

---

# Photoionisation von Atomen und Molekülen in definierten Zuständen

---

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades  
des Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im

Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie  
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Mathias Barthel  
aus Würzburg



Berlin, Juli 2009



1. Gutachter: Prof. Dr. E. Rühl
2. Gutachter: Prof. Dr. H. Baumgärtel

Tag der Disputation: 28.07.2009



# Inhaltsverzeichnis

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b>   | <b>9</b>  |
| <b>2</b> | <b>Theoretische Grundlagen</b>  | <b>13</b> |
| 2.1      | Das elektromagnetische Spektrum . . . . .                             | 13        |
| 2.2      | Quantenchemische Beschreibung von<br>Zuständen . . . . .              | 16        |
| 2.2.1    | Atomare Zustände . . . . .  | 17        |
| 2.2.2    | Kontinuumszustände . . . . .  | 20        |
| 2.3      | Quantenmechanische Beschreibung der<br>Photoabsorption . . . . .      | 21        |
| 2.4      | Folgeprozesse der Photoabsorption . . . . .                           | 24        |
| 2.4.1    | Direkte Photodissoziation . . . . .                                   | 25        |
| 2.4.2    | Prädissoziation . . . . .   | 27        |
| 2.4.3    | Direkte Photoionisation . . . . .                                     | 28        |
| 2.4.4    | Direkte ionische Fragmentation . . . . .                              | 30        |
| 2.4.5    | Prädissoziative ionische Fragmentation . . . . .                      | 31        |
| 2.4.6    | Autoionisation . . . . .  | 31        |
|          | Rydberg Zustände . . . . .  | 33        |
|          | Coster-Kronig-Prozesse . . . . .                                      | 34        |
| 2.5      | Multiphotonenionisation . . . . .                                     | 34        |
| 2.6      | Thermochemie . . . . .  | 36        |
| 2.7      | Laserproduzierte Plasmen<br>zur Erzeugung von VUV-Strahlung . . . . . | 41        |
| 2.7.1    | Verwendung als Strahlungsquelle . . . . .                             | 41        |
| 2.7.2    | Theoretische Behandlung . . . . .                                     | 43        |
|          | Plasmaabsorption . . . . .  | 43        |
|          | Plasmaemission . . . . .  | 46        |
| 2.8      | <i>ab-initio</i> -Rechnungen . . . . .                                | 48        |
| 2.8.1    | Hartree-Fock-Methode . . . . .  | 48        |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 2.8.2    | Breit-Pauli $R$ -Matrix-Methode . . . . .   | 51        |
| <b>3</b> | <b>Experimentelle Methode</b>   | <b>55</b> |
| 3.1      | Überblick . . . . .   | 55        |
| 3.2      | Experimentelle Anordnung . . . . .  | 56        |
| 3.3      | Aufbau der Vakuum-UV-Quelle . . . . .   | 58        |
| 3.3.1    | Laser . . . . .   | 58        |
| 3.3.2    | Plasmaquelle . . . . .  | 58        |
| 3.3.3    | Vakuum-UV-Monochromator . . . . .   | 60        |
| 3.4      | Charakterisierung der Vakuum-UV-Quelle . . . . .  | 61        |
| 3.4.1    | Auflösungsvermögen des Monochromators . . . . .   | 61        |
| 3.4.2    | Eichung des Monochromators . . . . .  | 62        |
| 3.4.3    | Intensitätsverteilung der VUV-Strahlung . . . . .   | 63        |
| 3.5      | Photolyselaser . . . . .  | 67        |
| 3.6      | Flugzeitmassenspektrometer . . . . .  | 68        |
| 3.6.1    | Linearität des Ionendetektors . . . . .   | 70        |
| 3.7      | Ansteuerung des Experiments . . . . .   | 72        |
| 3.8      | Probenpräparation . . . . .   | 75        |
| 3.8.1    | Präparation von Ozon $O_3$ . . . . .  | 75        |
| 3.8.2    | Präparation von Dischwefeloxid $S_2O$ . . . . .   | 75        |
| 3.9      | Quantenchemische Berechnungen . . . . .   | 77        |
| <b>4</b> | <b>Ergebnisse und Diskussion</b>  | <b>79</b> |
| 4.1      | Photoionisationsmassenspektrometrie . . . . .   | 81        |
| 4.1.1    | Photoionisationsmassenspektrometrie von $CS_2$ . . . . .                                    | 81        |
| 4.1.2    | Photoionisationsmassenspektrometrie von $S_2O$ . . . . .                                    | 91        |
| 4.1.3    | Photoionisationsmassenspektrometrie heterozyklischer<br>Verbindungen . . . . .              | 103       |
|          | Photoionisation von Isoxazol . . . . .  | 104       |
|          | Photoionisation von 1,2,5-Oxadiazol . . . . .   | 115       |
|          | Photoionisation von 1,2,5-Thiadiazol . . . . .  | 121       |
| 4.2      | Anregungs-Nachweis-Experimente . . . . .  | 129       |
| 4.2.1    | Photodissoziation von $O_3$ bei 254 nm . . . . .  | 129       |
| 4.2.2    | Photoionisation von $O(^1D)$ . . . . .  | 133       |
|          | Coster-Kronig-Resonanz von $O(^1D)$ . . . . .   | 135       |
| 4.2.3    | Photodissoziation von $CS_2$ bei 193 nm . . . . .   | 140       |
|          | Photoionisation von atomarem Schwefel in den Zustän-<br>den $S(^3P)$ und $S(^1D)$ . . . . . | 145       |
| 4.2.4    | Photodissoziation von $S_2O$ bei 308 nm . . . . .   | 150       |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 4.2.5    | Photoionisation von $S(^3P)$ . . . . .   | 154        |
|          | Rydberg-Serien von $S(^3P)$ . . . . .    | 157        |
|          | Fensterresonanzen von $S(^3P)$ . . . . . | 160        |
| 4.2.6    | Photoionisation von $S(^1D)$ . . . . .   | 164        |
|          | Rydberg-Serien von $S(^1D)$ . . . . .    | 167        |
|          | Energiebereich 14 bis 24 eV . . . . .    | 171        |
| <b>5</b> | <b>Zusammenfassung</b>                   | <b>181</b> |
| <b>6</b> | <b>Danksagung</b>                        | <b>189</b> |





---

## Publikationen und Beiträge zu Konferenzen

- R. Flesch, A. Wirsing, M. Barthel, J. Plenge und E. Rühl  
Inner-valence photoionization of O(<sup>1</sup>D): Experimental evidence for the  
 $2s^2 2p^4 (^1D) \rightarrow 2s^1 2p^5 (^1P)$  transition  
*J. Chem. Phys.*, 2008, **128**, 074307.
- R. Flesch, A. Wirsing, M. Barthel, J. Plenge und E. Rühl  
Photoionisation und Autoionisation von atomarem Singulett-Sauerstoff  
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft e. V.  
Atome, Moleküle, Quantenoptik und Plasmen (AMOP)  
13. bis 17. März 2006, Frankfurt (Vortrag)
- H. Bresch, B. Langer, B. Wassermann, C. Graf, M. Barthel, R. Flesch und  
E. Rühl  
Streuung weicher Röntgenstrahlung an freien Nanopartikeln  
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft e. V.  
Chemical and Polymer Physics (CPP)  
26. bis 30. März 2007, Regensburg (Vortrag)
- R. Flesch, M. Barthel, A. Wirsing, E. Rühl  
Photoionization and autoionization of atomic singlet oxygen  
15th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics  
29. Juli bis 3. August 2007, Berlin (Poster)
- M. Barthel, R. Flesch und E. Rühl  
Photoionisation und Autoionisation von elektronisch angeregtem, atomarem  
Singulett-Schwefel  
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft e. V.  
Atome, Moleküle, Quantenoptik und Plasmen (AMOP)  
10. bis 14. März 2008, Darmstadt (Vortrag)
- M. Barthel, R. Flesch und E. Rühl  
Photoionization and autoionization of electronically excited atomic singlet  
sulfur  
107. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikali-  
sche Chemie e. V.  
1. bis 3. Mai 2008, Saarbrücken (Poster)



# Kapitel 1

## Einleitung

Die Untersuchung der Photoabsorption atomarer und molekularer Systeme und der primären Folgeprozesse ist von großer Bedeutung in der grundlagenbezogenen Forschung und für das Verständnis astrophysikalischer und atmosphärenchemischer Prozesse. Insbesondere die Bestimmung absoluter Photoionisationsquerschnitte von Atomen in wohl definierten elektronischen Zuständen ist Inhalt der experimentellen und theoretischen Forschung der letzten Jahrzehnte [1, 2]. Dabei konnten die Photoionisationseigenschaften geschlossenschaliger Systeme im elektronischen Grundzustand vergleichsweise gut erforscht werden, während sich die selektive Erzeugung elektronisch angeregter Teilchen relativ schwierig gestaltet und diese somit Gegenstand der aktuellen Forschung sind [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9]. Von besonderem Interesse sind dabei offenschalige Systeme, da sich aus den entsprechenden Elektronenkonfigurationen eine Vielzahl elektronisch angeregter Zustände ergibt [10].

Neben dem erhöhten Energiegehalt elektronisch angeregter Systeme können diese in ihren Photoionisationseigenschaften von den entsprechenden Teilchen im elektronischen Grundzustand drastisch abweichen, da sie sich in der vektoriellen Kopplung ihrer Spin- und Drehimpulse unterscheiden und somit bei Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung andere Übergänge beobachtet werden. So konnten in zurückliegenden Arbeiten autoionisierende Rydberg-Zustände des elektronisch angeregten Sauerstoffs  $O(^1D)$  im Photonenenergiebereich zwischen 12 und 16 eV beobachtet werden [11], die dem zustandsselektiven Nachweis von  $O(^1D)$  dienen können, auf Grund ihrer geringen spektralen Breite jedoch für quantitative Aussagen nur bedingt geeignet sind. Von theoretischen Arbeiten wird eine intensive und stark verbreiterte Coster-Kronig-Resonanz um 20 eV vorhergesagt [12], die die Kriterien einer vom experimentellen Auflösungsvermögen unabhängigen quantitativen

Nachweismöglichkeit von  $O(^1D)$  erfüllt, bisher aber noch nicht experimentell bestätigt werden konnte.

Die Generierung der angeregten atomaren Spezies erfolgt in der vorliegenden Arbeit durch primäre Photolyse von Vorläufermolekülen mit UV-Strahlung geeigneter Wellenlänge in Kombination mit einer zeitkorrelierten Photoionisation der neutralen Photofragmente mit durchstimmbarer Vakuum-UV-Strahlung aus einem laserproduzierten Plasma (LPP). Bei Kenntnis der Verzweigungsverhältnisse der photochemischen Reaktionen lassen sich Rückschlüsse auf die relativen bzw. absoluten Photoionisationsquerschnitte der untersuchten Teilchen ziehen.

Die in der vorliegenden Arbeit verwendete VUV-Strahlung konnte in der Vergangenheit erfolgreich zur Bestimmung absoluter Photoionisationsquerschnitte eingesetzt werden [11, 13]. Die Strahlungsquelle liefert über den Energiebereich zwischen 9 und 30 eV ca.  $10^9$  Photonen pro Puls bei einer Repetitionsrate von 10 Hz und einer Bandbreite von ca. 30 meV und ist somit vergleichbar mit Synchrotron-Strahlungsquellen der zweiten Generation, die ungleich höhere Taktfrequenzen von 1 – 500 MHz aufweisen. Die deutlich niedrigere Repetitionsrate des LPP ist gleichbedeutend mit einer um einen Faktor von bis zu  $10^6$  höheren Photonenzahl pro Puls. Damit lassen sich mit der LPP-Strahlungsquelle sehr viel einfacher und effizienter Anregungs-Nachweis-Experimente im Labor durchführen.

Die untersuchten elektronisch angeregten Atome spielen eine essentielle Rolle in atmosphären-chemischen und astrophysikalischen Prozessen. Die Relevanz des angeregten atomaren Sauerstoffs  $O(^1D)$  begründet sich vor allem in der Stoßreaktion mit molekularem Wasser in der Troposphäre, was zur Bildung reaktiver OH-Radikale führt. Diese stehen in direktem Zusammenhang mit dem Ozonbudget und Photooxidationsprozessen in der Atmosphäre [14].

Die Untersuchung der atomaren Schwefel-Spezies ist von grundlegender Bedeutung in der Astrophysik. Bedingt durch die vergleichsweise große Häufigkeit [15] spielt die Wechselwirkung von UV- und VUV-Strahlung mit atomarem Schwefel eine große Rolle bei der Bestimmung der Absorptionseigenschaften der solaren und stellaren Atmosphären [16, 17].

In der vorliegenden Arbeit wird die Photoionisation des elektronisch angeregten Sauerstoffs  $O(^1D)$  und des isovalenzelektronischen Schwefels in den Zuständen  $S(^3P)$  und  $S(^1D)$  im Photonenenergiebereich bis 30 eV untersucht. Dabei gilt das besondere Interesse der in theoretischen Arbeiten vorhergesagten breiten Autoionisationsresonanz von  $O(^1D)$  [12] und möglichen analogen Strukturen im Fall von  $S(^1D)$ , die sich zum quantitativen Nachweis der angeregten Atome eignen. Des Weiteren werden die Photoionisations-

und Fragmentationseigenschaften der Vorläufermoleküle  $\text{CS}_2$  und  $\text{S}_2\text{O}$ , sowie die der heterozyklischen Verbindungen Isoxazol, 1,2,5-Oxadiazol und 1,2,5-Thiadiazol charakterisiert, mit dem Ziel, aus den Auftrittsenergien der Molekül- und Fragment-Ionen thermodynamische Größen, wie Bindungsenergien und Standardbildungsenthalpien, abzuleiten.

Die Bindungsverhältnisse der Heterozyklen und ihrer substituierten Derivate sind von grundlegendem Interesse für pharmazeutische und industrielle Anwendungen, wie beispielsweise der Betablocker Timolol, dessen Grundgerüst auf 1,2,5-Thiadiazol basiert [18], die Anwendung in der Polymerchemie [19] und der Einsatz von 1,2,5-Oxadiazolderivaten als gut kontrollierbare Speichersysteme chemischer Energie [20] belegen.



# Kapitel 2

## Theoretische Grundlagen

### 2.1 Das elektromagnetische Spektrum

Das Prinzip der Spektrometrie beruht auf der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Atomen und Molekülen zum Zweck der Analyse der absorbierenden Teilchen. Das elektromagnetische Spektrum reicht dabei von Radiowellen (NMR) über den sichtbaren Bereich (UV/Vis) bis zu hochenergetischer Gammastrahlung. Für die Anregung elektronischer Übergänge in Atomen und Molekülen sind in erster Linie die Wellenlängen vom sichtbaren bis hin zum Röntgen-Bereich verantwortlich, wobei die Abgrenzung der einzelnen Spektralbereiche nicht eindeutig definiert ist. Gängige Werte sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst und eine Übersicht ist in Abbildung 2.1 gegeben [21, 22].

| Spektralbereich     | $\lambda$ [nm] | E [eV]                 |
|---------------------|----------------|------------------------|
| Sichtbare Strahlung | 780–380        | 1.6–3.3                |
| UV-A                | 380–315        | 3.3–3.9                |
| UV-B                | 315–280        | 3.9–4.4                |
| UV-C                | 280–200        | 4.4–6.2                |
| VUV                 | 200–10         | 6.2–124                |
| Röntgenstrahlung    | 10–0.01        | 124– $1.24 \cdot 10^5$ |

Tabelle 2.1: Bereichsgrenzen des elektromagnetischen Spektralbereichs nach DIN 5030-2 und DIN 51418-1 [21].

Nach Samson *et al.* [22] erfährt der Vakuum-UV-Bereich eine weitere Unterteilung in VUV- (200 bis 100 nm, 6.2 bis 12.4 eV), XUV- (100 bis 30 nm,

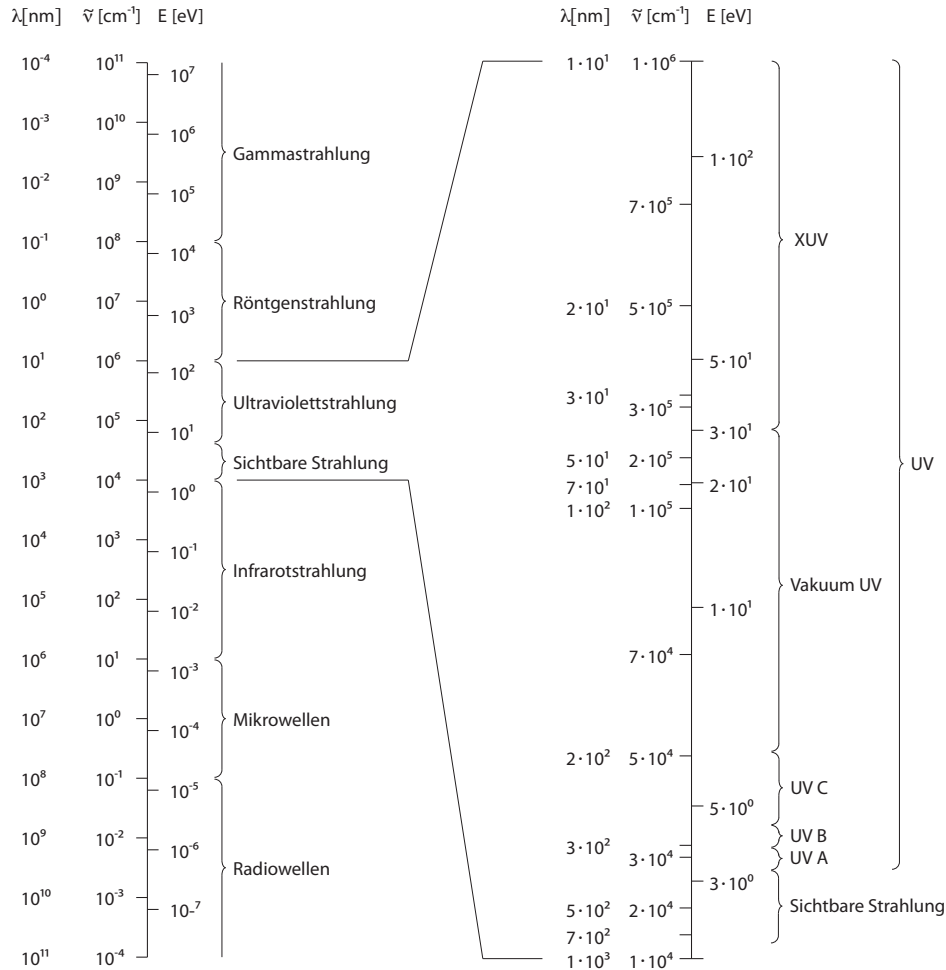


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Energiebereiche des elektromagnetischen Spektrums. Die Bereichsgrenzen sind nicht eindeutig definiert. Auf der rechten Seite sind die Bereiche der ultravioletten und sichtbaren Strahlung, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit relevant sind, detailliert dargestellt.

12.4 bis 41.3 eV) und SX-Bereich (30 bis 0.2 nm, 41.3 bis 6200 eV). Der Einfachheit halber wird in der vorliegenden Arbeit der VUV- Bereich von 190 bis 40 nm (6.5 bis 30 eV) definiert, woran sich zu kürzeren Wellenlängen der Bereich des XUV anschliesst. Die Wahl der genannten Grenzen liegt darin begründet, dass Strahlung der Wellenlänge 193 nm problemlos in Luft bei Atmosphärendruck eingesetzt werden kann und der Arbeitsbereich des



VUV-Monochromators bis zu einer Wellenlänge von 40 nm reicht. Entspricht  $\nu$  der Frequenz des monochromatischen Lichts und  $\Delta E$  der Energiedifferenz zwischen zwei Zuständen, so können bei den zu untersuchenden Teilchen bei Erfüllung der Gleichung

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} \quad (2.1)$$

Übergänge zwischen ebendiesen Zuständen angeregt werden. Dabei repräsentiert  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum ( $h = 6.62606896 \cdot 10^{-34}$  Js =  $4.13566733 \cdot 10^{-15}$  eVs) [23]. Die Frequenz der elektromagnetischen Strahlung hängt über

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (2.2)$$

mit der Wellenlänge  $\lambda$  zusammen, wobei  $c$  für die Lichtgeschwindigkeit ( $c = 2.99792458 \cdot 10^8$  m/s) [23] steht. Der angegebene Wert bezieht sich auf die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und variiert je nach Art des Mediums. Die Abhängigkeit der Lichtgeschwindigkeit vom Medium kann durch

$$n = \frac{c_0}{c} \quad (2.3)$$

widergegeben werden und dabei gilt für den Brechungsindex  $n > 1$ . Eine weitere geläufige Größe in der Spektrometrie ist die Wellenzahl

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}. \quad (2.4)$$

Ebenso wie die Frequenz  $\nu$  ist die Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  direkt proportional zur Energie des Photons.

Bei Erfüllung der Resonanz-Bedingung 2.1 kann es demnach zur Absorption eines Photons kommen, wobei das absorbierende Teilchen dabei von einem Zustand niedriger in einen Zustand höherer Energie angeregt wird. Der umgekehrte Prozess, der Übergang eines energetisch angeregten Teilchens in einen Zustand niedriger Energie, wird als Emission bezeichnet. Bei beiden Prozessen erfolgen die Übergänge nicht zwischen willkürlichen Zuständen, sondern befolgen im Allgemeinen die quantenmechanischen Auswahlregeln.

Erfolgt eine Absorption des Photons, so sind daran je nach Energiebereich unterschiedliche Folgeprozesse gekoppelt. Während zur Anregung von Rotationsübergängen bereits Mikrowellenstrahlung ausreichend ist, wird zur Anregung von Molekülschwingungen in der Regel Infrarot-Strahlung eingesetzt. Der Spektralbereich vom Infrarot bis zum Ultraviolett liegt in der energetischen Größenordnung von elektronischen Übergängen. Energiereichere Ultraviolett-Strahlung reicht aus, um ein Valenz-Elektron in ein ionisches Kontinuum anzuregen, was die Ionisation des absorbierenden Teilchens zur Folge hat. Im Bereich der XUV- und Röntgenstrahlung kann es zur Ionisation von Rumpfelektronen kommen. Der in dieser Arbeit relevante Energiebereich der VUV-Strahlung kann somit zur Ionisation von Atomen und Molekülen dienen, die teilweise durch primäre Anregung von Vorläufermolekülen mit UV-Strahlung niedrigerer Energie erzeugt werden. Je nach Lage der energetischen Niveaus und der jeweiligen Anregungswellenlänge spielen dabei auch elektronisch angeregte Teilchen eine Rolle.

## 2.2 Quantenchemische Beschreibung von Zuständen

Die Schrödinger-Gleichung lässt sich in ihrer einfachsten Form, der zeitunabhängigen Darstellung als

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.5)$$

ausdrücken. Die hier vorgestellten Experimente beruhen im Wesentlichen auf der Absorption von elektromagnetischer Strahlung durch Atome und Moleküle. Zur Behandlung der Photoabsorption ist ein Übergang zur zeitabhängigen Störungstheorie nötig. Die zugrundeliegende Form der Schrödinger-Gleichung lässt sich in der Form

$$\hat{H}\Psi = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi \quad (2.6)$$

schreiben. Dabei steht  $\Psi$  für die Wellenfunktion des Systems,  $\hbar$  für das Plancksche Wirkungsquantum,  $\hat{H}$  für den Hamilton-Operator und  $t$  für die Zeit.

### 2.2.1 Atomare Zustände

Der Hamilton-Operator eines N-Elektronenatoms lässt sich ausdrücken durch

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \sum_{j=1}^N \left( \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_j^2} \right) - \sum_{j=1}^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_j} + \sum_{k>j=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{jk}}. \quad (2.7)$$

Im ersten Term wird der kinetischen Energie der Elektronen mit der Masse  $m_e$  Rechnung getragen, während der zweite bzw. dritte Term die Wechselwirkung der Elektronen mit dem Kern bzw. der Elektronen untereinander berücksichtigen. Dabei steht  $e$  für die Elementarladung,  $Z$  für die Kernladungszahl,  $\epsilon_0$  für die elektrische Feldkonstante,  $r_j$  für den Abstand zwischen Elektron  $j$  und dem Kern und  $r_{jk}$  für den Abstand der einzelnen Elektronen zueinander. Der Ausdruck vernachlässigt in dieser Form die magnetischen Wechselwirkungen, sowie Effekte, die auf den Elektronenspin zurückzuführen sind.

Der Hamilton-Operator lässt sich weiter vereinfachen, indem man im Rahmen der Zentralfeldnäherung [24] die letzten beiden Summen in Gleichung 2.7 durch ein Zentralfeld  $V_j(r_j)$  für jedes Elektron  $j$  ersetzt:

$$\hat{H}_{ZF} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \sum_{j=1}^N \left( \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_j^2} \right) - \sum_{j=1}^N V_j(r_j). \quad (2.8)$$

Mit Hilfe der zugehörigen Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}_{ZF}\psi_m = E_m\psi_m \quad (2.9)$$

lassen sich Näherungslösungen für  $\psi_m$  berechnen. Alle Lösungen für  $\psi_m$  sind antisymmetrisierte Produkte (Slater-Determinanten) von N Einelektronenwellenfunktionen. Jede Wellenfunktion ist durch die Quantenzahlen  $n$  (Hauptquantenzahl),  $l$  (Drehimpulsquantenzahl),  $s$  (Spinquantenzahl),  $m_l$  (magnetische Quantenzahl) und  $m_s$  (magnetische Spinquantenzahl) charakterisiert, wobei für  $m_l$  Werte von  $l$  bis  $-l$  in ganzzahligen Schritten erlaubt sind und  $m_s$  die Werte  $\pm\frac{1}{2}$  annehmen kann. So ist beispielsweise eine p-Unterschale mit  $l = 1$  sechsfach entartet, da  $m_l$  die Werte 1, 0 und -1 annehmen kann und  $m_s$  für jedes  $m_l \pm\frac{1}{2}$  annehmen kann. Die Gesamtheit der Einelektronenwellenfunktionen ergibt unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips

die Elektronenkonfiguration. Das Pauli-Prinzip fordert, dass sich zwei Elektronen in mindestens einer Quantenzahl unterscheiden müssen. Dies ermöglicht die Besetzung eines Orbitals mit den Quantenzahlen  $n$  und  $l$  mit  $2(2l+1)$  Elektronen.

Zur Nomenklatur der Einelektronenzustände verwendet man für die Werte der Drehimpulsquantenzahl  $l = 0, 1, 2, 3, \dots$  die Buchstaben s, p, d, f..., wobei mehrfach besetzte Drehimpulsquantenzahlen durch Potenzen ausgedrückt werden. So ergibt sich aus den 8 Elektronen des atomaren Sauerstoffs die Elektronenkonfiguration  $1s^2 2s^2 2p^4$  bzw. aus den 16 Elektronen des atomaren Schwefels die Elektronenkonfiguration  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ . Elemente der gleichen Hauptgruppe bezeichnet man auf Grund der gleichen Anzahl von Valenzelektronen als isovalenzelektronisch.

