

# Chapter 5

## Conclusions

"Research is an organized method of keeping you reasonably dissatisfied with what you have."

Charles Kettering

The ionization and fragmentation of sulfur and selenium clusters have been investigated via various spectroscopic methods. Various ionization means have also been used in order to achieve a more complete image of the fragmentation mechanisms of the chalcogene clusters.

Mass spectrometry methods have been used in order to investigate the clusters as a function of the temperature and as a function of the ionization energy. Thus it has been shown that for the sulfur clusters investigated with highly charged ion beams, on increasing the temperature of the sulfur vapor, the amount of the heavier aggregates  $S_8$  and  $S_7$  decreases. At the same time, the amount of smaller moieties ( $S_2$ , and  $S$ ) has been observed to increase.

A similar behavior has also been observed for selenium clusters, where the increase of the temperature of the vapor leads to a higher percentage of the smaller moieties ( $Se_2$  and  $Se$ ). It has also been observed that upon Se-2p ionization multiply charged selenium moieties occur (up to  $Se^{4+}$ ). However, there is no evidence for singly charged heavier aggregates (such as  $Se_3^+$ ), as observed for Se-3d continuum ionization.

The COLTRIMS reaction microscope has been for the first time successfully used for the investigation of sulfur clusters. The experiments have been performed at the sulfur 2p and 2s absorption edges. From the experimental data the sulfur coincidence channels have been extracted, and the KER's and CSD's have been inferred.

A strong dependence of the kinetic energy distributions has been observed on the angle  $\varphi$ . This exhibits prominent maxima at  $\pm 90^\circ$  and minima at  $0^\circ$  and  $\pm 180^\circ$ . This was interpreted as an indication that the fragmentation of the aggregates takes place preferentially in the direction of the polarization of the synchrotron radiation.

Ion-ion-coincidence investigations have been performed in order to shed light into the fragmentation mechanisms of sulfur clusters after ionization with highly charged ion beams. The coincidence investigation method has also been chosen in order to ease the link of the present result with the earlier reported results of Teodorescu *et. al.* [11] on inner shell excited sulfur clusters.

The photon-induced inner-shell excitation, communicated in [11], starts with a well-defined site within the cluster. Auger relaxation leads to holes in the valence shell, which are followed by fission leading eventually to the formation of singly charged products. In the S 2p-regime double ionization is the dominant process. In contrast, ionization by HCI leads to the loss of electrons from the outer valence shell levels, which are expected to be delocalized over the entire molecular system. It is expected that the loss of electrons depends on the charge of the projectile: For low projectile charge state, capture takes place at short distances and is accompanied by electronic excitation whereas for high projectile charges states, capture occurs at large distances and leaves the target further unaffected. In any case, as a result a  $S_8$  moiety can break up into several charged fragments. The present work, however, selects only those processes, which lead to correlated pairs of fragments, so that similar product channels as in PEPICO experiments are accessed. As a result, it is not entirely surprising that there are similarities between both complementary approaches.

The coincidence channels recorded after ionization with HCI have been identified and possible fission paths have been proposed.

One important aspect to point out is that subsequent to highly charged ion beams induced fragmentation evidence for the direct two-body dissociation of  $S_8^{++}$  into  $S_6^+$  and  $S_2^+$  has been observed. This channel has not been observed in the earlier work on inner-shell excited sulfur clusters of Teodorescu *et. al.* [11]. This coincidence channel occurs only when the two charges are localized at almost opposite sites in the doubly charged parent ion, which appears to be a favorable situation upon ionization via HCI.

A comparison of the present results indicates that the initial charge localization in the doubly charged parent cluster can be related to the selective charge separation processes into singly charged fragments. Specifically, it has been observed for the  $Xe^{5+}$  ion beam case, that the localization of the charges at opposite sites leads to the occurrence of  $S_3^+$  in coincidence with other charged moieties. The second ionic species, i.e.  $S^+$  or  $S_2^+$ , depends on whether the parent ion has released a neutral prior to charge separation. The localization of the charges in the parent dication at second neighboring positions leads to the appearance of the  $S_2^+/S_4^+$  coincidence channel, with the intermediate formation of the  $S_7^+$  aggregate.

