lichtleistung von $1\text{ }\mu\text{W}$ ohne jegliche, gewollte, Absorption durch die Probe verloren gehen. Die den Detektor erreichende Leistung liegt somit im Bereich von einigen Nanowatt. Zusätzlich beachtet werden muss, dass die Quanteneffizienz des Detektors bei circa 10% liegt [110].

Element	Verluste
Monochromator Gitter	50 %
4x Spiegel	(jeweils) 30 %
2x MgF ₂ Fenster	(jeweils) 10 %
Spektrometer Gitter	90 %
Gesamt	≈ 99 %

Tabelle 4.1: Abschätzung der durch die verwendeten optischen Elemente induzierten Verluste.

Dies verdeutlicht die Hindernisse, die sich bei einem Aufbau für den Spektralbereich zwischen 115 und 200 nm im Allgemeinen und für einen Aufbau zur Messung von Breitbandabsorptionsspektren im Speziellen bieten.

4.2.7 Messablauf

Im Folgenden soll der Ablauf einer Absorptionsmessung sowie deren Analyse beschrieben werden.

Der Ablauf einer Messung setzt sich aus mehreren Schritten zusammen, die in wiederholter Reihenfolge ausgeführt werden.

1. Zuerst werden der Monochromator sowie das Spektrometer auf die untere Grenze des zu vermessenden Wellenlängenbereiches gefahren. Der Klappspiegel, welcher auf dem gleichen Motoraufbau wie der Monochromator basiert, wird so eingestellt, dass das Licht welches die Zelle passiert hat, in das Spektrometer fällt.
2. Die CCD Kamera nimmt ein Bild auf.
3. Der Klappspiegel wird verfahren, wodurch der Lichtpfad um die Hochdruckzelle herum in das Spektrometer eingekoppelt wird.
4. Die CCD Kamera nimmt ein weiteres Bild auf.
5. Monochromator und Spektrometer werden einen Wellenlängenschritt, im Regelfall um einen Nanometer, verfahren.

Nach Schritt 5 ist der Aufbau somit wieder in seiner Ausgangsstellung, jedoch sind Monochromator und Spektrometer beide um den gleichen Wellenlängenschritt verfahren worden. Dieser Ablauf wird so oft durchlaufen, bis der gesamte zu vermessende Wellenlängenbereich durchschritten wurde. Jede Aufnahme, die die Kamera tätigt, ergibt ein Bild wie 4.9 **b**). Die spektrale Breite des Signals, die der Transmission des Monochromators entspricht, wurde so gewählt, dass sie eine größere Breite aufweist als die Größe der verwendeten Wellenlängenschritte. Somit wird sichergestellt, dass jedes Bild eine spektrale Überlappung mit der nachfolgenden Aufnahme hat.

Der nächste Schritt ist aus den Einzelaufnahmen zwei Gesamtspektren zu erstellen, eins für die jeweiligen Pfade durch und den zur Normalisierung verwendeten Pfad um die Zelle. Um dies zu erreichen wird ein sogenannter *step and glue* Algorithmus verwendet, dessen Ziel es ist, in zwei aufeinanderfolgenden Aufnahmen den überlappenden Bereich zu einem Spektrum zu vereinen.

Eine ausführliche Beschreibung des Algorithmus ist in der Bachelorarbeit von Maximilian Bock zu finden, in welcher dieser Ansatz in seiner ursprünglichen Form implementiert wurde [111]. Dementsprechend wird hier nur eine verkürzte Beschreibung des Vorgehens wiedergegeben.

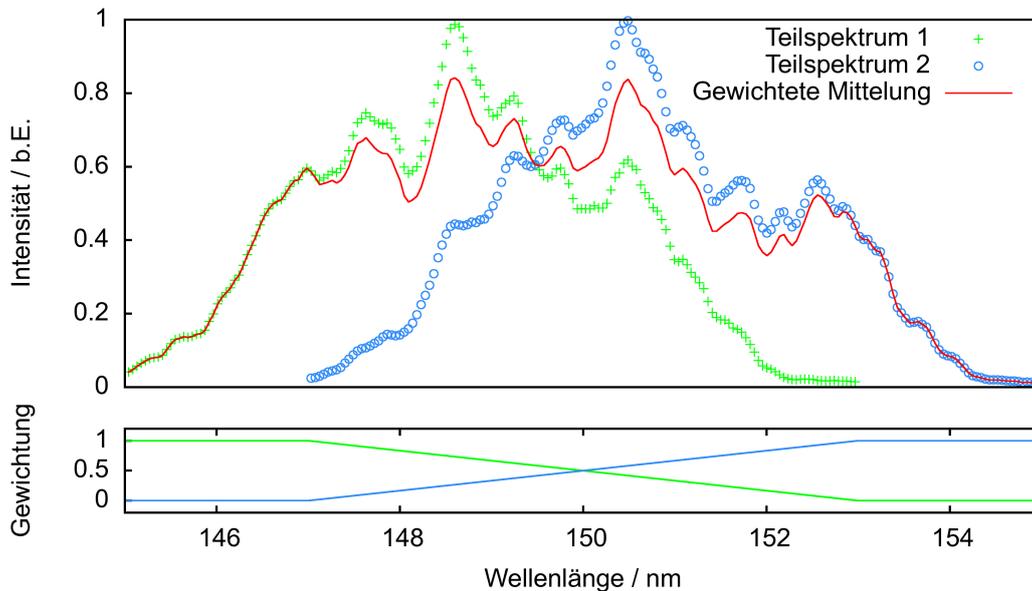


Abbildung 4.10: Darstellung des verwendeten Algorithmus zur Mittlung benachbarter Spektren. Die vom Untergrund bereinigten Spektren (grüne Kreuze beziehungsweise blaue Kreise) werden in ihrem überlappenden Bereich gemäß der, im unteren Bild dargestellten, Gewichtungsfunktionen zu einem Spektrum (rote Kurve) aufaddiert.

Die gemessenen Spektren werden zuerst von ihrem Untergrund bereinigt und auf den Wellenlängenbereich, der das Signal enthält, zugeschnitten. Im Anschluss wird ermittelt, welcher Teil der Spektren überlappt. In diesem werden die beiden Teilspektren gemäß der in Abbildung 4.10 dargestellten Gewichtungsfunktionen aufsummiert. Das somit berechnete Spektrum kann als Ausgangspunkt für die Berechnung mit dem nächsten Teilspektrum, welches erneut einen Wellenlängenschritt verschoben ist, verwendet werden. In Abbildung 4.11 sind zwei mit diesem Vorgehen rekonstruierte Spektren dargestellt, die sich jeweils aus 40 einzelnen Messungen zusammensetzen.

Im nächsten Schritt wird die zu untersuchende Probe in die Hochdruckzelle gegeben und der Messvorgang wiederholt. Bevor der Absorptionskoeffizient aus den Messungen berechnet werden kann muss zuerst die zweite Messung, mit befüllter Zelle, auf die Lampenleistung korrigiert werden. Hierzu wird die gemessene Lichtintensität gemäß

$$I_{\text{korrigiert}}(\lambda) = I_{\text{unkorrigiert}}(\lambda) \cdot \frac{I_{\text{Lampe},0}(\lambda)}{I_{\text{Lampe}}(\lambda)} \quad (4.3)$$

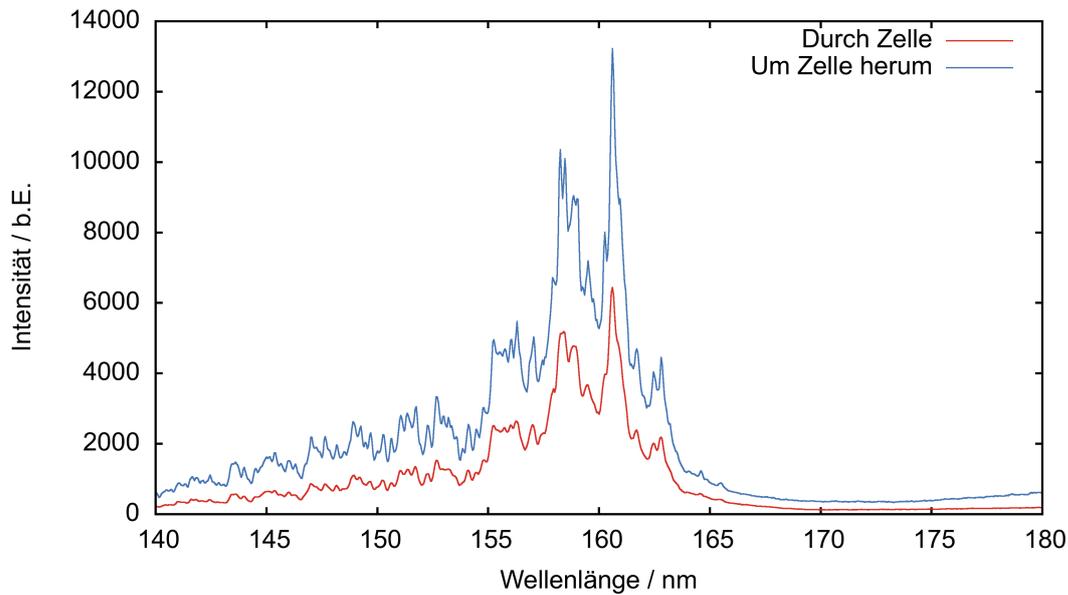


Abbildung 4.11: Über den *step and glue* Algorithmus rekonstruierte Gesamtspektren für den Pfad durch die evakuierte Hochdruckzelle und um die Zelle herum. Beide Spektren setzten sich in diesem Fall jeweils aus 40 einzelnen Aufnahmen zusammen. Die Unterschiede in der Intensität beider Pfade sind auf die nicht identische Verteilung der Lichtleistung auf die Pfade sowie auf Verluste an den Fenstern der Hochdruckzelle zurückzuführen.

korrigiert, wobei $I_{\text{Lampe},0}(\lambda)$ die Lampenintensität zum Zeitpunkt der Messung um die evakuierte Zelle und $I_{\text{Lampe}}(\lambda)$ die Intensität zum Zeitpunkt der Messung um die, mit der zu untersuchenden Probe gefüllten, Zelle angibt.

Das so korrigierte Spektrum ist bereinigt von Änderungen in der Intensität der verwendeten Lichtquelle. Zudem ist durch die multiplikative Wellenlängenselektion des Monochromators und des Spektrometers für jede im Breitbandspektrum enthaltene Wellenlänge eine Unterdrückung eingestreuter Wellenlängen von größer 10^5 gegeben. Mittels des Lambert-Beer'schen Gesetzes kann durch Vergleich der beiden Spektren unter Einrechnung der bekannten Zellenlänge der Absorptionskoeffizient der Probe bestimmt werden. Dieses beschreibt die messbare Intensität für eine Wellenlänge λ nach Durchlaufen einer Strecke L in einem Medium gemäß [112, 113]

$$I(L, \lambda) = I(0, \lambda)e^{-\kappa(\lambda)L} . \quad (4.4)$$

Dabei ist κ der Absorptionskoeffizient, wie er in Gleichung 3.6 beschrieben wurde. Aus den Messdaten ergibt sich dieser gemäß

$$\kappa(\lambda) = \ln \left(\frac{I_{\text{Referenz}}(\lambda)}{I_{\text{korrigiert}}(\lambda)} \right) L^{-1} . \quad (4.5)$$

4.2.8 Gasbefüllsystem der Hochdruckzelle

Eine der Herausforderungen Xenon bei hohen Drücken spektroskopisch zu untersuchen ergibt sich aus der Tatsache, dass kommerziell erhältliche Xenon-Behälter mit einem Druck unterhalb des kritischen Drucks von 58,4 bar befüllt sind. Möchte man jedoch bei höheren Drücken arbeiten muss ein Weg gefunden werden die Dichte im Gassystem, im Vergleich zur Dichte innerhalb der Gasflasche, zu erhöhen. Dabei kann zwar beliebig während des Vorgangs die Temperatur variiert werden – schlussendlich muss jedoch innerhalb der verwendeten Hochdruckzelle der gewünschte Druck bei, in diesem Beispiel, Zimmertemperatur vorherrschen. Erreicht wird dieses Ziel mittels des in Abbildung 4.12 dargestellten Gassystems. Dieses besteht neben der Gasflasche aus einem Edelstahl-Probenzylinder (Firma: *HOKE*, Typ: 4HSY30) aus einer Handspindelpresse (Firma: *Sitec*, Typ: 750.1030) und den Ventilen A-E. Eine Verbindung zur Vakuumpumpe erlaubt die initiale Evakuierung des Systems. Folgendes Verfahren wird

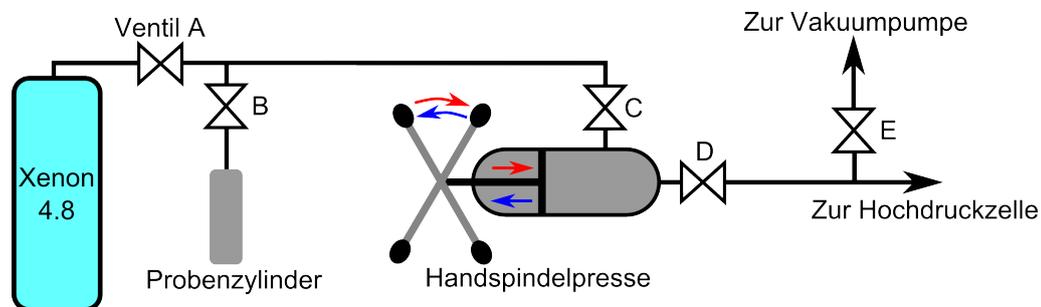


Abbildung 4.12: System zur Erzeugung von hohen Drücken in der Hochdruckzelle, die oberhalb des verfügbaren Flaschendrucks liegen.

angewandt, um den Druck in der Hochdruckzelle zu erhöhen:

1. Nachdem das System evakuiert wurde, indem alle Ventile geöffnet wurden, wird Ventil E geschlossen und das komplette Gassystem auf den Druck der Gasflasche befüllt. Die Gasflasche bleibt weiterhin geöffnet.
2. Ventil C wird geschlossen und der Probenzylinder in flüssigen Stickstoff getaucht. Durch die verringerte Temperatur wird die Xenon-Dichte im Zylinder stark erhöht, während sich flüssiges oder gar festes Xenon bildet.
3. Ventil A wird geschlossen, wodurch die Gasflasche vom System getrennt wird und Ventil C geöffnet. Durch Aufwärmen des Probenzylinders verdampft das Xenon wieder und die Dichte im Gassystem erhöht sich.
4. Ventil C wird geschlossen. Zu diesem Zeitpunkt ist somit durch das einzig geöffnete Ventil D eine Verbindung zwischen der Handspindelpresse und der Hochdruckzelle gegeben. Durch drehen der Kurbel an der Presse wird das Volumen dieser kontinuierlich verkleinert und Xenon in die Hochdruckzelle gepresst.

In Summe kann mit einem Durchlauf dieses Verfahren die Dichte in der Hochdruckzelle um bis zu einer Größenordnung erhöht werden. Wenn nötig kann dieser Vorgang auch mehrere Male wiederholt werden, um den gewünschten Druck zu erreichen. Notwendig wird dies, wenn der Druck in der Gasflasche bereits stark abgefallen ist. Nach oben begrenzend ist für dieses

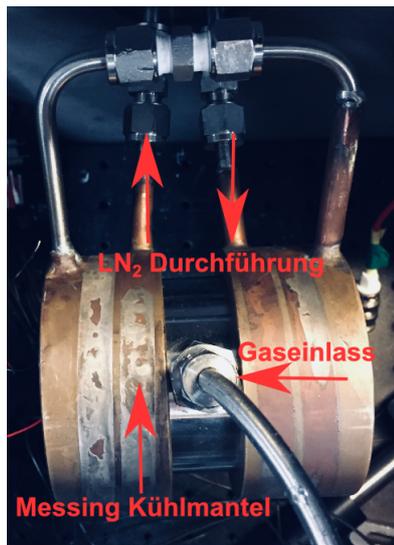


Abbildung 4.13: Verwendetes Kühlsystem für die Hochdruckzelle zur Absorptionsmessung. Eintretender flüssiger Stickstoff durchfließt einen Kühlmantel aus Messing und verlässt anschließend die Vakuumkammer durch eine Durchführung. Die Zelle wird durch den, ebenfalls hier sichtbaren, Gaseinlass mit Xenon befüllt.

Verfahren der maximale Arbeitsdruck der Handspindelpresse von 300 bar. Da die verwendeten Hochdruckzellen für Drücke bis zu 200 bar ausgelegt sind, ist durch das Gassystem somit keine Begrenzung der einstellbaren Drücke gegeben.

Gemessen wird der Druck dabei durch die, entlang des Gassystems und vor der Hochdruckzelle verbauten, Manometern. Im Bereich bis 40 bar wird ein digitales Manometer verwendet, sodass hier eine Genauigkeit von 0,1 bar erreicht werden kann. Oberhalb dessen werden analoge Manometer verwendet. Für diese wird eine Ungenauigkeit von 1 bar angenommen. Im superkritischen Bereich von Xenon führen kleine Änderungen der Dichte zu großen Änderungen am Druck. Deshalb werden bei Drücken über 80 bar für Xenon Unsicherheiten von bis zu 5 bar abgeschätzt, was einer Unsicherheit in der Dichte von circa 1 % entspricht.

4.2.9 Erzeugung flüssigen Xenons

Im Rahmen der Masterarbeit von Marvin Hoffmann wurde der experimentelle Aufbau um die Möglichkeit erweitert die verwendeten Hochdruckzellen innerhalb der Vakuumumgebung abzukühlen [69]. Um flüssiges Xenon zu erzeugen muss die Temperatur der sich in der evakuierten Vakuumkammer befindlichen Hochdruckzelle verringert werden ohne dadurch das Vakuum zu beeinflussen. Dies wird mittels einer Pumpe für flüssigen Stickstoff (Firma: *Norhof*, Typ: 915), auch LN_2 genannt, erreicht. Diese pumpt mittels Überdruck kleine Mengen LN_2 durch eine thermisch isolierte Vakuumdurchführung für Flüssigkeiten (Firma: *Vacom*, Typ: Sonderanfertigung). Auf der Vakuumseite der Durchführung wird der Stickstoff in Edelstahl-Rohrverbindungen gespeist. Verbunden sind diese mit einem hohlen Kühlkörper, welcher wiederum mit der Hochdruckzelle verbunden ist. Der Abfluss des Systems erfolgt durch ein zweites Rohr der Vakuumdurchführung. Dort kann der überschüssige flüssige Stickstoff erneut aufgefangen werden beziehungsweise der Überdruck an Stickstoffgas entweichen. In Abbildung 4.13 ist die verwendete, an die bereits in Abbildung 4.2 präsentierte Hochdruckzelle angepasste Lösung abgebildet. Für diese wurde ein Kühlmantel aus Messing konstruiert, der sich an die

Hochdruckzelle schmiegt, um einen guten Wärmekontakt zu garantieren. [106] Begrenzend für die erreichbare Temperatur ist das Dichtsystem der Zelle. Aktuell ist keine Dichtigkeit der Hochdruckzelle für Temperaturen unterhalb -10 °C gegeben. Dies ist jedoch ausreichend für erste Messungen an flüssigem Xenon bei Drücken oberhalb 35 bar.

Während des Kühlvorgangs wird die Temperatur der Zelle mittels PT100-Temperatursensoren gemessen, welche ihre Messwerte in einen in der Stickstoffpumpe verbauten PID Regler speisen. Dieser reguliert den Durchfluss des LN_2 durch den Aufbau und ermöglicht somit das schnelle Erreichen und anschließende stabile Halten einer eingestellten Temperatur. Eine Messung erfolgt sobald die an gegenüberliegenden Seiten der Zelle angebrachten Temperatursensoren eine Abweichung kleiner $0,2\text{ °C}$ aufweisen.

4.2.10 Charakterisierende Messung

Um den Aufbau zur Absorptionsspektroskopie zu testen, wurden erste Messungen in einem in früheren Arbeiten gut untersuchten Parameterbereich durchgeführt. In Abbildung 4.14 **a)** und **b)** ist der Vergleich zwischen einer Messung des roten Flügels der Absorption der Xenon-Resonanz bei einer Wellenlänge von $146,9\text{ nm}$ bei Raumtemperatur, das heißt im gasförmigen Bereich, für einen Druck von $(20,0 \pm 0,1)\text{ bar}$ und einer Zellenlänge von $(180 \pm 10)\text{ }\mu\text{m}$ mit einer Messung von Borovich et al. für den gleichen Druck aufgetragen [22]. In **a)** ist die Messung logarithmisch aufgetragen, um den Vergleich bei kleinen Absorptionskoeffizienten besser darzustellen, während in der linearen Skalierung **b)** der Bereich hoher Absorption besser erkennbar ist. Man erkennt im direkten Vergleich zwischen den Literaturdaten und den hier genommenen Daten eine gute Übereinstimmung für Absorptionskoeffizienten größer eins bis hin zu einem Absorptionskoeffizient von 40 cm^{-1} , was dem höchsten von Borovich et al. gemessenen Wert entspricht. Bei Verwendung einer längeren Hochdruckzelle wäre eine gute Übereinstimmung auf für Werte kleiner 1 cm^{-1} zu erwarten – dies würde jedoch auch den maximal auflösbaren Absorptionskoeffizienten verringern.

Zusätzlich ist in den beiden Abbildungen eine Abschätzung der Messunsicherheiten aufgetragen. Die möglichen Fehlerquellen setzen sich dabei aus zwei Ursachen zusammen. Zum einen aus dem Fehler auf die Zellenlänge. Dieser trägt eine konstante Unsicherheit bei, da er alle Messwerte gleichermaßen betrifft und linear in die Berechnung des Absorptionskoeffizienten einfließt. Zum anderen ergibt sich eine Unsicherheit in Abhängigkeit der Transmission durch die Probe. Ist die Transmission nahe eins oder wird das Licht quasi vollständig absorbiert ist die resultierende Unsicherheit auf den Absorptionskoeffizienten am größten. Es ist bekannt, dass bei einer Transmission von $1/e$ dieser Beitrag zur Unsicherheit am geringsten wird [113]. In nachfolgenden Abbildungen, die gemessene Absorptionskoeffizienten zeigen, werden diese Unsicherheiten aus Gründen der Übersicht nicht mit aufgetragen.

