

UNTERSUCHUNG DER
GEOMETRIE
UND DER
FRAGMENTATIONSDYNAMIK
FREIER SCHWEFELCLUSTER
NACH
PHOTOINDUZIRTER ANREGUNG VON
RUMPFNIVEAUS

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)
im Fach Physik

eingereicht von
Dipl. Physiker
Dieter Gravel

an der
Universität Osnabrück

1. Gutachter: Prof. Dr. E. Rühl
2. Gutachter: apl. Prof. Dr. M. Neumann
Prüfungsbeisitz: Prof. Dr. H.-J. Steinhoff, Dr. B. Heber

Tag der mündlichen Prüfung: 1. Oktober 2003

Für dich, Doris (*1969 †1998).

Das Leben ist stete Forschung
Nach Wahrheit mit all unseren Sinnen.
Vor dem Tag an der ewigen Grenze
Ein jeder sucht sie zu erringen.

Und ist auch er Teil der Forschung,
Die Lösung bleibt unbekannt.
Zu dürftig sind all Instrumente,
Die gegeben in Menschenhand.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Grundlagen	11
2.1	Der Schwefel	11
2.2	Röntgenabsorptions-Spektroskopie	13
2.2.1	Der Photoabsorptionsquerschnitt	14
2.2.2	Optische Oszillatorenstärke	16
2.3	Kantennahe Feinstruktur (NEXAFS)	18
2.3.1	Innerschalen-Photoionisation	18
2.3.2	Valenz- und Rydbergübergänge	19
2.3.3	Elektronische Relaxationsprozesse	21
2.3.4	Dissoziation	22
2.3.5	Chemische Verschiebung	24
2.4	Photoelektronen-Spektroskopie	26
2.4.1	Photoelektronen-Emission	26
2.4.2	Photoelektronen mit null kinetischer Energie (ZEKE-PES)	27
2.4.3	Post Collision Interaction (PCI)	28
2.5	Grundlagen der Simulationsrechnungen	30
2.5.1	Die Extended-Hückel-Theorie	31
2.5.2	Die $(Z + 1)$ -Näherung	32
2.5.3	Geometrien der Schwefelcluster	34
2.6	Fragmentationsdynamik	38
2.6.1	Der direkte Zerfallsprozess	39
2.6.2	Die verzögerte Ladungstrennung	41
2.6.3	Der Zerfall zweiter Ordnung	42
2.6.4	Der Vier-Körper-Prozess	43

3	Experimenteller Teil	45
3.1	Das Vakuumkammersystem	45
3.2	Massenspektrometer	48
3.3	Der Elektronen-Speicherring für Synchrotronstrahlung BESSY I	50
3.3.1	Hochenergie-Toroidgittermonochromator (HE-TGM)	52
3.3.2	Undulatorstrahlrohr U2-FSGM	53
3.4	Messverfahren	56
3.4.1	Flugzeit-Massenspektroskopie	56
3.4.2	Totale Ionenausbeute (TIY)	57
3.4.3	Partielle Ionenausbeute (PIY)	58
3.4.4	Spektroskopie von Photoelektronen mit null kinetischer Energie (ZEKE-PES)	60
3.4.5	Koinzidenz-Experimente	62
4	Messergebnisse und Diskussion	65
4.1	Massenspektroskopie des Schwefels	65
4.1.1	Vorbemerkungen	65
4.1.2	Massenspektren als Funktion der Anregungsenergie	66
4.1.3	Massenspektren als Funktion der Temperatur	71
4.1.4	Fragmentation	73
4.2	Partielle Ionenausbeuten	79
4.2.1	Cluster-Geometrien	82
4.2.2	Valenzzustände	89
4.2.3	$(2p)^{-1}$ -Rydbergübergänge	92
4.2.4	Das S 2p-Ionisationskontinuum	95
4.3	Totale Ionenausbeuten	97
4.3.1	$2p^{-1}$ -Anregung der Rydbergzustände des S ₂	99
4.3.2	S 2s-Anregung	103
4.4	Spektroskopie der Photoelektronen mit null kinetischer Energie (ZEKE)	106
4.5	PEPIPICO-Spektroskopie	111
4.5.1	S ⁺ /S ⁺	112
4.5.2	S ⁺ /S ₂ ⁺ und S ₂ ⁺ /S ₂ ⁺	114
4.5.3	S ₂ ⁺ /S ₃ ⁺	116
4.5.4	S ₂ ⁺ /S ₄ ⁺	118
4.6	Zusammenfassung	121

Kapitel 1

Einleitung

Der Schwefel ist vielerorts in elementarer Form zu finden, weshalb es nicht verwundert, dass er bereits Forscher in der Antike beschäftigt hat [42]. Schwefel ist darüber hinaus ein omnipräsentes Element. Er steht in Bezug auf die Häufigkeit unter den Elementen an 15. Stelle und damit noch vor dem Kohlenstoff. In der Natur ist er Bestandteil anorganischer wie auch organischer Verbindungen und kommt in wenigstens fünf Oxidationsstufen vor. In der Biophysik besitzt dieses Element in Verbindung mit Eisen eine besondere Bedeutung in Form von Fe_mS_n -Clustern. Solche Cluster bilden die aktiven Zentren lebenswichtiger Enzyme. Ihre Bedeutung beim Sauerstofftransport, der Stickstofffixierung und der Elektronenübertragung ist qualitativ bekannt. Die physikalischen Zusammenhänge bei diesen Funktionen blieben jedoch bislang ungeklärt.

Zahlreiche Studien und Experimente an derartigen Enzymen wurden bereits durchgeführt. Jedoch fehlen fundamentale experimentelle Untersuchungen an freien Fe_mS_n -Clustern ebenso wie eine Reihe wichtiger Basisexperimente an freien S_n -Clustern. Das Ziel solcher Experimente muss sein Beiträge zu den elektronischen Eigenschaften, zur Geometrie und zu den Fragmentationsprozessen zu bieten. Schwefelcluster stellen für diese Forschung ein erstes Modellsystem dar, auf deren Ergebnisse weiterführende Experimente an freien Fe_mS_n -Clustern durchgeführt werden können.

Die umfangreiche Allotropie des Schwefels ist allgemein bekannt. Sie soll in dieser Arbeit für massenspezifische Experimente genutzt werden. Die mittlere Größe der Schwefelcluster ist vom Gasdruck und der Gastemperatur abhängig [69], wodurch ein eleganter experimenteller Zugang zu diesen Clustern aufgezeigt wird.

Die in dieser Arbeit zur Anwendung kommende Spektroskopie der Ionen- und Elektronenausbeute nach Anregung der Cluster mit Photonen im Energiebereich von Innerschalen-Absorptionskanten stellt ein leistungsstarkes Werkzeug dar, um sowohl

die elektronische als auch die geometrische Struktur der Cluster elementspezifisch zu erforschen. So wurden damit bereits viele Schwefelkomponenten, wie z.B. SO_2 , SF_6 , CS_2 und OCS erfolgreich untersucht [1, 27, 36, 87, 112]. Vor Beginn dieser Arbeit waren jedoch kaum Resultate zur Innerschalen-Spektroskopie an reinen Schwefelclustern veröffentlicht. Eine Ausnahme bildet eine Studie zur K -Kantenabsorption von S_2 [28], die Ähnlichkeiten zwischen der K -Kantenstruktur von S_2 und O_2 zeigt. Neben der K -Kante lässt sich auch die L -Kante elementspezifisch anregen, wobei sich aufgrund optischer Auswahlregeln komplementäre Aussagen zur elektronischen Struktur der Cluster im Vergleich zur K -Kantenanregung treffen lassen. Die L -Kantenanregung soll daher in dieser Arbeit ausgiebig untersucht werden.

Durch die Anregung von Innerschalenelektronen mit Photonen wird ein großer Teil der Photonenenergie im Cluster deponiert. Dadurch führt die Anregung mit Photonenenergien oberhalb von Innerschalen-Absorptionskanten zu elektronischen Relaxationsprozessen, die zu doppelt oder mehrfach geladenen Spezies führen und Fragmentationen zur Folge haben, aus denen oft einfach geladene Fragmente hervorgehen. Die Photoionenausbeuten der Fragmentkationen S_n^+ korrespondieren daher in diesem Anregungsbereich mit der Ionenausbeute des Mutterkations S_{n+x}^+ . Daneben kann eine Reihe von Nachfolgeprozessen auftreten. Ihre komplette Quantifizierung erfordert die Messung von Absorptions- und Ionisationsquerschnitt, von Auger- und Photoelektronenspektren sowie die Untersuchung der Fragmentationsprozesse durch koinzidente Flugzeitmessungen der ionischen Fragmente.

In dieser Arbeit sollen Massenspektren von gasförmigem Schwefel in Abhängigkeit von der Temperatur und der anregenden Photonenenergie vorgestellt werden. Es werden Photoionenausbeuten aller im Schwefeldampf auftretenden Schwefelcluster im Anregungsenergiebereich der S 2p- und S 2s-Kante vorgestellt. Zudem werden Dreifachkoinzidenz-Experimente mit resonanter S 2p-Anregung durchgeführt.

Diese experimentellen Techniken werden angewandt um die geometrische und elektronische Struktur, sowie die Fragmentationswege von einfach und mehrfach geladenen Schwefelclustern zu studieren. Die Photoionenausbeuten werden mit simulierten Photoabsorptionsspektren verglichen, die mit semiempirischen Extended-Hückel-Rechnungen ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit bestimmt werden. Sie ermöglichen es, aus der Struktur der Valenzübergänge Informationen über die Geometrie des Schwefelclusters zu erhalten.

Vervollständigt wird die Arbeit durch die Untersuchung der besetzten elektronischen Niveaus. Es werden die S 2p-Ionisationsenergien von S_2 und S_8 untersucht. Dabei

kommt eine Technik der Nullvolt-Photoelektronen-Spektroskopie zum Einsatz, bei der die Photoelektronen gemessen werden, die nach S 2p-Anregung auf das Ionisationspotential angehoben werden und somit keine kinetische Energie besitzen. Die Technik ist als ZEKE-Photoelektronen-Spektroskopie bekannt.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Der Schwefel

Das Schwefelatom besitzt im Grundzustand die Elektronenkonfiguration $[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$, wobei zwei p-Elektronen ungepaart bleiben (3P_1). Es besitzt damit die gleiche Anzahl an Valenzelektronen wie das Sauerstoffatom. Daraus lassen sich ähnliche physikalische Eigenschaften dieser Elemente herleiten, die z.B. in den Energieniveaus angeregter Elektronenzustände von S_2 und O_2 deutlich werden [91]. Im Gegensatz zum Sauerstoff bildet Schwefel jedoch bei Raumtemperatur als stabilste Form keine Dimere sondern S_8 -Ringe, weshalb sich die chemischen Eigenschaften der beiden Elemente stark unterscheiden. Ausschlaggebend dafür sind die niedrig liegenden unbesetzten 3d-Orbitale des Schwefels [75] und die Beteiligung der 4s- und 3d-Orbitale an ihrer chemischen Bindung [70].

Die bei Raumtemperatur thermodynamisch einzig stabile Form des Schwefels ist der orthorhombische Schwefel (α -Schwefel) [103]. Er besteht aus kronenförmigen S_8 -Ringen [25] und besitzt die charakteristische hellgelbe Farbe. Im Temperaturbereich von 20°C bis zum Siedepunkt bei $444,6^\circ\text{C}$ durchläuft der Schwefel eine Vielzahl allotroper Formen, die durch Veränderungen der Dichte, der Viskosität und der Farbe gekennzeichnet sind und die in der Literatur ausgiebig beschrieben werden [18, 69, 108, 109].

Schwefel hat eine stark ausgeprägte Neigung Ketten oder Ringe zu bilden. Weil die dabei von jedem Schwefelatom ausgehenden zwei Atombindungen im wesentlichen aus der Überlappung von p-Orbitalen resultieren, sind diese Bindungen gewinkelt. Solche Zickzack-Ketten aus Schwefelatomen können nicht eben sein, weil jedes Atom darin noch zwei freie Elektronenpaare trägt [77, 103]. Diese Elektronenpaare erzwingen durch

gegenseitige elektrostatische Abstoßung einen Diederwinkel¹ [103].

Die S–S-Bindungen sind sehr variabel und flexibel. Die interatomaren Abstände umfassen den ungewöhnlich großen Bereich von 180 bis 260 pm. Sie hängen zum Teil von der Ausprägung des Doppelbindungscharakters ab. Die Bindungswinkel reichen von 90° bis 180° und die Diederwinkel von 0° bis 180°. Für diese Varianz sind Hyperkonjugationen der freien p-Elektronenpaare mit Orbitale benachbarter Atome verantwortlich.

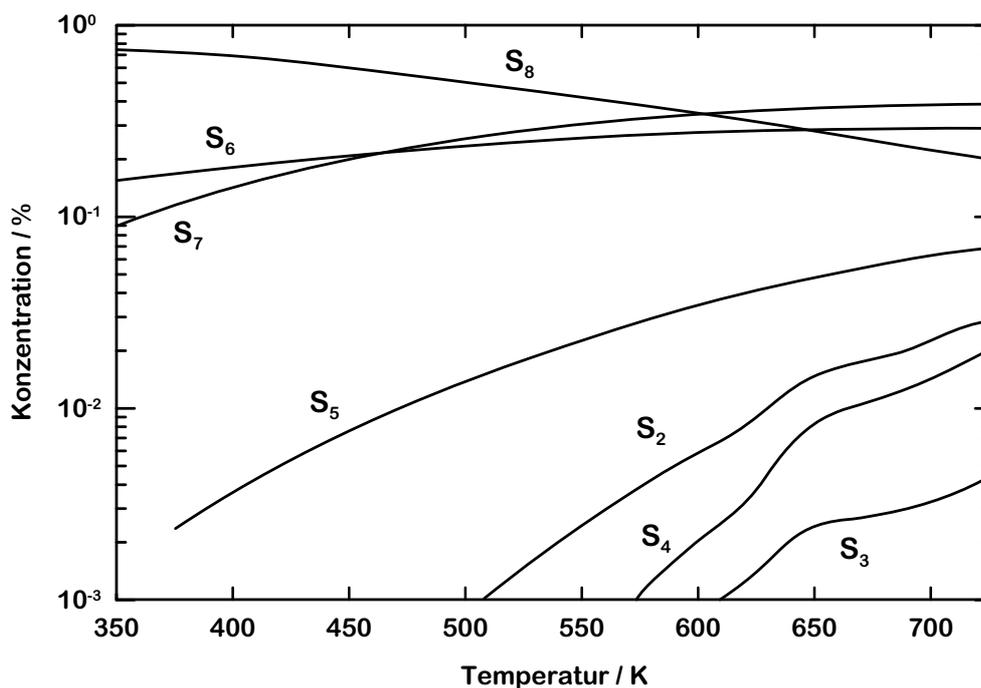


Abbildung 2.1: Die Zusammensetzung des Schwefels in der Gasphase über flüssigem Schwefel als Funktion der Temperatur. Schwefelgas und flüssiger Schwefel stehen im thermodynamischen Gleichgewicht. Der Dampfdruck des Schwefels steigt von ca. 0,1 mbar bei 350 K auf ca. 1000 mbar bei 700 K [69].

Die Allotropie des Schwefels zeigt sowohl in der festen und flüssigen Phase als auch in der Gasphase eine starke Abhängigkeit von der Temperatur [58, 69]. In der festen Phase bildet Schwefel sechs allotrope Formen, die sich durch die Clusterstruktur und die Dichte unterscheiden. Sie bestehen aus den zyklischen S₆-, S₇- und S₈-Ringen. Desweiteren treten in geringen Mengen Polymerketten und Fragmente des S₈ auf. Im flüssigen Schwefel finden sich bei Temperaturen knapp oberhalb des Schmelzpunktes

¹Als Diederwinkel bezeichnet man den Winkel, den die Ebenen von jeweils drei der aus einem Kettenabschnitt betrachteten vier Atome gegeneinander bilden.

ebenfalls die Ringe S_6 , S_7 und S_8 . Aus diesen bilden sich bei Erhöhung der Temperatur erst größere Ringe dann lange Ketten und schließlich kurze Ketten [71, 115].

Massenspektroskopische Untersuchungen haben ergeben, dass Schwefeldampf die Cluster S_n ($1 \leq n \leq 8$) enthält. Dabei stehen die Partialdrücke in Abhängigkeit zur Temperatur und zum Druck. Zudem sind auch Spuren von S_9 und S_{10} nachgewiesen worden [103].

Die Gasphase wird knapp oberhalb des Siedepunktes ($444,6^\circ\text{C}$) vom S_8 -Cluster dominiert, wie in zahlreichen Experimenten belegt wurde [12, 11, 92, 85]. Bei zunehmender Temperatur steigen die Partialdrücke der kleineren Cluster, wie es aus Abbildung 2.1 ersichtlich ist. Bei einer Schwefeltemperatur zwischen 500 und 600 K wurde zudem unter Hochvakuum eine ausgeprägte Dominanz von S_2 beobachtet [29]. Es ist somit experimentell möglich gasförmigen Schwefel sowohl mit S_8 -Dominanz als auch mit S_2 -Dominanz zu präparieren um daran größenspezifische Experimente durchzuführen.

2.2 Röntgenabsorptions-Spektroskopie

Trifft ein Photon mit der Energie $h\nu$ auf einen Cluster, so kann es von diesem absorbiert werden. Mit hinreichender Energie $h\nu$ kann sie an ein Innerschalenelektron abgegeben werden. Das Elektron wird dadurch in einen gebundenen Zustand außerhalb der gefüllten Schalen übergehen oder es verlässt den Cluster. Dabei erhält das Elektron die Energie $h\nu - E_{IP}$ als kinetische Energie. Gilt für die Photonenenergie $h\nu > E_{IP}$, so wird der Cluster direkt ionisiert.

Durch die Anregung mit energiewahligen Photonen können somit gezielt angeregte Zustände präpariert werden. Die angeregten Zustände relaxieren überwiegend, indem Elektronen emittiert werden und Kationen zurückbleiben. Beide sind spektroskopierbar.

Bei der Röntgenabsorptions-Spektroskopie werden Rumpfniveauelektronen mit Photonen im Energiebereich der Absorptionskante angeregt. An den Übergängen sind unterschiedliche Orbitale beteiligt. Die Beschreibung der Orbitale kleiner Cluster steht in Analogie zur Beschreibung von Molekülorbitalen, so dass im folgenden nur von Molekülorbitalen gesprochen wird. Diese können in drei Gruppen unterteilt werden:

- Rumpfniveauelektronen, die in der Nähe der Atomkerne lokalisiert sind.
- Besetzte Valenzorbitale, die aus den Atomorbitalen der Valenzelektronenschalen hervorgehen und sich über den gesamten Cluster erstrecken.

- Unbesetzte bzw. virtuelle Molekülorbitale und Rydbergorbitale, die im Grundzustand des Clusters unbesetzt sind und der Beschreibung von angeregten Elektronenzuständen dienen.

Mit Röntgenstrahlung werden die energetisch tief liegenden Elektronen der Rumpfniveauorbitale in unbesetzte Molekülorbitale angeregt. Da die Rumpforbitale an einzelnen Atomen lokalisiert sind und ihre Energieverschiebung im wesentlichen nur von der mittleren Stärke des Feldes der direkt gebundenen nächsten Nachbaratome abhängt, ist die Röntgenabsorptions-Spektroskopie eine atom- bzw. elementspezifische Technik. Sie liefert Informationen über unbesetzte Molekülorbitale unterhalb und oberhalb des Rumpfniveau-Ionisationspotenzials und somit zugleich über die elektronische Struktur des Clusters. Mit der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) ist komplementär die Struktur der besetzten Niveaus bestimmbar und stellt eine Ergänzung zur Röntgenabsorptions-Spektroskopie dar [104].

Die Elementspezifik der Röntgenabsorptions-Spektroskopie zeichnet sich unter anderem dadurch aus, dass zu verschiedenen Ausgangsniveaus gehörende Linienserien gewöhnlich nicht überlappen. Zudem ist die Wechselwirkung zwischen einem entstandenen tief liegenden Lochzustand und dem angeregten Elektron verhältnismäßig klein und kann vernachlässigt werden.

Die Photoabsorption im Anregungsenergiebereich einer Innerschalen-Absorptionskante (NEXAFS²-Bereich) bietet mit ihren Folgeprozessen, wie photoelektrischer Effekt, Augereffekt und Fragmentation, eine Fülle von physikalischen Effekten, die in dieser Arbeit genutzt werden und deren theoretische Hintergründe im folgenden beschrieben werden.

2.2.1 Der Photoabsorptionsquerschnitt

Die bei der Röntgenabsorptions-Spektroskopie messbare Größe ist der Photoabsorptionsquerschnitt, der proportional der Kationenausbeute bzw. der emittierten Elektronen ist. Der Photoabsorptionsquerschnitt σ_x eines Atoms oder Clusters ist definiert als die Anzahl der in einem Flächenelement pro Zeiteinheit angeregten Elektronen dividiert durch die Photonenzahl pro Zeiteinheit [110]. Er trägt die SI-Einheit m^2 . In der Literatur findet man auch noch die Einheit barn ($1 \text{ cm}^2 = 10^{24} \text{ barn}$). Der Photoabsorptionsquerschnitt des Schwefels ist in Abbildung 2.2 als Funktion der Photonenenergie skizziert.

²NEXAFS: (engl.) Near Edge X-ray Absorption Fine Structure

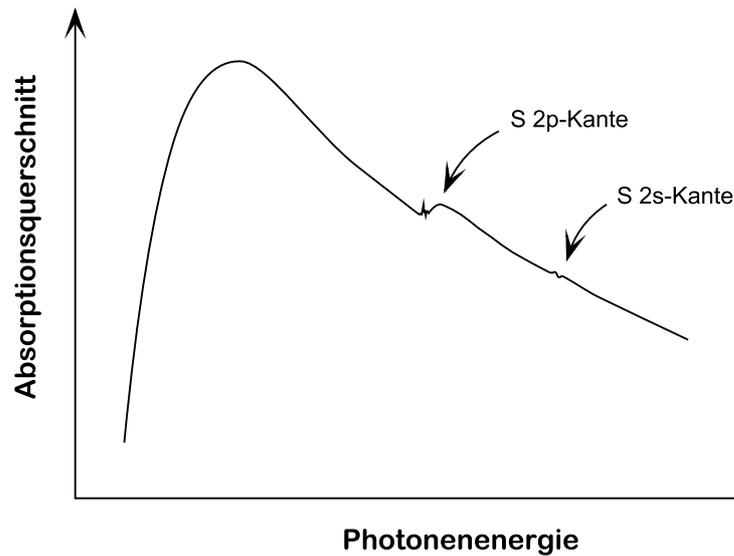


Abbildung 2.2: Skizzierter Verlauf eines Photoabsorptionsquerschnittes am Beispiel des Schwefels. Deutlich erscheint das breite Maximum des Absorptionskontinuums von dem sich die S 2p- und S 2s-Absorptionskanten relativ schwach absetzen.

Die Zahl der angeregten Elektronen wird bestimmt durch die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen Anfangszustand $|i\rangle$ und Endzustand $|f\rangle$ und wird durch Fermis Goldene Regel beschrieben:

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \bar{V} | i \rangle|^2 \rho_f(E). \quad (2.1)$$

Dabei ist $\bar{V}e^{-i\omega t}$ die harmonische zeitabhängige Störung und $\rho_f(E)$ die Energiedichte der Endzustände.

Um den gesamten Absorptionsquerschnitt für einen Cluster bei gegebener Photonenenergie zu erhalten, muss die Absorption durch alle Schalen berücksichtigt werden, deren Elektronen eine geringere Bindungsenergie als $h\nu$ besitzen. Jedoch ist für Photonenenergien im Bereich der Bindungsenergie einer Innerschale der Beitrag der äußeren Schalen sehr gering und kann vernachlässigt werden.

Bedeutsam ist noch der Photonenfluss F_{ph} . Er ist gleich der Anzahl der Photonen pro Zeiteinheit und Flächeneinheit und ist gegeben als Energiefluss des elektromagnetischen Feldes dividiert durch die Photonenenergie:

$$F_{ph} = \frac{A_0^2 \omega}{8\pi \hbar c} = \frac{E_0^2 c}{8\pi \hbar \omega}. \quad (2.2)$$

Damit lässt sich der Absorptionsquerschnitt wie folgt beschreiben:

$$\sigma_x = \frac{P_{if}}{F_{ph}} \quad (2.3)$$

Bei experimentellen Messungen des Absorptionsquerschnittes treten oft Resonanzen im Bereich der Absorptionskanten auf. Dieser Bereich wird auch NEXAFS-Bereich genannt.

2.2.2 Optische Oszillatorenstärke

Für die Diskussion von Elektronenübergängen in gebundene Zustände in Bezug auf die Intensität der Resonanzen wird die optische Oszillatorenstärke als dimensionslose Größe f definiert: Sie steht zum Absorptionquerschnitt σ_x wie folgt in Beziehung:

$$\sigma_x(E) = C \frac{df}{dE} \quad \text{mit} \quad C = \frac{2\pi^2 e^2 \hbar}{mc} \quad (2.4)$$

$$= 1,1 \cdot 10^2 \text{MbeV}. \quad (2.5)$$

Da f das Energieintegral des Absorptionsquerschnittes ist, ist die Oszillatorenstärke die messbare Größe *Intensität* einer Resonanz. Die Intensität eines Überganges in einen gebundenen Zustand wird als f -Zahl bezeichnet:

$$f = \frac{2}{m\hbar\omega} |\langle f | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | i \rangle|^2. \quad (2.6)$$

Berechnete Oszillatorstärken für Übergänge in gebundene Zustände können in Wirkungsquerschnitte konvertiert werden, indem eine Energiedichte eingeführt wird:

$$\sigma_x(E) = \frac{2\pi^2 e^2 \hbar}{mc} f \varrho_b(E). \quad (2.7)$$

Darin ist $\varrho_b(E)$ die Energiedichte der gebundenen Endzustände. Wenn die Anregungsenergie sich dem Ionisationspotenzial (IP) nähert, verschmelzen sie durch immer näher zusammenrückende Rydbergzustände mit dem Kontinuumsquerschnitt.

In Abbildung 2.3 ist am Beispiel des Argons der normierte Absorptionsquerschnitt dargestellt. Die Höhe einer Resonanz für gebundene Zustände ist gegeben durch σ_x und die Breite durch $1/\varrho_b$, so dass die Intensität des Peaks der Oszillatorenstärke äquivalent ist. Diskrete Übergänge sind oft sehr schmal und die gemessene Peakhöhe hängt von

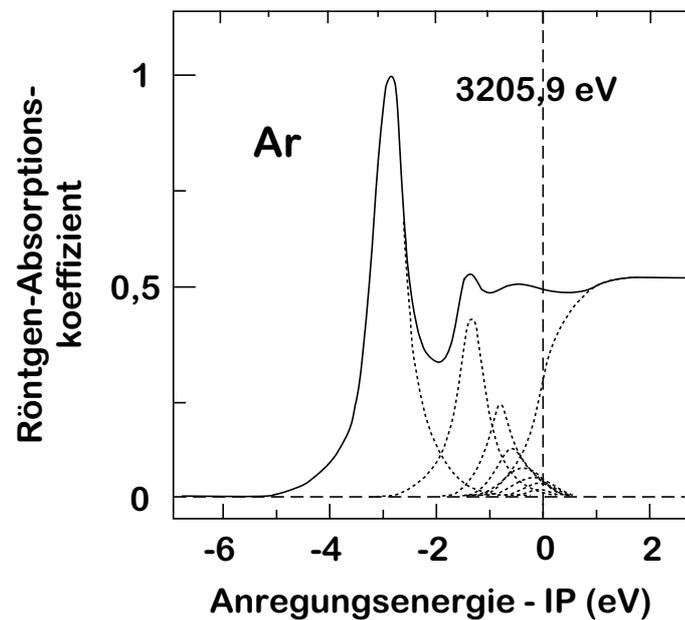


Abbildung 2.3: Absorptionsspektrum von atomarem Argon. Neben den Übergängen in die gebundenen Rydbergzustände ist die Absorptionskante (K-Kante) zu sehen [110].

deren Linienform und -weite ab. Dies wird bei der Betrachtung der Rydbergübergänge im K-Schalenspektrum von Argon deutlich. Die Breiten der diskreten Resonanzen werden durch lorentzartige Lebenszeitverbreiterungen der elektronischen Endzustände bestimmt. Die apparative, gaußförmige Verbreiterung ist demgegenüber klein. Die Lebenszeitverbreiterung der Rydbergübergänge hat eine reduzierte Höhe der Resonanzen zur Folge. Für den Vergleich zwischen Experiment und Theorie ist es notwendig, die berechnete Oszillatorenstärke in eine Mischung von Lorentz- und Gaußprofil, einem sogenannten Voigtprofil, zu konvertieren, wobei das Profilintegral, also die Oszillatorenstärke, konstant bleibt [110].

2.3 Kantennahe Feinstruktur (NEXAFS)

Der Photoabsorptionsquerschnitt (vgl. Abbildung 2.2) zeigt im Bereich von Absorptionskanten einen sprunghaften Anstieg. Die Kantenenergie ist von der Ordnungszahl des Elementes gemäß dem Moseleyschen Gesetz abhängig:

$$\sqrt{\frac{k}{R}} = Z - \sigma. \quad (2.8)$$

Darin ist k die Wellenzahl, Z die Ordnungszahl des absorbierenden Atoms, R die Rydbergkonstante und σ die Abschirmungskonstante.

Misst man diese Kante mit hoher spektraler Auflösung, so erkennt man eine Feinstruktur, die die Dichte unbesetzter Valenz- bzw. Rydbergzustände widerspiegelt. Die kontinuierliche Anregung im Bereich der Kante führt zu Resonanzen im Ionen- und Elektronen-Ausbeutespektrum, die der Absorptionskante überlagert sind. Verantwortlich für die Nahkantenstruktur sind die folgend beschriebenen Innerschalenanregungs- und Relaxationsprozesse.

2.3.1 Innerschalen-Photoionisation

Die durch Röntgenabsorption in das Kontinuum angeregten Innerschalenelektronen können von Anregungen der Valenzelektronen begleitet sein. Solche Prozesse sind in Abbildung 2.4 dargestellt. Bei der resonanten Anregung (a) wird ein Rumpfniveauelektron in ein virtuelles Molekülorbital unterhalb des Ionisationspotenzials angeregt. Ist die Photonenenergie $h\nu$ größer als die Ionisationsenergie $E_c - IP$ so kommt es zum direkt ionisierenden Übergang ins Rumpfniveau-Kontinuum (b). Ein solcher Übergang kann von der Anregung eines Elektrons aus den besetzten Valenzzuständen begleitet sein (c und d). Man unterscheidet dabei zwischen resonanter Anregung einerseits in einen gebundenen Zustand (*shake up*), welche zur Einfachionisation führt, und andererseits in einen Kontinuumszustand (*shake off*), die eine Doppelionisation zur Folge hat. Derartige Prozesse lassen sich oberhalb der Absorptionskante als diskrete Strukturen beobachten. Bei der Photoelektronen-Spektroskopie treten sie als sogenannte Satelliten mit geringerer kinetischer Energie als die Einelektronen-Emissionslinien auf [93].

Die *shake*-Prozesse lassen sich in Näherung (*sudden approximation*) erklären. Der Übergang der Elektronen läuft dabei so schnell ab, dass sich das Energieniveau der Orbitale nicht ändert. Damit die Wellenfunktion zum Zeitpunkt der Emission der Rumpfniveauelektronen stetig bleibt, werden Übergangsamplituden zu Eigenfunktionen gebildet, die die Anregung eines oder mehrerer weiterer Elektronen beschreiben.

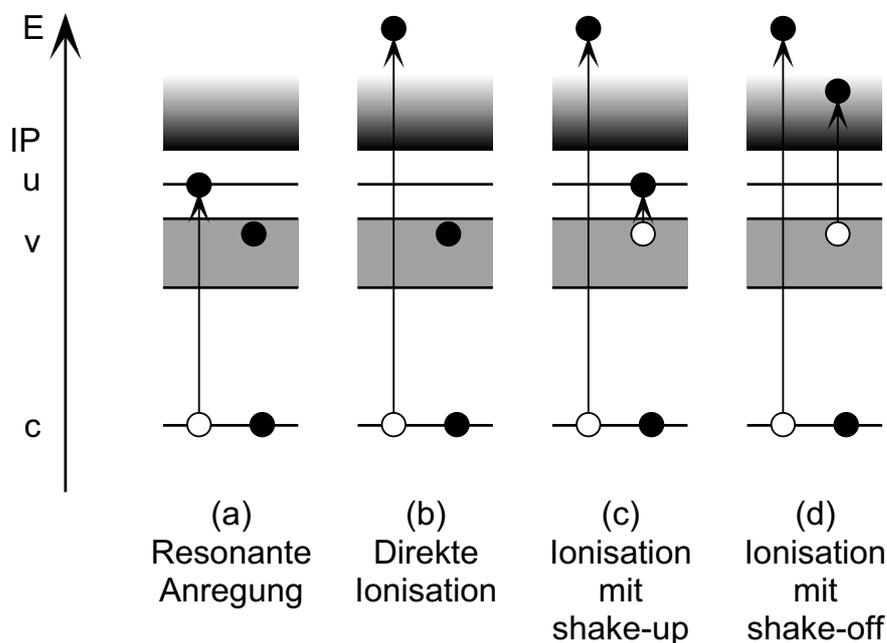


Abbildung 2.4: Photoanregungsprozesse von Elektronen aus einem Rumpfniveau c . Die besetzten Valenzorbitale sind mit v und die unbesetzten Valenzorbitale mit u bezeichnet. IP ist das Ionisationspotenzial.

Findet die Emission des Rumpfniveauelektrons langsam statt und die Elektronenhülle kann sich adiabatisch anpassen, so sinkt die Wahrscheinlichkeit für *shake*-Prozesse.

2.3.2 Valenz- und Rydbergübergänge

Die Geometrie eines Clusters prägt die Eigenschaften der Valenzorbitale, die sich aus den atomaren Valenzorbitalen der Atome bilden und sich über den gesamten Cluster ausdehnen können. Sie können die Bindung im Cluster verstärken, unbeeinflusst lassen oder schwächen und werden danach in die Kategorien *bindend*, *nicht bindend* und *antibindend* unterteilt. Diese Unterteilung findet sich auch bei der Notation wieder. Mit σ , π und δ werden die bindenden Orbitale und mit σ^* , π^* und δ^* die antibindenden Orbitale gekennzeichnet. Die Buchstaben beschreiben dabei die Symmetrie in Analogie zur s -, p - und d -Symmetrie bei Atomorbitalen.

In Abbildung 2.5 sind die effektiven Potenziale und die Energieniveaus der an der Röntgenabsorption beteiligten Orbitale für ein Atom und ein zweiatomiges Molekül dargestellt. Ebenso wie bei Molekülen können bei Clustern Zentrifugalbarrieren auf-

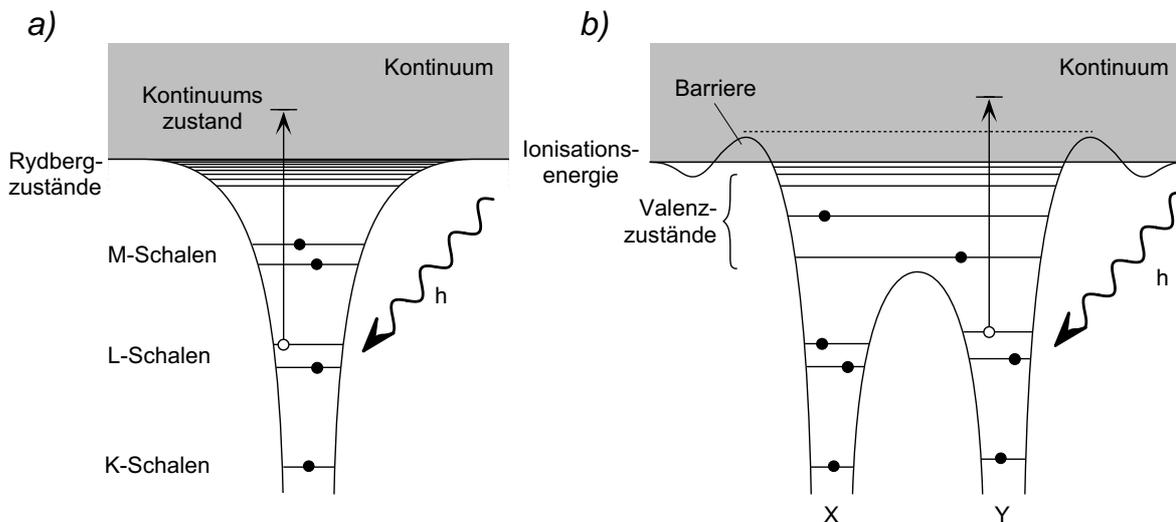


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung von effektiven Potenzialen für die Anregung eines L-Schalenelektrons in einem Atom (a) und in einem zweiatomigen Molekül (b) [68]. Die vertikalen Pfeile stellen die Anregungen dar, die als Franck-Condon-Übergang ablaufen.

treten. Die unbesetzten Zustände mit einer überwiegend auf die innere Potentialmulde beschränkte räumliche Verteilung bezeichnet man auch als *inner-well-Zustände*. Die Übergänge von Rumpfniveauelektronen in diese Zustände werden als Valenzanregungen bezeichnet. Sie treten in Absorptionsspektren als intensive Resonanzen auf. *Inner-well-Zustände* können auch oberhalb der Ionisierungsenergie liegen. Diese Elektronen bezeichnet man als *quasigebunden*, da sie durch die Barriere tunneln und somit den Cluster verlassen können. Die Übergänge in diese Zustände werden in Absorptionsspektren als *shape-Resonanzen* (Formresonanzen) sichtbar. Die Gestalt dieser Resonanzen im Spektrum ist von der Autoionisations- und der Fragmentationsrate sowie der Lebensdauererweiterung abhängig. Sie reicht von schmalen Linien bis zu breiten Strukturen, die im Ionisationskontinuum liegen können.

Liegt das Orbital hauptsächlich außerhalb der Potenzialbarriere, erfolgt der Elektronenübergang in einen Rydbergzustand. Die Übergänge sind in einem Absorptionsspektrum im allgemeinen schwach ausgeprägt, da sich die Wellenfunktionen des Anfangs- und Endzustandes nur geringfügig überlappen.

Die Rydbergzustände liegen energetisch oberhalb der gebundenen *inner-well-Zustände* und unterhalb des Ionisationspotenzials, so dass die Rydbergresonanzen im Röntgenabsorptionsspektrum Serien bilden, die gegen die Ionisationsenergie konvergieren (vgl. Abbildung 2.3). Die angeregten Rydbergzustände lassen sich sehr gut im

Ein-Elektronen-Bild beschreiben, da sich das Elektron im Rydbergorbital sehr weit vom Kern entfernt befindet. Es erfährt lediglich das Coulombpotenzial des positiven Kerns. Die Wechselwirkung mit den Restelektronen ist hingegen gering [90].

Die Bindungsenergien der Rydbergelektronen E_{nl} werden durch die Serienformel beschrieben:

$$E_{nl} = E_{IP} - \frac{RZ^2}{(n - \delta_{nl})^2}. \quad (2.9)$$

E_{IP} ist die Ionisierungsenergie, gegen die die Serie konvergiert. Z ist die effektive Ladung, die sich bei einem N -Elektronen-Atom zu $Z = Z_{Kern} - (N - 1)$ zusammensetzt und R ist die Rydbergenergie, die sich zu

$$R = R_{\infty} \frac{1 - m_e}{m_A} \quad \text{mit} \quad R_{\infty} = 13,60522 \text{ eV} \quad (2.10)$$

ergibt. Für Moleküle ist die Korrektur aufgrund der hohen Molekülmasse vernachlässigbar, so dass $R = R_{\infty}$ angenommen werden kann. Dieses gilt folglich auch für Cluster. δ_{nl} ist der zu den Quantenzahlen n und l gehörende Quantendefekt. Der Einfluss der Hauptquantenzahl n auf den Quantendefekt ist im Gegensatz zur Bahndrehimpuls-Quantenzahl l sehr gering. Der Quantendefekt nimmt mit steigendem l ab. Dieses und die starke Abhängigkeit von l lässt sich mit dem Überlapp der zu den Rydberg-orbitalen gehörenden Wellenfunktionen mit den Rumpforbitalen erklären. Er ist für s-Wellenfunktionen größer als für p-Wellenfunktionen. Für d-Wellenfunktionen ist er fast gar nicht vorhanden.

Wegen der Heisenbergschen Unschärferelation ($\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$) sind die Resonanzen im Absorptionsspektrum so stark verbreitert, dass bei der Innerschalenanregung nur die niedrigsten Rydbergübergänge zu beobachten sind.

2.3.3 Elektronische Relaxationsprozesse

Für die Relaxation eines angeregten Zustandes gibt es je nach Lebensdauer dieses Zustandes sowie der energetischen Lage des angeregten Elektrons mehrere mögliche Kanäle, die in Abbildung 2.6 schematisch dargestellt sind.

Durch die Röntgenabsorption sei zunächst ein Elektron aus einem Rumpfniveau c_1 in ein virtuelles Valenzorbital α knapp unterhalb des Ionisationspotenzials angeregt (b). Wird das entstandene Loch durch ein Elektron aus einem äußeren Molekülorbital c_3 unter Emission eines Photons wieder aufgefüllt, so nennt man diesen Prozess Fluoreszenz (c). Konkurrierend dazu kann im Augerübergang die frei werdende Energie $E(c_2) - E(c_1)$ an ein Elektron abgegeben werden, das dadurch ins Kontinuum k

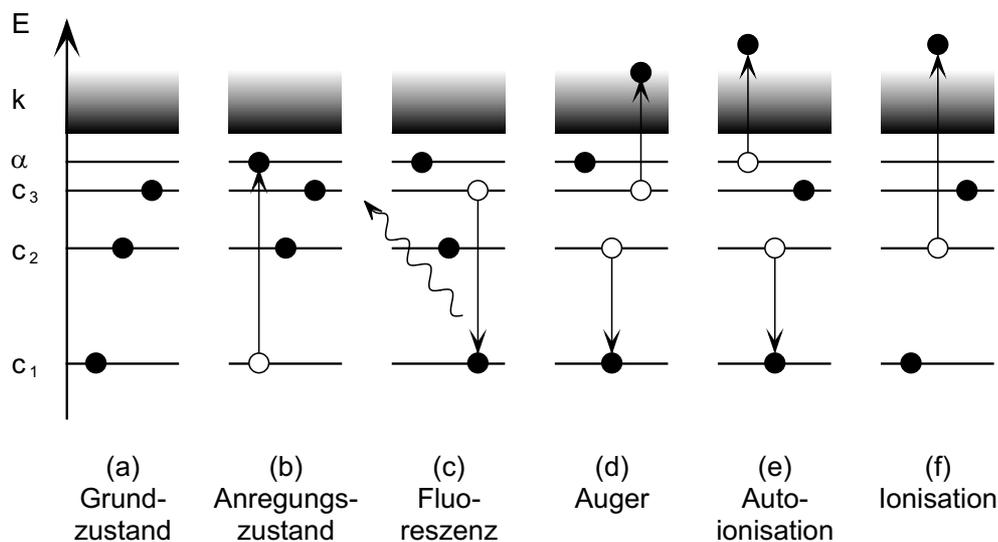


Abbildung 2.6: Grundzustand (a) und Relaxationskanäle (c)-(e) eines diskreten angeregten Zustandes (b) sowie die in Konkurrenz dazu auftretende direkte Ionisation durch Emission eines äußeren Elektrons (f) [41].

abgegeben wird (d). Die Fluoreszenz und der Augerübergang wären dabei auch dann möglich, wenn der Zustand α oberhalb der Kontinuumsgrenze liegen würde.

Bleibt man bei dem Fall der diskreten Anregung, so kann ein darauf folgender Augerzerfall des angeregten Zustandes derart ablaufen, dass der Endzustand einer gewöhnlichen Ionisation entspricht. Dieser Prozess wird als Autoionisation bezeichnet (e). In (f) ist zudem die direkte Ionisation durch Absorption des Röntgenphotons von einer äußeren Schale dargestellt, der als weiterer Konkurrenzprozess auftritt.

2.3.4 Dissoziation

Ein angeregter ionischer Zustand kann nach den primären inneren Abregungsprozessen auch zur Doppelionisation mit darauf folgender Dissoziation des Clusters führen. In Abbildung 2.7 ist das Potenzialdiagramm für die dissoziierende Doppelionisation eines zweiatomigen Moleküls dargestellt. Es wird dabei von der Einfachionisation des Clusters ausgegangen, die durch resonante Anregung eines Innerschalenelektrons in ein Valenzorbital mit folgendem Augerprozess oder durch direkte Ionisation gebildet wird. Im Potenzialdiagramm 2.7 kann dieser Übergang als vertikaler Pfeil dargestellt werden, da für die Elektronenanregung im Molekül das Franck-Condon-Prinzip gilt.

Das Potenzial des einfach geladenen Kations AB^+ ist entsprechend ihrer hohen

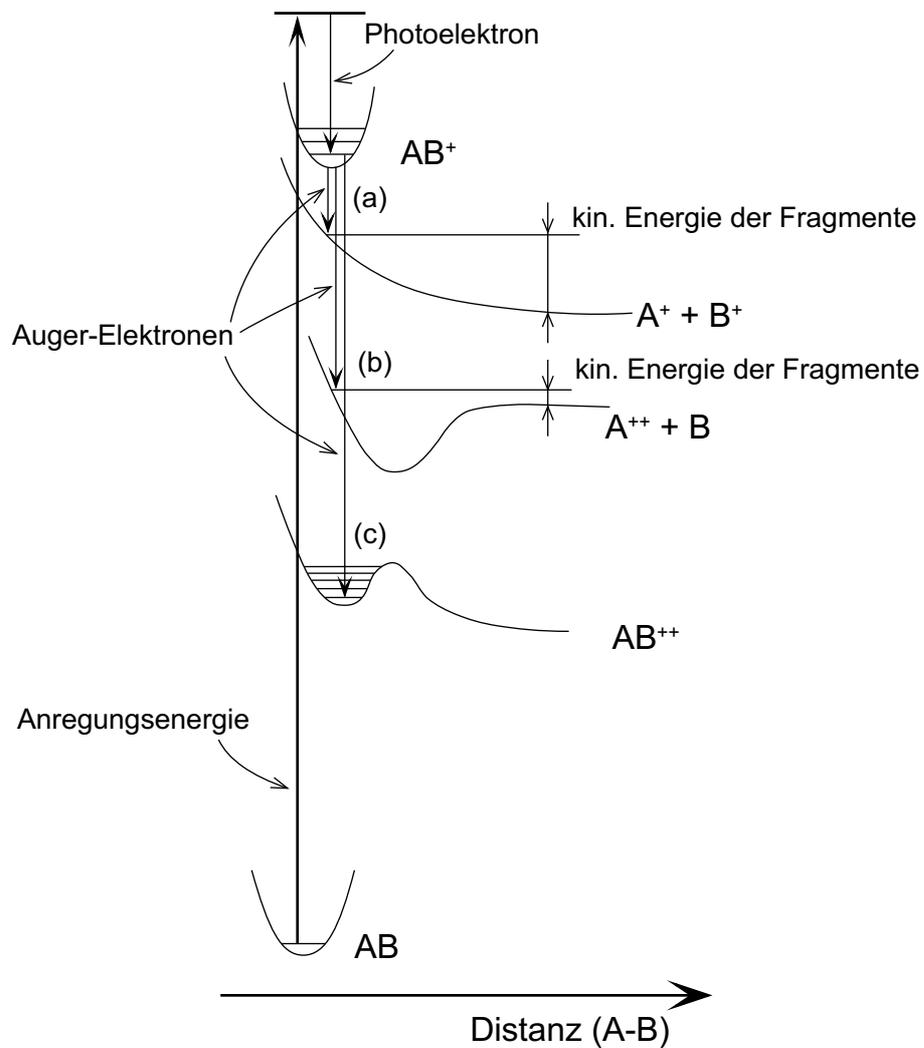


Abbildung 2.7: Relaxationsprozesse eines zweiatomigen Moleküls nach Rumpfniveaulonisation. Der normale Augerprozess führt über drei Prozesse zur Doppelionisation: (a) Die einfache Coulombexplosion mit Ladungstrennung; (b) Dissoziation zu einem Dikation und einem Neutralteilchen; (c) Keine Dissoziation [79].