Die Beschreibung der Einelektronenzustände ist in dieser Form nicht vollständig, da die Wechselwirkungen der Elektronen untereinander die Aufspaltung jeder Elektronenkonfiguration in Terme unterschiedlicher Energie zur Folge hat [25]. Zur Bezeichnung der unterschiedlichen Terme verwendet man Termsymbole, die sich aus der Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl  $L$ , der Multiplizität des Terms und der Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $J$  zusammensetzen:

$$^{2S+1}L_J \quad (2.10)$$

Analog zur Nomenklatur der Einelektronenzustände werden für die Gesamtbahndrehimpulsquantenzahlen  $L = 0, 1, 2, 3, \dots$  die Buchstaben S, P, D, F... verwendet. Die Multiplizität  $(2S+1)$  ergibt sich aus dem Gesamtspin  $S$ , der sich wiederum aus der Kopplung der Spins der einzelnen Elektronen ableitet. Für unterschiedliche Quantenzahlen  $L$  und  $S$  einer gegebenen Elektronenkonfiguration ergeben sich energetisch unterschiedliche Termniveaus. So liegen beispielsweise im Fall des atomaren Schwefels die Terme  $S(^1D)$  bzw.  $S(^1S)$  1.15 bzw. 2.75 eV über dem elektronischen Grundzustand  $S(^3P)$  [26]. Liegen mehrere Elektronen ausserhalb einer geschlossenen Schale vor, so muss die magnetische Kopplung der einzelnen Spin- und Bahndrehimpulse beachtet werden. Hierfür stehen verschiedene Kopplungsschemata zur Verfügung [27, 28, 29]. Die Russel-Saunders-(oder LS-)Kopplung und die  $jj$ -Kopplung stellen dabei idealisierte Grenzfälle dar. Der Bereich zwischen diesen beiden Grenzfällen wird durch intermediäre Kopplungsschemata beschrieben. Im Falle der LS-Kopplung geht man von schwachen Spin-Bahn-Wechselwirkungen aus, was vor allem für geringe Kernladungszahlen zutrifft. Dabei kop-

peln zunächst alle Bahn- und Spindrehimpulse untereinander, bevor die resultierenden Gesamtbahn- bzw. Gesamtpindrehimpulse wechselwirken und beide zum Gesamtdrehimpuls  $J$  gekoppelt werden.  $J$  ergibt sich dabei aus der Reihenentwicklung

$$J = L + S, L + S - 1, L + S - 2, \dots, |L - S|. \quad (2.11)$$

Für  $L \geq S$  ist die Zahl der Niveaus gleich der Multiplizität des Terms. So hat beispielsweise der  $^3P$  Term des Grundzustands-Schwefels die Niveaus  $^3P_0$ ,  $^3P_1$  und  $^3P_2$  und der elektronisch angeregte  $^1D$ -Term das  $^1D_2$ - Niveau. Die Vorgehensweise der LS-Kopplung trifft für schwerere Atome nicht mehr zu und es müssen hier zunächst die Spin- und Bahndrehimpulse der einzelnen Elektronen zu einem Gesamtdrehimpuls  $j$  gekoppelt werden, bevor die individuellen Gesamtdrehimpulse  $j$  zum Gesamtdrehimpuls  $J$  koppeln.

Aus der Valenz-Elektronenkonfiguration  $ns^2np^4$  des atomaren Sauerstoffs ( $n = 2$ ) bzw. des atomaren Schwefels ( $n = 3$ ) soll im Folgenden das Zustandekommen der Terme abgeleitet werden. Dabei können die energetisch darunter liegenden vollbesetzten Schalen vernachlässigt werden, da sich die Drehimpulse in vollbesetzten Schalen gegenseitig kompensieren.

Desweiteren verhält sich ein Elektronenloch in einer Unterschale wie ein Elektron, so dass sich die  $np^4$ -Konfiguration wie eine  $np^2$ -Konfiguration verhält und folglich nur zwei p-Elektronen gekoppelt werden müssen. Nach dem Pauli-Prinzip müssen sich zwei Elektronen in mindestens einer der Quantenzahlen  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  und  $m_s$  unterscheiden. Demzufolge gibt es  $\frac{(2(2l+1))!}{k!(2(2l+1)-k)!}$  Möglichkeiten, um  $k$  Elektronen auf die  $2(2l+1)$  Elektronenzustände zu verteilen. Man erwartet also für die  $np^2$ -Konfiguration mit  $l = 1$  und  $k = 2$  15 Terme. Diese sind im einzelnen fünf  $^1D$ -Terme, neun  $^3P$ -Terme und ein  $^1S$ -Term.

Die energetische Reihenfolge der Terme kann mit Hilfe der Hundsche Regeln abgeleitet werden [25]:

- Der Grundzustand eines Atoms wird durch den Term repräsentiert, der die größtmögliche Anzahl ungepaarter Spins, also die größte Multiplizität, aufweist.
- Existieren mehrere Terme der gleichen Multiplizität, so liegt derjenige am tiefsten, der den höchsten Bahndrehimpuls besitzt.
- Ist eine Unterschale höchstens zur Hälfte gefüllt, dann liegt der Zustand

mit minimaler Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $J$  am tiefsten. Bei mehr als halbvollen Schalen verhält es sich umgekehrt.

Für die  $np^2$ - und somit auch für die  $np^4$ -Konfiguration ergibt sich die energetische Reihenfolge der Terme zu  ${}^3P_2 < {}^3P_1 < {}^3P_0 < {}^1D_2 < {}^1S_0$ . Die Terme und ihre zugehörigen Energien sind in Tabelle 2.2 aufgetragen [26]. Die Aufspaltung der Multipllett-Terme nimmt im Allgemeinen mit zunehmender Kernladungszahl zu, was mit dem zunehmenden Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung erklärt werden kann.

| Atom | Konfiguration              | Term      | Energie [eV] |
|------|----------------------------|-----------|--------------|
| O    | $1s^2 2s^2 2p^4$           | ${}^3P_2$ | 0            |
|      |                            | ${}^3P_1$ | 0.0196224    |
|      |                            | ${}^3P_0$ | 0.0281416    |
|      |                            | ${}^1D_2$ | 1.9673640    |
|      |                            | ${}^1S_0$ | 4.1897460    |
| S    | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ | ${}^3P_2$ | 0            |
|      |                            | ${}^3P_1$ | 0.0491046    |
|      |                            | ${}^3P_0$ | 0.0711223    |
|      |                            | ${}^1D_2$ | 1.145441     |
|      |                            | ${}^1S_0$ | 2.7499636    |

Tabelle 2.2: Terme und Termenergien, die aus der Elektronenkonfiguration  $ns^2 np^4$  des atomaren Sauerstoffs ( $n = 2$ ) bzw. des atomaren Schwefels ( $n = 3$ ) resultieren [26].

### 2.2.2 Kontinuumszustände

Kontinuumszustände liegen vor, wenn sich mindestens ein Teilchen eines quantenmechanischen Systems als freie Welle beschreiben lässt. Dies hat zur Folge, dass die Energie dieses Teilchens und somit auch die Energie des Gesamtsystems nicht quantisiert vorliegt. Es wird zwischen ionischen Kontinua und Dissoziations-Kontinua unterschieden. Dementsprechend existieren als Schwellenwerte für das Erreichen der Kontinuumszustände die Ionisationsenergie  $E_I$  bzw. die Dissoziationsenergie  $E_D$ . Für Energien oberhalb dieser Schwellenwerte geht die Zustandsdichte gegen unendlich und es gilt

$$E = E_{D/I} + \epsilon, \quad (2.12)$$

wobei  $\epsilon$  für die kinetische Energie der Teilchen steht. Im Falle der Ionisation kann der Kern auf Grund der hohen Massendifferenz von Kern und Elektron als stationär betrachtet werden und das Elektron hat die gesamte kinetische Energie  $\epsilon$  inne. Ein ionischer Kontinuumszustand lässt sich als Produktwellenfunktion  $\Psi_n$  der Wellenfunktion  $\Psi_{v_1 \dots v_{N-1}}^{N-1}$  des kationischen Rumpfzustands und der Wellenfunktion  $\psi_e$  des freien Elektrons beschreiben [30]:

$$\Psi_n = \Psi_{v_1 \dots v_{N-1}}^{N-1} \cdot \psi_e. \quad (2.13)$$

## 2.3 Quantenmechanische Beschreibung der Photoabsorption

In der klassischen Physik lässt sich die Absorption elektromagnetischer Strahlung durch atomare oder molekulare Systeme durch oszillierende Dipole veranschaulichen. Eine Absorption findet nur statt, wenn sich der Dipolmoment des absorbierenden Teilchens mit der Frequenz der elektromagnetischen Welle ändert. Dies kann im Fall von Atomen durch die Anregung von Elektronen geschehen.

Für die quantenmechanisch korrekte Beschreibung der Photoabsorption benötigt man die zeitabhängige Form der Schrödinger-Gleichung (vergleiche Gleichung 2.6). Das elektromagnetische Feld der einfallenden Strahlung bewirkt eine Störung der Wellenfunktion und der neue Hamilton-Operator setzt sich dann aus dem ursprünglichen Hamilton-Operator  $\hat{H}$  und dem Störoperator

$$\hat{H}_S = \vec{E} \cdot \hat{\vec{\mu}} \quad (2.14)$$

zusammen.  $\vec{E}$  ist der elektrische Feldvektor und  $\hat{\vec{\mu}}$  der Dipolmomentoperator. Die Wahrscheinlichkeit  $P$  für einen Übergang zwischen den Zuständen  $n$  und  $m$  lässt sich durch Lösen der Schrödinger-Gleichung ausdrücken mit

$$P = \frac{1}{4\hbar^2} \cdot \vec{E}_0^2 \cdot \vec{R}_{nm}^2 \cdot t. \quad (2.15)$$

Dabei repräsentiert  $\vec{E}_0$  den Vektor der Maximalamplitude der elektromagnetischen Welle und  $\vec{R}_{nm}$  ist das Übergangsmoment mit

$$\vec{R}_{nm} = \int \Psi_n^* \vec{\mu} \Psi_m d\tau. \quad (2.16)$$

Hier steht  $d\tau$  für das Volumenelement  $dx \cdot dy \cdot dz$  der betreffenden Wellenfunktion. Aus Gleichung 2.15 ist ersichtlich, dass für eine Übergangswahrscheinlichkeit  $P > 0$  das Übergangsmoment  $\vec{R}_{nm}$  ebenfalls von Null verschieden sein muss.

Als erste Forderung ergibt sich somit für einen erlaubten Übergang, dass die Funktion  $F(\mu) = \Psi_n^* \vec{\mu} \Psi_m$  totalsymmetrisch, also gerade ist, da das Integral einer ungeraden Funktion gleich Null ist. Dipolübergänge sind folglich nur zwischen Zuständen bestimmter Symmetrie erlaubt. Da der Dipoloperator  $\vec{\mu}$  eine ungerade Funktion darstellt muss wegen  $u \cdot u = g$  das Produkt aus den Wellenfunktionen der beiden involvierten Zustände ebenfalls eine ungerade Funktion sein. Man bezeichnet diese Auswahlregel auch als Laporte-Regel [31].

Für Ein-Elektronen-Übergänge bei atomaren Systemen bedeutet dies eine Auswahlregel von

$$\Delta l = \pm 1. \quad (2.17)$$

Demnach sind nur Übergänge von  $s \rightarrow p$ ,  $p \rightarrow s$  oder  $d$  und von  $d \rightarrow f$  oder  $p$  usw. erlaubt.

Vernachlässigt man Spin-Bahn-Wechselwirkungen, so lassen sich die Wellenfunktionen  $\Psi_n^*$  und  $\Psi_m$  in ihre orts- und spinabhängigen Anteile faktorisieren:

$$\int \Psi_n^* \vec{\mu} \Psi_m d\tau = \int \Psi_n^* \vec{r} \Psi_m dr \cdot \int \Psi_n^* \Psi_m ds, \quad (2.18)$$

wobei  $r$  für die Bahn- und  $s$  für die Spin-Koordinate steht. Da Wellenfunktionen mit unterschiedlicher Spinmultiplizität orthogonal sind, ergibt sich für ein von Null verschiedenes Übergangsmoment die Auswahlregel

$$\Delta S = 0. \quad (2.19)$$

Diese Auswahlregel gilt strikt für elektronische Übergänge im Rahmen der LS-Kopplung, sofern weder gleichzeitige Schwingungs-Übergänge noch



Spin-Bahn- oder Spin-Spin-Kopplungseffekte eine Rolle spielen. Da der Dipolmomentoperator wie eine Kugelflächenfunktion transformiert, folgt die Auswahlregel

$$\Delta J = 0, \pm 1 \text{ (ausser } J_m = J_n = 0) \tag{2.20}$$

und aus der Kombination von Gleichung 2.19 und 2.20

$$\Delta L = 0, \pm 1 \text{ (ausser } L_m = L_n = 0). \tag{2.21}$$

Eine Zusammenfassung der Auswahlregel für atomare Systeme findet sich in Tabelle 2.3

| Quantenzahl | Auswahlregel                                   |
|-------------|--|
| $L$         | $\Delta L = 0, \pm 1$ , ausser $L_m = L_n = 0$ |
| $S$         | $\Delta S = 0$                                 |
| $J$         | $\Delta J = 0, \pm 1$ , ausser $J_m = J_n = 0$ |

Tabelle 2.3: Auswahlregel für elektrische Dipolübergänge zwischen atomaren Zuständen im Rahmen der LS-Kopplung.

Die Spinauswahlregel  $\Delta S = 0$  ergibt sich aus der Tatsache, dass ein absorbiertes Photon nicht mit dem Spin des Elektrons wechselwirken kann. Die Auswahlregeln für  $\Delta L$  bzw.  $\Delta l$  drücken aus, dass sich der Drehimpuls des einzelnen Elektrons zwar ändern muss, ob sich dabei aber auch der Gesamtbahndrehimpuls ändert, hängt von der Kopplung der einzelnen Bahndrehimpulse ab. Die angegebenen Auswahlregel gelten streng für die LS-Kopplung. Mit zunehmender Kernladungszahl verschiebt sich das Kopplungs-Schema jedoch in Richtung  $jj$ -Kopplung, so dass zunehmend Verstöße gegen die Auswahlregeln beobachtet werden können. Dies begründet sich darin, dass die Quantenzahlen  $L$  und  $S$  ihre Bedeutung in dem Maß verlieren indem die Spin-Bahn-Kopplung die Wechselwirkungen im Atom dominiert. Für Elemente der ersten drei Perioden hat sich die LS-Kopplung bis auf wenige Ausnahmen als weitestgehend zutreffend erwiesen [32].

## 2.4 Folgeprozesse der Photoabsorption

Die Absorption elektromagnetischer Strahlung durch atomare oder molekulare Systeme initiiert eine Vielzahl möglicher Folgeprozesse. In Abbildung 2.2 sind die denkbaren Kanäle nach der Absorption von UV- und VUV-Strahlung schematisch dargestellt. Die Diversität der gebildeten neutralen und ionischen Teilchen erhöht sich hierbei dadurch, dass die Zerfallsprodukte in unterschiedlichen Quantenzuständen gebildet werden können.

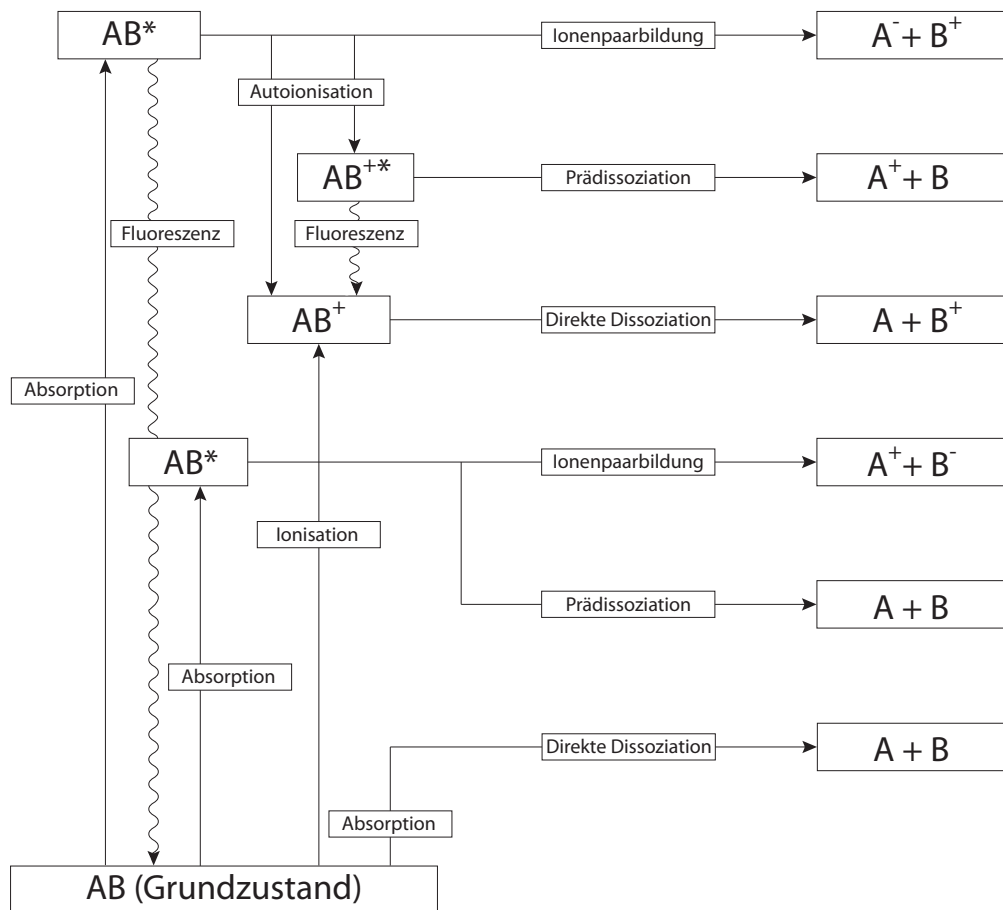


Abbildung 2.2: Mögliche Folgeprozesse nach der Absorption eines Photons durch ein hypothetisches Molekül AB.

Ist ein bestimmter Kanal energetisch zugänglich, so spricht man von einem offenen Kanal, ansonsten von einem geschlossenen. So werden beispielsweise Kanäle, die zu ionischen Produkten führen erst oberhalb der entspre-

chenden Ionisierungsenergien zugänglich und Kanäle, die ionische Fragmente beinhalten erst oberhalb der Summe aus Ionisierungsenergie und Dissoziationsenergie des jeweiligen Kations. Eine Ausnahme stellt hier die Ionenpaarbildung dar.

Die Geschwindigkeitskonstante  $k_{ges}$  ist über

$$k_{ges} = \frac{1}{\tau} \quad (2.22)$$

mit der Lebensdauer  $\tau$  des entsprechenden Zustandes verknüpft, wobei  $\tau$  gegebenenfalls durch eine Linienformanalyse aus den erhaltenen Spektren abgeleitet werden kann.

Essentiell für die relativen Wahrscheinlichkeiten der einzelnen Prozesse sind die Quantenausbeuten  $\phi_i$  der Zerfallskanäle mit

$$\sum_i \phi_i = 1. \quad (2.23)$$

Für die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Zerfallskanäle gilt folglich

$$k_i = k_{ges} \cdot \phi_i. \quad (2.24)$$

Im Folgenden werden die im Rahmen der vorliegenden Arbeit relevanten Folgeprozesse der Absorption diskutiert. Dabei wird auf strahlende Übergänge wie beispielsweise die Fluoreszenz nicht näher eingegangen, da dieser Prozeß im Rahmen der Flugzeitmassenspektrometrie nicht untersucht wird.

### 2.4.1 Direkte Photodissoziation

Ist die Energie des absorbierten Photons größer als die Dissoziationsenergie des neutralen Moleküls, so kann es zur Dissoziation des Moleküls kommen. Der Prozess lässt sich für ein zweiatomiges Molekül AB durch



beschreiben. Dabei erfolgt die Anregung in einen ungebundenen Konti-

nuumszustand. Für die Gesamtenergie des ungebundenen Zustands gilt

$$E_n = E_A + E_B + \epsilon, \quad (2.26)$$

wobei  $E_A$  und  $E_B$  die Energien der beiden Neutralfragmente A und B und  $\epsilon$  die Summe der kinetischen Energien bezeichnet. Da es sich bei dem ungebundenen Zustand um einen Kontinuumszustand handelt ist  $E_n$  nicht quantisiert und die Bohrsche-Frequenzbedingung ist für alle Frequenzen  $\nu > (E_A + E_B - E_X)/h$  erfüllt, wobei  $E_X$  die Energie des gebundenen Grundzustands bezeichnet. Im Allgemeinen gelten die gleichen Auswahlregeln wie bei der Photoabsorption.

Abbildung 2.3 zeigt den Prozess der direkten Photodissoziation schematisch.

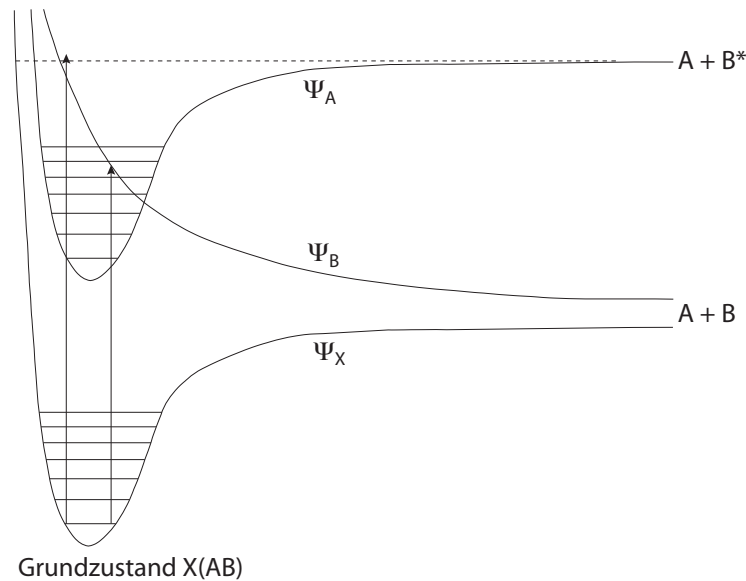


Abbildung 2.3: Potentialkurven für die Zustände X, A und B des Moleküls AB. Die direkte Photodissoziation kann durch Anregung über die Dissoziationsenergie des elektronisch angeregten Zustands A oder durch Anregung in den repulsiven Zustand B erfolgen.

Dabei kann zwischen der Anregung in ein Energieniveau oberhalb der Dissoziationsgrenze eines elektronisch angeregten Zustandes A und der Anregung in einen repulsiven Zustand B unterschieden werden (vergleiche Abbildung 2.3). Die gebildeten Neutralfragmente können dabei je nach Anregungsenergie im elektronischen Grundzustand oder in elektronisch angereg-

ten Zuständen gebildet werden.

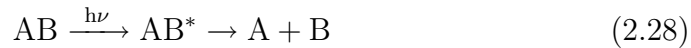
Erfolgt die Anregung in einen repulsiven Zustand bezüglich einer kationischen und eines anionischen Fragments, so kommt es zur Ionenpaarbildung:



Die Photonenenergien, die zur Bildung von Ionenpaaren nötig sind, können teilweise geringer als die Ionisierungsenergie sein. Betrachtet man die Potentialkurven solcher Zustände, so weisen diese ein lokales Minimum auf, das jedoch bei deutlich größeren Bindungsabständen als bei einer kovalenten Bindung liegt. Die Übergangswahrscheinlichkeit für solche Übergänge ist sehr gering und so handelt es sich bei der Ionenpaarbildung um einen vergleichsweise schwachen Prozess [33].

### 2.4.2 Prädissoziation

Im Gegensatz zur direkten Photodissoziation erfolgt die Anregung bei der Prädissoziation in einen diskreten Zustand, der energetisch oberhalb der Dissoziationsgrenze des darunterliegenden Zustands liegt. Koppelt der angeregte Zustand strahlungslos an den Kontinuumszustand, so kommt es nach



zur Dissoziation. Analog zur direkten Photodissoziation kann es nach



zur Ionenpaarbildung kommen, was auch in diesem Fall durch geringe Übergangswahrscheinlichkeiten gekennzeichnet ist.

Man unterscheidet zwischen rotatorischer, vibratorischer und elektronischer Prädissoziation [34, 35]. Dabei nimmt die Nomenklatur Bezug auf den ausschlaggebenden Übergang. Bei einer rotatorischen Prädissoziation erfolgt der Übergang in das Dissoziationskontinuum aus einem Rotationsniveau knapp oberhalb der Dissoziationsgrenze des gleichen vibronischen und elektronischen Zustands, während es bei der vibratorischen Prädissoziation aus einem Schwingungsniveau des gleichen elektronischen Zustands übergeht. Bei der elektronischen Prädissoziation findet der Übergang entsprechend aus einem

angeregten elektronischen Zustand in das Dissoziationskontinuum des darunterliegenden elektronischen Zustands statt.

Wie in Abbildung 2.4 zu sehen, kann der Zustand in dessen Dissoziationskontinuum der Übergang führt, repulsiv sein. Es sind aber auch bindende Zustände denkbar.

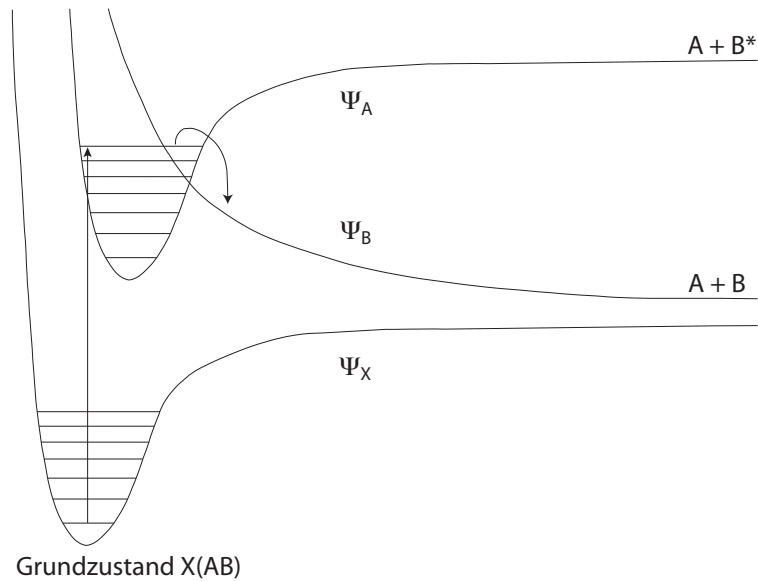


Abbildung 2.4: Potentialkurven für die Zustände X, A und B des Moleküls AB. Bei der Prädissociation erfolgt die primäre Anregung in ein diskretes Niveau eines Zustands A der von dem verschieden ist, dessen Dissoziationskontinuum letztlich zur Bildung der Fragmente führt. Der Übergang kann wie hier in einen repulsiven Zustand B erfolgen; es sind aber auch bindende Zustände möglich.

Die Zeitskala für Prädissociations-Prozesse liegt typischerweise im Femtosekunden-Bereich, was zu einer deutlichen Lebensdauererweiterung in Absorptionsspektren führt.