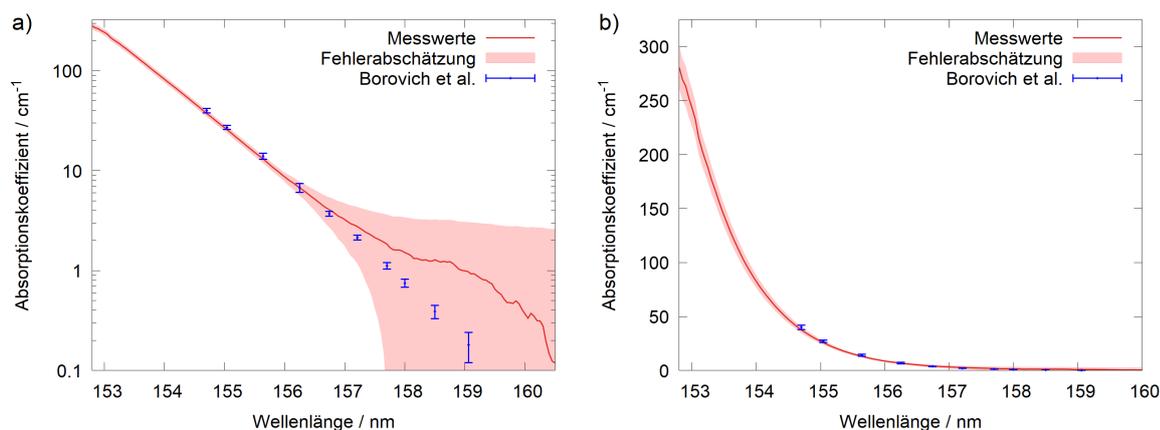


Abbildung 4.14: **a)** Messung der Absorption von Xenon bei einem Gasdruck von $(20,0 \pm 0,1)$ bar und einer Zellenlänge von (180 ± 10) μm (rote Kurve) sowie die resultierenden Fehlergrenzen (rote Schattierung). Zum Vergleich sind die Messungen von Borovich et al. ebenfalls für 20 bar aufgetragen (blaue Punkte). **b)** Nicht-logarithmische Darstellung der selben Messung zur besseren Darstellung des Bereichs hoher Absorptionskoeffizienten.

4.3 Messaufbau zur Emissionsspektroskopie

Um die Emission von Atomen oder Molekülen zu vermessen, müssen diese zuerst in einen angeregten elektronischen Zustand gehoben werden. Zur entsprechenden Anregung ist eine geeignete Lichtquelle erforderlich.

Da die Lichtleistung der in Abschnitt 4.2.3 vorgestellten Deuteriumlampe auch bei einer Integration über den Wellenlängenbereich von 115 bis 147 nm nicht über einen Wert von $200 \mu\text{W}$ hinausgeht, stellt diese keine hinreichend leistungsfähige Anregungsquelle zur Emissionsspektroskopie dar.

Geläufiger ist es zur Anregung der Emission Laser zu verwenden oder, besonders im VUV-Spektralbereich, Synchrotrons. Diese liefern Pulse einer Länge von circa einer Nanosekunde, welche hohe Brillanz sowie einen hohen Polarisationsgrad aufweisen, mit einer Repetitionsrate im Bereich von Megahertz. Die Möglichkeit eines autarken Experimentes würde jedoch durch den Bedarf an Strahlzeit eines Teilchenbeschleunigers stark eingeschränkt.

Die deshalb gewählte Anregungsquelle ist ein Laser. Es gibt jedoch auch hier einige Einschränkungen. Da die elektronischen Übergänge von Xenon unterhalb einer Wellenlänge von 147 nm liegen, existieren keine kommerziell erhältlichen Laser, deren Emissionswellenlängen in den benötigten Wellenlängenbereich fallen. Um diesen Umstand zu umgehen werden in diesem Experiment nichtlineare Prozesse zweiter und dritter Ordnung eingesetzt. Effizient betrieben werden solche Prozesse bei hohen Lichtintensitäten, welche sich gut durch den Einsatz von gepulsten Lasern erreichen lassen.

Die Wahl des Lasers fällt hierbei auf einen aktiv gütegeschalteten Neodym-dotierten Yttrium-Aluminium-Granat Laser, auch Nd:YAG-Laser genannt. Der hier eingesetzte Quantra-Ray GCR-12S ist spezifiziert mit einer Pulsenergie von 450 mJ pro Puls mit der Wellenlänge 1 064 nm,

einer Pulslänge von 10 ns und einer Repetitionsrate von 10 Hz. Aufgrund des fortgeschrittenen Alters des Lasers, der im Jahr 1992 gebaut wurde, wird die vom Hersteller spezifizierte Pulsenergie nicht mehr erreicht. Die erreichbare Pulsenergie beschränkt sich während des Einsatzes in dieser Arbeit auf etwa 250 mJ pro Puls.

Weiterhin ist am Laser ein sogenannter *harmonic generator* verbaut. Angebracht hinter dem Ausgangsfenster des Lasers erlauben zwei temperaturstabilisierte KD*P-Kristalle die Erzeugung der zweiten und dritten Harmonischen des emittierten Lichtes, welche respektive eine Wellenlänge von 532 nm beziehungsweise 355 nm aufweisen. Die erreichbaren Pulsenergien in diesem System liegen bei 50 mJ für die zweite und 40 mJ für die dritte Harmonische.

Von diesem Stand des Lasersystems ausgehend sollen im Folgenden die zwei verwendeten Schemata zur Anregung von Xenon vorgestellt werden.

4.3.1 Ein-Photonen-Anregung mit Licht bei 118nm

Aufbau

Die erste der beiden verwendeten Anregungsmethoden basiert auf der neunten Harmonischen des Nd:YAG-Lasers bei einer Wellenlänge von 118,2 nm. Um diese zu erzeugen wird das Verfahren der Frequenzverdreifung genutzt, welches in Edelgasen aufgrund ihrer nicht-verschwindenden Suszeptibilität dritter Ordnung, $\chi^{(3)}$, verwendet werden kann. In diesem konkreten Fall wird hierzu die negative Dispersion blauverstimmt zum Ein-Photonen-Übergang $5p^6 \rightarrow 5p^5 5d$ in Xenon verwendet, welcher eine Übergangswellenlänge von 119,2 nm aufweist. Durch den Xenon-Gasdruck kann in diesem Verfahren die Phasenanpassung zwischen Fundamentaler und Harmonischer eingestellt werden [114–119]. Der verwendete Aufbau ist in Abbildung 4.15 abgebildet.

Hierzu wird das Licht der dritten Harmonischen des Nd:YAG-Lasers durch eine plankonvexe Linse, mit einer Fokallänge von 20 cm, in eine $L = 30$ cm lange, mit Xenon gefüllte Gaszelle fokussiert. Hierdurch werden, bei einem Strahlradius im Fokus von $14 \mu\text{m}$, Spitzenintensitäten von circa $6 \cdot 10^{11} \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$ erreicht. Das so erzeugte Licht der neunten Harmonischen und das der, als Fundamentalen genutzten, dritten Harmonischen kopropropagieren und treten durch ein MgF_2 -Fenster in die Vakuumkammer ein. In einem Abstand von 27 cm vom Fokus des Laserstrahls ist eine Plan-Konvex Linse aus Magnesiumfluorid mit einer spezifizierten Fokallänge von $f = 7,5$ cm für eine Wellenlänge von 633 nm verbaut. Diese ist so positioniert, dass die neunte Harmonische aufgrund der chromatischen Abberation, siehe Abbildung 4.6, eine um 5 cm kürzere Bildweite erfährt als die dritte Harmonische. Dies hat zur Folge, dass das Licht der Wellenlänge 355 nm in das Loch des im Strahlengang nächstgelegenen Spiegels fokussiert wird, hinter dem sich eine Strahlfalle befindet. Im Gegensatz dazu liegt der Fokus für das VUV-Licht 5 cm vor dem Spiegel, welcher einen Krümmungsradius von 10 cm aufweist. Somit liegt der Fokus für die neunte Harmonische in der Brennweite des Spiegels, welcher das Licht reflektiert und dabei kollimiert. Vergrößert dargestellt ist dieser Aufbau in Abbildung 4.16. Während kommerziell erhältliche Schmalbandfilter für den VUV-Spektralbereich bestenfalls ein Unterdrückungsverhältnis von circa 10^3 erreichen [120] und Transmissionen für 118 nm Licht in der Größenordnung von 20 %

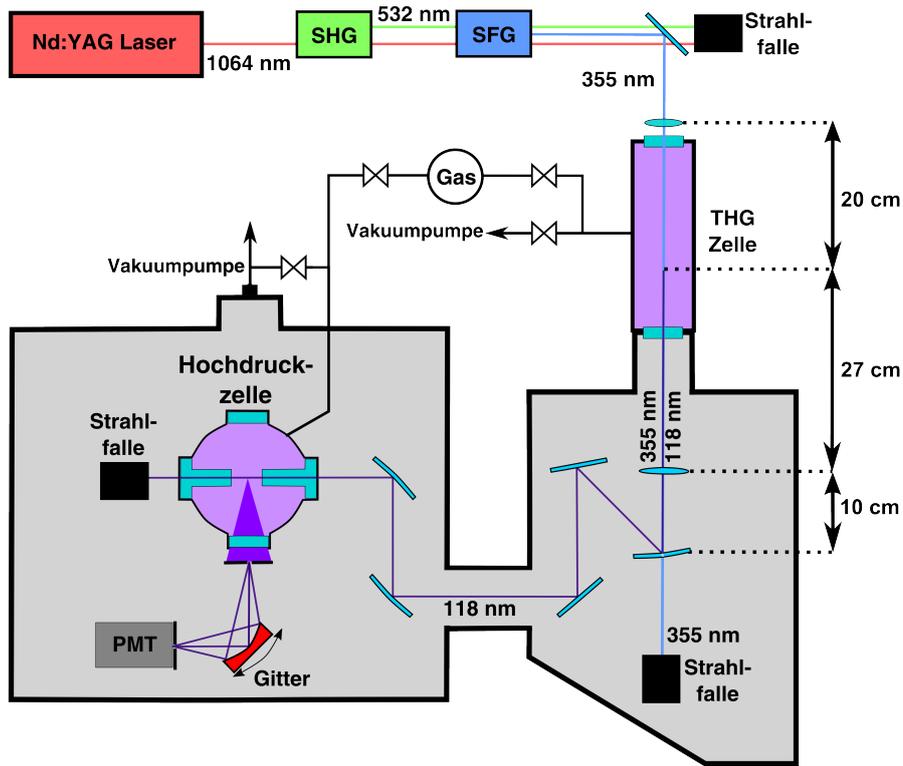


Abbildung 4.15: Aufbau zur Messung spektral aufgelöster Emission. Hierzu wird die dritte Harmonische des verwendeten Nd:YAG Lasers erneut in ihrer Frequenz verdreifacht. Anschließend findet eine spektrale Filterung statt um Licht der Wellenlänge 118 nm möglichst verlustfrei aus dem fünf Größenordnungen stärkeren Licht der, hier als Fundamentalen verwendeten, dritten Harmonischen zu extrahieren. Dieser Teil des Aufbaus in Abbildung 4.16 im Detail dargestellt. Das so gewonnene VUV-Laserlicht kann im Anschluss zur Anregung der Probe verwendet werden, deren Emission spektral aufgespalten vermessen wird.

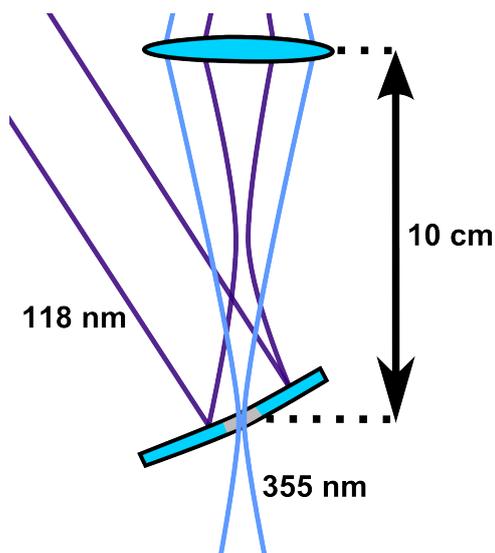


Abbildung 4.16: Vergrößerte Darstellung des verwendeten Aufbaus zur spektralen Filterung. Eine MgF_2 -Linse fokussiert das Licht der dritten Harmonischen des verwendeten Nd:YAG-Lasers, die eine Wellenlänge von 355 nm aufweist, in ein Loch welches in einen sphärischen Spiegel gebohrt wurde. Dieser Spiegel hat einen Krümmungsradius von 10 cm. Der Fokus der Linse für das Licht der neunten Harmonischen des selben Nd:YAG-Lasers, mit einer Wellenlänge von 118 nm, liegt 5 cm vor dem Spiegel. Es wird somit bei der Reflexion kollimiert.

aufweisen, kann mit diesem Verfahren ein Unterdrückungsverhältnis von nahezu 10^5 bei einem gleichzeitigen Durchsatz von bis zu 70 % der VUV-Strahlung erreicht werden. Das so spektral gefilterte und kollimierte VUV-Licht kann über Spiegel in die verwendete Hochdruckzelle geleitet werden. Diese ist eine Zelle mit fünf Fenstern, wie in Abschnitt 4.1 beschrieben. Um auch bei kurzen Eindringtiefen des anregenden Lichtes in die zu untersuchende Probe die Emission unter einem Winkel von 90° vermessen zu können, ist die Zelle mit einem Stufenfenster versehen. Dies führt dazu, dass der Übergang aus dem Fenstermaterial in die Probe im Sichtbereich des seitlichen Fensters liegt.

Die erzeugte Emission passiert den Eingangsspalt des folgenden *constant deviation monochromators*, welcher am Ausgangsfenster der Hochdruckzelle platziert ist. Aufgebaut ist dieser Monochromator nach dem gleichem Verfahren wie die vorherige Beschreibung in Kapitel 4.2.4. Am Ausgangsspalt ist hier jedoch ein Photovervielfacher, im Englischen *Photomultiplier tube*, kurz *PMT* genannt, angebracht. Dieser Photovervielfacher (Firma: *Hamamatsu*, Typ: R10825) hat die Besonderheit gegenüber Licht oberhalb von 200 nm unempfindlich zu sein. Es wird somit eine weitere Unterdrückung zwischen dem Streulicht der dritten Harmonischen und dem zu messenden Signal erreicht. Betrachtet man, dass die Öffnung des MgF_2 -Fensters 0,5 mm beträgt und sich in 1 cm Entfernung des Ursprungs der Emission befindet, so können maximal 6,25 % der erzeugten Emission detektiert werden. Unter Einberechnung der Verluste am Eingangsspalt und am Gitter sowie der Quanteneffizienz des Photovervielfachers ergibt sich eine Messeffizienz von $< 1\%$.

Durchgeführt wird eine Messung durch schrittweise Rotation des Gitters, wodurch sich die vom PMT detektierte Wellenlänge ändert. Das Spektrum wird in Schritten von 0,2 nm durchfahren und für jede einzelne Wellenlänge wird das gemessene Signal von 400 Laserpulsen gemittelt. Zwar führt dies zu einer längeren Messdauer von knapp 100 min pro Spektrum, dies reduziert jedoch die durch Schwankungen der Laserleistung verursachten Unsicherheiten der Messergebnisse. Anschließend wird jeder Datenpunkt gemäß der vom Hersteller spezifizierten Quanteneffizienz des PMTs korrigiert. Oberhalb einer Wellenlänge von 185 nm fällt die Quanteneffizienz des Detektors stark ab und liegt bereits bei 200 nm drei Größenordnungen unter der erreichten Effizienz bei 160 nm. Aufgrund dessen werden nur Messungen bis zu einer maximalen Wellenlänge von 185 nm durchgeführt.

Charakterisierende Messungen

Um das hier beschriebene Anwendungsschema zu charakterisieren sollen einige vorbereitende Messungen präsentiert werden.

Hierzu wird zuerst in Transmission durch die Hochdruckzelle mittels des kommerziellen Spektrometers, beschrieben in Kapitel 4.2.5, die Lichtleistung der neunten Harmonischen des Nd:YAG Lasers gemessen. In Abbildung 4.17 ist die normierte gemessene Lichtleistung in Abhängigkeit des in der Gaszelle, in der die Verdreifachung durchgeführt wird, eingestellten Xenon-Drucks dargestellt. Es ist zu erkennen, dass zwischen einem Druck von 1 und 20 mbar Licht der neunten Harmonischen der Grundwellenlänge erzeugt wird. Für diese Kombination aus verwendeter Fokallänge der fokussierenden Linse, des verwendeten Lasers und der Verwendung von Xenon

als nicht-lineares Medium dritter Ordnung ergibt sich ein maximales Signal für einen eingestellten Druck von 5 mbar. Bei diesem Druck lässt sich die erreichte Konversionseffizienz auf circa $3 \cdot 10^{-5}$ abschätzen, was einer Pulsenergie für das Licht bei 118 nm von der Größenordnung 1 μ J entspricht. Aufgrund der Pulsdauer von 10 ns wird somit eine Spitzenleistung von 100 W erreicht.

Vergleicht man die gemessene Kurve für die Lichtstärke der neunten Harmonischen mit der theoretischen Erwartung, so fällt auf, dass zusätzlich zur TEM₀₀ Mode des Lasers ebenfalls die TEM₀₁ sowie die TEM₁₀ Mode betrachtet werden muss [118, 121]. Da in der folgenden Untersuchung der Emission keine Ortsinformationen aufgenommen werden hat dies keinen Einfluss auf die weiteren Messungen. Um jedoch bei einer Änderung der Parameter ab initio den benötigten Druck für die höchstmögliche Verdreifachungseffizienz berechnen zu können, muss dieser Umstand beachtet werden.

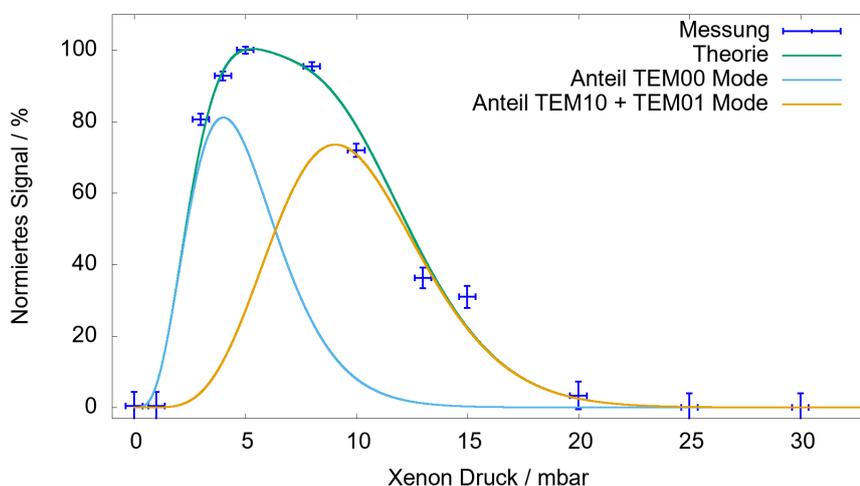


Abbildung 4.17: Messung der Signalstärke der neunten Harmonischen des Nd:YAG Lasers in Abhängigkeit des Xenon-Drucks in der Gaszelle (blaue Punkte). Um die gemessene Abhängigkeit zu erklären wird angenommen, dass der Laser in einer Überlagerung der Grundmode (hellblaue Kurve) sowie der TEM₀₁ und TEM₁₀ Mode (orange Kurve) operiert. Die Summe der beiden Moden ergibt die erwartete Druckabhängigkeit (grüne Kurve).

Im Weiteren soll auf die auftretenden Begrenzungen dieses Verfahrens zur Erzeugung von Emission in Xenon eingegangen werden. Es ist bekannt, dass bei einer Anregung nahe einer Resonanz die Quanteneffizienz der Emission in Xenon für steigende Drücke abnimmt [26]. Dies wird darauf zurückgeführt, dass bei hohen Absorptionskoeffizienten eine Anregung der Atome nur sehr nahe des Eingangsfensters stattfindet. In der Folge regen sich die Xenon-Atome über Stöße mit dem MgF₂ Fenster ab, anstatt mit einem zweiten Xenon-Atom ein Excimer zu bilden. Die Messung von Borovich et al. zeigen eine Reduzierung der Quanteneffizienz von 80 % auf unter 20 % für einen Druckanstieg von 0,2 bar auf 20 bar unter Anregung auf der Resonanz bei 147 nm.

Da die Anregung, wie sie hier verwendet wird, nur um einen Nanometer gegenüber der Resonanz des $5p^6 \rightarrow 5p^5 5d$ Übergangs verschoben ist, wird dieser Effekt auch hier beobachtet. Um die $1/e$ -Eindringtiefe des Lichts abschätzen zu können, wird zuerst die monochromatische Absorption des Laserlichtes durch die durch ein Stufenfenster verkürzte (10 ± 1) mm lange Hochdruckzelle in Abhängigkeit des Xenon-Drucks vermessen. Diese Messung ist zusammen mit einer linearen Anpassung an die Daten in Abbildung 4.18 dargestellt. Bereits bei einem Absorptionskoeffizienten von 4 cm^{-1} werden 98 % des Anregungslichtes absorbiert, welcher bei einem Druck von knapp über 500 mbar erreicht wird. Dies bedeutet, dass bei Messungen der Emissionsstärke im Druckbereich über 1 bar bereits eine Sättigung der möglichen Emissionsstärke erreicht wird.

Diese Messung erlaubt es eine Obergrenze für die Eindringtiefe bei höheren Drücken abzuschätzen. Es sei erwähnt, dass diese Extrapolation nur eine Obergrenze darstellen kann, da der Absorptionskoeffizient für einen Druckbereich berechnet wird, der einen Faktor 110 oberhalb des Anpassungsbereiches liegt. Nichtlineare Effekte in der Abhängigkeit der Absorption vom Druck, die erst bei höheren Drücken einen nennenswerten Einfluss auf die Eindringtiefe hätten, werden hier vernachlässigt und würden zu einer Eindringtiefe führen, die unterhalb des extrapolierten Wertes liegt.

In Abbildung 4.19 ist die gemessene Stärke des Emissionssignals für ansteigende Xenon-Drücke in der Hochdruckzelle aufgetragen. Bis zu einem Druck von 5 bar ist ein leichter Anstieg zu erkennen, was dadurch zu erklären ist, dass der Sichtbereich des unter 90° stehenden Spektrometers sich auf den Übergangsbereich zwischen Eingangsfenster und Gas fokussiert. Bei geringen Drücken ist der Anregungsbereich in der Hochdruckzelle somit noch zu tief in das Gas ausgedehnt, sodass die Emission nicht optimal in das Spektrometer gekoppelt wird.

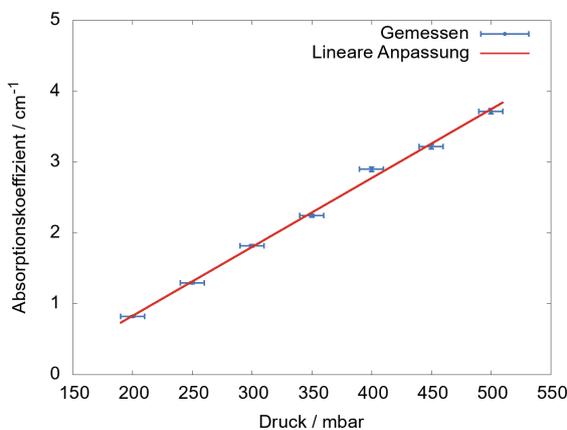


Abbildung 4.18: Gemessener Absorptionskoeffizient für Licht der Wellenlänge 118 nm in Abhängigkeit des Xenon-Drucks (blaue Punkte). Für diesen Druckbereich wird die gemessene Absorption gut durch eine lineare Anpassung beschrieben (rote Linie).