Energie in Abbildung 2.7 oben zu sehen. Darunter sind die energetisch tiefer liegenden Potentiale für drei mögliche relaxierte Zustände dargestellt. (a) zeigt das repulsive Potenzial für den Fall, dass es zur Fragmentation kommt, wobei die Ladungen gleichmäßig auf die Fragmente verteilt werden. Aufgrund der elektrostatischen Repulsion kommt es dabei zur Coulombexplosion, wobei die Fragmente eine hohe kinetische Energie E_{kin} erhalten. Daneben kann es, wie in (b) gezeigt, zur Fragmentation kommen, bei der die Ladungen am angeregten Atom verbleiben. Das Niveau des Potentials ändert sich für das Dikation, so dass die kinetische Energie der Fragmente geringer als im Fall (a) ist.

Neben der Fragmentation ist auch der Übergang in einen doppelt geladenen metastabilen Zustand möglich, wie er mit (c) dargestellt ist. Die potenzielle Energie dieses Zustandes ist im Verhältnis zu allen anderen sehr niedrig [79].

2.3.5 Chemische Verschiebung

Die Konstante σ im Moseleyschen Gesetz (Gleichung 2.8) drückt die Abschirmung des angeregten Innerschalenelektrons durch die äußeren Elektronen aus. In einer chemischen Bindung kann sich deren Einfluss auf die Innerschalenelektronen sehr stark verändern. Dieses kann dazu führen, dass eine Absorptionskante in unterschiedlichen Verbindungen bis über 10 eV verschoben sein kann. In Abbildung 2.8 ist dieser Einfluss auf die $L_{3,2}$ -Kante für verschiedene Schwefelverbindungen ersichtlich.

Die Entstehung einer chemischen Bindung zwischen zwei oder mehreren Atomen ist mit einer Umverteilung der Valenzelektronen verbunden. Die entstehende Ladungsverteilung bewirkt eine Veränderung des elektrischen Potentials, das ein bestimmtes Atom im Molekül, Cluster oder Festkörper umgibt. Dabei ist das Ausmaß dieser Potenzialänderung von der Natur der Bindung abhängig. Die Potenzialänderung bleibt jedoch nicht allein auf die Valenzregion beschränkt, sondern beeinflusst auch die Elektronen der Innerschalen. Diese reagieren mit einer Änderung ihrer Ionisierungsenergie, die als *chemische Verschiebung* bezeichnet wird und die von der Elektronegativität und der Bindungsart der Nachbaratome abhängig ist.

Im gewinkelten H_2S -Molekül mit dem zentralen S-Atom bestehen einfache Bindungen mit den H-Atomen. Es besteht dadurch ein relativ geringer Einfluss auf die Energieniveaus des Schwefels. Ähnliches gilt für das lineare CS_2 . In der Reihe der Moleküle SO_2 , SO_4^{2-} und SF_6 gibt es eine zunehmende Umverteilung der Valenzelektronen beim zentralen S-Atom. Die Folge ist das Absinken der Innerschalenniveaus, wobei die Ionisierungsenergie für S 2p erhöht wird.

Die chemische Verschiebung kann mit der $(Z+1)$ -Näherung, die in Kapitel 2.5.2 vor-

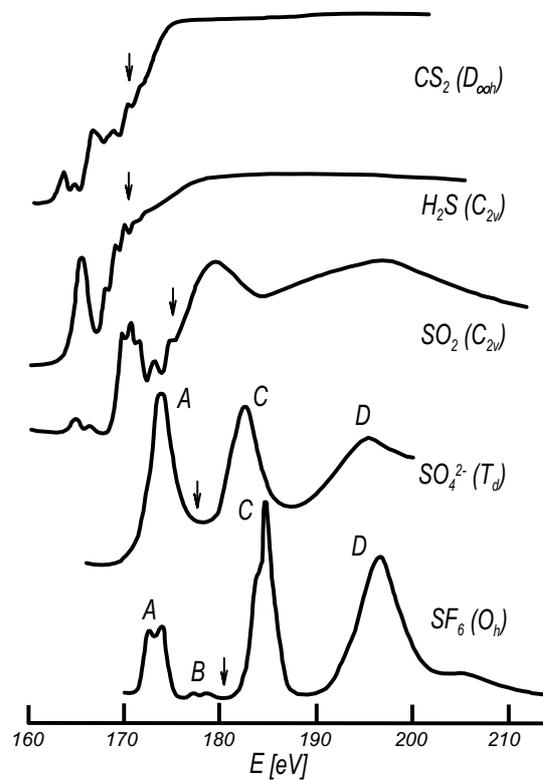


Abbildung 2.8: Absorptionsspektren von Schwefelverbindungen im Bereich der S 2p-Kante. Die Pfeile bezeichnen die S $2p_{3/2}$ -Ionisationsenergien [68].

gestellt wird, beschrieben werden. Das Energieniveau der Rumpforbitale hängt dabei von der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Valenzelektronen im Innerschalen-Lochzustand ab. Für viele semiempirische Rechnungen, wie zum Beispiel der in dieser Arbeit zum Einsatz kommenden Extended-Hückel-Rechnung, wird eine Valenzelektronenverteilung angenommen, die unter Berücksichtigung eines lokalisierten Innerschalenloches mithilfe der $(Z + 1)$ -Näherung modifiziert wird und somit Effekte der chemischen Verschiebung berücksichtigt.

2.4 Photoelektronen-Spektroskopie

2.4.1 Photoelektronen-Emission

Wird Materie elektromagnetischer Strahlung ausgesetzt, so kann es zur Emission von Elektronen kommen. Dieser als Photoeffekt bekannte Prozess ist eine Funktion der Lichtwellenlänge und wurde von Einstein [32] durch die Postulierung von Lichtquanten $h\nu$ beschrieben:

$$E_{kin} = h\nu - E_{IP}. \quad (2.11)$$

Durch Photonen der Energie $h\nu$ kann ein Elektron aus einem Molekülorbital über dessen Ionisationspotenzial E_{IP} angeregt werden, falls $h\nu > E_{IP}$ gilt, und es kommt zur Emission des Elektrons. Da das entstehende Kation nur in charakteristischen, diskreten Energiezuständen zurückbleiben kann, muss auch das Elektron einen definierten Wert in Form von kinetischer Energie E_{kin} annehmen.

Das Ionisationspotenzial E_{IP} eines Zustandes ist nicht gleich der Energie des Molekülorbitals ϵ_i , sondern muss durch den Energieunterschied E_{relax} , der durch Ladungsausgleich entsteht, und durch die Korrelationsenergie E_{korr} korrigiert werden:

$$E_{IP} = \epsilon_i + E_{relax} + E_{korr}. \quad (2.12)$$

Praktisch ist aber eine Näherung ausreichend, bei der das angeregte Elektron im Ein-Elektronen-Bild betrachtet wird. Dazu wird angenommen, dass während des Emissionsprozesses die elektronische Struktur des neutralen Atoms unverändert bleibt. Die restlichen $(N - 1)$ Elektronen bleiben vom Photoemissionsprozess unberührt. Das bedeutet, dass die Elektronen im Grundzustand und im angeregten Zustand dasselbe Potenzial spüren. Die elektronische Struktur ist eingefroren (*frozen core approximation*). Nach dem Koopmans'schen Theorem [60] ist dann die Bindungsenergie eines Elektrons der i -ten Schale E_{IP} mit der berechneten negativen Orbitalenergie ϵ_i des emittierten Elektrons identisch.

Bei der konventionellen, nicht resonanten Photoelektronen-Spektroskopie werden gebundene Elektronen eines Moleküls oder Clusters durch Photonen über das Ionisationspotenzial angehoben. Eine derartige Ionisierung ist über resonante Zwischenzustände mit mehreren Photonen möglich oder nicht resonant mit einem Photon. Das so entstehende emittierte Elektron besitzt stets eine über das Ionisationspotenzial definierte kinetische Energie gemäß Gleichung 2.11. Dadurch lässt sich ein Energiespektrum der Elektronen aufzeichnen, indem bei fester Wellenlänge, also bei konstanter Photonenenergie, der Energieanalysator durchgestimmt wird [26].

Unter Berücksichtigung des Koopmans'schen Theorems misst man durch die nicht resonante Photoelektronen-Spektroskopie mit dem Ionisationspotenzial E_{IP} direkt die Orbitalenergie ϵ_i . Die Anregung lokalisierter Rumpfniveauelektronen, wie z.B. S 2p-Elektronen, ermöglicht zudem eine elementspezifische Untersuchung. Zusätzlich erlauben Verschiebungen valenznaher Ionisierungspotenziale aufgrund unterschiedlicher chemischer Bindungsparameter eine weitere Klassifizierung der Bindungspartner [8].

2.4.2 Photoelektronen mit null kinetischer Energie (ZEKE-PES)

Die Ionisierungsenergie von Elektronen einer Innerschale lässt sich an Proben in der Gasphase unter Verwendung einer durchstimmbaren Lichtquelle auch dadurch bestimmen, dass diese auf das Ionisierungspotenzial angehoben werden. Ein solcher Zustand ist sehr langlebig und wurde von Schlag und Mitarbeitern [4, 81] durch die Schwellenphotoelektronen-Spektroskopie (TPES³) für systematische Untersuchungen genutzt. Bei diesem Vorläufer von ZEKE-PES⁴ wird die Elektronenausbeute nach Photoanregung als Funktion der durchgestimmten Photonenenergie im Bereich des Ionisierungspotenzials gemessen. Dabei werden Elektronen mit großer kinetischer Energie diskriminiert und Elektronen mit kleiner kinetischer Energie, die sogenannten Schwellenelektronen, selektiv nachgewiesen.

Bei TPES wird die Wellenlänge der ionisierenden Strahlung durchgestimmt, so dass man im Spektrum immer dann einen Peak erhält, wenn die Energiedifferenz zwischen Ausgangszustand (E_M) und Ionenzustand (E_{M+}) gerade der eingestrahelten Photonenenergie entspricht. Durch die Verwendung eines Steradian-Analysators zur Raumwinkel-Diskriminierung, wie er in Abschnitt 3.4.4 beschrieben wird, gelingt dieses [57].

Die ZEKE-PES stellt eine Erweiterung dieser Technik dar, die von Müller-Dethlefs, Sander und Schlag [78] entwickelt wurde. Für die Selektion von Elektronen ohne kinetische Energie wurde der Raumwinkel-Diskriminierung noch eine zeitliche Diskriminierung hinzugefügt, die durch eine Wartezeit zwischen Ionisation in einem feldfreien Raum und dem Anlegen einer Abzugsspannung realisiert wird.

Die Elektronen mit niedriger kinetischer Energie, die den Detektor bei TPES erreichen, haben in der feldfreien Phase aufgrund ihrer Geschwindigkeit einige Millimeter in Richtung bzw. in Gegenrichtung zum Detektor zurückgelegt. Die ZEKE-Elektronen

³TPES: (engl.) **T**hreshold **p**hotoelectron spectroscopy

⁴ZEKE-PES: (engl.) **Z**ero **k**inetic **e**nergy **p**hotoelectron spectroscopy

sind aufgrund ihrer fehlenden kinetischen Energie am Ort der Anregung verblieben. Wird ein elektrisches Feld angelegt, entstehen diese Elektronen auf einem deutlich anderen Potenzial als die ZEKE-Photoelektronen. Legt man das elektrische Feld zeitlich verschoben zum Zeitpunkt der Anregung an, so lassen sich die ZEKE-Elektronen von den kinetischen Elektronen trennen.

2.4.3 Post Collision Interaction (PCI)

Mit Post Collision Interaction wird eine Wechselwirkung zwischen zwei emittierten Elektronen bezeichnet, die sich dadurch unterscheiden, dass das primär emittierte Elektron geringere kinetische Energie besitzt als das sekundäre. PCI folgt immer Elektronenanregungs- und Relaxationsprozessen, die unterschiedlicher Art sein können. Bei der Photoanregung knapp oberhalb eines Innerschalenübergangs mit Erzeugung eines ZEKE-Elektrons kann der angeregte Zustand durch einen Augerprozess relaxieren. Bei der strahlenlosen Relaxation wechselwirkt das Coulombfeld des sich entfernenden Photoelektrons mit dem Augerelektron [30].

Abbildung 2.9 stellt den Effekt in einem Potenzialkurvendiagramm dar. Der Zustand nach der Photoionisation mit der Energie $h\nu$ ist in der oberen Potenzialkurve $V_n^+(R)$ dargestellt. Die Energiedifferenz $\varepsilon_i^n = h\nu - V_n^+(R)$ entspricht der kinetischen Energie des Photoelektrons. Drei mögliche Situationen lassen sich unterscheiden:

- Ia) Die Photonenenergie ist größer als der Übergang IP_n und die Energie des Augerelektrons ε_2 ist kleiner als $h\nu - IP(2+)$. Die Energie des langsamen Photoelektrons ist dann positiv ($\Delta' > 0$), so dass der Endzustand zweifach ionisiert ist.
- Ib) Die Photonenenergie ist größer als IP_n . Die Energie des Augerelektrons ε_2 ist nun größer als $h\nu - IP(2+)$, so dass $\Delta' < 0$ gilt. Das langsame Elektron wird wieder eingefangen und es entsteht ein einfach geladenes Kation wobei $|\Delta'| = IP(2+) - h\nu + \varepsilon_2$ ist.
- II) Die Photonenenergie ist kleiner als IP_n , so dass der Anfangszustand ein neutrales Atom darstellt mit einem Innerschalenloch und einem angeregten Rydbergzustand.

Für ein System von Ionen, die nach Photoionisation mit Innerschalenloch und der Lebensdauer τ_n entstanden sind, lässt sich die Energieverteilung $P(\varepsilon_2)$ beschreiben als [76]:

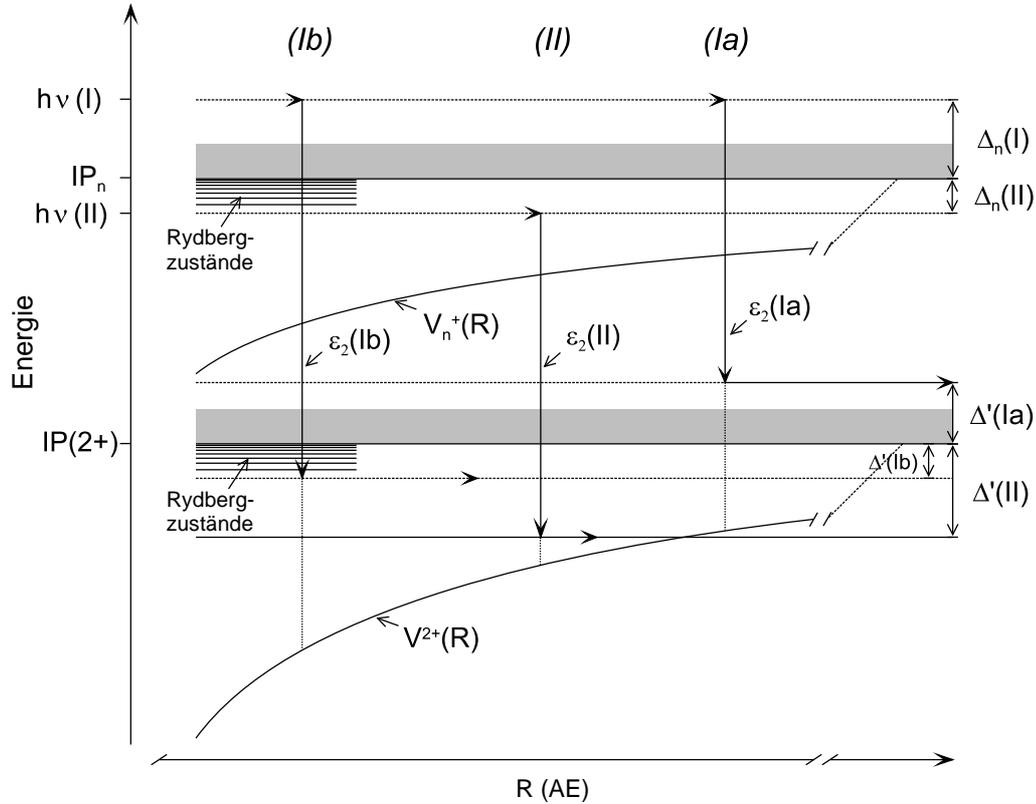


Abbildung 2.9: Potenzialkurvenmodell zur Veranschaulichung des PCI-Effektes. Der Einfluss des Augerprozesses auf ein langsames Photoelektron wird in Coulombpotenziale für das System Atom \leftrightarrow langsames ZEKE-Elektron dargestellt [80].

$$P(\varepsilon_2) = \left| A + \sum_n C_n(\varepsilon_2) e^{-i\alpha_n(\varepsilon_2)} \right|^2.$$

Die Populationsamplitude A wird für den untersuchten Endzustand bestimmt. Ohne PCI-Effekt erhält das Augerelektron die Energie $\varepsilon_0^n = IP_n - IP(2+)$. Beschreibt man die Populationsamplitude des Anfangszustandes (mit Innerschalenloch) mit $a_n(0)$, so folgt für die Amplitude $C_n(\varepsilon_2)$:

$$C_n(\varepsilon_2) = \frac{a_n(0) e^{\frac{-t_*}{2\tau_n}}}{[2\tau_n^2(\Delta_n + \varepsilon_2 - \varepsilon_0^n)]^{\frac{1}{4}} (\varepsilon_2 - \varepsilon_0^n)}. \quad (2.13)$$

Dabei ist t_* eine von Δ_n abhängige Funktion und man erhält

$$P(\varepsilon_2) = |C(\varepsilon_2)|^2.$$

Die Form und die Position der Verteilung hängt also von der Lebensdauer des Lochzustandes τ und von der Energiedifferenz $\Delta = h\nu - IP_n$ ab [80]. Ausgehend von Gleichung 2.13 und unter der Annahme, dass die Verschiebung der Augerenergie gleich der Energiedifferenz Δ ist wenn Photoelektronen mit null kinetischer Energie betrachtet werden, lässt sich die Verteilung $P(\Delta)$ wie folgt beschreiben [47]:

$$P(\Delta) = \frac{1}{2\tau\Delta^{\frac{5}{2}}} e^{-\frac{t_*}{\tau}} \quad (2.14)$$

mit

$$t_* = \frac{1}{\sqrt{2}\Delta} \left\{ \sqrt{\frac{2}{\Delta}} \sqrt{1+\Delta} - \frac{1}{\sqrt{2}\Delta} \left[1,763 + \ln \left(\frac{\sqrt{1+\Delta} - \sqrt{\Delta}}{\sqrt{1+\Delta} + \sqrt{\Delta}} \right) \right] \right\}. \quad (2.15)$$

Die Verteilung entspricht damit dem typischen Niehausprofil und dient als Basisfunktion bei der Entfaltung der ZEKE-Photoelektronenspektren.

2.5 Grundlagen der Simulationsrechnungen

Die Geometrie eines Clusters steht in Korrelation zu ihrer Gesamtenergie und trägt essenziell zu den Eigenschaften sowohl der Valenzorbitale als auch der kernnahen Orbitale bei. Die Übergänge der S 2p-Elektronen in die unbesetzten Valenzorbitale werden daher von der Geometrie des Clusters geprägt. Zur Analyse der S_n^+ -Photoionen-Ausbeutekurven ist daher deren Simulation auf Basis von Molekülorbitalrechnungen unabdingbar. Die Rechnungen setzen eine vorgegebene Geometrie des Clusters voraus. Bei der Wahl der Geometrien wird theoretischen Überlegungen aus der Literatur gefolgt [84].

Die Bestimmung der Termwerte für die unbesetzten Valenzorbitale erfolgt durch die Molekülorbitalrechnungen. Die Übergangswahrscheinlichkeiten in die unbesetzten Valenzorbitale ergeben sich dabei als Betragsquadrate der Übergangsmatrixelemente.

Dieses macht die Berechnung aller Molekülorbitale und deren Überlappungsintegrale notwendig, was bereits bei kleinsten Molekülen ohne Näherungen zu großem Rechenaufwand führt. Ein bewährtes Näherungsverfahren stellt die Extended-Hückel-Methode dar, die im folgenden erläutert wird. Eine weitere Näherung wird dadurch möglich, dass es sich bei den gemessenen Clustern um einfach geladene Kationen handelt, die sich durch die $Z+1$ -Näherung geeignet darstellen lassen. Sie wird ebenfalls näher erläutert.

2.5.1 Die Extended-Hückel-Theorie

Jedes Molekülorbital wird als Linearkombination von Atomorbitalen in der LCAO-Form beschrieben als

$$\psi_i = \sum_j^{\text{alle AO's}} C_{ij} \phi_j. \quad (2.16)$$

Dabei sind die C_{ij} die LCAO-Koeffizienten und $\phi_j, \phi_k \dots$ die normierten Slater-Atomorbitale, die vom π - oder σ -Typ sein können. Die Anwendung des Variationsverfahrens führt zu einem Satz von Säkulargleichungen:

$$\sum_k (H_{jk} - \varepsilon_i S_{jk}) C_{ik} = 0. \quad (2.17)$$

$$k = 1, 2, 3, \dots \quad (2.18)$$

$$i = 1, 2, 3, \dots \quad (2.19)$$

H ist ein effektiver Ein-Elektronen-Hamilton-Operator, die S_{jk} sind die Überlappungsintegrale der Atomorbitale und ε_i ist die Orbitalenergie des i -ten Molekülorbitals. Die Matrixelemente sind definiert als

$$H_{ik} = \langle \phi_j | H | \phi_k \rangle. \quad (2.20)$$

Eliminiert man C_{ik} in Gleichung 2.17, kommt man zur Säkular-Determinante:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \varepsilon & H_{12} - \varepsilon S_{12} & H_{13} - \varepsilon S_{13} & \dots \\ H_{21} - \varepsilon S_{21} & H_{22} - \varepsilon & H_{23} - \varepsilon S_{23} & \dots \\ H_{31} - \varepsilon S_{31} & H_{32} - \varepsilon S_{32} & H_{33} - \varepsilon & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix} = 0.$$

Die diagonalen Matrixelemente H_{ii} sind die Coulombintegrale und entsprechen dem negativen Ionisationspotenzial der Valenzzustände des betrachteten Atomorbitals. Die Nichtdiagonalelemente H_{ij} sind die Resonanzintegrale. Für die Lösung der Determinante schlug E. Hückel [53, 54] eine Näherung vor, bei der

- alle Überlappungsintegrale gleich Null gesetzt werden;
- alle Resonanzintegrale zwischen nicht benachbarten Atomen gleich Null gesetzt werden;

- die restlichen Resonanzintegrale gleich einem Parameter β gesetzt werden;

Trotz dieser recht drastischen Näherungen ermöglichen die Resultate allgemeine Aussagen über die molekularen Energieniveaus des π -Systems [3].

Von R. Hoffmann [51] wurde 1963 eine Erweiterung dieser Näherung vorgeschlagen, die sowohl die σ - als auch die π -Elektronen berücksichtigt. Sie wird als Extended-Hückel-Theorie (EHT) bezeichnet. Bei ihr werden die Diagonalelemente H_{ii} nicht mehr nur symbolisch gekennzeichnet, sondern es werden die gemessenen Ionisierungsenergien aus dem Valenzzustand des jeweiligen Atoms eingesetzt. Die Nichtdiagonalelemente H_{ij} sind den Überlappintegralen S_{ij} proportional und lassen sich berechnen:

$$H_{ij} = 0,5[H_{ii} + H_{jj}]S_{ij}K \quad (2.21)$$

K ist ein empirisch zu bestimmender Parameter. Im Gegensatz zur einfachen Hückel-Theorie wird hier eine aktuelle Funktionsbasis verwendet. Ein hoher mathematischer Aufwand besteht in der Berechnung der Überlappungsmatrix S und in der Lösung des verallgemeinerten Eigenwertproblems mit den Säkulargleichungen 2.17. Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung wird dabei nicht explizit berücksichtigt. Bei der EHT erfolgt vielmehr eine Trennung von Rumpf- und Valenzelektronen indem sie nur Valenzelektronen berücksichtigt. Die Gesamtenergie des Systems erhält man als Summe der Orbitalenergien.

Die EHT zeichnete sich bereits aus indem Molekülstrukturen aus experimentellen Untersuchungen qualitativ bestätigt werden konnten [50, 96, 117]. Bei der Betrachtung zyklischer π -gebundener, aromatischer Verbindungen hat sich die Hückel-Theorie besonders bewährt. Bei monozyklischen Ringverbindungen, wie zum Beispiel dem S_8 , steht das π -System senkrecht zum σ -Gerüst, so dass es zulässig ist die σ - und π -Molekülorbitale getrennt voneinander zu behandeln [58].

2.5.2 Die $(Z + 1)$ -Näherung

Die Rumpfniveauorbitale in Molekülen und Clustern sind im Gegensatz zu Valenz- und Rydbergorbitale stark lokalisiert. Das aus dem kernnahen Bereich entfernte Elektron hinterläßt somit einen Atomrumpf mit einer um 1 erhöhten Ladung. In dynamischen Beschreibungen und theoretischen Berechnungen kann dieser Zustand oft nur ungenügend oder sehr schwer dargestellt werden. Eine physikalisch plausible Näherung für die theoretische Behandlung dieses Innerschalenlochs wird mit dem Modell der äquivalenten Rumpfatome (*equivalent core approximation*) gegeben, das auch $Z + 1$ -Näherung genannt wird [104].

Für die Elektronen der Valenz- und Rydbergorbitale erscheint das lokalisierte Rumpfniveauloch, als sei die Kernladungszahl des angeregten Atoms um 1 erhöht. Die rumpfanregten Zustände haben dadurch elektronisch eine starke Ähnlichkeit mit entsprechenden Zuständen des Atoms mit nächsthöherer Ordnungszahl ($Z + 1$). Für die theoretische Behandlung der S 2p-Anregung im i -ten Atom eines S_n -Clusters ist somit in Näherung gleich, ob das 2p-Rumpfelektron entfernt wird oder die Kernladung am i -ten Schwefelatom um 1 erhöht wird. Bei der Berechnung der angeregten Zustände in einem S_n^+ -Cluster kann demzufolge das angeregte Atom durch ein Chlortom ersetzt werden.

Viele Eigenschaften von Clustern, wie die in dieser Arbeit untersuchten Energieniveaus der diskreten Zustände und die Gleichgewichtsgeometrien, lassen sich daher mit Berechnungen simulieren, bei denen das absorbierende Schwefelatom durch ein Chloratom ersetzt wird [2, 79]. Die Stärke der ($Z + 1$)-Näherung wurde bereits in vielen Arbeiten belegt [48, 49, 117].

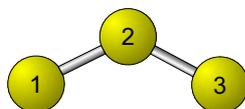
2.5.3 Geometrien der Schwefelcluster

Als Basis der in dieser Arbeit zur Anwendung kommenden Molekülorbital-Rechnungen müssen Geometrien postuliert werden, welche der Literatur entnommen wurden. Über die Geometrie der Schwefelcluster gibt es bereits eine große Zahl an Publikationen mit theoretischen Betrachtungen [17, 24, 72, 74, 84], die in geringem Maße durch experimentelle Untersuchungen ergänzt sind.

Im folgenden werden die in der zitierten Literatur favorisierten Geometrien der kleinen Schwefelcluster vorgestellt. Sie werden grafisch dargestellt und mit Tabellen versehen, die zu jeder Symmetrie die Bindungslängen r , die Bindungswinkel θ und die Diederwinkel ϕ aufführen.

S_3

Als Geometrie des S_3 wird in der Literatur neben der dargestellten offenen Ozon ähnlichen Form die geschlossene Ringform mit C_{3h} -Symmetrie als Grundzustand des S_3 diskutiert. Ramanspektren [64] und neuere *ab-initio*-Rechnungen [84] weisen jedoch auf die C_{2v} -Symmetrie hin:



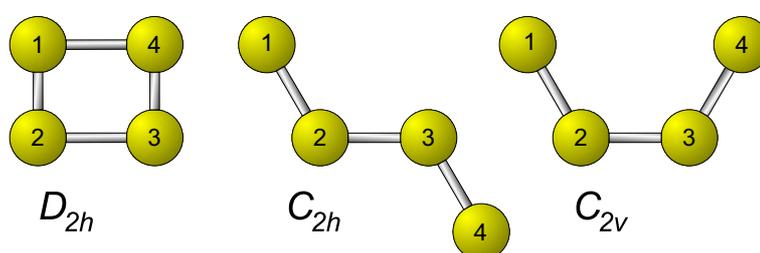
Symmetrie	Parameter	Wert
C_{2v}	$r(1-2)$ $\theta(1-2-3)$	2,017 Å 106,8°

S_4

Die parallele Anordnung von zwei Dimeren mit D_{2h} -Symmetrie, die über schwache Wechselwirkungen aneinander gebunden sind, wurde bei Dichtefunktional-Rechnungen von Hohl [52] als Grundzustand des S_4 bestimmt. Ein solcher Cluster besitzt einen Singulett-Spinzustand, was auf eine antiferromagnetische Kopplung der zwei Dimere hinweist [84]. Elektronen-Korrelationseffekte spielen bei dieser Geometrie eine große Rolle. Hartree-Fock-Rechnungen ergaben indes kein lokales Minimum für diese Struktur. Die Geometrie verschiebt sich aufgrund dieser Rechnungen zur *cis*-Struktur mit C_{2v} -Symmetrie um ein lokales Minimum zu beschreiben. Durch die Einbeziehung von

Elektronen-Korrelationseffekten wird jedoch eine Oszillation zwischen C_{2v} - und D_{2h} -Form wahrscheinlich. Nach Rechnungen mit höchst genauer Betrachtung der Korrelationseffekte erscheint die C_{2v} -Struktur leicht stabiler [84].

Die planare *trans*-Struktur mit C_{2h} -Symmetrie erscheint zwar nach Hartree-Fock-Rechnungen weniger stabil als die vorhergehenden Strukturen, Photoabsorptions-Spektren nach Anregung mit $\lambda = 520$ nm wurden jedoch durch berechnete elektronische Niveaus für diese Struktur am ehesten interpretierbar [83]. Ebenso haben Resultate aus Ramanspektren die Existenz des *trans*-Isomeres bestätigt [63].



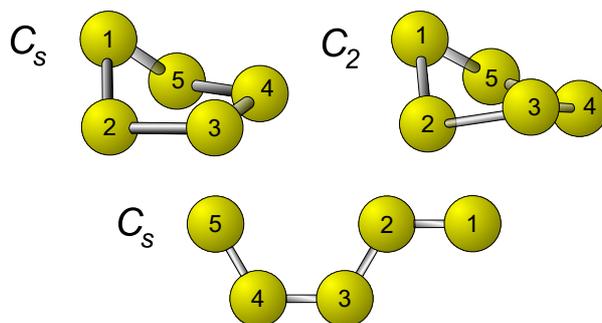
Symmetrie	Parameter	Wert
D_{2h}	$r(1 - 2)$	1,861 Å
	$r(1 - 4)$	2,543 Å
C_{2h}	$r(1 - 2)$	1,920 Å
	$r(2 - 3)$	1,957 Å
	$\theta(1 - 2 - 3)$	110,6°
C_{2v}	$r(1 - 2)$	1,904 Å
	$r(2 - 3)$	1,980 Å
	$\theta(1 - 2 - 3)$	111,2°

S₅

Auch für den S₅-Cluster wurden für mehrere Geometrien theoretische wie experimentelle Belege gefunden. Neben den Ringformen (C_s und C_2) besteht eine Wahrscheinlichkeit für die planare *cis-trans*-Struktur mit C_s -Symmetrie, die ein Minimum in der Potenzialenergiefläche darstellt. Jedoch liegt die Energie ca. $42 \frac{kJ}{mol}$ höher als bei der Ringform mit C_s -Symmetrie [84].

Die nicht planaren Ringformen mit C_s - und C_2 -Symmetrie ergaben Minima in der Potenzialenergiefläche, wobei die Energie mit $0,8 \frac{kJ}{mol}$ einen geringen Unterschied

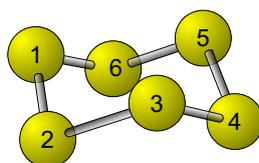
aufwiesen. Beide Formen sind gemäß theoretischen Untersuchungen bedeutend stabiler als alle offenen Formen. Ebenso sind sie stabiler als der planare Ring mit D_{5h} -Symmetrie [84].



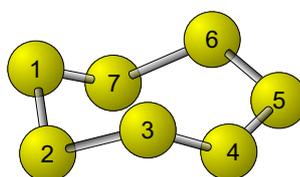
Symmetrie	Parameter	Wert
C_s	$r(1-2)$	2,061 Å
	$r(3-4)$	2,141 Å
	$r(2-3)$	2,066 Å
	$\theta(5-1-2)$	94,1°
	$\theta(1-2-3)$	98,9°
	$\theta(2-3-4)$	102,2°
	$\phi(5-1-2-3)$	61,0°
	$\phi(1-2-3-4)$	-37,6°
C_2	$r(1-2)$	2,111 Å
	$r(2-3)$	2,052 Å
	$r(3-4)$	2,066 Å
	$\theta(5-1-2)$	102,3°
	$\theta(1-2-3)$	101,5°
	$\theta(2-3-4)$	95,7°
	$\phi(5-1-2-3)$	19,8°
	$\phi(1-2-3-4)$	-51,6°
	$\phi(2-3-4-5)$	64,1°

S₆, S₇ und S₈

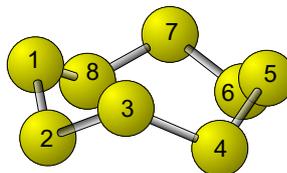
Für die größeren Cluster S₆, S₇ und S₈ gelten die Ringstrukturen als erwiesen [31, 88]. Teilweise wurden sie bereits sehr früh durch Röntgen-Strukturanalysen und schwingungsspektroskopische Untersuchungen belegt [10, 25], so dass hier auf eine Diskussion nicht mehr eingegangen wird.



Symmetrie	Parameter	Wert
D_{3d}	$r(1 - 2)$ $\theta(1 - 2 - 3)$ $\phi(1 - 2 - 3 - 4)$	2,064 Å 102,5° 73,9°



Symmetrie	Parameter	Wert
C_s	$r(1 - 2)$ $r(2 - 3)$ $r(3 - 4)$ $r(4 - 5)$ $\theta(7 - 1 - 2)$ $\theta(1 - 2 - 3)$ $\theta(2 - 3 - 4)$ $\theta(3 - 4 - 5)$ $\phi(7 - 1 - 2 - 3)$ $\phi(1 - 2 - 3 - 4)$ $\phi(2 - 3 - 4 - 5)$	2,052 Å 2,073 Å 2,018 Å 2,144 Å 105,8° 103,0° 105,5° 109,2° -105,2° 77,0° 81,4°

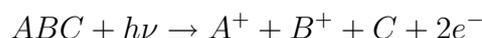


Symmetrie	Parameter	Wert
D_{4d}	$r(1-2)$	2,052 Å
	$\theta(1-2-3)$	107,1°
	$\phi(1-2-3-4)$	99,8°

2.6 Fragmentationsdynamik

Bei der Innerschalenanregung eines Clusters, bei der das Elektron über das Ionisationspotenzial angehoben wird, kann es durch *shake*-Prozesse und Relaxationsprozesse zu einem mehrfach geladenen Kation kommen. Die darin auftretenden elektrostatischen Kräfte können zu einer Fragmentation des Clusters unter Trennung der Ladungen führen, wobei die Fragmente kinetische Energie erhalten, die in einem Flugzeit-Massenspektrum die Breite der Masselinien bestimmt. Die Fragmentation kann näherungsweise durch das elektrostatische Abstoßungsmodell der Coulombexplosion beschrieben werden.

Das frei werdende Elektron kann aufgrund seiner im Vergleich zu den Kationen um mehrere Größenordnungen höheren kinetischen Energie zur Bestimmung der Flugzeiten verwendet werden. Die Flugzeiten von bis zu drei nachfolgend detektierten Kationen werden damit in Koinzidenz messbar. In einem PEPIPICO⁵-Spektrum werden so die Flugzeiten der korrelierten Fragment-Kationen messbar. Ein solches Dreifachkoinzidenz-Experiment ermöglicht die Bestimmung von Fragmentationsabläufen und der Dynamik bei Fragmentationen, bei denen zwei positiv geladene Fragmente entstehen:



Die möglichen Fragmentationsabläufe und die daraus herleitbaren Flugzeitverteilungen werden im folgenden vorgestellt.

⁵PEPIPICO: (engl.) **P**hotoelectron-**p**hotoion-**p**hotoion-**c**oincidence

2.6.1 Der direkte Zerfallsprozess

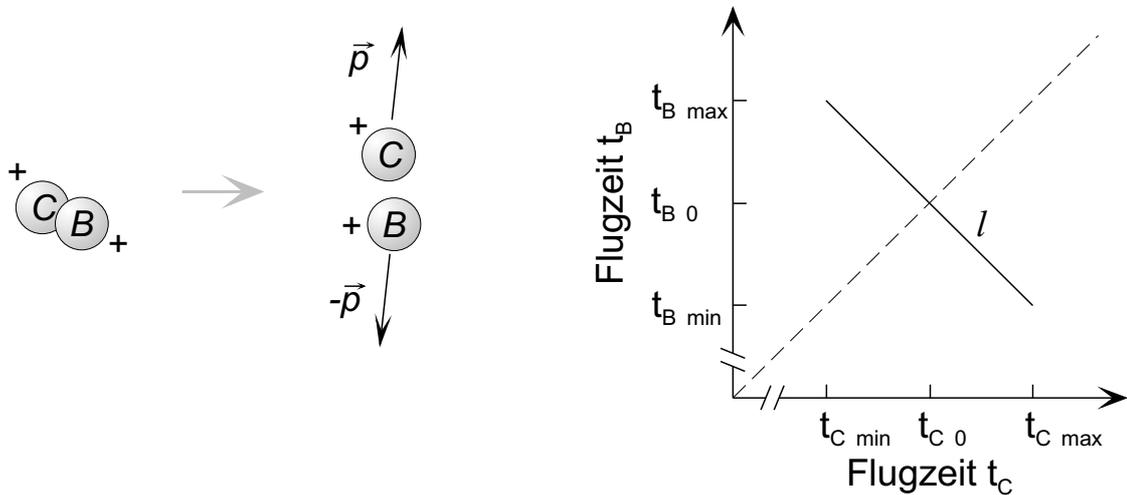


Abbildung 2.10: Der *direkte Zerfall* eines zweifach geladenen zweiatomigen Isomers (links) und die Flugzeitverteilung der in Koinzidenz detektierten Fragmente.

In Abbildung 2.10 ist als einfachste Fragmentation die Trennung zweier einfach geladener Kationen mit gleicher Masse dargestellt. Dieser sogenannte *direkte Zerfall* bewirkt eine linienförmige Flugzeitverteilung in der zweidimensionalen Darstellung des PEPIPICO-Spektrums, in der der Ursprung durch das detektierte Elektron festgelegt wird. Die Flugzeit des ersten Kations (C) ist über die Abszisse und die des zweiten Kations (B) über die Ordinate aufgetragen. Es ist zu beachten, dass für den direkten Zerfall im Experiment nur der Teil oberhalb der Diagonalen (gestrichelt) sichtbar wird, da es sich um einen symmetrischen Prozess handelt, das schnellere Kation aber stets zuerst detektiert wird.

Das Ziel soll sein, aus der Verteilung der Flugzeiten der Kationen im Experiment den Ablauf der Fragmentation zu bestimmen. Dazu wird zunächst als einfachster Fall die Fragmentation eines doppelt geladenen zweiatomigen Moleküls betrachtet, bei dem jedes Atom eine positive Ladung erhält. Durch die Coulombexplosion erhalten beide Kationen einen Impuls (\vec{p} , $-\vec{p}$) gleichen Betrages, von dem im PEPIPICO-Spektrum nur die Komponente in Richtung der Spektrometerachse (z-Komponente) bestimmt werden kann.

Da vor der Fragmentation jede Ausrichtung des Dimers im Raum gleich wahrscheinlich ist, ergibt sich für das Kation B eine Verbreiterung des Flugzeitsignals von $t_{B \min}$

(das Kation fliegt anfänglich parallel zur Flugrohrachse in Richtung des Detektors) bis $t_{B \max}$ (das Kation entfernt sich anfänglich parallel zur Flugrohrachse vom Detektor). Für Kation C gilt das selbe unter anderem Vorzeichen, da der Zerfall symmetrisch abläuft. Im PEPIICO-Spektrum ist daher eine Linie der Länge l zu sehen. Mit der Länge l , die sich aus der Zeitdifferenz $\Delta t = t_{\max} - t_{\min}$ beider Kationen zu

$$l = \sqrt{2}\Delta t \quad (2.22)$$

bestimmen lässt, kann der Impuls \vec{p} abgeleitet werden:

$$\vec{p} = \frac{l\vec{F}}{2\sqrt{2}}. \quad (2.23)$$

Dabei ist \vec{F} die elektrische Kraft, mit der die Kationen im Massenspektrometer beschleunigt werden. Durch die Repulsion erhalten die Teilchen kinetische Energie, bei der es sich streng genommen nicht um eine Energieverteilung handelt. Der Betrag der kinetischen Energie wird jedoch KER^6 -Betrag genannt, da im Experiment nur z-Komponenten gemessen werden können und diese eine Verteilung aufweisen. Aus der Länge l der Flugzeitverteilung berechnet sich der KER -Betrag zu:

$$KER = \frac{p^2}{2\frac{m_C m_B}{m_C + m_B}} \quad (2.24)$$

$$= \frac{(lF)^2}{16\frac{m_C m_B}{m_C + m_B}}. \quad (2.25)$$

Für die Diskussion der Koinzidenzsignale erweist sich die Steigung der Flugzeitverteilung als nützlich, da sie für den Zerfallsprozess charakteristisch ist. Für den direkten Zerfall ist sie aufgrund der Symmetrie -1 .

⁶ KER : (engl.) kinetic energy release

2.6.2 Die verzögerte Ladungstrennung

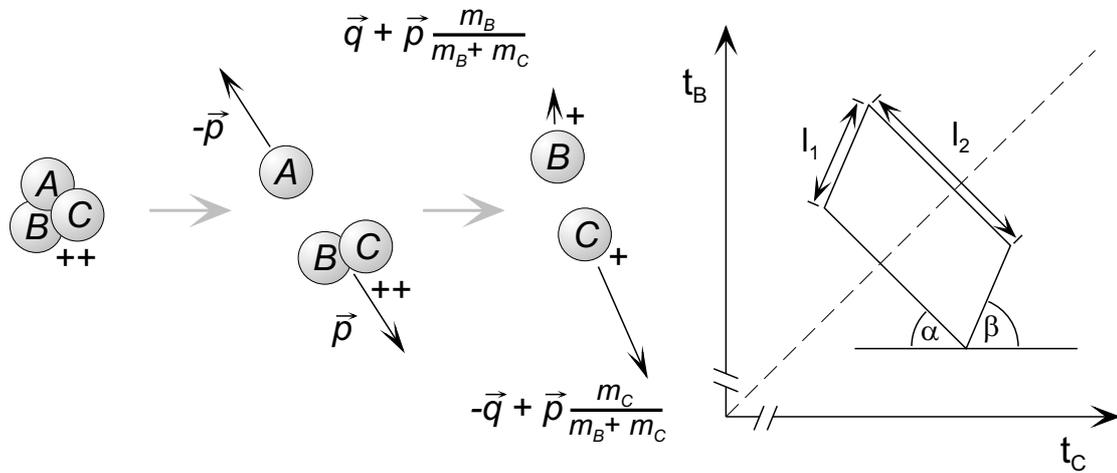


Abbildung 2.11: Die *verzögerte Ladungstrennung*. Das doppelt geladene Kation gibt erst ein neutrales Fragment A ab, bevor die Ladungen getrennt werden.

Als erster Drei-Körper-Prozess wird die sogenannte *verzögerte Ladungstrennung* betrachtet, die in Abbildung 2.11 grafisch dargestellt ist und in Experimenten bereits nachgewiesen wurde [33]. Nach der Zweifachionisation des Clusters spaltet sich ein neutrales Fragment A mit dem Impuls $-\vec{p}$ ab. Der metastabile, doppelt geladene Rest zerfällt nach einigen Nanosekunden in die einfach geladenen Fragmentkationen B^+ mit dem Impuls

$$\vec{q} + \vec{p} \frac{m_B}{m_B + m_C} \quad (2.26)$$

und C^+ mit dem Impuls

$$-\vec{q} + \vec{p} \frac{m_C}{m_B + m_C}. \quad (2.27)$$

Die Flugzeitverteilung ist demzufolge zweidimensional und beschreibt im PEPIPI-CO-Spektrum ein Parallelogramm, wie es in Abbildung 2.11 zu sehen ist. Die Strecke l_1 beschreibt die Flugzeitverteilung des primären Zerfalls. Die Länge der Strecke l_1 und deren Steigung $\tan \beta$ betragen

$$l_1 = \frac{2p}{F} \frac{\sqrt{m_B^2 + m_C^2}}{m_B + m_C}, \quad (2.28)$$

$$\tan \beta = \frac{m_B}{m_A}. \quad (2.29)$$

Der sekundäre Prozess läuft analog zum *direkten Zerfall* ab, da es sich ebenfalls um einen symmetrischen Prozess handelt. Für die Größen Länge l_2 , Steigung $\tan \alpha$ und kinetische Energie KER ergeben sich folglich die gleichen Formeln.

2.6.3 Der Zerfall zweiter Ordnung

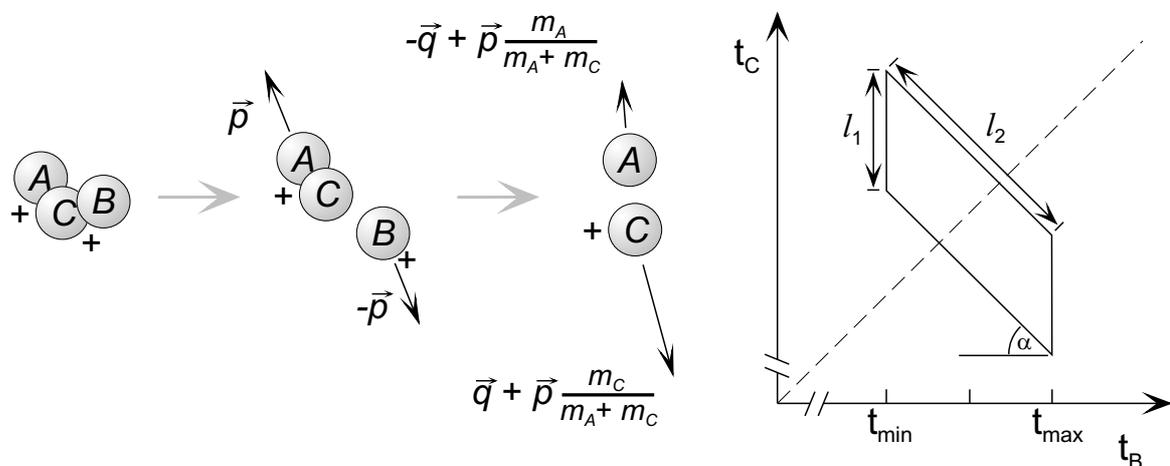


Abbildung 2.12: Der Zerfall zweiter Ordnung. Nach einer Ladungstrennung findet ein zweiter Zerfall statt, bei dem ein einfach geladenes Kation von einem Neutralteilchen abspaltet.