### 2.4.3 Direkte Photoionisation

Die Anregung eines Teilchens mit elektromagnetischer Strahlung kann bei ausreichender Photonenenergie in einen ionischen Kontinuumszustand erfolgen. Ionische Kontinuumszustände setzen sich aus einem kationischen Rumpf und dem Photoelektron zusammen. Der Prozeß lässt sich schreiben als



Dabei hat das Photoelektron auf Grund der vergleichsweise hohen Masse des Kations die kinetische Energie  $\epsilon$ , die den Energieüberschuss relativ zur jeweiligen Ionisierungsenergie  $E_I$  darstellt. Die Energie des Kontinuumszustands  $n$  setzt sich somit zusammen aus

$$E_n = E_I + \epsilon. \quad (2.31)$$

Zur Bezeichnung eines ionischen Kontinuumszustandes verwendet man den Ausdruck  $(\text{IP} + \epsilon l)$ , wobei IP für den jeweiligen Kernzustand und  $l$  für den Bahndrehimpuls des Photoelektrons steht ( $l = s, p, d, \dots$ ).

Die Valenz-Elektronenkonfigurationen des kationischen atomaren Sauerstoffs bzw. des kationischen atomaren Schwefels,  $ns^2np^3$  ( $n_O = 2, n_S = 3$ ), ergeben den Grundzustandsterm  $^4S$  und mit ansteigender Energie ausserdem die beiden Terme  $^2D$  und  $^2P$ . Koppelt man den Spin des ionischen Rump fzustands von  $^4S$  ( $S_I = \frac{3}{2}$ ) mit dem Spin des emittierten Photoelektrons ( $s = \pm\frac{1}{2}$ ), so erhält man für die Gesamtheit aus Rumpf und Elektron Terme mit den Multiplizitäten 3 und 5, also Triplett- und Quintett-Terme. Eine analoge Vorgehensweise für die energetisch höher liegenden ionischen Kontinuumszustände  $^2D$  und  $^2P$  führt zu Singulett- und Triplett-Termen.

Da für die direkte Photoionisation die Auswahlregeln der Photoabsorption gelten, ist unter Berücksichtigung der Spin-Auswahlregel  $\Delta S = 0$  eine Anregung der Sauerstoff- bzw. Schwefelatome aus dem  $^3P$ -Grundzustand in jeden der drei Kontinuumszustände erlaubt. Anders verhält sich der elektronisch angeregte Zustand  $^1D$ : hier ist die direkte Photoionisation nur in die Kontinuumszustände  $^2D$  und  $^2P$  erlaubt.

Das Energieschema mit den erlaubten bzw. verbotenen Übergängen ist für den Fall des atomaren Schwefels in Abbildung 2.5 dargestellt.

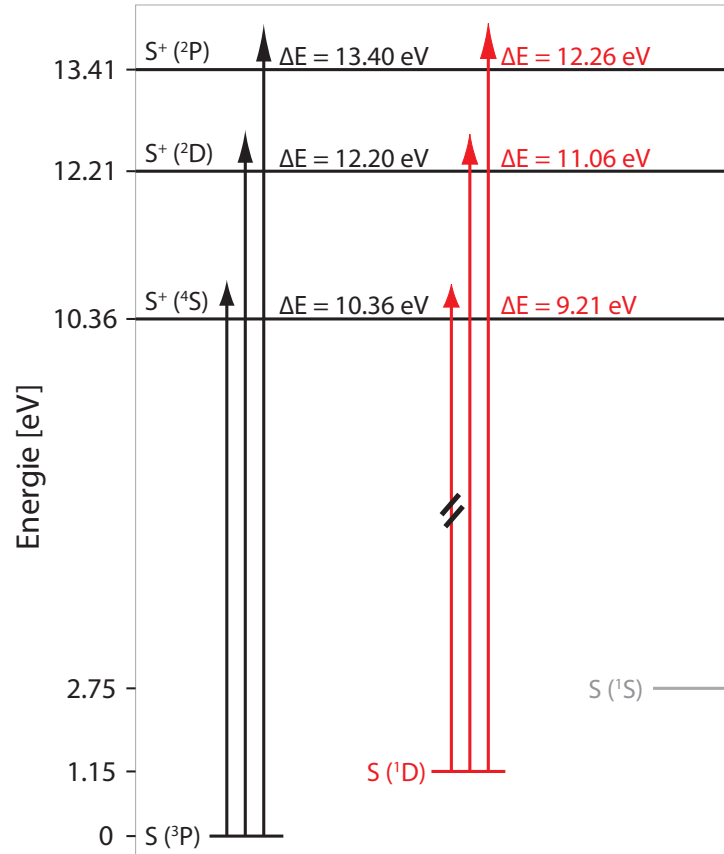


Abbildung 2.5: Energieschema des atomaren Schwefels.

#### 2.4.4 Direkte ionische Fragmentation

Der Prozeß der direkten ionischen Fragmentation beruht auf der Anregung eines Moleküls in einen ionischen Kontinuumszustand, der bezüglich eines kationischen und eines oder mehrerer neutralen Fragmente ungebunden ist. Schematisch lässt sich die ionische Fragmentation für ein zweiatomiges Molekül AB durch



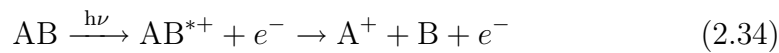
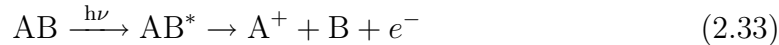
darstellen. Die ionische Fragmentation unterscheidet sich von der prädissoziativen ionischen Fragmentation dadurch, dass der primär angeregte Zustand identisch ist mit dem Zustand der letztlich zur Bildung der Fragmente führt.



Allgemein ist zu beachten, dass sich mit zunehmender Photonenenergie das Verhältnis aus direkter Photoionisation zu ionischer Fragmentation zugunsten der Fragmentationsprozesse verschiebt.

### 2.4.5 Prädissoziative ionische Fragmentation

Die prädissoziative ionische Fragmentation beschreibt einen Prozess, der analog zur direkten ionischen Fragmentation in geladenen und neutralen Fragmenten des Muttermoleküls resultiert. Es werden prinzipiell zwei Fälle unterschieden:



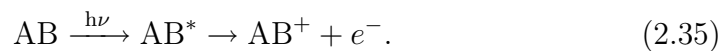
Dabei wird das Molekül im ersten Fall zunächst in einen Neutral-Zustand angeregt, der an einen weiteren Zustand koppelt, welcher ungebunden bezüglich eines kationischen und eines oder mehrerer neutralen Teilchen ist.

Im zweiten Fall entspricht der erste Teilschritt der direkten Photoionisation, wobei der angeregte ionische Zustand gebunden ist. Von diesem erfolgt ein Übergang zu einem ungebundenen Zustand, was letztlich zu den gleichen Produkten wie bei Prozess 2.33 führt.

Vorraussetzung für das Ablaufen beider Prozesse ist hierbei, dass die Anregungsenergie über der Summe aus dem Ionisierungspotential des Moleküls und der Dissoziationsenergie des Kations liegt.

### 2.4.6 Autoionisation

Erfolgt die Anregung eines atomaren oder molekularen Systems in einen diskreten Zustand, der energetisch über der Ionisierungsenergie des betreffenden Teilchens liegt, so kann es zu Wechselwirkungen zwischen dem diskreten Zustand und dem energetisch darunter liegenden Kontinuumszustand des ionischen Rumpfs kommen. Der Vorgang lässt sich beschreiben durch



Für atomare Systeme gilt neben der Erhaltung der Parität die Auswahl-

regel

$$\Delta J = 0. \quad (2.36)$$

Im Rahmen der LS-Kopplung gelten ausserdem die Auswahlregeln für Coulomb-Übergänge [36]:

$$\Delta S = 0 \quad (2.37)$$

$$\Delta L = 0 \quad (2.38)$$

Übergänge, die im Rahmen der LS-Kopplung erlaubt sind, haben Übergangsraten in der Größenordnung von  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  [37]. Daraus ergeben sich kurze Lebensdauer, die sich in einer Lebensdauerverbreiterung der entsprechenden Resonanzen bemerkbar machen.

Durch magnetische Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Elektronen, kann es zu Spin-Bahn- und Spin-Spin-Effekten kommen. Diese Effekte spielen mit zunehmender Hauptquantenzahl  $n$  eine größer werdende Rolle, da das idealisierte Modell der Ein-Elektronen-Orbitale nicht mehr zutrifft. Für derartige Systeme ändern sich die Auswahlregeln zu [38, 39]:

$$\text{Spin-Bahn-Kopplung} \quad \Delta L = 0, \pm 1; \quad (2.39)$$

$$\Delta S = 0, \pm 1. \quad (2.40)$$

$$\text{Spin-Spin-Kopplung} \quad \Delta L = 0, \pm 1, \pm 2; \quad (2.41)$$

$$\Delta S = 0, \pm 1, \pm 2. \quad (2.42)$$

Die Übergangsraten für Prozesse, die auf diesen Wechselwirkungen beruhen sind um den Faktor  $\alpha^4$  ( $\alpha \approx 1/137$ : Sommerfeldsche Feinstruktur-Konstante) geringer als die von Coulomb-Prozessen und bewegen sich damit in der Größenordnung von  $10^5 \text{ s}^{-1}$  [39]. Derartige Übergänge erscheinen durch die lange Lebensdauer im Spektrum als vergleichsweise scharfe Resonanzen. Spezielle Formen der Autoionisation stellen die Involvierung von Rydberg-Zuständen und der Coster-Kronig-Prozess dar, was im Folgenden kurz behandelt werden soll.

### Rydberg Zustände

Rydberg-Zustände sind elektronisch hoch angeregte Zustände von Atomen oder Molekülen. Sie leiten sich ab von den elektronisch angeregten Zuständen des Wasserstoffatoms und sind üblicherweise durch Hauptquantenzahlen  $n \geq 3$  charakterisiert. Während sich das Elektron im Falle des Wasserstoffatoms im Feld einer punktförmigen Ladung bewegt, ist das Coulomb-Potential eines Moleküls als Überlapp aller elektrischen Ladungen mit der Wellenfunktion des jeweiligen Elektrons definiert.

Die Energie von Rydberg-Zuständen,  $E_R$ , relativ zum elektronischen Grundzustand des betreffenden Atoms oder Moleküls lässt sich mit folgender Formel wiedergeben:

$$E_R = E_{IP} - \frac{R}{(n - \delta)^2}. \quad (2.43)$$

Dabei steht  $E_R$  für die Energie des Rydberg-Zustandes,  $E_{IP}$  für die Ionisierungsenergie gegen welche die Serie konvergiert,  $R$  für die Rydberg-Konstante der jeweiligen atomaren Spezies (beispielsweise für Schwefel  $R_S = 13.6055$  eV [6]) und  $\delta$  für den Quantendefekt, der von der Drehimpulsquantenzahl  $l$  des beteiligten Orbitals abhängt. Typische Werte für den Quantendefekt  $\delta$  der zweiten Periode sind [40]

$$\delta \approx 0.9 - 1.2 \text{ für } ns\text{-Serien} \quad (2.44)$$

$$\delta \approx 0.3 - 1.5 \text{ für } np\text{-Serien} \quad (2.45)$$

$$\delta \approx 0.1 \text{ für } nd\text{-Serien} \quad (2.46)$$

Rydberg-Zustände konvergieren in Serien gegen die Ionisierungsenergien von Atomen und Molekülen. Dabei existieren neben den Rydberg-Zuständen, die gegen die erste Ionisierungsenergie konvergieren, weitere Serien, die die ionischen Kontinua der jeweils vorhergehenden Ionisierungsenergien überlagern. Diese Rydberg-Zustände sind, sofern sie autoionisieren in der Photoionisationsmassenspektrometrie zu beobachten. Da diese Zustände an das jeweilige Ionisationskontinuum koppeln müssen, ist die Intensität der beobachteten Resonanzen konfigurationsabhängig. Zusätzlich zu den durch die Auswahlregeln bedingten Schwankungen in der Intensität, nimmt diese im Laufe einer Rydberg-Serie mit zunehmendem  $n$  mit einem Faktor von etwa  $\frac{1}{n^3}$  ab.

### Coster-Kronig-Prozesse

Einen weiteren speziellen Fall der Autoionisation stellen Coster-Kronig-Übergänge dar. Im Gegensatz zu Rydberg-Übergängen für die stets  $\Delta n \geq 1$  gilt, erfolgt die Anregung des Elektrons bei Coster-Kronig Übergängen in ein Orbital der gleichen Hauptquantenzahl  $n$ . Das angeregte Elektron entstammt dabei einer Inner-Valenzschale. Dementsprechend liegen Coster-Kronig-Übergänge energetisch über den Prozessen der Valenz-Anregung, aber unter denen der Inner-Schalen-Anregung. Der Prozess ist schematisch für den Fall des atomaren Sauerstoffs in Abbildung 2.6 dargestellt.

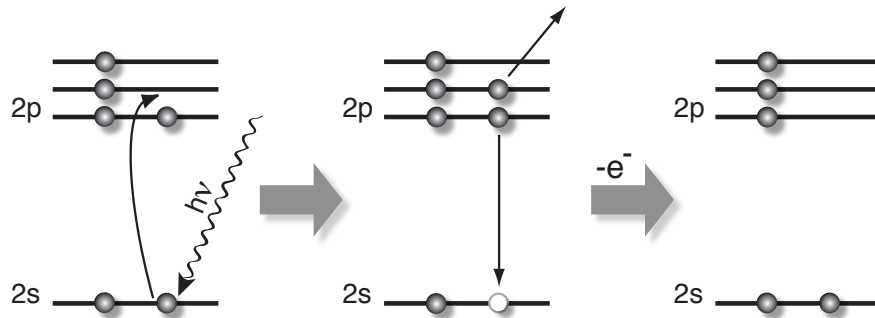


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Coster-Kronig-Prozesses am Beispiel des atomaren Sauerstoffs.

## 2.5 Multiphotonenionisation

Die Multiphotonenionisation beruht auf der Absorption von 2 oder mehr Photonen einer Wellenlänge, wobei die Gesamtenergie der absorbierten Photonen die Ionisierungsenergie des absorbierenden Atoms oder Moleküls überschreitet und das Teilchen so ionisiert wird. Die Methode findet vor allem in der analytischen Spektroskopie Anwendung. Die Vorteile liegen hierbei in der hohen Selektivität [41] und der vergleichsweise sanften Ionisation. Bei Einsatz von moderaten Laser-Intensitäten führt die Multiphotonenionisation zur bevorzugten Bildung von Molekül-Ionen und nicht, wie beispielsweise die Elektronenstoß- oder die Ein-Photonen-Ionisation, zur Fragmentation der zu untersuchenden Substanzen [42, 43, 44].

Die Wahrscheinlichkeit der Multiphotonenionisation ist in der Regel gering [45], steigt jedoch stark an, wenn intermediäre Zustände involviert sind. Dieser Prozess wird als resonanz-verstärkte Multiphotonenionisation (REMPI) bezeichnet. Dabei korreliert der beobachtete Photoionisationsquerschnitt mit dem Absorptionsspektrum des intermediären Zustandes. Es sind prinzipiell verschiedene Anregungsschemata der Multiphotonenionisation denkbar, wovon die wichtigsten in Abbildung 2.7 dargestellt sind.

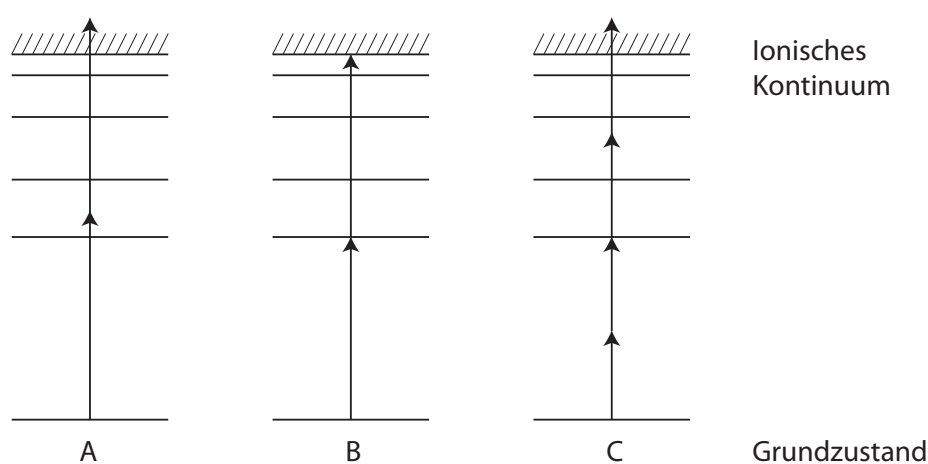


Abbildung 2.7: Energielevel-Diagramme für Multiphotonenionisation. (A) Nicht-resonante Multiphotonenionisation (MPI). (B) Resonante 2-Photonenionisation (R2PI). (C) Resonanz-verstärkte Multiphotonenionisation (REMPI).

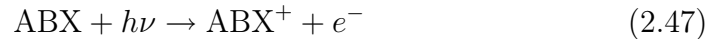
Für das Ablaufen der nicht-resonanten Multiphotonenionisation (A) und der resonanten 2-Photonenionisation (B) besteht die Notwendigkeit, dass die Photonenenergie eines Photons der Anregungswellenlänge mindestens der halben Ionisierungsenergie entspricht. Da die Ionisierungsenergien der meisten organischen Verbindungen im Energiebereich zwischen 7 und 13 eV liegen [45], sind bei einer 2-Photonenionisation bereits Wellenlängen zwischen 354 und 191 nm ausreichend. Da bei der resonanzverstärkten Multiphotonenionisation (C) ein virtueller, kurzlebiger Zustand ( $<10^{-15}$  s) involviert ist, ist die Effizienz hier deutlich geringer als bei den beiden erstgenannten. Derartige Prozesse können hilfreich sein, um Übergänge nachzuweisen, die im Rahmen der Ein-Photonen-Auswahlregeln verboten sind.

In sehr intensiven Laserfeldern können auch Multiphotonenionisations-Prozesse eine Rolle spielen, die ohne resonante Übergänge zustande kommen. In der

vorliegenden Arbeit tritt die Multiphotonenionisation als unerwünschter Nebeneffekt im Anregungsschritt der Anregungs-Nachweis-Experimenten auf, was durch Abschwächung der Laserintensität auf ein Minimum reduziert wird.

## 2.6 Thermochemie

Im Rahmen thermochemischer Betrachtungen lassen sich aus den Ionisierungs- bzw. Auftrittsenergien der Mutter- bzw. Fragment-Ionen die Standardbildungsenthalpien der jeweiligen ionischen Spezies sowie Dissoziationsenergien der ionischen und neutralen Teilchen berechnen. Die Energien können mit Hilfe von Photoionisationsmassenspektrometrie durch Variation der Photonenenergie bestimmt werden. Die Ionisierung eines hypothetischen dreiatomigen Moleküls ABX nach der Gleichung



gehört der Energiebilanz

$$\Delta_R H^0 = \Delta_f H^0(\text{ABX}^+) + E_{\ddot{v}} - \Delta_f H^0(\text{ABX}) = \text{IE}(\text{ABX}) = \text{AE}(\text{ABX}^+). \quad (2.48)$$

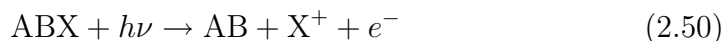
Dabei stellt  $E_{\ddot{v}}$  die Überschussenergie dar, die auf die thermische Anregung bei Temperaturen  $T > 0$  K zurückzuführen ist. Die Überschussenergie ergibt sich rechnerisch aus der Differenz der Wärmekapazitäten  $C_p(\text{AB}^+)$  und  $C_p(\text{AB})$  nach dem Kirchhoffschen Satz [46], jedoch liegt der Betrag der Überschussenergie für gewöhnlich in der Größenordnung um 2 kcal/mol und wird deshalb in der Regel vernachlässigt.

Mit Hilfe dieser Näherung lässt sich Gleichung 2.48 zu

$$\Delta_f H^0(\text{ABX}^+) = \text{IE}(\text{ABX}^+) + \Delta_f H^0(\text{ABX}) \quad (2.49)$$

vereinfachen und es wird deutlich, dass aus der experimentellen Bestimmung der Ionisierungsenergie der Betrag der Standardbildungsenthalpie des Moleküls direkt ermittelt werden kann, vorausgesetzt die Standardbildungsenthalpie der neutralen Spezies ist bekannt.

Für die ionische Fragmentation des Moleküls ABX nach der Gleichung



gilt die Energiebilanz

$$\Delta_R H^0 = \Delta_f H^0(\text{AB}) + \Delta_f H^0(\text{X}^+) - \Delta_f H^0(\text{ABX}). \quad (2.51)$$

Daraus ergibt sich für die Auftrittsennergie

$$\text{AE}(\text{X}^+) = \Delta_R H^0 + E_{\ddot{U}}. \quad (2.52)$$

oder

$$\text{AE}(\text{X}^+) = \Delta_f H^0(\text{AB}) + \Delta_f H^0(\text{X}^+) - \Delta_f H^0(\text{ABX}) + E_{\ddot{U}}. \quad (2.53)$$

Der Betrag der Überschussenergie ist hier vergleichbar mit dem bei der direkten Ionisation und somit vernachlässigbar klein. Im Falle dieser Näherung verschwindet das Kreisintegral über die Zustandsfunktion H (Hess'scher Satz) und es ergeben sich folgende Beziehungen, die zur Ermittlung thermochemischer Daten aus der experimentellen Bestimmung der Auftrittsennergien herangezogen werden können:

$$\text{AE}(\text{X}^+) = \text{IE}(\text{B}) + \text{D}(\text{AB—X}) \quad (2.54)$$

$$\text{AE}(\text{X}^+) = \Delta_f H^0(\text{X}^+) - \Delta_f H^0(\text{X}) + \text{D}(\text{AB—X}) \quad (2.55)$$

$$\text{AE}(\text{X}^+) = \text{IE}(\text{ABX}) + \text{D}(\text{AB—X}^+) \quad (2.56)$$

$$\text{AE}(\text{X}^+) = \Delta_f H^0(\text{ABX}^+) - \Delta_f H^0(\text{ABX}) + \text{D}(\text{AB—X}^+) \quad (2.57)$$

Für die Dissoziationsenergien gilt:

$$D(\text{AB—X}) = \Delta_f H^0(\text{AB}) + \Delta_f H^0(\text{X}) - \Delta_f H^0(\text{ABX}) \quad (2.58)$$

$$D(\text{AB—X}^+) = \Delta_f H^0(\text{AB}) + \Delta_f H^0(\text{X}^+) - \Delta_f H^0(\text{ABX}^+) \quad (2.59)$$

Den Betrachtungen liegt die Annahme zugrunde, dass bei der Ionisierungsenergie eines Moleküls bzw. bei der Auftrittenergie eines Molekülfragments die kinetische Energie des austretenden Photoelektrons gleich Null ist. Diese Näherung wird auch als "stationary electron convention" bezeichnet und steht im Gegensatz zur "thermal electron convention", die das Elektron als atomares ideales Gas behandelt.

Durch Kombination der Gleichungen 2.55 und 2.58 ergibt sich

$$\text{AE}(\text{X}^+) = \Delta_f H^0(\text{X}^+) - \Delta_f H^0(\text{X}) + \Delta_f H^0(\text{AB}) + \Delta_f H^0(\text{X}) - \Delta_f H^0(\text{ABX}) \quad (2.60)$$

$$= \Delta_f H^0(\text{X}^+) + \Delta_f H^0(\text{AB}) - \Delta_f H^0(\text{ABX}) \quad (2.61)$$

bzw.

$$\Delta_f H^0(\text{X}^+) = \text{AE}(\text{X}^+) - \Delta_f H^0(\text{AB}) + \Delta_f H^0(\text{ABX}). \quad (2.62)$$

Es wird deutlich, dass aus den experimentellen Daten der Auftrittenergien bei gleichzeitig bekannten Standardbildungsenthalpien der beteiligten Neutralteilchen die Ermittlung der Standardbildungsenthalpien der ionischen Fragmente erfolgen kann. Dabei ist zu beachten, dass naturgemäß bei zunehmender Molekülgröße eine detailliertere Analyse erforderlich sein kann. So können beispielsweise die weitere Fragmentation von primär gebildeten Neutralfragmenten oder die Lokalisierung von Ladungen einen essentiellen Einfluss auf die zu berücksichtigenden Beiträge haben.

Sollen die Standardbildungsenthalpien aus Experimenten bei Temperaturen  $T > 0$  K abgeleitet werden, so ist zur exakten Bestimmung die Berücksichtigung der thermodynamischen Temperaturabhängigkeit nötig.



Im Fall der Standardbildungsenthalpie des Molekül-Ions gilt nach Traeger *et al.* [47]

$$\Delta_f H_T^0(X^+) = IE_T(X^+) + \Delta_f H_T^0(ABX) + \int_0^T C_p(ABX)dT - \int_0^T C_p(ABX^+)dT. \quad (2.63)$$

Da die Wärmekapazitäten des kationischen und des neutralen Moleküls näherungsweise gleich sind, vereinfacht sich dieser Ausdruck für den Fall des Molekül-Ions zu Gleichung 2.49. Für die Berechnung der Standardbildungsenthalpie von Molekül-Fragmenten unter Berücksichtigung der thermodynamischen Temperaturabhängigkeit gilt

$$\Delta_f H_T^0(X^+) = AE_T(X^+) - \Delta_f H_T^0(AB) + \Delta_f H_T^0(ABX) + \int_0^T C_p(X^+)dT + \int_0^T C_p(AB)dT - \Delta H^*. \quad (2.64)$$

Der Beitrag  $\Delta H^*$  wird im Folgenden erläutert. Die experimentell bestimmte Auftrittsenergie  $AE_T$  bei der Temperatur  $T$  ist mit der Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H$  der Reaktion



gleichzusetzen. Unter Annahme der "stationary electron convention" liegen die Fragmente bei der Auftrittsenergie mit einer kinetischen Energie von 0 K vor und werden somit bei einer "Quasi-Temperatur" gebildet. Die Enthalpie-Differenz zwischen den Reaktionsprodukten bei 0 K und der Quasi-Temperatur wird mit  $\Delta H^*$  bezeichnet und setzt sich zusammen aus [47]

$$\Delta H^* = AE_T - AE_0 + \int_0^T C_p(ABX)dT. \quad (2.66)$$

Mit der Annahme, dass für die Auftrittsenergie  $AE_0$  bei 0 K

$$AE_0 = AE_T + E_i \quad (2.67)$$

mit der internen thermischen Energie  $E_i$  gilt, gelangt man zu

$$\Delta H^* = \int_0^T C_p(\text{ABX})dT - E_i. \quad (2.68)$$

Da sich die thermische Energie näherungsweise aus der Wärmekapazität bezüglich der Rotation  $C_{p_{rot}}$  und der Wärmekapazität bezüglich der Vibration  $C_{p_{vib}}$  zusammensetzt, gilt für  $\Delta H^*$  näherungsweise

$$\Delta H^* = \int_0^T C_{p_{trans}}(\text{ABX})dT \approx \frac{5}{2}RT. \quad (2.69)$$

Dieser Wert wird in Gleichung 2.64 eingesetzt.