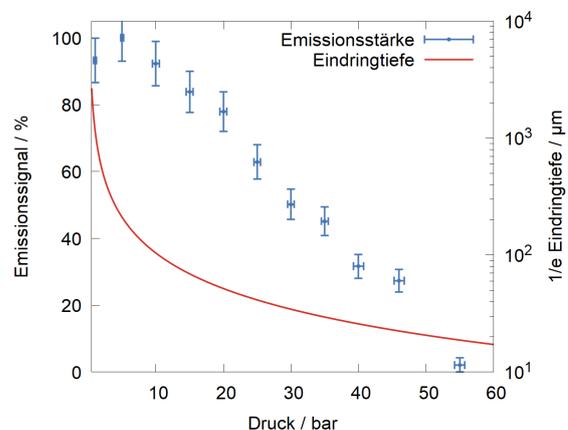


Abbildung 4.19: Gemessene Signalstärke der integrierten Emission in Abhängigkeit des Xenon-Drucks (blaue Punkte). Zusätzlich ist die Abschätzung der $1/e$ -Eindringtiefe für das Licht der neunten Harmonischen, die als Anregungsquelle verwendet wird, aufgetragen (rote Kurve).

Steigt der Druck weiter an ist eine Abnahme des gemessenen Signals zu erkennen und fällt schließlich bei 55 bar, somit nahe des kritischen Drucks, auf unter 2 % des maximalen Signals

ab. Das entspricht, eingerechnet aller Verluste, ungefähr einer Pulsenergie der integrierten Emission von ≈ 10 pJ. Zwar ist es technisch möglich auch diese geringe Anzahl an Photonen zu detektieren, diese Leistung entspricht circa 10^7 Photonen, welche sich auf die Spektralbreite der Emission verteilen, jedoch zeigt dies, dass dieses Verfahren zur Anregung von Xenon nur bei, im Kontext dieser Arbeit, geringen Drücken bis 45 bar effizient nutzbar ist.

4.3.2 Zwei-Photonen-Anregung mit Licht bei 266nm

Von einem technischen Standpunkt aus gesehen erscheint der Aufbau zur Zwei-Photonen Anregung mittels der vierten Harmonischen des Nd:YAG Lasers einfacher, als die vorhergehend beschriebene Methode der Anregung von Xenon mittels der neunten Harmonischen. Dargestellt ist der Aufbau in Abbildung 4.20. In diesem Ansatz wird die Fundamentale des Lasers erneut zuerst in ihrer Frequenz verdoppelt, wodurch sich die Wellenlänge von 1064 nm auf 532 nm verkürzt. Im Anschluss wird in kritischer Phasenanpassung in einem KDP Kristall eine erneute Frequenzverdopplung vorgenommen. Diese wurde im Rahmen der Masterarbeit von Johannes Koch vermessen und erreicht, wie sie hier im Aufbau verwendet wird, eine maximale Pulsenergie von 10 mJ bei 266 nm [122].

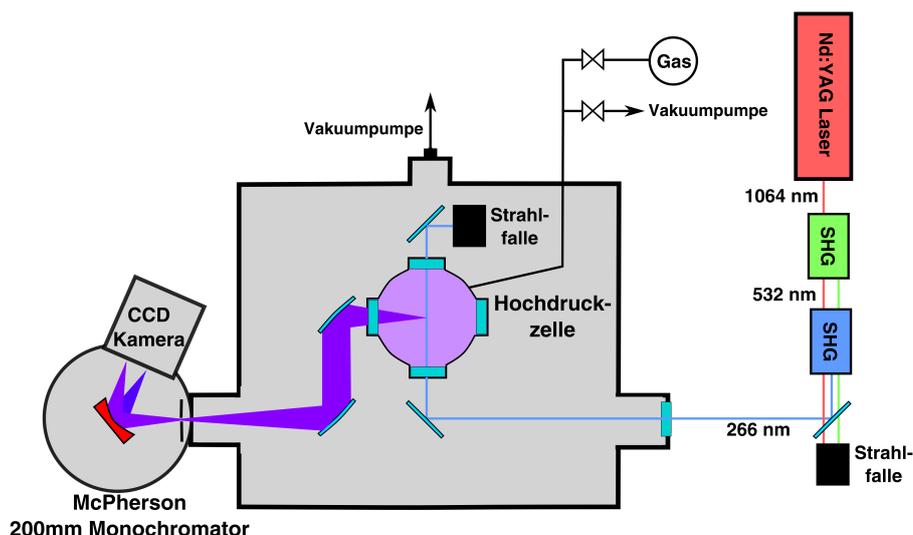


Abbildung 4.20: Aufbau zur Vermessung der Emission von Xenon durch Zwei-Photonen-Anregung. Die vierte Harmonische des Nd:YAG Lasers, welche eine maximale Pulsenergie von 10 mJ erreicht, wird durch die mit Xenon gefüllte Hochdruckzelle geleitet. So erzeugte Emission im VUV-Spektralbereich wird in das verwendete kommerzielle McPherson Spektrometer gekoppelt und vermessen.

Das so erzeugte Licht der vierten Harmonischen kann durch die gefüllte Hochdruckzelle geführt werden, wo es einen Zwei-Photonen-Übergang anregt. Residuales Anregungslicht wird anschließend in einer Strahl-falle deponiert. Ab einem Xenon-Druck von circa 35 bar kann mit diesem Aufbau Emission des zweiten Excimerkontinuums detektiert werden. Diese Druckabhängigkeit lässt sich erklären, wenn man betrachtet welcher Zustand angeregt wird.

Es gibt hierbei zwei Optionen – eine für intermediäre und eine für hohe Dichten. Die erste Option ist zu verstehen als Anregung des roten Flügels des Zwei-Photonen-Übergangs $5p^6 \rightarrow 5p^5 6p(^3D_2)$, der bei einer Wellenlänge von 128 nm zu finden ist. Dass dies erst bei höheren Dichten möglich ist versteht sich äquivalent zu der beschriebenen Ein-Photonen-Absorption in Kapitel 3.1.4. Erhöht sich die Dichte, erreicht eine höhere Anzahl an Dimeren während ihres Stoßes einen geringeren internuklearen Abstand. Folglich, sofern der Zielzustand nicht rein repulsiv ist, ergibt sich gemäß der quasi-statischen Approximation eine Verringerung der Übergangsenergie. Spektroskopisch ist der zur Erklärung herangezogene Excimer-Zustand nur in theoretischen Berechnungen untersucht [123]. Hier gibt einem der Erfolg recht - wie erwähnt kann ab Gasdrücken von 35 bar die gewünschte Emission beobachtet werden. Da es sich um eine Zwei-Photonen-Anregung handelt muss bei der internen Konversion ein intermediäres Photon emittiert werden. Die Wellenlänge von diesem liegt im infraroten Teil des Spektrums bei Wellenlängen größer 900 nm.

Die zweite Option behandelt die Anregung von Exzitonen, deren Entstehung in flüssigem Xenon in Kapitel 3.2.3 angesprochen wurde. In diesem System wird eine hohe Übergangswahrscheinlichkeit für den Bereich um 9,3 eV mittels Zwei-Photonen-Anregung gefunden [94]. Es ist somit zu erwarten, dass für Parameter des Druck-Temperatur-Phasendiagramms in denen diese Erklärung zutrifft dieser Anregungsmechanismus gute Ergebnisse liefert. Die Unterscheidung dieser beiden Erklärungsansätze sollte mittels Messung der Lebensdauer der angeregten Zustände möglich sein – eine Lebensdauer im Bereich von ≈ 100 ns geht einher mit der Betrachtung von Excimeren während eine kürzere Lebensdauer in der Größenordnung von 20 ns auf die Formation von Exzitonen schließen lässt.

Aus dem gemessenen Emissionssignal lässt sich für einen Xenon-Druck von 40 bar eine Anregungseffizienz von $\approx 1\%$ abschätzen. Dies entspricht einer Emissionsstärke von $100 \mu\text{J}$. Vergleicht man dies mit der Anregung durch das Laserlicht bei der Wellenlänge von 118 nm mit einer Pulsenergie von 400 nJ so verstärkt sich das Emissionssignal um einen Faktor von mindestens 250. Dank dieses stärkeren Signals ist es möglich die Emission auf der CCD-Kamera, die den Detektor des McPherson Spektrometers darstellt, zu detektieren. Dies hat den Vorteil, dass simultan eine spektrale Breite von 45 nm vermessen werden kann, anstatt das Emissionssignal in vielen kleinen Wellenlängenschritten mit dem Photovervielfacher zu detektieren. Somit lässt sich die Messzeit um ein Vielfaches verkürzen.

Die Emissionsspektroskopie von Xenon bei Dichten, die höher als die von 40 bar Xenon-Druck bei Zimmertemperatur liegen, wird somit mit diesem Verfahren zur Anregung durchgeführt.

Spektroskopische Messungen an Xenon

Im nachfolgenden Kapitel soll sich den durchgeführten Messungen sowie deren Interpretation zugewandt werden. Dabei wird zuerst auf die Vermessung der Absorption und Emission von Xenon im gasförmigen Zustand sowie im superkritischen Bereich eingegangen und anschließend eine Überprüfung der Kennard-Stepanov-Relation durchgeführt. Bevor weitere Messungen zu flüssigem Xenon präsentiert werden, wird auf durchgeführte Simulationen des Systems eingegangen. Diese bietet eine Möglichkeit die Messwerte gegen die Erwartungswerte zu prüfen und dadurch auch in Parameterbereichen, die in der Literatur unzureichend oder nicht untersucht sind, eine Bewertung der Ergebnisse geben zu können.

5.1 Gasförmiges und Superkritisches Xenon

5.1.1 Absorption des Ein-Photonen-Übergangs bei 146,9 nm

Im Nachfolgenden wird der in Kapitel 4.2 vorgestellte Aufbau zur Messung der Absorption zur Absorptionsspektroskopie von Xenon-Gas eingesetzt. In Abbildung 5.1 sind die gemessenen Absorptionskoeffizienten für Xenon Gasdrücke zwischen 100 mbar und 30 bar bei einer Temperatur von 295 K aufgetragen. Die Länge der Hochdruckzelle, die für diese Messung verwendet wurde, beträgt $(800 \pm 20) \mu\text{m}$. Bei der Wellenlänge der atomaren Resonanz, das heißt bei 146,9 nm, ist bereits bei einem Gasdruck von 800 mbar die optische Dichte groß genug, sodass keine verbleibende Transmission detektiert werden kann. Der Bereich, in dem die Absorption in Sättigung tritt, ist in allen folgenden Messungen zur besseren Übersicht ausgeblendet.

Betrachtet man zuerst den blauen Flügel der Absorption zeigt sich eine Druckverbreiterung, die nicht auf die Entstehung von Dimeren zurückzuführen ist. Dies kann ausgeschlossen werden, da die Übergangsenergie zwischen dem $X0_g^+$ -Grundzustand und dem angeregten Zustand $A0_u$ für alle internuklearen Abstände geringer ist, als die des ungestörten atomaren Übergangs. Bei einer weiteren Erhöhung des Drucks, Abbildung 5.2 a), ist ab 62 bar ein Ansteigen der Absorption bei Wellenlängen kleiner 140 nm erkennbar. Zurückführen lässt sich dieser Anstieg

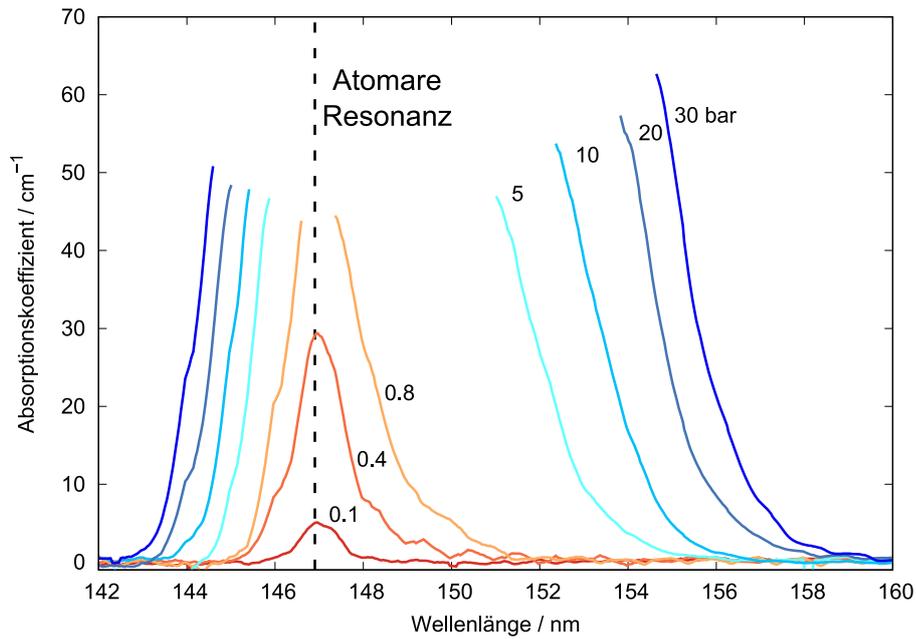


Abbildung 5.1: Messung des Absorptionskoeffizienten im Wellenlängenbereich der atomaren Resonanz bei 146,9 nm in Abhängigkeit des Gasdrucks. Gesättigte Bereiche der Absorptionsmessung sind nicht dargestellt [124].

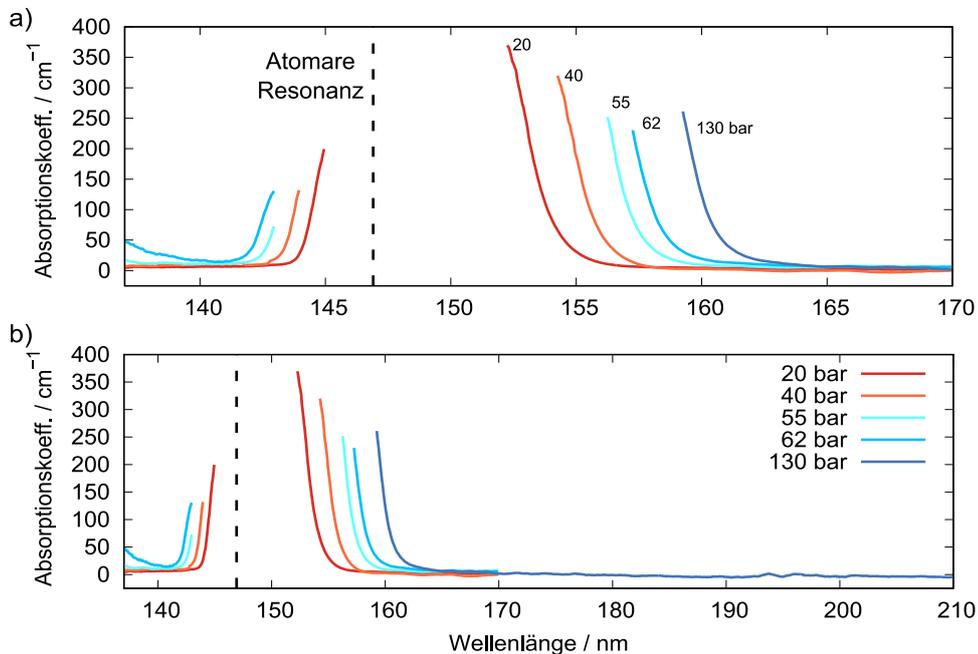


Abbildung 5.2: Verbreiterung des betrachteten Übergangs bei weiter Erhöhung des Drucks und Übergang in den superkritischen Bereich. **a)** Für den Bereich hoher Absorption nahe der Resonanz und **b)** für den Spektralbereich, der die Emissionswellenlänge des zweiten Excimerkontinuums beinhaltet.

auf die Verbreiterung des roten Flügels des erlaubten Übergangs bei 129,5 nm. Ein vollständiges Überlappen der Absorption der beiden Zustände im Rahmen des Auflösungsvermögens ist im superkritischen Bereich bei 130 bar gegeben.

Der rote Flügel der Absorption bei einem Gasdruck von 20 bar wurde bereits in Kapitel 4.2.10 exemplarisch präsentiert und mit Literaturwerten verglichen. Ab einem Druck von 5 bar nimmt die auflösbare Absorptionsflanke die Form einer exponentiell abfallenden Flanke an, die sich für steigenden Druck weiter rotverschiebt. Die in Abbildung 5.2 a) gezeigten Messungen erweitern den Druckbereich der Messungen bis zu 130 bar für eine Zellenlänge von $(180 \pm 10) \mu\text{m}$. Um eine Vergleichbarkeit zwischen der Flanke des Absorptionsprofils bei unterschiedlichen Parametern zu erreichen, wird im Folgenden die Wellenlänge, bei der der Absorptionskoeffizient einen Wert von 100 cm^{-1} erreicht, als Kenngröße verwendet. Dieser Wert wird als $\lambda_{100 \text{ cm}^{-1}}$ bezeichnet. Gewählt wird dieser Wert, da sich für diesen Wert mit der gegebenen Zellenlänge eine Absorption von $(83,5 \pm 0,8) \%$ finden lässt. Somit befindet man sich nahe des größten Konfidenzintervalls gemäß der Analyse, die dem Lambert-Beer'schen Gesetz folgt [113, 125].

Druck / bar	Dichte / kg m^{-3}	$\lambda_{100 \text{ cm}^{-1}} / \text{nm}$
$20,0 \pm 0,1$	122	$153,65 \pm 0,16$
$40,0 \pm 0,1$	297	$155,55 \pm 0,16$
55 ± 1	540	$157,15 \pm 0,16$
62 ± 1	977	$158,05 \pm 0,16$
130 ± 5	1988	$160,05 \pm 0,16$

Tabelle 5.1: Druckabhängige Verschiebung des roten Flügels der Absorption des elektronischen Übergangs bei 146,9 nm.

Es ist zu beobachten, dass bereits bei einem Druck von 20 bar eine spektrale Verschiebung des Flügels von $(6,75 \pm 0,16) \text{ nm}$ zur Resonanzwellenlänge auftritt. Diese wächst weiter und erreicht bei 130 bar einen Wert von $(13,15 \pm 0,16) \text{ nm}$. Auffällig ist, dass obwohl der kritische Druck überschritten und somit ein Übergang in den superkritischen Bereich des Phasendiagramms vollführt wird, keine Änderung an der Form des Absorptionsspektrums sichtbar ist. In Abbildung 5.2 b) ist die Absorption über einen weiteren Wellenlängenbereich bis 210 nm aufgetragen, welcher den Bereich der Emission umfasst. Im Gegensatz zu Koehler et al., die bis zu Drücken knapp unterhalb des kritischen Drucks von circa 58 bar gemessen haben, kann keine Abschwächung der Transmission für Wellenlängen oberhalb 165 nm nachgewiesen werden [86].

5.1.2 Messung der Emission des zweiten Excimerkontinuums

Regt man das Xenon mit den in Kapitel 4.3 beschriebenen Methoden an, lässt sich die Emission vermessen. Gemein haben die folgenden Messungen hierbei, dass sie alle die Summe aus Fluoreszenz und Phosphoreszenz unter einem Winkel von 90° zum anregenden Licht vermessen. In diesem Aufbau passiert das emittierte Licht in Folge eine Strecke von circa 1 cm in Xenon, bevor es durch das Ausgangsfenster in das umgebende Vakuum übertreten kann.

Unter Anregung mittels des Lichtes der neunten oder vierten Harmonischen des verwendeten Nd:YAG-Lasers erscheint das bekannte zweite Excimerkontinuum. In Abbildung 5.3 **a)** ist exemplarisch eine Messung der Emission bei einem Xenon-Druck von 10 bar aufgetragen. Die diskreten Datenpunkte für die einzelnen Wellenlängen wurden hierbei zu einem Spektrum verbunden und normiert. Das gemessene Spektrum zeigt eine spektral breite Verteilung, die ihren Schwerpunkt bei $(172,2 \pm 0,2)$ nm hat und eine volle Halbwertsbreite von $(13,32 \pm 0,20)$ nm aufweist. Beide Parameter sind dabei für den untersuchten Druckbereich oberhalb 10 bar im Rahmen der Messungenauigkeit konstant, wie für die Emission aus thermalisierten Vibrationsniveaus des gebundenen Teils des $A0_u$ -Zustands zu erwarten ist. Diese Beobachtungen decken sich mit den in der Literatur berichteten Werten, wie in Kapitel 3.2.3 vorgestellt, und zeigen dass der konstruierte Aufbau zur Messung der Emissionsspektroskopie valide Ergebnisse produziert.

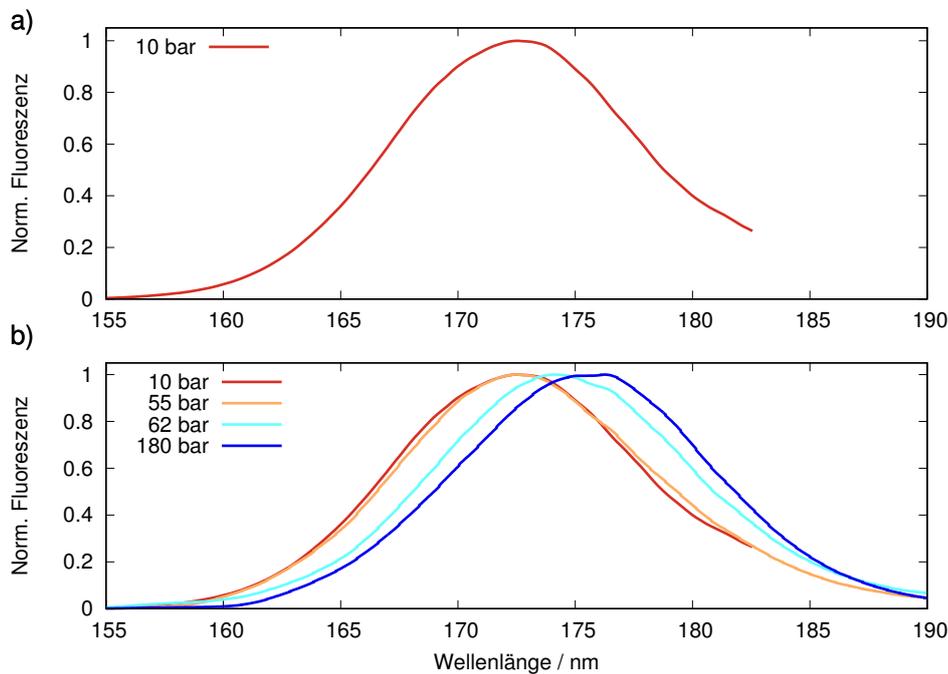


Abbildung 5.3: **a)** Exemplarische Messung des zweiten Excimerkontinuums unter Anregung mittels der neunten Harmonischen eines Nd:YAG Lasers bei einem Gasdruck von 10 bar. **b)** Messung des druckabhängigen Emissionsprofils unterhalb (rote und orange Kurve) und oberhalb (hellblaue und blaue Kurve) des kritischen Drucks von 58,4 bar

In Abbildung 5.3 **b)** ist das weitere Verhalten der Emission unter Erhöhung des Drucks dargestellt. Die Messungen für 10 und 55 bar erscheinen dabei nahezu identisch, obwohl zwischen diesen beiden Drücken eine Änderung der Anregungswellenlänge – von der Ein-Photonen-Anregung bei 118 nm zur Zwei-Photonen-Anregung bei 266 nm – vollzogen wurde. Bei dem Übergang in den superkritischen Bereich, also oberhalb von etwa 58 bar, zeigt sich eine Verschiebung des Schwerpunktes der Emission um 3,1 nm zu größeren Wellenlängen bis hin zu einer Schwerpunktswellenlänge von $(175,3 \pm 0,1)$ nm. Bemerkenswert ist dabei, dass die Halbwertsbreite während der Verschiebung mit einem Wert von $(13,28 \pm 0,10)$ nm nahezu unverändert bleibt. Dies schließt die Interpretation aus, dass der ursprüngliche Emissionspeak abgeschwächt

und durch ein neues Kontinuum bei höherer Wellenlänge sukzessive ersetzt würde. In solch einem Fall wäre eine intermediäre Erhöhung der vollen Halbwertsbreite zu erwarten, bevor sie zu ihrem ursprünglichen Wert zurückkehrt.