Beim *Zerfall zweiter Ordnung*, wie er in Abbildung 2.12 dargestellt ist, erfolgt die Ladungstrennung im primären Schritt. Das Fragment B^+ wird mit der Flugzeitverteilung $\Delta t = t_{max} - t_{min}$ detektiert und besitzt den Impuls $-\vec{p}$. Durch die Abspaltung des Neutralteilchens A vom Kation C^+ ergibt sich eine Asymmetrie der Kationen-Impulse, so dass für den Impuls $\vec{p}(C^+)$ gilt:

$$\vec{p}(C^+) = \vec{q} + \vec{p} \frac{m_C}{m_A + m_C}. \quad (2.30)$$

Der sekundäre Zerfall ermöglicht aufgrund der Orientierung des Teilchens AC^+ im Raum eine Variation der Flugzeit von C^+ , so dass das Flugzeitsignal um l_1 verteilt ist. Die daraus resultierenden Parameter haben die folgenden Beträge:

$$l_1 = \frac{2q}{F}, \quad (2.31)$$

$$l_2 = \frac{2p}{F} \frac{\sqrt{(m_A + m_C)^2 + m_C^2}}{m_A + m_C} \quad (2.32)$$

$$(2.33)$$

und

$$\tan \alpha = -\frac{m_C}{m_A + m_C}. \quad (2.34)$$

Daraus lässt sich die kinetische Energie der detektierten Kationen B^+ und C^+ herleiten:

$$KER(B^+) = \frac{P(B^+)^2}{2\mu(B, A + C)} \quad (2.35)$$

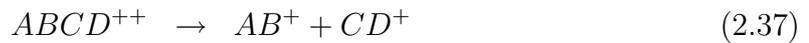
und

$$KER(C^+) = \frac{P(C^+)^2}{2\mu(A, C)}. \quad (2.36)$$

Dabei sind $\mu(B, A + C)$ und $\mu(A, C)$ die reduzierten Massen.

2.6.4 Der Vier-Körper-Prozess

Beim *Vier-Körper-Prozess*, dessen Flugzeitverteilung in Abbildung 2.13 dargestellt ist, findet nach der primären Ladungstrennung an beiden Fragmentkationen Abtrennung von Neutralteilchen statt:



Die Ladungstrennung im primären Schritt bestimmt die Flugzeitverteilung entlang der Nebendiagonalen in Form der Länge L und der Steigung $\tan \alpha$:

$$L = \frac{2p}{F} \sqrt{\left(\frac{m_C}{m_A + m_D}\right)^2 + \left(\frac{m_B}{m_A + m_B}\right)^2}, \quad (2.40)$$

$$\tan \alpha = -\frac{(m_A + m_B) \cdot m_C}{m_B \cdot (m_C + m_D)}. \quad (2.41)$$

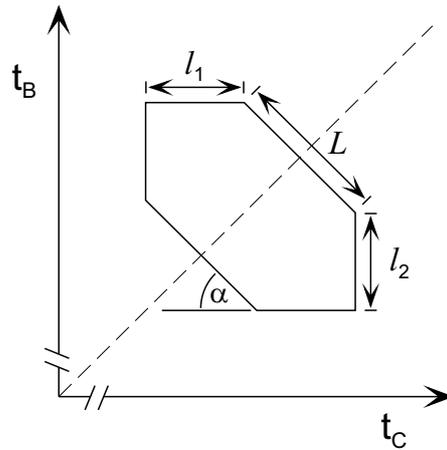


Abbildung 2.13: Die Flugzeitverteilung für den Vier-Körper-Prozess. Nach dem Zerfall eines doppelt geladenen Clusters mit gleichzeitiger Ladungstrennung findet die Abtrennung von Neutralteilchen von beiden Ionen statt.

Durch die Abtrennung der Neutralteilchen werden die Flugzeiten der Kationen B^+ und C^+ unabhängig voneinander variiert und ergeben eine Verteilung parallel zu den Koordinatenachsen:

$$l_1 = \frac{2q_1}{F}, \quad (2.42)$$

$$l_2 = \frac{2q_2}{F}. \quad (2.43)$$

Darin ist q_1 der Impulsbetrag von C^+ und q_2 der Impulsbetrag von B^+ . Für die kinetische Energie lassen sich folgende Beziehungen herleiten:

$$KER(B^+) = \frac{q_1^2}{2\mu(A, B)}. \quad (2.44)$$

und

$$KER(C^+) = \frac{q_2^2}{2\mu(C, D)}. \quad (2.45)$$

Kapitel 3

Experimenteller Teil

In diesem Kapitel wird der apparative Aufbau der Experimente und die angewandten Messtechniken beschrieben. Da alle Experimente im Hochvakuum durchgeführt werden, wird zunächst ein Überblick über das Vakuumkammersystem gegeben. Danach werden die Instrumente vorgestellt, die für die Durchführung und das Verständnis der Messungen wesentlich sind. Mit der Beschreibung der durchgeführten Messverfahren und der dazu gehörenden Messelektronik wird das Kapitel abgeschlossen.

3.1 Das Vakuumkammersystem

Abbildung 3.1 zeigt das Vakuumkammersystem mit Flugzeit-Massenspektrometer. In der dargestellten Form ist es der Aufbau des Experimentes am Elektronenspeicherring. Die Experimente im Labor unterscheiden sich von diesem dadurch, dass die ionisierende Strahlung durch Gasentladungslampen erzeugt wird, die an die Stelle des Strahlrohranschlusses treten. Alle weiteren Instrumente werden diesem Aufbau konzentrisch zum Ionisationsbereich hinzugefügt, indem sie direkt mit der kubischen Analysekommer verbunden werden. Das Vakuumkammersystem lässt sich in drei Bereiche gliedern:

- Die Ofenkammer, in der ein Niedrigvakuum besteht. Sie wird durch ein Pumpensystem aus Kühlfalle und Drehschieberpumpe evakuiert.
- Die Analysekommer und das Flugzeit-Massenspektrometer. Sie stellen ein Hochvakuumssystem dar, welches durch eine Lochblende von der Ofenkammer getrennt ist. Das Hochvakuum wird durch zwei Turbomolekularpumpen erzeugt.
- Das Strahlrohr zum Elektronenspeicherring, in dem Ultrahochvakuum herrscht. Der vordere, mit dem Experiment verbundene Abschnitt ist in der Abbildung 3.1

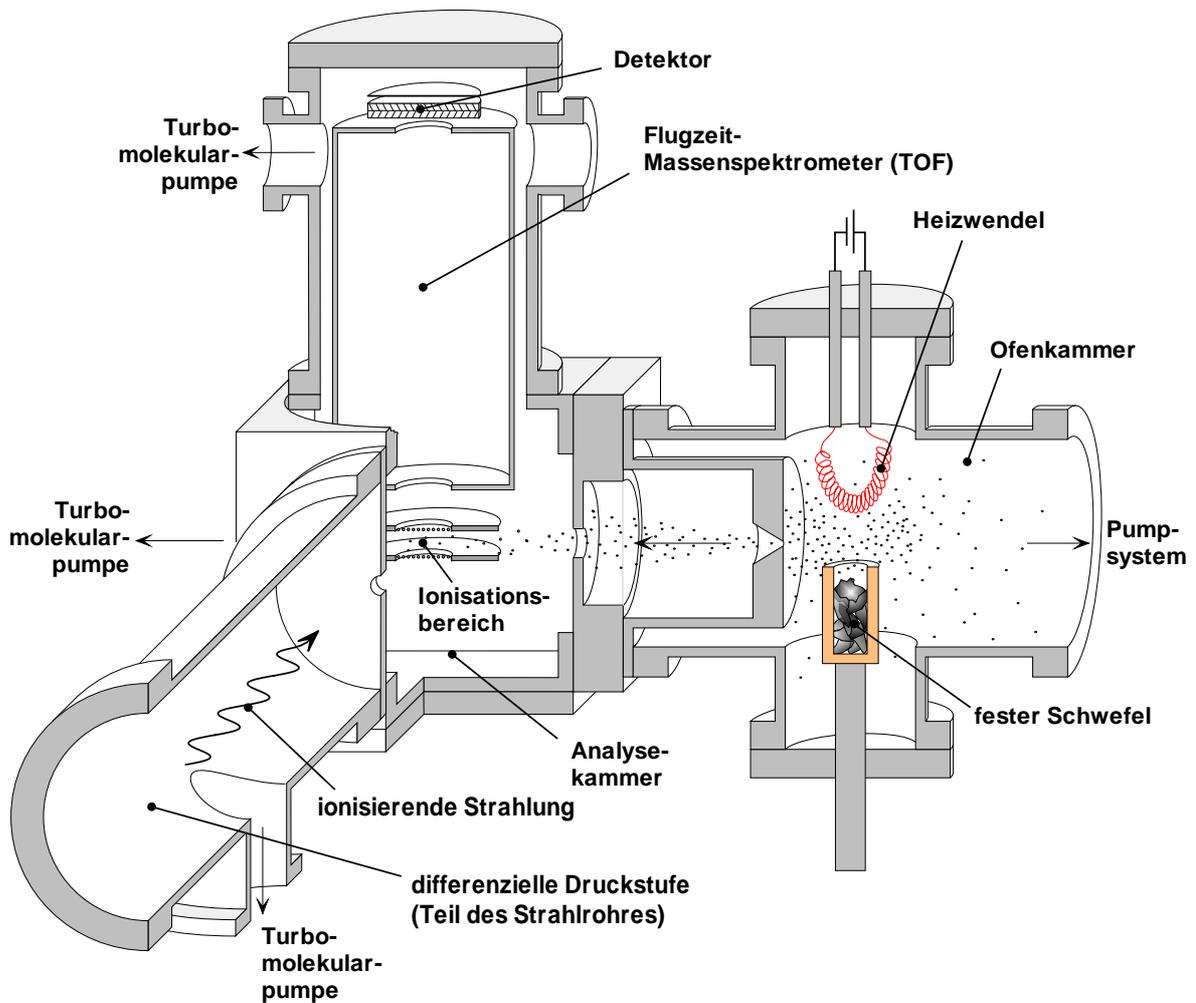


Abbildung 3.1: Der apparative Aufbau des Experimentes zur Flugzeit-Massenspektroskopie mit Synchrotronstrahlung. Das Kammer-system ist unterteilt in eine Ofenkammer und eine Analyse-kammer, die durch eine Druckstufe voneinander getrennt sind. Durch eine differenzielle Druckstufe ist die Analyse-kammer mit dem Strahlrohr zum Elektronenspeicherring verbunden.

zu sehen. Dieser Teil bildet eine differenzielle Druckstufe, die von einer Turbomolekularpumpe gepumpt wird.

Die Ofenkammer dient als statische Clusterquelle, in der fester, gelber α -Schwefel durch Wärmezufuhr verdampft wird. Der feste Schwefel befindet sich dabei in einem Keramiktiegel. Die Verdampfung des Schwefels erfolgt unter einem temperaturabhängigen Dampfdruckgleichgewicht. Niedrige Temperaturen werden durch moderate äußere Erwärmung mit einem Heizlüfter erzeugt. Eine Verschiebung der Massenverteilung im Gas zugunsten kleiner Cluster wird durch Erhöhung der Ofentemperatur erreicht [69]. Dazu wird eine Glühwendel benutzt, die oberhalb des Tiegels angeordnet ist. Mit ihr können im Bereich des Tiegels Temperaturen bis zu 1000 K erzeugt werden. Die Heizleistung ist über die angelegte Spannung von 10 W bis 260 W variabel. Der Dampfdruck steigt dadurch sehr stark an. Um in der Ofenkammer ein Vakuum von $1 \cdot 10^{-2}$ mbar $\geq p \geq 5 \cdot 10^{-3}$ mbar aufrecht zu halten, kommt ein Pumpsystem aus Kühlfalle und Drehschieberpumpe zum Einsatz. Der Schwefel driftet durch eine Lochblende mit einem Durchmesser von 1 mm in die Analysekammer.

Im Zentrum dieser Kammer findet die Photoionisation des Schwefels statt. Als ionisierende Strahlung wird das Licht von Entladungslampen (He-I und Ar-I) bzw. Synchrotronstrahlung verwendet. Die Ionisierung findet zwischen zwei parallelen Elektroden statt, die die Ionenquelle bilden. Durch ein angelegtes elektrisches Feld lassen sich erzeugte Kationen und Elektronen abziehen. Dazu wird an die untere Elektrode, dem Repeller, ein geeignetes negatives Potenzial gegenüber der oberen Platte angelegt, so dass die Kationen in das Flugzeit-Massenspektrometer abgelenkt werden. Die Ausbreitungsrichtung der ionisierenden Strahlung, die Driftrichtung des Schwefelgases und die Richtung des elektrischen Feldvektors stehen bei allen Experimenten orthogonal zueinander. So wird der Ionisationsbereich auf ein annähernd punktförmiges Volumen beschränkt. Die Elektroden bestehen aus Kupferplatten mit einem zentralen Loch von 10 mm Durchmesser, welches mit einem Kupfernetz versehen ist.

In der Analysekammer wird durch eine Turbomolekularpumpe ein Basisdruck von ca. $2 \cdot 10^{-7}$ mbar gehalten. Bei laufendem Experiment steigt der Druck aufgrund des Schwefeldampfdruckes auf ca. $5 \cdot 10^{-5}$ mbar. Der Bereich des Detektors muss daher noch separat mit einer weiteren Turbomolekularpumpe bepumpt werden, so dass hier ein Hochvakuum von $2 \cdot 10^{-6}$ mbar $\geq p \geq 5 \cdot 10^{-7}$ mbar gehalten wird. Die Pumpe dient somit neben der Evakuierung des Flugzeit-Massenspektrometers dem Schutz des Detektors.

Ein Elektronen-Speicherring wird unter Ultrahochvakuum betrieben. Während der Experimente am Speicherring BESSY I muss daher ein Druckunterschied zwischen Analysekommer ($5 \cdot 10^{-5}$ mbar) und Strahlrohr (ca. $1 \cdot 10^{-9}$ mbar) aufrechterhalten werden. Dazu dient eine differenzielle Druckstufe mit einer 50-l-Turbomolekularpumpe.

Für weitere Messmethoden (ZEKE-Photoelektronen-Spektroskopie und Koinzidenz-Experimente) wird der in Abbildung 3.1 dargestellte Aufbau durch ein ZEKE-Spektrometer, bzw. ein Elektronen-Spektrometer erweitert, das kollinear zum Massenspektrometer angeordnet wird. Der Aufbau und die Durchführung dieser Experimente werden in Abschnitt 3.4.4 und 3.4.5 behandelt.

3.2 Massenspektrometer

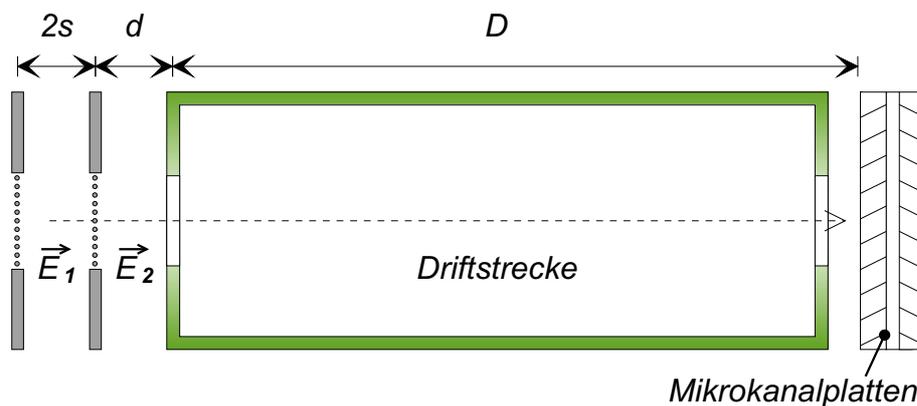


Abbildung 3.2: Schema des Flugzeit-Massenspektrometers nach Ref. [118]. Die das elektrische Feld \vec{E}_1 erzeugenden Elektroden stellen die Ionenquelle dar. Als Detektoren finden Mikrokanalplatten Verwendung.

Der Nachweis der Kationen erfolgt durch ein lineares Flugzeit-Massenspektrometer, das im Vergleich zu anderen Massenspektrometern zwei wesentliche Vorteile bietet:

- (a) Die sehr hohe Transmission der Kationen ($\approx 50\%$), durch die eine hohe Nachweiseffizienz gegeben ist.
- (b) Die quasi simultane Messung von Kationen unterschiedlicher Größe.

Das Massenspektrometer wurde nach Wiley und McLaren [118] gebaut. Es besteht aus einer Ionenquelle, einer Beschleunigungsstrecke und einer feldfreien Driftstrecke

mit abschließendem Detektor (siehe Abbildungen 3.1 und 3.2). Die Anregung und die Ionisation der Cluster findet in der Ionenquelle statt, deren parallele Elektroden P_1 und P_2 einen Abstand $2s = 10$ mm besitzen und in der ein homogenes elektrisches Feld $E_1 \approx 300 \frac{\text{V}}{\text{cm}}$ die Kationen in Richtung des Ionendetektors lenkt. Daran schließt sich die Beschleunigungsstrecke $d = 10$ mm mit einem homogenen elektrischen Feld der Größe $E_2 = 1000 \frac{\text{V}}{\text{cm}}$ und die feldfreie Driftstrecke D an. Die Driftstrecke dient der Zeitauflösung und der Ortsfokussierung der gebildeten Kationen [37]. Die Zeitskala der Kationenflugzeit befindet sich im Bereich von Mikrosekunden.

Die Gesamtflugzeit T eines Ions setzt sich additiv aus den Flugzeiten über die Teilstrecken s , d und D zusammen:

$$T = T_s + T_d + T_D. \quad (3.1)$$

Für die einzelnen Flugzeiten gelten die folgenden Bestimmungsgleichungen [37, 118]:

$$T_s = 1,02 \frac{\sqrt{2m}}{qE_s} (\sqrt{U_0 + qsE_s} \pm \sqrt{U_0}), \quad (3.2)$$

$$T_d = 1,02 \frac{\sqrt{2m}}{qE_d} (\sqrt{U} - \sqrt{U_0 + qsE_s}), \quad (3.3)$$

$$T_D = 1,02 \frac{\sqrt{2m}D}{2\sqrt{U}}. \quad (3.4)$$

- T_s , T_d und T_D sind die Flugzeiten in μs ;
- m ist die relative Ionenmasse in $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$;
- q ist die Ladung in Einheiten der elektrischen Elementarladung;
- E_s und E_d sind die elektrischen Feldstärken in $\frac{\text{V}}{\text{cm}}$;
- U ist die kinetische Energie des Ions nach Durchlaufen der Beschleunigungsstrecken in eV;
- U_0 ist die anfängliche kinetische Energie des Ions in Richtung der Spektrometerachse;
- s , d und D sind die in Abbildung 3.2 gezeigten Strecken in cm;

Da die Geschwindigkeit v der Kationen proportional zur Quadratwurzel des Ladung-Masse-Verhältnisses ($\frac{q}{m}$) gemäß

$$v \sim \sqrt{\frac{q}{m}} \quad (3.5)$$

ist, lässt sich aus der Flugzeit der Ionen das für die Kalibrierung der Massenspektren wichtige $\frac{q}{m}$ -Verhältnis bestimmen.

Für die Masseneichung ist es nicht notwendig, das $\frac{q}{m}$ -Verhältnis nach Gleichung 3.5 zu bestimmen, wenn das Spektrum zwei Massen mit bekanntem $\frac{m}{q}$ -Verhältnis enthält. In diesem Fall wird lediglich die lineare Abhängigkeit der Größe $\sqrt{\frac{m}{q}}$ von der Flugzeit t genutzt:

$$\sqrt{\frac{m}{q}} = a \cdot t + b \quad (3.6)$$

Die Faktoren a und b lassen sich anhand einfacher linearer Regression bestimmen. Als Ionendetektor dient ein Paar hintereinander angeordneter Mikrokanalplatten. Eine Mikrokanalplatte ist aus vielen gewinkelt angeordneten Kanälen aufgebaut, die ein hohes Länge-zu-Querschnitt-Verhältnis aufweisen und so eine Kaskadenverstärkung eines einzelnen Ionensignals ermöglichen. An die Stirnseite der vorderen Platte, auf die die Kationen treffen, wird ein Potenzial von $-2,2$ kV gelegt, das vom Detektor über eine Widerstandskette auf Masse abfällt. Damit wird ein Verstärkungsfaktor 10^6 erreicht. Die so erzeugten Detektorpulse werden als *fast-NIM*-Pulse elektronisch verstärkt und der Messelektronik zugeführt. Die Verarbeitung der Signale wird im Rahmen der Messverfahren in Abschnitt 3.4 beschrieben.

3.3 Der Elektronen-Speicherring für Synchrotronstrahlung BESSY I

Zur Spektroskopie von Ionenausbeuten und ZEKE-Photoelektronen im Anregungsenergiebereich von Innerschalen-Absorptionskanten ist eine Strahlungsquelle notwendig, mit der die Photonenenergie im Kantenbereich kontinuierlich durchstimmbar ist. Eine solche Quelle stellt die Synchrotronstrahlung dar. Man versteht darunter die elektromagnetische Strahlung, die bei Kreisbeschleunigern und Speicherringen für Elektronen oder Positronen bei relativistischen Geschwindigkeiten frei wird. Sie wurde erstmals 1947 an einem Elektronensynchrotron als zunächst unerwünschte Nebenerscheinung entdeckt, indem sichtbares Licht emittiert wurde. Seitdem spricht man von Synchrotronstrahlung [8].

Der Spektralbereich vom Vakuum-Ultraviolett (VUV) über den weichen bis hin zum harten Röntgenbereich (bis 100 keV) wird damit verfügbar. Durch Monochromatoren, die auf Intervalle des Energiespektrums ausgelegt sind, ist die Strahlung als kontinuierliche Anregungsstrahlung nutzbar. Dadurch ist die Strahlungsquelle für element-

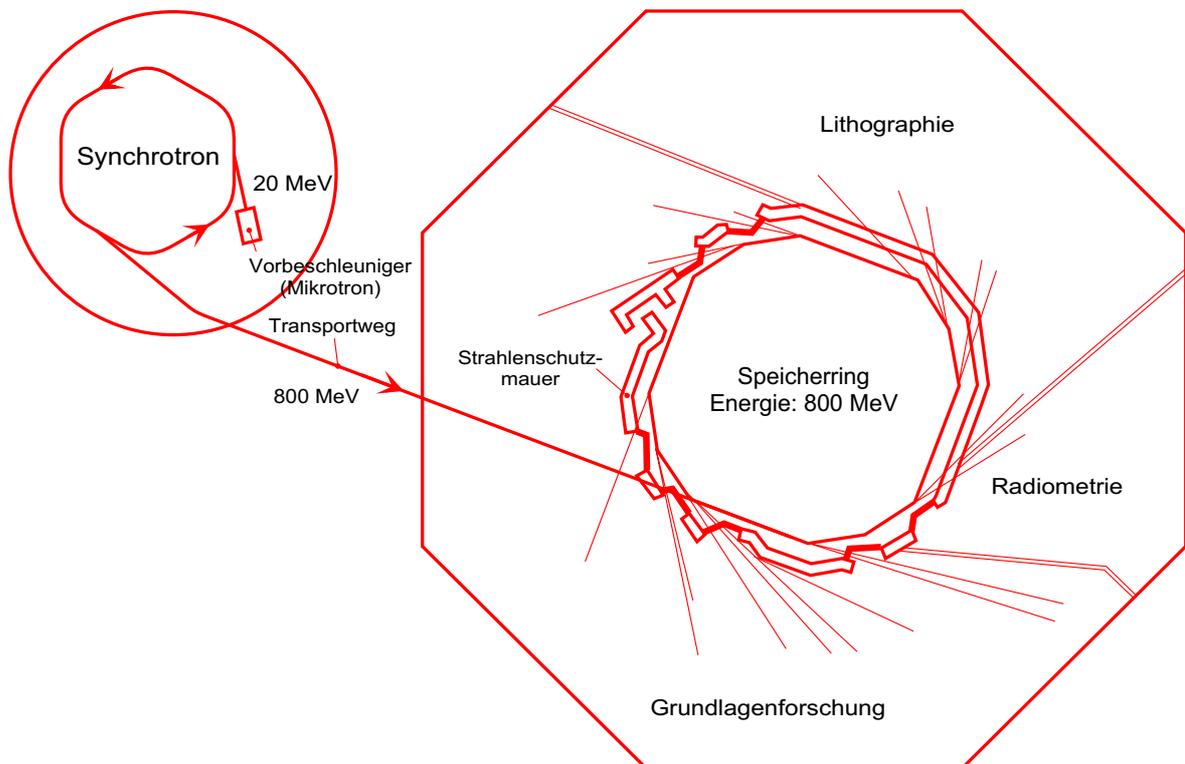


Abbildung 3.3: Die Synchrotronanlage BESSY I. Das Mikrotron dient der Vorbeschleunigung der Elektronen. Ihre kinetische Energie wird darauf folgend in den geraden Abschnitten des Synchrotrons durch ein synchron mit der Elektronenenergie wachsendes Magnetfeld auf ca. 800 MeV erhöht. Diese Elektronen werden in den Speicherring injiziert, wo sie eine mittlere Lebenszeit von $\approx 3,5$ h besitzen. An den Kurven des Speicherrings wird die umgekehrt zum Krümmungsradius abnehmende Strahlung durch Strahlrohre (vom Speicherring tangential wegführende Linien) über Monochromatoren den Experimenten zugeführt.

spezifische Untersuchungen im Bereich von Innerschalen-Absorptionskanten sehr gut geeignet.

Der Speicherring BESSY¹ I, an dem alle Innerschalen-Absorptionsexperimente dieser Arbeit durchgeführt wurden, ist für die experimentelle Nutzung der emittierten Strahlung optimiert, indem der Ring einen geringen Durchmesser besitzt und der Elektronenstrahl an mehreren Punkten stark abgelenkt wird. Die Elektronen werden vor Eintritt in den Speicherring mit einem Mikrotron vorbeschleunigt und mit dem Synchrotron auf die Energie von 800 MeV beschleunigt. Anschließend werden sie in den Speicherring injiziert und durch ein System von Ablenk- und Führungsmagneten in die-

¹BESSY: Berliner Speicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung

sem gehalten. Die Synchrotronstrahlung entsteht in den Ablenkmagneten, wo die Elektronen zum Mittelpunkt des Speicherrings hin beschleunigt werden. Um eine möglichst punktförmige Lichtquelle zu erhalten, werden die Elektronen durch zusätzliche Magnete auf einen Punkt fokussiert. Von solchen Punkten wird die senkrecht zum Radiusvektor emittierte Strahlung durch Strahlrohre zu einem Monochromator und von dort zum Experiment geführt. Die Strahlung ist außerhalb der Elektronenbahnebene linear und in der Ebene zirkular polarisiert.

Die als Licht abgestrahlte Energie wird den Elektronen im Speicherring durch ein Hochfrequenzfeld (500 MHz) wieder zugeführt. Die Synchrotronstrahlung besitzt durch dieses Feld eine Zeitstruktur, die z.B. für die ZEKE-Photoelektronen-Spektroskopie genutzt werden kann. Das Hochfrequenzsystem formt die Elektronen zu Paketen, sogenannten *bunches*, durch die eine gepulste Lichtquelle mit sehr gut definierter Zeitstruktur erzeugt wird. Bei BESSY I beträgt die Dauer des Lichtblitzes 0,2 ns. Sie folgen je nach Zahl der im Speicherring befindlichen *bunches* mit einem Abstand von 2 bis 208 ns aufeinander.

Für die Durchführung der Ionenausbeute-Experimente ist es wichtig, dass die monochromatisierte Synchrotronstrahlung frei von Streulicht und Licht zweiter Ordnung ist. Das Streulicht enthält große Wellenlängen, die zu einem starken Untergrund an einfach geladenen Ionen führt. Im Licht zweiter Ordnung steigt der Anteil an mehrfach geladenen Ionen [46]. Die Unterdrückung von Streulicht gelingt durch den Einsatz von Strichblenden, wie sie in Abbildung 3.4 als Eintritts- und Austrittsspalt zu sehen sind.

3.3.1 Hochenergie-Toroidgittermonochromator (HE-TGM)

Der Hochenergie-Toroidgitter-Monochromator HE-TGM 2 am Speicherring BESSY I ist für den weichen Röntgenbereich optimiert. Damit steht der Photonen-Energiebereich von 150 eV bis 730 eV zur Verfügung. Abbildung 3.4 zeigt den optischen Aufbau des Strahlrohres. Die vom Speicherring kommende Strahlung wird durch einen elliptischen Vorspiegel auf den Eintrittsspalt fokussiert. Dahinter befindet sich der Monochromator, der aus einem Strichgitter besteht, auf den das Licht mit streifendem Winkel fällt. Das Strichgitter ist mit einem Schrittmotor vom Messplatzrechner steuerbar, durch den der Energiebereich des gebeugten Lichtstrahls in kleinsten Schritten und damit quasi kontinuierlich durchfahren werden kann.

Die Umsetzung der Rechnerimpulse in Winkeländerung des Gitters ist bestimmt durch eine Konstante an der Schrittmotorsteuerung. Es sind am HE-TGM 2 drei Toroidgitter einsetzbar. Die Gitter unterscheiden sich in der Gitterkonstante, durch die

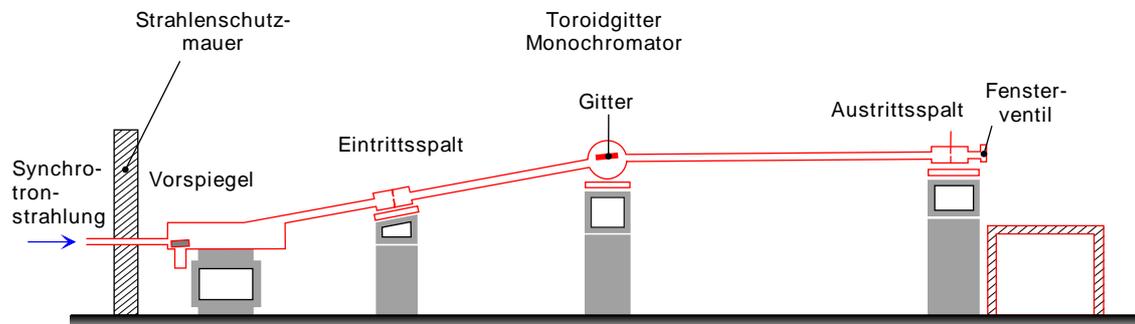


Abbildung 3.4: Der Aufbau des Strahlrohres HE-TGM 2 und die Anordnung der optischen Elemente [13].

unterschiedliche Energiebereiche optimal nutzbar sind [56]:

Energiebereich (eV)	Gitter (Linien/mm)	Auflösung $E/\Delta E$
300-500	1500	ca. 960 bei 406 eV
200-500	1000	900 bei 244,5 eV
100-300	500	≈ 500

Das monochromatisierte Licht wird durch die toroidale Form des Gitters auf den Austrittsspalt ein weiteres mal fokussiert und gelangt durch das Fensterventil in das Experiment. So ist es möglich, dass das Licht derart gebündelt wird, dass die Anregung der Probe in einem Volumen von ca. 30 mm³ stattfindet [113].

3.3.2 Undulatorstrahlrohr U2-FSGM

Eine hinsichtlich der Strahlungsintensität gegenüber der einfachen Synchrotronstrahlung verbesserte Strahlungsquelle stellt der Einbau von periodischen Magnetstrukturen auf den linearen Teilstrecken des Speicherringes dar. Sie zwingen den Elektronen eine sinusförmige Bahn auf, was mehrfach zur Abstrahlung von Photonen in gleicher Richtung führt (siehe Abbildung 3.5). Diese sogenannten Wiggler und Undulatoren erhöhen die Intensität des nutzbaren Lichtes um den Faktor 1000 bis 10000 [8]. Beim Undulator ist das Magnetfeld im Gegensatz zum Wiggler schwach und der maximale Ablenkwinkel der Elektronenbahn ist klein gegenüber dem Öffnungswinkel der Strah-

lung. Die von verschiedenen Polen ausgehende Strahlung steht in beiden Fällen in fester relativer Phasenbeziehung, so dass die Addition kohärentes Licht ergibt [40].

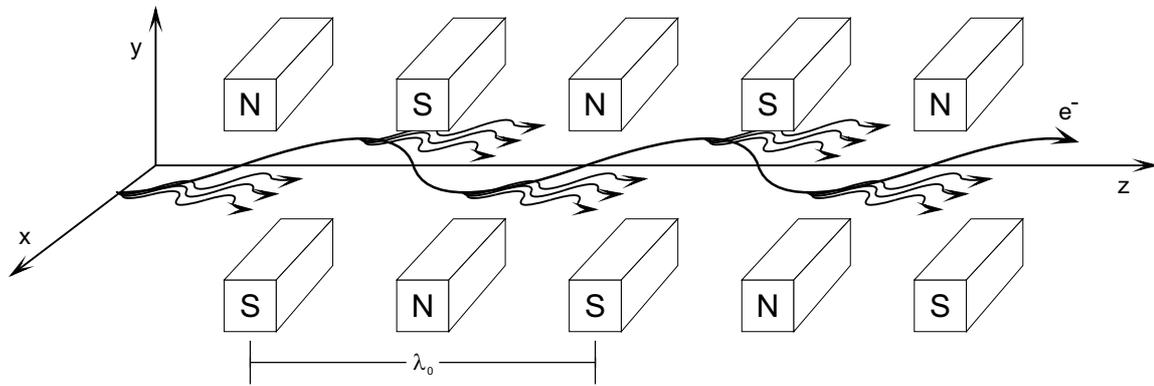


Abbildung 3.5: Aufbau und Wirkung eines Wigners und Undulators. Ein periodisches Magnetfeld mit der Periodenlänge λ_0 bewirkt eine sinusförmige Elektronenbahn. An ihrer maximalen Ablage entsteht die intensive Synchrotronstrahlung.

Aufgrund der Periodizität der Elektronenbewegung im Undulator hat das abgestrahlte elektromagnetische Feld $I(\lambda)$ einen sinusförmigen Verlauf:

$$I(\lambda) \sim \left(\frac{\sin x}{x} \right)^2, \quad (3.7)$$

mit $x = \left(\frac{\lambda - \lambda_0}{2n\lambda_0} \right)$ und $n = 1, 3, 5, \dots$

Bei symmetrischer Auslenkung der Elektronen treten in Richtung der optischen Achse aufgrund konstruktiver Interferenz nur die ungeraden Oberwellen auf. Die Maxima liegen bei

$$E_n = n \frac{hc}{\lambda_0} \frac{2\gamma^2}{1 + \frac{K^2}{2}}. \quad (3.8)$$

- E_n ist die Photonenenergie der n-ten Ordnung;
- λ_0 ist die Periodenlänge des Undulators;
- γ ist die Elektronenenergie;
- K ist ein dimensionsloser Parameter, der die Stärke des Magnetfeldes beschreibt [40]:

$$K = \frac{e\lambda_0 B_0}{2\pi mc} = \frac{\lambda_0}{m} \cdot \frac{B_0}{T}. \quad (3.9)$$

Die Energieselektion der intensiven Undulatorstrahlung geschieht im Rahmen dieser Arbeit mit einem fokussierenden, sphärischen Gittermonochromator (FSGM). Es stehen bei ihm drei Gitter zur Verfügung, von denen für diese Arbeit nur ein mit Gold beschichtetes Gitter genutzt wurde, welches den Energiebereich von 90 eV bis 210 eV zugänglich macht.

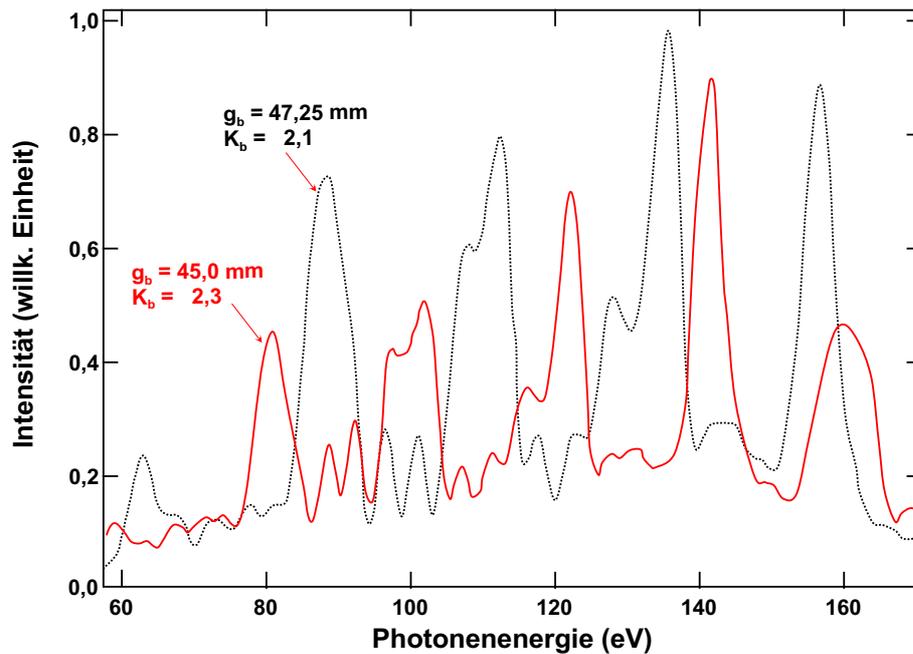


Abbildung 3.6: Strahlungscharakteristiken am Undulatorstrahlrohr U2-FSGM für unterschiedliche K . Sie wurden den Arbeitsunterlagen am Strahlrohr entnommen. Sie zeigen typische Intensitätsvariation mit charakteristischen Maxima, den Harmonischen.

Wie die Undulatorgleichung 3.8 zeigt, ist die Strahlungsintensität von der Magnetfeldstärke abhängig. Die Strahlungscharakteristik des Strahlrohres U2-FSGM weist daher bei konstantem K und als Funktion der Energie sogenannte Harmonische auf (siehe Abbildung 3.6), deren Flanken steil abfallen. Dabei kann in einem Energieintervall von ca. 10 eV die Lichtintensität um mehrere Größenordnungen ab- bzw. zunehmen. Das Magnetfeld muss daher mithilfe bekannter Strahlungscharakteristika auf den Energiebereich optimiert werden, der für das Experiment genutzt werden soll. Wegen der starken Variation der Lichtintensität im Bereich der untersuchten Energieintervalle wird die Strahlungscharakteristik zu Normierungszwecken parallel zum Experiment aufgezeichnet. Dieses wird durch ein Goldnetz ermöglicht, das sich im Strahlengang befindet. Der Photonenfluss wird somit als Photostrom gemessen.

3.4 Messverfahren

Nachdem der Aufbau des Experimentes, die wesentlichen Instrumente und die Erzeugung der Anregungsstrahlung beschrieben wurden, sollen nun die Messverfahren erläutert werden.

3.4.1 Flugzeit-Massenspektroskopie

Durch die Flugzeit-Massenspektroskopie lassen sich unterschiedliche Massen synchron messen. Dieses ist möglich, indem ionisierte Cluster in definierte Richtung beschleunigt und die Flugzeiten der Cluster über eine konstante Strecke gemessen werden.

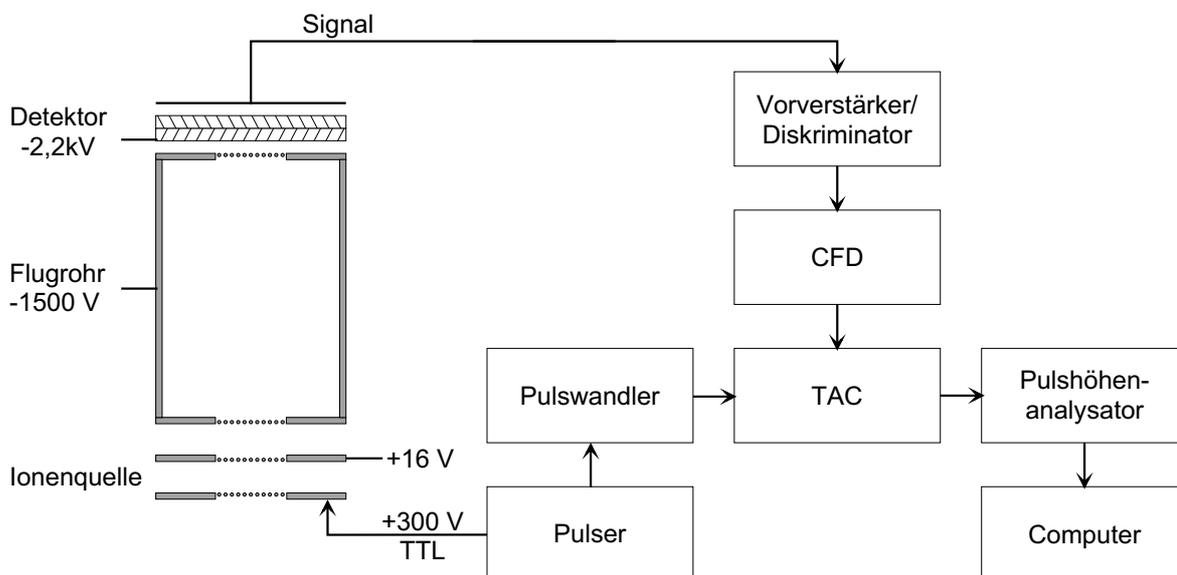


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Signalverarbeitung bei der Messung eines Massenspektrums. Der linke Teil zeigt das Flugzeit-Massenspektrometer mit den typischen Arbeitsspannungen. Rechts sind die Einheiten zur elektronischen Datenerfassung dargestellt.

In Abbildung 3.7 ist das Schaltbild für die Messung eines Flugzeit-Massenspektrums dargestellt. Die Photoionisation findet in der Ionenquelle statt. Durch einen Pulsgenerator wird in ihr ein elektrisches Feld der Größe $E \approx 300 \text{ V/cm}$ erzeugt. Der Puls markiert somit das Startsignal zur Bestimmung der Flugzeit. Durch das elektrische Feld werden die Kationen in das Beschleunigungsfeld ($E \approx 1000 \text{ V/cm}$) zwischen Ionenquelle und Flugrohr extrahiert und nach Durchlauf der feldfreien Driftstrecke im Flugrohr mit Mikrokanalplatten detektiert. Der Zeitpunkt des detektierten Kations

markiert das Stoppsignal. Durch die Frequenz des gepulsten elektrischen Feldes entsteht ein Zeitlimit für die messbaren Flugzeiten und damit eine obere Grenze in der Massenbestimmung. Die Pulsfrequenz ist auf die Messung kleiner Massen optimiert und beträgt 20 bis 50 kHz. Die Pulsbreite beträgt typischerweise $1,5 \mu\text{s}$.

Das Signal wird an eine Verstärker/Diskriminator-Einheit (ORTEC 9302) mit anschließendem CFD² geleitet. Die Flugzeit wird daraufhin mit einem Konverter (TAC³) in eine Spannungsamplitude umgeformt. Eine solche Amplitude wird vom Pulshöhenanalysator, dem Tracor, einem Zeitintervall zugeordnet. Das Amplituden- bzw. Zeitfenster ist dabei in Kanäle unterteilt, in denen die Massensignale akkumuliert werden. Die Speicherkapazität des Pulshöhenanalysators ermöglicht die Messung in maximal 2048 Kanälen. Der Speicherplatz ist in 2 bzw. 4 Bereiche separierbar. Die Massenspektren lassen sich über eine GPIB-Schnittstelle vom Computer auslesen.

3.4.2 Totale Ionenausbeute (TIY)

Die Menge erzeugter Photoionen pro Volumenelement ist direkt proportional zum Photoabsorptionsquerschnitt des im Volumenelement angeregten Gases. Die Messung dieser Ionenmenge nennt man totale Ionenausbeute (TIY⁴). Dabei wird die Gesamtheit der erzeugten Ionen pro Zeiteinheit gemessen, weshalb die Messmethode zwar elementspezifisch aber nicht massenselektiv sein kann. Als Messinstrument lässt sich idealerweise wieder das Flugzeit-Massenspektrometer verwenden.

Abbildung 3.8 zeigt das Schaltbild für die Messung der totalen Ionenausbeute. Durch die monochromatisierte Synchrotronstrahlung wird das Schwefelgas im Zentrum der Ionenquelle ionisiert. Eine optimale Ausbeute an Photoionen wird erreicht, indem ein kontinuierliches Abzugsfeld angelegt wird. Die elektrische Feldstärke beträgt typischerweise $E \approx 300 \text{ V/cm}$. Die entstehenden Kationen werden mit den Mikrokanalplatten des Massenspektrometers detektiert. Auch bei dieser Technik wird das einzelne Ionensignal vorverstärkt und vom CFD gefiltert. Das so entstehende Signal steht schließlich als NIM-Puls zur Verfügung und wird vom Computer in Abhängigkeit von der Anregungsenergie zählbar. Der Computer regelt während der Messung ebenfalls die Photonenenergie, indem die Gitterstellung im Monochromator über einen Schrittmotor in konstanten Zeitintervallen und mit konstanten Energieschritten gesteuert wird.

²CFD: (engl.) constant fraction discriminator

³TAC: (engl.) time to amplitude converter

⁴TIY: (engl.) total ion yield

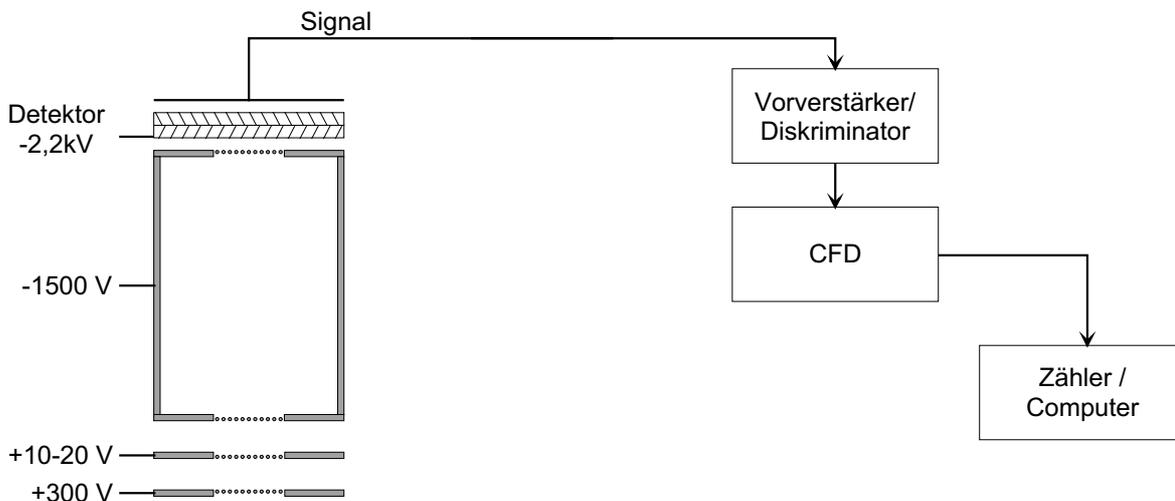


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der Signalverarbeitung bei der Aufnahme von totalen Ionenausbeuten.