When ionizing with the  $Xe^{10+}$  ion beam, the localization of the charge in the parent ion prior to charge separation at opposite sites can lead to the occurrence of two different coincidence channels ( $S_2^+/S_4^+$  and  $S_2^+/S_2^+$ ). This depends of whether the doubly charged ion immediately before charge separation is  $S_7^{++}$  or  $S_8^{++}$ .

For the ionization with the  $Xe^{15+}$  ion beam, a localization of the two charges at second neighboring positions will lead to the occurrence of the  $S_2^+/S_3^+$  and  $S^+/S_2^+$  cation pairs. It has also been observed that the localization of charges at opposite position in the parent ion is responsible for the occurrence of the  $S_2^+/S_4^+$  and  $S_2^+/S_2^+$  coincidence channels. The appearance of the two cation pairs depends on whether the first fragmentation process is a charge separation fission ( $S_2^+/S_4^+$ ) or the release of a neutral moiety ( $S_2^+/S_2^+$ ).

In the case of ionization by  $Xe^{20+}$ , it has been observed that when the two charges are located at second neighboring sites before fission, the coincidence channels are  $S_2^+/S_3^+$  and  $S^+/S_2^+$ , irrespective of the parent dication. When the charges are localized at second neighboring sites in the parent dication and it is releasing a neutral moiety prior to charge separation, the fragmentation process will lead to the appearance of the  $S_2^+/S_4^+$  cation pair. It has also been observed that when the charges in the parent ion are localized at adjacent sites, the doubly charged ion can undergo fission via a two-body dissociation mechanism leading to the  $S_2^+/S_4^+$  cation pair.

The symmetric  $S^+/S^+$  coincidence channel only occurs when the two charges are located in the parent ion at neighboring positions prior to fission, in a similar manner to fission which is followed by S 2p excitation [11]. The occurrence of this channel is irrespective of the charge of the ion beam projectile.

PEPIPICO spectroscopy investigations have been also performed on the fragmentation of selenium clusters subsequent to ionization by  $h\nu = 150$  eV photons. The analysis of the experimental data has led to the identification of several coincidence channels, and possible fragmentation paths have been proposed.

Total electron and total ion yields of selenium in the gas phase have been for the first time recorded around the Se-2p absorption edge. The broad resonant feature observed in the 1428 - 1435 eV energy range has been assigned to the transitions into unoccupied molecular orbitals. This assignment was supported by self-consistent field theoretical calculations.



# Zusammenfassung

Die Ionisierung und die Fragmentierung von Schwefel- und Selenclustern wurde mit verschiedenen spektroskopischen Methoden untersucht. Weiterhin wurden verschiedene Ionisierungsmethoden verwendet, um ein kompletteres Bild der Fragmentierungsmechanismen der Chalkogene Cluster zu erhalten.

Massenspektrometrische Methoden wurden verwendet, um Cluster als Funktion der Temperatur und als Funktion der Ionisierungsenergie zu untersuchen. Es konnte gezeigt werden, daß für Schwefelcluster, die mit hoch geladenen Ionenstrahlen untersucht wurden mit einer Erhöhung der Temperatur des Schwefeldampfes die Menge der schwereren Aggregate  $S_8$  und  $S_7$  abnimmt. Gleichzeitig nimmt die Menge der kleineren Partikel ( $S_2$  und  $S$ ) zu.

Ein ähnliches Verhalten wurde für Selencluster beobachtet. Eine Zunahme der Temperatur des Selendampfes führt zu einem höheren Prozentsatz an kleineren Partikeln ( $Se_2$  und  $Se$ ). Weiterhin konnte nach einer Se-2p Ionisierung das Auftreten von mehrfach geladene Selenanteilen beobachtet werden (bis zu  $Se^{4+}$ ). Im Gegensatz zur Se-3d Kontinuumsionisation, konnten keine einfach geladenen schwereren Aggregate (wie z.B.  $Se_3^+$ ) nachgewiesen werden.