Bei genauer Betrachtung der Messungen für 62 und 180 bar fällt in den Spektren bei einer Wellenlänge von ungefähr 177 nm eine "Beule" auf. Zurückzuführen ist diese auf einige Pixel des verwendeten CCD Detektors, die konstant und unabhängig vom einfallenden Licht ein hohes Signal ausgeben, auf die hier nicht korrigiert wurde. Da über die 255 vertikal übereinander angeordneten Pixelreihen des Detektors summiert und gemittelt wird, fällt der Beitrag der heißen Pixel gering aus und zeigt sich in der beobachtbaren geringen Ausbeulung des Signals. Dementsprechend wird dies für die Bestimmung der Peakwellenlänge der Emission vernachlässigt, die mittels der Anpassung einer Normalverteilung an die Messwerte durchgeführt wird.

In Abbildung 5.4 a) sind die bestimmten Wellenlängen für den Schwerpunkt der Emission bei Übergang in den superkritischen Bereich aufgetragen. Es zeigt sich, dass die Verschiebung der Wellenlänge ein gradueller Vorgang ist und in erster Näherung ein ähnliches Verhalten zeigt, wie der Verlauf der Dichte, in Teil c) der Abbildung zu sehen. Fernab des kritischen Drucks, bei $P_c = 58,4$ bar, findet sich jedoch trotz weiter Erhöhung der Dichte erneut ein konstanter Wert für den Schwerpunkt der Emissionswellenlänge von $(175,20 \pm 0,28)$ nm. Da für den superkritischen Bereich in der Literatur keine Messungen der Emission bekannt sind, bietet sich der Vergleich zu flüssigem Xenon an. Auch dort wird die verschobene Emissionswellenlänge vorgefunden und mit $(174,8 \pm 0,2)$ nm angegeben [89]. Gemäß der Unterteilung des superkritischen Bereichs entlang der Widom-Linie finden die hier gezeigten Messungen in einem Bereich des P-T-Diagramms statt, der als flüssigkeitsartig einzuordnen ist. Entsprechend wird davon ausgegangen das im Verlauf der Messung über eine Variation des Drucks ein kontinuierlicher Übergang zwischen gasartiger und flüssigkeitsartiger Emission eingestellt werden kann.

In Teil b) der Abbildung 5.4 ist zudem die gemessene Emissionsstärke unter gleichbleibenden Anregungsbedingungen aufgetragen. Es ist zu erwarten, dass die Stärke der Emission unter Erhöhung der Dichte von möglichen Absorbern ebenfalls weiter zunimmt, da im Rahmen der Messgenauigkeit keine Abschwächung des Anregungslichts für die Zwei-Photonen-Anregung bei 266 nm nach Transmission durch die Probe gefunden wurde. Die Messdaten zeigen in der Tat bis zu etwa 65 bar Druck eine Zunahme der Signalstärke mit dem Druck. Eine weitere Erhöhung liefert wider Erwarten keine weitere Verstärkung der messbaren Emissionsstärke. Ein Blick in die Hochdruckzelle liefert einen guten Indikator für die Ursache dieser Beobachtung. In Abbildung 5.5 sind Fotos zu sehen, die einen Blick in die Hochdruckzelle bieten, wobei der anregende Laserstrahl der Wellenlänge 266 nm in beiden Bildern von oben in die Zelle tritt und senkrecht zur Blickrichtung propagiert. Im Bild links ist ein Zellendruck von 60 bar eingestellt, während im rechten Bild der Druck auf 80 bar erhöht wurde. Es ist zu sehen, dass mit dem Übergang in den superkritischen Bereich unter diesen Pumpbedingungen blaue Strukturen erkennbar sind, die rein optisch an Filamente einer dielektrischen Barriereentladung erinnern [122]. Unter weiterer Erhöhung des Drucks ist deutlich der Pfad des Laserstrahls durch das superkritische Xenon erkennbar und das sichtbare Licht erscheint wie das einer Xenon-Gasentladungslampe.

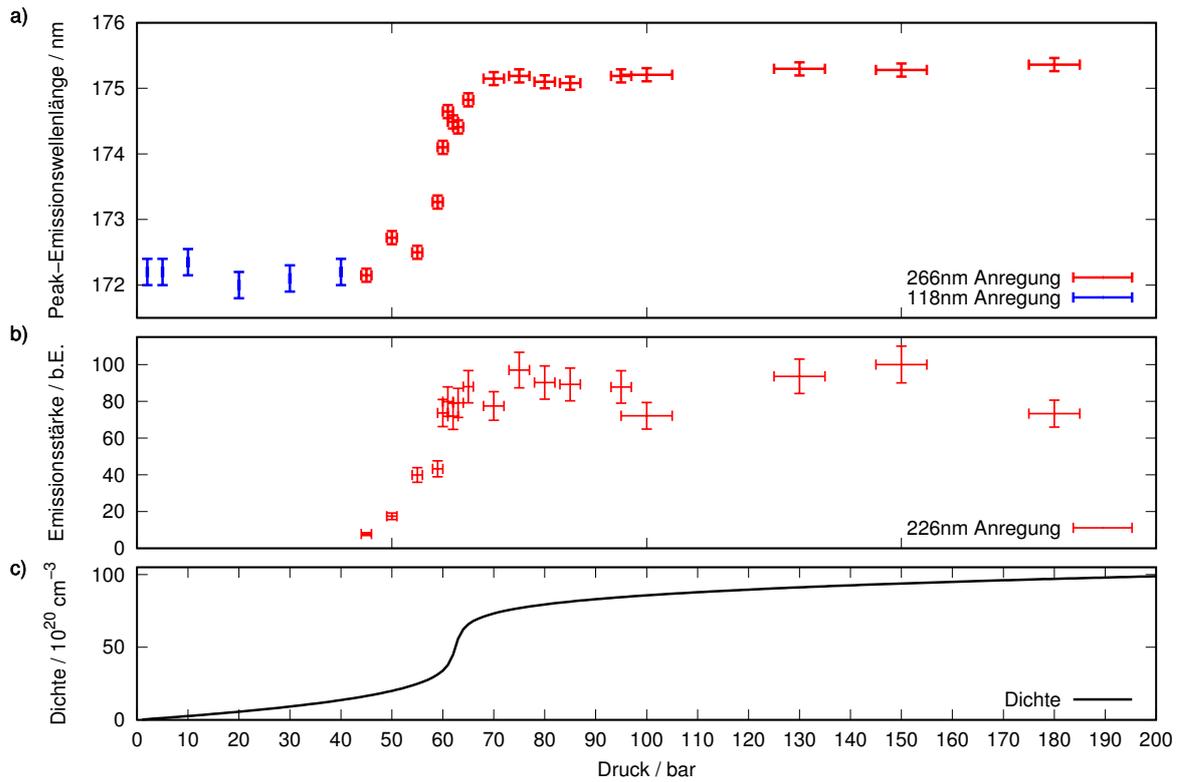


Abbildung 5.4: **a)** Ermittelte Peak-Emissionswellenlänge des zweiten Excimerkontinuums unter Anregung bei 118 und 266 nm. **b)** Gemessene integrierte Emissionsstärke unter konstanten Anregungsbedingungen. **c)** Abhängigkeit der Dichte von Xenon vom eingestellten Druck. Die Dichte von Atomen ist hierbei in Einheiten von 10^{20} cm^{-3} angegeben.

Ein weiterer Bericht für ein ähnliches Phänomen findet sich in Messungen der Zwei-Photonen-Anregung von flüssigem Xenon bei einer Temperatur von 163 K durch Whitehead et al. [93]. Diese berichten von einem nicht identifizierbaren Emissionsband bei 360 nm unter Anregung bei $\approx 269,5 \text{ nm}$. Nimmt man dies zusammen mit dem Bericht von Reininger et al., wonach sich eine Bandlücke der Energie $\approx 9,3 \text{ eV}$ ab einer Atomdichte von $2,5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ - entsprechend hier einem Druck von 55 bar - ausbilden kann, so ergibt sich eine mögliche Erklärung [98]. Folglich geht die Anregung von der Zwei-Photonen-Anregung des roten Flügels des durch Druck verbreiterten Übergangs $5p^6 \rightarrow 5p^5 6p (^3D_2)$ zur Erzeugung von Exzitonen über, deren Bandlücke gerader Parität nahezu exakt den selben Wert aufweist wie die Energie zweier in Summe betrachteter Photonen bei 266 nm. Ein drittes Photon, welches weitere Energie einträgt, könnte in Folge das beobachtbare bläuliche Leuchten verursachen. Demnach wäre dieser Prozess ein Indikator für lokale Schwankungen der Dichte während des Übergangs von gasförmigem zu superkritischem Xenon, da in Bereichen hoher Dichten bereits eine Änderung des Übergangsprozesses vollzogen wird. Die in Anhang A beschriebene Messung der zeitaufgelösten

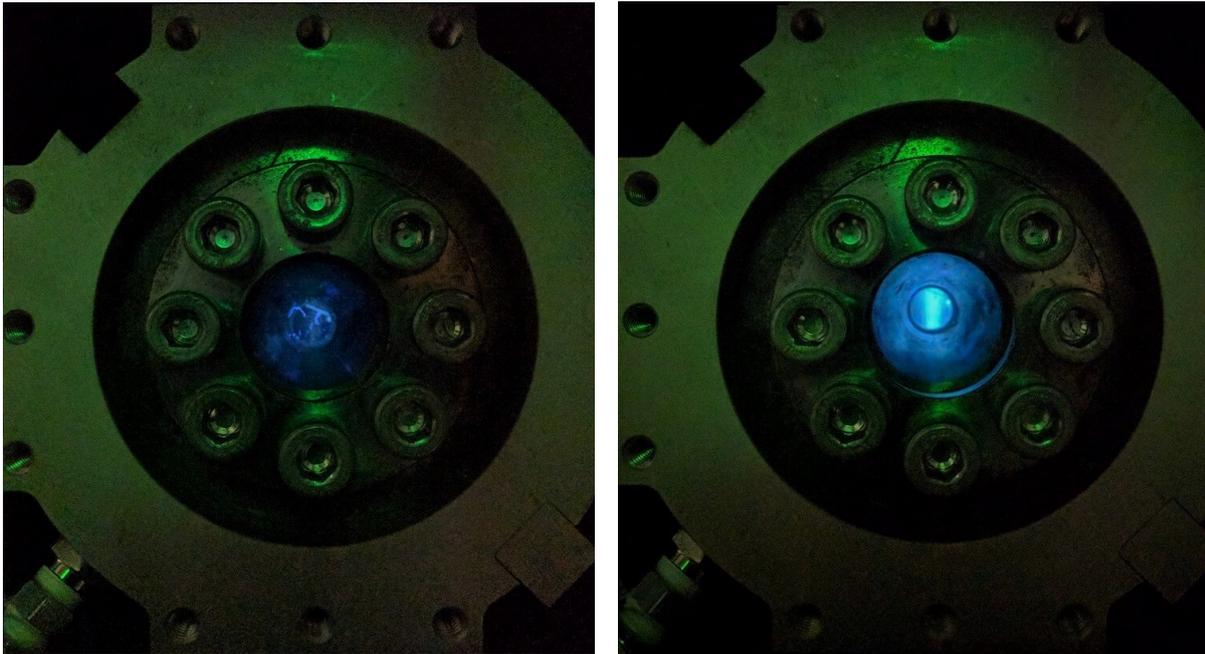


Abbildung 5.5: Blick durch ein MgF_2 -Fenster in die Hochdruckzelle während erfolgreicher Zwei-Photonen-Anregung von Xenon mittels 266 nm-Licht. Der Laserstrahl verläuft hierbei im Bild von oben nach unten, senkrecht zur Blickachse. Für einen Druck von 60 bar, links, und 80 bar, rechts, unter ansonsten identischen Bedingungen. Das grüne Licht ist auf Hintergrundbeleuchtung des Labors zurückzuführen.

Emission zeigt ebenfalls eine Verkürzung der Lebensdauer der angeregten Zustände unter diesen Bedingungen, wie sie in Kapitel 3.2.3 für Exzitonen in flüssigem Xenon beschrieben wurde.

Da zu diesem Zeitpunkt weder das Spektrum des Leuchtens noch seine Abhängigkeit von der Pumpleistung vermessen ist, ist keine weitere eindeutige Interpretation der vorliegenden Daten möglich. Es bleibt festzuhalten, dass dieser Prozess, bis auf den beobachteten Stokes-Shift und die Sättigung der Emissionsstärke, keinen weiteren Einfluss auf das Spektrum zu haben scheint. Unklar ist jedoch weiterhin, ob dies mit einer Verringerung der Quanteneffizienz des Kanals der Abregung mittels des zweiten Excimerkontinuums einhergeht oder einen alternativen Abregungsweg bietet, der in Konkurrenz abläuft und deshalb die Emissionsstärke im VUV-Spektralbereich limitiert.

5.1.3 Überprüfung der Kennard-Stepanov Relation

In Kapitel 2.1.2 wurde die Kennard-Stepanov Relation beschrieben und im Folgenden gezeigt, dass ein Medium, welches die Relation erfüllt, ein geeignetes Thermalisierungsmedium für die Erzeugung eines Bose-Einstein Kondensates aus Photonen darstellen kann. Mittels der durchgeführten Messung der Absorption und der Emission kann die Erfüllung dieser Relation im Xenon-Dimer System geprüft werden.

In Abbildung 5.6 **a)** sind die für einen Druck von 55 bar aufgenommenen Messungen der Absorption und der Emission aufgetragen. Es ist ersichtlich, dass der Bereich in dem die beiden Profile überlappen, nur einen kleinen Teil der Spektren zwischen 156 und 161 nm ausmacht. Der in Gleichung 2.35 berechnete Absorptionskoeffizient von 300 cm^{-1} wird hier erst bei 155,8 nm erreicht. Bei dieser Wellenlänge ist jedoch die aus dem zweiten Excimerkontinuums stammende Emission bereits auf nahezu null abgefallen.

Unabhängig davon ist es von Interesse in dem auffindbaren Überlappbereich eine Analyse gemäß Gleichung 2.6 durchzuführen. Dafür werden die Messdaten für Emission und Absorption durcheinander geteilt. An die Daten wird anschließend die Funktion:

$$\frac{f(\lambda)}{\alpha(\lambda)} = F_{\text{Fit}}(\lambda, \lambda_0, T_{\text{Spec}}) = \frac{8h\pi c}{\lambda^3} \exp\left(-\frac{hc(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0})}{k_B T}\right) \quad (5.1)$$

angepasst. λ_0 ist hierbei die Wellenlänge der Null-Phononen-Linie und führt zu einem Offset der Anpassungsfunktion $F_{\text{Fit}}(\lambda, \lambda_0, T_{\text{Spec}})$ auf der y-Achse. Somit bleibt als einziger weiterer Parameter die spektrale Temperatur des Systems, die die Steigung der Kurve beeinflusst. In

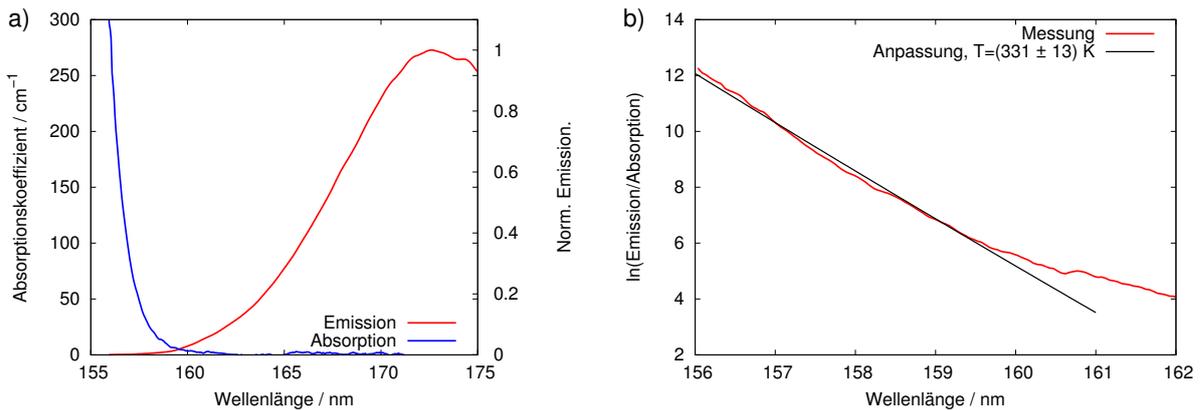


Abbildung 5.6: **a)** Gemessenes Absorptions- und Emissionsprofil jeweils bei einem Gasdruck von 55 bar. **b)** Logarithmisches Verhältnis zwischen Absorption und Emission für den überlappenden Bereich der gemessenen Spektren. Zusätzlich ist die Anpassungsfunktion dargestellt.

Abbildung 5.6 **b)** ist an die so ausgewerteten Messdaten die Funktion $F_{\text{Fit}}(\lambda, \lambda_0, T_{\text{Spec}})$ angepasst worden, wobei Messdaten und Anpassung logarithmisch aufgetragen sind. Erkennbar ist eine gute Übereinstimmung zwischen der linearen Anpassungsfunktion und den Messdaten in einem beschränkten Wellenlängenbereich. Abweichungen von dem erwarteten Verhalten ergeben sich, wenn das Absorptions- beziehungsweise das Emissionsprofil auf solch geringe Werte abfallen, dass die Unsicherheiten vergleichbar beziehungsweise sogar größer als die gemessenen Werte sind. Die Parameter der Anpassungsfunktion wurden gefunden als $T_{\text{Spec}} = (331 \pm 13) \text{ K}$ und $\lambda_0 = (159,1 \pm 0,1) \text{ nm}$. Der Bereich, der gut durch die Anpassung beschrieben wird, überdeckt dabei einen Energiebereich von knapp $7k_B T$. Die Kennard-Stepanov Relation kann für gasförmiges Xenon in diesem Bereich folglich als erfüllt betrachtet werden.

Es ist bekannt, dass sich bei einer Quanteneffizienz von 100 % zwischen Absorption und Emission die spektrale Temperatur der thermodynamischen Temperatur des Systems angleicht [16]. Eine extrahierte spektrale Temperatur, die höher ist als die echte Temperatur des Systems, ist somit ein Hinweis auf strahlungslose Übergänge und folglich eine Quantenausbeute kleiner eins. Gemäß Borovich et al. beträgt die Quanteneffizienz von Xenon unter Ein-Photonen-Anregung des Übergangs bei 146,9 nm und anschließender Emission in das zweite Excimerkontinuum circa 90 % [26]. Da in der Messung der Emission ein Zustand höherer Energie durch Zwei-Photonen-Anregung angeregt wird, der unter Emission eines Photons im infraroten Spektralbereich in den gewünschten Zustand zerfällt, ist eine höhere Quanteneffizienz als bei direkter Anregung des Zustands unwahrscheinlich. Die erhöhte spektrale Temperatur des Systems ist in Folge zu erwarten.

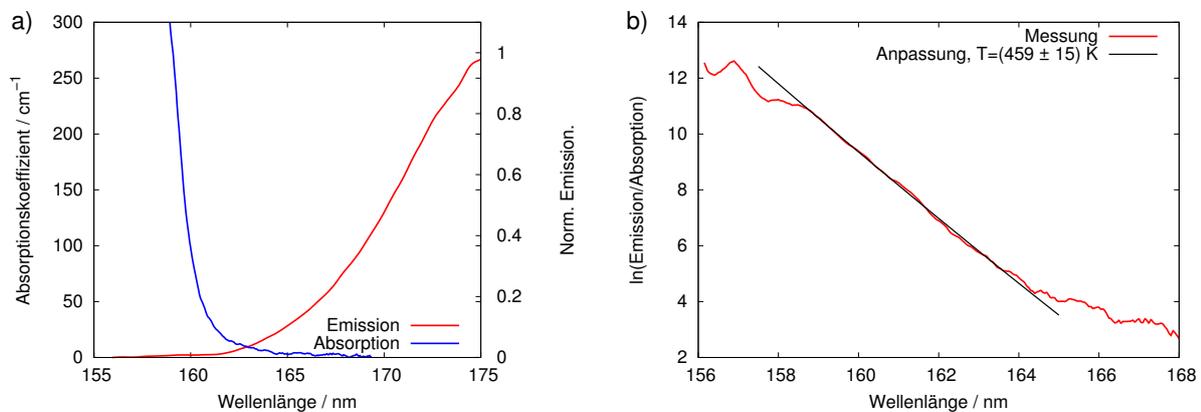


Abbildung 5.7: a) Absorptionsspektrum und Emissionsspektrum für einen Druck von 130 bar bei Zimmertemperatur b) Erneut wird an den Überlappbereich der beiden Spektren die Funktion gemäß der Kennard-Stepanov-Relation angepasst.

Dies zeigt sich ebenso in der äquivalenten Analyse der Messdaten für einen Xenon-Druck von 130 bar. Erneut sind in Abbildung 5.7 a) die verwendeten Messdaten und in Teil b) der logarithmische Abbildung die Auswertung dieser aufgetragen. Hier ist der, durch die Anpassung beschriebene, Überlappbereich über einen Bereich von $10k_{\text{B}}T$ gegeben, in dem eine spektrale Temperatur von $(459 \pm 15) \text{ K}$ und eine Null-Phononen-Linie $\lambda_0 = (162,2 \pm 0,2) \text{ nm}$ gefunden wird. Die Erfüllung der Kennard-Stepanov-Relation bleibt bei dem Übergang in den superkritischen Bereich somit erhalten, wenngleich mit einer deutlich von der Umgebungstemperatur abweichenden spektralen Temperatur.

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die Frage gestellt, ob das beobachtbare Leuchten im Pfad des Laserstrahls der Wellenlänge 266 nm in superkritischem Xenon mit einer Verringerung der Quanteneffizienz der Emission in das zweite Excimerkontinuum einher geht. Die Erhöhung der hier extrahierten spektralen Temperatur deutet auf eine höhere Anzahl strahlungsloser Übergänge hin - eine Reduktion der Quanteneffizienz ist die Folge. Zwar kann mittels dieser Analyse kein Wert für die Quanteneffizienz angegeben werden, jedoch kann dies als Indiz für eine verringerte Quantenausbeute betrachtet werden.

5.2 Simulation der Absorptions- und Emissionsprofile

Im vorangegangenen Kapitel konnte gezeigt werden, dass in gasförmigem und superkritischem Xenon bei Raumtemperatur die Kennard-Stepanov-Relation für einen gewissen Wellenlängenbereich gut erfüllt ist. Es hat sich ebenfalls gezeigt, dass der Überlappbereich zwischen dem roten Flügel der Absorption und dem blauen Flügel der Emission des zweiten Excimerkontinuums zu einer zu geringen Reabsorptionswahrscheinlichkeit der emittierten Photonen führen würde, als dass Xenon für die bisher untersuchten Parameterbereiche ein geeignetes Thermalisierungsmedium für den Einsatz in einem Photonen BEC wäre.