3.4.3 Partielle Ionenausbeute (PIY)

Im Gegensatz zu TIY ist die partielle Ionenausbeute (PIY⁵) sowohl eine elementspezifische als auch eine massenselektive spektroskopische Methode. Mit ihr wird die Menge erzeugter Photoionen in einem festgelegten Zeit- und damit Massenintervall des Flugzeit-Massenspektrums als Funktion der Anregungsenergie gemessen.

In Abbildung 3.9 ist das Schaltbild für PIY dargestellt. Ein Massensignal wird als zu integrierendes Massenintervall $\Delta \frac{m}{q}$ festgelegt, indem zunächst ein vollständiges Flugzeit-Massenspektrum aufgenommen und geeicht wird. In diesem wird ein dem Massenintervall $\Delta \frac{m}{q}$ entsprechendes Flugzeitintervall Δt festgelegt. Dieses wird auch als Tor bezeichnet. Mit einer Delay/Start- und einer Delay/Stop-Einheit wird ein solches Tor als Zeitfenster Δt manuell eingestellt. Dieses Zeitfenster wird vom CFD genutzt, indem nur im Zeitfenster Δt das vom Detektor kommende und verstärkte Signal an den Computer zur Zählung weitergegeben wird.

Aus systematischen Gründen ist ein Flugzeit-Massenspektrum für kleine Massen stärker sensibilisiert als für große Massen. Bei den großen Schwefelclustern (S_5^+ , S_6^+ und S_7^+), die zugleich einen geringen Partialdruck besitzen, ist daher eine große Akkumulationszeit notwendig, um ein ausreichendes Signal-Rausch-Verhältnis zu gewährleisten.

Durch die Pulscharakteristik weisen die Massensignale in einem Flugzeit-Massenspektrum stets eine zu höherer Massenzahl gedehnte unsymmetrische Verbreiterung

⁵PIY: (engl.) partial ion yield

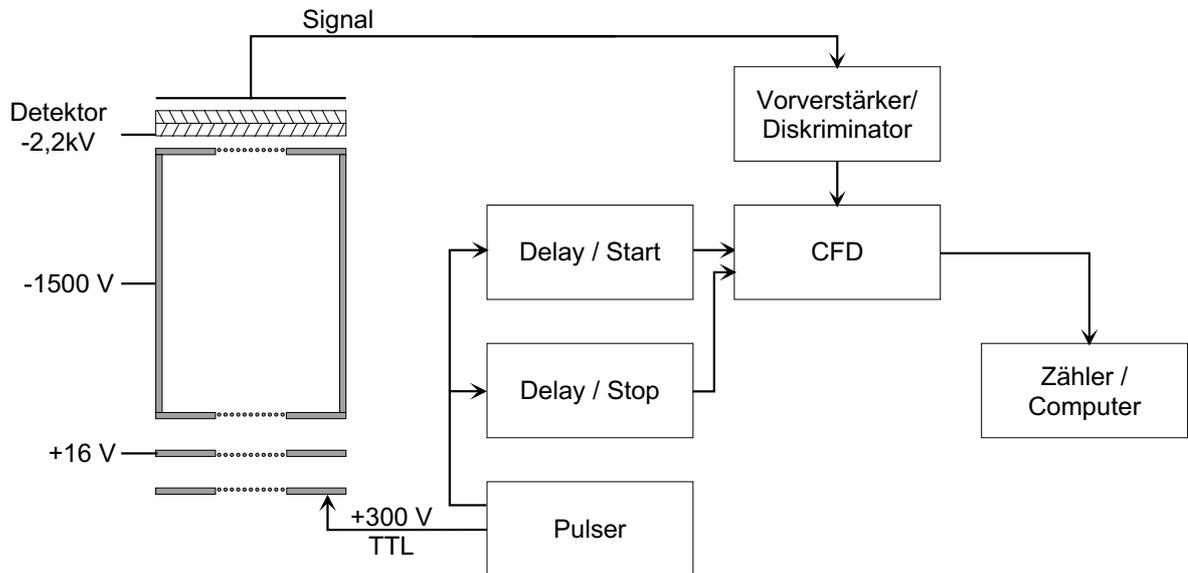


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der Signalverarbeitung bei der Aufnahme von partiellen Ionenausbeuten (PIY). Bei den Experimenten wurden drei Delay/Start-, Delay/Stop- und CFD-Einheiten gleichzeitig verwendet.

auf. Der in einem Zeitfenster Δt entstehende Untergrund lässt sich bei PIY bestimmen, da mehrere Tore gleichzeitig messbar sind. Somit wird der Untergrund gemessen, indem ein Tor unmittelbar vor das zu untersuchende Massensignal gesetzt wird. Die Messung weiterer Tore ist durch den parallelen Betrieb mehrerer Delay/Start-, Delay/Stop- und CFD-Einheiten möglich. Bei den Experimenten im Rahmen dieser Arbeit werden maximal drei Tore gleichzeitig gemessen.

Um den Flugzeitbereich integrieren zu können, ist ein definiertes Startsignal für die Flugzeit notwendig. Dieses wird wie bei der Flugzeit-Massenspektroskopie durch Spannungspulse am Repulser der Ionenquelle realisiert. In der Ionenquelle wird so ein gepulstes elektrisches Feld ($E \approx 300 \frac{\text{V}}{\text{cm}}$) von ca. $1 - 3 \mu\text{s}$ Dauer und einer Periodendauer von ca. $30 \mu\text{s}$ erzeugt.

3.4.4 Spektroskopie von Photoelektronen mit null kinetischer Energie (ZEKE-PES)

Bei der ZEKE-Photoelektronen-Spektroskopie werden gebundene Elektronen durch Photonen angeregt und dabei entstehende Elektronen mit einer kinetischen Energie $E_{kin} = 0$ eV als Funktion der Anregungsenergie gemessen.

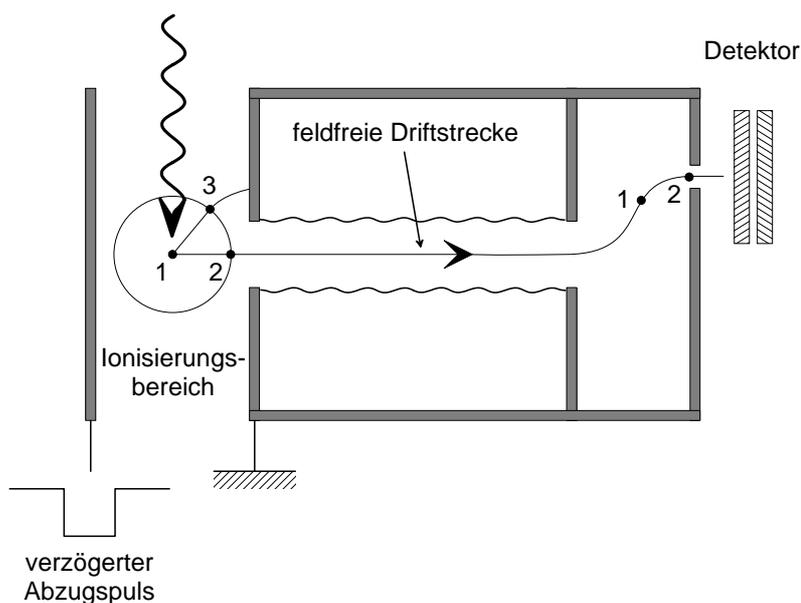


Abbildung 3.10: Konzept der ZEKE-Photoelektronen-Spektroskopie und Aufbau eines Steradian Analysators.

Das Konzept der ZEKE-PES ist in Abbildung 3.10 dargestellt. Ein Cluster wird durch ein Photon der Energie $h\nu$ angeregt. Ist die Anregungsenergie gerade gleich der Ionisierungsenergie eines Molekülorbitals, so werden die darin gebundenen Elektronen auf das Ionisationspotenzial angehoben, sind danach quasi frei und besitzen keine kinetische Energie (ZEKE-Elektronen). Der Ionisierungsbereich bleibt zunächst feldfrei, so dass die ZEKE-Elektronen vorerst am Ionisationsort verbleiben (Elektron 1). Elektronen mit geringerer Ionisationsenergie und Elektronen, die durch Augerprozesse oder direkte Ionisation frei werden, erhalten kinetische Energie und verlassen den Ionisationsort (Elektron 2 und 3). Beim Steradian-Analysator befindet sich der Detektor seitlich versetzt zur Achse der Driftstrecke. Dadurch werden schnelle Elektronen von den Analysatorwänden absorbiert.

Bei der ZEKE-PES kommt eine Zeitdiskriminierung hinzu, durch die auch langsame Schwellenelektronen gefiltert werden. Dabei wird mit einer Zeitverzögerung zum ionisierenden Photonenpuls von einigen μs ein elektrisches Feld für den Abzug der Elektronen angelegt.

Im linken Teil der Abbildung 3.10 ist dieser Zeitpunkt dargestellt. Das langsame Schwellenelektron (2), das sich zufällig auf der Achse in Richtung des Detektors bewegt, hat eine höhere kinetische Energie als das ZEKE-Elektron (1). Es erreicht den Detektor demnach früher. Das dadurch entstehende Signal kann durch eine Flugzeitselektion unterdrückt werden. Dies bedeutet, dass nur Elektronen in einem experimentell zu bestimmenden Zeitfenster detektiert werden.

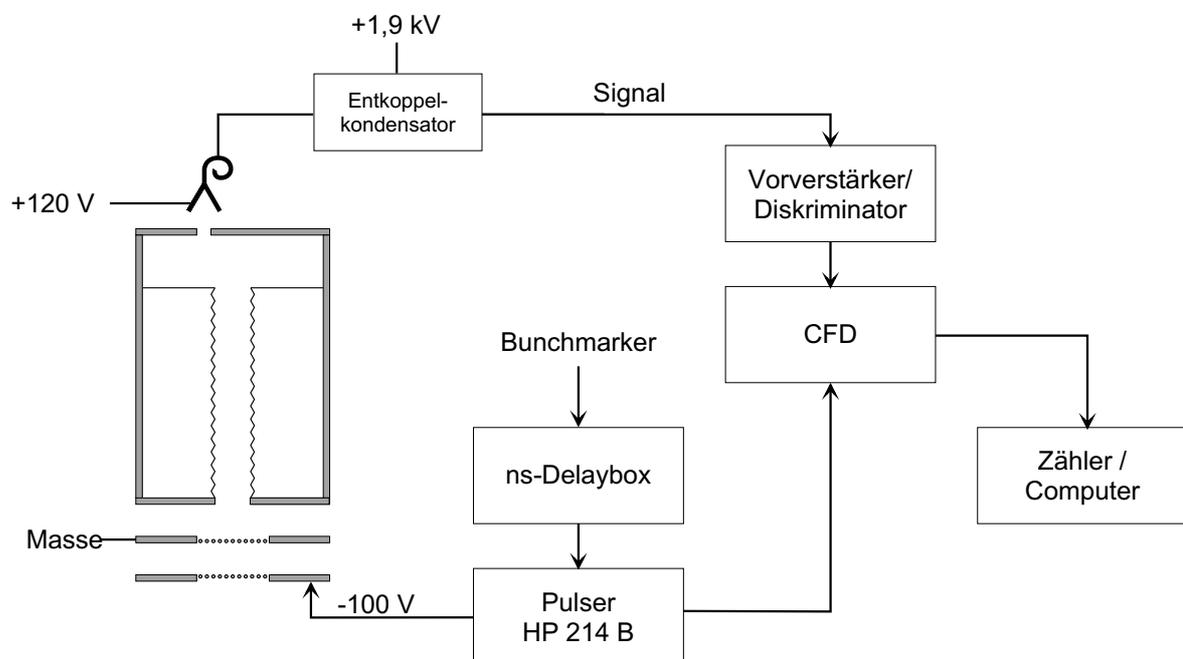


Abbildung 3.11: Querschnitt des ZEKE-Spektrometers und Schaltskizze zur Signalverarbeitung bei der Aufnahme eines ZEKE-PES.

In Abbildung 3.11 ist der Querschnitt des in dieser Arbeit verwendeten ZEKE-Spektrometers und das Schaltbild für den Nachweis der ZEKE-Elektronen dargestellt. Die gepulste Ionenquelle wird mit einer elektrischen Feldstärke $|\vec{E}| \approx 100 \frac{\text{V}}{\text{cm}}$ betrieben. Da der verzögerte Abzugspuls in Kohärenz zum anregenden Lichtpuls stehen muss, wird die Umlauffrequenz der Elektronenpakete (*bunches*) im Speicherring zur Triggerung des Abzugspulses genutzt. Für die ZEKE-PES ist eine Folgezeit der *bunches* notwendig, bei der die Signalverarbeitung vom folgenden *bunch* nicht beeinträchtigt wird. Dies

ist im *single-bunch*-Betrieb möglich. Dabei befindet sich nur ein Elektronenpaket im Speicherring, durch das eine Lichtpulsfrequenz von 4,8 MHz erzeugt wird.

Die Zeitstruktur der umlaufenden Elektronenpakete im Speicherring wird durch das Hochfrequenzfeld im Speicherring festgelegt. Die Frequenz steht in Form eines NIM-Pulses als sogenannter Bunchmarker (siehe Abbildung 3.11) für das Experiment zur Verfügung. Da zwischen Bunchmarker-Signal und dem Strahlungspuls eine konstante Zeitdifferenz besteht, muss das Bunchmarker-Signal zeitverzögert an den Pulser weitergegeben werden. Dieses wird durch elektrische Leiter definierter Länge in einer Delaybox realisiert. Die Verzögerung wird so gewählt, dass die nach einem Lichtpuls entstandenen Elektronen mit kinetischer Energie $E_{kin} > 0$ den Bereich der Ionenquelle bereits verlassen haben.

Das einsetzende elektrische Feld \vec{E} extrahiert die noch verbliebenen Elektronen und lenkt sie in das Spektrometer. Im Spektrometer durchlaufen sie eine annähernd feldfreie Strecke, dessen vorderer Bereich aus einem engen Rohr besteht und an dessen Ende sich eine von der Mittelachse abweichend positionierte Austrittsblende befindet. Diese Anordnung stellt eine Winkeldiskriminierung dar, da kinetische Elektronen eine Geschwindigkeits-Transversalkomponente besitzen und somit nicht auf die Austrittsblende treffen. Das positive Potenzial am Detektor (Channeltron) erzeugt einen leicht inhomogenen Potenzialverlauf im hinteren Bereich, durch den die ZEKE-Elektronen in das Channeltron geleitet werden [55]. Die Zeitauflösung des ZEKE-Signals beträgt 4 bis 6 ns.

Die Streuung von kinetischen Elektronen an den Spektrometerwänden wird durch die unebene Rohrwand unterdrückt, jedoch nicht vollständig vermieden. Ein Rest an gestreuten kinetischen Elektronen kann die Austrittsblende passieren und erzeugt einen Untergrund. Da dieser der Zahl gebildeter Kationen proportional ist, kann er über die totale Ionenausbeute bestimmt werden. Der ZEKE-PES-Aufbau ist daher bei der Durchführung des Experimentes durch ein antikollinear angeordnetes Flugzeit-Massenspektrometer erweitert, das in Abbildung 3.11 nicht eingetragen ist.

3.4.5 Koinzidenz-Experimente

Mit der koinzidenten Messung von Schwefelkationen und Elektronen ist es möglich, die Kinetik eines Dissoziationsprozesses zu beschreiben. Im Rahmen dieser Arbeit sollen Fragmentationen untersucht werden, bei denen mehrere Kationen entstehen. Die Dissoziation eines doppelt geladenen Kations erfolgt im Bereich von Pikosekunden nach der Emission des zur Doppelionisation führenden Photo- oder Augerelektrons. Das Elek-

tron wird praktisch instantan mit der Fragmentation detektierbar und ermöglicht die Flugzeitmessung der Fragmentationsprodukte [35].

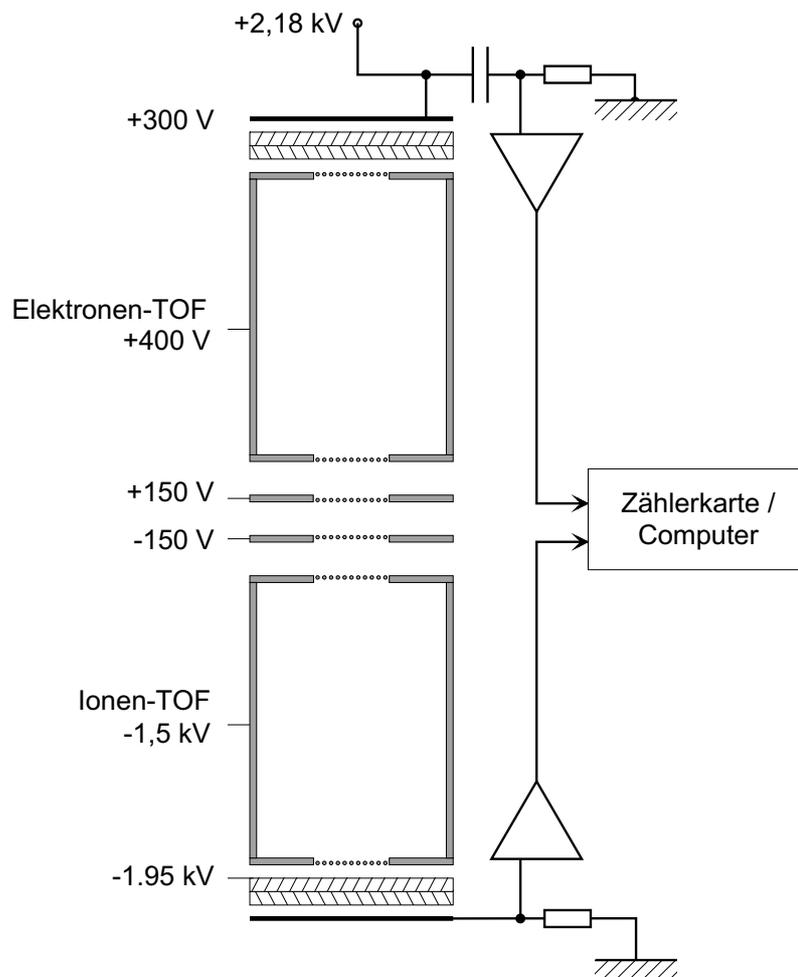


Abbildung 3.12: Anordnung der Flugrohre und Schaltskizze zur Signalverarbeitung bei den Koinzidenz-Experimenten PEPICO und PEPIPICO.

In Abbildung 3.12 ist die Anordnung der Flugrohre (Ionen-TOF und Elektronen-TOF) und die Schaltskizze zu den Koinzidenz-Experimenten dargestellt. Sowohl die Detektion des Elektrons als auch die Detektion der koinzidenten Kationen erfolgt mit einem Flugzeit-Massenspektrometer. Das Experiment besteht daher aus einem Flugzeit-Massenspektrometer und einem bezüglich der Ionenquelle kollinear angeordneten Elektronendetektor. Bei den Experimenten besteht letzterer aus einem zweiten

Flugrohr mit Mikrokanalplatten. Das Elektron aus dem zur Fragmentation führenden Ionisationsprozess bildet das Startsignal für die Flugzeitmessung eines Kations. Diese Zweifachkoinzidenz wird PEPICO⁶ genannt. Ebenso ist es möglich, zwei Kationen mit großem Masse-Ladung-Verhältnis m/q , ein Kation mit kleinem m/q und ein Elektron in Koinzidenz zu messen. Eine solche Dreifachkoinzidenz wird PEPIPICO⁷ genannt. Der Aufbau des Experimentes ist bei beiden Koinzidenzverfahren identisch. Neben dem Elektron als Startsignal werden jedoch zwei korrelierte Kationen gemessen.

Die Detektorsignale werden mithilfe einer NuBus-Messkarte (Fly-TDC, MIPSYS) mit einem Macintosh-Computer gemessen. Die in einem vorgegebenen Zeitfenster detektierten Kationen werden von der Messkarte als Funktion der Flugzeiten als Matrix gemessen. Die Matrix ist dabei in 2000×2000 Zeitintervalle unterteilt.

Das Signal-Untergrund-Verhältnis wird durch falsche Koinzidenzen beeinträchtigt, die durch die Messsoftware unterdrückt werden, indem die Messung in Akkumulations-schritte unterteilt wird. Jeder Schritt besteht aus der Messung von üblicherweise 10^4 Koinzidenzen, die anschließend von allen Matrixelementen befreit werden, die nur ein Signal aufweisen. Die Einzelschritte werden zum PEPIPICO-Spektrum aufaddiert.

Die gemessene Flugzeit t eines ionischen Fragmentes beinhaltet nur die z-Komponente p_z des Impulses. Diese ist definiert als die parallel zur elektrischen Feldstärke des Abzugsfeldes und damit parallel zur Spektrometerachse stehende Komponente. Für die Flugzeit t ergibt sich somit:

$$t = t_0 - \frac{p_z}{\vec{E}}$$

\vec{E} ist darin die auf das Kation wirkende elektrische Feldstärke im Beschleunigungsfeld und t_0 ist die Startzeit, die durch das Startelektron festgelegt wird [35].

⁶PEPICO: (engl.) **p**hotoelectron **p**hotoion **c**oincidence

⁷PEPIPICO: (engl.) **p**hotoelectron **p**hotoion **p**hotoion **c**oincidence

Kapitel 4

Messergebnisse und Diskussion

4.1 Massenspektroskopie des Schwefels

4.1.1 Vorbemerkungen

Schwefel besteht in seiner Gasphase aus einem Gemisch von S_n -Clustern. Darin sind die Partialdrücke $P(S_n)$ Funktionen der Gastemperatur und des Gesamtgasdruckes [12, 15]. Zudem zeigen Photoabsorptions-Experimente an freien Molekülen und Clustern, dass im Anregungsenergiebereich von Rumpfniveau-Absorptionskanten Fragmentationsprozesse ablaufen, die mit der Anregungsenergie korrespondieren [86, 97]. In Ionenausbeutekurven werden jedoch die stabilen ionischen Anteile des Gases gemessen. Diese Ionen können sowohl durch Einfach- oder Mehrfachionisation der Neutralcluster als auch durch Fragmentation nach Mehrfachionisation entstanden sein. Im letzteren Fall spiegelt somit die Ionenausbeutekurve die elektronische Struktur des Mutterions wider. Die totalen und im besonderen die partiellen Ionenausbeuten enthalten also auch Informationen über Fragmentationsprozesse. In dieser Arbeit wird daher den Messungen und der Diskussion der Schwefelionenausbeuten eine Untersuchung der Kationenverteilung und eine erste qualitative Untersuchung des Fragmentationsverhaltens bei Anregung im Bereich der S 2p-Kante vorangestellt.

Es wird zunächst Schwefel bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit von der Photonenenergie massenspektroskopisch untersucht. Im Anschluss daran werden Massenspektren in Abhängigkeit von der Temperatur und nach Anregung mit konstanter Photonenenergie gemessen. Die Fragmentationskanäle nach Photoanregung im Bereich der S 2p-Kante sind für die Diskussion der PIY und TIY in dieser Arbeit von besonderer Bedeutung und werden daher ebenso in diesem Kapitel aufgezeigt.

4.1.2 Massenspektren als Funktion der Anregungsenergie

In Abbildung 4.1 ist eine Serie von Massenspektren dargestellt, bei der die Gastemperatur im Bereich der Ofenkammer mit $T = 450$ K konstant gehalten wurde. Mit dieser Temperatur zeigte sich bereits bei vorhergegangenen Laboruntersuchungen mit $h\nu = 10,2$ eV und $21,2$ eV ein stark erhöhter Dampfdruck im Bereich der hochempfindlichen Kanalplatten des Massenspektrometers, der durch einen hohen Schwefeldruck verursacht wurde. Der Druck betrug bei diesen Messungen ca. $1 \cdot 10^{-6}$ mbar. Bei allen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen beträgt der Druck im Bereich der Ionenquelle $5 \cdot 10^{-7}$ mbar bis $5 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Für die Photoionisation bei den Messungen in Abbildung 4.1 wurden charakteristische Energiewerte im Bereich der S $L_{3,2}$ -Absorptionskante und des VUV gewählt. Als VUV-Linienquellen wurden Gasentladungslampen zur Ionisierung verwendet. Dabei wurde mit $h\nu = 21,2$ eV (He I) eine Anregungsenergie oberhalb des ersten Ionisierungspotenzials (IP) der Schwefelcluster S_n mit $n \geq 2$ und mit $h\nu = 10,2$ eV (Ar I) eine Anregungsenergie in der Nähe der Ionisationspotenziale von S_n ($2 < n < 4$) gewählt [14]. Abbildung 4.2 zeigt eine Darstellung der Ionisationspotenziale aus der Literatur für alle Schwefelcluster, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden. Neben den Werten für Photoionisation sind die Ionisationspotenziale aufgetragen, wie sie aus Elektronenstoß-Experimenten gewonnen wurden.

Die weiteren Spektren in Abbildung 4.1 wurden nach Anregung mit monochromatisierter Synchrotronstrahlung gemessen. Als Anregungsenergie wurden Werte aus drei charakteristischen Bereichen nahe der S $L_{3,2}$ -Kante gewählt:

- Im Bereich des Valenzkontinuums ($h\nu = 158,8$ eV);
- Im Bereich der diskreten Zustände unterhalb des S 2p-Ionisationsübergangs ($h\nu = 163,3$ eV);
- Im S 2p-Kontinuum ($h\nu = 173,3$ eV);

Die relativ niedrige Temperatur von 450 K ermöglicht eine Minimierung von thermischer Dissoziation. Bei dieser Temperatur stellt der S_8 -Cluster den Dampfdruckkurven in Abbildung 2.1 zufolge unter Atmosphärendruck die dominierende neutrale Spezies dar.

Die Massenspektren werden als Funktion der Flugzeit gemessen. In Abbildung 4.1 sind die Spektren jedoch über das Masse-Ladung-Verhältnis $\frac{m}{q}$ aufgetragen, so dass die

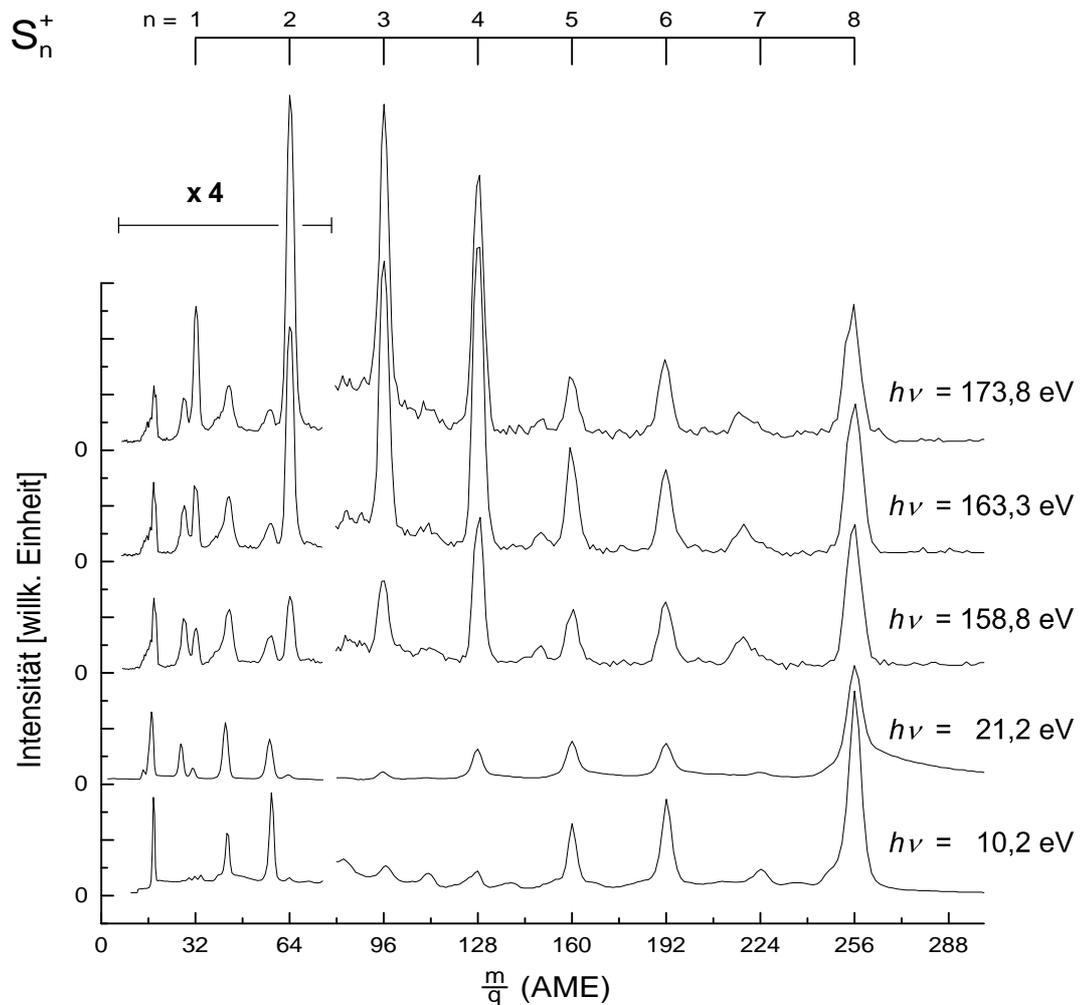


Abbildung 4.1: Flugzeit-Massenspektren von Schwefel nach Photoionisation bei konstanter Temperatur ($T = 450$ K). Die Anregungsenergien der unteren zwei Spektren liegen im Bereich der ersten Ionisierungsenergie der Schwefelcluster. Die weiteren Anregungsenergien liegen im Bereich der S $L_{3,2}$ -Kante, die im Text genauer spezifiziert werden. Die Intensitäten der kleinen Massen ($\frac{m}{q} \leq 80$ AME) sind um einen Faktor 4 reduziert dargestellt.

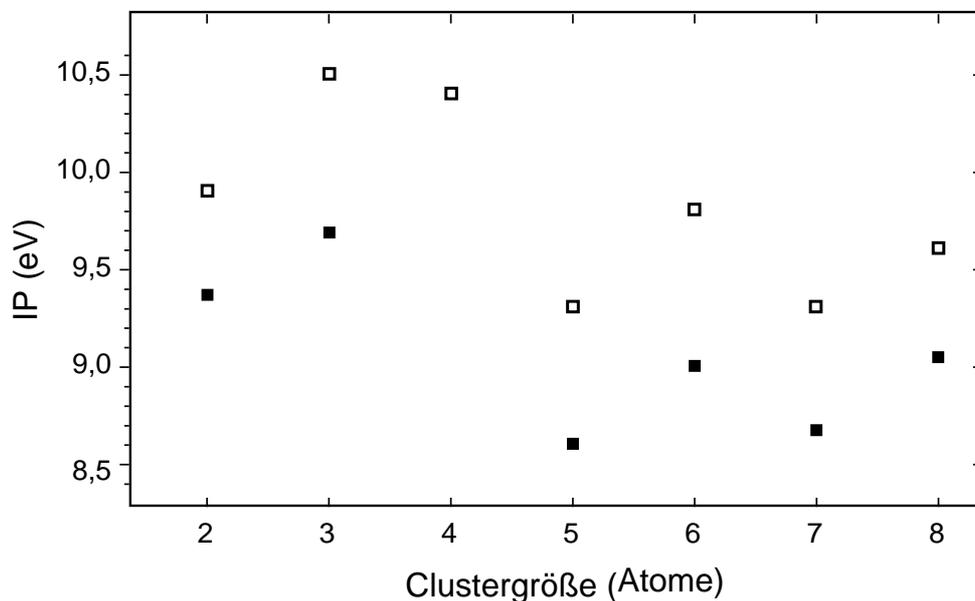


Abbildung 4.2: Ionisationspotenziale von S_n als Funktion der Clustergröße n , wie sie durch Ausbeutekurven nach Photoionisation (■) [11] und nach Elektronenstoßionisation (□) [92] gemessen wurden.

S_n^+ -Massen leicht identifizierbar sind. Zur Eichung der Massenskala dienen das H_2O^+ -Signal ($\frac{m}{q} = 18$ AME) und das S_8^+ -Signal ($\frac{m}{q} = 256$ AME).

Die Darstellung der Spektren soll die Relation der S_n^+ -Signale zueinander verdeutlichen. Daher sind die Spektren auf das S_8^+ -Signal normiert. Neben den Schwefelmassen tritt noch eine Reihe weiterer Kationen in den Spektren auf, die vom Restgas herrühren. Die Schwefelsignale sind jedoch aufgrund ihrer Intensität und ihrer Massenzahlen von diesen deutlich zu unterscheiden, so dass die Massenauflösung $\frac{m}{\Delta m} \approx 40$ AME für eine Analyse der Spektren ausreichend ist.

In Tabelle 4.1 sind die relativen Intensitäten aller S_n^+ -Massensignale aus Abbildung 4.1 zusammengestellt. Für jedes Massensignal wurde nach Abzug eines linearen Untergrundes das Integral über die Flugzeit bestimmt. Die Festlegung des Untergrundes ist der maßgebende Faktor bei der Bestimmung des relativen Fehlers. Dieser kann mit etwa drei Prozent angegeben werden.

Die Spektren zeigen, dass mit der Anregungsenergie $h\nu = 10,2$ eV S_5^+ -, S_6^+ -, S_7^+ - und S_8^+ -Kationen in hoher Zahl nachgewiesen werden. Der S_8^+ -Anteil im Spektrum beträgt fast 50 %. Die großen Kationen S_n^+ ($5 \leq n \leq 8$) machen somit in Summe einen Anteil

Tabelle 4.1: Anteile der S_n^+ -Cluster am Schwefel in Abhängigkeit von der Anregungsenergie in %, wie sie sich aus den Massenspektren in Abbildung 4.1 ergeben.

$\frac{m/q}{AME}$	Kation	10,2 eV Ar I	21,2 eV He I	158,8 eV	163,3 eV	173,8 eV
32	S^+, S_2^{++}	2,4	7,4	16,6	11,9	18,6
64	S_2^+	2,7	3,2	27,2	42,6	50,0
96	S_3^+	4,5	2,4	7,6	13,5	11,4
128	S_4^+	6,2	9,0	16,2	14,7	10,0
160	S_5^+	12,7	11,2	6,2	4,3	2,0
192	S_6^+	19,1	10,9	7,1	3,5	2,4
224	S_7^+	3,9	1,3	3,8	1,7	1,0
256	S_8^+	48,5	54,6	15,4	7,8	4,7
	Σ	100	100	100	100	100

von 84,2 % aus.

Die Kationen S_3^+ und S_4^+ treten hingegen nur in sehr geringer Zahl auf. Da die erste Ionisierungsenergie von S_3 (9,68 eV) knapp unterhalb der Anregungsenergie liegt [11] und der Ionisierungsquerschnitt nahe der Ionisierungsschwelle klein ist, ist zu vermuten, dass der wirkliche Anteil von S_3 höher ist. Das S_2^+ -Signal ist bei $h\nu = 10,2$ eV sehr schwach. Die erste Ionisierungsenergie von S_2 (9,36 eV) liegt schon im Bereich der Ionisierungsenergien der großen Schwefelcluster S_n ($4 \leq n \leq 8$). Es ist daher zu vermuten, dass der Anteil dieser Cluster korrekt wiedergegeben ist. Ein Indiz liefert das Massenspektrum nach Anregung mit $h\nu = 21,2$ eV, in dem das S_2^+ -Signal ebenfalls kaum auftritt, obwohl die erste Ionisierungsenergie überschritten ist.

Anders verhält es sich beim S^+ , dessen Ionisierungsenergie nach [11] noch nicht bekannt ist. Das Signal bei Masse 32 ist mit $h\nu = 10,2$ eV ebenso schwach wie das S_2^+ -Signal. Jedoch ist mit $h\nu = 21,2$ eV ein um den Faktor 3 stärkeres Signal messbar. Nach einer Abschätzung der Ionisierungspotenziale für die 3s- und 3p-Valenzelektronen von atomarem Schwefel werden diese bei 20,3 eV und 10,4 eV erwartet [72]. Atomarer Schwefel wäre demzufolge mit $h\nu = 21,2$ eV nachweisbar, falls dieser im Schwefelgas vorhanden ist. Frühere Untersuchungen an Schwefel bei etwa 450 K haben atomaren Schwefel jedoch nicht nachweisen können. Da zudem eine Doppelionisation oder Fragmentation bei 21,2 eV sehr unwahrscheinlich ist, handelt es sich hier bei der Masse 32 eher um O_2^+ , der aus dem Restgas stammt.

Für die S_3^+ - und S_4^+ -Kationen ist mit $h\nu = 10,2$ eV aufgrund ihrer hohen ersten Ioni-

sierungsenergie ein geringes Signal durch Ionisation ihrer Neutralteilchen zu erwarten. Die Messung zeigt schwache Intensitäten von 4,5 % bzw. 6,2 %. Mit $h\nu = 21,2$ eV ist das S_3^+ -Signal in Relation zur Anregung mit $h\nu = 10,2$ eV kaum verändert, während das S_4^+ -Signal deutlich hervortritt. So ist zu schließen, dass S_3 bei 450 K kaum im Schwefel vorhanden ist. S_4 besitzt jedoch einen größeren Partialdruck und lässt sich daher mit einer Anregungsenergie oberhalb der Ionisierungsenergie nachweisen.

Die VUV-Massenspektren zeigen damit, dass bei einer Temperatur von 450 K und einem Dampfdruck im Bereich des Feinvakuums ($1 \cdot 10^{-2}$ mbar $\geq p \geq 5 \cdot 10^{-4}$ mbar) der S_8 -Cluster dominant ist. Sein relativer Anteil am Schwefel beträgt wahrscheinlich mehr als 50 %. Eine präzisere Bestimmung ist nicht möglich, da mit $h\nu = 10,2$ eV nicht alle Schwefelspezies nachweisbar sind und S_8 mit $h\nu = 21,2$ eV bereits teilweise ionisch fragmentiert. Die Massensignale S_4^+ , S_5^+ und S_6^+ sind sehr intensiv, da S_4 , S_5 und S_6 einen hohen Anteil am gasförmigen Schwefel besitzen. Der S^- , S_2^- und S_7^- -Anteil ist jedoch vernachlässigbar klein [29, 69, 85].

Die Massenspektren zeigen nach Anregung im Bereich der S 2p-Kante eine deutliche Veränderung der Intensitäten zugunsten kleinerer Kationen. Dabei wird insbesondere das S_8^+ -Signal deutlich geringer. Bereits bei der Anregung im Bereich des Valenzkontinuums ($h\nu = 158,8$ eV) bilden S^+ , S_2^+ und S_4^+ die intensivsten Massenlinien. Eine mehrfache Valenzionisation größerer Cluster ohne Fragmentation wird ausgeschlossen, da der Querschnitt für Mehrfachionisation sehr gering ist. Zudem würde die Bildung von mehrfach geladenen S_6^- - und S_8^- -Clustern schon im Bereich des Valenzkontinuums zur Fragmentation führen. S–S-Bindungen im S_8 -Ring brechen leicht, wenn ein Elektron aus dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO¹) ins niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO²) angehoben wird, wie eine Simulation der Moleküldynamik zeigt [105]. Dieser Simulation zufolge haben Anregungsprozesse, die zur Anhebung von Valenzelektronen in nichtbindende Orbitale führen, starken Einfluss auf die Struktur der Schwefelcluster. Andererseits ist die Geometrie des S_8 -Rings dank starker σ - und π -ähnlicher Bindungen, die von 3s- und 3p-Elektronen gebildet werden, sehr stabil. Durch das Hinzufügen oder Entfernen eines Elektrons ändert sich dieses nicht [105].

Nach Anregung der 2p-Elektronen in diskrete Valenzzustände ($h\nu = 163,3$ eV) und in das 2p-Kontinuum ($h\nu = 173,8$ eV) werden alle Schwefelsignale relativ zum Untergrund intensiver. Dabei nimmt der relative Anteil der S_n^+ mit $n \leq 3$ stärker zu als der der übrigen Kationen. Mit diesen Anregungsenergien werden Fragmentationsabläufe

¹HOMO: (engl.) **H**ighest **o**ccupied **m**olecular **o**rbital

²LUMO: (engl.) **L**owest **u**noccupied **m**olecular **o**rbital

wegen der einfachen und mehrfachen Ionisation des Valenzkontinuums möglich. Dies wurde bereits in einer frühen Arbeit von Berkowitz und Chupka mit Elektronenstoß-Ionisation an Schwefel in der Gasphase gezeigt [9]. Mit Elektronenenergien oberhalb von 40 eV wird das Massenspektrum von S_2^+ , S_3^+ und S_4^+ dominiert und die relativen Intensitäten dieser Kationen bleiben bis 120 eV unverändert. Ebenso wurde bei Elektronenstoß-Experimenten von Rosinger et al. [92] bei Temperaturen von 430 K bis 490 K kein atomarer Schwefel festgestellt. Die Resultate der genannten Arbeiten stehen damit mit den vorliegenden Ergebnissen dieser Arbeit überein.

Man beobachtet darüber hinaus weitere Fragmentation, wenn Resonanz- und Kontinuumszustände im Bereich der S 2p-Kante angeregt werden. Dabei treten vor allem S_2^+ und S_3^+ als Fragmentationsprodukte auf. Deren Fragmentationskanäle werden daher anhand von Koinzidenzexperimenten untersucht und in Kapitel 4.1.4 und 4.5 diskutiert.

4.1.3 Massenspektren als Funktion der Temperatur

Bei den in Abbildung 4.3 aufgetragenen Massenspektren wurde eine konstante Anregungsenergie ($h\nu = 21,2$ eV) gewählt. Diese Energie liegt oberhalb der ersten Ionisierungsschwelle der Schwefelcluster. Mit diesem Experiment wird der Einfluss der Gastemperatur auf die Partialdrücke der Schwefelcluster untersucht.

Das Restgasspektrum (a) wurde unter einem Basisdruck von $8 \cdot 10^{-7}$ mbar und bei Raumtemperatur gemessen. Nach dem Einfügen von α -Schwefel in die Ofenkammer erhöht sich bei unveränderter Temperatur aufgrund des Dampfdrucks der Gesamtdruck auf $3,5 \cdot 10^{-6}$ mbar. Es ist das in (b) aufgetragene Spektrum messbar. Der Massenbereich $\frac{m}{q} < 50$ AME ist in diesen zwei Spektren um den Faktor 3 reduziert dargestellt.

Die für ein Restgas typischen Massen 18 (H_2O), 28 (N_2) und 32 (O_2) und die durch Pumpenöl entstehenden Massen (43, 55, 57) sind in beiden Spektren dominant. Im Schwefelspektrum bei Raumtemperatur sind jedoch bereits alle Schwefelclusterionen S_n^+ mit $2 \leq n \leq 8$ nachweisbar. Durch Erwärmung des Schwefels auf $T = 500$ K dominieren die Massenlinien des Schwefels das Spektrum. Die Relation der S_n^+ -Intensitäten mit $n \geq 3$ entspricht dem äquivalenten Spektrum in Abbildung 4.1. Bei dieser Gastemperatur kann man aufgrund der ausgeprägten Dominanz des S_3^+ annähernd von einem S_8 -Gas sprechen. Im Gegensatz zum Spektrum bei $T = 450$ K ist bei $T = 500$ K S_2^+ bereits die dominierende Spezies. Betrachtet man die Intensitätsrelationen der anderen Schwefelkationen und lässt das S_2^+ vorerst unberücksichtigt, so fällt keine wesentliche Differenz zu $T = 450$ K auf.

Konträr dazu wächst die Intensität des S_2^+ mit steigender Temperatur derart, dass

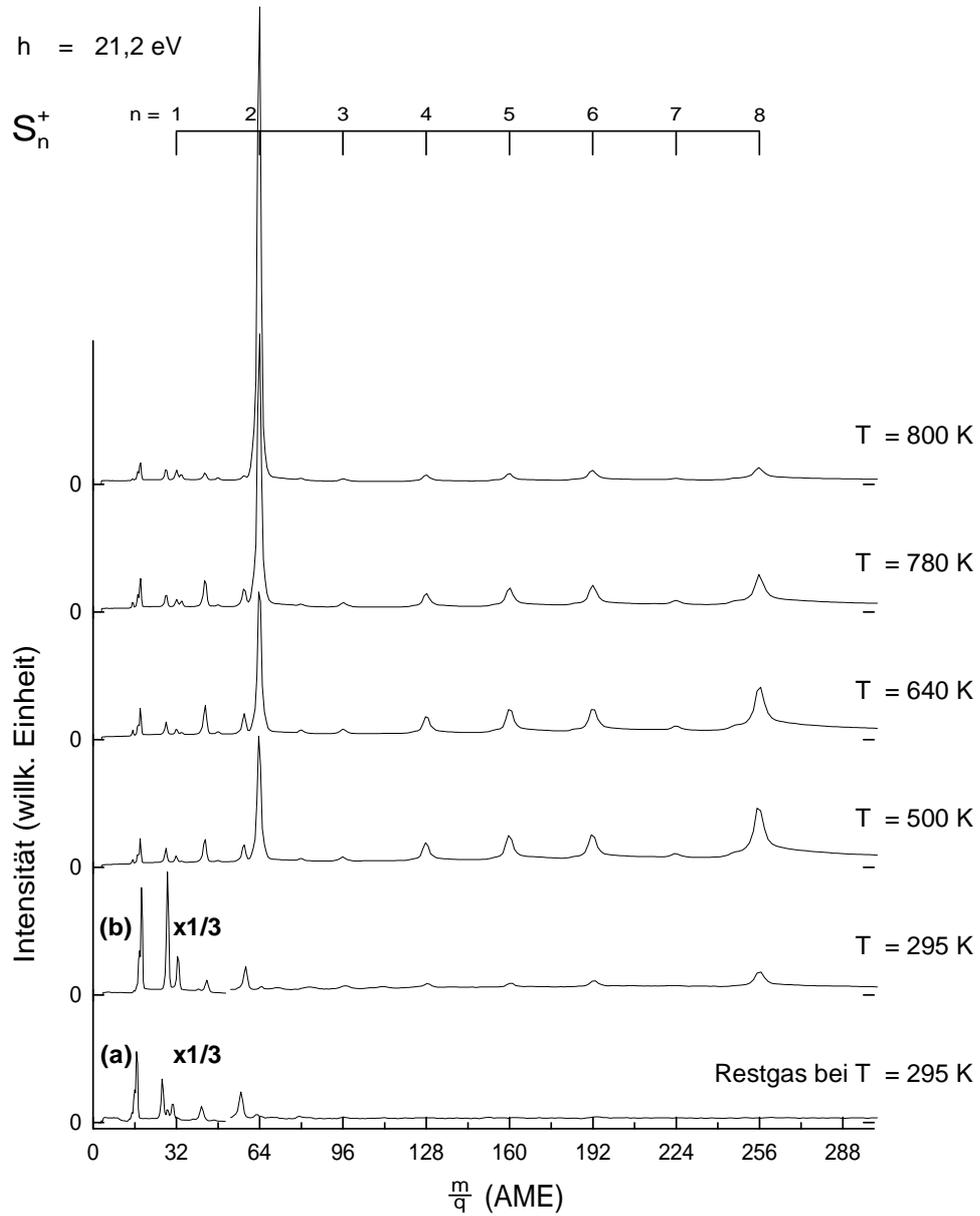


Abbildung 4.3: Massenspektren von Schwefel in der Gasphase und Restgas nach Photoionisation mit $h\nu = 21,2 \text{ eV}$ (He I). Das Restgasspektrum (a) wurde bei Raumtemperatur (295 K) gemessen.

bei $T = 800$ K annähernd exklusiv die Masse 64 gemessen wird. Neben dem S_2 besitzt auch das stabile SO_2 die Masse 64. Da jedoch keine Masse 48 (SO^+) auftritt, kann die Existenz von SO_2 ausgeschlossen werden. Zusätzliche ionische Fragmentation nach Mehrfachionisation scheidet ebenso als Ursache dieser Masse aus, da die Anregungsenergie nicht für Mehrfachionisation ausreicht. Vielmehr muss bei 800 K und unter einem Druck von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar schon durch thermische Dissoziation S_2 entstanden sein. Zwar schließen Berkowitz und Lifshitz [11] nach Photoionisation eine Fragmentation von S_8 unter Bildung von S_2 nicht aus. Jedoch wird vermutet, dass die Ladung beim größeren Fragment verbleibt, so dass stets neutrales S_2 die Folge wäre.