## 2.7 Laserproduzierte Plasmen zur Erzeugung von VUV-Strahlung

Eine der experimentellen Schwierigkeiten bei spektrometrischen Untersuchungen im VUV-Bereich stellt die Erzeugung der erforderlichen Strahlung dar. Es werden intensive und gleichzeitig möglichst schmalbandige Lichtquellen benötigt, um hochaufgelöste Spektren mit guten Signal-Rausch-Verhältnis aufnehmen zu können. Dabei stellt die Durchstimbarkeit der VUV-Strahlung eine besondere Herausforderung dar. So besitzen Linienquellen, die Strahlung bei diskreten Wellenlängen erzeugen, nur einen begrenzten Einsatzbereich, wie etwa bei der Aufnahme von Photoelektronenspektren [48, 49].

Als durchstimmbare Lichtquelle wird seit 1953 in erster Linie Synchrotronstrahlung eingesetzt, welche einen großen durchstimmbaren Energiebereich und hohe Strahlungsintensitäten aufweist. Als alternative Lichtquellen, deren Vorteile vor allem in einem vergleichsweise geringen apparativen Aufwand liegen, werden beispielsweise Edelgas-Hochdrucklampen [22], Lasersysteme zur Vierwellenmischung in einer Gaszelle [50, 51] und laserproduzierte Plasmen [52, 53, 54, 55, 56] gehandelt.

Die Generierung eines Plasmas mittels Laser-Strahlung wurde erstmals 1963 von Maker *et al.* [57] erwähnt, der bei der Fokussierung eines Laser-Strahls in Luft einen Funken ähnlich einer elektrischen Entladung beobachtete. Die Plasmagenerierung zu spektroskopischen Zwecken erfolgt durch Fokussierung eines intensiven Laserstrahls auf flüssige Materie, wie beispielsweise flüssige Xenon-Tröpfchen [58] oder Quecksilber, oder auf Metalltargets [59]. Diese haben den Nachteil, dass durch die hohen Temperaturen ein Teil des Materials verdampft und sich auf optischen Elementen niederschlagen kann. Die Vorteile der einfachen Handhabung und der wesentlich größeren Spektralbreite im Vergleich zu anderen Targetmaterialien überwiegen jedoch und machen laserproduzierte Plasmen aus Metalltargets zu einer attraktiven VUV-Lichtquelle.

### 2.7.1 Verwendung als Strahlungsquelle

Laser-produzierte Plasmen bieten als Quelle für hochenergetische Strahlung eine Reihe von Vorteilen:

- Problemlose Handhabung  
LPP-Experimente ermöglichen Untersuchungen mit VUV-Strahlung im Labormassstab ohne großen apparativen Aufwand. Kommerzielle Nd:YAG-Laser sind auf Grund des gaußförmigen Strahlprofils und der ho-

hen Pulsenergien optimal geeignet.

- **Kontinuierliche Lichtquelle:**  
Es liegt ein günstiges Verhältnis von Kontinuums- zu Linien-Emission vor. Durch Auswahl eines geeigneten Targetmaterials lässt sich der Anteil der Linien-Emission minimieren.
- **Einfache Synchronisation:**  
Durch den gepulsten Betrieb des plasmagenerierenden Lasers ist eine Synchronisation mit anderen Ereignissen durchführbar (Anregungs-Nachweis-Experimente).
- **Gute Reproduzierbarkeit:**  
Die Varianz zwischen zwei Plasmapulsen liegt bei etwa 10% [56].
- **Hohe Intensität:**  
Je nach verwendetem Primär-Laser können Plasma-Pulse von bis zu  $10^{10}$  Photonen in einem engen Energiebereich ( $\Delta E \approx 0.03$  eV) generiert werden.
- **Großer Spektralbereich:**  
In Abhängigkeit von den verwendeten Monochromatoren sind Photonenenergien zwischen 5 und 300 eV zugänglich.
- **Gute Auflösungseigenschaften:**  
Die geringe räumliche Ausdehnung eines LPP bedingt eine gute experimentelle Auflösung.
- **Kurze Pulsdauer:**  
Je nach verwendetem Primär-Laser können Plasma-Pulse im ns- bis fs-Bereich erzeugt werden, da die Zeitcharakteristik im wesentlichen der des Laser-Pulses entspricht.

Vergleicht man das laser-produzierte Plasma mit einem Synchrotron als VUV-Quelle, so liegen die wesentlichen Unterschiede in der vergleichsweise niedrigen Wiederholfrequenz und dem limitierten spektralen Bereich. Während ein LPP je nach Primär-Laser in der Regel mit 10 Hz bis 1 kHz betrieben wird, arbeitet ein Synchrotron im Bereich von 10-1000 MHz. Die maximale Abstrahlung eines LPP beträgt pro Puls etwa  $10^{10}$  Photonen  $\text{cm}^{-2}\text{m}^{-2}\text{\AA}^{-2}$ , entsprechend  $10^{11}$  Photonen  $\text{cm}^{-2}\text{m}^{-2}\text{\AA}^{-1}\text{s}^{-1}$  [56] bei Verwendung eines 10 Hz Lasers. Die entsprechenden Werte für Synchrotron-Strahlung liegen bei  $10^5$  bis  $10^7$  Photonen  $\text{cm}^{-2}\text{m}^{-2}\text{\AA}^{-2}$  bzw.  $\approx 10^{14}$  Photonen  $\text{cm}^{-2}\text{m}^{-2}\text{\AA}^{-1}\text{s}^{-1}$  [56].

### 2.7.2 Theoretische Behandlung

Die Generierung von Plasmen in gasförmigen Medien ist gut untersucht. Im Wesentlichen kann die theoretische Behandlung eines Metallplasmas analog erfolgen, da das Metall bedingt durch die hohe Energiedichte im Fokus des Laserstrahls verdampft [55, 53].

#### Plasmaabsorption

Der Initialschritt besteht in der Ionisation von Neutralatomen des gasförmigen Mediums. Dies geschieht durch Multiphotonenionisation, da die Photonenenergien der eingesetzten Laser meist unter der Ionisierungsenergie der Atome in der Gasphase liegen:



Nach Freisetzung der ersten Elektronen durch Multiphotonenionisation aus dem Target-Material, bleibt eine große Anzahl mehrfach positiv geladener Atomrümpfe an der Metall-Oberfläche zurück. Die freigesetzten Elektronen erfahren in dem elektrischen Feld eine starke Beschleunigung und bei ausreichender kinetischer Energie findet eine Stoßionisation weiterer Neutralteilchen statt.



Der Prozess löst eine Kettenreaktion aus, was zu einer exponentiellen Zunahme der Elektronenkonzentration führt. Dabei wird beobachtet, dass die Zeitcharakteristik des anregenden Laserpulses im Wesentlichen der des Plasmas entspricht.

Beschreibt man die elektrische Feldstärke einer ebenen elektromagnetischen Welle mit der Gleichung

$$E = E_0 \cdot e^{i\omega t} \quad (2.72)$$

und absorbiert ein Plasma eine solche Welle, so oszillieren die Elektronen des Plasmas durch den Einfluss des elektrischen Feldes mit der Frequenz  $\omega/2\pi$ . Die Bewegungsgleichung der Elektronen lässt sich im Folgenden beschreiben durch

$$m_e \cdot \frac{d^2x}{dt^2} = -e \cdot E_0 \cdot e^{i\omega t}, \quad (2.73)$$

was nach zweimaliger Integration nach der Zeit den Ausdruck

$$x = \frac{e}{m_e \omega^2} E \quad (2.74)$$

liefert [60]. Thermische Schwankungen im Plasma führen zur Formung von Raumladungen, die auf Grund der höheren Trägheit der kationischen Atomrümpfe durch Bewegung der mobileren Elektronen ausgeglichen werden. Dabei werden die Elektronen so stark beschleunigt, dass sie die positiven Raumladungen durchdringen und so zu einer Oszillationsbewegung angeregt werden. Diese Oszillation bezeichnet man als Plasmafrequenz  $\omega_p$ :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}}. \quad (2.75)$$

Die Plasmafrequenz spiegelt die Geschwindigkeit eines Ladungsausgleichs im Inneren des Plasmas wider.

Durch Einführung der Dipoldichte

$$J = -n_e \cdot e \cdot x \quad (2.76)$$

und der Dielektrizitätskonstanten

$$\epsilon = 1 + \frac{J}{\epsilon_0 E} \quad (2.77)$$

bei gleichzeitiger Verwendung der Plasmafrequenz aus Gleichung 2.75 wird die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  zu

$$\epsilon = 1 - \frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0 \omega_0^2} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2}. \quad (2.78)$$

Für den Brechungsindex gilt  $n = \sqrt{\epsilon}$  und aus Gleichung 2.78 folgt

$$n = \sqrt{1 - \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2}}. \quad (2.79)$$

Für Frequenzen  $\omega < \omega_p$  ergibt sich somit ein imaginärer Brechungsindex  $n$  und die Welle wird an der Grenzfläche des Plasmas total reflektiert [61]. Setzt man die Frequenz der elektromagnetischen Welle  $\omega$  gleich der Plasmafrequenz  $\omega_p$  aus Gleichung 2.75, so erhält man die kritische Elektronendichte  $n_k$  zu einer gegebenen Frequenz  $\omega$ :

$$n_k = \frac{m_e \epsilon_0}{e^2} \omega_0^2 \quad (2.80)$$

Gilt  $n_e > n_k$ , so kann das Plasma keine Strahlung absorbieren. Gilt  $n_e < n_k$ , so kann die Strahlung das Plasma durchlaufen und mit den freien Elektronen des Plasmas in Wechselwirkung treten. Dabei wird angenommen, dass das Aufheizen des Plasmas durch Streuung der angeregten Elektronen an kationischen Atomrümpfen erfolgt. Dies ist der effizienteste Vorgang der Absorption elektromagnetischer Wellen durch ein Plasma und wird als inverse Bremsstrahlung bezeichnet. Der zugehörige Absorptionskoeffizient  $\alpha(\omega)$  kann durch die Gleichung

$$\alpha(\omega) = 5.64 \cdot 10^{-11} \cdot \frac{n_e^2 Z \ln \Lambda}{\omega^2 T_e^{\frac{3}{2}}} \cdot \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2}\right)^{-\frac{1}{2}} \quad (2.81)$$

beschrieben werden. Dabei steht  $Z$  für die mittlere Ionenladung,  $T_e$  für die Elektronentemperatur und  $\Lambda$  repräsentiert die Häufigkeit von Elektronen-Ionen-Kollisionen. Zum Zeitpunkt der Plasma-Initiierung ist  $n_e \ll n_k$  und somit  $\omega_0 \gg \omega_p$ . Dies bedingt einen kleinen Wert für  $\alpha(\omega)$ , da die Anzahl der oszillierenden Elektronen gering ist und somit wenig Strahlung absorbiert wird. Im weiteren Verlauf werden durch Stoßprozesse der kinetisch stark angeregten Elektronen mit den Ionen weitere Elektronen freigesetzt und  $n_e$  sowie  $\alpha(\omega)$  nehmen rapide zu. Erreicht  $n_e$  den Wert  $n_k$ , so wird der Laserpuls vom Plasma reflektiert und es findet zunächst keine weitere Absorption statt. Die Elektronendichte nimmt durch Expansion des Plasmas in der Folge wieder ab und es kann wieder Strahlung absorbiert werden. Die Absorptionseffizienz ist am größten für hohe Frequenzen und niedrige Intensitäten.

So liegt dieser Wert bei ultravioletten Pulsen niedriger Intensität bei ca. 90 %, während die Effizienz der Absorption von Infrarot-Strahlung mit einer Intensität von über  $10^{14}$  W/cm<sup>2</sup> bei etwa 30 % liegt [61].

### Plasmaemission

Die Emission eines Plasmas setzt sich aus verschiedenen Beiträgen zusammen und lässt sich auf Grund der variablen Temperatur und Dicht nur schwer beschreiben. Eine grobe Näherung der Plasmaemission kann durch die Plancksche Strahlungsformel

$$L(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1} \quad (2.82)$$

erfolgen. Dabei steht  $L(\lambda, T)$  für die spektrale Strahldichte als Funktion der Wellenlänge und Temperatur. Demzufolge ist für die Generierung der in dieser Arbeit verwendeten VUV-Strahlung eine Plasma-Temperatur von mindestens  $10^5$  K erforderlich. Über das Stefan-Boltzmann-Gesetz

$$M = \sigma T^4 = 5.67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4} \cdot T^4 \quad (2.83)$$

erhält man das Emissionsvermögen  $M$ , welches die Gesamtemission eines schwarzen Strahlers als Integral über alle Photonenenergien ausdrückt.  $\sigma$  ist dabei die Stefan-Boltzmann-Konstante. Es ergibt sich ein Emissionsvermögen etwa  $10^{13}$  W/m<sup>2</sup> bzw.  $10^9$  W/cm<sup>2</sup>, was folglich als erforderliche minimale Leistungsdichte des plasma-generierenden Lasers angenommen wird.

Bei genauerer Betrachtung setzt sich die Plasmaemission aus drei Anteilen zusammen:

- Bremsstrahlungskontinuum
- Rekombinationskontinuum
- Linienemission

Die Bremsstrahlung resultiert aus der Kollision von Elektronen mit hoher kinetischer Energie  $\epsilon$  mit kationischen Atomrümpfen. Dabei verliert das gestreute Elektron einen Teil seiner kinetischen Energie, welche in Form eines Photons abgestrahlt wird. Der Prozess lässt sich durch



$$\epsilon \cdot e^- + A^{Z+} \rightarrow \epsilon' \cdot e^- + A^{Z+} + h\nu \quad (2.84)$$

schematische darstellen, wobei  $\epsilon'$  für die kinetische Energie des Elektrons nach der Kollision steht. Die Energie des Photons ergibt sich zu  $h\nu = \epsilon - \epsilon'$ . Da die kinetischen Energien nicht quantisiert sind, ergibt sich aus diesem Vorgang ein kontinuierliches Emissionsspektrum.

Das Rekombinationsspektrum kommt durch das Einfangen eines freien Elektrons durch einen kationischen Atomrumpf zustande. Nach

$$\epsilon \cdot e^- + A^{Z+} \rightarrow A^{(Z-1)+} + h\nu \quad (2.85)$$

wird die dabei freie werdende Energie ebenfalls durch Emission eines Photons abgeführt. Dabei gilt  $h\nu = E_{(Z-1) \rightarrow Z} + \epsilon$ . Die  $Z$ -te Ionisierungsenergie des beteiligten Atoms  $E_{(Z-1) \rightarrow Z}$  bildet somit die untere Grenze für die Energie des emittierten Photons und da die kinetische Energie nicht quantisiert ist, resultiert auch hier ein kontinuierliches Spektrum.

In Kombination mit der zuvor diskutierten Bremsstrahlung stellt die Rekombinationsstrahlung das Gesamtkontinuum des Plasmas dar. Nimmt man für die Geschwindigkeit der Elektronen eine Maxwell-Verteilung an, so lässt sich der Emissionskoeffizient  $\beta_\nu(\nu, T)$  schreiben als

$$\beta_\nu(\nu, T) = C \cdot \sum_i \frac{Z_i^2 n_{Z_i} n_e}{\sqrt{kT_e}} \quad (2.86)$$

mit

$$C = \frac{e^6}{12\pi^2 \sqrt{6\pi\epsilon_0^3 c^3 m_e^3}}. \quad (2.87)$$

$Z_i$  bzw.  $n_i$  sind dabei die Ladung bzw. die Teilchenzahldichte des Ions  $i$ . In der vorliegenden Näherung ist  $\beta_\nu(\nu, T)$  frequenzunabhängig. Nach Gleichung 2.86 nimmt  $\beta_\nu(\nu, T)$  mit  $T^{-\frac{1}{2}}$  ab, was jedoch durch die starke Zunahme von  $n_Z$ ,  $n_e$  und  $Z$  überkompensiert wird, so dass  $\beta_\nu(\nu, T)$  mit steigender Temperatur drastisch zunimmt. Folglich haben eine hohe Plasmadichte und -temperatur einen essentiellen Einfluss auf den Anteil der Kontinuumsstrah-

lung an der Gesamtemission. Des Weiteren ist eine hohe Kernladungszahl des Targetmaterials von Vorteil, da dies höhere Werte von  $Z_i$  ermöglicht. Durch die Einwirkung des intensiven elektromagnetischen Feldes und durch Stoßprozesse liegen Atome des Targetmaterials in teilweise hochangeregten Zuständen vor. Diese Zustände können im Rahmen der spontanen Emission gemäß

$$A_n \rightarrow A_m + h\nu \quad (2.88)$$

relaxieren und emittieren die freiwerdende Energie. Dabei entspricht die Energie des emittierten Photons der Differenz der beiden beteiligten Zustände. Der zugehörige Emissionskoeffizient  $\gamma_\nu(\nu, T)$  lässt sich näherungsweise beschreiben durch

$$\gamma_\nu(\nu, T) = \frac{E_n - E_m}{4\pi} \cdot A_{nm} \cdot n_n \cdot P_\nu(\nu). \quad (2.89)$$

$A_{nm}$  bezeichnet dabei den Einsteinkoeffizienten der spontanen Emission,  $n_n$  die Teilchendichte des Atoms im angeregten Zustand und  $P_\nu(\nu)$  das Linienprofil des Übergangs. Einen wesentlichen Einfluss auf  $\gamma_\nu(\nu, T)$  hat die Temperatur des Plasmas, da diese weitestgehend den Wert von  $n_n$  bestimmt. Eine hohe Plasmatemperatur, wie sie für einen hohen Anteil an Kontinuumsmission wünschenswert ist, begünstigt somit auch den Anteil an Linienmission. Für ein günstiges Verhältnis von Kontinuums- zu Linienanteilen ist die Wahl des Targetmaterials entscheidend, da der elementspezifische Einsteinkoeffizient  $A_{nm}$  die Linienmission stark beeinflusst [62].

## 2.8 *ab-initio*-Rechnungen

### 2.8.1 Hartree-Fock-Methode

Die Hartree-Fock-Methode wurde von D. R. Hartree eingeführt und von V. Fock und J. C. Slater weiterentwickelt [63]. Das Grundprinzip der Methode ist das des *selbstkonsistenten Feldes* (SCF für engl. *selfconsistent field*). Bei der Hartree-Fock-Methode geht man davon aus, dass sich die  $n$  Elektronen eines Systems unabhängig voneinander bewegen und für jedes Elektron ein kugelsymmetrisches Potential gilt, das von den  $n - 1$  anderen Elektronen unabhängig ist. Damit hängt auch die potentielle Energie des  $n$ -ten Elektrons

nicht mehr von den anderen Elektronenkoordinaten ab und die Schrödinger-Gleichung kann numerisch gelöst werden.

Dazu müssen alle Ein-Elektronen-Wellenfunktionen bekannt sein, weshalb zunächst eine Abschätzung der einzelnen Wellenfunktionen erfolgt, wobei in der Regel Wellenfunktionen eines bekannten Systems Anwendung finden. Im Folgenden wird die Schrödinger-Gleichung für ein Elektron numerisch gelöst, so dass man eine wahrscheinlichere Wellenfunktion für dieses Elektron erhält. Für ein weiteres Elektron wird nun mit Hilfe der einen wahrscheinlicheren Wellenfunktion und der  $n - 2$  ursprünglich angenommenen Wellenfunktionen ebenfalls eine wahrscheinlichere Wellenfunktion ermittelt. Dieses Vorgehen wird solange wiederholt, bis sich die Wellenfunktionen nicht mehr ändern. Man spricht dann von einem selbstkonsistenten Feld.

Für die Ein-Elektronen-Wellenfunktionen werden unterschiedliche Basis-Sätze verwendet, bei denen es sich in der Regel um Linearkombinationen (LCAO für engl. *linear combination of atomic orbitals*) von Gauß-Funktionen der allgemeinen Form

$$g_{ijk}(r) = Nxy^jz^ke^{-\alpha r^2} \quad (2.90)$$

handelt. Dabei stehen  $x$ ,  $y$  und  $z$  für die Koordinaten des Atomkerns,  $i$ ,  $j$ , und  $k$  sind nicht-negative ganze Zahlen,  $\alpha$  ist ein Orbitalkoeffizient,  $r$  der Abstand des jeweiligen Elektrons zum Atomkern und  $N$  eine Normierungskonstante.

Die Wellenfunktion  $\Psi_i$  des  $i$ -ten Elektrons wird aus einer Linearkombination von  $M$  Basisfunktionen  $\theta_j$  gebildet:

$$\Psi_i = \sum_{j=1}^M c_{ij}\theta_j. \quad (2.91)$$

Die Koeffizienten  $c_{ij}$  sind nun zu ermitteln, was bereits für mittelgroße Moleküle zu einigen  $10^6$  zu berechnenden Integralen führen kann. Um die benötigte Rechenleistung in einem durchführbaren Rahmen zu halten werden deshalb Basissätze gewählt, die eine den Anforderungen entsprechende Genauigkeit gewährleistet.

Prinzipiell liefert die Hartree-Fock-Methode zu hohe Energien, da von der Vorstellung ausgegangen wird, dass ein einzelnes Elektron mit einer aus allen anderen Elektronen gebildeten Ladungswolke in Wechselwirkung tritt.

Dabei werden die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Elektronen vernachlässigt und man geht von einer höheren Abstoßung der Elektronen untereinander aus, als es tatsächlich der Fall ist. Dies hat zur Weiterentwicklung der Hartree-Fock-Methode geführt.

Als Beispiele für eine Weiterentwicklung der Hartree-Fock-Methode seien die Dichtefunktionaltheorie (DFT) und die Møller-Plesset-Störungs-Theorie (MP) genannt.

Bei der Dichtefunktionaltheorie erfolgt die Beschreibung quantenchemischer Systeme an Hilfe der Elektronendichte. Die ihr zugrunde liegenden Kohn-Sham-Theoreme sagen aus, dass jeder gegebenen Elektronendichte nur ein externes Potential zugeordnet werden kann [64, 65, 66]. Die Hartree-Fock-Energie  $E^{HF}$  wird als Summe der kinetischen Energie der Elektronen  $E_T$ , der potentiellen Energie zwischen Elektronen und Kern  $E_V$ , der Coulomb-Energie  $E_J$  und der Austauschenergie  $E_K$  geschrieben:

$$E^{HF} = E_T + E_V + E_J + E_K \quad (2.92)$$

Die ersten drei Terme werden direkt in die DFT-Methode übernommen, während  $E_K$  durch eine Austausch-/Korrelationsenergie  $E_{XC}$  ersetzt wird, die in einer Näherung ermittelt werden muss.

Die Møller-Plesset-Störungs-Theorie berücksichtigt Elektron-Elektron-Wechselwirkungen im Rahmen der Rayleigh-Schrödinger-Störungs-Theorie (RS-PT) in zweiter (MP2), dritter (MP3) oder vierter (MP4) Ordnung. Die grundlegende Idee hinter dieser Theorie wurde bereits 1934 von Møller und Plesset veröffentlicht [67]. In der RS-PT geht man von einem Hamilton-Operator  $\hat{H}$  aus, der sich aus einem ungestörten Hamilton-Operator  $\hat{H}_0$  und einer Störung  $\hat{V}$  zusammensetzt:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}, \quad (2.93)$$

wobei  $\lambda$  für einen willkürlichen realen Parameter steht. Die entsprechende gestörte Wellenfunktion und Energie für jedes der  $n$  Elektronen wird in der RS-PT ausgedrückt durch

$$\Psi = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=0}^n \lambda_i \Psi_i \quad (2.94)$$

und

$$E = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=0}^n \lambda_i E_i. \quad (2.95)$$

Durch Einsetzen in die zeitunabhängige Schrödingergleichung erhält man

$$(\hat{H}_0 + \lambda V) \sum_{i=0}^n \lambda_i \Psi_i = \sum_{i=0}^n \lambda_i E_i \sum_{i=0}^n \lambda_i \Psi_i. \quad (2.96)$$

### 2.8.2 Breit-Pauli *R*-Matrix-Methode

Absolute Photoionisationsquerschnitte von Atomen und atomaren Ionen sind von essentieller Bedeutung für atmosphärenchemische und astrophysikalische Modelle. Da hierbei auch hoch angeregte Zustände oder mehrfach ionisierte Teilchen, die experimentell nicht beobachtet werden können, eine Rolle spielen, existiert eine Vielzahl theoretischer Ansätze zur Berechnung von Photoionisationsquerschnitten [29, 68, 69, 70, 71].

Gängige Berechnungen mit der *R*-Matrix-Methode führen für leichte Atome zu guten Ergebnissen, berücksichtigen aber keine relativistischen Effekte, deren Einfluss mit steigender Kernladungszahl zunimmt. Aus diesem Grund wurde die Breit-Pauli *R*-Matrix-Methode entwickelt. Diese führt vor allem zu einer verbesserten Simulation der Aufspaltung in Fein-Struktur-Zustände und einer zuverlässigeren Darstellung von resonanten Strukturen [72].

Die grundlegende Theorie hinter der Breit-Pauli *R*-Matrix-Methode wird von Burke *et al.* [73], Scott *et al.* [74] und Seaton [68] beschrieben, während eine detaillierte Beschreibung der Computer-Codes von Berrington *et al.* in Referenz [75] zu finden ist.

In intermediären Kopplungsschemata ist der Breit-Pauli Hamilton-Operator für ein  $(N + 1)$ -Elektronensystem durch die Formel

$$H_{BP}^{N+1} = H_{NR}^{N+1} + H_{mass}^{N+1} + H_{Dar}^{N+1} + H_{SO}^{N+1} \quad (2.97)$$

gegeben, wobei  $H_{NR}^{N+1}$  für den nichtrelativistischen Hamilton-Operator steht und der Massen-Operator  $H_{mass}^{N+1}$ , der Darwin-Operator  $H_{Dar}^{N+1}$  und der Spin-Bahn-Operator  $H_{SO}^{N+1}$  durch

$$H_{mass}^{N+1} = -\frac{\alpha^2}{8} \sum_{n=1}^{N+1} \nabla_n^4, \quad (2.98)$$

$$H_{Dar}^{N+1} = -\frac{\alpha^2 Z}{8} \sum_{n=1}^{N+1} \nabla_n^2 \left( \frac{1}{r_n} \right), \quad (2.99)$$

$$H_{SO}^{N+1} = -\frac{\alpha^2 Z}{2} \sum_{n=1}^{N+1} \frac{l_n \cdot s_n}{r_n^3}. \quad (2.100)$$

definiert sind. Dabei resultiert aus der Anwendung der Terme  $H_{mass}^{N+1}$  und  $H_{Dar}^{N+1}$  eine Korrektur der absoluten Energie-Skala. Der Term  $H_{SO}^{N+1}$  spaltet hingegen die LS-Terme in Feinstruktur-Zustände auf, die mit der Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $J$  gekennzeichnet werden.

Der absolute Photoionisationsquerschnitt in atomaren Einheiten ist definiert als

$$\sigma_{PI} = \frac{4\pi^2 a_0^2 \alpha}{3} \cdot \frac{\omega}{g_j} S, \quad (2.101)$$

wobei  $a_0$  für den Bohrschen Radius,  $\alpha$  für die Feinstruktur-Konstante  $e^2/\hbar c$ ,  $\omega$  für die Frequenz des einfallenden Photons in *Ryd*,  $g_j$  für das statistische Gewicht des Ausgangszustands  $j$  und  $S$  für die Linienstärke für einen Übergang aus dem  $(N+1)$ -Elektronen gebundenen Grundzustand  $j$  mit der Energie  $E_j$  zu dem kontinuierlichen Endzustand mit der Energie  $\epsilon = E_j + \omega$  stehen.