Wie in Kapitel 3.2.3 gezeigt existieren für weite Parameterbereiche, in Bezug auf Druck und Temperatur, keine oder nur, für den hier vorgesehenen Einsatzzweck, unzureichende Messungen der Absorption und Emission. Das legt die Überlegung nahe, mittels numerischer Methoden Vorhersagen für diese Parameter zu bestimmen. Das Vorgehen zur Erstellung dieser Simulation soll im Folgenden beschrieben und dessen Ergebnisse gegen bekannte Messungen geprüft werden.

5.2.1 Wellenfunktionen und Übergangswahrscheinlichkeiten

Das Vorgehen für die Berechnung von Absorptions- und Emissionsprofilen ist für weite Teile unabhängig davon, für welche Dimere beziehungsweise Excimere die Berechnung vorgenommen wird. Einschränkend werden in dieser Arbeit nur statische Verteilungen berechnet - die Dynamik des Systems auf dem Weg in das Gleichgewicht wird vernachlässigt.

Zu Beginn müssen für die verwendeten Kurven potentieller Energie des Dimers die Eigenwerte und Eigenfunktionen gefunden werden, also die Energien und Wellenfunktionen der Vibrationszustände. Zwar ist die Schrödingergleichung für das Morse-Potential analytisch lösbar - dies gilt jedoch nur für den gebundenen Teil der Potentialkurve [126]. Da sich, wie in Abbildung 3.3 b) zu sehen ist, der gebundene Teil des Grundzustands auf einen internuklearen Abstand von ungefähr 4 bis 6 Å beschränkt, eine Absorption bei 172 nm, also dem Schwerpunkt der Emission von gasförmigem Xenon, jedoch einem Abstand von 3 Å entspricht, kann diese nicht durch einen Übergang aus einem gebundenen in einen gebunden Zustand beschrieben werden. Somit müssen auch Übergänge in und aus ungebundenen Zuständen betrachtet werden. Dies sind Zustände, welche durch ein Kontinuum beschrieben werden. Um diese in der Berechnung verarbeiten zu können wird in das Kontinuum eine Vielzahl diskreter Zustände mit kleinem Energieabstand gelegt. Konkret heißt dies für den XO_g^+ -Grundzustand des Xenon-Dimers, dass im Bereich zwischen 0 eV und 4 eV alle 2 meV eine Wellenfunktion berechnet wird. Durchgeführt wird die Rechnung mittels des *Python*-Paketes *wavefunction* [127].

In Abbildung 5.8 sind exemplarisch einige der berechneten Wellenfunktionen für Vibrationszustände des elektronischen Grundzustands abgebildet. Die so berechneten Wellenfunktionen erlauben es die benötigten Übergangswahrscheinlichkeiten zu berechnen. Diese ergeben sich

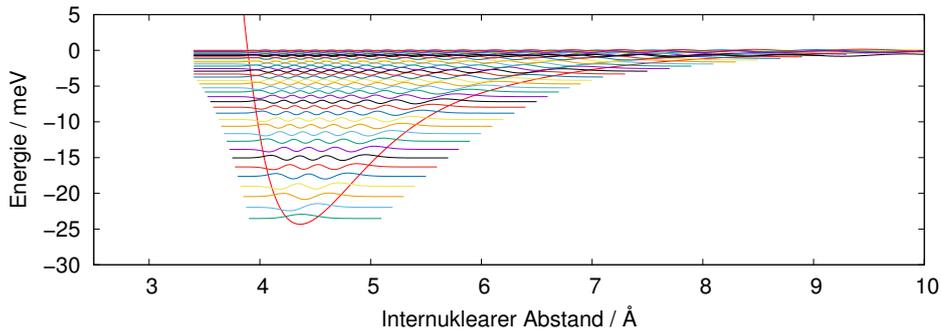


Abbildung 5.8: Darstellung des gebundenen Minimums des Grundzustands sowie die vierzig niederenergetischsten berechneten Wellenfunktionen der Eigenzustände. Nahe der Dissoziationsenergie ist der Übergang in das ungebundene Kontinuum erkennbar.

gemäß

$$P(\nu, R) = \sum_{\nu'=0}^{\nu'_{\max}} |\Psi_{\nu'}(R) \Psi_{\nu}(R)|^2 \quad (5.2)$$

wobei Ψ_{ν} und $\Psi_{\nu'}$ die Wellenfunktionen des Ausgangs- beziehungsweise des Endzustands sind. Diese Berechnung ähnelt der Berechnung der *Franck-Condon*-Faktoren. Hier wird jedoch im Unterschied zu dieser das Integral über den internuklearen Abstand nicht ausgeführt. Dies führt zu einer Wahrscheinlichkeitsverteilung, die die Ortskomponente erhält. Diese wird benötigt, da jedem internuklearen Abstand eine eindeutige Übergangswellenlänge zugeordnet werden kann. Die Wellenlänge ergibt sich aus der Energiedifferenz der beiden involvierten Zustände bei einem Abstand R , da gemäß der quasistatischen Näherung der Übergang als instantan und somit, in dieser Darstellung, vertikal angesehen wird.

Unter Betrachtung einer geeigneten Gewichtung können diese Wahrscheinlichkeitsverteilungen genutzt werden um Absorption und Emission für die verwendeten Potentialkurven der beiden Xenon-Zustände zu berechnen. Die Beschreibung der gewählten Gewichtungen sowie der verbleibende Teil der Berechnungen werden im nächsten Abschnitt erläutert.

5.2.2 Berechnung der Fluoreszenz

In Abbildung 5.9 **a)** bis **d)** ist das Vorgehen für die Berechnung des Fluoreszenzprofils aus den Wahrscheinlichkeitsverteilungen zu sehen. In Teil **a)** ist die Übergangswahrscheinlichkeit aus dem $\nu = 0$ Niveaus des $A0_u$ Zustands in den $X0_g^+$ Zustand aufgetragen. Hierbei wurde bereits der internukleare Abstand in eine Übergangswellenlänge umgerechnet. Es ist erkennbar, dass die Peak-Wellenlänge der Emission des $\nu = 0$ Zustandes bei 172 nm liegt. Dies ist somit ein weiterer Hinweis, dass bei Gasdrücken von 10 bar, wie in Abbildung 5.3 gezeigt, die Besetzung der Vibrationsniveaus während der Lebensdauer des angeregten Zustands thermalisiert und somit einer Boltzmann-Verteilung folgt. In Part **b)** der Abbildung sind die Übergangswahrscheinlichkeiten für die Zustände $\nu = 0$ bis 8 in Abhängigkeit der Übergangswellenlänge aufgetragen,

wobei noch keine Gewichtung der einzelnen Zustände vorgenommen wurde. Die verwendete Boltzmann-Verteilung ist in Teil c) der Abbildung eingerechnet, wobei eine Temperatur von 295 K angenommen wurde. Somit kann schließlich im vierten Teil der Abbildung, 5.9 d), durch die Aufsummierung aller berechneten Wahrscheinlichkeitsverteilungen, das erwartete Emissionsprofil erhalten werden.

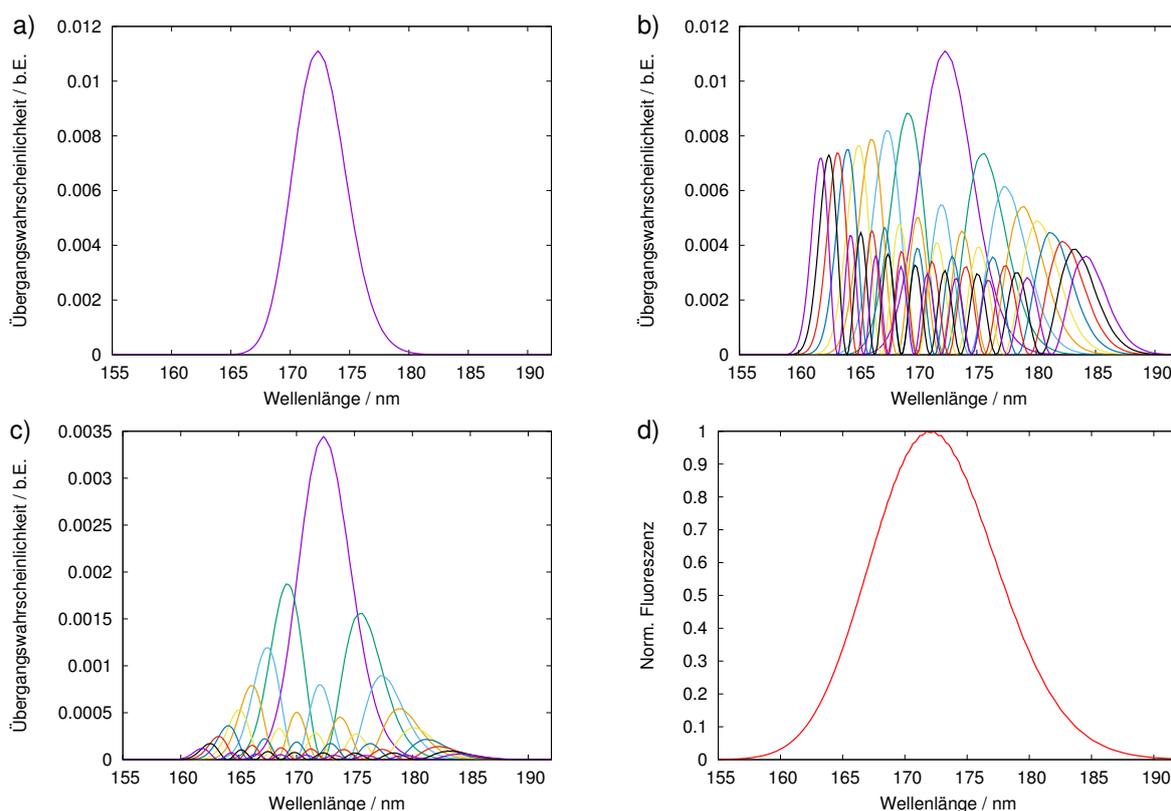


Abbildung 5.9: Konstruktion des simulierten Fluoreszenzspektrums. In **a)** und **b)** sind die berechneten Übergangswahrscheinlichkeiten für das erste beziehungsweise für die ersten neun ungewichteten Vibrationsniveaus aufgetragen. In **c)** werden diese gemäß der Boltzmann-Verteilung gewichtet und schlussendlich in **d)** zusammen mit höheren, nicht abgebildeten, Vibrationsniveaus zum resultierenden Spektrum aufsummiert.

In Abbildung 5.10 **a)** ist ein Vergleich zwischen der gemessenen Fluoreszenz bei einem Xenon-Gasdruck von 40 bar bei Raumtemperatur und dem Ergebnis der Simulation für 295 K aufgetragen. Es ist eine qualitative Übereinstimmung zwischen gemessenem und simuliertem Fluoreszenzprofil erkennbar. Quantitativ ergibt sich eine Halbwertsbreite von $(13,3 \pm 0,1)$ nm für das gemessene Signal und 11,9 nm aus der Simulation. Auf der Seite der Simulation kann eine Abweichung auch durch die verwendeten Potentialkurven hervorgerufen werden. Ohne weitere, spektroskopisch hochauflösendere, Messungen lässt sich diese Frage an dieser Stelle jedoch nicht beantworten. Jedoch zeigt die qualitative Übereinstimmung beider Emissionsprofile die Legitimität des zur Simulation verwendeten Ansatzes.

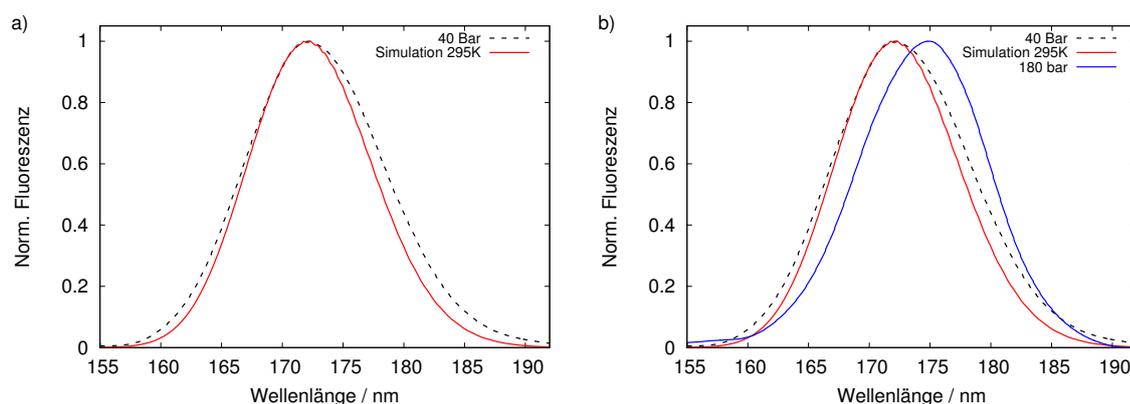


Abbildung 5.10: **a)** Vergleich zwischen simuliertem Fluoreszenzspektrum (rote Kurve) für 295 K und dem gemessenen Spektrum bei gleicher Temperatur und einem Druck von 40 bar unter Zwei-Photonen-Anregung mittels Laserlicht bei 266 nm (schwarze gestrichelte Kurve). In **b)** ist zudem die gemessene Emission von superkritischem Xenon, bei einem Druck von 180 bar und ansonsten unveränderten Bedingungen, aufgetragen (blaue Kurve).

In Abbildung 5.10 **b)** ist zusätzlich das gemessene Emissionsprofil für Xenon im superkritischen Aggregatzustand bei Zimmertemperatur und einem Druck von 180 bar dargestellt. Die Verschiebung des Schwerpunktes der Emission, von 172 nm im gasförmigen Aggregatzustand zu 175 nm im superkritischen Druckbereich, wie bereits in Abbildung 5.4 dargelegt, wird von diesem Modell nicht getragen. Dies erklärt sich aufgrund der Annahme, dass das System vor der Emission das thermische Gleichgewicht erreicht und somit komplett durch die Boltzmann-Verteilung beschrieben wird. Auch würde eine Erhöhung der Temperatur, durch eine Quanteneffizienz von weniger als 100 %, nicht zu dieser Rotverschiebung führen. Wie in Abbildung 5.9 **b)** zu sehen, ist die Übergangswahrscheinlichkeit eines Vibrationsniveaus mit $\nu > 0$ für Wellenlängen kleiner 172 nm höher als für größere Wellenlängen. Es wäre somit für höhere Temperaturen eine Blauverschiebung des Emissionsschwerpunktes zu erwarten, also gegenteilig zur Beobachtung. Genauere Erkenntnisse über die Ursache der spektralen Verschiebung können somit aus diesem Modell nicht extrahiert werden.

5.2.3 Berechnung der Absorptionsprofile

Von größerem Interesse für diese Arbeit ist insbesondere die Simulation des roten Flügels des Absorptionsprofils, das eine starke Abhängigkeit von der verwendeten Xenon-Dichte aufweist. Im Gegensatz zur Berechnung der Fluoreszenz müssen hier die einfließenden Annahmen abgewandelt werden. Während bei der Fluoreszenz nach der Lebensdauer des angeregten Zustandes in guter Näherung von einer kompletten Thermalisierung ausgegangen werden kann, muss hier die Dynamik eines einzelnen Stoßes betrachtet werden. Dafür besteht jedoch die Annahme, dass beide der zusammenstoßenden Atome zufällig aus einer thermischen Verteilung ausgewählt werden. Für Wellenlängen größer 150,6 nm, äquivalent zu internuklearen Abständen kleiner 3,89 Å, befinden sich die Stoßpartner im repulsiven Part des Potentials. Es ist also sowohl von Nöten die Verteilung der erreichten internuklearen Abstände während der Stöße zwischen

zwei Xenon-Atomen zu kennen, als auch die absolute Stoßrate in Abhängigkeit der Xenon-Dichte. In Kapitel 3.1.4 wurde der Absorptionskoeffizient für solch ein System im Allgemeinen angegeben. Die abgeänderte Formel 3.6, die für die weitere Berechnung verwendet wird, lautet:

$$\kappa(R) = K \sqrt{\frac{T}{T_0}} \left(\frac{N_{\text{Xe}}}{N_0} \right)^2 R^2 \left[\frac{d\Delta V(R)}{dR} \right]^{-1} \sum_{\nu=0}^{\infty} P(\nu, R) \frac{P_B(E_\nu)}{\sum_{E_\nu} P_B(E_\nu)} \quad (5.3)$$

mit der Konstanten K

$$K = \sqrt{\frac{16\pi k_B T_0}{m_{\text{Xe}}}} N_0^2 d_{\text{Xe}}^2 . \quad (5.4)$$

Es wurden hierbei alle einzelnen Konstanten der Formel 3.6 zusammengefasst sowie eine Normierung der Kollisionsrate vorgenommen. Die Dichte N_0 wird dabei auf die Dichte bei 20 bar normiert, $N_0 = 5,614 \cdot 10^{20} \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^{-3}}$, und die Temperatur auf Zimmertemperatur $T_0 = 295 \text{ K}$.

Die Besetzung möglicher Energiezustände erfolgt dabei gemäß der für, in diesem Bezugssystem im gebundenen Teil des Potentials, negative Energien von Hedges et al. erweiterten Boltzmann-Verteilung [64]. Diese lautet, mit $u = \frac{E_\nu}{k_B T}$,

$$P_B(E_\nu) = \begin{cases} \exp(-u) & \text{für } E_\nu \geq 0 \\ \exp(-u) \int_{-u}^{\infty} \sqrt{\frac{4y}{\pi}} \exp(-y) dy & \text{sonst .} \end{cases}$$

Die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Vibrationsniveaus des Grundzustands in Abhängigkeit ihrer Energie sind in Abbildung 5.11 aufgetragen.

Mit den berechneten Übergangswahrscheinlichkeiten $P(\nu, R)$ gibt es somit keine freien Variablen in dieser Berechnung und alle Parameter sind vorgegeben. In Abbildung 5.12 a) ist der Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Absorptionskoeffizienten für die Drücke 20, 40, 55 und 130 bar aufgetragen. Es ist erkennbar, dass eine gute Übereinstimmung zwischen der Messung und der, ohne freie Parameter, berechneten theoretischen Kurve für 20 bar besteht. Allerdings vergrößert sich mit zunehmendem Druck die Diskrepanz zwischen der Theorie und den Messungen. Angemerkt sei das Borovich et al. in ihren Messungen bis zu einem Xenon-Druck von 20 bar darauf hinweisen, dass bereits bei Drücken größer 10 bar Abweichungen von dem erwarteten quadratisch mit der Dichte skalierendem Verhalten auftreten [22]. Um dies zu erklären, weisen die Autoren auf die bei hohem Druck schnell

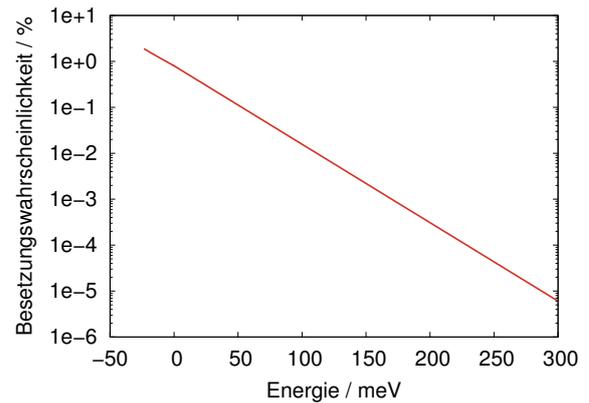


Abbildung 5.11: Berechnete Besetzungswahrscheinlichkeit der betrachteten Energiezustände im $X0_g^+$ -Grundzustand für eine Temperatur von 295 K.

ansteigende Wahrscheinlichkeit einer Kollision dreier Xenon-Atome hin. Zu einem ähnlichen Schluss kamen auch McLennan und Turnbull in ihren Messungen für gasförmiges Xenon [53].

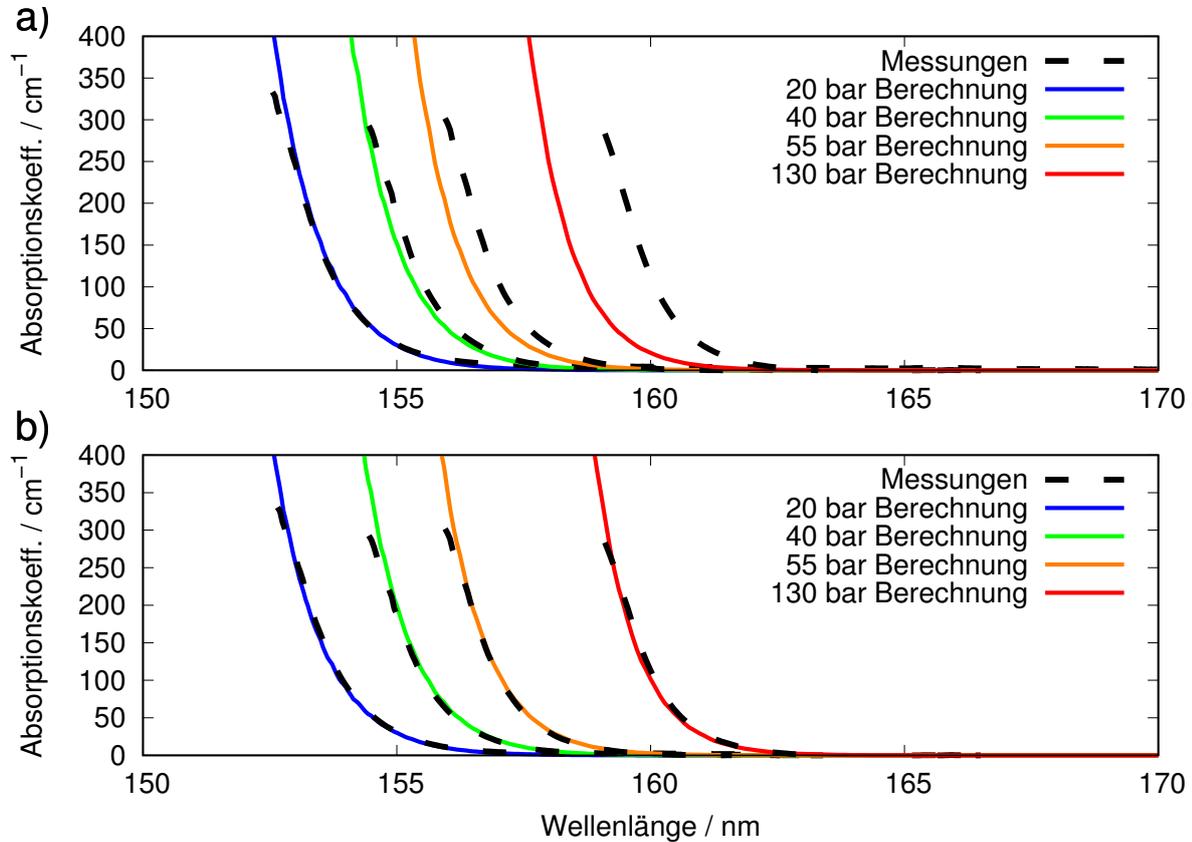


Abbildung 5.12: Vergleich zwischen gemessenen (schwarz, gestrichelt) und simulierten (farbig, durchgezogen) Absorptionsprofilen des roten Flügels des $XO_g^+ \rightarrow A1_u$ Übergangs. **a)** Unter der Annahme einer quadratischen Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Dichte und **b)** unter Zunahme einer additiven kubischen Abhängigkeit.