Das COLTRIMS Reaktionsmikroskop wurde erstmals erfolgreich für die Untersuchung von Schwefelclustern eingesetzt. Die Experimente wurden an der Schwefel 2p und 2s Kante durchgeführt. Aus den experimentellen Daten wurden die Schwefelkoinzidenzkanäle extrahiert, woraus schließlich auf die KERs und CSD's geschlussfolgert werden konnte.

Es zeigt sich eine starke Anhängigkeit der kinetischen Energieverteilung vom Winkel  $\varphi$ . Die bei  $\pm 90$  Grad auftretenden Maxima und die Minima bei 0 bzw.  $\pm 180$  Grad können als Indiz dafür gedeutet werden, dass die Fragmentation der Aggregate vorzugsweise in Richtung der Polarisation der Synchrotronstrahlung stattfindet.

Ion-Ion Koinzidenzuntersuchungen wurden durchgeführt, um die Fragmentationsmechanismen von Schwefelclustern nach Ionisation mit einem Strahl von hochgeladenen Ionen aufzuklären. Die Untersuchungsmethode wurde auch ausgewählt um eine Beziehung zwischen den aktuellen Resultaten und früher veröffentlichten Resultaten von Teodorescu et al. [11] an innerschalenangeregten Schwefelclustern herzustellen.

Die in [11] kommunizierte photoneninduzierte Innerschalenanregung beginnt an einer gut definierten

Stelle innerhalb des Clusters. Auger-Zerfall führt zu Löchern im Valenzband, welche zu einer Spaltung führen und schließlich zu einfach geladenen Zerfallsprodukten. Im S 2p-Regime ist Doppelsonisierung der dominierende Prozeß. Demgegenüber führt Ionisierung durch hochgeladene Ionen (HCI) zum Verlust von Elektronen der äußeren Valenzniveaus, welche über das gesamte Molekularsystem delokalisiert sind. Es wird erwartet, daß der Verlust der Elektronen von der Ladung des Projektils abhängt: Schwach geladene Projektile fangen Elektronen auf kurze Distanz ein und führen zu Elektronenanregung im Cluster. Hoch geladene Projektile fangen Elektronen auf große Distanzen ein, führen aber zu keiner größeren Beeinflussung des Clusters. In beiden Fällen kann ein  $S_8$  Mutterion in mehrere einzelne Fragmente zerfallen. Diese Arbeit betrachtet nur jene Prozesse, welche zu korrelierten Kationenpaaren führen, so dass, wie in PEPICO Experimenten, ähnliche Koinzidenzkanäle durchlaufen werden. Infolgedessen ist es nicht überraschend, daß es Ähnlichkeiten zwischen den beiden Ansätzen gibt.

Die nach der Ionisation mit HCI auftretenden Koinzidenzkanäle konnten identifiziert werden und die möglichen Aufspaltungen wurden aufgezeigt.

Ein wichtiger Aspekt ist, daß nach der durch HCI induzierten Fragmentation ein weiterer Zweikörper-Zerfall von  $S_8^{++}$  in  $S_6^+$  und  $S_2^+$  beobachtet werden konnte. Dieser Kanal wurde bei früheren Arbeiten zur Innerschalenanregung von Schwefelclustern von Teodorescu et al. [11] nicht beobachtet. Der Koinzidenzkanal tritt nur auf, wenn zwei Ladungen an gegenüberliegenden Stellen eines doppelt geladenen Ions lokalisiert sind, was eine bevorzugte Verteilung bei Ionisation mit HCI zu sein scheint.