Die Linienstärke erhält man aus den Dipol-Matrix-Elementen mit Hilfe der Formel

$$S(\epsilon, j) = \sum_{l_f, J_f} |\langle l_f J_f \epsilon || D || j \rangle|^2, \quad (2.102)$$

die die Summe über alle Kontinuums-Zustände darstellt, die im Rahmen der Dipol-Auswahlregeln ausgehend vom Zustand  $j$  erlaubt sind.

In der Breit-Pauli  $R$ -Matrix-Näherung werden die Dipol-Matrix-Elemente zunächst unter Berücksichtigung des LS-Kopplungs-Schemas berechnet und dann in das intermediäre Kopplungs-Schema transformiert. Details zur Be-

rechnung der Dipol-Matrix-Elemente im Rahmen des LS-Kopplungs-Schemas sind in Referenz [75] und [76] zu finden.





# Kapitel 3

## Experimentelle Methode

### 3.1 Überblick

In der vorliegenden Arbeit werden die Photoionisationseigenschaften von Molekülen und Atomen untersucht. Der experimentelle Aufbau ist in ähnlicher Weise bereits an anderer Stelle beschrieben [52] und erlaubt sowohl die Charakterisierung des Fragmentationsverhaltens von gasförmigen Molekülen, als auch die Untersuchung der Produkte von unimolekularen, photochemischen Fragmentationsprozessen. Dies geschieht im Rahmen von Anregungs-Nachweis-Experimenten. Eine schematische Darstellung des Überlappungsbereiches von Anregungs- und Nachweis-Strahlung ist in Abbildung 3.1 zu sehen.

Die Zielmoleküle werden mittels einer gepulsten Laserlichtquelle in elektronisch angeregte Zustände überführt, die nachfolgend durch dissoziative Prozesse in die neutralen Photofragmente zerfallen. Diese Produkte werden in wohl definierten Quantenzuständen gebildet. Der Nachweis erfolgt mittels zeitkorrelierter, durchstimmbarer Vakuum-UV-Strahlung durch Ein-Photonen-Ionisation und die gebildeten Photoionen werden mittels Flugzeit-Massenspektrometrie nachgewiesen. Dies erlaubt einen quantitativen und zustandsselektiven Nachweis der Photolyseprodukte. Durch Variation der Photonenenergie der ionisierenden Strahlung können Informationen über das Ionisationsverhalten der gebildeten Fragmente gewonnen werden.

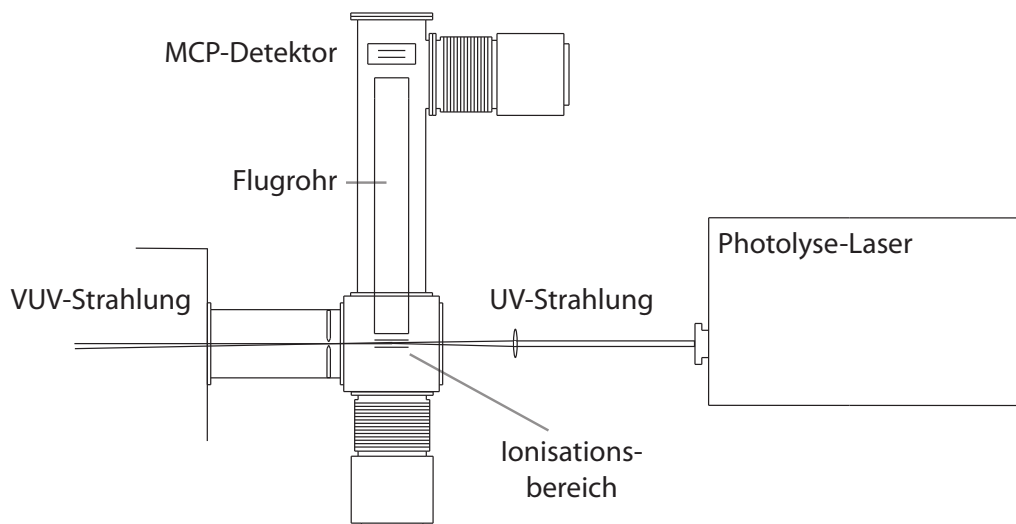


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Sichtbereiches des Flugzeitmassenspektrometers, in dem die Anregungs- und Nachweis-Pulse zum Überlapp gebracht werden.

### 3.2 Experimentelle Anordnung

Die beschriebenen Experimente erfordern eine Durchführung unter Hoch-Vakuum-Bedingungen. Dies liegt zum Einen in den hohen Photoabsorptionsquerschnitten von Luft im Bereich der hochenergetischen Nachweis-Strahlung begründet. Des Weiteren ist zur Untersuchung von elektronisch angeregten Atomen und Molekülen eine Einhaltung von stoßfreien Bedingungen unabdingbar, da andernfalls eine Stoßdeaktivierung der zu untersuchenden Spezies anzunehmen ist. Ausserdem kann durch den Betrieb der Apparatur im Hoch-Vakuum der störende Anteil von Restgasen minimiert und der Arbeitsbereich des Multi-Channel-Plate-Detektors (MCP) eingehalten werden. Die experimentelle Anordnung setzt sich aus der Plasmaquelle zur Generierung der durchstimmbaren VUV-Strahlung, dem Monochromator und dem Vakuumrezipienten mit Flugzeit-Massenspektrometer zusammen (vgl. Abbildung 3.2).

Zur Aufrechterhaltung des Hoch-Vakuums werden Turbo-Molekular-Pumpen mit vorgeschalteten Drehschieber-Pumpen verwendet. Im Bereich der Plasmaquelle (*Pfeiffer*, TPU 240) liegt der Druck bedingt durch die Durchführung des Wolframdrahtes in einen Bereich von ca.  $5 \cdot 10^{-5}$  bis  $5 \cdot 10^{-4}$  mbar.

Im Monochromator (*Pfeiffer*, TPU 240) herrscht ein Restdruck von  $3 \cdot 10^{-7}$

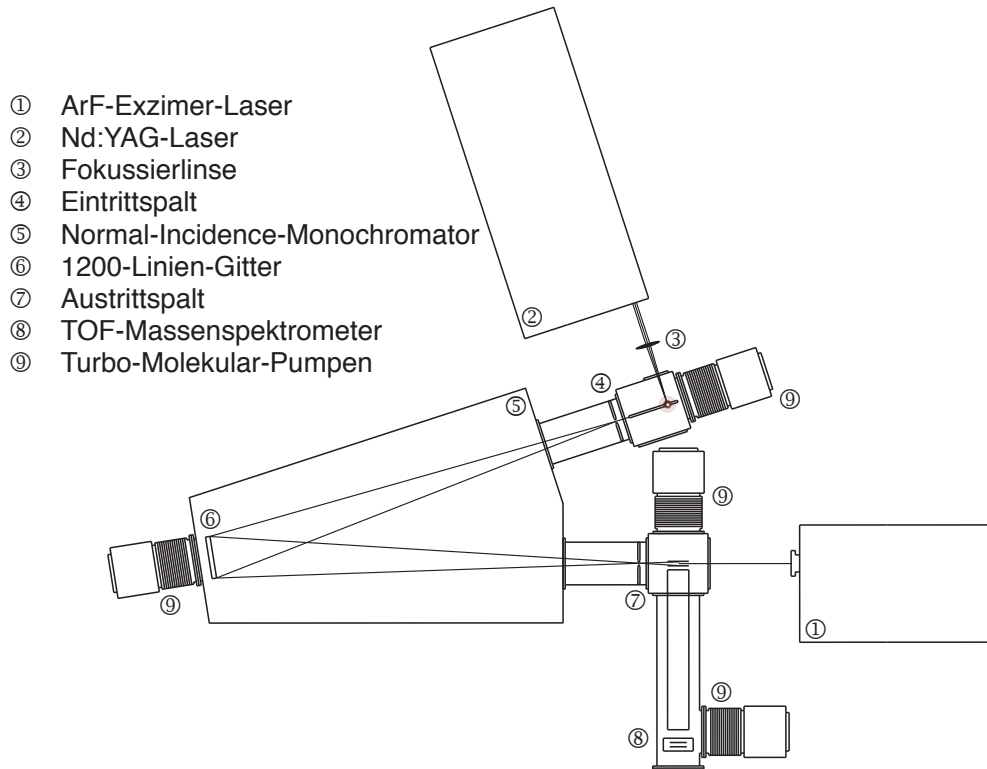


Abbildung 3.2: Experimentelle Anordnung.

mbar Unter Messbedingungen beträgt der Druck im Bereich des Vakuumrezipienten gemessen am Detektor typischerweise  $1 \cdot 10^{-5}$  mbar (*Pfeiffer*, TMH 260 P C), bzw.  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar im Überlappungsbereich (*Leybold*, Turbovac 151 C). Ohne Probengas liegt der Druck im Vakuumrezipienten bei ca.  $6 \cdot 10^{-7}$  mbar. Zur Generierung der VUV-Strahlung wird der Puls eines Nd:YAG-Lasers auf einen im Vakuum befindlichen Wolframdraht fokussiert. Die breitbandige Strahlung des dabei entstehenden Plasmas wird mittels einer Glaskapillare auf den Eintrittspalt des VUV-Monochromators reflektiert. Das im Monochromator verwendete sphärische Dispersionsgitter dispergiert die gepulste Plasma-Strahlung und fokussiert diese zugleich auf den Austrittspalt. Im Vakuumrezipienten wird diese Strahlung zur Photoionisation des jeweiligen Probengases verwendet. Der Aufbau erlaubt sowohl die Photoionisation von Substanzen, die über einen ausreichenden Dampfdruck verfügen und mittels einer Kombination aus Absperr- und Nadel-Ventil an die Apparatur adaptiert werden, als auch die Photoionisation von zuvor erzeugten

neutralen Photolyseprodukten. Zur Durchführung der Anregungs-Nachweis-Experimente erlaubt der experimentelle Aufbau die Einkopplung eines zeitkorrelierten Photolyse-Laser-Strahls.

### 3.3 Aufbau der Vakuum-UV-Quelle

#### 3.3.1 Laser

Das laserproduzierte Plasma wird mittels eines Nd:YAG-Laser (*Spectron Laser Systems*, SL 400) erzeugt. Um eine maximale Pulsenergie zu erreichen wird der interne Verdoppler-Kristall und der Strahl-Separator aus dem Strahlengang entfernt und der Laser bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 1064$  nm betrieben. Die Pulsenergie beträgt ca. 500 mJ bei einer nominellen Pulslänge von 6 ns und einer typischen Wiederholfrequenz von 10 Hz. Nd:YAG-Laser haben sich als gut geeignet zur Plasmagenerierung erwiesen, was vor allem in der hohen Pulsenergie und dem radialen Strahlprofil entsprechend einer Gauß-Verteilung, begründet liegt. Die Fokussierung eines Laserstrahls mit einem gaußförmigen Strahlprofil liefert grundsätzlich kleinere Fokaldurchmesser, als aus theoretischen Betrachtungen zu erwarten wäre [77]. Dies schliesst eine exakte Berechnung der Fokalfläche aus, jedoch kann näherungsweise von einem Durchmesser von ca.  $150 \mu\text{m}$  ausgegangen werden.

#### 3.3.2 Plasmaquelle

Der Nd:YAG-Laser wird mit Hilfe einer Fokussierlinse ( $f_{1064 \text{ nm}} = 105$  mm) auf einen im Vakuum befindlichen Wolframdraht ( $d = 200 \mu\text{m}$ ) fokussiert. Der Wolframdraht wird mittig in vertikaler Richtung durch die Plasmaquelle (vergleiche Abbildung 3.3) geführt und wird an der Eintritts- und Austrittsöffnung jeweils durch eine Teflon-Quetschdichtung gegen Atmosphärendruck abgedichtet. Die Translation des Drahtes erfolgt mit Hilfe eines Gleichstrommotors, der oberhalb der Plasmaquelle angebracht ist und gewährleistet nach jedem Laserschuss die Bereitstellung frischen Targetmaterials.

Die hohe Energiedichte führt auf der Wolframoberfläche zur Ausbildung eines Plasmas, welches Strahlung in einem weiten Spektralbereich emittiert. Die gebildete Strahlung wird mit Hilfe einer Glaskapillare auf den Eintrittspalt des Monochromators reflektiert. Die Verwendung von Glaskapillaren zeichnet sich als kosten- und arbeitsunintensive Alternative zu in vorangegangenen Arbeiten [78, 79, 80, 81, 82] verwendeten ellipsoidalen Reflektoren aus Aluminium aus. Zugleich ist die Photonenausbeute bei Verwendung der

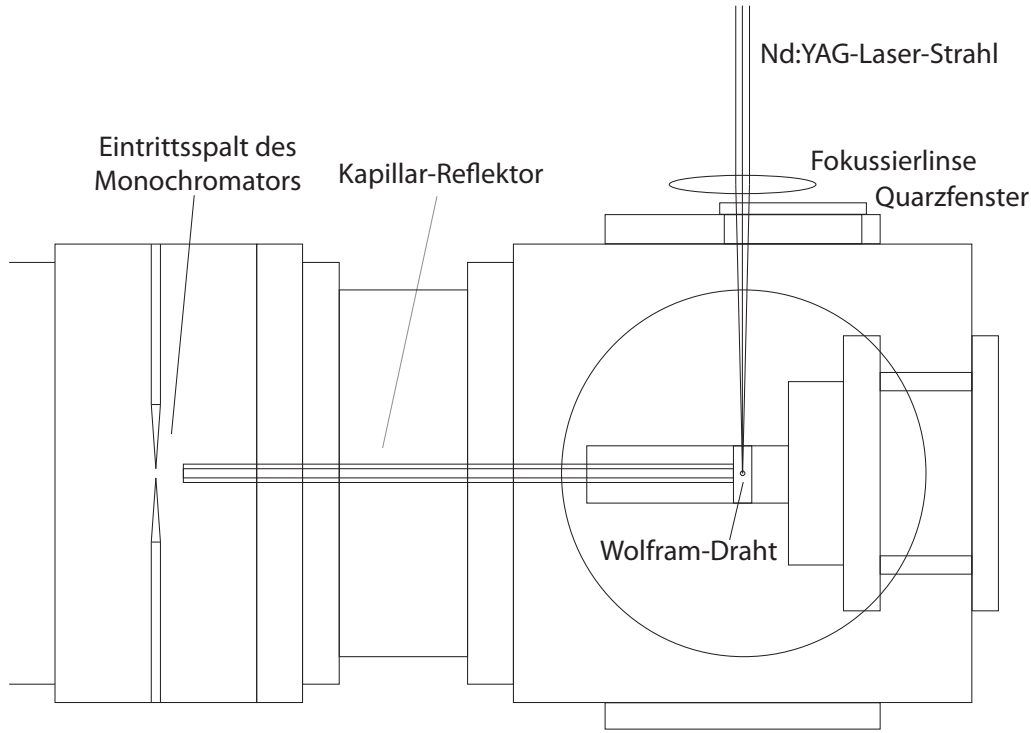


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Plasmaquelle mit Kapillar-Reflektor.

Glaskapillare um einen Faktor von ca. 1.5 höher. Durch Ablation des Targetmaterials kommt es zu einer Bedampfung des Inneren der Kapillare mit Wolfram, was zu einer Abnahme der Reflektivität führt. Diese Abnahme folgt über die ersten 2000 Pulse nach Kapillarwechsel einer exponentiellen Funktion [79] und danach verhält sich die Reflexionseigenschaft nahezu konstant. Nach ca.  $10^6$  Pulsen wird die Kapillare gewechselt, da hier eine Abnahme des Innendurchmessers durch Wolfram-Ablagerungen zu beobachten ist. Das Quarzglas-Fenster, welches die Einkopplung des Nd:YAG-Laserstrahls erlaubt, ist so angebracht, dass durch ein Verdrehen des Fensters ein unbenutztes Segment an die Durchtrittsstelle gebracht werden kann. Die hohen Pulsenergien des Nd:YAG-Lasers führen dazu, dass der Durchtrittsbereich des Laserstrahl am Quarzglasfenster selbsttätig von Wolfram-Ablagerungen befreit wird. Dennoch ist die Verwendung eines frischen Bereichs nach ca.  $10^5$  Pulsen ratsam, da es sonst zum Einbrennen des Strahlprofils kommen kann. Nach Verwendung aller verfügbaren Segmente wird das Fenster in Königswasser gereinigt. Um eine optimale Justage der Glaskapillare auf den

Eintrittsspalt des Monochromators zu gewährleisten, ist die Einkopplung eines Helium-Neon-Justagelasers durch die Kapillare über den Monochromator in den Sichtbereich des Flugzeit-Massenspektrometers sinnvoll. Dabei fungiert das Dispersions-Gitter in 0. Ordnung als Spiegel. Durch Installation eines Quarzfensters an der dem Monochromator abgewandten Seite der Plasmaquelle ist diese Justage im evakuierten Zustand durchführbar.

### 3.3.3 Vakuum-UV-Monochromator

Als Monochromator wird ein kommerziell erhältlicher *Normal-Incidence-Monochromator* (Model 225 Nova VUV/UHV) der Firma *McPherson* verwendet. Der Monochromator verfügt über einen Eintritts- und einen Austrittsspalt, sowie über einen Gitterhalter, der mittels eines Schrittmotors (NEMA 23 Single Shaft) und einer Steuereinheit (*McPherson*, Model 789A Controller) computergesteuert verfahren werden kann. Die Dispersion der hochenergetischen breitbandigen Strahlung erfolgt mit Hilfe eines sphärischen 1200-Linien/mm-Gitters mit Goldbeschichtung und einer Brennweite von  $f_r = 995.4$  mm, entsprechend den Dimensionen des VUV-Monochromators. Um die Wellenlängenabhängigkeit des Fokalfunktes des verwendeten sphärischen Gitters auszugleichen, vollführt das Gitter neben der Kippbewegung um die vertikale Achse zur Variation der Wellenlänge zusätzlich eine Translationsbewegung. So ist gewährleistet, dass der Fokalfunkt immer auf der Mitte des Austrittsspalts liegt. Diese Translationsbewegung wird durch einen Rowland-Kreis beschrieben [83, 84] (vgl. Abbildung 3.4).

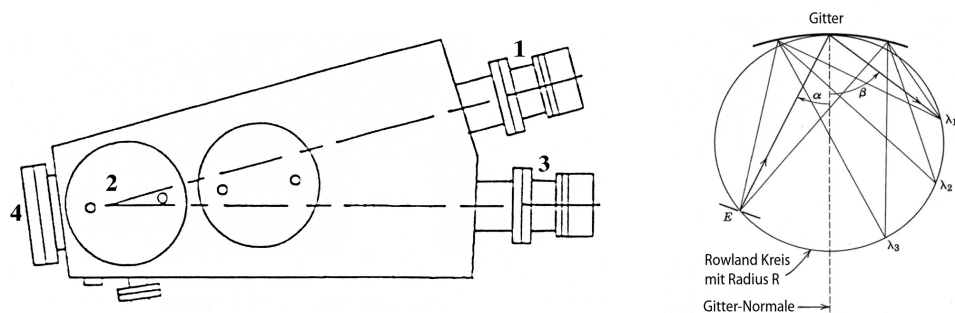


Abbildung 3.4: Links: Schematische Darstellung des Normal-Incidence-Monochromators mit Eintritts(1)- und Austrittsspalt (3), Gitterhalter (2) und Flansch zur Adaption einer Turbomolekular-Pumpe (4) [83]. Rechts: Rowlandkreis [84].

Ein Rowland-Kreis bezeichnet einen Kreis, bei dem ein konkaves Gitter-

ter, welches an der Tangente des Kreises anliegt jeden Punkt  $E$  des Kreises wieder auf dem Kreis abbildet. Im Falle des verwendeten Monochromators bedeutet dies, dass das durch den Eintrittsspalt eintretende Licht auf den Austrittsspalt abgebildet wird, sofern sich das Gitter auf dem Rowland-Kreis bewegt [84]. Die Winkel  $\alpha$  und  $\beta$  repräsentieren den Einfalls- bzw. Reflexionswinkel der Strahlung relativ zur Gitternormalen.

## 3.4 Charakterisierung der Vakuum-UV-Quelle

### 3.4.1 Auflösungsvermögen des Monochromators

Das Auflösungsvermögen des Monochromators ist definiert als

$$\Delta\lambda = D_L \cdot \sqrt{S_E^2 + S_A^2}, \quad (3.1)$$

wobei  $S_E$  und  $S_A$  die Breite des Eintritts- bzw. Austrittsspalt in mm angeben und  $D_L$  für die lineare Dispersion des verwendeten Gitters steht. Mit Hilfe des Zahlenwertes von

$$D_L = 0.83 \text{ nm/mm} \quad (3.2)$$

ergibt sich die in Abbildung 3.5 gezeigte Abhängigkeit des spektralen Auflösungsvermögens von den jeweiligen Spaltbreiten.

In der Abbildung sind die typischen Spaltbreiten mit dem zugehörigen Auflösungsvermögen gekennzeichnet. Die Spaltbreiten werden je nach Anforderung der aufzulösenden Details in den verschiedenen Photonenenergiebereichen angepasst. Eine Übersicht zeigt Tabelle 3.1:

Die Werte beziehen sich auf die Messungen an den beiden atomaren Schwefel-Spezies  $S(^3P)$  und  $S(^1D)$ . Alle anderen Messungen werden mit Spaltbreiten von jeweils  $500 \mu\text{m}$  durchgeführt.

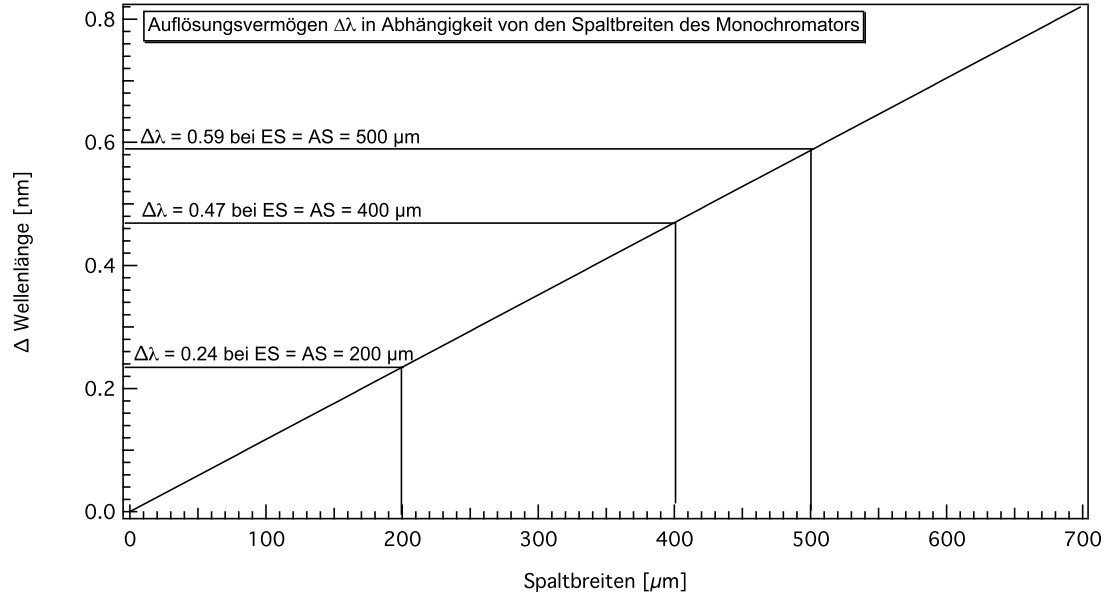


Abbildung 3.5: Auflösungsvermögen in Abhängigkeit von der Breite des Eintritts- bzw. Austrittspalts des Monochromators.

| Energie [eV]  | Wellenlänge [nm] | Spalte [ $\mu\text{m}$ ] | $\Delta\lambda$ [nm] | $\Delta E$ [eV] |
|---------------|------------------|--------------------------|----------------------|-----------------|
| 9.25 - 9.65   | 134.04 - 128.48  | 400                      | 0.47                 | 0.033           |
| 9.60 - 10.30  | 129.15 - 120.37  | 400                      | 0.47                 | 0.037           |
| 10.25 - 11.00 | 120.96 - 112.71  | 200                      | 0.24                 | 0.022           |
| 10.50 - 15.50 | 118.08 - 79.99   | 500                      | 0.59                 | 0.074           |
| 15.00 - 19.00 | 82.66 - 65.26    | 500                      | 0.59                 | 0.128           |
| 18.50 - 30.00 | 67.02 - 41.33    | 500                      | 0.59                 | 0.263           |

Tabelle 3.1: Verwendete Spaltbreiten und daraus resultierendes Auflösungsvermögen in den jeweiligen Energiebereichen für die Messungen an  $S(^3P)$  und  $S(^1D)$ .

### 3.4.2 Eichung des Monochromators

Zur Energiekalibrierung des VUV-Monochromators werden die schwingungsaufgelösten Strukturen des molekularen Sauerstoffs im Energiebereich von 12.19 bis 13.78 eV herangezogen (vergleiche Abbildung 3.6). In der vorliegenden Messung betragen die Spaltbreiten des Monochromators je 300  $\mu\text{m}$ ; das daraus resultierende Auflösungsvermögen liegt bei  $\Delta\lambda = 0.35$  nm bzw.  $\Delta E = 44$  meV.



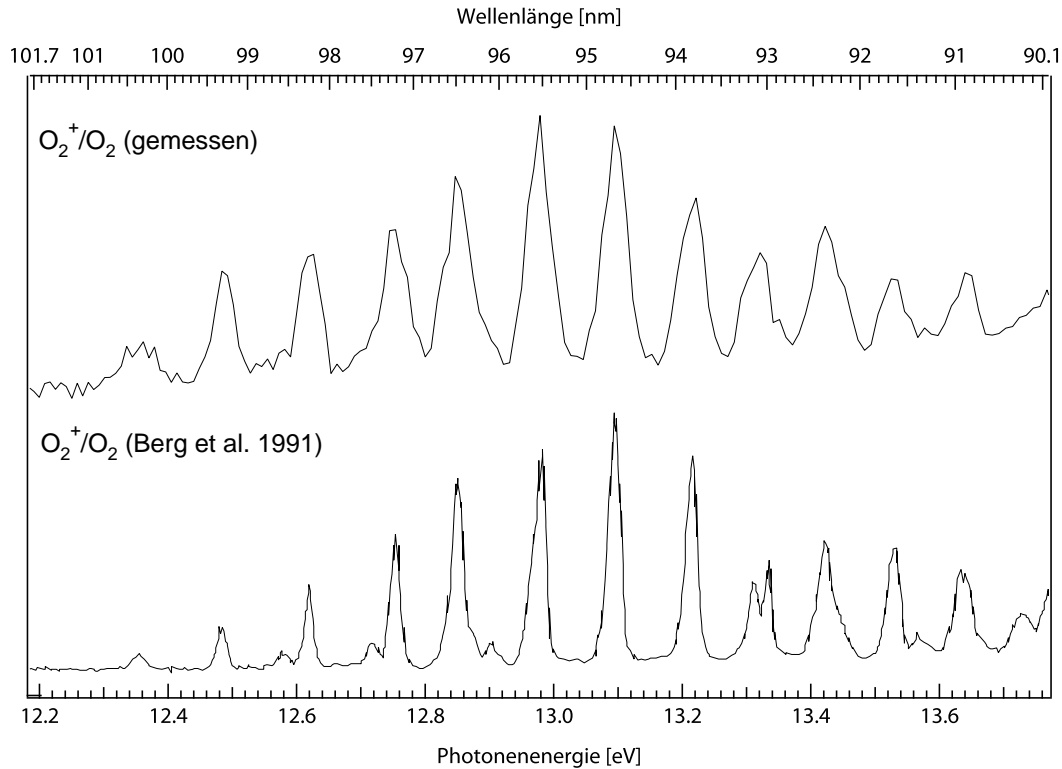


Abbildung 3.6: Photoionenausbeute von  $O_2^+$  aus  $O_2$  im Energiebereich von 12.19 bis 13.78 eV. Kalibrierung des Monochromators mittels der Synchrotron-Messungen von Berg et al. [85].