In Abbildung 5.12 **b)** ist, um diese Annahme zu testen, die Simulation der Absorptionsflanke mit der Änderung

$$\left(\frac{N_{Xe}}{N_0}\right)^2 \rightarrow K_1 \left(\frac{N_{Xe}}{N_0}\right)^2 + (1 - K_1) \left(\frac{N_{Xe}}{N_0}\right)^3$$

aufgetragen. Die empirisch gefundenen und im nachfolgenden verwendeten Werte für die neu eingeführten Konstanten betragen $K_1 = 0,77$ und folglich $(1 - K_1) = 0,23$. Es ist deutlich eine bessere quantitative Übereinstimmung zwischen der Simulation und der Messung erkennbar. Dies überrascht, da das verwendete Modell der Dimere nur die Potentialkurven für den Stoß zweier Atome betrachtet. Für die Beschreibung eines Stoßes von drei Xenon-Atomen müssten Potentialflächen betrachtet werden, da zwei internukleare Abstände zeitgleich eingerechnet werden müssen. Die hier empirisch gefundene Übereinstimmung des Modells mit den gemessenen Daten deutet darauf hin, dass sich fernab der Resonanz der Einfluss dieser Drei-Atom-Stöße hauptsächlich in der Überhöhung der Stoßrate widerspiegelt.

In Abbildung 5.13 ist die Übergangswellenlänge in Abhängigkeit des internuklearen Abstandes aufgetragen. Um einen Einfluss auf den messbaren Bereich der Absorption, zum Beispiel bei 130 bar, zu haben müssen sich die Stoßpartner auf circa $3,2 \text{ \AA}$ nahekomen. Da dies eine Stoßenergie von mindestens 200 meV benötigt, ist das Erreichen dieses internuklearen Abstandes in Abbildung 5.11 bei einer Wahrscheinlichkeit von $\approx 5 \cdot 10^{-3} \%$ zu finden. Es ist somit unwahrscheinlich, dass sich beide Stoßpartner des betrachteten Atoms gleichzeitig auf solch einen kleinen Abstand nähern.

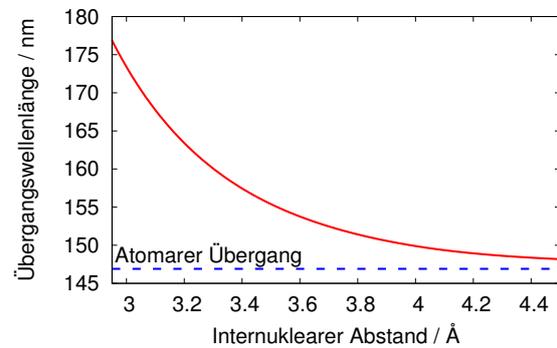


Abbildung 5.13: Abhängigkeit der Übergangswellenlänge zwischen den beiden betrachteten Energiezuständen in Abhängigkeit des internuklearen Abstandes.

In Abbildung 5.14 ist der Vergleich des Parameters $\lambda_{100 \text{ cm}^{-1}}$ zwischen den berechneten Kurven und den in Abbildung 5.2 präsentierten Absorptionmessungen für gasförmiges und superkritisches Xenon aufgetragen. Wie auch in Abbildung 5.12 erkennbar, ergibt sich unter den verwendeten Annahmen eine gute quantitative Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation.

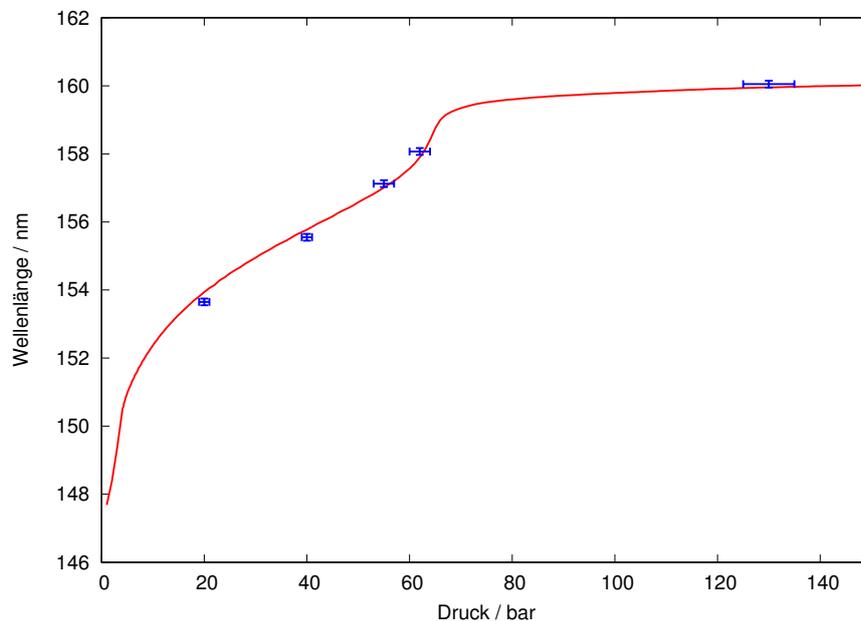


Abbildung 5.14: Vergleich zwischen simulierten (rote Kurve) und gemessenen (blaue Punkte) Absorptionsprofilen. Um einen Vergleich zu ermöglichen ist der verwendete Parameter die Wellenlänge, bei der der Absorptionskoeffizient 100 cm^{-1} beträgt.

Im Weiteren wird somit mit der empirisch gefundenen und entsprechend modifizierten Berechnung fortgefahren. Die zwei verbleibenden Parameter, die in die Simulation weiterer Absorptionsprofile eingehen, sind somit die Xenon-Dichte N_{Xe} und die Temperatur T .

5.2.4 Ausblick für sehr hohe Drücke

Erstes Ziel ist es, für eine weitere Druckerhöhung über 130 bar hinaus, welche grundsätzlich möglich, wenn gleich mit einem größeren technischen Aufwand verbunden wäre, eine Extrapolation des Verhaltens der Absorptionsflanke vorzunehmen. Hierbei soll überprüft werden, ob eine weitere Verbreiterung der Absorption zu erwarten ist, welche zu einer deutlichen Vergrößerung des Überlappbereiches des Absorptions- und Emissionsprofils führen würde.

In Abbildung 5.15 a) sind die Resultate der Simulation der Absorption bis zu einem Druck von 4000 bar aufgetragen. Erneut ist hier die aufgetragene Größe $\lambda_{100\text{ cm}^{-1}}$. In Teil b) ist das Ergebnis der Simulation gegen die Dichte des Xenon aufgetragen. Der Maximalwert des Drucks 4 194 bar beziehungsweise der Dichte, 3 385 kg m^{-3} , ist gegeben als der Wert, bei dem bei Zimmertemperatur der Phasenübergang zu festem Xenon stattfindet [68].

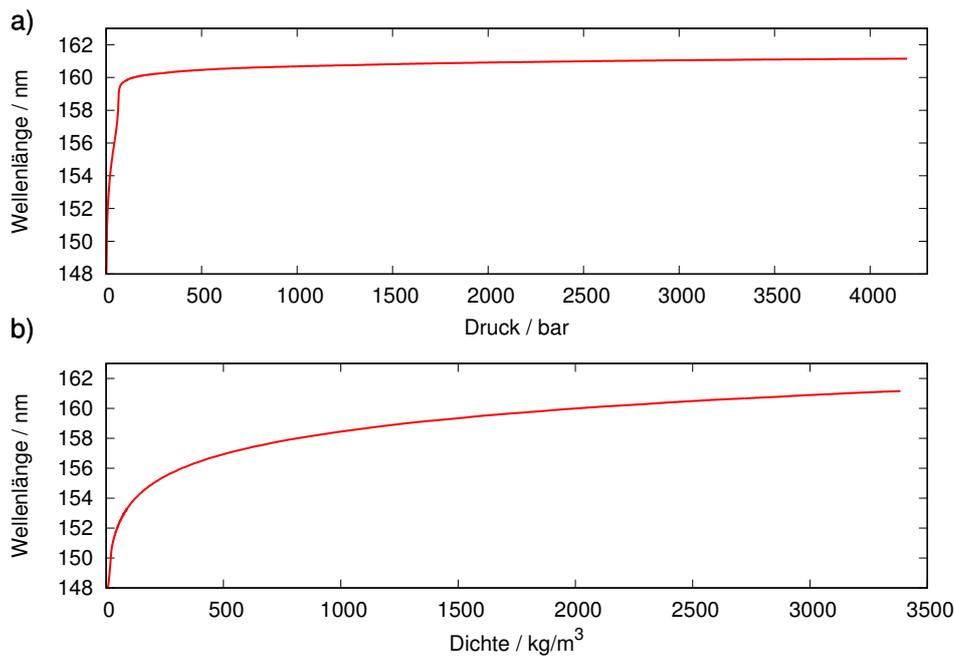


Abbildung 5.15: Verschiebung des $\lambda_{100\text{ cm}^{-1}}$ -Parameters in Abhängigkeit **a)** des Drucks und **b)** der Dichte. Der Parameterbereich erstreckt sich bis zu dem Druck beziehungsweise der Dichte, bei der der Phasenübergang zu festem Xenon stattfindet.

In Tabelle 5.2 sind exemplarisch einige der gefundenen Werte aufgetragen. So steigt zwischen einem Druck von 20 und 130 bar die Dichte bereits um einen Faktor 16,4 an, was eine Verschiebung des $\lambda_{100\text{ cm}^{-1}}$ -Kennwertes von 6,19 nm hervorruft. Da dies bereits 60 % der, erneut bei Zimmertemperatur, möglichen Maximaldichte vor dem Phasenübergang in die feste Phase

beträgt, überrascht es nicht, dass sich die weitere Verschiebung der Absorption bei steigendem Druck einem Plateau annähert. Der Übergang von 130 bar zu 3 000 bar bringt somit nur noch eine Erhöhung der Dichte von knapp 60 % mit sich und verschiebt die Absorptionsflanke um 1,08 nm. Es wäre experimentell zu überprüfen, ob das System bei diesen Parametern weiterhin als Zwei-Körper-Stoß zu beschreiben ist. Aufgrund des geringen mittleren internuklearen Abstandes von $\approx 4 \text{ \AA}$ bei einem Druck von 3 000 bar ist es mit diesem Modell, ohne weitere experimentelle Validierung, nicht möglich eine Vorhersage über den Einfluss von Trimeren auf das Absorptionsspektrum zu tätigen.

Druck / bar	Dichte / kg m^{-3}	$\lambda_{100\text{cm}^{-1}}$ / nm
20	122	153.70
130	1998	159.89
1000	2751	160.62
2000	3042	160.84
3000	3228	160.97
4194	3385	161.08

Tabelle 5.2: Exemplarische Ergebnisse der Simulation des Absorptionsprofils für ausgewählte Drücke beziehungsweise Dichten.

An dieser Stelle sei erwähnt, dass solch hohe Drücke eine experimentelle Herausforderung darstellen. Die aktuell verwendeten Hochdruckzellen sind so dimensioniert, dass die verwendeten Magnesiumfluorid-Fenster Drücken bis 200 bar standhalten. Selbst die verwendeten Gyrolok-Rohre des Gassystems sind nur bis 1 300 bar vom Hersteller spezifiziert [128].

Aufgrund dieser Betrachtungen wurde im Rahmen dieser Arbeit ein anderer Ansatz verfolgt um die Dichte des Xenon zu erhöhen. Dieser Ansatz, bei dem das Xenon verflüssigt wird, wird im folgenden Kapitel beschrieben.

5.3 Flüssiges Xenon

Zur Erzeugung von flüssigem Xenon wird die Zelle mittels des in Kapitel 4.2.9 beschriebenen Verfahrens gekühlt. Die Absorption wird weiterhin mit einer Zellenlänge von $(180 \pm 10) \mu\text{m}$ gemessen, während die Emission unter Zwei-Photonen-Anregung in der Fünf-Fenster-Zelle vermessen wird, wodurch eine Messung der Emission unter einem Winkel von 90° zur Anregung ermöglicht wird.

Im Rahmen dieser Arbeit wird hier ein Fokus auf den Bereich nahe aber unterhalb der kritischen Temperatur $T_c = 16,58^\circ\text{C}$ und knapp unterhalb des kritischen Drucks von 58,4 bar gelegt. Dies entspricht dem Bereich der Untersuchungen von McLennan und Turnbull, der einzigen bekannten Literaturquelle zur Breitbandabsorption von flüssigem Xenon, die in diesem Parameterbereich eine Verbreiterung der Absorption bis hin zu Wellenlängen $> 200 \text{ nm}$ beobachtet

haben [13]. Dies würde eine Absorption über den gesamten Spektralbereich der Emission des zweiten Excimerkontinuums implizieren.

5.3.1 Messungen der Absorption

Die folgenden Messungen werden bei einem konstanten Druck von 57 bar durchgeführt. Daraus ergibt sich eine erwartete Temperatur für den Phasenübergang zwischen Gas und Flüssigkeit von 15,38 °C [68]. In Abbildung 5.16 sind exemplarisch Messungen der Absorption des roten Flügels des atomaren Übergangs für verschiedene Temperaturen oberhalb und unterhalb der Temperatur des Phasenübergangs aufgetragen. Erneut sind die Bereiche, in denen die Absorption zu einer kompletten Extinktion des eingestrahlt Lichtes führt, ausgeblendet. Erkennbar ist, dass bereits oberhalb der Übergangstemperatur eine Verschiebung der Absorption bei einem Wert von 100 cm^{-1} , erneut $\lambda_{100 \text{ cm}^{-1}}$ genannt, um $\approx 0,6 \text{ nm}$ durch die Abkühlung von 22 °C auf 15,5 °C auftritt. Diese Abkühlung geht einher mit einer Erhöhung der Dichte um 42 %, von 565 kg m^{-3} auf 807 kg m^{-3} , jedoch nur einer Verringerung der mittleren kinetischen Energie der Xenon-Atome um 2,1 %. Somit ist das erwartete Verhalten des Systems nahezu äquivalent zu einer reinen Erhöhung der Dichte ohne gleichzeitige Änderung der Temperatur zu verstehen, für das ebenso eine Verschiebung der Absorption zu längeren Wellenlängen zu beobachten ist.

Eine weitere Verringerung der Temperatur auf 15 °C, nur 0,5 °C geringer, verursacht den Phasenübergang in den flüssigen Aggregatzustand. Dieser führt, unter den hier gegeben isobaren Bedingungen, zu einer weiteren Erhöhung der Dichte um 84 % wonach eine Verschiebung der Absorptionsflanke um 1,5 nm zu längeren Wellenlängen beobachtet wird. Dies steht in direktem Kontrast zu den vorhergehend erwähnten Messungen von McLennan und Turnbull aus dem Jahr 1930, die eine vollständige Absorption bis hin zu einer Wellenlänge von 206,2 nm beobachtet haben. Die einzig naheliegende Erklärung dieser Diskrepanz wäre gegeben durch eine erheblich längere Absorptionszelle in den von ihnen durchgeführten Messungen. In solch einem Fall wäre der auflösbare Bereich der Absorption bei so kleinen Absorptionskoeffizienten zu finden, dass sie in der vorliegenden Arbeit bereits im Rahmen der Unsicherheit nicht mehr auflösbar sind. Vergleicht man jedoch die Zellenlängen - 180 μm in der aktuellen Messung und 2 mm in der Messung von McLennan und Turnbull - ist diese Annahme nicht haltbar. Ein Absorptionskoeffizient, der in einer gut elf Mal längeren Zelle zu einer vollständigen Absorption des eingestrahlt Lichtes führt läge mindestens in der Größenordnung von 25 cm^{-1} und wäre somit auch hier detektierbar.

Um einen weiteren Einblick in das zu erwartende Verhalten von flüssigem Xenon zu erhalten wird die vorhergehend beschriebene Simulation der Xenon-Absorption verwendet. In dieser wird, ebenso wie im Experiment, der Druck im System konstant gehalten. Die Temperatur wird in Schritten von 0,02 °C im Bereich von 22,5 °C durchschritten, wobei die Dichte für jede der Temperaturen gemäß den gegebenen Werten des National Institute of Standards and Technology angenommen wird [68]. Für jede Temperatur wird eine Wellenlänge gefunden, bei der die Absorption den Wert von 100 cm^{-1} erreicht.

In Abbildung 5.17 ist der Parameter $\lambda_{100 \text{ cm}^{-1}}$ im Vergleich zwischen den extrahierten Werten des in dieser Arbeit durchgeführten Experimentes und der Ergebnisse der Simulation aufgetragen.

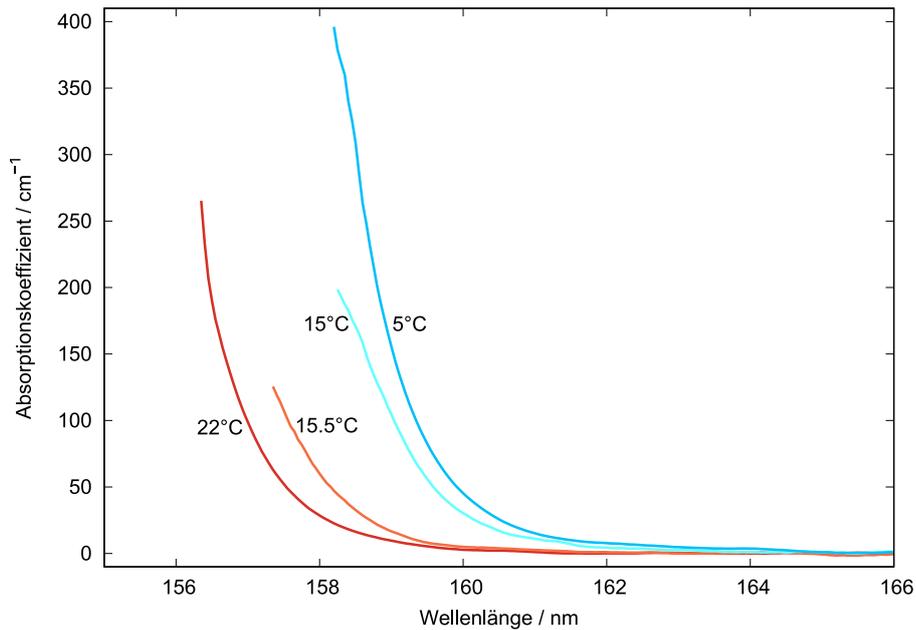


Abbildung 5.16: Exemplarische Messungen für die Absorption von Xenon am roten Flügel des ersten elektronischen Übergangs unter isobaren Bedingungen bei 57 bar und Änderung der Temperatur. Bei einer Temperatur von 15,38 °C tritt in diesem System der Phasenübergang von einem Gas zu einer Flüssigkeit auf.

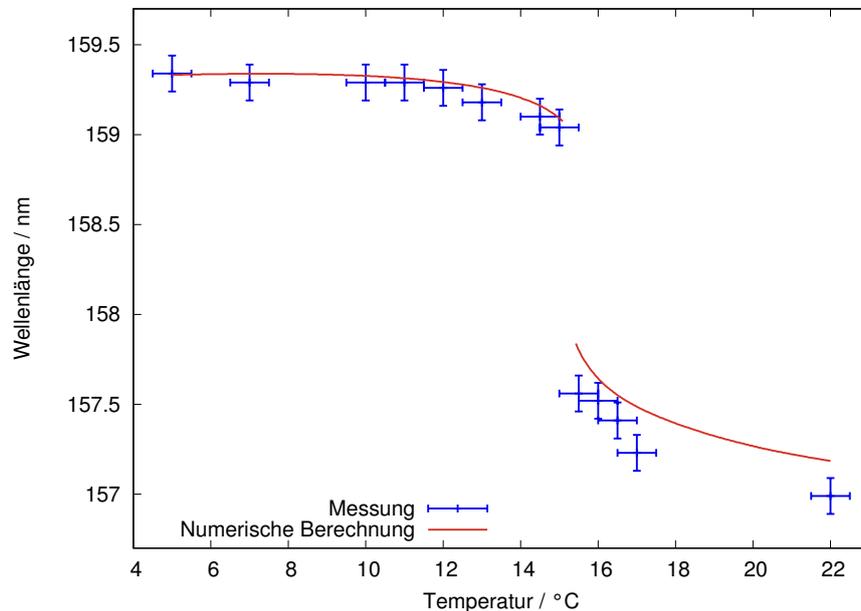


Abbildung 5.17: Verschiebung des Kennwertes $\lambda_{100\text{ cm}^{-1}}$ in Abhängigkeit der eingestellten Temperatur des Systems. Blaue Punkte stellen die aus den Messungen extrahierten Werte dar während die rote Linie die Ergebnisse der Simulation der stoßinduzierten Dimer-Absorption beschreibt.

Bei Temperaturen oberhalb des Phasenübergangs überschätzt die Simulation die Ausdehnung der Absorption um bis zu 0,2 nm. Nach erfolgtem Phasenübergang findet sich, trotz keiner freien Parameter in der Berechnung der Absorption, nicht nur eine qualitative sondern auch eine quantitative Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation. Das Abflachen der Änderung der Absorptionsflanke bei kleinen Temperaturen ist dabei auf das Gegenspiel zwischen ansteigender Dichte und abnehmender thermischer Energie der Xenon-Atome zurückzuführen. Für eine weitere Abnahme der Temperatur wäre somit sogar eine Umkehr des Trends von $\lambda_{100\text{cm}^{-1}}$ zu erwarten - die Breite des Absorptionsprofil würde trotz ansteigender Dichte abnehmen.

Es zeigt sich somit, dass sich die gemessene Absorption des ersten elektronischen Übergangs in flüssigem Xenon mittels des Modells einer stoßinduzierten Absorption zweier Xenon-Atome erklären lässt. Erneut zeigt sich eine verschwindende Absorption bei der Peakwellenlänge des zweiten Excimerkontinuums. Dies liegt in Übereinstimmung mit publizierten Messungen zur Absorptionslänge in flüssigem Xenon nahe seines Gefrierpunktes für seine eigene Emission, die einen Wert von $> 100\text{ cm}$ finden [8].

5.3.2 Messungen der Emission

In den Messungen der Emission von gasförmigem und superkritischem Xenon wurde beobachtet, dass sich ab näherungsweise 55 bar eine Änderung der Emissionswellenlänge beobachten lässt. Aus diesem Grund wird die Messung der Emission von flüssigem Xenon bei einem Anfangsdruck von (53 ± 1) bar durchgeführt. Dieser Druck ist so gewählt, dass bei Zimmertemperatur schwerpunktmäßig noch die ungestörte Wellenlänge des zweiten Excimerkontinuums emittiert wird, die Bedingungen nach dem erfolgten Phasenübergang jedoch nahezu identisch mit denen der Absorptionsmessungen sind. Der Unterschied in der Dichte bei 5 °C zwischen einem Gasdruck über der Flüssigkeit von 57 bar im Vergleich zu 53 bar beträgt nur $\approx 1\%$ und kann somit in erster Näherung vernachlässigt werden. Aufgrund des geringeren Drucks findet der Phasenübergang hier bei $11,83\text{ °C}$ statt.