Als weiteres Ergebnis der vorliegenden Messreihe kann festgestellt werden, dass bis zu einer Temperatur von $T = 800$ K kein atomarer Schwefel entsteht. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten, bei denen adäquate Temperaturen jedoch bei höheren Drücken untersucht wurden. S_2 besitzt wie O_2 eine hohe Dissoziationsenergie aufgrund einer starken S–S-Bindung. Die Entfernung eines Valenzelektrons von S_2 stärkt diese Bindung sogar um ca. 1 eV, so dass erst bei Temperaturen von ca. 2000 K atomarer Schwefel zu erwarten ist [11].

4.1.4 Fragmentation

Bevor massenselektive Untersuchungen der elektronischen Zustände des Schwefels anhand von Ionenausbeutekurven durchgeführt und diskutiert werden, muss die Herkunft der detektierten Kationen geklärt sein. Konkret muss die Bedeutung der Fragmentation nach 2p-Anregung der Schwefelcluster bekannt sein.

Die Absorption weicher Röntgenstrahlen durch isolierte Cluster und Moleküle führt zu Prozessen, die mit der Bildung von Fragmenten enden. Zunächst wird durch die Absorption ein neutraler oder ein einfach geladener hochangeregter Zustand mit einem Innerschalenloch erzeugt. Die Relaxation dieses Zustandes findet bei Atomverbänden aus leichten Atomen vorwiegend als Augerübergang statt [44]. Dieser Prozess läuft auf einer Zeitskala von 10^{-17} s bis 10^{-14} s ab. Die Fragmentation läuft je nach Schwingungsfrequenz auf der Zeitskala von 10^{-14} s bis 10^{-13} s ab.

Sowohl bei Elektronenstoß- als auch bei Photoionisations-Experimenten zeigte sich, dass Schwefel nicht nur im Bereich von Absorptionskanten stark fragmentiert. So beobachtete man bei Elektronenstoß-Experimenten [9, 12], dass S_6 , S_7 und S_8 bei Anregungsenergien zwischen 70 eV und 75 eV verstärkt fragmentieren. Ebenso wurde von Grupe et al. [43] nachgewiesen, dass die bei Anregung mit 70 eV auftretenden S_3^+ - und S_4^+ -Kationen Fragmente von S_8 sind. Auch weitere Photoionisations-Experimente

weisen Fragmentationen nach [11].

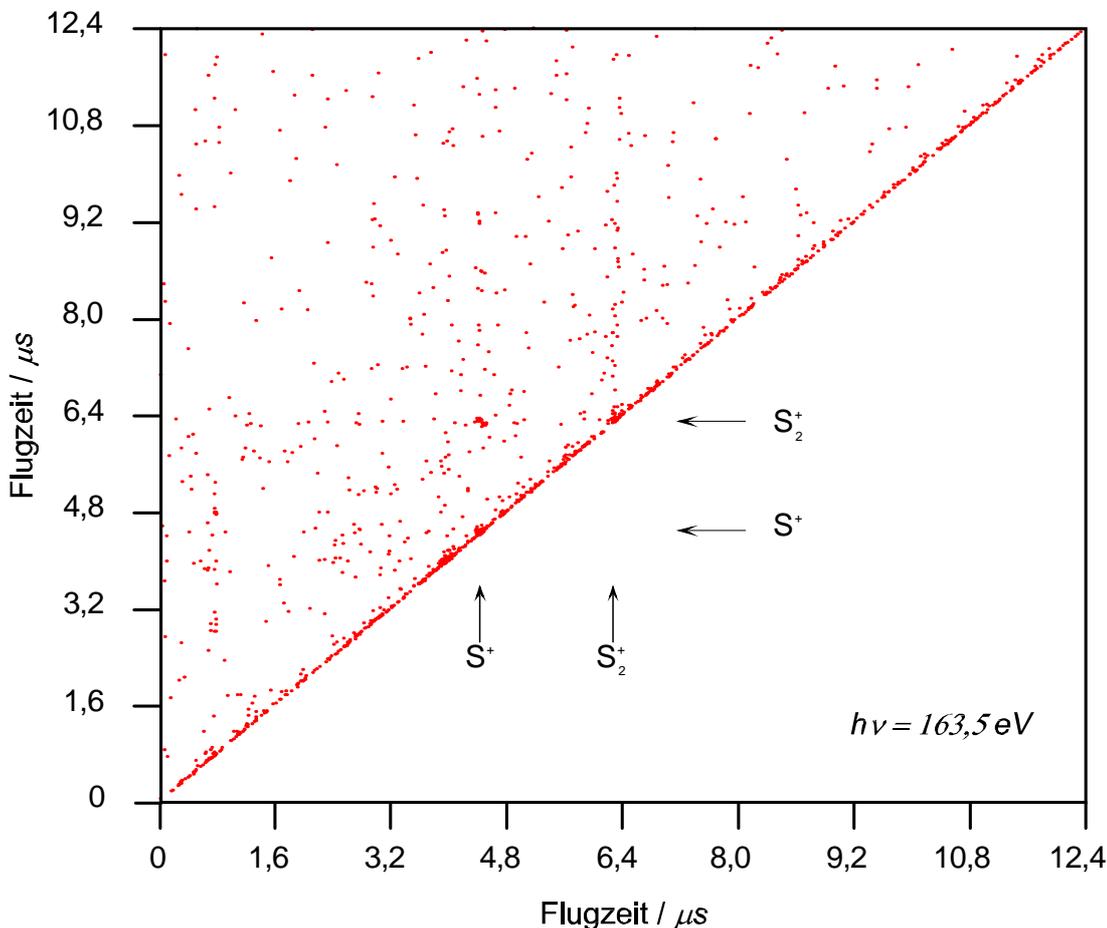


Abbildung 4.4: PEPIPICO-Spektrum nach Photoanregung im Bereich unterhalb der S 2p-Kante ($h\nu = 163,5 \text{ eV}$). Die Zeitauflösung beträgt 8 ns.

Daher müssen zunächst Fragmentationsprozesse untersucht werden, die durch Mehrfachionisation nach Photoanregung im Bereich der S 2p-Kante auftreten. Diese lassen sich durch PEPIPICO messen. Der Schwefel wird mit Photonenenergien im Bereich des S 2p-Kontinuums ($h\nu = 173,8 \text{ eV}$) und im Bereich der Valenzübergänge ($h\nu = 163,5 \text{ eV}$) angeregt. Bei beiden Messungen beträgt die Temperatur ca. 450 K um thermische Dissoziation zu reduzieren.

Die Abbildungen 4.4 und 4.6 zeigen die Spektren als Verteilung der Koinzidenzen in der $t_1 - t_2$ -Ebene. Sie ermöglichen die Identifikation der Fragmente. In den Abbildungen 4.5 und 4.7 sind diese Spektren dreidimensional dargestellt, um die Intensitätsrelationen der Signale zu verdeutlichen. Der Achsenursprung wird durch die Detektion

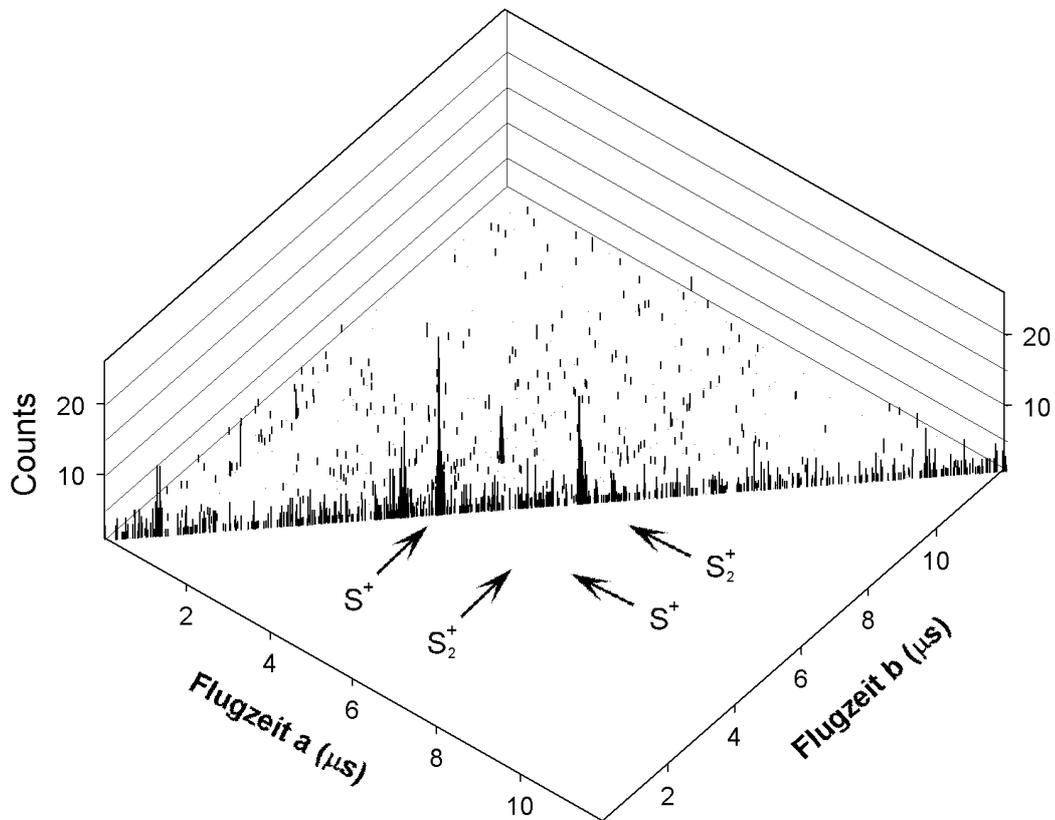


Abbildung 4.5: PEPICO-Spektrum aus Abbildung 4.4 in dreidimensionaler Darstellung. Die Anregungsenergie beträgt 163,5 eV.

des Photoelektrons festgelegt. Über die Abszisse (bzw. Ordinate) ist die Flugzeit des detektierten primären (bzw. sekundären) Kations aufgetragen. Ein gemessenes Signal stellt schließlich das Intensitätsintegral über ein zweidimensionales Zeitfenster dar. Bei beiden Messungen ist ein Zeitfenster von $4 \text{ ns} \times 4 \text{ ns}$ gewählt. Die Akkumulationszeit betrug bei beiden Messungen vier Stunden.

Bei Anregung in unbesetzte Valenzzustände ($h\nu = 163,5 \text{ eV}$) wird das PEPICO-Spektrum in Abbildung 4.4 gemessen. Es werden Dreifachkoinzidenzen sichtbar, die durch ionische Fragmentation eines mehrfach geladenen Mutterions möglich sind. Die intensiven Signale auf der Diagonalen entstehen dadurch, dass ein und dasselbe Kation doppelt detektiert wird. Sie sind demzufolge überwiegend Artefakte. Die aktuellen Koinzidenzsignale S^+/S^+ und S_2^+/S_2^+ auf der Diagonalen sind jedoch durch eine ausge-

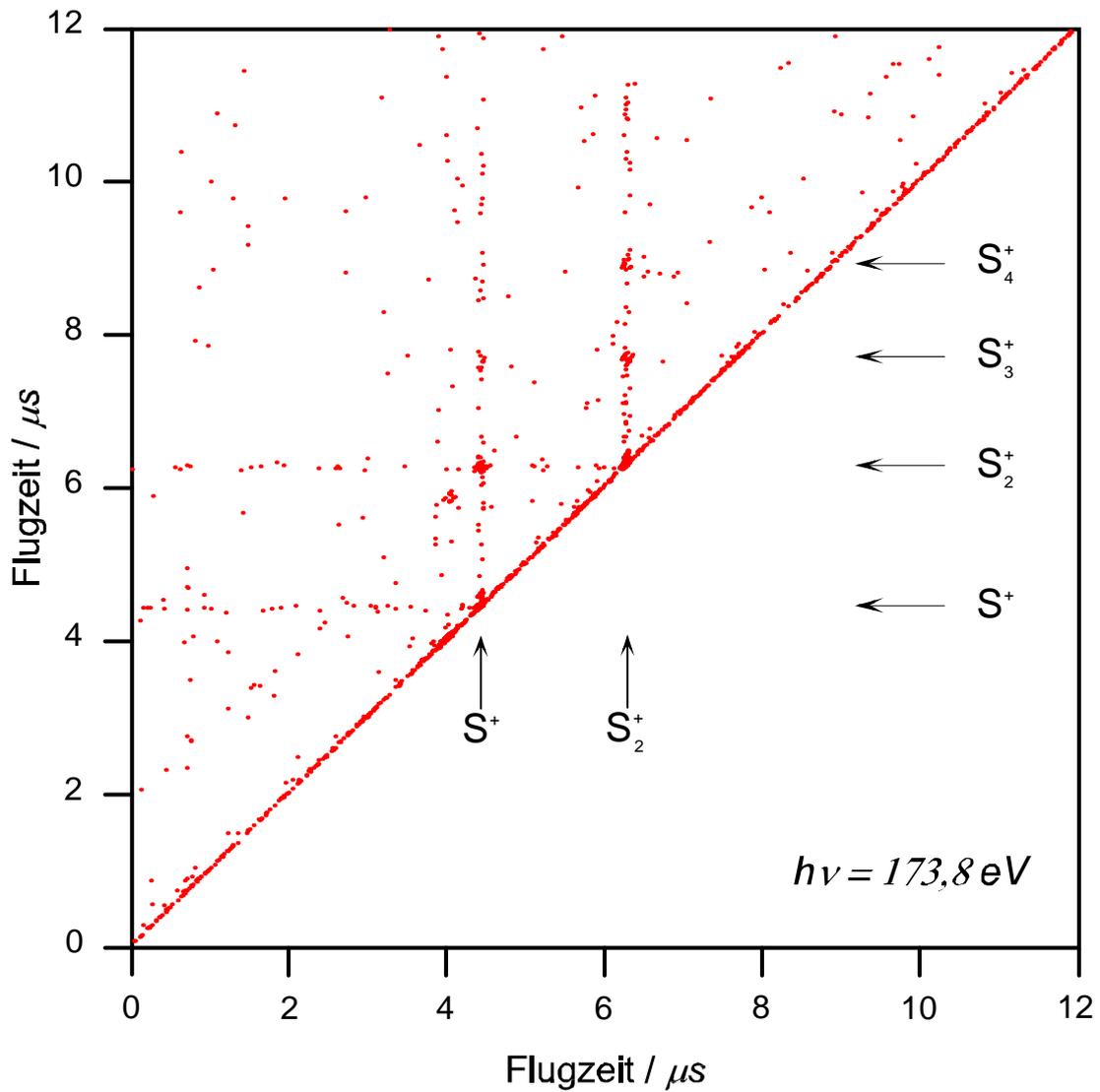


Abbildung 4.6: PEPIPICO-Spektrum nach Photoanregung im Bereich des S 2p-Kontinuums ($h\nu = 173,8 \text{ eV}$). Die Zeitaufösung betragt fur beide Koordinatenachsen 4 ns.

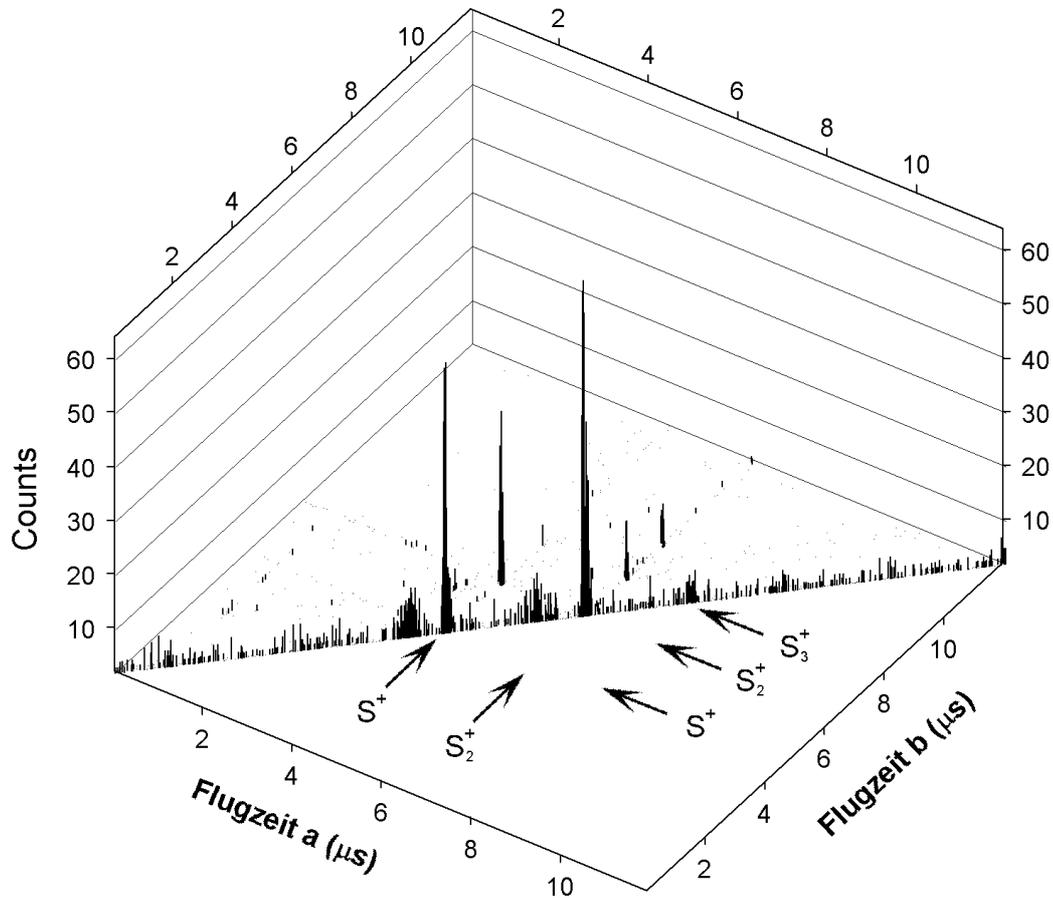


Abbildung 4.7: PEPICO-Spektrum aus Abbildung 4.6 in dreidimensionaler Darstellung. Die Anregungsenergie beträgt 173,8 eV.

prägte Intensität und Verteilung identifizierbar.

Wie bereits bei Koinzidenzmessungen an Argonclustern beobachtet [95, 100], treten auch beim Schwefel nach Anregung von Innerschalenelektronen dissoziative Doppelionisationen auf, die zur Bildung kleiner Kationenpaare führen. Aus Abbildung 4.4 ist ersichtlich, dass nach Anregung in die Valenzzustände nur Koinzidenzen der kleinsten Kationenpaare

$$S^+/S^+, \quad S^+/S_2^+, \quad S_2^+/S_2^+$$

auftreten. Ihre Intensitäten sind wegen der niedrigen Ionisationsquerschnitte gering.

Nach S 2p-Anregung in die Valenzzustände wird der Schwefelcluster kaum direkt ionisiert. Die Ionisation findet durch die Relaxation nach einer Augerprozess-Kaskade statt. Dabei wird das lokale Rumpfniveauloch wieder geschlossen. Die Relaxation über

den Augerzerfall kann zu einem shake-off-Prozess und damit zur Mehrfachionisation führen. Dadurch reduziert sich die Dichte der Valenzelektronen und folglich die Dichte der bindenden und antibindenden Elektronen. Für diesen Fall entstehen delokalisierte Lochzustände in den Valenzorbitalen. Dies schwächt die chemische Bindung des Clusters und kann zur Fragmentation führen [44]. Die Wahrscheinlichkeit einer Fragmentation durch Coulombexplosion steigt mit reduziertem Abstand der positiven Ladungen und ist demzufolge umso größer, je kleiner der Schwefelcluster ist.

Nachträglich sind damit auch die intensiven S^+ - und S_2^+ -Signale in Abbildung 4.1 bei $h\nu = 163,3$ eV interpretiert, die in Relation zur Valenzanregung erhöht sind. Es handelt sich zu einem großen Teil um Fragmente nach Mehrfachionisation eines größeren Clusters. Zudem sind die in Abbildung 4.1 ausgeprägten S_3^+ - und S_4^+ -Signale auf Einfachionisation nach 2p-Anregung ihrer neutralen Spezies zurückzuführen, da das PEPICO-Spektrum keine S_3^+ - und S_4^+ -Signale aufweist.

Die nach Valenzanregung in Koinzidenz auftretenden Fragmente S^+ und S_2^+ entstehen durch Multifragmentation doppelt positiv geladener S_8 -Ringe. Dieses liegt nahe, da die massenspektroskopischen Untersuchungen zeigten, dass die neutralen Isomere S_2 , S_3 und S_4 bei einer Temperatur von $T = 450$ K nur sehr geringen Anteil am Schwefel besitzen. Die Fragmente müssen daher aus dem dominierenden S_8 entstanden sein. Es ist daher im weiteren dieser Arbeit zu berücksichtigen, dass die partiellen Ionenausbeuten von S^+ und S_2^+ vor allem die elektronischen Eigenschaften des S_8 aufweisen werden.

Abbildung 4.6 zeigt das PEPICO-Spektrum nach Anregung im Bereich des S 2p-Kontinuums. Die Temperatur beträgt wiederum ca. 450 K. Es lassen sich darin folgende Kationenpaare mit den relativen Intensitäten I_{rel} identifizieren:

Paar:	S^+/S^+	S^+/S_2^+	S_2^+/S_2^+	S_2^+/S_3^+	S_2^+/S_4^+
$I_{rel}[\%]:$	34	16	41	5	4

Als doppelt geladene Vorläufer dieser Produkte scheinen nur die Kationen S_n^{++} ($2 \leq n \leq 6$) möglich zu sein. Das würde bedeuten, dass S_8 nicht ionisch fragmentiert. Dieses erscheint äußerst unwahrscheinlich, da dessen Eigenschaften sich nicht wesentlich von denen des S_6 unterscheidet. Es muß vielmehr berücksichtigt werden, dass auch Neutralteilchen bei der Fragmentation abspalten können. Im Vergleich zur Valenzanregung führt die direkte S 2p-Ionisation verstärkt zur Fragmentation von Schwefelclustern.

Nach Anhebung eines 2p-Elektrons über das Ionisationspotenzial kommt es zur direkten Ionisation und es bleibt ein Innerschalen-Lochzustand zurück. Als Relaxa-

tionsprozess folgt eine Augerkaskade, durch die ein zwei- oder mehrfach geladenes Kation gebildet wird. Die Abbildung 4.7 zeigt, dass nach Mehrfachionisation von S_6 oder S_8 auch größere Fragmente als S_2^+ entstehen. Daher ist festzustellen, dass die Wahrscheinlichkeit eines Mutterions S_6^{++} oder S_8^{++} hoch ist. Dabei entstehen zudem weitere neutrale Schwefelspezies. Präzisere Aussagen über die Fragmentationsdynamik sind möglich indem eine Analyse der Flugzeitverteilung der Koinzidenzen angestellt wird. Diese wird in Kapitel 4.5 durchgeführt.

Im Hinblick auf die Ionenspektren bleibt hier festzuhalten, dass sowohl im Bereich des S 2p-Kontinuums als auch Vorkantenbereich Fragmentation auftritt, bei der vor allem kleinste Cluster entstehen.

4.2 Partielle Ionenausbeuten

Bei der partiellen Ionenausbeute wird die Bildung einer stabilen ionischen Spezies S_n^+ separat als Funktion der Anregungsenergie gemessen. Die Anregungsenergie wird im Bereich der S 2p-Kante in kleinen Schritten quasi kontinuierlich durchlaufen. Durch die dabei auftretenden Fragmentationsprozesse werden die Ionenausbeuten der partizipierenden Spezies beeinflusst, da die Fragmentation in Relation zur Ionenflugzeit schnell abläuft. Es ist zu erwarten, dass die Ionenausbeute des Mutterions reduziert und die der Fragmentationsprodukte angehoben werden. Dadurch ergibt die partielle Ionenausbeute Informationen sowohl über die elektronischen Eigenschaften als auch über Fragmentationsprozesse.

In Abbildung 4.8 ist die Serie der partiellen Ionenausbeuten von S_n^+ ($1 \leq n \leq 8$) dargestellt. Die Quelltemperatur betrug während aller Messungen dieser Serie 450 K. Die Messungen wurden am HE-TGM 2 mit einer Energieauflösung $\frac{E}{\Delta E} \approx 300$ gemessen. Die dargestellten Spektren sind um den Einfluss des exponentiell abfallenden Photonenflusses bereinigt, indem sie als Quotient aus der gemessenen Ionenausbeute und dem synchron gemessenen Photonenfluss bestimmt wurden. Die Kalibrierung der Energieskala erfolgte mithilfe des Referenzgases Schwefelhexafluorid. Dieses besitzt wohlbekannte Resonanzen im Bereich der S 2p-Kante [111].

Die Spektren zeigen zwischen 162 und 167 eV diskrete Anregungen in die niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale. Daran schließen sich die Übergänge in die molekularen Rydbergzustände an, wie sie in den S_n^+ -Spektren mit $n = 1..3$ zwischen 167 und 172 eV durch Resonanzstruktur sichtbar sind. Oberhalb der S $L_{3,2}$ -Ionisationsenergien, die in Abbildung 4.8 für den S_8 -Cluster angegeben sind [5], werden diese vom S 2p-Kontinuum

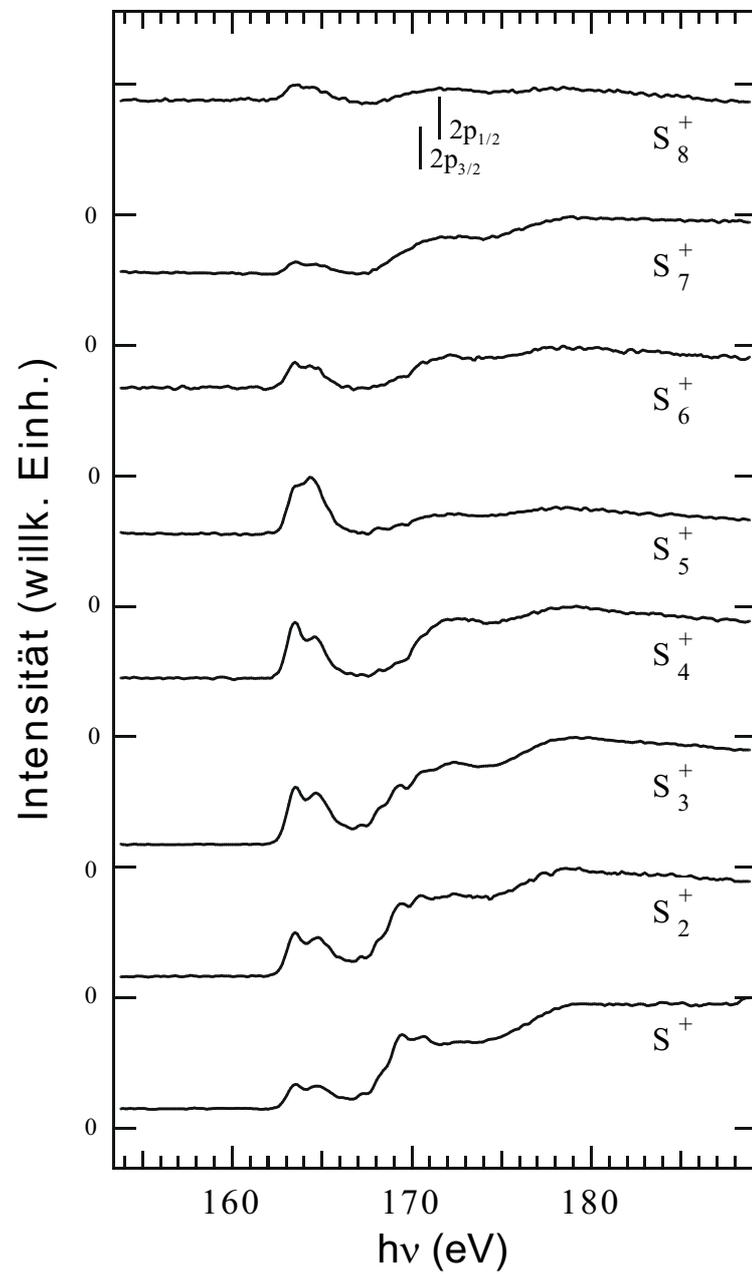


Abbildung 4.8: Partielle Photoionenausbeuten der S_n^+ -Kationen im Bereich der S $L_{3,2}$ -Kante. Die markierten S 2p-Ionisationsenergien beziehen sich auf S_8 [5].

gefolgt, in dem eine breite Formresonanz bei etwa 179 eV sichtbar wird.

Das einfach ionisierte Kation des dominanten S_8 zeigt ein starkes Valenzkontinuum, von dem sich die Resonanzen der Valenzübergänge und das S 2p-Kontinuum nur schwach abheben.

Das starke Valenzkontinuum war zu erwarten, da S_8 der dominierende Cluster bei 450 K ist. Die unbesetzten Valenzzustände des S_8 sind grundsätzlich von antibindendem Charakter. Zwar besitzt auch der ionische S_8 -Cluster eine stabile Ringstruktur, wenn ein Elektron hinzugefügt oder entfernt wird [39], da die S–S-Bindungen aus starken σ - und π -Bindungen der 3s- und 3p-Elektronen gebildet werden. Wird jedoch ein Elektron photoinduziert aus den besetzten Valenzzuständen in einen unbesetzten Valenzzustand angeregt, so verändert sich die elektronische Struktur derart, dass es leicht zum Bruch der S–S-Bindung kommt [105].

Bei der Anregung eines S 2p-Elektrons in ein unbesetztes Valenzorbital wird das Innerschalenloch über einen Augerprozess durch ein Elektron aus den besetzten Valenzzuständen gefüllt. Gemäß den Dipol-Auswahlregeln für Elektronenübergänge sind dies insbesondere Elektronen aus bindenden σ -Zuständen. Dieses hat wie beim Übergang HOMO \rightarrow LUMO eine Schwächung der S–S-Bindung zur Folge, die durch den Bindungsbruch stabilisiert wird.

Die schwachen Resonanzen im Valenzbereich des S_8^+ -Spektrums stehen im Gegensatz zu intensiven Resonanzen im Valenzbereich der partiellen Ionenausbeuten der S_n^+ mit $1 \leq n \leq 4$. Der Bruch des S_8^+ -Ringes nach photoinduziertem Übergang in die Valenzzustände hat demzufolge mehrfache Bindungsbrüche zur Folge, durch die kleinste S_n^+ -Cluster auch als Fragmente entstehen.

Im Gegensatz zum S_8^+ -Spektrum gibt es in den Spektren der kleineren Cluster einen starken Intensitätsanstieg im Bereich der 2p-Kante. Dieser ist umso deutlicher je kleiner die betrachtete Spezies ist. Eine Ausnahme stellt dabei das S_5^+ -Spektrum dar. In diesem ist ein im Vergleich zum Valenzbereich schwaches 2p-Kontinuum zu beobachten.

Das schwache 2p-Kontinuum des S_8^+ -Spektrums und das intensive 2p-Kontinuum der S_n^+ -Spektren mit $1 \leq n \leq 4$ sind konsistent zu den beobachteten Koinzidenzmessungen.

Die Photoanregung oberhalb einer Innerschalen-Absorptionskante führt oftmals zu Mehrfachionisationen, wie sowohl an Argon [65] als auch an der S 1s-Kante bei Schwefelclustern [94] beobachtet wurde. Die direkte Ionisation wird hierbei von shake-off-Prozessen begleitet, wodurch neben dem hoch angeregten Innerschalen-Lochzustand Elektronen aus den bindenden Valenzorbitalen emittiert werden. Dieser Zustand rela-

xiert durch Coulombexplosion, deren Endprodukte neben kleinsten S_n -Kationen auch Neutralteilchen sein dürften:



Das S_6^+ -Spektrum weist mehrere Parallelen zur S_8^+ -Ausbeute auf. So besitzt es ebenso ein hohes Valenzkontinuum, auf dem die diskreten Valenzübergänge mit ähnlich schwacher Intensität zu messen sind. S_6 besteht ebenso wie S_8 aus stabilen, gefalteten Ringen [23, 84] so dass die Photoanregung von 2p-Elektronen in die Valenzzustände ähnliche Prozesse verursachen, wie für das S_8 oben beschrieben.

Die Fragmentation nach dissoziierender Doppelionisation ist für Anregungsenergien im Vorkantenbereich jedoch von geringer Bedeutung. Die Doppelionisation wird erst oberhalb der Absorptionskante dominant. Starke Resonanzen im Bereich der Valenzübergänge relativ zum schwachen S 2p-Kontinuum deuten darauf hin, dass diese Kationen in erster Linie durch fragmentationsfreie Einfachionisation gebildet werden. Die Ionenausbeutekurven im Bereich der Valenzübergänge lassen sich demzufolge für Untersuchungen der elektronischen Struktur der Spezies heranziehen. Eine detaillierte Analyse der Valenzübergänge wird in Kapitel 4.2.1 gegeben.

4.2.1 Cluster-Geometrien

Die stabilen ringförmigen Geometrien von S_6 , S_7 und S_8 gelten als bekannt, da sie durch Experimente am flüssigen und festen Schwefel nachgewiesen wurden. Es ist jedoch bislang noch nicht gelungen Geometriebestimmungen dieser Cluster in der Gasphase durchzuführen. Eine solche Bestimmung ist für alle in der Gasphase auftretenden Cluster anhand ihrer partiellen Ionenausbeute durch die Analyse der Valenzübergänge nach S 2p-Anregung möglich.

In Abbildung 4.9 sind die partiellen Ionenausbeuten aller bei $T = 450$ K beobachteten Schwefelkationen über die Anregungsenergie im Bereich der S 2p-Valenzübergänge aufgetragen. Da für die Geometriebestimmung der Fokus auf die Analyse der Valenzübergänge ($h\nu = 162 - 168$ eV) gelegt wird, wurde der durch Valenzionisation entstehende Untergrund subtrahiert. Die beobachtete Struktur setzt sich aus resonanten Übergängen von S 2p-Elektronen in die unbesetzten Valenzzustände zusammen. Die Absorptionsquerschnitte wurden mithilfe der Extended-Hückel-Theorie simuliert.

Die Rechnungen wurden mit dem Programmpaket CACAO von Mealli und Proserpio durchgeführt [66, 67]. Die aufgrund bestehender Studien [84, 101] favorisierten Geometrien der Schwefelcluster, die im Kapitel 2.5.3 beschrieben sind, wurden den

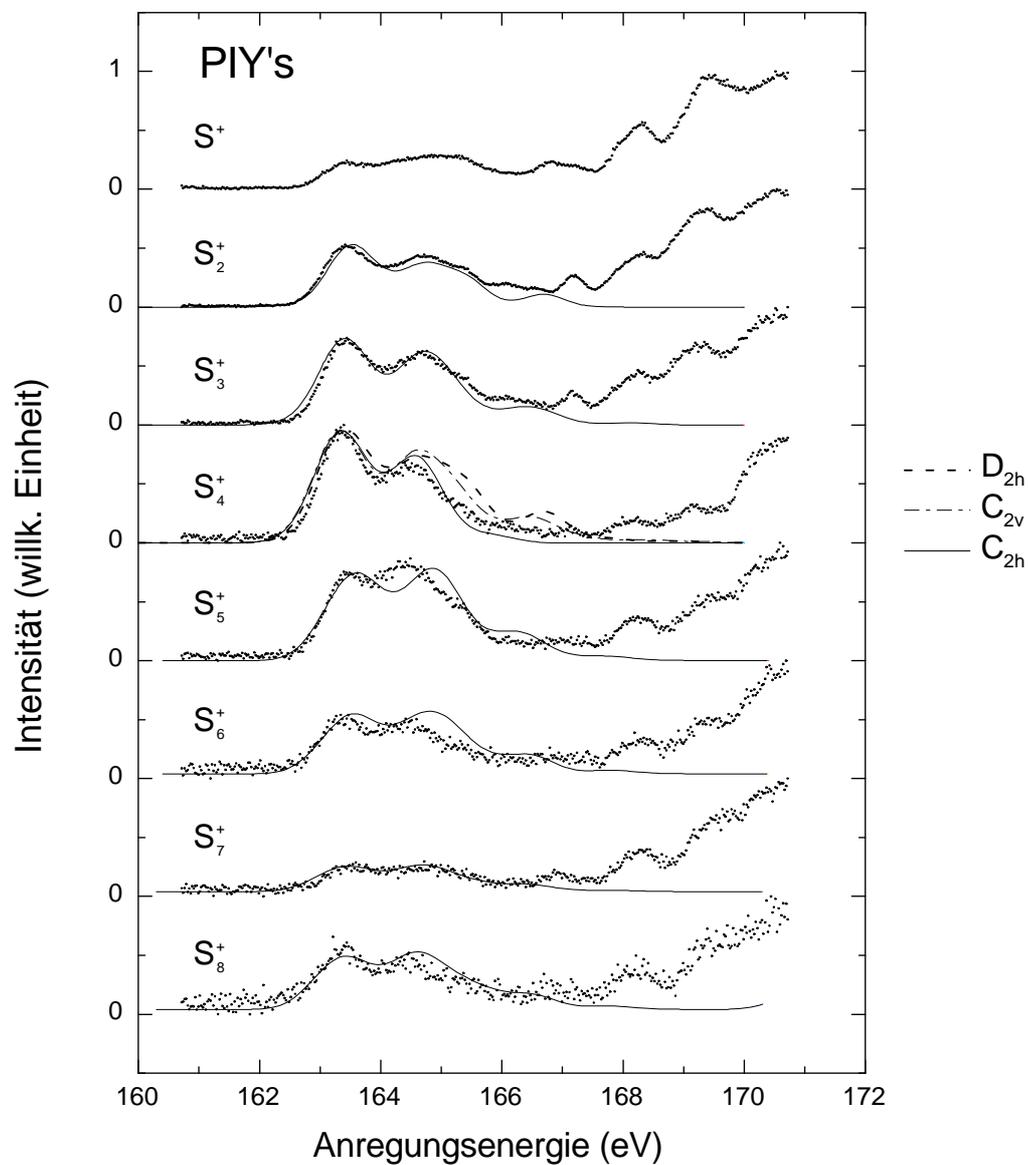


Abbildung 4.9: Valenzübergänge im Bereich der S 2p-Kante. Die experimentellen Daten (Punkte) wurden als partielle Ionenausbeuten bei einer Temperatur $T = 450$ K gemessen. Unterlegt sind die Spektren mit Simulationen des Photoabsorptionsquerschnittes für die Übergänge in die unbesetzten Valenzzustände. Sie basieren auf semiempirischen EHT-Rechnungen. Für das S_4^+ -Kation sind Simulationen mehrerer Geometrien dargestellt.

Rechnungen zugrundegelegt. Da sich der beobachtete Cluster in einem ionisch angeregten Zustand befindet, bei dem die Valenzelektronen die um 1 erhöhte Kernladung erfahren, kann die $Z + 1$ -Näherung angewandt werden um das 2p-angeregte S-Atom zu beschreiben. Alle S-Atome im Cluster sind gleichberechtigt, was durch Symmetrieüberlegungen berücksichtigt wird. Die Rechnung ergibt relative Energieniveaus für die Valenzzustände. Die relative Intensität eines Übergangs in einen unbesetzten Valenzzustand ergibt sich aus dem Betragsquadrat $|x|^2$ des Übergangsmatrixelementes. Die simulierten Spektren, wie sie in Abbildung 4.9 aufgetragen sind, ergeben sich durch Faltung von Gaußfunktionen mit der Amplitude $|x|^2$ und einer Linienbreite (FWHM³ = 0,53 eV), die dem Experiment angepasst ist.

Für alle S_n ($2 \leq n \leq 8$) wurden die Simulationsrechnungen durchgeführt. In Abbildung 4.9 sind die Ergebnisse in direktem Vergleich zu den experimentellen Ionenausbeuten dargestellt. Im folgenden werden die Ergebnisse hinsichtlich der Geometrien diskutiert.

S₈: Die stabile Geometrie des S₈ besteht aufgrund starker σ - und π -Bindungen, die durch 3s- und 3p-Elektronen gebildet werden. Dieses ändert sich auch nicht, wenn ein Valenzelektron entfernt wird [105]. Die Geometrie mit D_{4d} -Symmetrie wurde bereits vielfach untersucht und gilt als bekannt. S₈ kann daher als Referenzmodell für die in dieser Arbeit verwendete Methode der Geometriebestimmung genutzt werden. Das S₈ bildet einen kronenförmigen Ring mit konstanten mittleren Kernabständen zwischen benachbarten Atomen. Die Parameter sind Kapitel 2.5.3 zu entnehmen.

Die in Abbildung 4.9 dargestellte Simulation der Valenzübergänge zeigt, dass als Resultat der Spin-Bahn-Aufspaltung zwei intensive Maxima bei 163,4 eV und 164,6 eV, sowie eine Schulter an der höherenergetischen Seite zu erwarten sind. Die partielle Ionenausbeute des S₈⁺ zeigt ebensolche Struktur. Die Spin-Bahn-Aufspaltung ist deutlich sichtbar. Bei der Simulation treten höher liegende Valenzzustände auf. Diese sind durch die partielle Ionenausbeute nachgewiesen. Während ein Maximum bei ca. 163,4 eV durch das Experiment wiedergegeben wird, ist das zweite Maximum leicht verschoben.

Es ist nicht auszuschließen, dass die bei der Extended-Hückel-Rechnung nicht berücksichtigten d-Orbitale einen Beitrag zu der Abweichung leisten. Semiempirische Rechnungen der zyklischen S₆- und S₈-Cluster ergaben zwar für die Grund-

³FWHM: (engl.) full width at half maximum

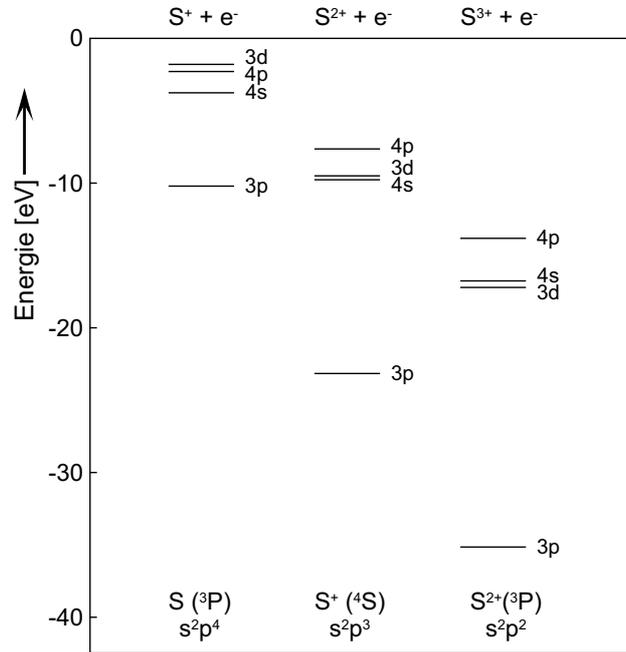


Abbildung 4.10: Experimentell bestimmte Orbitalenergien der Niveaus 3p, 3d, 4s und 4p in S, S^+ und S^{2+} . Die Termwerte sind auf die Ionisierungsgrenze bezogen [107].

zustandsenergie einen vernachlässigbaren Anteil durch die d-Orbitale des divalenten Schwefels [22]. Auch beträgt die Energie des d-Orbitals nur 1% der Energie des p-Orbitals [21]. Jedoch zeigten Untersuchungen der Energieniveaus angeregter Zustände des Schwefels beim Vergleich mit Experimenten eine größere Übereinstimmung wenn die d-Orbitale miteinbezogen wurden [114]. Abbildung 4.10 verdeutlicht, dass der Ionisationsgrad beim S-Atom großen Einfluss auf die Valenzorbitale besitzt.

S_7 : Die Resonanzen in der S_7^+ -Photoionenausbeute sind von schwacher Intensität, wie sie aufgrund des durch Massenspektroskopie nachgewiesenen niedrigen Partialdruckes zu erwarten waren [12]. Auch für S_7 kann die Geometrie als bekannt betrachtet werden.

Die Simulation zeigt zwei Maxima bei 163,3 eV und 164,7 eV, die durch das Experiment belegt werden. Auch das Intensitätsverhältnis der Maxima sowie die Schulter zu höherer Anregungsenergie sind sehr gut wiedergegeben, so dass die Geometrie des S_7 mit dieser Arbeit auch in der Gasphase bestätigt werden kann.

S_6 : S_6 besitzt ebenso wie S_8 eine hochsymmetrische Ringstruktur [108, 84]. Die Simu-

lation der Valenzübergänge zeigt wie beim S_8 eine Abweichung in der Position und der Intensität der Maxima, deren Interpretation in Analogie zum S_8 -Spektrum zu geben ist, so dass auf die dortige Diskussion verwiesen wird.

S₅: Die auffälligste Resonanzstruktur in den Valenzübergängen zeigt die S_5^+ -Ausbeute. Wie bei allen Ausbeuten treten zwei ausgeprägte Maxima auf. Im Gegensatz zu allen anderen Ionenausbeuten liegt das Intensitätsmaximum jedoch bei höherer Photonenenergie ($h\nu_{max} = 164,5$ eV). Da die Geometrie des S_5 experimentell bislang noch nicht eindeutig nachweisbar war, wird in diesem Fall eine Diskussion des Spektrums an unterschiedlichen Geometrien durchgeführt. In Abbildung 4.11 sind die in der Literatur [52, 84] favorisierten Geometrien mit C_s - und C_2 -Symmetrie und die sich daraus ergebenden simulierten Spektren im Vergleich zur Photoionenausbeute von S_5^+ dargestellt. Diese Formen sind erheblich stabiler als eine planare Kettenform mit C_s -Symmetrie oder ein planarer Ring [19, 52, 84].

Ab-initio-Rechnungen ergaben für eine nicht planare Ringform mit C_s -Symmetrie ein Minimum bei der Potenzialenergie. Zwar ergibt die auf ihr basierende Simulation eine nicht ganz befriedigende Übereinstimmung bezüglich der Energiepositionen, jedoch ist festzuhalten, dass die allgemeine Form des Spektrums und insbesondere die Verschiebung des Intensitätsmaximums zugunsten von Übergängen in höher liegende, unbesetzte Valenzzustände wiederzufinden ist. Die zweite Simulation entspräche der Photoionenausbeute bei C_2 -Symmetrie. Sie ergibt bei der Bestimmung der Gesamtenergien einen nur leicht höheren Wert als die C_s -Struktur. Die Simulation weicht allerdings deutlich vom Experiment ab.

Es ist deutlich zu erkennen, dass im Vergleich zur C_s -Struktur für die C_2 -Struktur die niedrigsten Valenzzustände bezüglich der Energiepositionen zusammengedrückt sind und ein Intensitätsmaximum bei 163,9 eV deutlich ausgeprägt ist. Die Photoionenausbeute zeigt hingegen eine Form der Resonanzen, deren Breite zwar dem C_2 -Spektrum entspricht, deren allgemeine Form aber stark von dieser abweicht. Für den S_5 -Cluster ist nicht auszuschließen, dass es sich um eine Polymorphie handelt. Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse erscheint das C_s -Isomer jedoch dominant.