Die erhaltene Photoionenausbeutekurve wird in ihrer energetischen Lage den Messergebnissen von Berg et al. angepasst [85]. Diese Messungen wurden mit Synchrotron-Strahlung bei einer Auflösung von  $\Delta\lambda = 0.04$  nm bzw.  $\Delta E = 5$  meV durchgeführt.

### 3.4.3 Intensitätsverteilung der VUV-Strahlung

Berücksichtigt man die Pulsenergie von etwa 500 mJ pro Puls, die von dem verwendeten Nd:YAG-Laser in einer Pulsdauer von ca. 6 ns emittiert werden und schätzt man die Fokalfläche des fokussierten Laserstrahls auf eine Fläche von ca.  $1.77 \cdot 10^{-4}$  cm<sup>2</sup> ( $d = 150$   $\mu$ m), so erhält man eine Leistungsdichte von  $4.7 \cdot 10^{11}$  W/cm<sup>2</sup>. Daraus ergibt sich eine ungefähre Plasmatemperatur von  $4 \cdot 10^5$  K [54]. Nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz

$$P = \sigma \cdot A \cdot T^4, \quad (3.3)$$

mit der Stefan-Boltzmann-Konstanten  $\sigma$  ( $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \frac{W}{m^2 K^4}$ ) und der Fläche  $A$  resultiert daraus eine Strahlungsleistung  $P$  von 11.4 MW. Bezogen auf die Pulsdauer von 6 ns ergibt das ca. 68 mJ pro Puls, die von dem laserproduzierten Plasma emittiert werden.

Unter Zuhilfenahme des Planckschen Strahlungsgesetzes

$$\Theta_\nu(\nu, T) = \frac{2h\nu^3}{c^2(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1)} \quad (3.4)$$

lässt sich der Anteil einer bestimmten Photonenenergie an der gesamten Strahlungsleistung abschätzen. Bei der Plasmatemperatur von rund  $10^5$  K und einer Photonenenergie von beispielsweise 15 eV ergibt sich ein Anteil von  $1.3 \cdot 10^{-4}$  an der gesamten Strahlungsleistung. Dies entspricht  $10^{15}$  Photonen der Energie 15 eV. Es wird davon ausgegangen, dass durch den verwendeten Kapillar-Reflektor etwa 15% der emittierten Strahlung in Richtung des Eintrittsspalt reflektiert werden. Durch die Wolfram-Ablagerungen im Inneren der Kapillare wird die Reflektivität eingeschränkt und wird auf ca. 10% geschätzt. Des weiteren gelangen bei einer Spaltöffnung von  $300 \mu m$  nur 5% der reflektierten Strahlung auf das 1200-l/mm-Gitter, was eine Effizienz von 10% in der ersten Gitterordnung aufweist. Weitere Verluste treten am Austrittsspalt des Monochromators und durch die Divergenz der Strahlung nach Eintritt in den Vakuum-Rezipienten auf. Insgesamt wird die Abnahme der Strahlungsintensität auf etwa 5 Zehnerpotenzen geschätzt, so dass ungefähr  $10^9$  Photonen einer bestimmten Photonenenergie pro Puls in den Ionisationsbereich gelangen.

Aus den typischen Signalintensitäten des Ionendetektors zwischen 5 und 100 mV bei einer Halbwertsbreite von etwa 10 bis 20 ns, einem geschätzten Verstärkungsfaktor der MCPs von  $10^5$  und dem Eingangswiderstand des Oszilloskops von  $50 \Omega$  ergibt sich eine Ionenanzahl von ungefähr 50 bis 2500 gebildeten Photoionen pro Puls. Geht man von einem 100 mV Signal, entsprechend 2500 Ionen, einem Ionisationsquerschnitt von 20 Mb, einer Wechselwirkungsstrecke von 1 cm und einem Partialdruck des neutralen Gases von  $10^{-4}$  mbar (Teilchenzahldichte ca.  $10^{12}$ ) im Wechselwirkungsvolumen aus, so erhält man über das Lambert-Beer-Gesetz eine Photonenzahl von  $1 \cdot 10^8$  Photonen pro Puls. Diese Angabe steht in akzeptabler Übereinstimmung mit der zuvor abgeschätzten Photonenzahl und bezieht sich wie oben beschrieben auf Monochromatorspaltbreiten unter Messbedingungen von  $300 \mu m$ , also etwa 15% der maximalen Spaltöffnung. Die relative Intensitätsverteilung der

Vakuum-UV-Strahlung nach Dispersion durch das 1200-l/mm-Gitter ist in Abbildung 3.7 dargestellt.

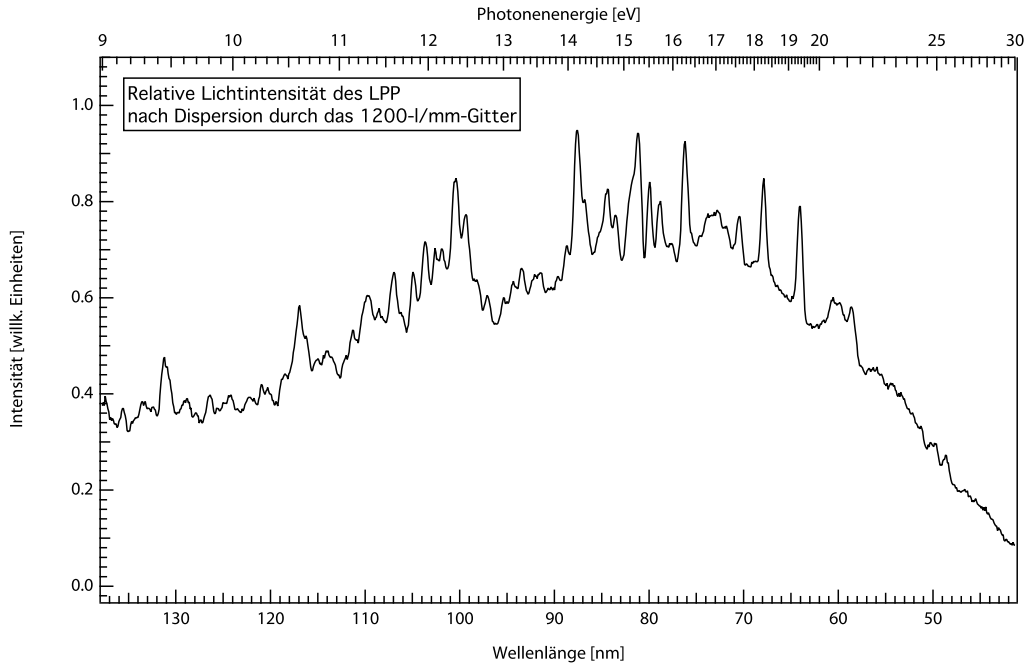


Abbildung 3.7: Relative Intensitätsverteilung der Vakuum-UV-Strahlung. Die gezeigte Kurve entspricht nicht der Emission des LPP, da die Reflektivität des 1200-l/mm-Gitters einen wesentlichen Einfluss hat.

Der Energiebereich entspricht den für die experimentellen Arbeiten verwendeten Photonenenergien. Es wird ein kontinuierlicher Untergrund beobachtet, der bei einer Photonenenergie um 15 eV sein Maximum findet. Zusätzlich treten diskrete Strukturen auf, die der Linienemission des Targetmaterials zuzuordnen sind. Die Lichtintensität nimmt zwischen 20 und 30 eV deutlich ab, was in erster Linie auf den limitierten Arbeitsbereich des VUV-Gitters zurückzuführen ist. In vorangegangenen Arbeiten konnte bei Verwendung eines Grating-Incidence-Monochromators gezeigt werden, dass das laser-produzierte Plasma Photonen von  $h\nu > 100$  eV [86] emittiert.

Um die Zuverlässigkeit der verwendeten VUV-Quelle zu überprüfen, werden die Photoionenausbeutekurven von  $\text{Cl}_2\text{O}$  im Photonenenergiebereich zwischen der ersten Ionisierungsenergie bei  $10.909 \pm 0.016$  eV [87] und 13 eV bestimmt. Abbildung 3.8 zeigt die Photoionenausbeute des Mutterions  $\text{Cl}_2\text{O}^+$ , normiert auf den Photonenfluß (vgl. Abbildung 3.7) in diesem Energiebereich. Es sind drei Serien von autoionisierenden Rydberg-Übergängen zu beobach-

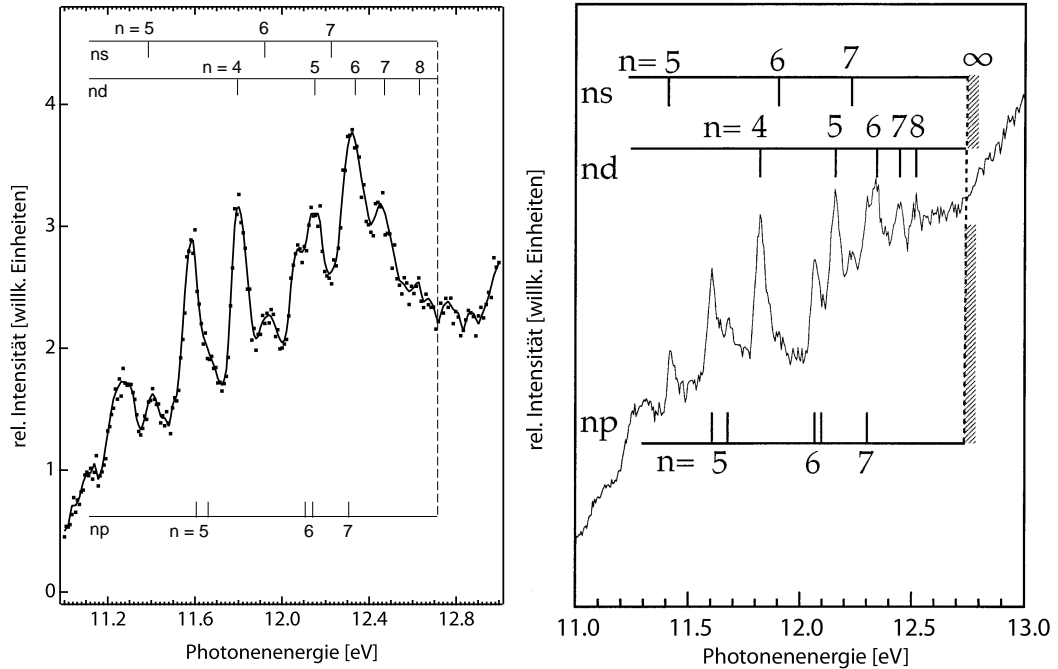


Abbildung 3.8: Links: Photoionenausbeutekurve von  $\text{Cl}_2\text{O}^+$ , gemessen mit dem hier beschriebenen experimentellen Aufbau. Rechts: Photoionenausbeutekurve von  $\text{Cl}_2\text{O}^+$ , gemessen bei BESSY I [88].

ten, die gegen die  $\tilde{C}(^2A_2)$ -Ionisierungsenergie bei 12.74 eV [88] konvergieren.

Die energetische Lage und die relativen Intensitäten der Rydberg-Resonanzen stehen in sehr guter Übereinstimmung mit den Literatur-Daten [88], so dass davon ausgegangen werden kann, dass mit dem beschriebenen experimentellen Aufbau zuverlässige und reproduzierbare Photoionisationsexperimente im VUV-Bereich durchgeführt werden können.

Der Einfluss der 2. Gitterordnung kann bei niedrigen Photonenenergien durch die Verwendung eines LiF-Fensters zwischen dem Austrittsspalt des Monochromators und dem Wechselwirkungsvolumen ausgeschlossen werden. Die Transmission von LiF reicht weiter in das Vakuum-UV als die von allen anderen optischen Materialien. So besitzt ein LiF-Fenster von 2 mm Stärke bis zu einer Photonenenergie von  $h\nu = 11.81$  eV eine nutzbare Transmission [89]. Für Photonenenergien  $h\nu > 11.81$  eV ist ein LiF-Fenster opak. Dies gewährleistet einen Ausschluss der 2. Gitterordnung im Energiebereich von 5.91 bis 11.81 eV.

Bei höheren Photonenergien kann die 2. Gitterordnung einen Anteil von ca. 5% an der Gesamtstrahlung haben [80]. Dies betrifft Photonenergien  $h\nu < 15$  eV, da die Reflektivität des verwendeten VUV-Gitters für Photonenergien  $h\nu > 30$  eV gegen Null geht.

### 3.5 Photolyselaser

Zur Anregung der Moleküle im ultravioletten Bereich stehen verschiedene Exzimer-Laser zur Verfügung. Zur Generierung von  $O(^1D)$  aus Ozon wird ein Farbstoff-Laser (*Lambda Physik*, Scanmate) in Verbindung mit einem XeCl-Exzimer-Laser (*Lambda Physik*, Compex) verwendet. Die Pumpwellenlänge des Exzimer-Lasers beträgt 308 nm und die Pulsenergie etwa 300 mJ/Puls. Der Farbstoff-Laser ist mit einer Lösung von Coumarin 307 in Methanol (3.4 g/L im Resonatorkreislauf, 0.9 g/L im Verstärkerkreislauf) befüllt und auf eine Wellenlänge von 508 nm optimiert. Die Ausgangsleistung des Farbstoff-Lasers liegt bei 20 - 30 mJ/Puls. Mit Hilfe eines BBO(I)-Verdoppler-Kristalls erfolgt eine Verdoppelung der Photonenergie, sodass eine Anregungswellenlänge von 254 nm resultiert. Die Konversionseffizienz des verdoppler-Kristalls beträgt etwa 10% und die Restanteile der fundamentalen Wellenlänge werden mittels vier Prismen in *Pellin-Broca*-Anordnung abgetrennt. Es resultiert eine Pulsenergie von ca. 2-3 mJ/Puls. Zur Durchführung der Anregungs-Nachweis-Experimente ist erfahrungsgemäss eine Mindestenergie von 1.5 mJ/Puls nötig. Die Einkopplung des Photolyselichtes erfolgt über eine Anordnung von zwei Glasprismen, was eine optimale Justage des Laserstrahls in den Überlappungsbereich ermöglicht.

Die Erzeugung der Photolyse-Strahlung im Rahmen der Anregungs-Nachweis-Experimente von  $CS_2$  ( $\lambda = 193$  nm) erfolgt mit Hilfe eines ArF-Exzimer-Lasers (*Lambda Physik*, Optex Pro). Die Pulsenergie des Lasers beträgt bei einer typischen Wiederholfrequenz von 10 Hz ca. 10 mJ pro Puls mit einer ungefähren Pulslänge von 10 ns. Die Wellenlänge von 193 nm entspricht einer Photonenergie von 6.42 eV und das Ionisierungspotential des zu photolysierenden Moleküls  $CS_2$  liegt bei 10.08 eV [90]. Dies hat zur Folge, dass bereits durch die Absorption von 2 Photonen dieser Wellenlänge eine Ionisierung des Moleküls erfolgen kann. Trotz des hohen Ein-Photonen-Absorptionsquerschnittes von  $CS_2$  bei 193 nm von ca. 288 Mb [91] stellt die Zwei-Photonen-Absorption einen so effektiven Konkurrenz-Kanal dar, dass bei Verwendung des 193-nm-Pulses ein vollständiger Abbau der  $CS_2$ -Moleküle im Zielvolumen durch Zwei-

und Mehr-Photonenionisation beobachtet wird. Dies macht sich durch Auftreten von stark verbreiterten Massensignalen bemerkbar, die um die Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Nachweis-Puls zu kürzeren Flugzeiten relativ zur Ionisation mit dem Nachweis-Puls erscheinen. Aus diesem Grund wird der Anregungs-Puls mit Hilfe zweier Irisblenden stark abgeschwächt und unfokussiert im Ionisationsbereich mit dem Nachweis-Puls zum Überlapp gebracht. Typische Pulsenergien nach Abschwächung durch die Irisblenden liegen bei etwa  $50 \mu\text{J}$  bei einem Strahlprofil mit einem Durchmesser von etwa  $4 \text{ mm}$ , entsprechend einer Pulsenergie von ca.  $0.4 \text{ mJ/cm}^2$  im Wechselwirkungsvolumen.

Die Anregung von  $\text{S}_2\text{O}$  erfolgt bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda = 308 \text{ nm}$ . Die erforderliche gepulste Laserstrahlung wird von einem XeCl-Exzimer-Laser (*Lambda Physik*, LPX 202i) zur Verfügung gestellt. Bei einer Frequenz von  $10 \text{ Hz}$  liegt die Pulsenergie bei ca.  $280 \text{ mJ}$  pro Puls in ca.  $5 \text{ ns}$ . Die Photonenenergie von Strahlung der Wellenlänge  $308 \text{ nm}$  liegt bei  $4.03 \text{ eV}$  und das Ionisierungspotential bei  $10.58 \text{ eV}$  [92], was zur Mehr-Photonen-Ionisation eine Absorption von mindestens 3 Photonen nötig macht. Es werden bei der Photolyse keine Signale beobachtet, die der Mehr-Photonen-Ionisation zugeordnet werden können. Die Einkopplung des Laser-Strahls erfolgt über einen dielektrischen Spiegel. Eine Irisblende wird verwendet, um das Strahlprofil auf eine Größe zu reduzieren, bei der die Beschleunigungsplatten der Ionenquelle nicht mehr getroffen werden. Die Pulsenergie nach Umlenkung und Ablendung beträgt ca.  $100 \text{ mJ}$ .

### 3.6 Flugzeitmassenspektrometer

Der Nachweis der gebildeten Photoionen erfolgt mittels eines Flugzeit-Massenspektrometers. Der Aufbau orientiert sich im Wesentlichen an der von Wiley und McLaren [93] beschriebenen Anordnung mit zwei Beschleunigungsstrecken  $s$  und  $d$  und einer feldfreien Driftstrecke  $D$ . Wie Abbildung 3.9 zu entnehmen ist, werden die Ionen in der Mitte der Beschleunigungsstrecke  $s$  im Bereich um  $s_0$  gebildet und erfahren durch die an der unteren Beschleunigungsplatte der Ionenquelle anliegenden Spannung von  $U = +300 \text{ V}$  eine Beschleunigung in Richtung des Ionendetektors. Der Abstand zwischen der unteren Beschleunigungsplatte und der geerdeten mittleren Platte beträgt  $10 \text{ mm}$ , sodass die Feldstärke  $E_s$  ca.  $3 \cdot 10^4 \text{ V/m}$  beträgt.

Die Kraft  $F$ , die auf ein Teilchen mit der Elementarladung  $q$  im elektrischen Feld  $E$  wirkt, ergibt sich zu

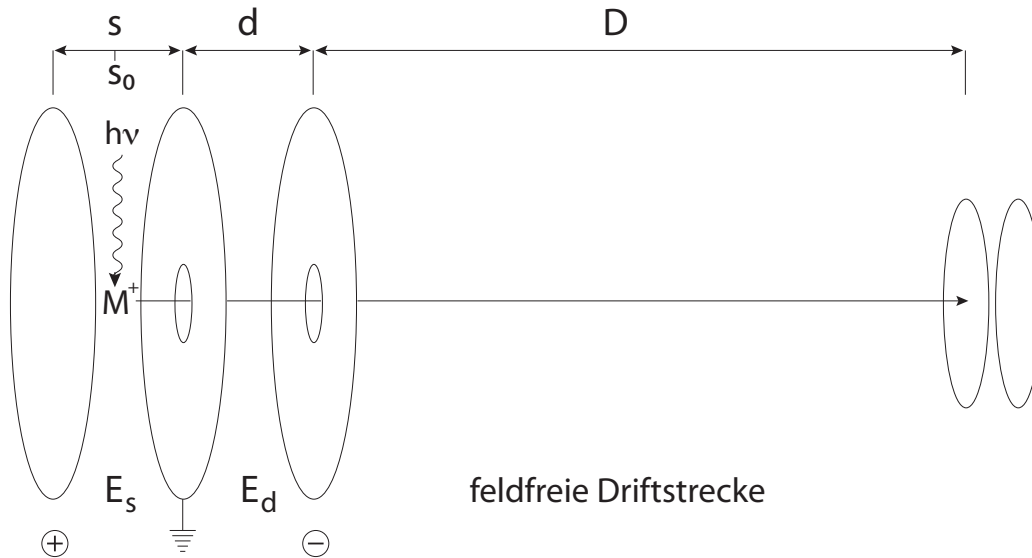


Abbildung 3.9: Prinzipieller Aufbau eines Flugzeit-Massenspektrometers nach Wiley und McLaren [93].

$$F = m \cdot a = q \cdot E. \quad (3.5)$$

Die Beschleunigung ist damit umgekehrt proportional zur Masse  $m$  und es gilt

$$a = E \cdot \frac{q}{m}. \quad (3.6)$$

Da die Photoionen nicht exakt im gleichen Punkt gebildet werden, sondern durch das Strahlprofil der ionisierenden Strahlung eine gewisse räumliche Unschärfe besteht ist eine Nachbeschleunigung notwendig. Am Flugrohr liegt eine Spannung von  $U_F = -1900 \text{ V}$  an, was bei einem Abstand von 10 mm zwischen mittlerer Platte und Flugrohr ein elektrisches Feld der Stärke  $E_d = 1.9 \cdot 10^5 \text{ V/m}$  ergibt. Dieses Feld bewirkt, dass Teilchen gleicher Masse, die in unterschiedlichen Punkten der Ionenquelle gebildet werden und daher beim Verlassen des felderfüllten Raumes unterschiedliche Geschwindigkeiten haben, sich gerade am Detektor überholen, also effektiv zur gleichen Zeit am Detektor eintreffen. Dieses Prinzip bezeichnet man als Ortsfokussierung. Die Separierung von Teilchen unterschiedlicher Masse erfolgt somit in der feld-

freien Driftstrecke  $D$ . Das Verhältnis der Flugzeiten  $T_1$  und  $T_2$  zweier Ionen mit den Massen  $m_1$  und  $m_2$  lässt sich durch die Gleichung

$$\frac{T_1}{T_2} = \sqrt{\frac{m_1}{m_2}} \quad (3.7)$$

wiedergeben. Die Massenauflösung des Flugzeit-Massenspektrometers wird wesentlich von der Dauer des ionisierenden Lichtpulses, der räumlichen Ausdehnung des Strahlprofils, der kinetischen Energie der ionisierten Teilchen und der Dimension des Sichtbereiches des Spektrometers beeinflusst. Unter den gegebenen experimentellen Bedingungen beträgt die Massenauflösung  $m/\Delta m \approx 100$ .

### 3.6.1 Linearität des Ionendetektors

Die massenseparierten Photoionen treffen nach Durchlaufen der feldfreien Driftstrecke des Flugzeit-Massenspektrometers auf den Ionendetektor. Dieser ist aus zwei hintereinander liegenden Micro-Channel-Plates (*Galileo*,  $d = 25.4$  mm) aufgebaut, die nach dem Prinzip eines Sekundärelektronen-Vervielfachers funktionieren. Ein MCP besteht aus einer großen Anzahl ( $10^6 - 10^8$ ) von parallel angeordneten Bleiglasakanälen, deren Innenseiten mit einer hochohmigen Schicht überzogen sind, die einen hohen Sekundärelektronen-Emissionskoeffizienten aufweist. Die Kanäle sind für den effizienten Teilchennachweis gegenüber der Oberflächennormalen um etwa 8 bis 13° geneigt, um so das ungehinderte Durchlaufen eines nachzuweisenden Teilchens zu vermeiden. In der vorliegenden Arbeit wird am Hochspannungseingang des Detektors eine Spannung von  $U = -1950$  V angelegt, welche über einen Spannungsteiler so aufgeteilt wird, dass jeweils die Hälfte als Potentialdifferenz zwischen der jeweiligen Vorder- und Rückseite der einzelnen MCPs anliegt. Die hohen anliegenden Spannungen begründen den limitierten Druckbereich von max.  $10^{-5}$  mbar.

Die durch die auftreffenden Ionen ausgelösten Elektronen werden durch die anliegende Spannung beschleunigt und durch Kollision mit den Kanal-Wänden verstärkt, was in einer Ladungswolke für jedes auftreffende Ion an der Rückseite des zweiten MCPs resultiert. Diese Ladungswolke wird an der Anode aufgefangen und zur Aufzeichnung an das Oszilloskop übertragen. Die Verstärkung beträgt nach Herstellerangaben (*Galileo*) bei einer Anordnung von zwei MCPs in Reihe ca.  $10^7$ . Die beiden MCPs sind in entgegengesetzter Schrägstellung von ca. 8° angeordnet. Diese Anordnung wird als Chevron-



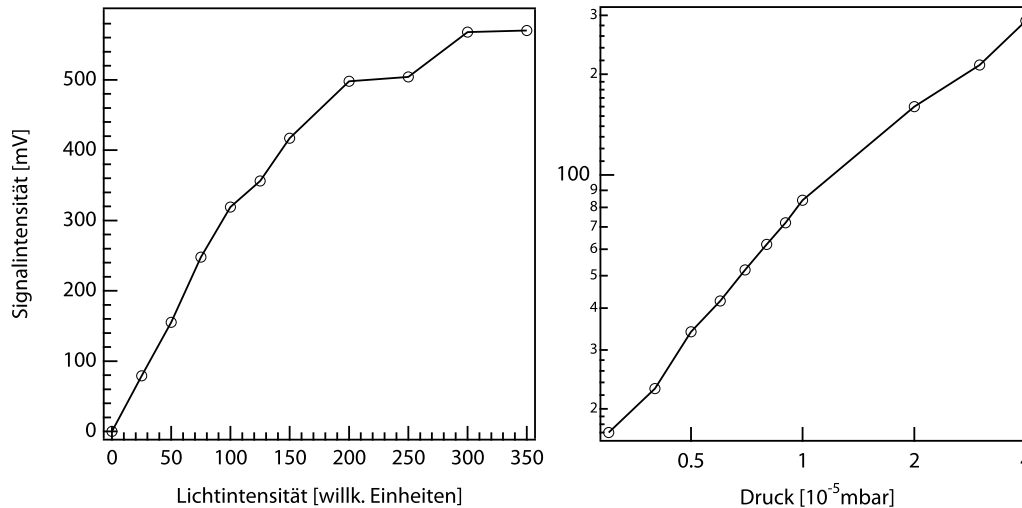


Abbildung 3.10: Links: Abhängigkeit der Signalintensität von  $\text{O}_2^+$  aus der Photoionisation von  $\text{O}_2$  bei konstanten Druck und Variation der Lichtintensität. Rechts: Abhängigkeit der Signalintensität bei konstanter Lichtintensität und Variation des Partialdrucks.