Abbildung 5.18 a) zeigt exemplarisch zwei der Messungen aus dieser Messreihe, eine bei Zimmertemperatur und eine bei einer Temperatur des flüssigen Xenons von 5 °C . Vergleicht man die beiden Emissionsprofile, zeigt die Messung für den flüssigen Aggregatzustand nicht nur, wie schon im superkritischen Bereich zuvor, eine Verschiebung der Peakwellenlänge sondern zudem auch eine geringere volle Halbwertsbreite. Im Gegensatz zu dem vorher bestimmten Wert $(13,32 \pm 0,10)\text{ nm}$ für die Halbwertsbreite der Emission des Gases und einem nahezu identischen Wert für den superkritischen Bereich findet sich hier eine Breite von $(11,60 \pm 0,15)\text{ nm}$. Interessant ist, dass sich die Verringerung der spektralen Breite der Emission dabei gleichermaßen auf den roten wie auf den blauen Flügel der Emission verteilt. Eine Erklärung über verstärkte Absorption an einem der beiden Flügel kann das Verhalten somit nicht beschreiben. Auch ist die Verringerung stärker, als man rein durch die Änderung der thermischen Energie und dadurch hervorgerufene geringere Besetzungswahrscheinlichkeiten höherer Vibrationszustände gemäß der Boltzmann-Verteilung erwarten würde. Ein Herabsetzen der thermischen Energie auf $278\text{ K}/295\text{ K} \approx 94,2\%$ des Anfangswertes führt in der Simulation der Fluoreszenz zu einer

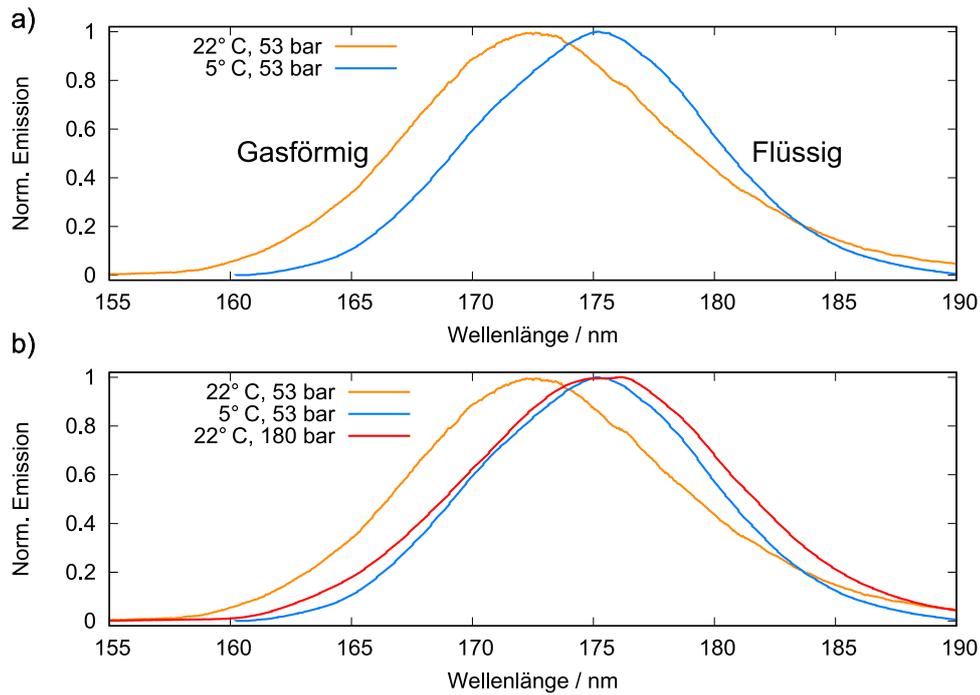


Abbildung 5.18: **a)** Spektrale Messung der Emission bei (53 ± 1) bar oberhalb (orange) und unterhalb (blau) der Temperatur des Gas-Flüssig-Phasenübergangs. **b)** Als zusätzlicher Vergleich ist die Emission, die im superkritischen Bereich gemessen wurde, aufgetragen (rot).

Verringerung der spektralen Breite des zweiten Excimerkontinuums um 3 %, während hier eine rund 13 % schmalere Verteilung gemessen wird.

Betrachtet man die extrahierten Wellenlängen für den Schwerpunkt der Emission, gezeigt in Abbildung 5.19 **a)**, ist bei der Temperatur des Phasenübergangs eine abrupte Änderung ersichtlich. Anders als bei dem kontinuierlichen Übergang in den superkritischen Bereich zeigt sich hier erneut die Natur des Phasenübergangs erster Ordnung. Im Mittel findet sich nach dem erfolgten Phasenübergang eine Emissionswellenlänge von $(174,86 \pm 0,39)$ nm. Erneut bietet sich der Vergleich zur Literatur in Form der Messung von Fujii et al. an, die für flüssiges Xenon einen Wert von $(174,8 \pm 0,2)$ nm berichten [89]. Dies stimmt mit dem hier ermittelten Wert innerhalb der Fehlergrenzen überein, obwohl eine Temperaturdifferenz von über 100 K zwischen den beiden Messungen vorliegt.

In Teil **b)** der Abbildung 5.19 ist erneut die integrierte Stärke der Emission aufgetragen. Die Messung dieser zeigt ein Minimum bei der Temperatur des Phasenübergangs – dies wird auf die Bildung eines gesättigten Xenon-Nebels auf der einen Seite der Übergangstemperatur und auf ein Sieden des flüssigen Xenons auf der anderen Seite zurückgeführt. Mie-Streuung an Tröpfchen beziehungsweise Gasbläschen führt zu einem verringerten messbaren Signal unter einem Winkel von 90° . Erneut findet sich jedoch eine schwächere Emissionsstärke für hohe Dichten, als durch den Vergleich zwischen der geringsten (593 kg m^{-3}) und höchsten Dichte (2025 kg m^{-3}) in der Messreihe zu erwarten wäre. Ebenso wie für die Messungen im superkritischen Bereich wird

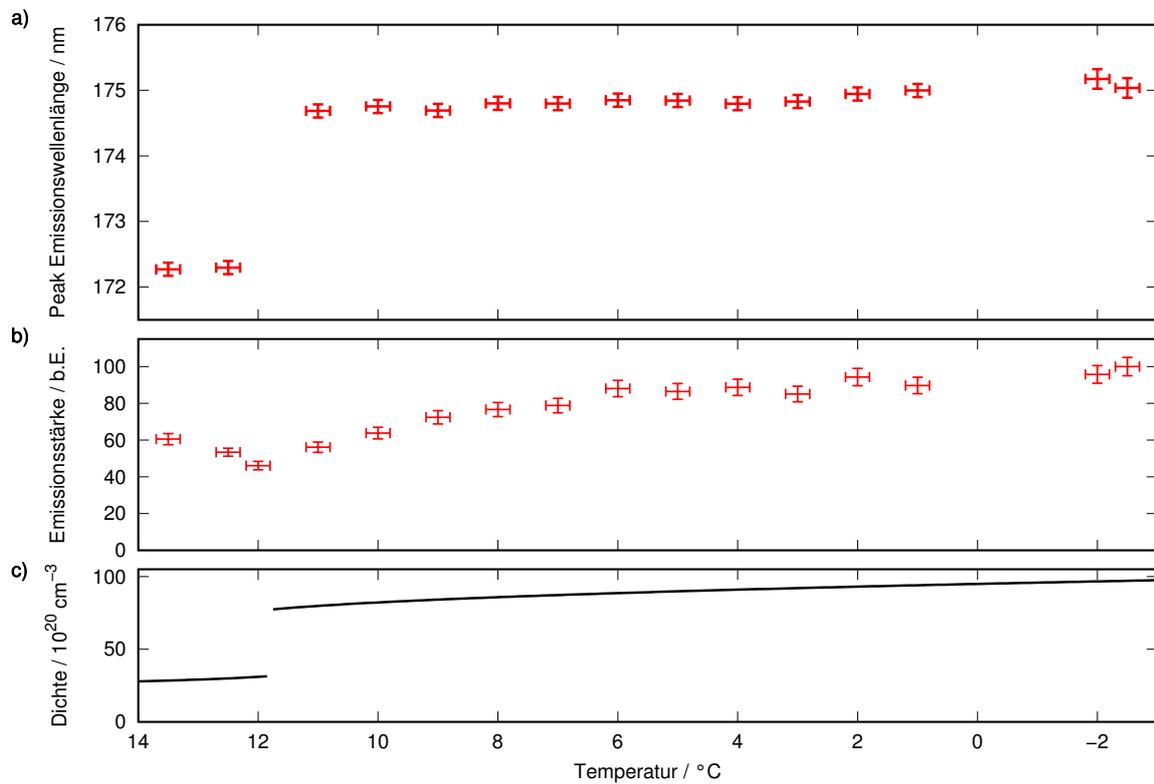


Abbildung 5.19: **a)** Gemessene Peak-Emissionswellenlänge des zweiten Excimerkontinuums bei dem Übergang von gasförmigen zu flüssigem Xenon. **b)** Die gemessene integrierte Emissionsstärke unter den gleichen Bedingungen. **c)** Verlauf der Dichte in Abhängigkeit der Temperatur. Der Anfangsdruck beträgt (53 ± 1) bar wodurch der Phasenübergang bei $11,83^\circ\text{C}$ auftritt.

auch für die flüssige Probe ein breitbandiges Leuchten beobachtet, Vergleich Abbildung 5.5, welches als alternativer Kanal der Abregung für angeregte Xenon-Exzitonen fungieren könnte.

Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Aufbau zur Messung von Absorptions- und Emissionsspektren für den Bereich zwischen 115 und 300 nm konzipiert und erstellt. Mit diesem wurden Messungen an Xenon im gasförmigen und flüssigen Aggregatzustand sowie im superkritischen Bereich durchgeführt. Die Ergebnisse der Absorptionsmessungen widersprechen hierbei für Parameter, bei denen Xenon flüssig oder superkritisch ist, der in der Literatur verfügbaren Datenlage. Durch die Durchführung von Simulationen des Systems konnte gezeigt werden, dass das in dieser Arbeit gemessene Verhalten mit dem erwarteten Verhalten übereinstimmt. Zudem konnten Hinweise für die Ausbildung einer Bandstruktur in superkritischem Xenon bei Zimmertemperatur anhand von Emissionsmessungen gefunden werden. Durch die Verbindung von Messungen der Absorption und der Emission konnte zudem erstmalig die Erfüllung der Kennard-Stepanov-Relation für Xenon nachgewiesen werden.

Im Rahmen der Messungen hat sich gezeigt, dass Xenon in seinen Grundsätzen einen geeigneter Kandidaten für den Einsatz als Thermalisierungsmedium in einem Bose-Einstein Kondensat aus Photonen für den Wellenlängenbereich um 165 nm darstellen könnte. Jedoch müssen in solch einem Experiment die Photonen während ihrer Lebensdauer in dem verwendeten Mikroresonator mehrere Zyklen der Absorption und folgender Reemission durchlaufen. Die vergleichsweise geringere erreichbare Finesse eines Resonators für den VUV-Spektralbereich in der Größenordnung von 100 führt zu hohen Anforderungen an die Absorption des Thermalisierungsmediums in dem spektralen Bereich, in dem Absorption und Emission überlappen. Der hierfür benötigte Absorptionskoeffizient von 300 cm^{-1} wurde jedoch im untersuchten Parameterbereich durch Xenon im Überlappbereich nicht erreicht.

Eine Möglichkeit, die rote Flanke der Absorption in den benötigten Wellenlängenbereich zu verschieben, besteht in der Erhöhung der Temperatur des Xenons. Dies erhöht nicht nur die Kollisionsrate zwischen den Atomen, sondern aufgrund der höheren zur Verfügung stehenden kinetischen Energie erhöht zudem die Wahrscheinlichkeit für Stöße die kleine internukleare Abstände erreichen und somit längere Wellenlängen absorbieren können. In Abbildung 6.1 sind zwei Simulationen der Absorption und Emission, die zu einer ausreichenden Reabsorption führen würden, aufgetragen. Gemein haben sie, dass beide von einer isochoren Erwärmung des Xenons auf eine Temperatur von 800 K beziehungsweise 523 °C ausgehen. In Teil a)

wurde von einem Anfangsdruck von 55 bar ausgegangen, während **b)** einen Anfangsdruck von 150 bar aufweist. Es müsste experimentell überprüft werden, wie sich das Absorptionsprofil

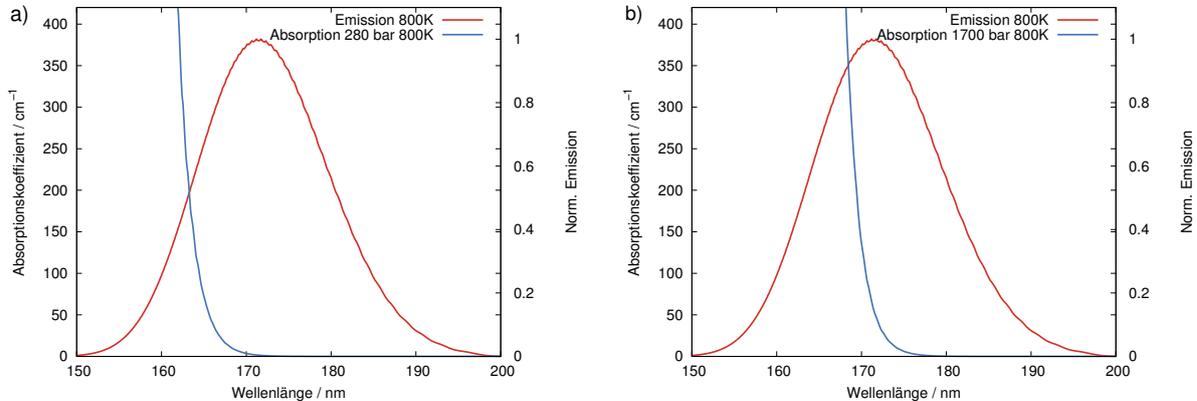


Abbildung 6.1: **a)** Simuliertes spektrales Profil der Emission sowie der Absorption für eine Temperatur von 700 K und einem Druck von 237 bar. Dieser wird erreicht indem Xenon isochor bei einem Startdruck bei Raumtemperatur von 55 bar erhitzt wird. **b)** Simulierte Profile für einen Anfangsdruck von 150 bar vor der isochoren Aufheizung. Dies führt zu einem Druck von 1 420 bar bei 700 K.

von Xenon bei hohen Dichten und zeitgleichen hohen Temperaturen verhält. Dies würde die Frage beantworten, ob die Annahme, dass Drei-Körper-Stöße keinen Einfluss auf die Form des äußersten Bereich des Flügels der Absorption haben, trotz einer Erhöhung der thermischen Energie um einen Faktor $2^{1/3}$ bestehen bleibt. Unter dieser Bedingung und nach Konstruktion eines Mikroresonators, der solche Bedingungen aushält, wäre die Erzeugung des Photonen BECs mittels Xenon als Thermalisierungsmedium möglich.

Weiterhin ist es möglich mit dem im Rahmen dieser Arbeit konstruierten Aufbau aktuelle Fragen der Spektroskopie zu beantworten. Wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt wurde sind nach wie vor weite Bereiche des Phasendiagramms von Xenon nicht untersucht oder es können teilweise Zweifel an der vorliegenden Literatur vorgebracht werden. So wären Untersuchungen bei Temperatur- und Druckbedingungen wie sie in Szintillationsdetektoren aus flüssigem Xenon verwendet werden von Interesse. Für diese wäre einzig eine Änderung des Dichtsystems der verwendeten Hochdruckzellen nötig.

Auch stellt die weitere Untersuchung des superkritischen Bereiches von Xenon eine interessante Möglichkeit dar. In den durchgeführten Messungen wurden Anzeichen gefunden, dass die Verschiebung der Emissionswellenlänge in superkritischem Xenon auf eine strukturelle Änderung innerhalb des Systems zurückzuführen ist. Dieser Übergang von gas-artigem zu flüssig-artigem Verhalten wird entlang der Widom-Linie angesiedelt. Diese Unterteilung ist Gegenstand aktueller Forschung [73, 129, 130]. Um dies auch in Xenon zu untersuchen wäre es nötig das Xenon aufzuheizen, um einen besseren Zugang zu dem kompletten superkritischen Bereich zu erhalten. Folglich könnten diese Messungen unter gleichen Bedingungen durchgeführt werden, wie die weiteren nötigen Absorptionsmessungen um die Eignung von Xenon als Thermalisierungsmedium in einem Photonen BEC-Experiment zu testen.

Neben Xenon, sowie den leichteren Edelgasen welche noch kürzere Übergangswellenlängen aufweisen, kommen auch andere Gase als Thermalisierungsmedium für ein Photonenkondensat in Frage, beispielsweise Mischungen des Kohlenstoffmonoxid-Moleküls, dessen Emission im Wellenlängenbereich um 150 nm auftritt [131], sowie einem leichten Edelgas als Buffergas. Die entsprechenden Absorptions- und Emissionsresonanzen, sowie auch die anderer Gase, können ebenfalls mit dem vorliegenden Aufbau untersucht werden. Eine wichtige technische Erweiterungsmöglichkeit für den vorliegenden Aufbau bestünde in dem zukünftigen Einsatz einer kontinuierlich durchstimmbaren Laser-basierten Quelle im UV und VUV-Bereich, was auf Basis eines optischen parametrischen Oszillators und anschließender nichtlinearer Konversion realisierbar wäre. Anders als die für diese Arbeit zur Verfügung stehende Festfrequenzlaserquelle würde dies die Möglichkeit zur Emissionsspektroskopie unabhängig der Wellenlängen des Nd:YAG-Lasers bieten. Ermöglicht würden dadurch Messungen der Absorption und Emission nahezu beliebiger gasförmiger, flüssiger und superkritischer Materialien im vakuum-ultravioletten Spektralbereich.

Messung zeitaufgelöster Emission

In Kapitel 3.2.3 wurde beschrieben, dass bei dem Übergang von gasförmigem zu flüssigem Xenon die Lebensdauer des ersten angeregten Singulett- sowie des Triplettzustands abnehmen. Für den Triplettzustand wird in gasförmigem Xenon eine Lebensdauer von (100 ± 5) ns angegeben, während in flüssigem Xenon eine Dauer von $(19,0 \pm 0,5)$ ns gemessen wird. [76] Dies wird auf die geringere Lebensdauer der entstehenden Exzitonen im Vergleich zu den im Gas auftretenden Excimeren zurückgeführt.

Um eine Aussage treffen zu können ob diese Erklärung auch auf superkritisches Xenon zutrifft wurde die Emission von gasförmigen und superkritischem Xenon zeitaufgelöst vermessen. Hierzu wird der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Photovervielfacher (PMT) in den Aufbau zur Zwei-Photonen-Anregung von Xenon integriert. Dieser Aufbau wurde in Kapitel 4.3.2, Abbildung 4.20 vorgestellt. Der PMT wird unter 90° zu dem in die Hochdruckzelle einfallenden Laserstrahl der Wellenlänge 266 nm verbaut und unter Verwendung eines 50 Ω -Abschlusswiderstand an ein Oszilloskop mit einer Bandbreite von 500 MHz (Firma: *Tektronix*, Typ: DPO5054) angeschlossen.

In Abbildung A.1 sind die so gemessenen Werte für einen Druck von 30 und 150 bar aufgetragen. Die Messung beginnt 20 ns nach Beginn des anregenden Laserpulses, da der Detektor zuerst durch Streulicht des 10 ns dauernden Laserpulses geblendet ist. Somit ist nur die Phosphoreszenz messbar, da die Lebensdauer des Singulettzustands kürzer als der zeitliche Versatz zwischen Ende des Laserpulses und Beginn der Messung ist. Neben dem erwarteten exponentiellen Abfall des Messsignals ist ein schwaches oszillierendes Verhalten des Signals erkennbar. Dies lässt sich auf Störungen des Detektors durch elektromagnetische Felder, die von der mit Hochspannung arbeitenden Güteschaltung des Pulslasers ausgehen, zurückführen und tritt auch bei einer leeren Gaszelle auf.

An die Messdaten sind exponentiell abfallende Kurven angepasst, deren freie Parameter die Amplitude und Abfallzeit sind. Für einen Gasdruck von 30 bar wird hierdurch eine Lebensdauer des Triplettzustands von $(85,7 \pm 1,4)$ ns gefunden, was Nahe an den in der Literatur angegebenen (100 ± 5) ns für ein dünnes Gas liegt. [76] Im superkritischen Bereich bei 150 bar hingegen fällt

die Lebensdauer des Zustands auf $(23,9 \pm 2,2)$ ns ab und somit näher an der Lebensdauer der Emission von flüssigem Xenon liegt.

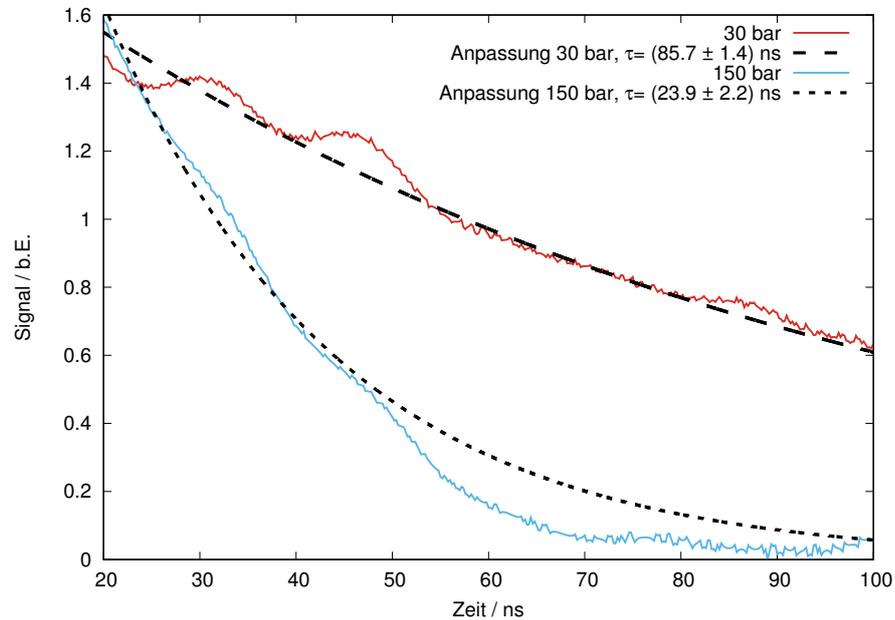


Abbildung A.1: Messung der zeitaufgelösten Emission von Xenon im gasförmigen (rote Kurve) und superkritischen Bereich (blaue Kurve). An die Messdaten sind exponentielle Abfälle angepasst (30 bar - schwarz gestrichelt, 150 bar - schwarz gepunktet). Die Messung beginnt 15 ns nach Beginn des anregenden 10 ns-langen Laserpulses der Wellenlänge 266 nm

Literatur

- [1] D. Kasen, B. Metzger, J. Barnes, E. Quataert und E. Ramirez-Ruiz, *Origin of the heavy elements in binary neutron-star mergers from a gravitational-wave event*, Nature **551**, 80 (2017).
- [2] W. Ramsay, *The gases of the atmosphere, the history of their discovery*, Macmillan und Company, 1915.
- [3] D. A. Winkler, A. Thornton, G. Farjot und I. Katz, *The diverse biological properties of the chemically inert noble gases*, Pharmacology & therapeutics **160**, 44 (2016).
- [4] M. Coburn, M. Maze und N. P. Franks, *The neuroprotective effects of xenon and helium in an in vitro model of traumatic brain injury*, Critical care medicine **36**, 588 (2008).
- [5] Audi Media Center - Lighting, <https://www.audi-mediacenter.com/en/technology-lexicon-7180/lighting-7187>, Abgerufen am 2018-10-05.
- [6] H. Schäbe, F. Schierge und TÜV Rheinland, *Untersuchung über den Einfluss der Beleuchtung an Fahrzeugen auf das nächtliche Unfallgeschehen in Deutschland*, 2006.
- [7] D. A. Herman, W. Santiago, H. Kamhawi, J. E. Polk, J. S. Snyder, R. R. Hofer und J. M. Parker, *The Ion Propulsion System for the Solar Electric Propulsion Technology Demonstration Mission* (2015).
- [8] A. Baldini *et al.*, *Absorption of scintillation light in a 100 l liquid xenon γ -ray detector and expected detector performance*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment **545**, 753 (2005).
- [9] E. Aprile *et al.*, *The XENONIT dark matter experiment*, The European Physical Journal C **77**, 881 (2017).
- [10] H. Habgood und W. Schneider, *PVT measurements in the critical region of xenon*, Canadian Journal of Chemistry **32**, 98 (1954).
- [11] G. Guiochon und A. Tarafder, *Fundamental challenges and opportunities for preparative supercritical fluid chromatography*, Journal of Chromatography A **1218**, 1037 (2011).
- [12] N. V. Didenko, A. V. Konyashchenko, L. L. Losev und V. S. Pazyuk, *Compressor of femtosecond laser pulses based on supercritical xenon*, Quantum Electronics **48**, 621 (2018).