S₄: Die Geometrie des S_4 ist ein in der Literatur immer noch kontrovers diskutiertes Problem. Grundlagen der dortigen Diskussion sind fast ausschließlich Ergebnisse theoretischer Arbeiten [52, 72], da bislang kaum experimentelle Ergebnisse vorliegen [84]. In der Diskussion werden jedoch drei planare Formen favorisiert, die

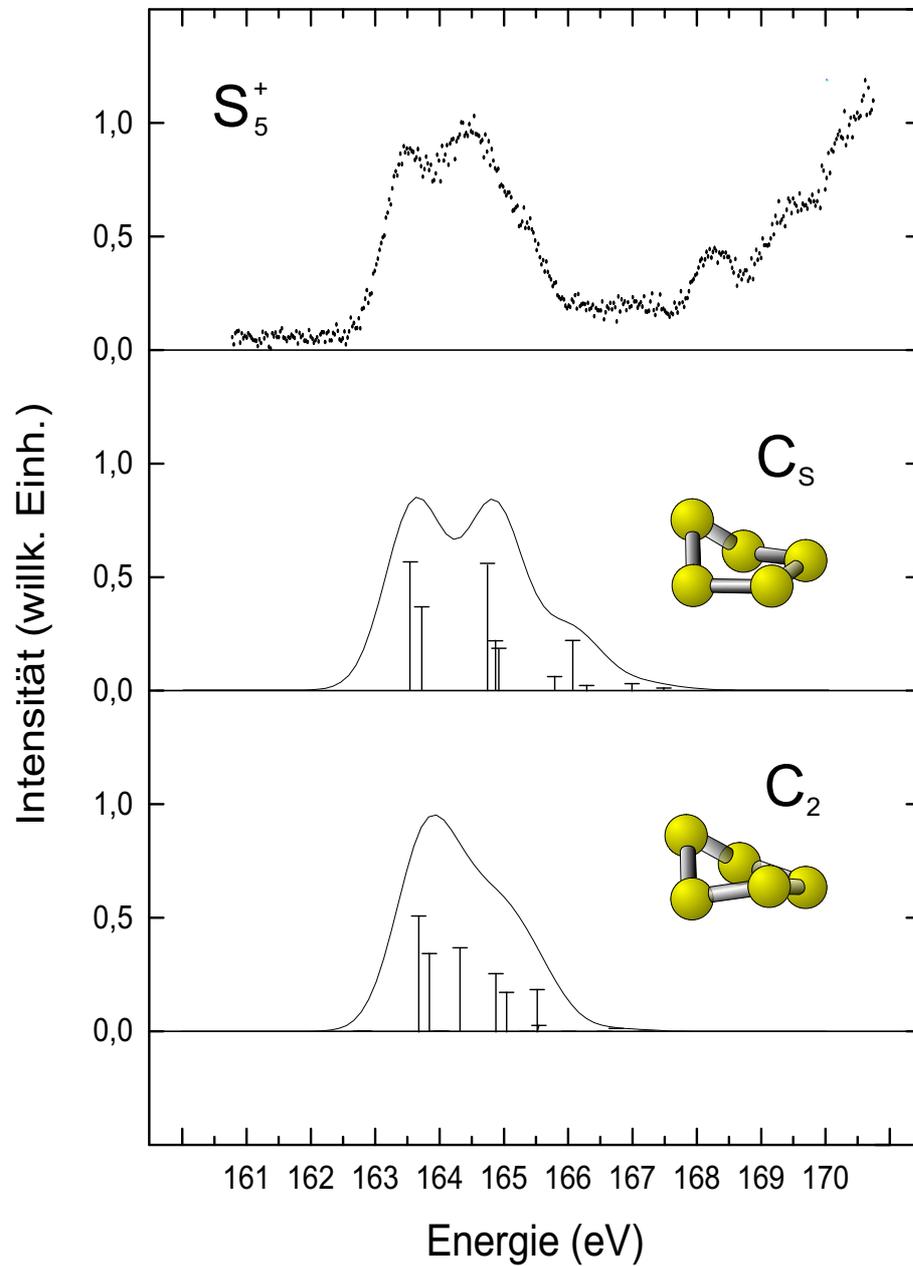


Abbildung 4.11: Die partielle S_5^+ -Ionenausbeute (oben) steht im Vergleich zu simulierten Spektren. Die Simulationen beziehen sich auf die abgebildeten Geometrien. Die Übergangswahrscheinlichkeiten in die Valenzzustände sind als Histogramme hinzugefügt.

in Abb. 4.12 dargestellt sind.

Die partielle Ionenausbeute von S_4^+ zeigt zwei intensive Maxima bei 163,35 eV und 164,45 eV. Wobei das absolute Maximum in Relation zu den Ausbeuten der größeren Kationen zu niedriger Anregungsenergie verschoben ist. Extended-Hückel-Rechnungen wurden im Rahmen dieser Arbeit für die drei favorisierten Geometrien durchgeführt. Die daraus resultierten simulierten Photoabsorptionsquerschnitte für die drei Isomere sind der Messkurve in Abb. 4.9 beigelegt.

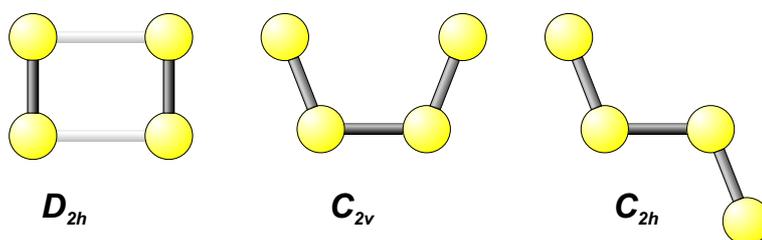


Abbildung 4.12: Die favorisierten Geometrien des S_4 . Bei allen dreien handelt es sich um planare Strukturen.

Das *trans*-Isomer mit C_{2h} -Symmetrie ergibt intensive Übergänge in eng beieinander liegende unbesetzte Valenzzustände, so dass die Simulation nur zwei Maxima aufweist, durch die das Messergebnis befriedigend wiedergegeben wird. Die Extended-Hückel-Rechnungen zu den Kettenstrukturen weisen dem hingegen ein breiteres Band an Zuständen auf. Dieses ist durch veränderte elektronische Wechselwirkungen aufgrund der niedrigeren Symmetrie möglich. Die Bandbreite wird durch das Experiment nicht ausreichend wiedergegeben. Das Experiment weist jedoch in unterschiedlichen Bereichen mit allen Simulationen Ähnlichkeiten auf. Daher ist zu vermuten, dass aufgrund der hohen thermischen Energie keine uniforme Geometrie besteht, sondern Anteile aller Isomere vorhanden sind. Folglich handelt es sich auch beim S_4 um Polymorphie.

Das Ergebnis stimmt somit mit einer Reihe von Studien überein, die unter Anwendung unterschiedlicher Messverfahren entstanden sind [84, 52]. Es ist daher höchst wahrscheinlich, dass es sich beim S_4 um eine Mischung unterschiedlicher Geometrien handelt. Polymorphismen dieser Art sind in der Chemie bekannt. Sie sind unter anderem bei Van-der-Waals-Molekülen, wie dem Benzol-Dimer, beobachtet worden [82].

Verantwortlich dafür ist eine flache Potenzialenergiefläche im Grundzustand. Ei-

ne Mischung der drei S_4 -Strukturen ist ebenso wahrscheinlich, da sie nach theoretischen Arbeiten ähnlich stabile Isomere bilden [72] und in Infrarotspektren gleichzeitig nachgewiesen wurden [73]. Mit dieser Arbeit ist allerdings ein Indiz für die Dominanz von *trans*-Isomeren beim S_4 im gasförmigen Schwefel gegeben.

S_3 : In der Literatur hat sich bei der Diskussion der Geometrie des Schwefel-Trimers die Ozon-ähnliche Form mit C_{2v} -Symmetrie durchgesetzt [7, 83]. Dass diese die Grundzustandsgeometrie darstellt, wurde insbesondere durch Raman-Spektroskopie gezeigt [64]. Auch die bislang genauesten *ab initio*-Rechnungen stimmen mit dieser Darstellung überein [84]. Da die elektronischen Eigenschaften des Sauerstoffs denen des Schwefels ähnlich sind, ist eine Interpolation der Strukturen von O_3 , SO_2 und S_2O begründet [72]. Sie lässt die C_{2v} -Form nicht überraschend erscheinen. Die Bindungslängen betragen 1,93 - 1,95 Å.

Die auf diesen Daten basierende Simulation des Spektrums steht zwar in sehr guter Übereinstimmung mit der Photoionenausbeute, jedoch wird die Ausbeute des ionisierten S_3 durch Fragmentationsprodukte überlagert, so dass sie nicht anhand der Simulation diskutiert werden darf. Selbiges gilt für S_2^+ .

Durch die Massenspektroskopie wurde in Abschnitt 4.1.2 nachgewiesen, dass im untersuchten Schwefelgas kein atomarer Schwefel auftritt. Die S^+ -Ionenausbeute zeigt jedoch eine ausgeprägte NEXAFS-Struktur, die auf eine Vielzahl differenter Fragmentationsprozesse im Bereich der S 2p-Kante hinweist. S^+ ist dabei ein Endprodukt.

4.2.2 Valenzzustände

Breibt man die Clusterquelle bei einer Temperatur von 450 K, so sind alle Schwefelkationen von S_2^+ bis S_8^+ nachweisbar. Der Gasdruck beträgt unter diesen Bedingungen weniger als $1 \cdot 10^{-5}$ mbar. Wir wissen bereits, dass im Bereich der S 2p-Kante Fragmentation von einfach und doppelt ionisiertem S_8 auftritt, welche Einfluss auf die Photoionenausbeuten der entstehenden Fragmente hat. Deren partielle Ionenausbeutekurven spiegeln daher nicht nur die elektronische Struktur ihrer neutralen Spezies wider, sondern auch die des S_8 .

Für die Untersuchung der Valenzzustände des S_8 werden daher neben der partiellen Ionenausbeute des S_8^+ auch die partiellen Ionenausbeuten der Fragmente S_2^+ und S_3^+ gemessen und anhand ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit erzielter Simulationen der Absorptionsquerschnitte diskutiert.

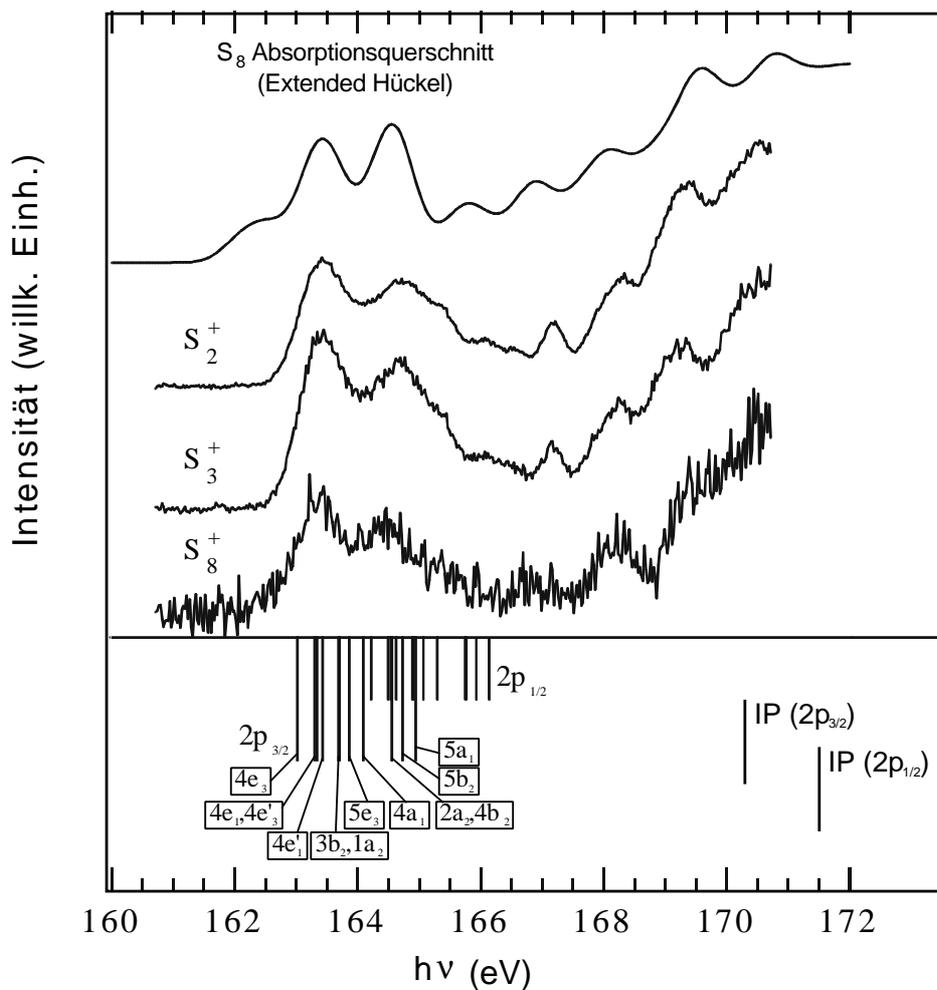


Abbildung 4.13: Partielle Photoionenausbeuten der S_8^+ -Kationen sowie der S_2^+ - und S_3^+ -Kationen im Bereich der S $L_{3,2}$ -Kante. Darüber ist der theoretisch bestimmte Absorptionsquerschnitt von S_8 aufgetragen. Die Positionen und die Bezeichnungen der niedrigsten Valenzzustände sind der Literatur entnommen [5].

In Abbildung 4.13 ist der NEXAFS-Bereich der partiellen Photoionenausbeuten von S_2^+ und S_3^+ im Vergleich zu dem des S_8^+ aufgetragen. Den Spektren ist der simulierte Absorptionsquerschnitt für das S_8 hinzugefügt. Dieses Spektrum wurde basierend auf Extended-Hückel-Rechnungen und unter Berücksichtigung von bekannten Rydbergzuständen [16] bestimmt. Die Valenzzustände aus den Extended-Hückel-Rechnungen sind der Abbildung 4.13 hinzugefügt. Die Ionenausbeutekurven wurden mit einer spektralen Auflösung $\frac{E}{\Delta E} \approx 2000$ gemessen.

Es ist zu sehen, dass die Strukturen der S_2^+ -, S_3^+ - und S_8^+ -Ausbeuten sehr große Ähnlichkeiten aufweisen. Zudem ist die Form des simulierten S_8^+ -Spektrums dem experimentellen S_8^+ -Spektrum bemerkenswert ähnlich. Dieses Ergebnis steht damit in einer Reihe erfolgreicher früherer Anwendungen von EHT-Rechnungen auf Innerschalen-Spektren [50, 96, 117].

Unter Annahme der Lebensdauererweiterung bei gegebener Bandbreite der Anregung lässt sich der Absorptionsquerschnitt simulieren. Die Termwerte der Valenzübergänge lassen sich durch die Anpassung der Extended-Hückel-Ergebnisse an das Experiment bestimmen. Aufgrund der so gebildeten Simulation zeigt sich, dass die breiten Strukturen der Anregung in unbesetzte Valenzorbitale aus einer Bande von Zuständen gebildet werden.

Der Abbildung 4.13 sind Bezeichnungen der unbesetzten Molekülorbitale hinzugefügt, die zum S 2p-Absorptionsquerschnitt von S_8 beitragen. Die Orbitale leiten sich aus Überlegungen zum Koopmans'schen-Theorem und zu erwartenden optischen Übergängen nach den Referenzen [88, 102] und [92] ab. Die Beziehung zwischen der energetischen Lage der errechneten besetzten Molekülorbitale aus Referenz [88] und den experimentell abgeleiteten [102] kann durch eine Gerade befriedigend angepaßt werden. Dieses Resultat kann zur Skalierung der Termwerte, die zu den hier berechneten unbesetzten Molekülorbitalen gehören, genutzt werden. Die angepassten Terme wurden von der S 2p-Bindungsenergie subtrahiert. Dadurch lassen sich die Strukturen im Vorkantenbereich zwischen 162 eV und 167 eV als eine große Zahl an Spin-Bahn-aufgespaltenen Valenzzuständen interpretieren. Alle diskreten Strukturen zwischen ca. 167 eV und der S 2p-Ionisationsenergie sind offensichtlich auf die Anregung in Rydbergzustände zurückzuführen. Eine detaillierte Diskussion dieser Strukturen wird in Kapitel 4.3.1 geführt.

Die Bildung von S^+ und S_2^+ als Fragmente ionisierter S_8 -Cluster im Anregungsbereich der Valenzübergänge ist erwiesen. Es muß noch die Frage nach den Fragmentationsprozessen diskutiert werden. Möglich wäre eine dissoziative Einfachionisation eines

größeren Clusters oder die dissoziative Doppelionisation, die von einer Fragmentation unter Ladungstrennung gefolgt wird. Dieser Frage soll im Kapitel 4.5 in Zusammenhang mit der Diskussion von Multikoinzidenz-Experimenten nachgegangen werden.

4.2.3 $(2p)^{-1}$ -Rydbergübergänge

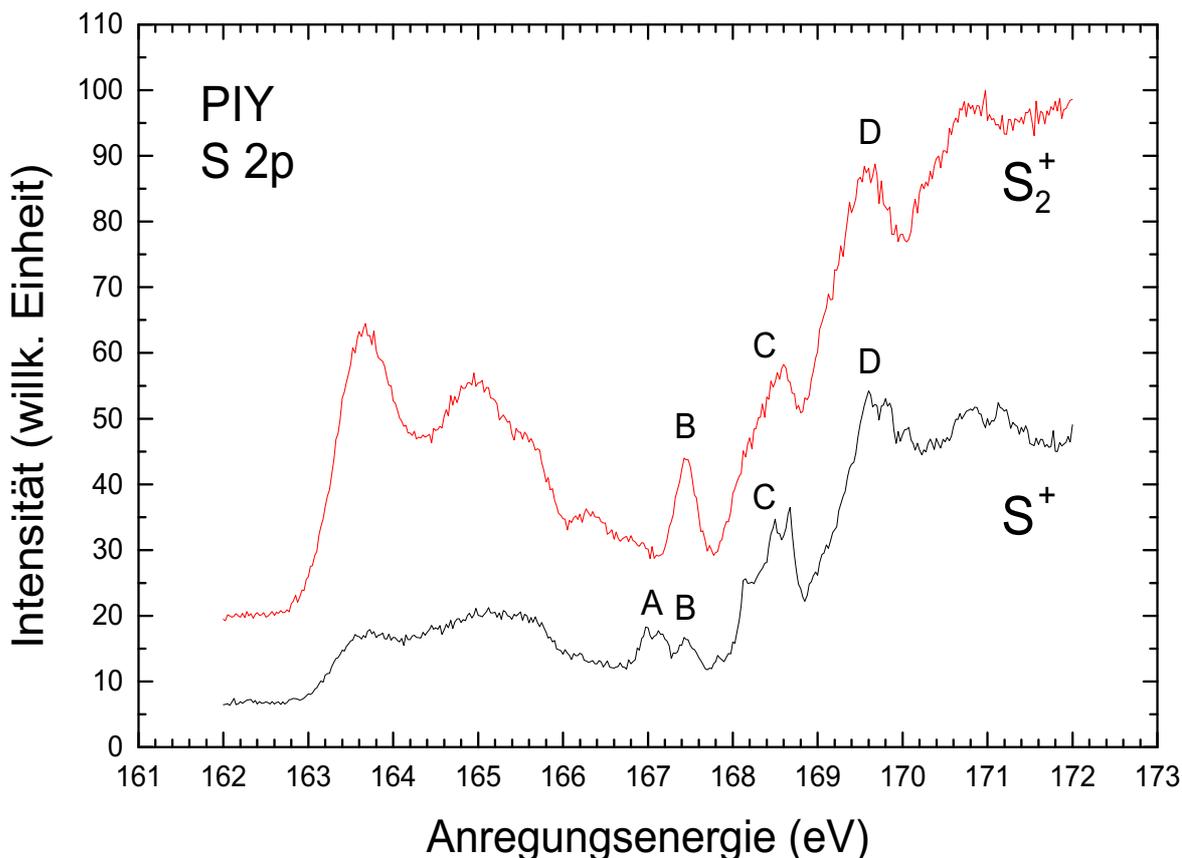


Abbildung 4.14: Partielle Ionenausbeuten des Schwefeldimer-Kations und des durch Photofragmentation entstehenden Schwefelmonomer-Kations bei einer Temperatur von 600 K.

In Abbildung 4.14 sind die partiellen Ionenausbeuten der Massen 32 und 64 im Bereich der S 2p-Kante aufgetragen, die vermeintlich durch die Kationen S^+ und S_2^+ gebildet werden. Die Spektren wurden am Undulatorstrahlrohr synchron gemessen. Die Temperatur betrug dabei 600 K, wodurch ein Schwefelgas präpariert wurde, in dem keine Dominanz einer Spezies besteht. Aufgrund sehr hoher Zählraten von S_2^+ und S^+ (eventuell S_2^{++}) sind diese Messungen mit sehr hoher Auflösung möglich geworden, welche mit der Reduzierung des Austrittspaltes und damit des Photonenflusses gekoppelt

ist. Die Auflösung beträgt $\frac{E}{\Delta E} \approx 3000$. Die Spektren in Abbildung 4.14 sind über den ebenfalls synchron gemessenen Photonfluss normiert.

Die Ionenausbeuten zeigen zwischen 163 und 166,5 eV die breitbandigen Übergänge in unbesetzte Valenzzustände. Im darüber liegenden Energiebereich ab 166,8 eV finden $(2p)^{-1}$ -Rydbergübergänge statt. Sie sind in Abbildung 4.14 insbesondere im S^+ -Spektrum durch Strukturen mit schmalbandigen Resonanzen erkennbar. Es kann ausgeschlossen werden, dass es sich dabei um Artefakte handelt, da die Messungen mehrfach reproduziert wurden. Die mit C und D bezeichneten Bänder finden zwar im S_2^+ -Spektrum ihr Korrelat, sie zeigen jedoch nicht die gleichen schmalbandigen Peaks. Daneben treten im S^+ -Spektrum zwischen 166,8 und 167,3 eV Übergänge (A) auf, die im S_2^+ -Spektrum gar nicht zu beobachten sind. Bei 167,42 eV ist im S_2^+ -Spektrum ein intensiver Übergang (B) erkennbar, der im S^+ -Spektrum schwächer ausgeprägt ist und keine Feinstruktur wie bei Rydbergübergängen erkennen lässt.

Atomarer Schwefel ist in einem Schwefelgas bei 600 K nicht enthalten. Das Spektrum der Masse 32 entsteht demzufolge ausschließlich nach Fragmentation größerer Cluster. Das ausgeprägte Valenzband zwischen 163 und 166,5 eV hat jedoch eine andere Struktur als bei vielen anderen Schwefelclustern beobachtet (vgl. Abbildung 4.9). Das Intensitätsmaximum ist nicht bei niedrigen Valenzübergängen wie beim S_2^+ (163,5 eV) zu finden, sondern ist zu höherer Energie (165,1 eV) verschoben. Demnach zeigt sich eine stark von der Anregungsenergie abhängige Fragmentation, die ebenso bereits an der S 1s-Kante von Schwefel in der gasphase massenspektroskopisch nachgewiesen wurde [94]. Wie nach resonanter S 1s-Anregung ist auch hier zu erwarten, dass dabei neben S^+ mehrfach geladene Kationen S_n^{++} entstehen. Metastabiles S_2^{++} mit einer von der Schwingungsquantenzahl abhängigen, sehr hohen Lebensdauer [116] ist ebenfalls denkbar, jedoch massenspektroskopisch von S^+ nicht unterscheidbar und damit hier nicht nachweisbar.

Bei den Strukturen A, C und D handelt es sich um Übergänge in langlebige, niedrige molekulare Rydbergzustände. Die deutliche und intensive Feinstruktur zwischen 168 und 169 eV (C) belegt eine starke Fragmentation nach resonanter S 2p-Anregung in Rydbergzustände. Das zurückbleibende Rumpfloch kann durch ein Valenzelektron aufgefüllt werden, so dass ein äußerst instabiler Zustand entsteht. Da Rydbergzustände zudem nichtbindend sind, dissoziiert das ionische Rumpfdimer, wodurch atomare Schwefelkationen entstehen:



S_n^* ist dabei der autoionisierende Rydbergcluster.

Die tiefer liegenden Zustände zwischen 166,8 und 167,3 eV weisen eine Feinstruktur auf, die kein Adäquat im S_2^+ -Spektrum findet. Da das monomere Schwefelkation auch in diesem Bereich durch dissoziierende Rydbergzustände entsteht, können hier Rydbergübergänge größerer Schwefelspezies angeregt worden sein.

Die Strukturen A, C und D sind folglich Überlagerungen von Rydbergserien mehrerer Schwefelcluster, bei denen es zur Dissoziation kommt. Derartige Fragmentationsprozesse nach Anregung autoionisierender Rydbergzustände wurden ebenso beim Sauerstoff nachgewiesen [38]. Rydbergübergänge von Valenzelektronen beim S_2 sind bereits in mehreren Arbeiten untersucht worden [6, 16, 89]. Eine weitergehende experimentelle Untersuchung der $S\ 2p^{-1}$ -Rydbergübergänge im S_2 erfolgt in Unterkapitel 4.3.1 nach Präparation eines reinen S_2 -Gases mit TIY, die eine höhere Energieauflösung ermöglicht.

4.2.4 Das S 2p-Ionisationskontinuum

In Abbildung 4.15 sind Übersichtsspektren der partiellen Ionenausbeuten S_n^+ über den Anregungsenergiebereich von 160 eV bis 250 eV dargestellt. Dieser Bereich beinhaltet sowohl die L_1 -Kante (234,4 eV für S_8) als auch die $L_{2,3}$ -Kante mit dem 2p-Ionisationskontinuum. Die Spektren wurden bei niedriger Temperatur ($T = 430$ K) am HE-TGM 2 gemessen. Der durch das Valenzkontinuum gebildete Untergrund wurde subtrahiert. Dadurch wird der durch Fragmentationsprozesse beeinflusste Intensitätsverlauf im Bereich des S 2p-Kontinuums hervorgehoben.

Oberhalb der S 2p-Kante ist in allen Spektren eine breite Resonanz (A) mit einem Maximum bei ca. 178,5 eV zu beobachten. Dieses wird von einem abfallenden Absorptionsquerschnitt im S 2p-Kontinuum gefolgt. Die Resonanzen im Bereich der S 2s-Kante heben sich von diesem nur leicht ab.

Die breitbandige Resonanz im Bereich oberhalb der 2p-Kante ist die Folge von Mehrelektronenanregungen, die mit $2p \rightarrow \pi^*$ -Übergängen assoziieren. Sie haben oft eine Mehrfachionisation des Clusters zur Folge. Die Anregungsenergie wird dabei nur teilweise vom 2p-Elektron absorbiert, welches anschließend emittiert. Dieser Prozess wird von einem shake-off-Prozess begleitet, durch den Valenzelektronen ins Kontinuum angehoben werden und zur Mehrfachionisation führen.

Ein abfallender Intensitätsverlauf im Bereich des S 2p-Kontinuums ist aufgrund des abfallenden Absorptionsquerschnittes zu erwarten. In den Spektren zeigen sich jedoch Unterschiede in der Neigung. Beim S_8^+ ist oberhalb der Resonanz A ein entschieden stärkerer Abfall zu beobachten als in den restlichen Spektren. Dem gegenüber steht ein schwach abfallendes Kontinuum beim S^+ - und S_7^+ -Spektrum. Die direkte Ionisation durch Anregung eines 2p-Elektrons führt zu einem assoziierten Innerschalenloch. Dieser hoch angeregte Zustand relaxiert durch einen LMM-Augerprozess, bei dem das Loch durch ein 3s- oder 3p-Elektron gefüllt wird. Die frei werdende Energie wird an ein Elektron der M-Schale abgegeben. Es entsteht ein kurzlebiger doppelt ionisierter Zwischenzustand, in Folge dessen der Cluster durch Coulombexplosion schnell zu einfach geladenen Spezies fragmentiert. Durch die Anregung des S_8 im Bereich des S 2p-Kontinuums entsteht so verstärkt S_7^+ und S^+ als Endprodukte. Für die S_n^+ -Ausbeuten mit $n = 2 - 6$ lassen sich aus den partiellen Ionenausbeuten keine deutlichen Hinweise erkennen, die Aussagen über Fragmentationsprozesse zulassen.

Die Resonanzen der S 2s-Anregung zeigen Intensitätsunterschiede, die im Rahmen von hochauflösenden Messungen genauer untersucht und in Kapitel 4.3.2 diskutiert werden.

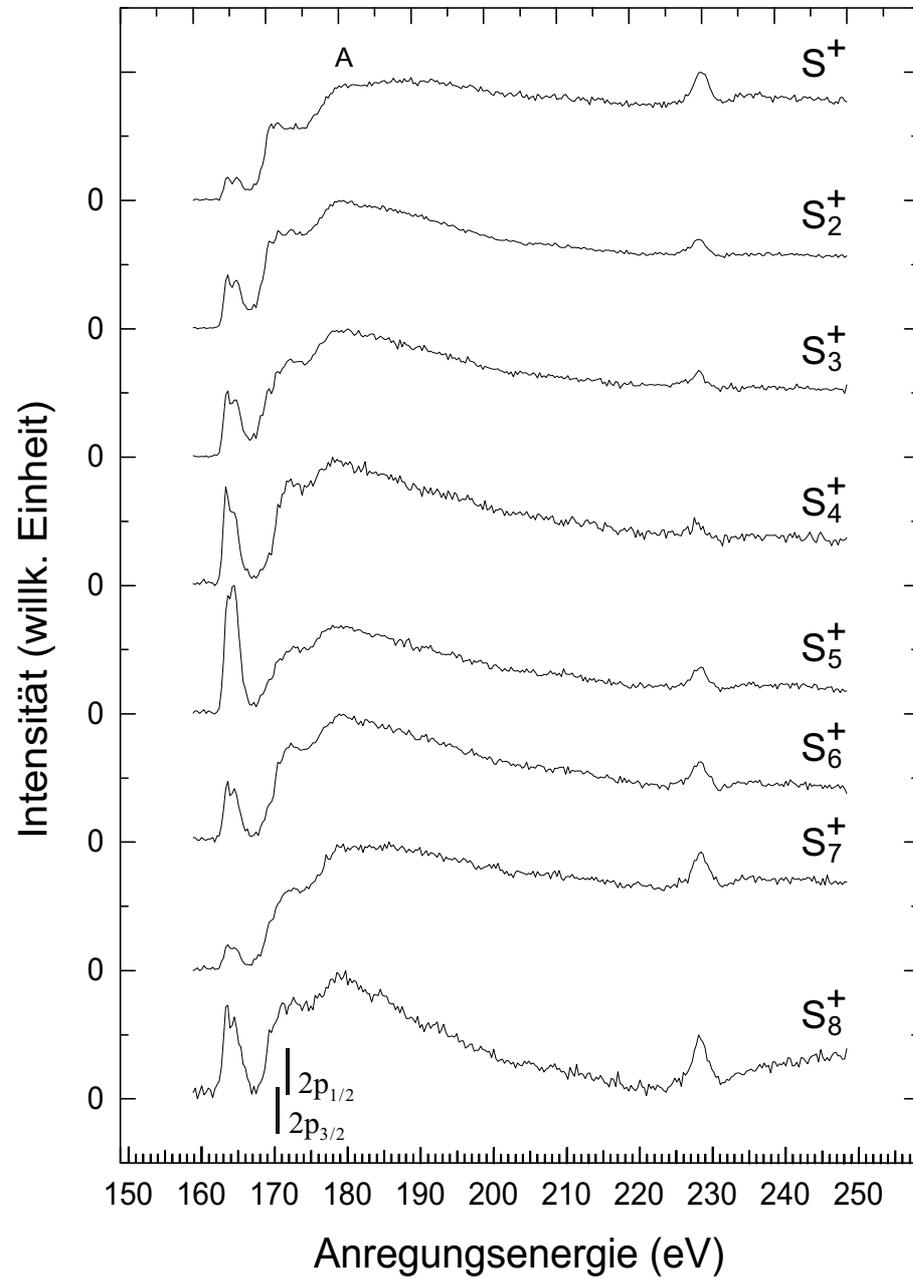


Abbildung 4.15: Partielle Ionenausbeuten der S_n^+ ($1 \leq n \leq 8$) im Anregungsbereich von den $L_{3,2}$ -Kanten bis über die S 2s-Resonanzen vor der L_1 -Kante (234,4 eV). Die Gastemperatur betrug 430 K.

4.3 Totale Ionenausbeuten

Die Massenspektren zeigten, dass der Schwefel bei einer Quelltemperatur von 450 K und unter einem Druck im Bereich des Hochvakuums alle S_n mit $2 \leq n \leq 8$ enthält, jedoch vorwiegend aus S_8 besteht. Durch Anhebung der Temperatur verändert sich die Zusammensetzung dahingehend, dass der S_2 -Anteil kontinuierlich steigt. Bei $T = 800$ K ist die Dominanz des Schwefeldimers derart ausgeprägt, dass man von reinem S_2 sprechen kann. Diese Eigenschaft eröffnet eine elegante Methode zur Präparation von S_2 und S_8 . Die gesamte Ionenausbeute kann effektiv für ein massenselektives Spektrum genutzt werden. Da im Gegensatz zur partiellen Ionenausbeute bei dieser Technik keine gepulste Ionenquelle notwendig ist, ergibt sich eine deutlich höhere effektive Messzeit. Der Gewinn an Akkumulationszeit kann einen Faktor von mehreren Zehnerpotenzen erreichen. Die höhere Signalintensität ermöglicht darüber hinaus die Nutzung einer höheren Energieauflösung.

Die totalen Ionenausbeuten wurden am Undulatorstrahlrohr U2-FSGM durchgeführt. Die Energieauflösung der Spektren erreichte $\frac{E}{\Delta E} \approx 3000$. Für die Messung der Temperatur wurde die Heizung mithilfe eines Ni/Cr-Ni-Thermoelementes kalibriert. Die angegebenen Temperaturwerte enthalten dadurch einen absoluten Fehler von etwa ± 30 K. Dieser ist allerdings zu vernachlässigen, da die Partialdrücke im Bereich dieser Varianz kaum schwanken.

In Abbildung 4.16 sind die temperaturabhängigen, totalen Ionenausbeuten aufgetragen. Es sind dies die auf den Photonenfluss normierten Spektren. In der Spektrenserie ist die Nahkantenstruktur (NEXAFS) im Bereich der S 2p-Kante zu sehen. Das S_8 -Spektrum bei $T = 430$ K ist mit den S 2p-Ionisationsenergien des S_8 ($IP_{3/2} = 170,5$ eV, $IP_{1/2} = 171,7$ eV [5]) versehen. Ebenso ist das S_2 -dominierte Spektrum bei 800 K mit den entsprechenden Ionisierungsenergien für S_2 ($IP_{3/2} = 171,42$ eV, $IP_{1/2} = 172,67$ eV) ergänzt worden. Letztere Werte wurden im Rahmen dieser Arbeit durch die ZEKE-Photoelektronen-Spektroskopie gemessen.

Die Spektren zeigen neben den Valenzzuständen zwischen 163 und 166,5 eV tiefer liegende solitäre Zustände bei 161,1 und 162,3 eV im S_2^+ -Spektrum. Oberhalb von 167 eV treten die schmalbandigen, stark dissoziierenden Rydbergzustände auf, deren Termwerte in Abbildung 4.17 dargestellt und dort diskutiert werden.

Die niedrigsten Valenzzustände unterhalb von 167 eV, die durch die hohe Zustandsdichte deutlich von den Rydberglinien unterscheidbar sind, zeigen bei $T \geq 525$ K neben den bereits im Rahmen der partiellen Ionenausbeuten diskutierten Resonanzen weitere schwache Resonanzen bei 161,1 eV und 162,3 eV.

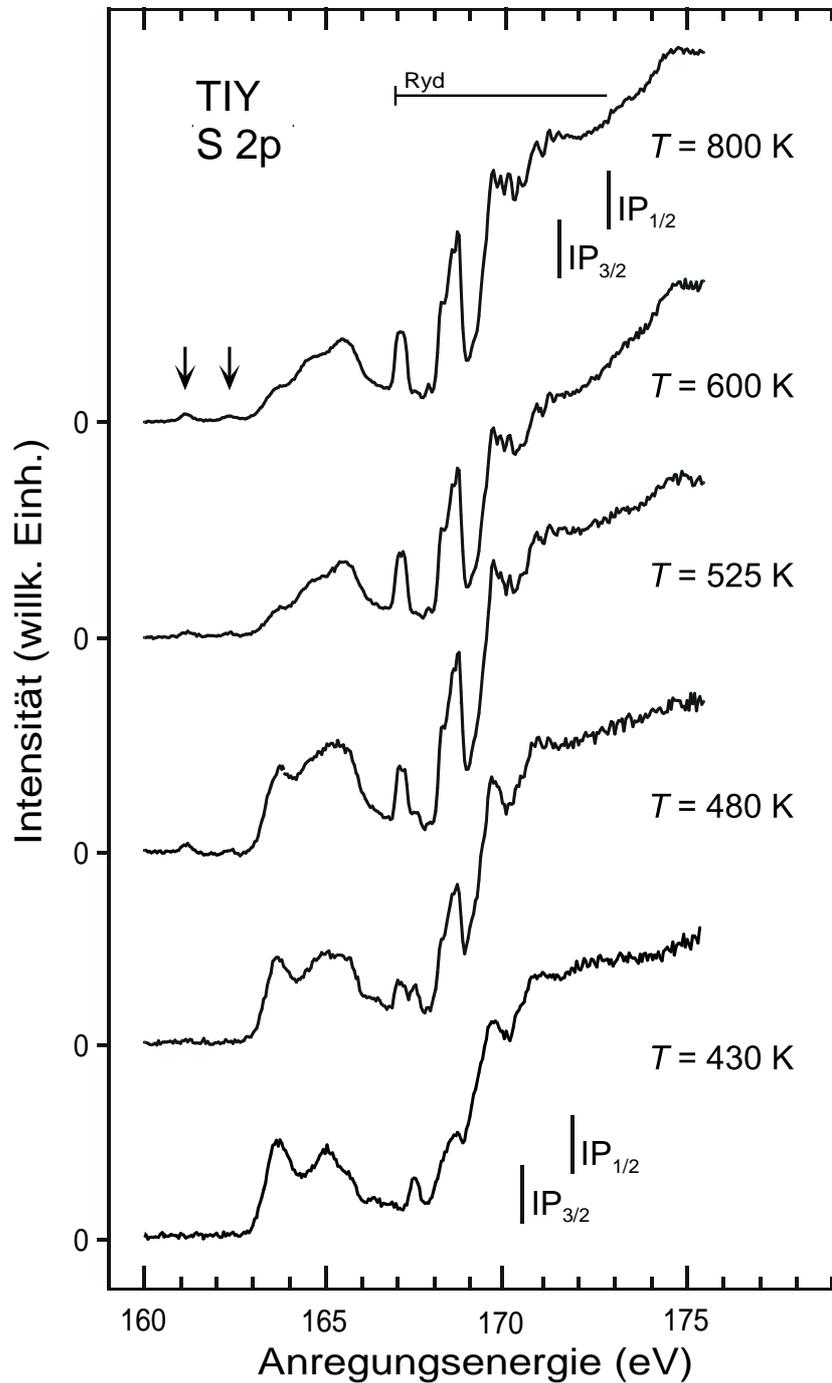


Abbildung 4.16: NEXAFS im Bereich der S 2p-Kante. Die totalen Ionenausbeuten von Schwefelkationen wurden als Funktion der Temperatur T mit einer Auflösung von $\frac{E}{\Delta E} \approx 3000$ gemessen. Es sind die Ionisationspotenziale des S₈ und S₂ eingetragen.

Es handelt sich dabei um Übergänge in tief liegende antibindende Valenzzustände des S_2 . Für SO_2 wurden assoziierende solitäre Zustände unterhalb der übrigen breitbandigen Valenzübergänge sowohl durch Photoabsorptions- und Elektronenstoß-Experimente als auch durch theoretische Untersuchungen anhand der MCQD-Theorie⁴ identifiziert [61, 112]. In Analogie zum SO_2 handelt es sich um Übergänge in die niedrigsten antibindenden Valenzorbitale. Die Energiedifferenz von 1,2 eV zeigt, dass es sich hier um Spin-Bahn-aufgespaltene Zustände handelt. Dieses wird untermauert, da der tiefer liegende Zustand intensiver ist. Ein Intensitätsverhältnis von 2:1 ist im Rahmen der Messtatistik gegeben.

4.3.1 $2p^{-1}$ -Anregung der Rydbergzustände des S_2

Die Anregung von S $2p$ -Elektronen in Valenzzustände und hoch liegende, langlebige Rydbergzustände führt, wie die bisherige Arbeit zeigt, bei kleinen Schwefelclustern zu manigfaltiger Fragmentation. Die Ausbeuten an S^+ - und S_2^+ -Kationen lassen dabei auf eine detaillierte Messbarkeit der Rydbergzustände des S_2 schließen. Um diese systematisch zu untersuchen bedarf es sowohl optimierter Ionenausbeuten als auch weiterer Massenspektren nach gezielter Anregung der Valenz- und Rydbergübergänge auf Basis der bisherigen Ergebnisse dieser Arbeit.

In Abbildung 4.17 sind über den Energiebereich der S $2p^{-1}$ -Rydberganregung des S_2 die totalen Ionenausbeuten bei einer Temperatur von 600 K (I) und 800 K (II) aufgetragen. Das Spektrum I wurde am Speicherring BESSY II mit stark verbessertem Auflösungsvermögen ($\frac{E}{\Delta E} \approx 5000$) gemessen⁵. Das Spektrum II wurde am Undulatorstrahlrohr U2-FSGM des Speicherrings BESSY I gemessen. Während das Spektrum I gemäß der Ergebnisse aus Kapitel 4.1 aus einem Clustergemisch mit erhöhtem S_2 -Anteil gemessen wurde, besteht bei II fast reines S_2 . Die Energieauflösung betrug dabei $\frac{E}{\Delta E} \approx 3000$. Den totalen Ionenausbeuten ist die partielle Ionenausbeute von S^+ hinzugefügt (III), die mit $\frac{E}{\Delta E} \approx 3000$ am HE-TGM 2 von BESSY I in einem Clustergemisch bei einer Quelltemperatur von 600 K gemessen wurde.

Das Spektrum II zeigt neben einem intensiven, breiten Peak zwischen 166,8 und 167,3 eV (A) eine Bande zwischen 168 und 169 eV (C) mit Feinstruktur. Diese Bande lässt sich nach größerer Energieauflösung in Spektrum I in eine Vielzahl schmalbandiger Rydbergzustände auflösen. Ebenso zeigt sich anhand dieses Spektrums, dass der Bereich zwischen 166,8 und 167,3 eV (A) eine Feinstruktur besitzt. Eine derartige Fein-

⁴MCQD: (engl.) **m**ultichannel **q**uantum **d**efect theory

⁵Mit freundlicher Genehmigung durch Herrn Dr. W. Tappe.

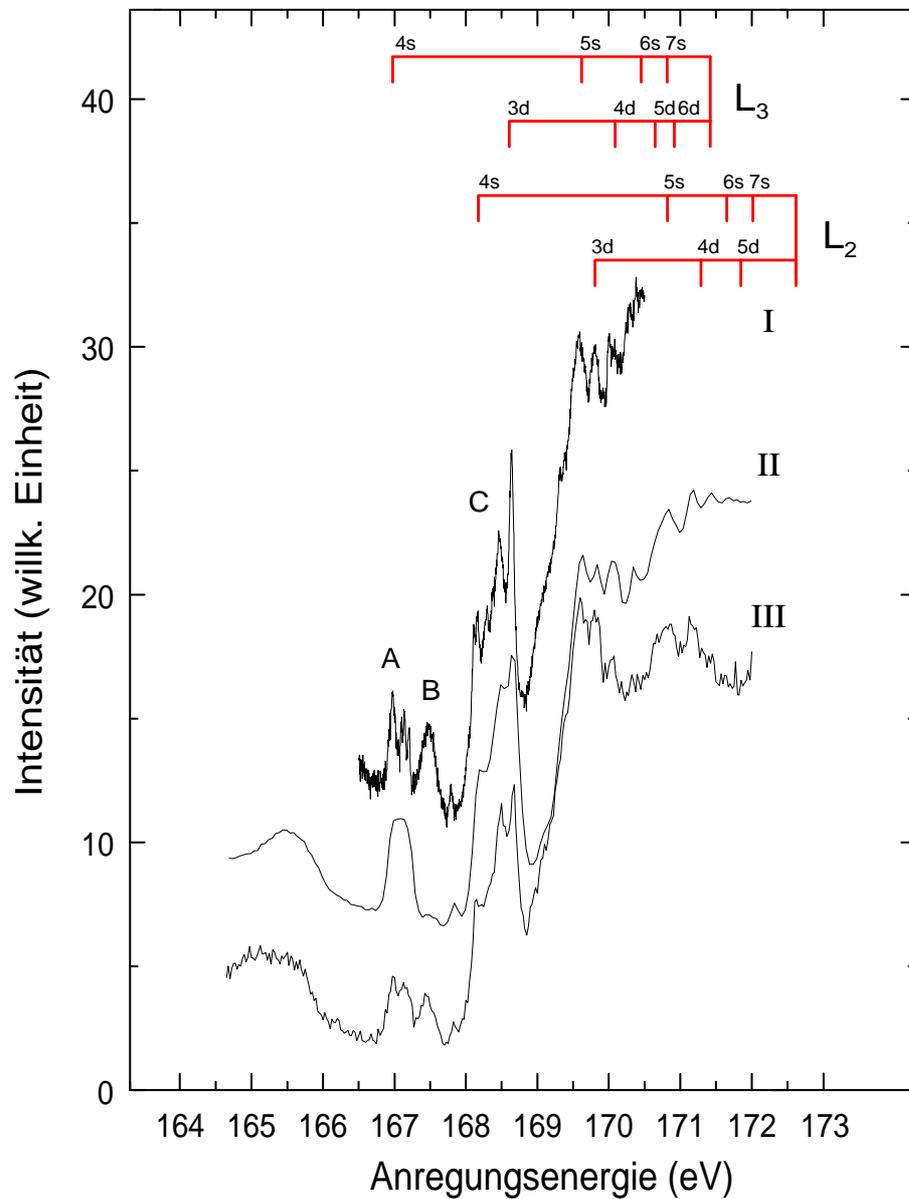


Abbildung 4.17: Der Bereich der $S\ 2p^{-1}$ -Rydbergübergänge. Spektrum I zeigt eine hochaufgelöste totale Ionenausbeute bei $T \approx 600\text{ K}$. II zeigt eine totale Ionenausbeute bei $T \approx 800\text{ K}$ mit einer Auflösung $\frac{E}{\Delta E} \approx 3000$. III zeigt die partielle Ionenausbeute bei $\frac{m}{q} = 32$ (z.B. S^+) und $T \approx 600\text{ K}$.

struktur lässt auch die PIY (III) vermuten. Oberhalb von 169 eV weist die aufsteigende Flanke mit zahlreichen Resonanzen starke Ähnlichkeit in ihrer Struktur auf.