Anordnung bezeichnet [94] und dient dazu, Ionenrückkopplungen zu reduzieren. Dieser Vorgang bezeichnet die Stoßionisation von in den Kanälen befindlichen Gasatomen oder -molekülen, die in der Folge gegenläufig zu den Elektronen beschleunigt werden und durch ein zeitversetztes Auslösen von Elektronen zu einem verschlechterten Signal-Rausch-Verhältnis führen.

Im Falle der vorliegenden Arbeit werden keine einzelnen Ionen detektiert, sondern es gelangt jeweils eine Wolke von Ionen der gleichen Masse auf den Detektor. Die ausgelösten Elektronen, die über die Anode abgeführt werden, führen zu einem Elektronendefizit des MCPs. Dieses Defizit wird in der Regel durch nachfließende Elektronen aus der Oberfläche des MCPs ausgeglichen. Ist die Anzahl der auftreffenden Ionen zu groß, so kommt es zu Sättigungseffekten, da die Elektronen nicht in ausreichender Anzahl nachfließen können. Dies hat den Verlust des quantitativen Charakters der angewandten experimentellen Methode zur Folge. Um derartige Sättigungseffekte ausschließen zu können wird die Linearität des Ionendetektors mit Hilfe von Photoionisations-Experimenten an molekularem Sauerstoff untersucht. Hierzu wird zunächst der Partialdruck des molekularen Sauerstoffs auf einen typischen Wert von  $6 \cdot 10^{-6}$  mbar eingestellt und die Lichtintensität durch Variation der Spaltbreite verändert (vgl. Abbildung 3.10, links).

Es wird deutlich, dass sich die Signalintensität bis zu einer Größe von ca. 300 mV linear verhält. Erst oberhalb kommt es zu einer deutlichen Abweichung. Typische Signalintensitäten liegen zwischen 5 und 100 mV, sodass eine Linearität des verwendeten Ionendetektors angenommen werden kann. Um zu prüfen, ob Stoßprozesse einen Einfluss auf die Detektion der Photoionen haben, wird eine Druckabhängigkeit der Signalintensität bei konstanter Lichtintensität aufgetragen (vgl. Abbildung 3.10, rechts). Es kann keine Abweichung von der Linearität beobachtet werden.

### 3.7 Ansteuerung des Experiments

Die kinetische Energie der im Photolyse-Schritt gebildeten Neutralfragmente erfordert eine zeitliche Korrelation des Nachweis-Pulses, da andernfalls die zu untersuchenden Teilchen aus dem Sichtbereich des Flugzeit-Massenspektrometers driften. In den vorliegenden Experimenten erweisen sich Zeitverzögerungen von 200 bis 400 ns als sinnvoll. Kürzere Verzögerungen führen zu Überlagerungen mit eventuell auftretenden Multiphotonenionisations-Signalen, die je nach Anregungswellenlänge durch den Photolyse-Laser verursacht werden. Dies ist insbesondere bei einer Anregungswellenlänge von 193 nm (6.42 eV) der Fall, da hier bereits eine Zwei-Photonen-Absorption ausreichend ist, um die meisten der zu untersuchenden Verbindungen zu ionisieren. Bei einer Anregungswellenlänge von 308 nm wird keine Multiphotonenionisation beobachtet. Die Ansteuerung erfolgt mit Hilfe eines zentralen Steuerrechners und einem in einer früheren Arbeit [78] entwickelten Anwendung, die in eine kommerziell erhältliche Software (*Wavemetrics*, Igor Pro) eingebettet ist. Zur Einhaltung einer konstanten Zeitverzögerung zwischen Anregungs- und Nachweis-puls kommt ein Puls-generator (*WaveTek*, Model 271) zum Einsatz, der über eine GPIB-Schnittstelle vom Steuerrechner kontrolliert werden kann. Wird ein Messzyklus gestartet, so geht ein TTL-Puls vom Synchron-Ausgang des Puls-generators zum Triggereingang des Nd:YAG-Lasers (*Spectron Laser Systems*, Model SL 400) und löst dort die interne Verzögerung der Pockels-Zelle aus. Um 120  $\mu$ s verzögert geht ein TTL-Puls vom Delay-Ausgang des Puls-generators an einen TTL-LWL-Wandler (Eigenbau Rainer Eck, Elektronikwerkstatt Universität Würzburg) und von dort als Licht-Puls an den Trigger-Eingang des Ar-F-Exzimer-Lasers (*Lambda Physics*, Optex Pro). Dieser besitzt eine Auslöseverzögerung von ca. 64  $\mu$ s und unter Berücksichtigung der internen Verzögerung des Nd:YAG-Lasers wird der Anregungs-Puls ca. 1  $\mu$ s vor dem Nachweis-Puls ausgelöst. Die Feinjust-

tage der zeitlichen Verzögerung erfolgt über einen Delay-Generator (Firma, Model), der zwischen Pulsgenerator und TTL-LWL-Wandler geschaltet ist. So kann eine zeitliche Variation nanosekunden-genau erfolgen. Bedingt durch Schwankungen des Auslösezeitpunktes des Exzimer-Lasers unterliegt die zeitliche Verzögerung einer Varianz von  $\pm 50$  ns. Ein schematischer Überblick der Ansteuerung ist Abbildung 3.11 zu entnehmen.

Die Detektion der gebildeten Photoionen erfolgt über ein Flugzeit-Massenspektrometer (vgl. Abschnitt 3.6). Die Aufzeichnung der Massenspektren erfolgt durch ein digitales Speicheroszilloskop (*LeCroy*, Model 9410). Die Messung der Flugzeit wird durch das Signal einer Photodiode synchron zur Plasmagenerierung durch den Nd:YAG-Laser gestartet und die verstärkte Ionen-Signale des Microchannelplate-Detektors dienen als Stopp. Die Flugzeit-Massenspektren werden über eine vom Steuerrechner vorgegebene Anzahl von Laser-Schüssen gemittelt und anschliessend ausgelesen. Desweiteren wird der Gitterpositionsencoder des VUV-Monochromators über eine GPIB-Schnittstelle vom Steuerrechner geregelt. Dies ermöglicht die Aufnahme von Photoionenausbeutekurven in einem definierten Energie-Intervall mit einer definierten Punktdichte. Die Punktdichte wird in der Regel aus dem jeweiligen Auflösungsvermögen (vgl. Abschnitt 3.4.1) abgeleitet, wobei die theoretische Auflösung mit dem Faktor 10 übersetzt wird. Um eventuell auftretende Druckschwankungen der zu untersuchenden Gase zu eliminieren, wird der Druck im Vakuumrezipienten mittels einer Druckmessstelle aufgenommen und vom Steuerrechner über eine NIDAQ-Schnittstelle für jeden Messpunkt aufgezeichnet.

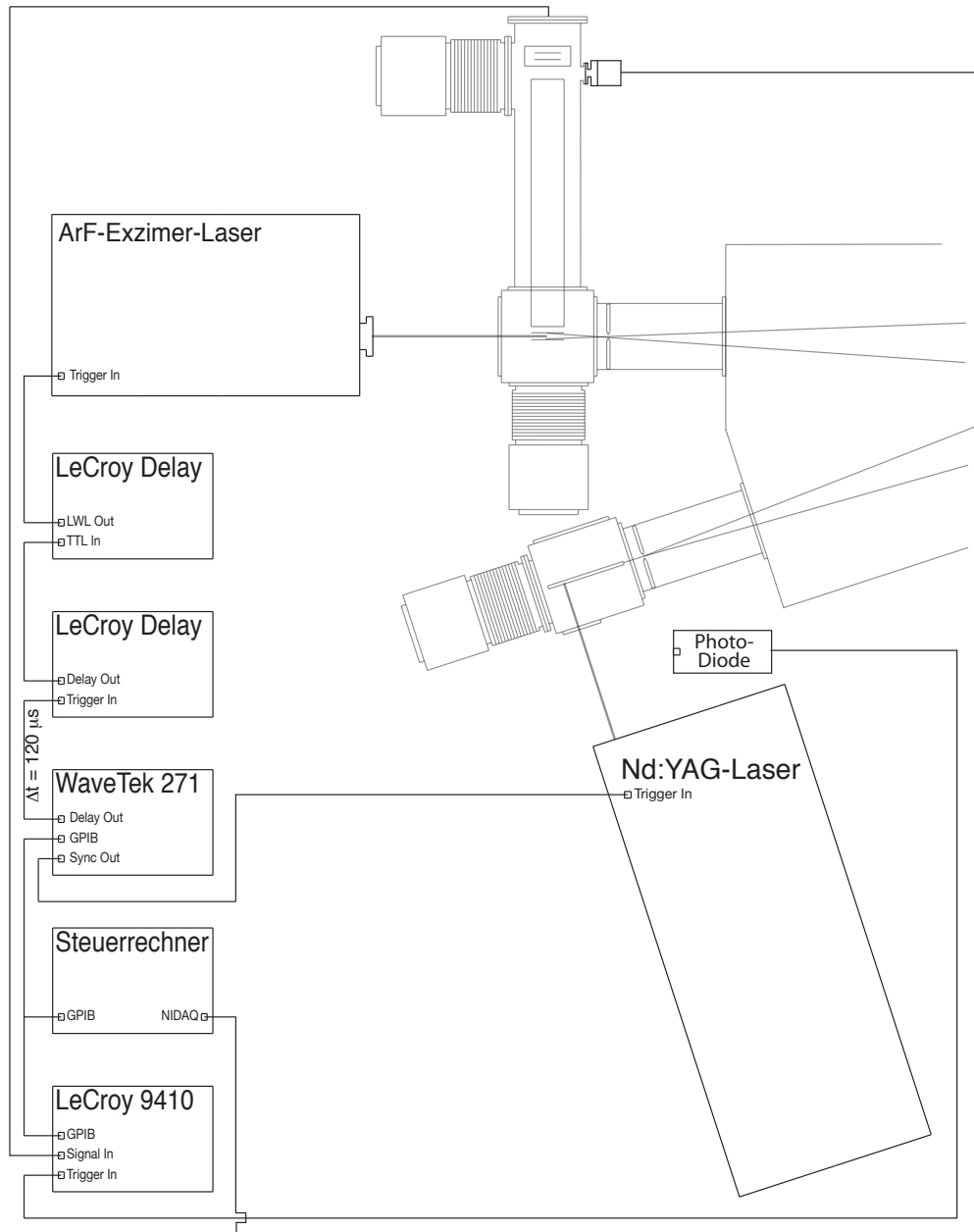
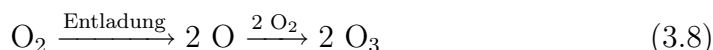


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung der Ansteuerung des Experiments. Erläuterungen siehe Text.

## 3.8 Probenpräparation

### 3.8.1 Präparation von Ozon O<sub>3</sub>

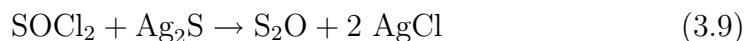
Die Präparation von Ozon ist im Detail an anderer Stelle beschrieben [78]. Zur Synthese wird ein Laborozonisator (*Sander*) verwendet, der bei Zuführung von molekularem Sauerstoff (*Linde*, 99.99%) durch eine stille Entladung ein Gemisch von Ozon ( $\leq 5\%$ ) in Sauerstoff bildet.



Das Gasgemisch wird in ein Probenrohr, das mit flüssigem Stickstoff auf eine Temperatur von  $-196^\circ\text{C}$  abgekühlt wird, einkondensiert. Durch Ersetzen des flüssigen Stickstoffs mit flüssigem Sauerstoff erreicht man eine Destillation des flüssigen Sauerstoff unter Vakuumbedingungen ( $p \approx 10^{-1}$  mbar). Anschliessend wird der flüssige Sauerstoff wieder durch flüssigen Stickstoff ersetzt und die beschriebene Prozedur solange wiederholt, bis die Ozonsäule im Probenröhrchen ca. 5-7 cm beträgt. Dazu sind ca. 20 Zyklen nötig. Das flüssige Ozon ist durch eine charakteristische tintenblaue Färbung zu identifizieren. Die mit Ozon gefüllten Probenröhrchen können in einem Vorratsbehälter (*Consarctic*) unter flüssigem Stickstoff aufbewahrt werden.

### 3.8.2 Präparation von Dischwefeloxid S<sub>2</sub>O

Zur Synthese von Dischwefeloxid wird Silbersulfid Ag<sub>2</sub>S mit Thionylchlorid SOCl<sub>2</sub> in der in Abbildung 3.12 gezeigten Anordnung zur Reaktion gebracht. Die Synthese erfolgt in Anlehnung an die Vorschrift von Schenk et al. [95,96,97] und wurde in vergangenen Arbeiten in ähnlicher Weise durchgeführt [98].



Eine Menge von ca. 2.0 g fein gemahlenes Silbersulfid (Merck, Gehalt 99%) wird in einem Keramikrohr der Länge 30 cm abwechselnd mit Glaswolle geschichtet. Die Glaswolle verhindert einen Verschluss des Rohres durch komprimiertes Silbersulfid. Das Thionylchlorid wird unter Verwendung von Helium als Trägergas über das Silbersulfid geleitet.

Die Temperatur des Keramikrohres wird mittels eines Thermostaten auf ca.  $167^\circ\text{C}$  eingestellt und die gesamte Apparatur mit Hilfe einer Drehschie-

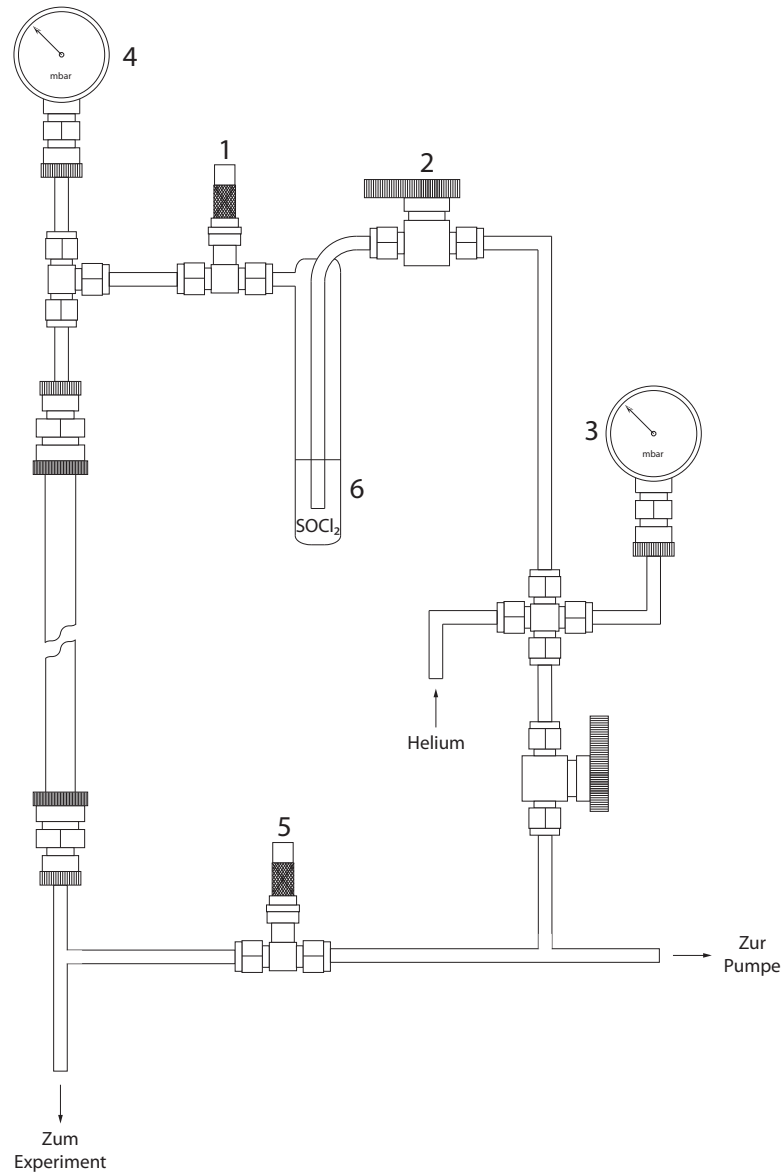


Abbildung 3.12: Experimentelle Anordnung zur Synthese von Dischwefeloxid.

berpumpe evakuiert. Hierbei wird das Thionylchlorid mit flüssigem Stickstoff gekühlt, um eine Evaporation zu vermeiden. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur werden alle Ventile geschlossen und der flüssige Stickstoff entfernt. Nach dem Auftauen des Thionylchlorids wird der Heliumstrom durch vorsichtiges Öffnen der Ventile 1 und 2 so eingestellt, dass an Druckmessstelle 3 bzw. 4 ein Druck von ca. 20 bzw. 2 mbar herrscht. Um einen konstanten

Druck zu erreichen wird das Dosierventil 5 zur Pumpe entsprechend geöffnet. Bei Einhalten der angegebenen Drücke wird eine langsame Blasenbildung im Reagenzglas mit Gasdurchleitung 6 sichtbar. Eine Füllung des Keramikrohres erlaubt eine durchschnittliche Messzeit von etwa 3 – 5 Stunden. Bei der Wahl der Verbindungsstücke nach dem Keramikrohr von  $S_2O$  wird auf die Verwendung von Metall verzichtet, da an Metalloberflächen eine Polymerisation des Dischwefeloxids begünstigt wird. Das dabei entstehende  $S_2O$  [99] kann bei ungünstigen Reaktionsbedingungen im Massenspektrum beobachtet werden.

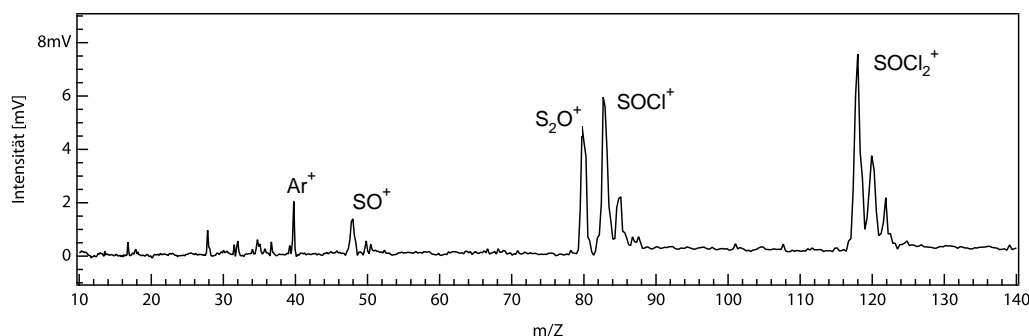


Abbildung 3.13: Synthese von  $S_2O$ . Beim hier gezeigten Massenspektrum ( $h\nu = 12$  eV) ist Reaktionstemperatur zu niedrig, was sich im Auftreten von  $SOCl^+$ - und  $SOCl_2^+$ -Massensignalen bemerkbar macht.

Die Einhaltung der Reaktionstemperatur von  $167^\circ\text{C}$  (gemessen an der Aussenseite des Keramikrohres) ist für eine effiziente Ausbeute der Reaktion essentiell. Bereits eine Abweichung von wenigen  $^\circ\text{C}$  vermindert die Ausbeute und macht sich durch das Auftreten der Massensignale von  $SOCl^+$ - und  $SOCl_2^+$  (Ionisierungsenergie: 11.12 eV [100]) bemerkbar (vgl. Abbildung 3.13). Einen ähnlichen Effekt hat eine zu hohe Flussgeschwindigkeit des Trägergases.

### 3.9 Quantenchemische Berechnungen

Die Berechnungen der Standardbildungsenthalpien der heterocyclischen Verbindungen Isoxazol, 1,2,5-Oxadiazol und 1,2,5-Thiadiazol werden in der Arbeitsgruppe von Dr. Bernhard Wassermann durchgeführt. Dabei wird das quantenchemische Software Paket *GAMESS* [101] verwendet. Die Ein- und

Ausgabe der Daten erfolgt als Textdatei im *ASCII*-Code und die Berechnungen der Standardbildungsenthalpien erfolgen mit Hilfe der G3 MP2-Methode. Das Programm ist kostenlos aus dem Internet zu beziehen [102].

Die Berechnungen zum Photoionisationsquerschnitt des atomaren Schwefels in den elektronischen Zuständen  $S(^3P)$  und  $S(^1D)$  werden von Dr. Brendan McLaughlin mit Hilfe der Breit-Pauli R-Matrix-Methode durchgeführt (vgl. Kapitel 2.8.2 [73, 74, 68, 75]).



# Kapitel 4

## Ergebnisse und Diskussion

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Photoionisation von atomaren und molekularen Systemen im VUV-Bereich. Dabei ermöglicht der zuvor beschriebene experimentelle Aufbau auf Grund der kontinuierlichen Durchstimmbarkeit der ionisierenden Strahlung und in Kombination mit der Flugzeit-Massenspektrometrie als Detektionsmethode die Aufnahme von Photoionenausbeutekurven. Für die Photoionisation der untersuchten Systeme wird erstmals VUV-Strahlung aus einem laserproduzierten Plasma verwendet, was bei ähnlicher Energieauflösung einen Vergleich mit Synchrotron-Experimenten erlaubt und durch die vergleichsweise niedrige Repetitionsrate zusätzlich eine unproblematische Durchführung von Anregungs-Nachweis-Experimenten ermöglicht.

Aus den ermittelten Photoionenausbeutekurven werden im Abschnitt 4.1 die Ionisierungsenergien der untersuchten Moleküle und die Auftrittsenergien der entsprechenden Fragment-Ionen bestimmt. Mit Hilfe der erhaltenen Daten werden die Fragmentationswege angeregter Ionen analysiert und thermodynamische Größen der beteiligten Spezies ermittelt. Es werden die Verbindungen  $\text{CS}_2$  und  $\text{S}_2\text{O}$  untersucht, die im weiteren Verlauf eine Rolle bei den Anregungs-Nachweis-Experimenten spielen. Des Weiteren werden vergleichende Ergebnisse der dissoziativen Photoionisation der drei strukturverwandten Heterozyklen Isoxazol, 1,2,5-Oxadiazol und 1,2,5-Thiadiazol diskutiert.

Im Abschnitt 4.2 werden die Ergebnisse von Anregungs-Nachweis-Experimenten behandelt. Hier wird die Methode der Photoionisationsmassenspektrometrie auf intermediär erzeugte Photofragmente angewandt. Die Erzeugung der naszenten Photolyseprodukte erfolgt durch den Einsatz von gepulster, monochromatischer UV-Strahlung. Durch die Verwendung unterschiedli-

cher Anregungs-Laser sind dabei verschiedene Wellenlängen zugänglich. Der Vorteil der Photolyse mit monochromatischem Laserlicht liegt in den meist bekannten Produktverteilungen der photochemischen Reaktionen, was bei anderen Methoden zur Erzeugung angeregter Teilchen, wie beispielsweise Mikrowellen- oder Hochspannungsentladungen, nicht der Fall ist. In Kombination mit der Photoionisationsmassenspektrometrie, die im zeitkorrelierten Nachweis-Schritt Anwendung findet, ist ein quantitativer und zustandsselektiver Nachweis der zu untersuchenden Atome und Moleküle gewährleistet und es lassen sich relative sowie absolute Photoionisationsquerschnitte der beteiligten Spezies bestimmen.

## 4.1 Photoionisationsmassenspektrometrie

### 4.1.1 Photoionisationmassenspektrometrie von CS<sub>2</sub>

CS<sub>2</sub> besitzt analog zum isovalenzelektronischen CO<sub>2</sub> im Grundzustand X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> eine lineare Struktur und D<sub>∞h</sub>-Symmetrie. Die Valenzelektronenkonfiguration lautet (5σ<sub>g</sub>)<sup>2</sup> (4σ<sub>u</sub>)<sup>2</sup> (6σ<sub>g</sub>)<sup>2</sup> (5σ<sub>u</sub>)<sup>2</sup> (2π<sub>u</sub>)<sup>4</sup> (5π<sub>g</sub>)<sup>4</sup> [103] und der C-S-Bindungsabstand liegt bei 1.5530 Å [104]. In Abbildung 4.1 sind Flugzeit-Massenspektren von CS<sub>2</sub> gezeigt.

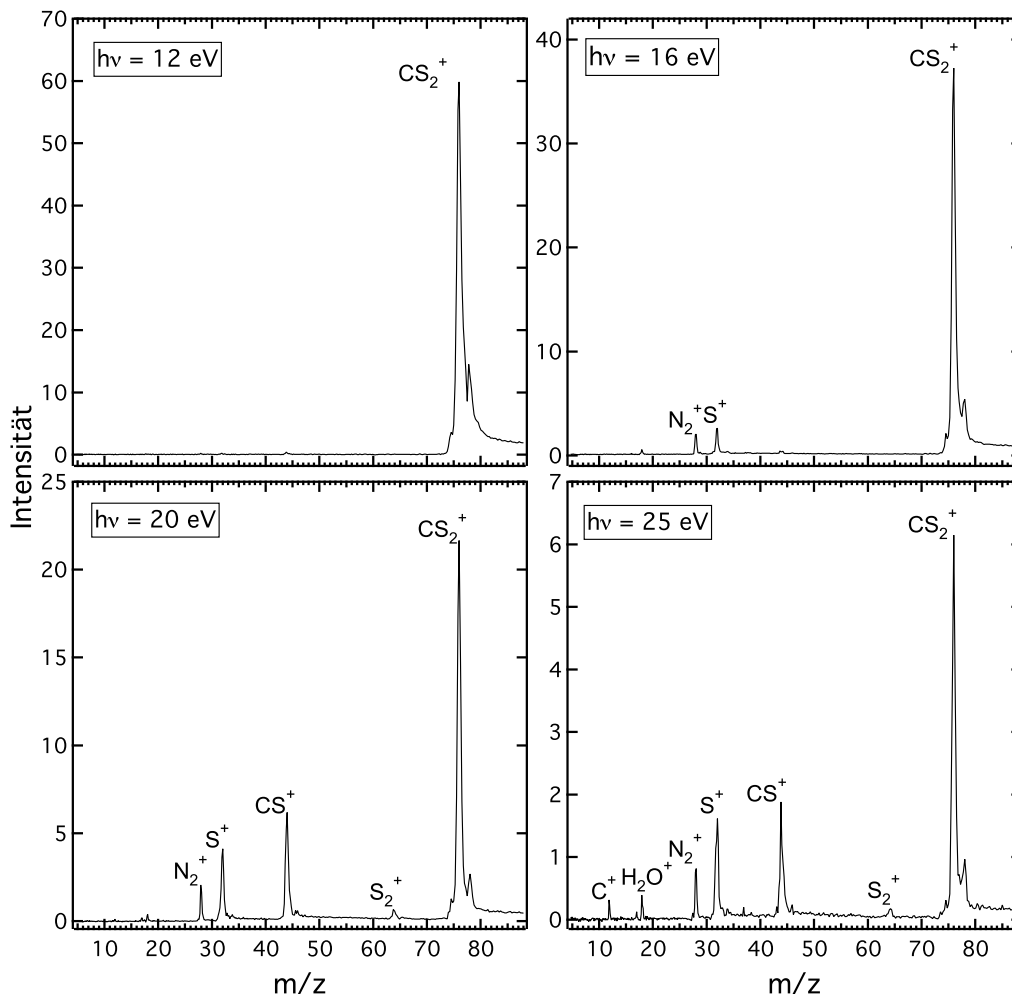


Abbildung 4.1: Flugzeitmassenspektren von CS<sub>2</sub> bei unterschiedlichen Photonenergien. Mit zunehmender Photonenergie nimmt der Anteil der Fragmentationen, die im Rahmen der ionischen Fragmentation gebildet werden, zu.