- [13] J. C. McLennan und R. Turnbull, *On the absorption of light by gaseous, liquid and solid xenon*, Proc. R. Soc. Lond. A **129**, 266 (1930).
- [14] N. Ishida *et al.*, *Attenuation length measurements of scintillation light in liquid rare gases and their mixtures using an improved reflection suppresser*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment **384**, 380 (1997).
- [15] J. Klaers, J. Schmitt, F. Vewinger und M. Weitz, *Bose-Einstein condensation of photons in an optical microcavity*, Nature **468**, 545 (2010).
- [16] J. Klaers, *Bose-Einstein-Kondensation von paraxialem Licht*, Dissertation: University of Bonn, 2010.
- [17] E. H. Kennard, *On the thermodynamics of fluorescence*, Physical Review **11**, 29 (1918).
- [18] B. Stepanov, *Universal relation between the absorption spectra and luminescence spectra of complex molecules*, Doklady Akademii Nauk SSSR **112**, 839 (1957).
- [19] B. Stepanov und L. Kazachenko, *Universal relationship between absorption and emission spectra taking the solvent effect into account*, Journal of Applied Spectroscopy **14**, 596 (1971).
- [20] J. Klaers, F. Vewinger und M. Weitz, *Thermalization of a two-dimensional photonic gas in a white wall photon box*, Nature Physics **6**, 512 (2010).
- [21] J. Schmitt, T. Damm, D. Dung, F. Vewinger, J. Klaers und M. Weitz, *Observation of Grand-Canonical Number Statistics in a Photon Bose-Einstein Condensate*, Phys. Rev. Lett. **112**, 030401 (2014).
- [22] B. Borovich, V. Zuev und D. Stavrovsky, *Pressure-induced ultraviolet absorption in rare gases: absorption coefficients for mixtures of Xe and Ar at pressures up to 40 atm in the vicinity of 147 nm*, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer **13**, 1241 (1973).
- [23] M.-C. Castex, *Experimental determination of the lowest excited Xe₂ molecular states from VUV absorption spectra*, The Journal of Chemical Physics **74**, 759 (1981).
- [24] L. W. Sieck, *Continuum emission from xenon in the vapor phase induced by absorption of 1470-Å radiation*, The Journal of Physical Chemistry **72**, 3129 (1968).
- [25] R. Brodmann und G. Zimmerer, *Xenon 5d emission in pure xenon and xenon doped argon*, Chemical Physics Letters **56**, 434 (1978).
- [26] B. L. Borovich, V. Zuev und D. Stavrovskii, *A contribution to the problem of an optically pumped ultraviolet Xe₂ laser: photoluminescence spectrum and quantum efficiency of gaseous xenon*, Soviet Journal of Quantum Electronics **4**, 1138 (1975).
- [27] G. G. Stokes *et al.*, „On the change of refrangibility of light“, *Abstracts of the Papers Communicated to the Royal Society of London*, Bd. 6, The Royal Society, 1854 195.
- [28] M. Kasha, *Characterization of electronic transitions in complex molecules*, Discussions of the Faraday society **9**, 14 (1950).

-
- [29] D. Dung, *Quantum Gases of Light in a Quantum Dot Microcavity*, Masterarbeit: Universität Bonn, 2012.
- [30] T. F. vom Hövel, *Thermalization of a two-dimensional photon gas in a quantum dot optical microcavity*, Masterarbeit: Universität Bonn, 2018.
- [31] J. Schmitt, *Thermodynamik eines zweidimensionalen Photonengases im Polymerfilm*, Diplomarbeit: Universität Bonn, 2011.
- [32] J. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, Boston, 2007.
- [33] F. P. Schäfer, *Dye lasers - 1. Principles of dye laser operation*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1973.
- [34] G. Book, *Compendium of chemical terminology*, International Union of Pure and Applied Chemistry **528** (2014).
- [35] J. Schmitt, T. Damm, D. Dung, F. Vewinger, J. Klaers und M. Weitz, „Bose-Einstein Condensation of Photons versus Lasing and Hanbury Brown-Twiss Measurements with a Condensate of Light“, *Laser Spectroscopy: XXII International Conference on Laser Spectroscopy (ICOLS2015)*, World Scientific, 2017 85.
- [36] M. Born und R. Oppenheimer, *Zur quantentheorie der molekeln*, Annalen der Physik **389**, 457 (1927).
- [37] J. Franck und E. Dymond, *Elementary processes of photochemical reactions*, Transactions of the Faraday Society **21**, 536 (1926).
- [38] E. Condon, *A theory of intensity distribution in band systems*, Physical Review **28**, 1182 (1926).
- [39] D. A. Sawicki und R. S. Knox, *Universal relationship between optical emission and absorption of complex systems: An alternative approach*, Physical review A **54**, 4837 (1996).
- [40] D. McCumber, *Einstein relations connecting broadband emission and absorption spectra*, Physical Review **136**, A954 (1964).
- [41] L. Szalay, G. Singhal, E. Tombacz und L. Kozma, *Light absorption and fluorescence of highly diluted chlorophyll solutions*, Acta Physica Academiae Scientiarum Hungaricae **34**, 341 (1973).
- [42] L. O. Björn und G. Björn, *Studies on energy dissipation in phycobilisomes using the Kennard-Stepanov relation between absorption and fluorescence emission spectra*, Photochemistry and photobiology **44**, 535 (1986).
- [43] U. Vogl und M. Weitz, *Laser cooling by collisional redistribution of radiation*, Nature **461**, 70 (2009).
- [44] P. Moroshkin, L. Weller, A. Saß, J. Klaers und M. Weitz, *Kennard-Stepanov relation connecting absorption and emission spectra in an atomic gas*, Physical review letters **113**, 063002 (2014).

- [45] K. Huang, *Statistical Mechanics, 2nd Edition*, John Wiley & Sons, New York, 1987.
- [46] D. P. Landau und K. Binder, *A guide to Monte Carlo simulations in statistical physics*, Cambridge University Press, 2014.
- [47] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller und E. Teller, *Equation of state calculations by fast computing machines*, The journal of chemical physics **21**, 1087 (1953).
- [48] T. Fließbach, *Quantenmechanik: Lehrbuch zur Theoretischen Physik III*, Springer-Verlag, Berlin, 2018.
- [49] T. Damm, *Kalorimetrie und Phasenkorrelation eines zweidimensionalen Photonengases*, Dissertation: University of Bonn, 2017.
- [50] D. Dung, *Variable Potentiale für thermisches Licht und gekoppelte Photonenkondensate*, Dissertation: University of Bonn, 2017.
- [51] R. Brodmann, G. Zimmerer und U. Hahn, *Investigation of the vacuum ultraviolet fluorescence of gaseous xenon under optical excitation in an extended wavelength region*, Chemical Physics Letters **41**, 160 (1976).
- [52] M. Ghelfenstein, H. Szwarc und R. Lopez-Delgado, *Atom-diatom paradox in xenon: A Phenomenological description*, Il Nuovo Cimento B (1971-1996) **46**, 73 (1978).
- [53] J. C. McLennan und R. Turnbull, *The broadening of the ultraviolet absorption bands of xenon under pressure*, Proc. R. Soc. Lond. A **139**, 683 (1933).
- [54] T. Buyana, *Molecular Physics*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 1997.
- [55] W. Demtröder, *Experimentalphysik 3*, Springer-Lehrbuch, Berlin, Heidelberg, 2010.
- [56] M. Selg, *Visualization of rigorous sum rules for Franck–Condon factors: spectroscopic applications to Xe₂*, Journal of Molecular Spectroscopy **220**, 187–200 (2003).
- [57] P. M. Morse, *Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels*, Physical Review **34**, 57 (1929).
- [58] G. Herzberg, *Molecular Spectra & Molecular Structure Volume I - Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, New York, 1950.
- [59] B. M. Smirnov und A. Yatsenko, *Properties of dimers*, Physics-Uspekhi **39**, 211 (1996).
- [60] R. J. Le Roy, Y. Huang und C. Jary, *An accurate analytic potential function for ground-state N₂ from a direct-potential-fit analysis of spectroscopic data*, The Journal of chemical physics **125**, 164310 (2006).
- [61] J. A. Coxon und P. G. Hajigeorgiou, *The ground X Σ 1 g+ electronic state of the cesium dimer: Application of a direct potential fitting procedure*, The Journal of chemical physics **132**, 094105 (2010).

-
- [62] N. Singh und D. Jain, *The Rydberg-Klein-Rees method of constructing the true potential energy curves of diatomic molecules*, Proceedings of the Physical Society **79**, 274 (1962).
- [63] A. Rees, *The calculation of potential-energy curves from band-spectroscopic data*, Proceedings of the Physical Society **59**, 998 (1947).
- [64] R. Hedges, D. Drummond und A. Gallagher, *Extreme-wing line broadening and Cs-inert-gas potentials*, Physical Review A **6**, 1519 (1972).
- [65] G. Moe, A. Tam und W. Happer, *Absorption studies of excimer transitions in Cs-noble-gas and Rb-noble-gas molecules*, Physical Review A **14**, 349 (1976).
- [66] N. Allard und J. Kielkopf, *The effect of neutral nonresonant collisions on atomic spectral lines*, Reviews of modern physics **54**, 1103 (1982).
- [67] K. Alioua und M. Bouledroua, *Classical and quantal studies of the satellite features in the absorption spectra of lithium ($2s-2p$) perturbed by helium*, Physical Review A **74**, 032711 (2006).
- [68] P. J. Linstrom und W. Mallard, *NIST Chemistry webbook; NIST standard reference database No. 69* (2001).
- [69] M. Hoffmann, *Vacuum Ultraviolet Spectroscopy of Gaseous, Liquid and Supercritical Xenon*, Masterarbeit: Universität Bonn, 2018.
- [70] O. Sifner und J. Klomfar, *Thermodynamic properties of xenon from the triple point to 800 K with pressures up to 350 MPa*, Journal of physical and chemical reference data **23**, 63 (1994).
- [71] H. Wang, L. D. Site und P. Zhang, *On the existence of a third-order phase transition beyond the Andrews critical point: A molecular dynamics study*, The Journal of chemical physics **135**, 224506 (2011).
- [72] D. Bolmatov, V. Brazhkin und K. Trachenko, *Thermodynamic behaviour of supercritical matter*, Nature communications **4**, 2331 (2013).
- [73] G. Simeoni, T. Bryk, F. Gorelli, M. Krisch, G. Ruocco, M. Santoro und T. Scopigno, *The Widom line as the crossover between liquid-like and gas-like behaviour in supercritical fluids*, Nature Physics **6**, 503 (2010).
- [74] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer und D. G. Truhlar, *Consistent van der Waals radii for the whole main group*, The Journal of Physical Chemistry A **113**, 5806 (2009).
- [75] R. S. Mulliken, *Potential Curves of Diatomic Rare-Gas Molecules and Their Ions, with Particular Reference to Xe₂*, The Journal of Chemical Physics **52**, 5170 (1970).
- [76] E. Morikawa, R. Reininger, P. Gürtler, V. Saile und P. Laporte, *Argon, krypton, and xenon excimer luminescence: From the dilute gas to the condensed phase*, The Journal of chemical physics **91**, 1469 (1989).

- [77] I. Messing, D. Eckstrom und D. Lorents, *Emission spectra and potentials of the $0+ u$ and $1 u$ states of Xe_2* , The Journal of Chemical Physics **93**, 34 (1990).
- [78] S. Kubota, M. Hishida und J.-z. Raun, *Evidence for a triplet state of the self-trapped exciton states in liquid argon, krypton and xenon*, Journal of Physics C: Solid State Physics **11**, 2645 (1978).
- [79] C. Cuthbertson *et al.*, *Absorption of radiation in the extreme ultra-violet by the inert gases*, Proc. R. Soc. Lond. A **114**, 650 (1927).
- [80] J. Gerardo und A. W. Johnson, *Photoattenuation in the extreme red wings of Xe and Kr resonant lines*, Physical Review A **10**, 1204 (1974).
- [81] M. Kink, R. Kink, J. Maksimov, H. Niedrais, M. Selg und P. Vaino, *VUV laser spectroscopy of gaseous xenon*, Physica Scripta **45**, 79 (1992).
- [82] A. K. Amirov, O. Korshunov und V. Chinnov, *Continua of UV radiation and kinetics of slightly ionized noble gases*, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics **27**, 1753 (1994).
- [83] R. Lipson, P. LaRocque und B. Stoicheff, *Vacuum ultraviolet laser spectroscopy. II. Spectra of Xe_2 and excited state constants*, The Journal of chemical physics **82**, 4470 (1985).
- [84] M. McCann, C. Chen und M. Payne, *Two-photon (vacuum ultraviolet+ visible) spectroscopy of argon, krypton, xenon, and molecular hydrogen*, The Journal of chemical physics **89**, 5429 (1988).
- [85] T. Möller, J. Stapelfeldt, M. Beland und G. Zimmerer, *Oscillatory structures in bound-free fluorescence spectra of Xe_2 , Kr_2 and Ar_2* , Chemical physics letters **117**, 301 (1985).
- [86] H. Koehler, L. Ferderber, D. Redhead und P. Ebert, *Vacuum-ultraviolet emission from high-pressure xenon and argon excited by high-current relativistic electron beams*, Physical Review A **9**, 768 (1974).
- [87] V. Solovov, V. Chepel, M. Lopes, A. Hitachi, R. F. Marques und A. Policarpo, *Measurement of the refractive index and attenuation length of liquid xenon for its scintillation light*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment **516**, 462 (2004).
- [88] E. Grace, A. Butcher, J. Monroe und J. A. Nikkel, *Index of refraction, Rayleigh scattering length, and Sellmeier coefficients in solid and liquid argon and xenon*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment **867**, 204 (2017).
- [89] K. Fujii *et al.*, *High-accuracy measurement of the emission spectrum of liquid xenon in the vacuum ultraviolet region*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment **795**, 293 (2015).
- [90] N. Schwentner, E.-E. Koch und J. Jortner, *Electronic excitations in condensed rare gases*, Springer-Verlag, Berlin, 1985.

-
- [91] J. Jortner, L. Meyer, S. A. Rice und E. Wilson, *Localized excitations in condensed ne, ar, kr, and xe*, The Journal of chemical physics **42**, 4250 (1965).
- [92] T. Doke und K. Masuda, *Present status of liquid rare gas scintillation detectors and their new application to gamma-ray calorimeters*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment **420**, 62 (1999).
- [93] C. Whitehead, H. Pournasr und J. Keto, *Two-photon absorption in liquid xenon*, Physical Review B **47**, 4979 (1993).
- [94] H. Pournasr, J. Holder und J. Keto, *Even-parity excitons in condensed xenon*, Physical Review B **54**, 864 (1996).
- [95] E. S. Peterson, B. J. Schwartz und C. B. Harris, *The dynamics of exciton tunneling and trapping in condensed xenon on ultrafast time scales*, The Journal of chemical physics **99**, 1693 (1993).
- [96] A. Bolotnikov und B. Ramsey, *Studies of light and charge produced by alpha-particles in high-pressure xenon*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment **428**, 391 (1999).
- [97] P. Laporte und H. Damany, *High density self-broadening of the first xenon and krypton resonance line*, Journal de Physique **40**, 9 (1979).
- [98] R. Reininger, U. Asaf, I. Steinberger, V. Saile und P. Laporte, *Photoconductivity and the evolution of energy bands in fluid xenon*, Physical Review B **28**, 3193 (1983).
- [99] J. Keto, R. Gleason und F. Soley, *Exciton lifetimes in electron beam excited condensed phases of argon and xenon*, The Journal of Chemical Physics **71**, 2676 (1979).
- [100] G. Wallstabe, *Vacuum Ultraviolet Spectroscopy of High Pressure Xenon Gas*, Diplomarbeit: Universität Bonn, 2015.
- [101] R. Brausemann, *Vacuum Ultraviolet Spectroscopy of High Pressure Atomic and Molecular Gases*, Masterarbeit: Universität Bonn, 2016.
- [102] R. Nettekoven, *Development of High Pressure Microcavities for Spectroscopy of Supercritical Xenon in the Vacuum Ultraviolet Spectral Range*, Masterarbeit: Universität Bonn, 2017.
- [103] R. Langen und Feinmechanische Werkstatt IAP, *Private Kommunikation*.
- [104] Korth Kristalle GmbH - Magnesiumfluorid Materialeigenschaften, <http://www.korth.de/index.php/material-detailansicht/items/21.html>, Abgerufen am 2018-10-05.
- [105] A. N. Zaidel und E. I. Shreider, *Vacuum ultraviolet spectroscopy* (1970).
- [106] A. Christen und Feinmechanische Werkstatt PI, *Private Kommunikation*.
- [107] R. Madden, L. Canfield und G. Hass, *On the vacuum-ultraviolet reflectance of evaporated aluminum before and during oxidation*, JOSA **53**, 620 (1963).

- [108] M. J. Dodge, *Refractive properties of magnesium fluoride*, Applied Optics **23**, 1980 (1984).
- [109] C. A. Palmer und E. G. Loewen, *Diffraction grating handbook*, Newport Corporation New York, 2005.
- [110] H. Garnir und P.-H. Lefebvre, *Quantum efficiency of back-illuminated CCD detectors in the VUV region (30–200 nm)*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **235**, 530 (2005).
- [111] M. Bock, *Auswerterroutine zur Bestimmung des wellenlängenabhängigen Absorptionskoeffizienten im vakuumultravioleten Spektralbereich*, Bachelorarbeit: Universität Bonn, 2016.
- [112] A. Beer, *Bestimmung der absorption des rothen lichts in farbigen flussigkeiten*, Ann. Physik **162**, 78 (1852).
- [113] H. K. Hughes, *Beer's law and the optimum transmittance in absorption measurements*, Applied optics **2**, 937 (1963).
- [114] J. Ward und G. New, *Optical third harmonic generation in gases by a focused laser beam*, Physical Review **185**, 57 (1969).
- [115] H. Lehmeier, W. Leupacher und A. Penzkofer, *Nonresonant third order hyperpolarizability of rare gases and N₂ determined by third harmonic generation*, Optics communications **56**, 67 (1985).
- [116] A. Kung, J. F. Young und S. Harris, *Generation of 1182-Å radiation in phase-matched mixtures of inert gases*, Applied Physics Letters **22**, 301 (1973).
- [117] A. Kung, J. Young und S. Harris, *Erratum: Generation of 1182-Å radiation in phase-matched mixtures of inert gases*, Applied Physics Letters **28**, 239 (1976).
- [118] N. P. Lockyer und J. C. Vickerman, *Single photon ionisation mass spectrometry using laser-generated vacuum ultraviolet photons*, Laser chemistry **17**, 139 (1997).
- [119] J. C. Miller und R. Compton, *Third-harmonic generation and multiphoton ionization in rare gases*, Physical Review A **25**, 2056 (1982).
- [120] *Acton Optics & Coatings VUV Narrowband Filters Coating Curves*, <https://www.actonoptics.com/products/filters-narrowband>, Abgerufen am 2018-10-06.
- [121] Y. M. Yiu, T. J. McIlrath und R. Mahon, *Effects of spatial modes on third-harmonic generation*, Physical Review A **20**, 2470 (1979).
- [122] J. Koch, *Exploration of Suitable Pump Sources for use in a Vacuum-Ultraviolet Photon Bose-Einstein Condensation Experiment*, Masterarbeit: Universität Bonn, 2016.
- [123] C. Jonin und F. Spiegelmann, *Pseudopotential hole-particle formalism for excitations in xenon molecules and clusters. II. The electronic structure of Xe₂*, The Journal of chemical physics **117**, 3059 (2002).

-
- [124] C. Wahl, R. Brausemann, J. Schmitt, F. Vewinger, S. Christopoulos und M. Weitz, *Absorption spectroscopy of xenon and ethylene–noble gas mixtures at high pressure: towards Bose–Einstein condensation of vacuum ultraviolet photons*, Applied Physics B **122**, 296 (2016).
- [125] R. Cole, *Optimum optical density in spectrophotometry*, JOSA **41**, 38 (1951).
- [126] M. Selg, *Numerically complemented analytic method for solving the time-independent one-dimensional Schrödinger equation*, Physical Review E **64**, 056701 (2001).
- [127] R. Johansson, *wavefunction*, <https://github.com/jrjohansson/wavefunction>, 2015.
- [128] *HOKE Tube Fitting Catalog*, <http://catalog.hoke.com/Asset/GYROLOK-Tube-Fittings-Catalog---79002ENG.pdf>, Abgerufen am 2018-10-01.
- [129] Y. D. Fomin, V. Ryzhov, E. Tsiok und V. Brazhkin, *Dynamical crossover line in supercritical water*, Scientific reports **5**, 14234 (2015).
- [130] P. Gallo, D. Corradini und M. Rovere, *Widom line and dynamical crossovers as routes to understand supercritical water*, Nature communications **5**, 5806 (2014).
- [131] L. W. Beegle, J. M. Ajello, G. K. James, D. Dziczek und M. Alvarez, *High resolution emission spectroscopy of the A(1)Pi - X(1)Sigma(+) fourth positive band system of CO excited by electron impact*, Astronomy and Astrophysics **347**, 375 (1999).