Die Feinstruktur bei der Rydberganregung lässt sich durch Bestimmung der Termwerte für die Rydbergserien identifizieren. Unter Berücksichtigung der in dieser Arbeit gemessenen Ionisierungsenergien von S 2p-Elektronen in S_2 (vgl. Unterkapitel 4.4) $IP(2p_{3/2}) = 171,42$ eV und $IP(2p_{1/2}) = 172,67$ eV wurden zwei Serien von Rydbergübergängen identifiziert, wie sie in Abbildung 4.17 zu sehen sind. Als Quantendefekte δ_{nl} wurden nach der Serienformel 2.9 $\delta_{n0} = 2,25$ und $\delta_{n2} = 0,81$ bestimmt.

Neben den benannten Übergängen sind in den Spektren zahlreiche weitere Übergänge in der Feinstruktur des Spektrums I zu beobachten. Neben der Anregung von höheren Vibrationszuständen, durch die zusätzliche Rydbergübergänge bei leicht erhöhten Anregungsenergien auftreten können, ist vor allem davon auszugehen, dass Rydbergzustände größerer $S_n (n > 2)$ angeregt wurden, da es sich nicht um reines S_2 handelt.

Die Zustände oberhalb von 166,8 eV sind vor allem Anregungen in dissoziierende Rydbergzustände. Um das Verständnis der darauf folgenden Fragmentationsprozesse zu vertiefen, werden Massenspektren bei gezielter Anregung gemessen:

- Unterhalb der Valenzübergänge mit $h\nu = 160,0$ eV,
- Im Bereich eines Valenzüberganges mit $h\nu = 167,5$ eV,
- Im Bereich der Rydbergübergänge mit $h\nu = 168,6$ eV.

In Abbildung 4.18 sind die Massenspektren dargestellt. Sie sind auf die Masse des H_2O^+ ($\frac{m}{q} = 18$) normiert. Durch die Anregung unterhalb der Valenzübergänge soll die Zusammensetzung des Schwefels bei 600 K verifiziert werden.

Neben dem erwarteten starken S_2^+ -Signal sind alle anderen Schwefelcluster S_n^+ ($3 \leq n \leq 8$) nachweisbar. Auffällig ist jedoch, dass S^+ in annähernd gleicher Menge messbar ist wie S_2^+ . Die Anregung des breiten Valenzüberganges bei $h\nu = 167,5$ eV verändert die detektierte Massenverteilung deutlich. Die S_n^+ mit $4 \leq n \leq 8$ zeigen wie bei 160 eV schwache Signale. Die kleineren Spezies S_n^+ mit $1 \leq n \leq 3$ zeigen jedoch intensive Signale. Insbesondere S^+ und S_2^+ sind stark angestiegen. Der Absorptionsquerschnitt für S_n mit $1 \leq n \leq 8$ ist in diesem Bereich annähernd gleich. Bereits die Anregung in Valenzzustände führt zur Fragmentation. Dieses war bereits in den partiellen Ionenausbeuten von S^+ offensichtlich geworden.

Das Massenspektrum nach Anregung mit $h\nu = 168,6$ eV zeigt, dass es zudem eine stark von der Anregungsenergie abhängige Fragmentation gibt. Die Anregung im

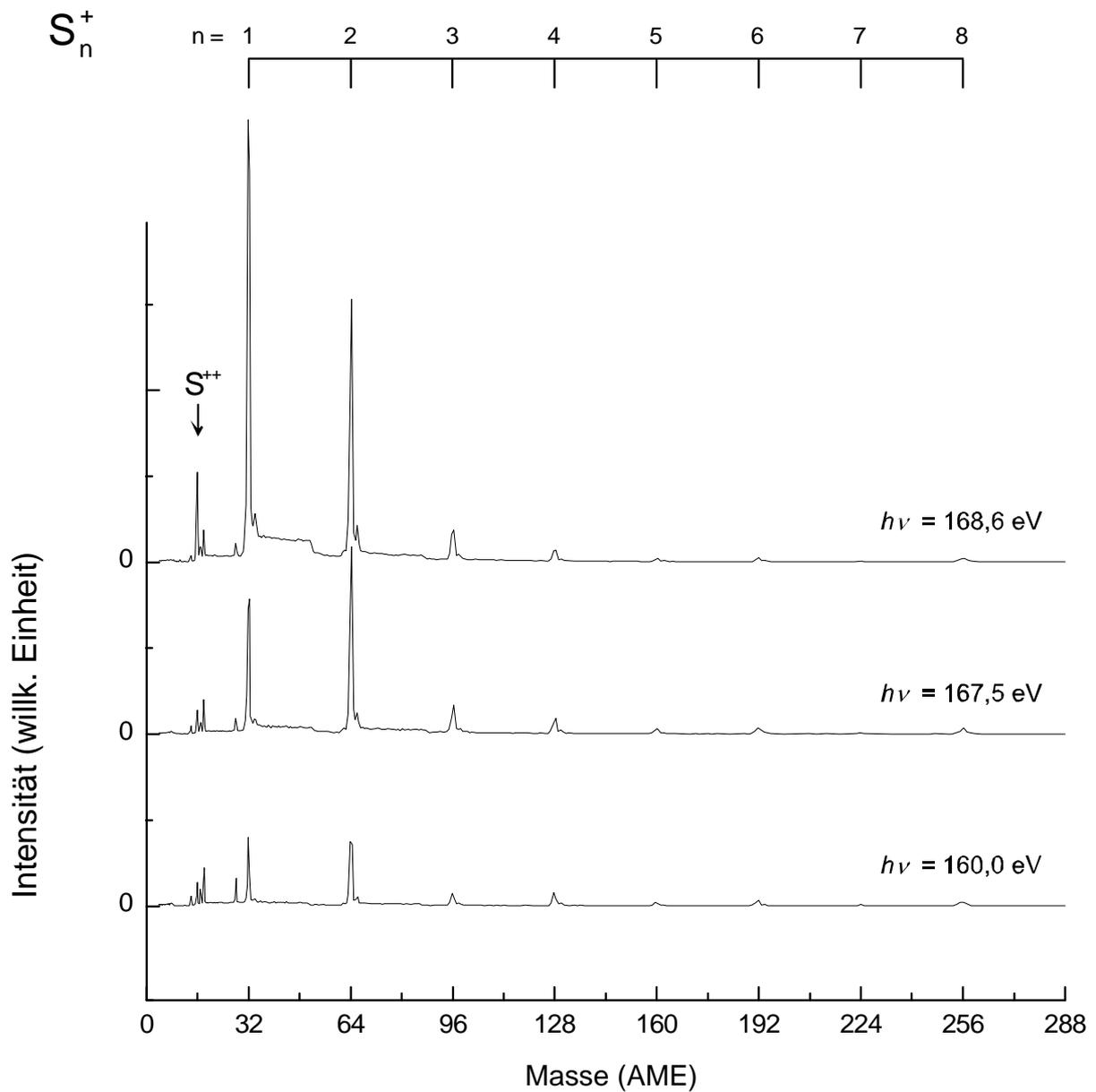
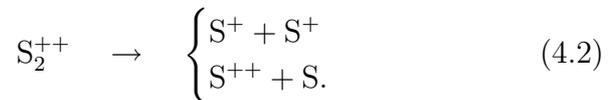
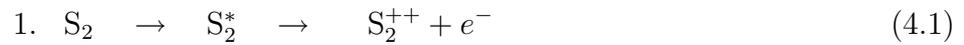


Abbildung 4.18: Massenspektren von Schwefel bei $T=1000\text{ K}$ nach S 2p-Anregung unterhalb der Valenzübergänge (160,0 eV), in den Bereich der Valenzübergänge (167,7 eV) und in die Rydbergzustände (168,6 eV).

Bereich der Rydbergzustände zeigt neben einem stark erhöhten S^+ -Signal auch ein intensives S^{++} -Signal. In Relation zur Valenzanregung verändert sich das Verhältnis der Massensignale $S_2^+ : S^+$ von $1 : \frac{2}{3}$ auf $1 : 1\frac{2}{3}$.

Es wird deutlich, dass die Relaxation der $S\ 2p^{-1}$ -Rydberganregung wie die direkte Ionisation zu Augerkaskaden führt. Durch diese Kaskaden bilden sich einfach oder mehrfach ionisierte Kationen. Mehrfach ionisiertes S_2 fragmentiert zum Teil aufgrund einer Coulombexplosion. Dabei kann die doppelte Ladung bei einem der Fragmentationspartner verbleiben oder sich auf beide Partner verteilen:



Darüber hinaus werden jedoch auch höhere Ionisationsgrade vermutet. Deren Fragmentationsprozesse enden zum Teil mit doppelt ionisiertem S^{++} . Derartige Fragmentationsprozesse wurden kürzlich auch nach Anregung im Bereich der $S\ 1s$ -Kante von S_2 [94] nachgewiesen. Dabei entstanden stabile Kationen bis zu einem Ionisationsgrad 3.

4.3.2 S 2s-Anregung

Die $S\ 2s$ -Kante besitzt im Gegensatz zur $S\ 2p$ -Kante wegen der fehlenden Spin-Bahn-Aufspaltung der zwei Elektronenzustände eine weniger komplizierte Struktur. Diese Absorptionskante ist jedoch vergleichsweise schwach und wird zudem vom starken $S\ 2p$ -Kontinuum überlagert, so dass sie nicht für eine detaillierte Studie der elektronischen Struktur geeignet ist. Die partiellen Ionenausbeuten in Abbildung 4.8 zeigen jedoch größenabhängige Veränderungen in der Struktur der Kante, die hier durch massenselektive Ionenausbeuten genauer untersucht werden.

Abbildung 4.19 zeigt eine Serie von totalen Ionenausbeuten, die bei unterschiedlichen Schwefeltemperaturen im Bereich der $S\ 2s$ -Kante (220 eV - 250 eV) gemessen wurden. Für die Temperatur wurden Werte von 450 K bis 800 K gewählt um den Übergang von einem S_2 -dominierten zu einem S_8 -dominierten Schwefelgas nachzuzeichnen. Die Spektren wurden mit einer Auflösung $\frac{E}{\Delta E} \approx 3000$ gemessen.

Das S_8 -Spektrum ($T = 450\text{ K}$) wird von einer breiten und intensiven Resonanz bei 227,9 eV geprägt, die sich somit 7,5 eV unterhalb der Ionisierungsenergie für $S\ 2s$

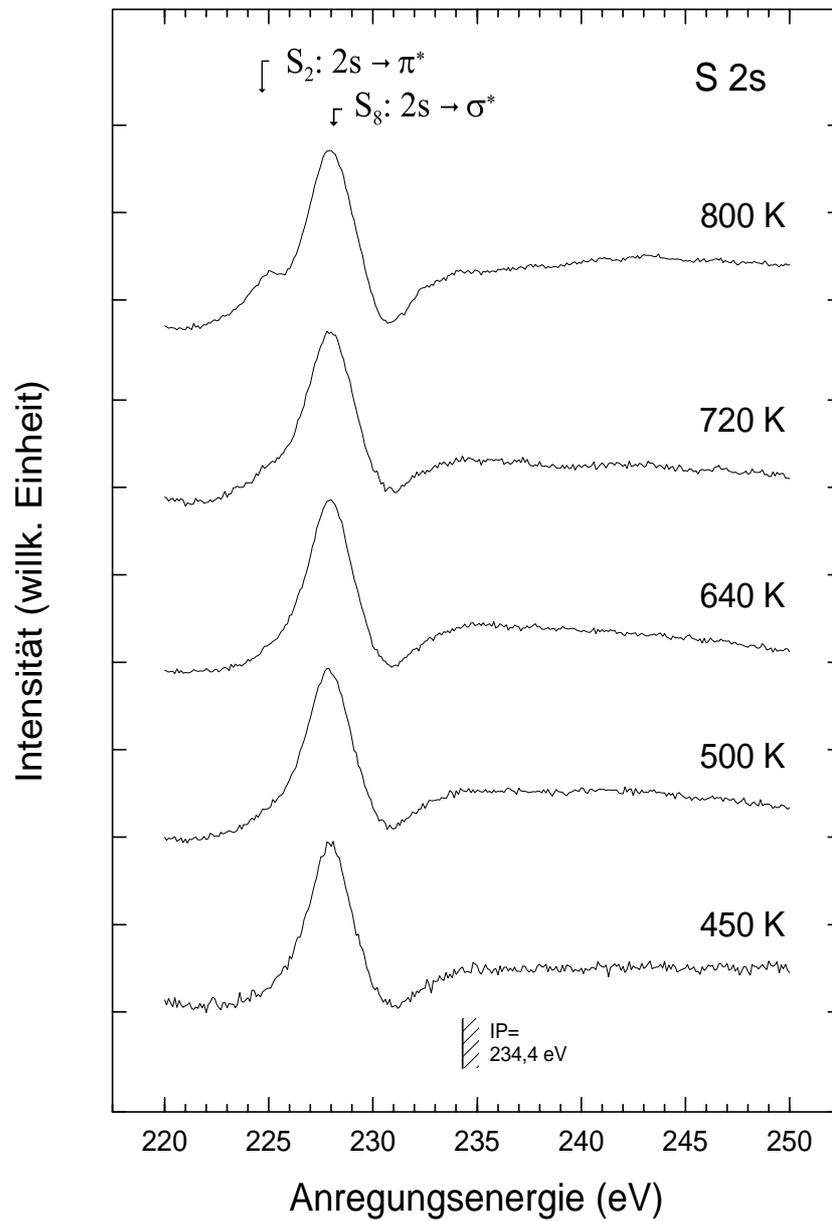


Abbildung 4.19: Totale Ionenausbeuten im Bereich der S 2s-Kante. Die Spektren wurden bei Gastemperaturen von ca. 450 K bis ca. 800 K gemessen. Die Ionisierungsenergie $IP = 234,4 \text{ eV}$ bezieht sich auf S_8 [5].

($IP = 234,4$ eV [5]) befindet. Im Bereich der Ionisierungsenergie ist eine strukturlose Stufe erkennbar.

Oberhalb dieser Energie ist ein annähernd konstanter Absorptionsquerschnitt zu beobachten. Auch nach Erhöhung der Temperatur auf 800 K bleibt die Resonanz bei 227,9 eV erhalten. An ihrer niederenergetischen Schulter entsteht zudem bei 224,9 eV eine zusätzliche Resonanz mit geringerer Intensität.

Bereits erwähnte Untersuchungen der S 1s-Kante durch Photoionenausbeuten von S_2^+ und S_8^+ [94] ergaben eine breite unsymmetrische Resonanz unterhalb der 1s-Absorptionskante. Darin durchgeführte *ab initio*-Rechnungen wiesen diese als eine Reihe von Übergängen in σ^* -Niveaus nach. Bei der in Abbildung 4.19 gemessenen intensiven Resonanz im S_8 -Spektrum kann eine solche Asymmetrie nicht nachgewiesen werden. Sie weist dem hingegen eine symmetrische Form auf. Die Resonanz entsteht durch Übergänge in unbesetzte σ^* -Zustände des S_8 . Diese sind in Analogie zu den S 1s-Übergängen zu sehen, für die ein Band aus acht σ^* -Übergängen durch *ab initio*-Rechnungen nachgewiesen wurden.

Übergänge in π^* -Orbitale können für S_8 nicht nachgewiesen werden. Dieses ist konsistent zur kronenförmigen Geometrie des S_8 , durch die keine Doppelbindungen bestehen können. Somit sind keine niedrig liegenden Übergänge in unbesetzte π^* -Niveaus möglich [94].

Das Spektrum bei 800 K weist ebenfalls die beschriebene σ^* -Resonanz bei 224,9 eV auf. Bei dieser Temperatur wird der Schwefel von S_2 dominiert. Jedoch besteht weiterhin ein großer Anteil an S_8 -Ringern im Gas. Das Spektrum wird demnach von elektronischen Übergängen im S_8 überlagert und ist demzufolge kein reines S_2 -Spektrum. Die Resonanz bei $h\nu = 224,9$ eV wächst jedoch von der niedrigsten bis zur höchsten Temperatur in der Spektrenserie stetig an und ist auf S 2s $\rightarrow \sigma^*$ -Übergänge im S_2 zurückzuführen. Bei der S 1s-Anregung des S_2 zeigten sich neben den π^* -Übergängen auch Übergänge in σ^* -Niveaus. Sie sind auch für die S 2s-Anregung zu erwarten. In den hier vorliegenden Spektren sind sie jedoch aufgrund der starken Überlagerung des S_8 -Spektrums nicht nachweisbar.

4.4 Spektroskopie der Photoelektronen mit null kinetischer Energie (ZEKE)

Bereits mehrfach waren in den vorangegangenen Abschnitten die Ionisierungsenergien der S *L*-Kante erwähnt und in die Diskussion eingeflossen. Es ist bekannt, dass Ionisierungsenergien von Innerschalenelektronen von der Clustergröße abhängig sind [59]. Im folgenden sollen die bereits bekannten Ionisierungsenergien der S 2p-Elektronen des S₈ [5] verifiziert und erstmalig Messungen der entsprechenden Ionisierungsenergien des S₂ in der Gasphase durchgeführt werden. In dieser Arbeit wird dazu die ZEKE-PES angewandt.

Ein Elektron ist in einem Cluster je nach dessen chemischer Zusammensetzung unterschiedlichen Coulombfeldern ausgesetzt. Insbesondere die direkten Nachbaratome leisten dazu einen großen Beitrag. In der Spektroskopie ist dieser Effekt als chemische Verschiebung bekannt und macht sich in Energiespektren durch Veränderungen in der Position von Elektronenzuständen bemerkbar [20]. Für die Schwefelcluster S₂ und S₈ resultieren aus den größenabhängigen Potenzialen der 2p-Elektronen Verschiebungen der manigfaltigen Endzustände, wie sie in PIY und TIY zu beobachten waren.

Die ZEKE-Messungen am HE-TGM 2 wurden im single-bunch-Betrieb durchgeführt. Dabei ist nur ein Elektronenpaket im Speicherring. Der Abstand zweier Lichtpulse beträgt 208 ns und ihre Länge 100 bis 500 ps. Der Ringstrom beträgt typische 30 bis 70 mA während die Halbwertszeit zwischen einer und zwei Stunden variieren kann.

Im linken Abschnitt der Abbildung 4.20 ist die Messreihe der ZEKE-Elektronenausbeuten für Gastemperaturen von 400 K bis 800 K aufgetragen. Die Auflösung der Spektren beträgt $\frac{E}{\Delta E} \approx 250$. Deutlich erkennbar sind zwischen 163 eV und 166 eV die Übergänge in unbesetzte Valenzzustände. Beim Übergang zum S₂-Spektrum sind Rydbergübergänge zwischen 167 und 169,5 eV ebenfalls identifizierbar. Diese werden von intensiven Resonanzen gefolgt, die die direkte 2p-Ionisation kennzeichnen.

Die Existenz von Valenzübergängen in den Spektren weist einen starken Untergrund aus shake-off bzw. Schwellenelektronen nach, die trotz der Zeit- und Winkeldiskriminierung auftreten. Da angenommen werden kann, dass die Ausbeute an Schwellenelektronen proportional zur totalen Ionenausbeute ist, wurde die Messreihe bei gleichbleibender Auflösung als TIY wiederholt und ist im rechten Abschnitt von Abbildung 4.20 dargestellt. Die Differenz ist für das S₈- (400 K) und das S₂-Spektrum (800 K) in Abbildung 4.21 aufgetragen. Sie zeigen die ZEKE-Elektronen, die durch direkte S 2p-Ionisation entstehen.

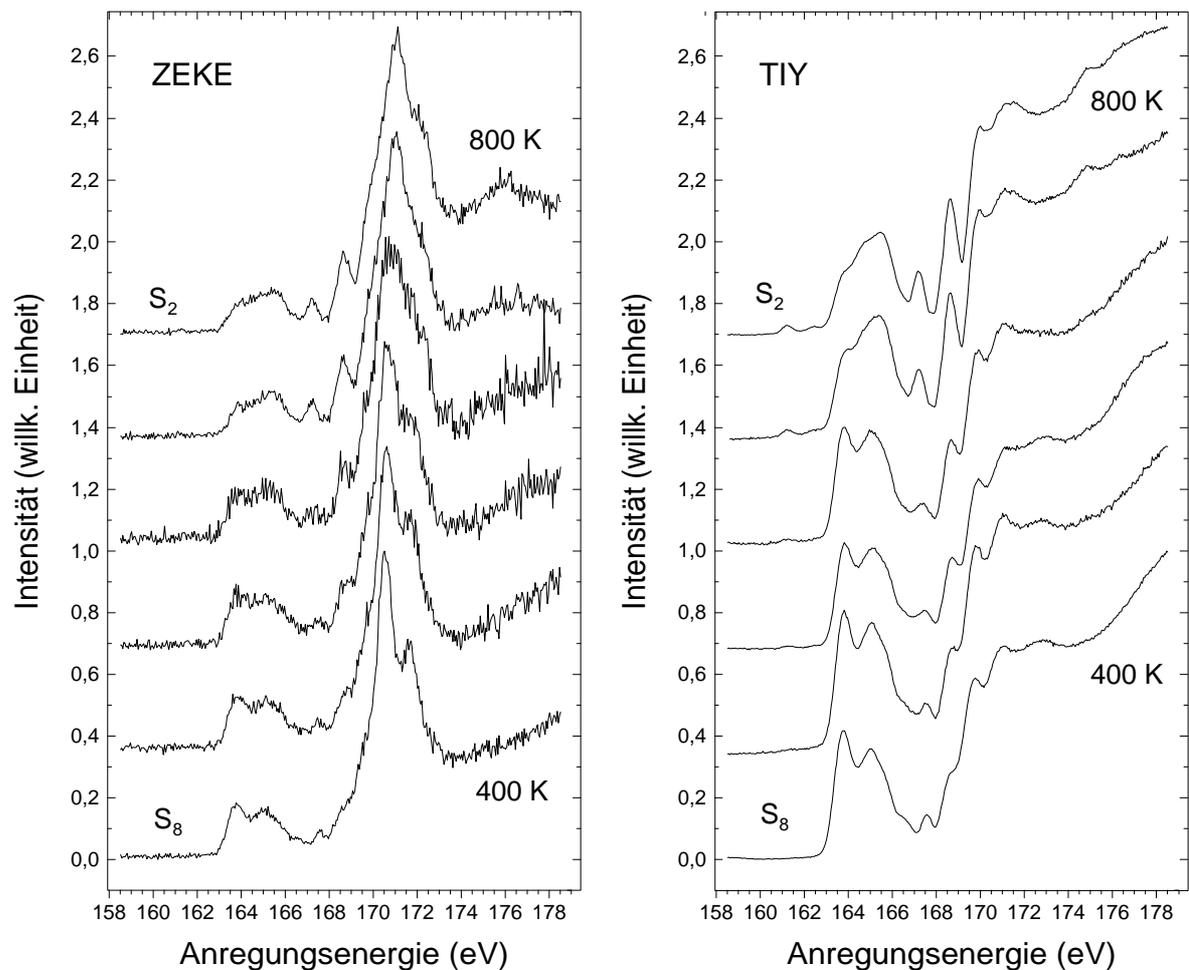


Abbildung 4.20: Die linke Spektrenserie zeigt ZEKE-PE-Spektren am Schwefel im Bereich der S 2p-Kante bei unterschiedlichen Gastemperaturen. In der rechten Serie sind totale Ionenausbeuten am Schwefel bei gleicher Energieauflösung aufgetragen. Sie dienen der Bestimmung des Untergrundes aus Schwellenelektronen.

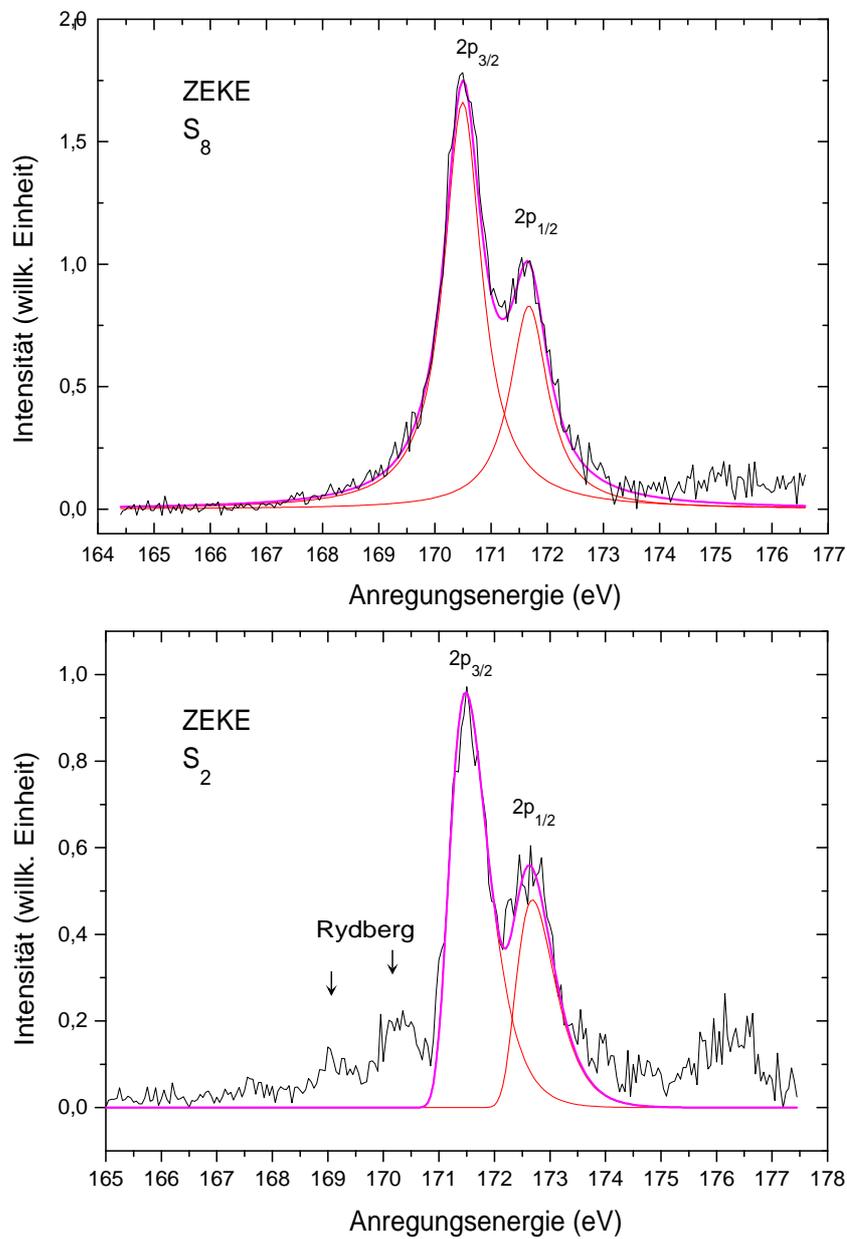


Abbildung 4.21: Die Spektren zeigen die Differenzen der ZEKE-Spektren und der TIY-Spektren aus Abbildung 4.20 bei 450 K (oben) und 800 K (unten). Unterlegt sind sie mit der Entfaltung der Spin-Bahn-aufgespaltenen Komponenten S 2p_{1/2} und S 2p_{3/2}.

Die S 2p-Übergänge in die Valenz- und Rydbergzustände relaxieren durch Augerprozesse. Die Emission von Elektronen wird von resonanten shake-off-Prozessen begleitet, bei denen Elektronen, die sich knapp unterhalb des Ionisationspotenzials befinden, in langlebige Zustände angehoben und als Schwellenelektronen gemessen werden. Diese erzeugen im Spektrum die Struktur der Valenz- und Rydbergübergänge, wie sie in Abbildung 4.20 links zu sehen sind. Die Folge einer solchen Kaskade ist stets ein mehrfach ionisierter Cluster.

Deutlich ist in Abbildung 4.21 die Spin-Bahn-Aufspaltung der S 2p-Zustände sichtbar. Für das S₈-Spektrum kann diese befriedigend durch zwei Lorentz-Profile entfaltet werden. Danach ergeben sich folgende Werte:

Übergang	IP/eV	$\Delta E/eV$	$IP(\text{Literatur})/eV$
S $(2p_{3/2})^{-1}$	170,49	0,82	170,5
S $(2p_{1/2})^{-1}$	171,68	0,82	171,7

Die S 2p-Ionisierungsenergien wurden für S₈ bereits durch herkömmliche Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) zu $IP(2p_{3/2}) = 170,5$ eV und $IP(2p_{1/2}) = 171,7$ eV gemessen [5]. Mit ZEKE-PES lassen sich diese Werte demzufolge bestätigen.

Das ZEKE-Spektrum von S₂ zeigt gegenüber dem S₈-Spektrum mehrere Unterschiede. So treten unterhalb der direkten Ionisationsenergien deutlich Rydbergzustände hervor. Diese können durch zu geringe Bereinigung der Spektren von Schwellenelektronen verblieben sein. Vor allem unter Berücksichtigung der differentiellen Oszillatorenstärken kann dies vermutet werden. Es wurden jedoch in anderen Arbeiten auch ZEKE-Elektronen gemessen, die als Folge von Übergängen in gebundene Zustände und Rydbergzustände entstanden sind [44].

Die Ionisierungsenergien der S 2p-Elektronen im S₂ liegen ca. 1 eV über denen im S₈. Die 2p-Elektronen sind also stärker gebunden. Das Dublett der S 2p-Zustände ist beim S₂ zudem nicht durch Lorentz- bzw. Voigtfunktionen zu entfalten. Vielmehr zeigen die Zustände eine Asymmetrie, die durch ein Niehaus-Profil wiedergegeben werden kann. Diese sind in Abbildung 4.21 dargestellt. Die Parameter nach Niehaus-Entfaltung lauten

Übergang	IP/eV	$\Delta E/eV$
S $(2p_{3/2})^{-1}$	171,42	0,82
S $(2p_{1/2})^{-1}$	172,67	0,82

Das Niehaus-Profil der direkten Ionisationszustände ist die Folge des PCI-Effektes. Dieser Effekt bewirkt eine Wechselwirkung zwischen dem langsamen ZEKE-Elektron

und dem durch Relaxationsprozesse im Cluster entstehenden schnellen Augerelektron. Das Augerelektron beeinflusst dabei das auf das ZEKE-Elektron wirkende Potenzial, was mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zum Wiedereinfang des ZEKE-Elektrons führen kann. Dieser Effekt wurde bereits bei vielen Arbeiten beobachtet [59, 45]. Dabei wurde ebenso wie in den hier gemessenen Spektren festgestellt, dass der Effekt um so stärker auftritt, je kleiner der Cluster ist. Dies ist dadurch zu erklären, dass das Augerelektron im Cluster nicht am gleichen Ort entsteht wie das ZEKE-Elektron und daher die Wahrscheinlichkeit einer Wechselwirkung bei zunehmender Größe abnimmt. Daher ist der PCI-Effekt beim sehr viel größeren S_8 nicht zu beobachten.

Gemäß dem semiklassischen PCI-Modell von Niehaus [80] geht die Asymmetrie der so beeinflussten Zustände einher mit einer Verschiebung des ZEKE-Maximums zu höherer Energie. Demzufolge sind die Ionisierungsenergien der S 2p-Elektronen, wie sie aus der Niehaus-Entfaltung ermittelt werden, nicht mit den Positionen der Maxima identisch.

4.5 PEPIICO-Spektroskopie

Fragmentationsprozesse mehrfach geladener Schwefelcluster wurden bereits in Kapitel 4.1.4 zur Interpretation der partiellen Ionenausbeuten herangezogen. Es zeigte sich, dass insbesondere bei der Photoanregung in das 2p-Kontinuum vielfach dissoziierende Doppelionisation auftritt, die zur Bildung kleinster Schwefelkationen S_n^+ ($n < 5$) führen. Dissoziationen von rumpfangeregten Molekülen oder Clustern laufen in Pikosekunden-Zeitskalen ab, in denen Fragmentationen schrittweise ablaufen können [79]. Über das Ergebnis aus Kapitel 4.1.4 hinaus kann man daher aus der Kontur ihrer Flugzeitverteilung im PEPIICO-Spektrum in der zweidimensionalen (t_1, t_2) -Darstellung Rückschlüsse auf die Kinematik des abgelaufenen Zerfalls ziehen.

Die Abbildungen 4.22, 4.23 und 4.24 zeigen die Dichteverteilungen der Koinzidenz-Signale, die den folgenden Kationenpaaren zuzuordnen sind:

$$S^+/S^+, \quad S^+/S_2^+, \quad S_2^+/S_2^+, \quad S_2^+/S_3^+, \quad S_2^+/S_4^+.$$

Der Schwefel wurde nur moderat erwärmt, so dass das Massenspektrum die schon bekannte Dominanz von S_8 -Clustern bei ca. 400 bis 450 K aufweist. Das Schwefelgas wurde mit konstanter Photonenenergie $h\nu = 173,8$ eV und damit im Bereich des S 2p-Kontinuums angeregt.

Fragmentationen laufen entweder über einen oder mehrere Schritte ab, die jeweils charakteristische Flugzeitverteilungen zeigen. Dadurch sind sie im PEPIICO-Spektrum als direkte Zweikörper- oder indirekte Drei- oder Vierkörper-Fragmentationen interpretierbar [98, 106]. Die durch das Experiment bestätigten theoretisch bestimmten Konturen der wahrscheinlichsten Fragmentationsprozesse zu den oben genannten Kationenpaaren sind in die Abbildungen 4.22, 4.23 und 4.24 eingefügt und werden im folgenden diskutiert.

Alle Relaxationsmechanismen in Molekülen oder Clustern setzen sich aus komplizierten intramolekularen Prozessen zusammen. Die Fragmentation von Clustern unter der Trennung von Ladungen ist ein solcher Prozess, zu dessen Beschreibung die Coulombexplosion als Näherung benutzt werden kann. Es werden dabei zwei Ladungen betrachtet, die vor der Trennung in einem Abstand R_0 voneinander entfernt sind, der als Ladungsdistanz (CSD⁶) bezeichnet wird. Durch die Ladungstrennung wird kinetische Energie freigesetzt (KER⁷), die sich auf alle entstehenden Kationen und Neutralteilchen verteilt. Da im PEPIICO-Spektrum nur die Flugzeit-Komponente in Richtung

⁶CSD: (engl.) charge separation distance

⁷KER: (engl.) kinetic energy release

der Spektrometerachse messbar ist, beschreibt die Kontur der Flugzeitverteilung die physikalischen Größen des Fragmentations-Mechanismus. Die kinetische Energie wird, ebenso wie die Ladungsdistanz, durch das Coulombgesetz beschrieben und lässt sich aus der z-Komponente des Impulses \vec{p} bestimmen. Die Orientierung der Impulse im Raum bestimmt die Flugzeitverteilung der Kationenpaare im PEPICO-Spektrum, wobei p_z durch die Kantenlängen und Eckpunkte der Flugzeitverteilungen beschrieben wird.

Im folgenden wird für jede beobachtete Koinzidenz die Dichteverteilung der Messsignale interpretiert, indem die theoretisch möglichen Fragmentations-Mechanismen und die sich daraus ergebenden Flugzeitverteilungen bestimmt werden. Sie werden zudem mit Resultaten aus früheren Arbeiten zur Fragmentation von Schwefelclustern mithilfe von Multikoinzidenz-Messungen [33, 62, 106] verglichen und diskutiert.

4.5.1 S^+/S^+

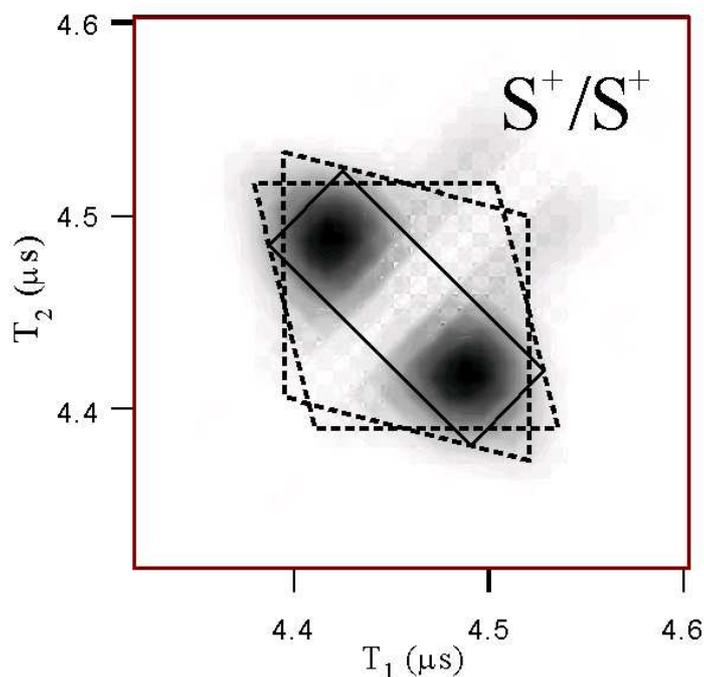


Abbildung 4.22: Flugzeitverteilung der S^+/S^+ -Koinzidenz aus dem PEPICO-Spektrum nach Anregung mit $h\nu = 173,8$ eV. Die unterlegten Parallelogramme beschreiben die Verteilung für einen angenommenen Zerfallsmechanismus (durchgezogene Linie) und für untergeordnete Zerfallsmechanismen (gestrichelte Linie).

Das intensivste Signal unter allen Koinzidenzen zeigt die Koinzidenz der beiden atomaren Schwefelkationen S^+/S^+ . Ihre Flugzeitverteilung ist in Abbildung 4.22 dargestellt, wobei die Signalintensität zur Visualisierung durch Grauwerte hervorgehoben ist. Es wird dabei eine von einer einfachen Linie abweichende komplexe zweidimensionale Gestalt der Dichte- bzw. Flugzeitverteilung deutlich.

Zur Deutung dieser Verteilung muss davon ausgegangen werden, dass der S_8 -Cluster der primäre Vorläufer der beiden Kationen ist, da die Gastemperatur maximal 450 K betrug. Diese Annahme wurde in Kapitel 4.1 ausführlich belegt. Es ist somit ausgeschlossen, von einem einfachen Zweikörper-Prozess auszugehen, bei dem lediglich ein S_2^{++} -Kation dissoziiert. Vor einer solchen Fragmentation kann sich ein neutraler Cluster abgespalten haben. Aufgrund seiner Stabilität ist es sehr wahrscheinlich, dass sich ein S_6 -Cluster abgespalten hat, so dass die Fragmentation durch folgende *verzögerte Ladungstrennung* beschrieben werden kann:



Es kann allerdings nicht gesagt werden, ob der S_6 -Cluster zu weiteren Neutralteilchen fragmentiert. Das sich aus 4.4 ergebende Parallelogramm als Flugzeitverteilung mit der Hauptsteigung -1 und der Nebensteigung $+1$ ist in Abbildung 4.22 mit durchgezogener Linie dargestellt.

Die atomaren Kationen erhalten ihre kinetische Energie in erster Linie durch den sekundären Schritt der Ladungstrennung. Dadurch lässt sich der Wert $KER = 7,6 \pm 0,8$ eV bestimmen. Durch die Abtrennung dieses Neutralteilchens wird hingegen erheblich weniger kinetische Energie frei. Der KER -Betrag aus dem primären Zerfall beträgt $0,9 \pm 0,3$ eV.

Aus dem Modell der Coulombexplosion erhält man die Ladungsdistanz vor dem Zerfall von S_2^{++} . Sie beträgt $1,9 \pm 0,2$ Å. Dieser Wert entspricht der Bindungslänge eines neutralen Schwefel-Dimers ($1,889$ Å [28, 84]) und liegt nahe der Bindungslänge in S_8 ($2,055$ Å [84]). Die Geometrie in doppelt geladenen Ionen ändert sich demzufolge im Vergleich zum Neutralteilchen nur sehr gering. Somit ist zu folgern, dass der Zeitraum der Ladungstrennung erheblich kleiner ist als der Zeitraum, in dem die substantiellen Veränderungen der Geometrie ablaufen. Dies wird auch durch eine frühere Arbeit zur Ladungstrennung in Molekülen bestätigt, in der nachgewiesen wurde, dass die Ladungsdistanz dem Distanzmaximum im neutralen Vorläufer-Molekül entspricht [99].

Neben der Flugzeitverteilung des oben beschriebenen Zerfallsprozesses sind in Abb 4.22 weitere Verteilungen schwach erkennbar. Sie können als symmetrische Parallelogramme

beschrieben werden, deren Hauptsteigung -4 beziehungsweise $1/4$ beträgt. Die Formen sind mit gestrichelten Linien in Abbildung 4.22 dargestellt. Solche Flugzeitverteilungen ergeben sich bei Dreikörper-Prozessen zweiter Ordnung [33, 34, 62], deren Vorläufer das S_5^{++} war. Dieses doppelt geladene Kation ist sehr wahrscheinlich durch die Abtrennung eines S_3 -Clusters vom S_8^{++} -Dikation entstanden.

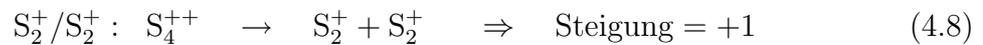
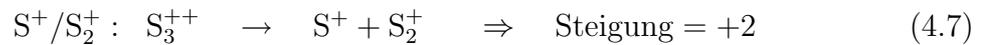
4.5.2 S^+/S_2^+ und S_2^+/S_2^+

In Abbildung 4.23 sind die Dichteverteilungen der Koinzidenzen S^+/S_2^+ und S_2^+/S_2^+ aus dem Experiment sowie die vermuteten Flugzeitverteilungen dargestellt. Auch in diesen Fällen ist der zweifach geladene S_8^{++} -Cluster als Vorläufer anzusehen, so dass folgende *verzögerte Ladungstrennungen* nachweisbar sind:



Die Flugzeitverteilungen, die sich aus diesen Mechanismen herleiten, sind in Abbildung 4.23 eingetragen und geben die Dichteverteilung befriedigend wieder. Die Koinzidenzen zeigen langgezogene Flugzeitverteilungen mit einer Steigung der Kante l_1 von -1 für den primären Schritt. Dieser Wert ist für die *verzögerte Ladungstrennung* üblich.

Die sekundären Schritte verändern die Verteilung derart, dass sich für die Nebensteigung an der Seitenkante l_2 folgende Werte ergeben:



Mit den durch die Kantenlängen beschriebenen Flugzeitverteilungen von 153 ± 8 ns (l_1) und 61 ± 8 ns (l_2) für die S^+/S_2^+ -Koinzidenz ergibt sich für die Ladungsdistanz *CSD* $2,4 \pm 0,2$ Å im Vorläufer S_3^{++} . Die kinetische Energie (*KER*) der Fragmente beträgt $5,9 \pm 0,6$ eV. Die S–S-Bindungslängen im Trimer und im S_8 -Cluster, die als Vorläufer zu vermuten sind, betragen hingegen im D_{3h} -Isomer des S_3 ebenso wie im S_8 $2,05$ Å [84] und sind damit etwas kleiner.

Die zwei S_2^+ -Kationen der S_2^+/S_2^+ -Koinzidenz entstehen letztlich durch die Ladungstrennung in einem als Zwischenprodukt entstandenen S_4^{++} . Diese Trennung wird durch

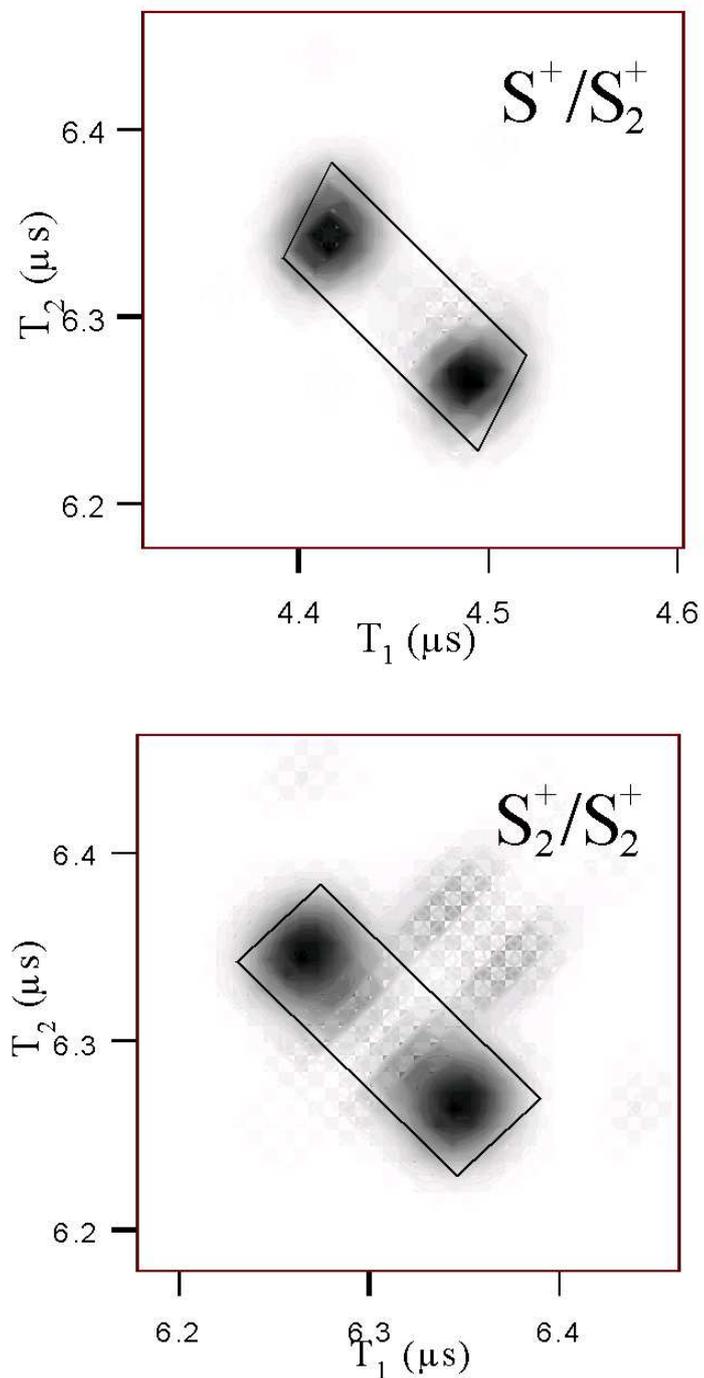


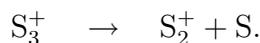
Abbildung 4.23: Flugzeitverteilung der S^+/S_2^+ - und S_2^+/S_2^+ - Koinzidenz aus dem PEPICO-Spektrum nach Anregung mit $h\nu = 173,8$ eV. Die Parallelegramme beschreiben die Verteilung für die vermuteten Zerfallsmechanismen.

die Kantenlänge in Abbildung 4.23 beschrieben, die einer Flugzeitverteilung von 63 ± 8 ns entspricht. Daraus ergibt sich die kinetische Energie der Fragmente zu $KER = 5,0 \pm 0,5$ eV und die Ladungsdistanz zum Zeitpunkt der Coulombexplosion $CSD = 2,9 \pm 0,3$ Å. Dieser Wert liegt im Bereich, der durch die Distanz der zwei van der Waals gebundenen Schwefel-Dimere im S_4 zu erwarten war [14]. Die Diagonale dieses Clusters beträgt 3,15 Å. Da anzunehmen ist, dass die Ladungen vor der Trennung diesen maximal möglichen Wert annehmen, ist eine sehr gute Übereinstimmung gefunden. Für die *trans*-Struktur mit C_{2h} -Symmetrie würde sich als maximal mögliche Ladungsdistanz 4,93 Å ergeben.

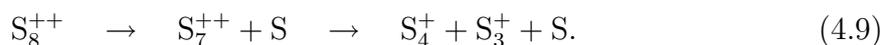
In diesem Zusammenhang wird wiederum deutlich, dass S_4 Isomere mit unterschiedlicher Geometrie bildet, da durch die Analyse der Valenzübergänge Hinweise darauf gefunden wurden, dass die *trans*-Struktur existiert. Daneben haben andere Arbeiten gezeigt, dass die *cis*-Struktur ebenso eine stabile Form darstellt [83].