Ein Vergleich mit den aktuellen Ergebnissen zeigt, dass die Trennung in einfach geladene Fragmente von der ursprünglichen Ladungsverteilung im doppelt geladenen Mutterion beeinflusst wird. Insbesondere wurde für den Fall eines Strahls von  $Xe^{5+}$  Ionen beobachtet, dass die Lokalisierung der Ladungen an gegenüberliegenden Seiten zu einem Auftreten von  $S_3^+$  in Koinzidenz mit anderen einfach geladenen Kationen führt. Die zweite Ionensorte,  $S^+$  oder  $S_2^+$ , hängt davon ab, ob das Mutterion vor der Separation ein neutrales Partikel abgegeben hat. Die Lokalisierung der Ladungen im Mutter-Di-Kation an zwei benachbarten Positionen führt zum Auftreten des  $S_2^+/S_4^+$  Koinzidenzkanals, mit dem Zwischenprodukt  $S_7^{++}$ .

Die Lokalisierung der Ladungen im Mutterion an gegenüberliegenden Orten kann bei der Ionisation mit  $Xe^{10+}$  Ionen, zu zwei unterschiedlichen Koinzidenzkanälen ( $S_2^+/S_4^+$  und  $S_2^+/S_2^+$ ) führen. Dieses hängt von ab, ob das doppelt geladene Ion kurz vor der Trennung ein  $S_7^{++}$  oder  $S_8^{++}$ -Ion ist.

Bei der Ionisierung mit  $Xe^{15+}$  Ionen, führt eine Lokalisierung der zwei Ladungen an benachbarten Plätzen zum Auftreten von  $S_2^+/S_3^+$  und  $S^+/S_2^+$  Kationenpaaren. Weiterhin wurde beobachtet, daß die Lokalisierung der Ladungen an gegenüberliegenden Positionen im Mutterion für das Auftreten von  $S_2^+/S_4^+$  und  $S_2^+/S_2^+$  Ionenpaaren verantwortlich ist. Das Auftreten der zwei Kationenpaare hängt an ab, ob der erste Prozeß eine Ladungstrennung ( $S_2^+/S_4^+$ ) oder die Abspaltung

eines neutralen Teilchens ( $S_2^+/S_2^+$ ) ist.

Im Fall der Ionisierung durch  $Xe^{20+}$  wurde beobachtet, daß im Falle zweier benachbarter Ladungen im Mutterion einer der beiden Koinzidenzkanäle  $S_2^+/S_3^+$  und  $S^+/S_2^+$  auftreten kann, unabhängig vom Mutterkation. Wenn die Ladungen an zweiten benachbarten Plätzen im Mutter-Dikation lokalisiert sind, und ein neutrales Teilchen vor der Ladungsseparierung emittiert wird, resultiert der Trennungsprozess in einem  $S_2^+/S_4^+$  Ionenpaar. Bei direkt benachbarten Ladungen im Mutterion wurde weiterhin beobachtet, daß die Trennung des doppelt geladenen Ions in einem Zweikörperzerfallsprozess zu einem  $S_2^+/S_4^+$  Ionenpaar führt.

Der symmetrische  $S^+/S^+$  Koinzidenzkanal tritt nur auf, wenn die zwei Ladungen im Mutterion an benachbarten Orten liegen, ähnlich zur Trennung nach der S 2p - Ionisation [11]. Das Auftreten dieses Koinzidenzkanals ist unabhängig von der Ladung des HCI-Strahls.

Mittels PEPIICO Spektroskopie wurden weiterhin Untersuchungen zur Fragmentation von Selenclustern durchgeführt. Die Ionisation erfolgte hier mit  $h\nu = 150$  eV Photonen. Die Analyse der experimentellen Daten führte zur Identifikation von mehreren Koinzidenzkanälen und mögliche Fragmentationsprozesse konnten vorgeschlagen werden.

Erstmalig konnten totale Elektronenausbeutenkurven sowie totale Ionenausbeutenkurven von Selen in der Gasphase an der Se-2p Absorptionskante aufgenommen werden. Die breite Resonanz zwischen 1428 eV und 1435 eV konnte den Übergängen in unbesetzte molekulare Orbitale zugeordnet werden. Diese Zuordnung wurde durch theoretische Berechnungen auf Basis von Selbstkonsistenten Feldern bestätigt.