4.5.3 S_2^+/S_3^+

Wie in Abbildung 4.24 zu sehen ist, zeigt das Experiment für diese Koinzidenz als Flugzeit-Verteilung ein sechskantiges Parallelogramm mit einer Hauptsteigung von $-1,125 \pm 0,05$ und damit einen Wert kleiner -1 . Steigungen, die von -1 abweichen deuten darauf hin, dass nach der Ladungstrennung die Impulse durch Abspaltung von Neutralteilchen eine Veränderung erfahren [33, 62]. Im Falle der S_2^+/S_3^+ -Koinzidenz kann aber keine Ladungstrennung durch einen Dreikörperprozess gefunden werden, durch den die Steigung erklärt werden könnte. Die minimale Steigung, die bei Abtrennung eines neutralen Teilchens zu erwarten ist, beträgt $-1,5$. Sie entspricht einem sekundären Schritt



Werden größere Neutralteilchen abgetrennt, so sind auch größere Steigungen zu erwarten. Eine Interpretation der Flugzeitverteilung gelingt, wenn es einen konkurrierenden Prozess gibt, bei dem die zwei einfach geladenen Kationen nach der Trennung Neutralteilchen abgeben [106]. Primär zerfällt dabei das S_8^{++} -Dikation zu



Der Prozess, durch den die Flugzeitverteilung zu erklären ist, beinhaltet zunächst einen Übergang zu S_7^{++} bevor die einfach geladenen S_3^+ und S_4^+ entstehen, die danach

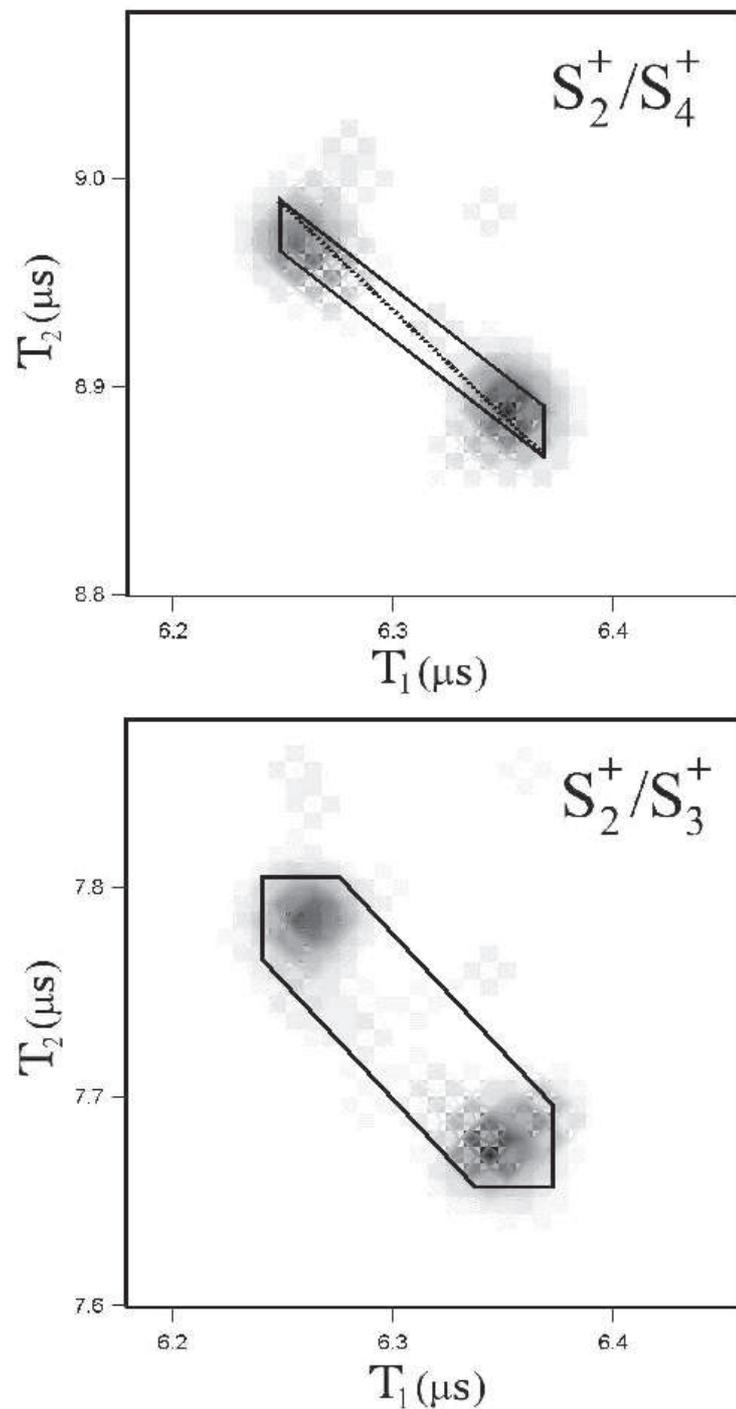
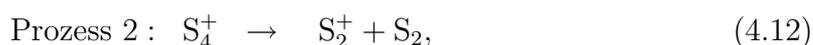
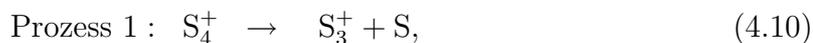


Abbildung 4.24: Flugzeitverteilung der S_2^+/S_4^+ - und S_2^+/S_3^+ -Koinzidenz aus dem PEPICO-Spektrum nach Anregung mit $h\nu = 173,8$ eV. Die geometrischen Formen beschreiben die vermuteten Verteilungen der Zerfallsmechanismen.

zu den beobachteten Fragmenten zerfallen. Dabei entstehen durch zwei konkurrierende Prozesse neutrales S_2 und/oder atomarer Schwefel:

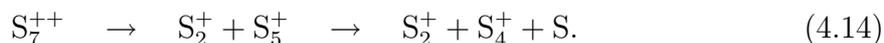


Mit Blick auf die Ergebnisse der Massenspektroskopie ist als Anfangscluster anstelle des S_7^{++} - eher das S_8^{++} -Dikation anzunehmen. Ebenso ist eine direkte Fragmentation $S_5^{++} \rightarrow S_3^+ + S_2^+$ nicht zu belegen, bei der eine Steigung -1 im Experiment sichtbar werden sollte. Die kinetische Energie (KER) beträgt für die S_2^+/S_3^+ -Koinzidenz $4,3 \pm 0,5$ eV und die Ladungsdistanz beträgt somit $3,3 \pm 0,4$ Å. Der große Wert der Ladungsdistanze bedeutet, dass die Ladungen im S_8 -Ring weit voneinander entfernt sind.

4.5.4 S_2^+/S_4^+

Auch für die Koinzidenz der relativ großen Kationen S_2^+ und S_4^+ ist im PEPICO-Spektrum eine Dichteverteilung noch sehr gut messbar. Sie ist ebenfalls in Abbildung 4.24 durch eine Grauwert-Darstellung wiedergegeben.

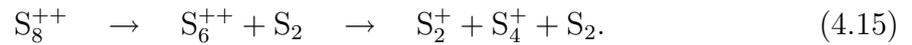
Die Steigung der Flugzeitverteilung bei der S_2^+/S_4^+ -Koinzidenz beträgt $-0,8$. Eine Steigung größer -1 wird durch einen sekundären Zerfall bewirkt, bei dem ein schwereres Kation entsteht. Das ausgehende Dikation S_8^{++} zerfällt primär wieder in die Fragmente S_7^{++} und S . Im Anschluss zerfällt das Dikation S_7^{++} durch einen *Zerfall zweiter Ordnung*, so dass die Kationen S_2^+ und S_4^+ entstehen:



Das Parallelogramm in Abbildung 4.24 zeigt die theoretische Flugzeitverteilung nach der Ladungstrennung von S_7^{++} , bei der die Kationen S_5^+ und S_2^+ gebildet werden. Durch einen sekundären Zerfall von S_5^+ entsteht das S_4^+ -Fragment der Koinzidenz und ein neutrales Schwefelatom. Die kinetische Energie beträgt $KER = 4,9 \pm 0,8$ eV und die Ladungsdistanz $CSD = 2,9 \pm 0,5$ Å. Die Ladungsdistanz ist damit dem bei der S_2^+/S_3^+ -Koinzidenz bestimmten Wert sehr ähnlich, woraus geschlossen werden kann,

dass als Vorläufer der Ladungstrennung dasselbe Dikation S_7^{++} bzw. dessen Vorgänger S_8^{++} anzunehmen ist.

Es ist nicht vollständig auszuschließen, dass die S_2^+/S_4^+ -Koinzidenz auch zumindest teilweise durch einen Zweikörper-Prozess aus S_6^{++} durch folgenden Prozess entstanden sein kann:



Als kinetische Energie lässt sich für diesen Prozess $KER = 3,5 \pm 0,3$ eV errechnen. Die dadurch zu erwartende Flugzeitverteilung ist in Abbildung 4.24 durch eine gestrichelte Linie dargestellt. Sie kann also nicht von der oben besprochenen Verteilung getrennt werden. Die Ladungsdistanz von $4,1 \pm 0,7$ Å entspricht dem maximalen Abstand zwischen zwei Atomen in der hexagonalen Stuhl-Geometrie von S_6 mit D_{3d} -Symmetrie, die 3,935 Å beträgt [84].

Die Tabelle 4.5.4 enthält die Zusammenstellung der extrahierten Informationen zu den Kationenpaaren, die durch dissoziative Doppelionisation bei $h\nu = 173,8$ eV entstanden sind. Es konnten so die relativen Intensitäten der Signale, deren Kantenlängen und Kantensteigungen der Signale, die ablaufenden Entstehungsmechanismen, die beim Zerfall freigesetzte kinetische Energie sowie die entstehenden Neutralteilchen und die Ladungsdistanzen bestimmt werden. Es wurde dabei angenommen, dass im Zusammenhang mit der experimentell notwendigen Diskriminierung von Kationen stehende Effekte keine Auswirkung auf die Analyse der Flugzeitverteilungen haben, da der bezüglich der Spektrometerachse vorwärts und rückwärts fliegende Anteil der durch Zerfall erzeugten Kationen effizient detektiert wurde. Die Analyse der unterschiedlichen Zerfallsprozesse zeigt, dass die symmetrischen Ladungstrennungen (S^+/S^+ , S_2^+/S_2^+) intensiver sind als die asymmetrischen (S^+/S_2^+ , S_2^+/S_3^+ , S_2^+/S_4^+). Die Steigung hat oftmals einen Wert um -1 .

Analyse der Flugzeitverteilungen anhand der Koinzidenzen im PEPIICO-Spektrum an Schwefelgas nach Anregung mit $h\nu = 173,8$ eV.

Kationpaar	Rel. Intensität	Flugzeitverteilung (ns)	Steigung	Mechanismus	KER (eV)	Ladungsdistanz CSD (Å)
S^+/S^+	34	150 ± 8	-1	$S_8^{++} \rightarrow S_2^{++} + S_6$	$0,9 \pm 0,3$	$1,9 \pm 0,2$
		43 ± 8	+1	$S_2^{++} \rightarrow S^+ + S^+$	$7,6 \pm 0,8$	
		140 ± 8	-4	$S_5^{++} \rightarrow S^+ + S_4^+$	$7,8 \pm 0,9$	
		129 ± 8	0	$S_4^+ \rightarrow S^+ + S_3$	$4,2 \pm 0,5$	
S^+/S_2^+	16	153 ± 8	-1	$S_8^{++} \rightarrow S_3^{++} + S_5$	$1,2 \pm 0,3$	$2,4 \pm 0,2$
		61 ± 8	+2	$S_3^{++} \rightarrow S^+ + S_2^+$	$5,9 \pm 0,6$	
S_2^+/S_2^+	41	172 ± 8	-1	$S_8^{++} \rightarrow S_4^{++} + S_4$	$1,4 \pm 0,4$	$2,9 \pm 0,3$
		63 ± 8	+1	$S_4^{++} \rightarrow S_2^+ + S_2^+$	$5,0 \pm 0,5$	
S_2^+/S_3^+	5	148 ± 8	-1,125	$S_8^{++} \rightarrow S_7^{++} + S$	$7,2 \pm 0,6$	$2,0 \pm 0,2$
				$S_7^{++} \rightarrow S_4^+ + S_3^+$		
		32 ± 8	0	$S_4^+ \rightarrow S_3^+ + S$	$0,7 \pm 0,3$	
S_2^+/S_4^+	4	185 ± 16	-0,8	$S_8^{++} \rightarrow S_7^{++} + S$	$4,9 \pm 1,6$	$2,9 \pm 0,8$
			0	$S_7^{++} \rightarrow S_5^+ + S_2^+$		
				$S_5^+ \rightarrow S_4^+ + S$		

4.6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden freie Schwefelcluster S_n mit $2 \leq n \leq 8$ untersucht, indem die Ausbeuten stabiler Kationen nach photoinduzierter Rumpfniveau-Anregung im Bereich der S 2p- und S 2s-Kante gemessen wurden. Durch die Massenspektroskopie wurden Veränderungen der Massenverteilung dieser Cluster in Abhängigkeit von der Temperatur quantitativ beschrieben. Dadurch wurde zudem eine elegante Methode zur Präparation fast reiner S_8 - und S_2 -Gase gefunden.

Die ionisierenden Elektronenübergänge in S 2p-angeregten Schwefelclustern wurden erstmals durch Photoionenausbeuten untersucht. Es zeigten sich dabei stark von der Anregungsenergie abhängige Fragmentationsprozesse der Cluster im Bereich der Absorptionskante. Aufgrund dieser Fragmentationen entsprechen die gemessenen partiellen wie totalen Ionenausbeuten nicht dem Absorptionsquerschnitt der neutralen Spezies, da die Relaxation des Rumpfniveau-angeregten Zustandes durch Augerprozesse zu mehrfach geladenen Kationen führt, welche instantan fragmentieren. Die partielle Ionenausbeute eines Fragmentkations S_n^+ ist daher vom Absorptionsquerschnitt des Mutterions beeinflusst. Dieses wurde insbesondere an den S^+ -, S_2^+ - und S_3^+ -Kationenausbeuten bei Temperaturen um 400 K nachgewiesen, die stark vom Absorptionsquerschnitt des S_8 beeinflusst werden.

Die geringfügige Fragmentation der Cluster nach 2p-Übergang in unbesetzte Valenzzustände wurde charakterisiert. Da die Valenzorbitale eines Clusters in Wechselbeziehung zu ihrer Geometrie stehen, ist es möglich geworden anhand von Modellierungen die Valenzübergänge in S_n -Clustern ($3 \leq n \leq 8$) zu berechnen und sie durch partielle Ionenausbeuten experimentell nachzuweisen. Die Simulation von Absorptionsquerschnitten im Bereich der S 2p⁻¹-Valenzübergänge gelingt mit der Extended-Hückel-Theorie in Verbindung mit der (Z+1)-Näherung. Zur kontroversen Diskussion in der Literatur um die geometrische Struktur des S_4 -Clusters konnten so neue Beiträge geleistet werden, indem eine Dominanz der *trans*-Struktur mit C_{2h} -Symmetrie nachgewiesen wurde. Bei der Geometrie des S_5 handelt es sich aufgrund der Ergebnisse dieser Arbeit um einen Polymorphismus. Für bereits bekannte Clustergeometrien gelang die Bestätigung mit der angewandten Methode.

Durch die Präparation fast reiner S_2 - und S_8 -Gase konnten hochaufgelöste totale Ionenausbeuten mit einer Auflösung von bis zu $\frac{E}{\Delta E} \approx 5000$ gemessen werden. Die gezielte Anregung von 2p-Elektronen in Valenz- und Rydbergzustände ermöglichte es dabei ein äußerst umfangreiches Bild der Fragmentationsprozesse bei ihrer Relaxation nachzuzeichnen. Beobachtete S^+ -Ausbeuten wurden als reine Fragmentationsprodukte

nachgewiesen.

Durch den Einsatz der ZEKE-Photoelektronen-Spektroskopie wurden erstmals die Ionisierungspotenziale der Spin-Bahn-aufgespaltenen 2p-Zustände für das freie S_2 gemessen: $IP(2p_{3/2}) = 171,42$ eV, $IP(2p_{1/2}) = 172,67$ eV.

Durch die koinzidente Messung von Photoionen und Photoelektronen, die bei der Fragmentation mehrfach ionisierter Schwefelcluster nach S 2p-Anregung entstehen, wurden die Mechanismen der Ladungstrennung nachgewiesen. Dabei ist es möglich geworden durch die Analyse der Flugzeitverteilungen kleiner Kationenpaare die frei werdende kinetische Energie zu bestimmen und daraus die Ladungsdistanzen zu ermitteln. So konnten für alle im gasförmigen Schwefel nach S 2p-Ionisation entstehenden Fragmentationspaare die Dissoziationsprozesse bestimmt werden.

Alle Relaxationsmechanismen werden durch komplexe intramolekulare Prozesse bestimmt, so dass das in dieser Arbeit zur Interpretation der Koinzidenzen herangezogene Modell der reinen Coulombexplosion als eine erste Näherung zu betrachten ist. Die in dieser Arbeit gewonnenen umfangreichen experimentellen Ergebnisse werden für weitergehende theoretische Arbeiten sowohl im Hinblick auf die Fragmentationsdynamik als auch auf die elektronische Struktur freier Schwefelcluster einen großen Beitrag geleistet haben.

Die Ergebnisse dieser Arbeit werden insbesondere für zukünftige Untersuchungen an freien Fe_mS_n -Clustern von Bedeutung sein, da einerseits die gewonnenen Kenntnisse zu Fragmentationsprozessen im Bereich der Rumpfniveau-Anregung für die Konstruktion von Fe_mS_n -Clusterquellen dienen werden und andererseits mit den Erkenntnissen zur elektronischen Struktur der S_n -Cluster eine fundierte Grundlage für derartige Untersuchungen an freien Fe_mS_n -Clustern gegeben ist.

Literaturverzeichnis

- [1] ANKERHOLD, U. ; ESSER, B. ; VON BUSCH, F. : Decay of CS₂ and OCS after sulphur 1s photoexcitation. In: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 30 (1997), S. 1207
- [2] ARP, U. : *Absorptionsspektroskopie an Atomen der Metalle Ca, Cr, Mn und Cu.* Universität Hamburg : Dissertation, 1993
- [3] ATKINS, P. W.: *Physikalische Chemie.* Weinheim : VCH, 1985
- [4] BAER, T. ; PEATMAN, W. B. ; SCHLAG, E. W.: Photoionization resonance studies with a steradiancy analyzer. In: *Chem. Phys. Lett.* 4 (1969), S. 243
- [5] BANNA, M. ; FROST, D. ; MCDOWELL, C. ; WALLBANK, B. : The X-ray photoelectron spectrum of sulphur vapour. In: *Chem. Phys. Lett.* Vol 43 (1976), S. 426
- [6] BARROW, R. F. ; DU PARCQ, R. P. ; RICKS, J. M.: Rotational analysis of the C ³Σ_u⁻-X ³Σ_g⁻ system of diatomic sulfur. In: *J. Phys. B.* 2 (1969), S. 413
- [7] BASCH, H. : The electronic structure of X₃, X=O, S, Se and Te and their anions. In: *Chem. Phys. Lett.* 157 (1989), S. 129
- [8] BAUMGÄRTEL, H. : Synchrotronstrahlung in der Chemie. In: *Chem. u. Zeit* 28 (1994), S. 6
- [9] BERKOWITZ, J. ; CHUPKA, W. A.: Vaporization Processes Involving Sulfur. In: *J. Chem. Phys.* 40 (1964), S. 287
- [10] BERKOWITZ, J. ; CHUPKA, W. ; BROMELS, E. ; BELFORD, R. : Vibrations and Thermodynamic Properties of Hexasulfur. In: *J. Chem. Phys.* 47 (1967), S. 4320

- [11] BERKOWITZ, J. ; LIFSHITZ, C. : Photoionization of High-Temperature Vapors. II. Sulfur Molecular Species. In: *J. Chem. Phys.* 48 (1968), S. 4346
- [12] BERKOWITZ, J. ; MARQUART, J. : Equilibrium Composition of Sulfur Vapor. In: *J. Chem. Phys.* 39 (1963), S. 275
- [13] BERNSTORFF, S. ; BRAUN, W. ; MAST, M. ; PEATMAN, W. ; SCHRÖTER, T. : A flexible high-energy toroidal grating monochromator at Bessy. In: *Rev. Sci. Instrum.* 60 (7) (1988), S. 2096
- [14] BICAI, P. ; CHANGKUI, D. ; SHANGDA, X. ; CHUANYUN, X. : Electronic structures of small sulfur clusters. In: *Phys. Rev. B* 50 (1994), S. 17556
- [15] BRAUNE, H. ; PETER, S. ; NEVELING, V. : Die Dissoziation des Schwefeldampfes. In: *Z. Naturforsch.* 6a (1951), S. 32
- [16] BRETON, J. ; REMY, F. ; DUBOIS, I. ; BREDOHL, H. ; MACAU-HERCOT, D. ; ESTEVA, J. M. ; SOMÉ, E. : The Rydberg States of S₂. In: *J. Mol. Spect.* 173 (1995), S. 49
- [17] CARLSON, G. L. ; PEDERSEN, L. G.: An *ab initio* investigation of S₈. In: *J. Chem. Phys.* 62 (1975), S. 4567
- [18] CHRISTEN, H. R.: *Grundlagen der Allgemeinen und Anorganischen Chemie*. Frankfurt, Aarau : Salle und Sauerländer, 1988
- [19] CIOSŁOWSKI, J. ; SZARECKA, A. ; MONCRIEFF, D. : Conformations and Thermodynamic Properties of Sulfur Homocycles. 1. The S₅, S₆, S₇ and S₈ Molecules. In: *J. Phys. Chem. A* 105 (2001), S. 501
- [20] COVILLE, M. ; THOMAS, T. : Sulfur 2p ionization energies of H₂S, OCS, SO₂ and CS₂. In: *J. Elect. Spectr. Relation Phenom.* 71 (1985), S. 21
- [21] CRUICKSHANK, D. ; WEBSTER, B. ; MAYERS, D. : Orbits of Sulfur. In: *J. Chem. Phys.* 40 (1964), S. 3733
- [22] CUSACHS, L. ; MILLER, D. : Semiempirical molecular orbital calculations on sulfur-containing molecules. In: *Adv. Chem. Ser.* 110 (1972), S. 1

- [23] DECK, F. J. ; HESSELS, E. A. ; LUNDEEN, S. R.: Population of high- L sulfur Rydberg levels by ion-Rydberg-atom charge exchange. In: *Phys. Rev. A* 48 (1993), S. 4400
- [24] DIXON, D. A. ; WASSERMAN, E. : An ab Initio Study of the Structures, Vibrational Spectra and Energetics of the Homocyclic Sulfur Molecules S_n , $n = 4 - 8$. In: *J. Phys. Chem.* 94 (1990), S. 5772
- [25] DONOHUE, J. : *The Structure of the Elements, Sulfur*. New York : Wiley, 1974, S. 324–369
- [26] DRECHSLER, G. : Photoelektronen-Spektroskopie mit Null-Energie-Elektronen. In: *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 40 (1992), S. 20
- [27] DUJARDIN, G. ; HELLNER, L. ; OLSSON, B. ; BESNARD-RAMAGE, M. J. ; DADOUCH, A. : Negative-Fragment-Ion Formation by Photon Excitation of Molecules in the Vicinity of Their Core-Ionization and Direct-Double-Ionization Thresholds. In: *Phys. Rev. Lett.* 62 (1989), S. 745
- [28] DURAND, J. M. ; OLIVIER-FOURCADE, J. ; JUMAS, J. C. ; WOMES, M. ; TEODORESCU, C. M. ; EL AFIF, A. ; ESTEVA, J. M. ; KARNATAK, R. C.: K edge absorption spectra of sulphur in vapour, molecular and polymerized solid phases. In: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 29 (1996), S. 5773
- [29] DYKE, J. ; GOLOB, L. ; JONATHAN, N. ; MORRIS, A. : Vacuum Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy of Transient Species. In: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 7 (1975), S. 1026–1036
- [30] EBERHARDT, W. ; BERNSTORFF, S. ; JOCHIMS, H. W. ; WHITFIELD, S. B. ; CRASEMANN, B. : Photoelectron recapture through post-collision interaction. In: *Phys. Rev. A* 38 (1988), S. 3808
- [31] ECKERT, B. ; ALBERT, H. ; JODL, H. ; FOGGI, P. : Raman Studies of Sulfur Crystal (α - S_8) at High Pressures and low Temperatures. In: *J. Phys. Chem.* 100 (1996), S. 8212–8219
- [32] EINSTEIN, A. : In: *Ann. Phys.* 37 (1905), S. 983
- [33] ELAND, J. H. D.: The dynamics of three-body dissociations of dications studied by the triple coincidence technique PEPIICO. In: *Mol. Phys.* 61 (1987), S. 725

- [34] ELAND, J. H. D.: *Vacuum Ultraviolet Photoionization and Photodissociation of Molecules and Clusters*. World Scientific, Singapore : C.Y. Ng, 1991
- [35] ELAND, J. H. D. ; SCHMIDT, V. : *VUV and Soft X-Ray Photoionization*. New York : Plenum Press, 1996
- [36] ESSER, B. ; ANKERHOLD, U. ; ANDERS, N. ; VON BUSCH, F. : Decay of CS₂ and OCS after sulphur 1s photoexcitation. In: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 30 (1997), S. 1191
- [37] FLESCH, R. : *Spektroskopie und Photochemie von Chlordioxid und seinen Aggregaten*. Dissertation, Freie Universität Berlin, 1994
- [38] FREUND, R. S.: Dissociation by Electron Impact of Oxygen into Metastable Quintet and Long-Lived High-Rydberg Atoms. In: *J. Chem. Phys.* 54 (1971), S. 3125
- [39] GANTEFÖR, G. ; HUNSICKER, S. ; JONES, R. O.: Prediction and observation of ring and chain isomers in S_n⁻ ions. In: *Chem. Phys. Lett.* 236 (1995), S. 43
- [40] GAUPP, A. ; KOCH, E. E.: Wiggler und Undulatoren. In: *Phys. i. Zeit* 19 (1988), S. 48
- [41] GRAVEL, D. : *Resonante Photoelektronenspektroskopie an Übergangsmetall-Selten-erd-Verbindungen*. Diplomarbeit, Universität Osnabrück, 1996
- [42] GREENWOOD, N. N. ; EARNSHAW, A. : *Chemie der Elemente*. Weinheim : VCH, 1988
- [43] GRUPE, K.-H. ; HELLWIG, K. ; KOLDITZ, L. : Mass spectrometric studies of elemental sulfur, selenium and tellurium compounds. In: *Z. Phys. Chem.* 255 (1974), S. 1015
- [44] HABENICHT, W. O.: *Untersuchung der rotationsaufgelösten Valenzphotoionisation von NO und NH₃ und Untersuchungen der selektiven Fragmentation nach ortsspezifischer Rumpfniveauanregung mit Zero Kinetic Energy Photoelektronenspektroskopie*. Dissertation, Technische Universität München, 1989
- [45] HAYAISHI, T. ; TANAKA, T. ; H. YOSHII ; MURAKAMI, E. ; SHIGEMASA, E. ; YAGISHITA, A. ; KOIKE, F. ; MORIOKA, Y. : Post-collision interaction effects

- of threshold photoelectrons in Kr L_3 -shell photoionization. In: *J. Phys. B* 32 (1999), S. 1507
- [46] HAYAISHI, T. ; ZIMMERMANN, P. : *VUV and Soft X-Ray Photoionization*. New York : Plenum Press, 1996
- [47] HEIMANN, P. A. ; LINDLE, D. W. ; FERRETT, T. A. ; LIU, S. H. ; MEDHURST, L. J. ; PIANCASTELLI, M. ; SHIRLEY, D. ; BECKER, U. ; KERKHOFF, H. ; LANGER, B. ; SZOSTAK, D. ; WEHLITZ, R. : Shake-off on inner-shell resonances of Ar, Kr and Xe. In: *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 20 (1987), S. 5005
- [48] HITCHCOCK, A. P. ; MCGLINCHEY, M. J. ; JOHNSON, A. L. ; WALTER, W. ; PEREZ JIGATO, M. ; KING, D. A. ; NORMAN, D. ; RÜHL, E. ; HEINZEL, C. ; BAUMGÄRTEL, H. : Inner-shell spectroscopies of solid and gaseous alkyldiyne tricobalt nonacarbonyl complexes. In: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89 (1993), S. 3331
- [49] HITCHCOCK, A. P. ; URQUHART, S. G. ; WEN, A. T. ; KILCOYNE, A. L. ; TYLISZCZAK, T. ; RÜHL, E. ; KOSUGI, N. ; BOZEK, J. ; SPENCER, J. T. ; MCILROY, D. N. ; DOWBEN, P. A.: Inner-Shell Excitation Spectroscopy of *closo*-Carboranes. In: *J. Phys. Chem. B* 101 (1997), S. 3483
- [50] HITCHCOCK, A. P. ; WEN, A. T. ; RÜHL, E. : Inner-shell electron energy loss spectroscopy of organometallic compounds. In: *Chem. Phys.* 147 (1990), S. 47
- [51] HOFFMANN, R. : An Extended Hückel Theory. I. Hydrocarbons. In: *J. Chem. Phys.* 39 (1963), S. 1397
- [52] HOHL, D. ; JONES, R. O. ; CAR, R. ; PARRINELLO, M. : Structure of sulfur clusters using simulated annealing: S_2 to S_{13} . In: *J. Chem. Phys.* 89 (1988), S. 6823
- [53] HÜCKEL, E. : Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem. Die Elektronenkonfiguration des Benzols und verwandter Verbindungen. In: *Z. Phys.* 70 (1931), S. 204
- [54] HÜCKEL, E. : Quantentheoretische Beiträge zum Problem der aromatischen und ungesättigten Verbindungen. In: *Z. Phys.* 76 (1932), S. 628

- [55] JOCHIMS, H. W. ; RÜHL, E. ; BAUMGÄRTEL, H. : Zur Photoionisation und Ionenfragmentation von SF₄. In: *Z. Naturforsch. B* 44 (1988), S. 13
- [56] JUNG, C. : *Research at BESSY, A user's handbook*. Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung mbH, 1995
- [57] JUNG, R. : *ZEKE-Spektroskopie mit XUV Synchrotronstrahlung: Fragmentationsdynamik von Molekülen und Cluster bei atomspezifischer Anregung*. Dissertation, Technische Universität München, 1995
- [58] KLAPÖTKE, T. M. ; TORNIEPORTH, I. C.: *Nichtmetall-Chemie*. Weinheim : VCH, 1994
- [59] KNOP, A. ; JOCHIMS, H. W. ; KILCOYNE, A. L. D. ; HITCHCOCK, A. P. ; RÜHL, E. : Zero-kinetic-energy photoelectron spectroscopy of Ar (2p)-excited argon clusters. In: *Chem. Phys. Lett.* 223 (1994), S. 553
- [60] KOOPMANS, T. : The distribution of wave function and characteristic value among the individual electrons of an atom. In: *Physica* 1 (1933), S. 104
- [61] KRASNOPEROVA, A. A. ; GLUSKIN, E. S. ; MAZALOV, L. N. ; KOCHUBEI, V. A.: Fine structure of the L_{I,II} sulfur absorption edge of the sulfur dioxide molecule. In: *J. Struct. Chem.* 17 (1976), S. 947
- [62] LAVOLLÉE, M. ; BERGERON, H. : Data treatment in multi particle coincidence experiments: two-step dissociation processes. In: *J. Phys. B* 25 (1992), S. 3101
- [63] LENAIN, P. ; PICQUENARD, E. ; CORSET, J. ; JENSEN, D. ; STEUDEL, R. : Raman spectrometric study of the composition of sulfur vapor at temperatures up to 700°.
- [64] LENAIN, P. ; PICQUENARD, E. ; LESNE, J. ; CORSET, J. : Raman spectra of overheated sulfur vapor. In: *J. Mol. Struct.* 142 (1986), S. 355
- [65] LEVIN, J. C. ; BIEDERMANN, C. ; KELLER, N. ; LILJEBY, L. ; O, C. S. ; SHORT, R. T. ; SELLIN, I. A. ; LINDLE, D. W.: Argon-Photoion-Auger-Electron Coincidence Measurements following K-Shell Excitation by Synchrotron Radiation. In: *Phys. Rev. Lett.* 65(8) (1990), S. 988

- [66] MEALLI, C. ; PROSERPIO, D. : A new insight from qualitative MO theory into the problem of the iron-iron bond in diiron nonacarbonyl. In: *J. Chem. Educ.* 67 (1990), S. 399–402
- [67] MEALLI, C. ; PROSERPIO, D. : *The User Manual of C.A.C.A.O. (Computer Aided Composition of Atomic Orbitals)*. Florence : Istituto per lo Studio della Steriochimica ed Energetica dei Composti di Coordinazione, 1994
- [68] MEISEL, A. ; LEONHARDT, G. ; SZARGAN, R. : *Röntgenspektren und chemische Bindung*. Leipzig : Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, 1977
- [69] MEYER, B. : *Elemental Sulfur*. Wiley Sons, 1965
- [70] MEYER, B. : Elemental Sulfur. In: *Chem. Rev.* 76 (1976), S. 367
- [71] MEYER, B. : *Sulfur, Energy and Environment*. Amsterdam : Elsevier, 1977
- [72] MEYER, B. ; SPITZER, K. : Extended Hückel Calculations on the Color of Sulfur Chains and Rings. In: *J. Phys. Chem.* 76 (1972), S. 2274
- [73] MEYER, B. ; STROYER-HANSEN, T. : Infrared Spectra of S₄. In: *J. Phys. Chem.* 76 (1972), S. 3968
- [74] MILLER, D. J. ; CUSACHS, L. C.: Semi-empirical molecular orbital calculations on the bonding in sulfur compounds. I. Elemental sulfur, S₆ and S₈. In: *Chem. Phys. Lett.* 3 (1969), S. 501
- [75] MOORE, C. E.: *Atomic Energy Levels as Derived from Analysis of Optical Spectra*. Washington D.C. : U.S. Government Printing Office, 1949-1958
- [76] MORGENSTERN, R. ; NIEHAUS, A. ; THIELMANN, U. : Semiclassical analysis of post collision interaction phenomena. In: *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 10 (1977), S. 1039
- [77] MÜLLER, U. : *Anorganische Strukturchemie*. Stuttgart : Teubner, 1996
- [78] MÜLLER-DETHLEFS, K. ; SANDER, M. ; SCHLAG, E. W.: A Novel Method Capable of Resolving Rotational Ionic States by the Detection of Threshold Photoelectrons with a Resolution of 1.2 cm⁻¹. In: *Z. Naturforsch.* 39a (1984), S. 1089

- [79] NENNER, I. ; MORIN, P. : *Electronic and Nuclear Relaxation of Core-Excited Molecules*. New York : Plenum Press, 1996 (VUV and Soft X-Ray Photoionization)
- [80] NIEHAUS, A. : Analysis of post-collision interaction in Auger processes following near-threshold inner-shell photoionization. In: *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 10 (1977), S. 1845
- [81] PEATMAN, W. B. ; BORNE, T. B. ; SCHLAG, E. W.: Photoionization resonance spectra. In: *Chem. Phys. Lett.* 3 (1969), S. 243
- [82] PRICE, S. L. ; STONE, A. J.: The electrostatic interactions in van der Waals complexes involving aromatic molecules. In: *J. Chem. Phys.* 86 (1987), S. 2859
- [83] QUELCH, G. ; III, H. S. ; MARSDEN, C. : Resolution of a Long-standing Problem in Elemental Sulfur Chemistry: A Theoretical Study of Tetrasulfur. In: *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990), S. 8719
- [84] RAGHAVACHARI, K. ; ROHLFING, C. ; BINKLEY, J. : Structures and stabilities of sulfur clusters. In: *J. Chem. Phys.* 93, 8 (1990), S. 5862
- [85] RAU, H. ; KUTTY, T. R. N. ; GUEDES DE CARVALHO, J. R. F.: High temperature saturated vapor pressure of sulfur and the estimation of its critical quantities. In: *J. Chem. Thermodyn.* 5 (1973), S. 833
- [86] REICH, D. : *Koinizenzmessungen ionischer Fragmente und Auger-Elektronen nach molekularer Innerschalen-Photoanregung*. Dissertation, Universität Bonn, 1999
- [87] REYNAUD, C. ; GAVEAU, M. A. ; BISSON, K. ; MILLIÉ, P. ; NENNER, I. ; BODEUR, S. ; ARCHIREL, P. ; LÉVY, B. : Double-core ionization and excitation above the sulphur K-edge in H₂S and SF₆. In: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 29 (1996), S. 5403
- [88] RICHARDSON, V. ; WEINBERGER, P. : The electronic structure of the S₈ Molecule. In: *Elect. Spec. Relat. Phenom.* 6 (1975), S. 109
- [89] RICKS, J. M. ; BARROW, R. F.: D³π state of S₂. In: *J. Phys. B.* 2 (1969), S. 906
- [90] ROBIN, M. B.: Rydberg excitation in x-ray absorption spectra. In: *Chem. Phys. Lett.* 31 (1975), S. 140

- [91] ROSEN, B. : *Spectroscopic data Relative to Diatomic Molecules*. Bd. 17: *International Tables of Selected Constant*. Oxford : Pergamon Press, 1970
- [92] ROSINGER, W. ; GRADE, M. ; HIRSCHWALD, W. : Electron Impact Induced Excitation Processes Involving the Sulfur Clusters S₂ to S₈. In: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 87 (1983), S. 536
- [93] RÜHL, E. : *Rumpfniveauanregung in Clustern*. Habilitationsschrift, FU Berlin, 1993
- [94] RÜHL, E. ; FLESCH, R. ; TAPPE, W. ; NOVIKOV, D. ; KOSUGI, N. : Sulfur 1s-Excitation of S₂ and S₈: Core-Valence- and Valence-Valence-Exchange Interaction and Geometry-Specific Transitions. In: *J. Chem. Phys.* 116 (2002), S. 3316
- [95] RÜHL, E. ; HEINZEL, C. ; BAUMGÄRTEL, H. ; LAVOLLÉE, M. ; MORIN, P. : Fragmentation of doubly charged argon clusters. In: *Z. Phys. D* 31 (1994), S. 245
- [96] RÜHL, E. ; HITCHCOCK, A. P.: Inner-shell excitation of 3d transition-metal carbonyls studied by electron energy loss spectroscopy. In: *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989), S. 5069
- [97] RÜHL, E. ; JOCHIMS, H. ; SCHMALE, C. ; BILLER, E. ; HITCHCOCK, A. P. ; BAUMGÄRTEL, H. : Core-level excitation in argon clusters. In: *Chem. Phys. Lett.* 178 (1991), S. 558
- [98] RÜHL, E. ; KNOP, A. ; HITCHCOCK, A. P. ; DOWBEN, P. A. ; MCILROY, D. N.: Core excitation in free clusters: ionization, relaxation, and fragmentation. In: *Surf. Rev. Lett.* 3, 1 (1996), S. 557
- [99] RÜHL, E. ; PRICE, S. D. ; LEACH, S. ; ELAND, J. H. D.: Charge separation mass spectrometry. Part 2. Methyl compounds. In: *Int. J. Mass. Spect. Ion Processes* 97 (1990), S. 175
- [100] RÜHL, E. ; SCHMALE, C. ; JOCHIMS, H. W. ; BILLER, E. ; BAUMGÄRTEL, H. : Core-level excitation in argon clusters. In: *J. Chem. Phys.* 95 (1991), S. 6544
- [101] SAETHRE, L. J. ; GROPEN, O. : Structure and bonding in square-planar chalcogen rings. In: *Can. J. Chem.* Vol. 70 (1992), S. 348

- [102] SALANECK, W. ; LIPARI, N. ; PATON, A. ; ZALLEN, R. ; LIANG, K. : Electronic Structure of Sulfur (S_8). In: *Phys. Rev. B* 12 (1975), S. 1493
- [103] SCHMIDT, M. : Schwefel - was ist das eigentlich? In: *Chem. u. Zeit* 7 (1973), S. 11
- [104] SCHWARZ, W. : Röntgen-Absorptionsspektroskopie an freien Molekülen. In: *Angew. Chem.* 86 (1974), S. 505
- [105] SHIMOJO, F. ; HOSHINO, K. ; ZEMPO, Y. : Photo-induced bond breaking in the S_8 ring: an ab initio molecular-dynamics simulation. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 10 (1998), S. L177
- [106] SIMON, M. ; LEBRUN, T. ; MARTINS, R. ; DE SOUZA, G. G. ; NENNER, I. ; LAVOLLÉE, M. ; MORIN, P. : Multicoincidence mass spectrometry applied to hexamethyldisilane excited around the silicon 2p edge. In: *J. Phys. Chem.* 97 (1993), S. 5228
- [107] STEUDEL, R. : *Chemie der Nichtmetalle*. Berlin : Walter de Gruyter, 1974
- [108] STEUDEL, R. : *Sulfur - its significance for chemistry, for the Geo-, Bio- and Cosmosphere and Technology*. Amsterdam : Elsevier, 1984 (Studies in inorganic chemistry)
- [109] STEUDEL, R. ; BERGEMANN, K. ; BUSCHMANN, J. ; LUGER, P. : Application of Dicyanohexasulfane for the Synthesis of *cyclo*-Nanosulfur. Crystal and Molecular Structures of $S_6(CN)_2$ and of $\alpha - S_9$. In: *Inorg. Chem.* 35 (1996), S. 2184
- [110] STÖHR, J. : *NEXAFS-Spectroscopy*. Springer, Berlin : Springer Series in Surface Sciences 25, 1992
- [111] SZE, K. H. ; BRION, C. E.: Inner-shell and valence-shell excitation of SF_6 , SeF_6 and TeF_6 by high energy electron impact: an investigation of potential barrier effects. In: *Chem. Phys.* 140 (1990), S. 439
- [112] SZE, K. H. ; BRION, C. E. ; TONG, X. M. ; LI, J. M.: Inner shell excitation of SO_2 by high-energy electron impact: a comparison with multichannel quantum defect theory. In: *Chem. Phys.* 115 (1987), S. 433

- [113] TEODORESCU, C.-M. ; GRAVEL, D. ; RÜHL, E. ; McAVOY, T. J. ; CHOI, J. ; PUGMIRE, D. ; PRIBIL, P. ; LOOS, J. ; DOWBEN, P. A.: Retractable Miniature Double Pass Cylindrical Mirror Analyzers. In: *Rev. Sci. Instrum.* 69 (1998), S. 3805
- [114] THOMPSON, S. D. ; CARROLL, D. G. ; WATSON, F. ; O'DONNELL, M. ; MCGLYNN, S. P.: Electronic Spectra and Structure of Sulfur Compounds. In: *J. Chem. Phys.* 45 (1966), S. 1367
- [115] TSE, J. ; KING, D. : Structure and dynamics of liquid sulphur. In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), S. 34
- [116] URBAN, M. ; DIERCKSEN, G. ; JUREK, M. : Metastability in the sulphur molecule S_2^{2+} and S_2^{3+} cations. A theoretical study. In: *Mol. Phys.* 94 (1998), S. 199
- [117] WEN, A. T. ; RÜHL, E. ; HITCHCOCK, A. P.: Inner-Shell Excitation of Organoiron Compounds by Electron Impact. In: *Organometallics* 12 (1992), S. 2559
- [118] WILEY, W. C. ; MCLAREN, I. H.: Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution. In: *Rev. Sci. Instrum.* 26 (1955), S. 1150

Im Rahmen dieser Arbeit verfasste Publikationen

- A. A. Pavlychev, N. G. Fominykh, I. T. Steinberger, S. Rabe, B. Wassermann, D. Gravel, C.-M. Teodorescu und E. Rühl
Effect of Cluster Size on Inner Valence-Shell Excitations in Free Atomic Clusters
Surface, Russ. Akad. Nauk 8/9, 97-102 (1998)
- C.-M. Teodorescu, D. Gravel und E. Rühl
S 2p Excitation and Fragmentation of Sulfur Aggregates
J. Chem. Phys., 109, 9280-9287 (1998)
- C.-M. Teodorescu, D. Gravel, E. Rühl, T. J. McAvoy, J. Choi, D. Pugmire, P. Pribil, J. Loos und P. A. Dowben
Retractable Miniature Double Pass Cylindrical Mirror Analyzers
Rev. Sci. Instrum. 69, 3805-3808 (1998)
- C.-M. Teodorescu, D. Gravel, J. Choi, D. Pugmire, P. A. Dowben, N. Fominykh, A. A. Pavlychev und E. Rühl
Inner-Shell Excitation and Fragmentation of Sulfur Aggregates
J. El. Spectroscopy Relat. Phenom. 101-103 (1999) 193-198
- I. T. Steinberger, B. Wassermann, C.-M. Teodorescu, G. Reichardt, D. Gravel, C. W. Hutchings, A. P. Hitchcock, R. Flesch und E. Rühl
Resonant Excitation Series at the Kr 3p and Xe 4p Thresholds
Phys. Rev. B 60, 3995-4004 (1999)

Danksagung

Bedanken möchte ich mich im besonderen bei Herrn Dr. Cristian-Michail Teodorescu, dessen Kreativität und Improvisationstalent zu den ergiebigen Messzeiten am BESSY beitrugen. Den Gesprächen und Diskussionen mit ihm entnahm ich wertvolle Anregungen, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen.

Selbstverständlich danke ich der Dipl.-Phys. Marion Kuhlmann, die insbesondere mit ihrer *manpower* viele Experimente am Synchrotron erst durchführbar machte. Ebenso gilt dies für Daniela Schwarz und Dipl.-Phys. Jens Blumberg.

Ich danke allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Experimental- und Umweltphysik, die stets bemüht waren ein angenehmes Arbeitsklima zu schaffen und dadurch eine Zusammenarbeit in allen Bereichen angenehm gemacht haben. Hervorheben möchte ich hier Herrn Dipl.-Phys. Burkhard Berge, der durch seine stete Bereitschaft bei der Problemlösung im Zusammenhang mit dem Computernetzwerk unentbehrlich wurde, und Gerda Cornelsen, die nicht nur bei technischen Fragen ein wichtiger Ansprechpartner geworden war.

Mein Dank gilt den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt, der elektrotechnischen Werkstatt und der Fachbereichsverwaltung sowie den Mitarbeitern von BESSY I für die gute Zusammenarbeit.

Ein ganz besonderer Dank gilt den Freunden, die mir immer wieder und oft indirekt eine starke Motivation waren.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Dieter Gravel
Geboren: 26. Oktober 1968 in Sögel
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulausbildung:

1975 – 1979 Grundschole Lorup
1979 – 1981 Orientierungsstufe Werlte
1981 – 1988 Hümmling Gymnasium Sögel
Mai 1988 Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst:

Aug. '88 – Nov. '89 Sanitätsdienst bei der deutschen Luftwaffe;

Studium:

Okt. '89 – Aug. '96 Studium der Physik an der Universität Osnabrück,
Abschluss: Diplom;
Nov. '96 – Jan. '00 Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Universität Osnabrück
in der Arbeitsgruppe Experimental- und Umweltphysik;
Forschungsprojekt:
Größenabhängige Eigenschaften von freien
Übergangsmetallschwefel-Clustern (GEÜ);

Berufliche Tätigkeiten:

Aug. '00 – Nov. '02 Projekt- und Solutionsmanagement für die
mediaWays Internet Services GmbH;
Seit Dez. '02 Projektmanagement für die
Telefónica Deutschland GmbH;