Die Massensignale können dem Molekül-Ion  $\text{CS}_2^+$  ( $m/z = 76$ ), bzw. den durch ionische Fragmentation gebildeten Molekül-Fragmenten  $\text{C}^+$  ( $m/z = 12$ ),  $\text{S}^+$  ( $m/z = 32$ ),  $\text{CS}^+$  ( $m/z = 44$ ) und  $\text{S}_2^+$  ( $m/z = 64$ ) zugeordnet werden. Die Massenskala ist mit Hilfe der vorhandenen Anteile an Wasser ( $m/z = 18$ ) und molekularem Stickstoff ( $m/z = 28$ ) aus dem Restgas geeicht. Das Massensignal bei  $m/z = 78$  ist dem Molekül  $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$  zuzuordnen. Die relative Intensität der Massensignale spiegelt die natürliche Isotopenhäufigkeit des  $^{34}\text{S}$ -Isotops von 4% wider, da die nicht-resonante Photoionisation praktisch nicht isotopenselektiv ist [105].

Eine Auftragung der Photoionenausbeute der einzelnen Molekülfragmente über die Wellenlänge der ionisierenden Strahlung ergibt die relativen Photoionenausbeutekurven (vgl. Abbildung 4.2).

Die Ionisierungs- bzw. Auftrittsennergien aus der vorliegenden Arbeit sind in Tabelle 4.1 den Werten aus den Photoionisations-Experimenten von Coppens *et al.* [106] und aus den Elektronenstoß-Experimenten verschiedener Autoren [90, 107, 108] gegenübergestellt.

$m/z = 76$

Die experimentell ermittelte Ionisierungsenergie von  $\text{CS}_2$  liegt bei einer Photonenenergie von  $h\nu = 10.09 \pm 0.04$  eV (vgl. Abbildung 4.2), was geringfügig höher ist als der Literaturwert von  $10.076 \pm 0.005$  eV [106]. Die aus der thermodynamischen Bildungsschwelle berechnete Ionisierungsenergie beträgt  $10.079 \pm 0.14$  eV. Die Berechnung der Ionisierungs- bzw. Auftrittsennergien aus den thermodynamischen Bildungsschwellen erfolgt durch Einsetzen der  $\Delta_f H^0$ -Werte der jeweiligen ionischen Spezies in Gleichung 2.49 (vgl. Kapitel 2.6). Die beobachtete leichte Verschiebung in der vorliegenden Arbeit kann unter Berücksichtigung des Fehlerbereichs vernachlässigt werden. Andere Arbeiten erhalten Werte von  $10.10 \pm 0.3$  eV [90] und  $10 \pm 1$  eV [108], wobei hier das experimentelle Auflösungsvermögen deutlich unter dem der vorliegenden Arbeit liegt.

$m/z = 64$

Der Massen-Kanal bei  $m/z = 64$  ist dem  $\text{S}_2^+$ -Fragment aus der ionischen Fragmentation von  $\text{CS}_2$  zuzuordnen. Die beobachtete Auftrittsennergie liegt bei einer Photonenenergie von  $16.8 \pm 0.1$  eV, was in sehr guter Übereinstimmung mit dem Wert von Coppens *et al.* von  $16.82 \pm 0.02$  eV steht [106].

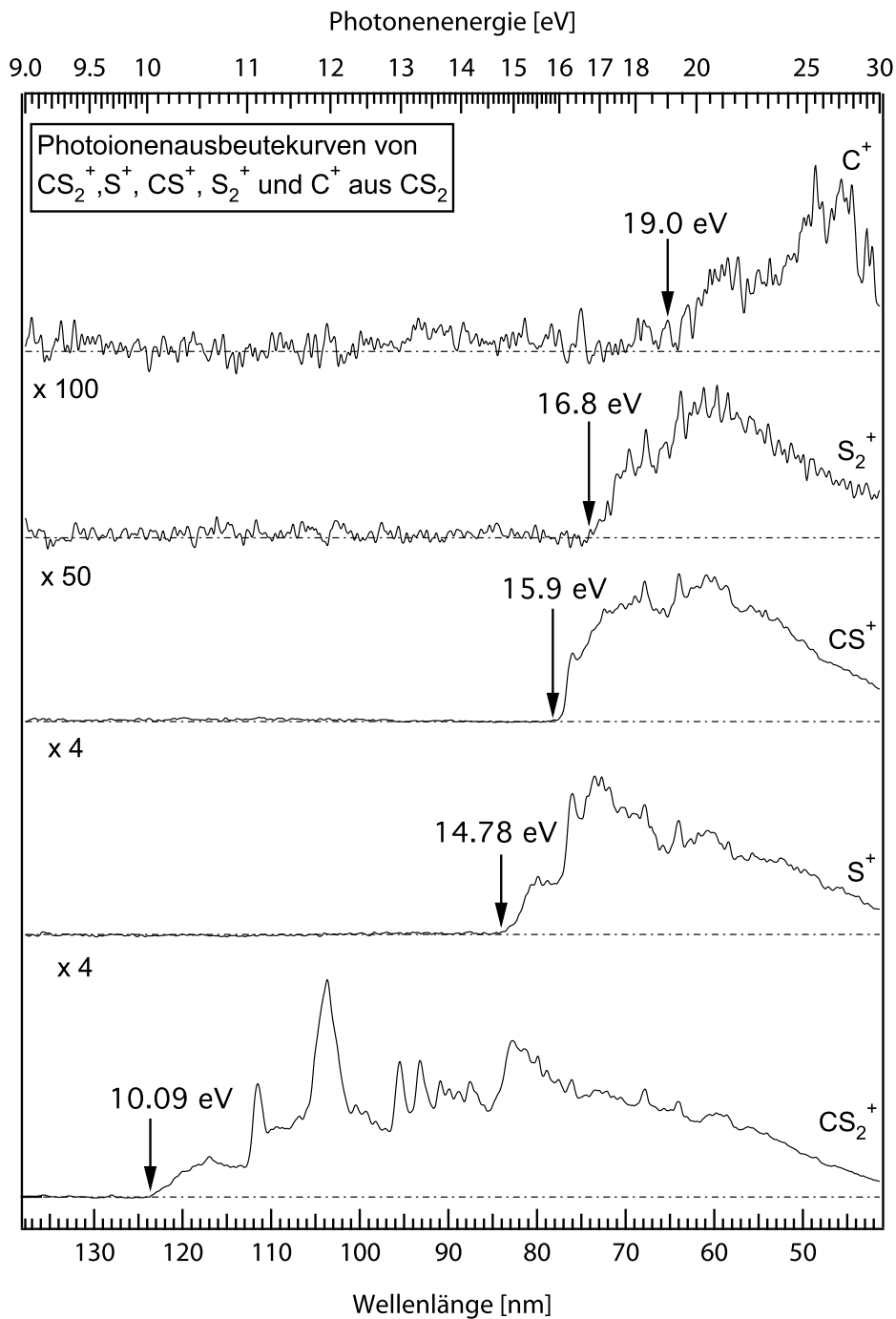


Abbildung 4.2: Die Photoionenausbeutekurven von  $\text{CS}_2^+$ ,  $\text{S}^+$ ,  $\text{CS}^+$ ,  $\text{S}_2^+$  und  $\text{C}^+$  aus der Photoionisation von  $\text{CS}_2$  im Energiebereich von 9 bis 30 eV.

Die aus den thermodynamischen Daten ermittelte Auftrittsenergie liegt mit  $16.93 \pm 0.05$  eV geringfügig darüber, wobei die Abweichung auch hier im Bereich der Fehlergrenze liegt. Die Bildung dieses Fragments erfordert ebenso wie die Bildung des  $C^+$ -Fragments eine Umlagerung, worauf im weiteren Verlauf näher eingegangen wird.

$m/z = 44$

Das Fragment-Ion  $CS^+$  kann bei  $m/z = 44$  oberhalb einer Photonenenergie von  $15.9 \pm 0.1$  eV beobachtet werden (vgl. Abbildung 4.2). Dieser Wert deckt sich mit dem Wert aus der thermodynamischen Bildungsschwelle von  $15.89 \pm 0.28$  eV, liegt aber deutlich über dem von Coppens *et al.* beobachteten von  $15.75 \pm 0.02$  eV [106]. Der große Fehlerbereich im Fall des berechneten Werts ergibt sich aus der Standardbildungsenthalpie von neutralem CS von  $280.33 \pm 25$  kJ/mol [109], wobei die Unsicherheit aus der Spannweite der diskutierten Werte aus verschiedenen Arbeiten resultiert [110, 111, 112]. Um die Übertragung des Fehlers auf die zu ermittelnden Standardbildungsenthalpien der auftretenden Ionen zu vermeiden, wird der Wert der Standardbildungsenthalpie von CS aus den experimentellen Daten berechnet. Dazu wird als Ionisierungsenergie von CS der Wert  $11.319 \pm 0.006$  eV [113] verwendet. Die erhaltene Standardbildungsenthalpie  $\Delta_f H^0$  (CS) beträgt  $281.9 \pm 11.5$  kJ/mol und wird im Folgenden für die Bestimmung der Standardbildungsenthalpien der beobachteten Ionen eingesetzt.

$m/z = 32$

Für das Fragment  $S^+$  wird eine Auftrittsenergie von  $14.78 \pm 0.07$  eV gefunden (vgl. Abbildung 4.2), wobei Beiträge aus molekularem Sauerstoff zu diesem Massen-Kanal wegen der erfolgten Subtraktion eines Restgas-Spektrums ausgeschlossen werden können.

Die gefundene Auftrittsenergie steht in guter Übereinstimmung mit dem in der Literatur angegebenen Wert von  $14.80 \pm 0.02$  eV für die Bildung von  $S^+$  aus der Photoionisation von  $CS_2$  [106].

Mit der Auftrittsenergie lässt sich ein Wert für die Dissoziationsenergie der C-S-Bindung in  $CS_2$  berechnen. Unter Verwendung der Ionisierungsenergie von atomarem Schwefel von  $10.36001 \pm 0.00006$  eV [105] ergibt sich ein Wert von  $4.56 \pm 0.10$  eV. Leitet man die C-S-Dissoziationsenergie aus den Auftrittsenergien des  $C^+$ - bzw.  $CS^+$ -Fragments ab, so erhält man Energien von

$4.30 \pm 0.10$  bzw.  $4.42 \pm 0.07$  eV, was einen Durchschnittswert von  $4.43 \pm 0.10$  eV liefert. Der C-S-Bindungsabstand liegt bei  $1.5530 \text{ \AA}$  [104], was in der Größenordnung einer C-S-Doppelbindung liegt. Dies steht im Einklang mit der vergleichsweise hohen Dissoziationsenergie. In der Literatur ist die mittlere Bindungsenergie von  $\text{CS}_2$  mit etwa 5.99 eV angegeben [114], während die Dissoziationsenergie von  $\text{CS}_2$  zu  $\text{CS}$  und  $\text{S}(^3\text{P})$   $4.463 \pm 0.014$  eV beträgt [115].

$$m/z = 12$$

Der Massen-Kanal bei  $m/z = 12$  wird dem Fragment-Ion  $\text{C}^+$  mit einer Auftrittsenergie von  $19.0 \pm 0.1$  eV zugeordnet (vgl. Abbildung 4.2). Für die Auftrittsenergie von  $\text{C}^+$  aus der dissoziativen Photoionisation von  $\text{CS}_2$  existieren in der Literatur bisher Werte von  $19.9 \pm 0.6$  eV [90],  $20.0 \pm 0.1$  eV [107] (beide aus Elektronenstoß-Experimenten) und ein Wert von  $19 \pm 1$  eV aus Photoelektronen-Photoionen-Koinzidenz-Experimenten (PEPICO) [108] (vgl. Tabelle 4.1). Die Auftrittsenergie, die sich aus der thermodynamischen Bildungsschwelle für  $\text{C}^+$  ergibt, liegt bei 18.87 eV [109]. Angesichts der hohen Fehlergrenze der PEPICO-Daten im zitierten Fall und der Tatsache, dass Elektronenstoß-Experimente in der Regel zu hohe Werte für die Auftrittsenergie liefern, erscheint der erhaltene Wert  $19.0 \pm 0.1$  eV als zuverlässige Auftrittsenergie von  $\text{C}^+$  aus der ionischen Fragmentation von  $\text{CS}_2$ .

| $\text{CS}_2^+$    | $\text{S}^+$     | $\text{CS}^+$    | $\text{S}_2^+$   | $\text{C}^+$   | Ref.  |
|--------------------|------------------|------------------|------------------|----------------|-------|
| $10.09 \pm 0.04$   | $14.78 \pm 0.07$ | $15.9 \pm 0.1$   | $16.8 \pm 0.1$   | $19.0 \pm 0.1$ | Exp.  |
| $10.076 \pm 0.005$ | $14.80 \pm 0.02$ | $15.75 \pm 0.02$ | $16.82 \pm 0.02$ | —              | [106] |
| $10.10 \pm 0.3$    | $14.8 \pm 0.7$   | $16.2 \pm 0.3$   | $18.2 \pm 0.9$   | $19.9 \pm 0.6$ | [90]  |
| —                  | —                | —                | $14.9 \pm 0.3$   | $20.0 \pm 0.1$ | [107] |
| $10 \pm 1$         | $15 \pm 1$       | $16 \pm 1$       | $17 \pm 1$       | $19 \pm 1$     | [108] |

Tabelle 4.1: Experimentell bestimmte Auftrittsenergien des Mutterions  $\text{CS}_2^+$  und der Fragmentionen  $\text{S}^+$ ,  $\text{CS}^+$ ,  $\text{S}_2^+$  und  $\text{C}^+$  aus der Photoionisation von  $\text{CS}_2$ . Die Werte dieser Arbeit werden den Literaturwerten [90, 106, 107, 108] gegenüber gestellt.

Aus den Auftrittsenergien der beobachteten Ionen lassen sich bei bekannten Standardbildungsenthalpien der beteiligten Neutralteilchen die Standard-

bildungsenthalpien der gebildeten ionischen Spezies berechnen. Im vorliegenden Fall sind die Wärmekapazitäten  $C_p$  der beteiligten Ionen und Neutral-Fragmente mit Ausnahme des  $\text{CS}_2^+$ -Ions bekannt [109], was eine Berücksichtigung der thermodynamischen Temperaturabhängigkeit für die Fragment-Ionen nach Traeger *et al.* erlaubt [47]. Dazu findet Gleichung 2.64 Anwendung. Für die Fragment-Ionen  $\text{S}^+$ ,  $\text{CS}^+$ ,  $\text{S}_2^+$  und  $\text{C}^+$  ergeben sich Beiträge von 6.22, 6.22, 6.58 und 6.73 kJ/mol aus der Berücksichtigung der Wärmekapazitäten. Dabei werden die  $C_p$ -Werte von  $\text{CS}^+$  und  $\text{CS}_2^+$  in guter Näherung denen von  $\text{CS}$  und  $\text{CS}_2$  gleichgesetzt. Wie in Kapitel 2.6 diskutiert entfällt damit der Beitrag für das Molekül-Ion  $\text{CS}_2^+$ , da sich Gleichung 2.63 zu Gleichung 2.49 vereinfacht. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 4.2 zusammen mit den Standardbildungsenthalpien der jeweils relevanten Neutralteilchen gezeigt und werden mit den Literaturwerten [109] verglichen:

| Ion             | Neutralteil.  | $\Delta_f H_{neutral}^0$ [ $\frac{kJ}{mol}$ ] | $\Delta_f H_{Ion}^0$ [ $\frac{kJ}{mol}$ ] | $\Delta_f H_{Ion}^0$ [ $\frac{kJ}{mol}$ ] [109] |
|-----------------|---------------|---|---|---|
| $\text{CS}_2^+$ | $\text{CS}_2$ | $116.94 \pm 0.84$                             | $1091 \pm 5$                              | $1089.51 \pm 1.34$                              |
| $\text{S}^+$    | $\text{CS}$   | $281.9 \pm 11.5$                              | $1268 \pm 17$                             | $1276.76 \pm 0.80$                              |
| $\text{CS}^+$   | $\text{S}$    | $276.98 \pm 0.50$                             | $1380 \pm 11$                             | $1374.47 \pm 0.90$                              |
| $\text{S}_2^+$  | $\text{C}$    | $716.67 \pm 0.46$                             | $1029 \pm 11$                             | $1035.56 \pm 0.53$                              |
| $\text{C}^+$    | $\text{S}_2$  | $128.60 \pm 0.30$                             | $1827 \pm 11$                             | $1809.44 \pm 0.42$                              |

Tabelle 4.2: Standardbildungsenthalpien der auftretenden Ionen. Die Werte sind mit den jeweils relevanten Neutralteilchen, den dazugehörigen Standardbildungsenthalpien und den Literaturwerten für die thermodynamische Bildungsschwelle [109] angegeben.

Die Werte für die Standardbildungsenthalpien liegen für die Ionen  $\text{CS}_2^+$ ,  $\text{S}^+$ ,  $\text{CS}^+$  und  $\text{S}_2^+$  unter Berücksichtigung der Fehlergrenze in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten. Im Fall des Fragment-Ions  $\text{C}^+$  wird eine deutliche Abweichung beobachtet. Dies kann vor allem mit der geringen Signalintensität dieser Ionenausbeute und der damit verbundenen Unsicherheit bei der Bestimmung der Auftrittenergie bzw. mit einem Einfluss der Überschussenergie erklärt werden.

Aus den Werten für die Standardbildungsenthalpien wird deutlich, dass das begleitende Neutralfragment bei Auftreten des  $\text{C}^+$ -Ions ein  $\text{S}_2$ -Molekül sein muss. Die Entstehung von zwei Schwefelatomen kann ausgeschlossen werden, da die thermodynamische Bildungsschwelle für diesen Prozess deutlich höher



liegt. Setzt man die Werte der Standardbildungsenthalpie für zwei Schwefelatome statt eines  $S_2$ -Moleküls in Gleichung 2.62 ein, so erhält man eine geschätzte Auftrittsentnergie von  $23.28 \pm 0.02$  eV [109], wohingegen das Einsetzen der Standardbildungsenthalpie des  $S_2$ -Moleküls zu einer Auftrittsentnergie von  $18.87 \pm 0.01$  eV führt (vgl.  $19.0 \pm 0.1$  eV experimentell, vgl. Abbildung 4.2).

Da  $CS_2$  im elektronischen Grundzustand als lineares Molekül vorliegt, muss dies unter Beachtung der Symmetrie-Auswahlregel für molekulare Systeme auch für das  $CS_2^+$ -Ion gelten. Aus einer linearen Anordnung des Moleküls mit dem Kohlenstoff-Atom als Zentrum wird die Bildung von  $S_2^-$ - bzw.  $S_2^+$ -Fragmenten in einem unimolekularen Prozess zunächst nicht erwartet. Der Bildungsmechanismus und die involvierten Zustände für die Entstehung dieser Teilchen sind noch nicht vollständig aufgeklärt. Die Potentialhyperflächen des Molekül-Ions weisen jedoch Minima auf, die das angeregte  $CS_2^+$  während der Dissoziation in eine gewinkelte Symmetrie zwingen [116]. Diese Anordnung führt dazu, dass sich die beiden Schwefel-Atome soweit annähern, dass eine Bindung zu  $S_2$  bzw.  $S_2^+$  gebildet wird und das verbleibende  $C^+$  bzw. C-Fragment mit hoher kinetischer Energie das System verlässt. Die kinetische Energie der auftretenden  $C^+$ -Fragmente wird von Nagesha *et al.* in Elektronenstoß-Experimenten bei Elektronen-Energien von 35 eV mit maximal 3 eV angegeben [116]. Da das in der vorliegenden Arbeit verwendete Flugzeit-Massenspektrometer Ionen mit kinetischen Energien bis zu ca. 4 eV zuverlässig detektiert [86], kann von einer korrekten Darstellung der relativen Ionen-Intensitäten ausgegangen werden.

In der Photoionenausbeutekurve des Mutterions  $CS_2^+$  sind für Wellenlängen  $\lambda > 113$  nm Serien von autoionisierenden Rydberg-Übergängen zu beobachten, die gegen die einzelnen ionischen Kontinua konvergieren (vgl. Abbildung 4.3). Eine Zuordnung der einzelnen Resonanzen zu Rydberg-Zuständen ist in Tabelle 4.3 zu finden [106].

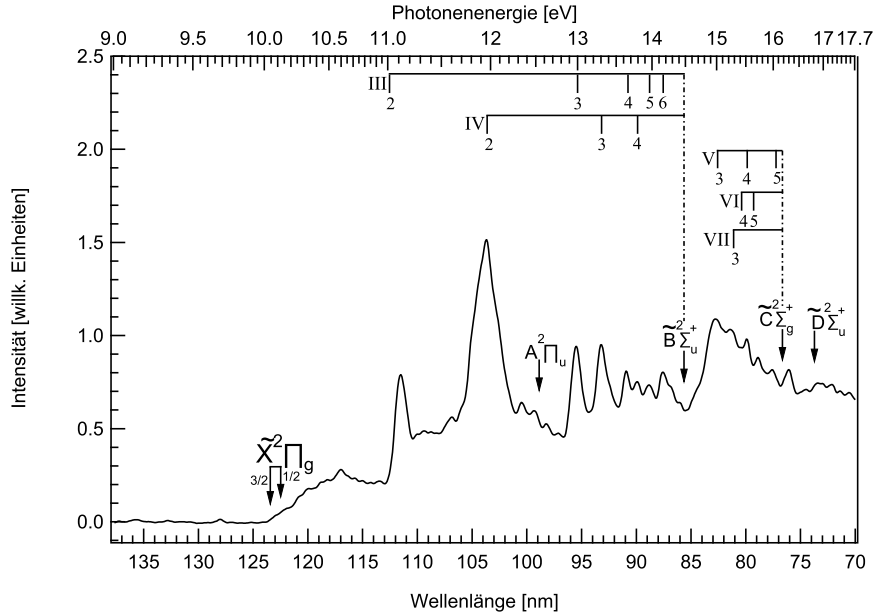


Abbildung 4.3: Photoionenausbeute von  $\text{CS}_2^+$  aus  $\text{CS}_2$ . Zuordnung der Autoionisations-Resonanzen zu einzelnen Rydberg-Serien gemäss [106].

Die Rydberg-Serien III und IV konvergieren gegen den  $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$ -Kontinuumszustand bei 85.65 nm (14.476 eV) und die Serien V, VI und VII gegen das  $\tilde{C}^2\Sigma_g^+$ -Kontinuum bei 76.58 nm (16.190 eV) [117, 118]. Der Einsatz des  $\tilde{A}^2\Pi_u$ -Kontinuums bei 98.51 nm (12.586 eV) macht sich in der Photoionenausbeutekurve nicht bemerkbar, was bereits in früheren Photoionisationsmessungen gefunden wurde [119]. Die Existenz dieses Zustandes ist durch Photoelektronenspektren belegt [120]. Gleiches gilt für den  $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$ -Zustand, bei dessen Energie ebenfalls keine sprunghafte Zunahme der Photoionisationseffizienz beobachtet wird. Der Einsatz des  $\tilde{C}^2\Sigma_g^+$ -Kontinuums fällt mit einer sprunghaften Intensitätszunahme der Photoionenausbeute des  $\text{CS}^+$ - und des  $\text{S}^+$ -Fragments zusammen. Ausserdem ist bei dieser Energie keine Zunahme in der  $\text{CS}_2^+$ -Ionenausbeute zu beobachten. Dies legt nahe, dass der angeregte  $\tilde{C}^2\Sigma_g^+$ -Zustand des  $\text{CS}_2^+$ -Ions nach  $\text{CS}^+ + \text{S}$  sowie  $\text{CS} + \text{S}^+$  zerfällt. Eland *et al.* geben als vertikale Ionisierungsenergie für den  $\tilde{D}^2\Sigma_u^+$ -Zustand einen Wert von  $16.99 \pm 0.05$  eV an [121], was auf eine adiabatische Ionisierungsenergie im Bereich von 16.8 eV schliessen lässt. Da für die Entstehung des  $\text{S}_2^+$ -Fragmentations ( $\text{AE}=16.8 \pm 0.1$  eV) eine gewinkelte Symmetrie erforderlich ist und die angeregten Zustände des neutralen  $\text{CS}_2$  gewinkelt vorliegen [122], erscheint eine Beteiligung dieses Zustandes an der Bildung von  $\text{S}_2^+$

| Serie                              | $\lambda[nm]$ | n | $\delta$ |
|------------------------------------|---------------|---|----------|
| III [ $\tilde{B} \ ^2\Sigma_u^+$ ] | 111.65        | 2 | 0.030    |
|                                    | 95.93         | 3 | 0.087    |
|                                    | 90.90         | 4 | 0.035    |
|                                    | 88.95         | 5 | 0.087    |
|                                    | 87.85         | 6 | 0.184    |
| IV [ $\tilde{B} \ ^2\Sigma_u^+$ ]  | 103.55        | 2 | 0.297    |
|                                    | 93.22         | 3 | 0.375    |
|                                    | 88.35         | 4 | 0.342    |
| V [ $\tilde{C} \ ^2\Sigma_g^+$ ]   | 82.90         | 3 | 0.384    |
|                                    | 80.32         | 4 | 0.225    |
|                                    | 78.97         | 5 | 0.209    |
| VI [ $\tilde{C} \ ^2\Sigma_g^+$ ]  | 80.69         | 4 | 0.075    |
|                                    | 79.19         | 5 | 0.194    |
| VII [ $\tilde{C} \ ^2\Sigma_g^+$ ] | 82.13         | 3 | 0.541    |

Tabelle 4.3: Rydbergserien von  $CS_2$ . Übersicht der Energien der Rydberg-Resonanzen mit Zuordnung zu den unterschiedlichen Serien und den jeweiligen ionischen Kontinuumszuständen [106].

denkbar.

Zusammenfassend werden in den Photoionisationsexperimenten an  $CS_2$  die Ionisierungsenergie zu  $10.09 \pm 0.04$  eV und die Auftrittsenergien der Fragmentationen  $S^+$ ,  $CS^+$ ,  $S_2^+$  und  $C^+$  zu  $14.78 \pm 0.07$ ,  $15.9 \pm 0.1$ ,  $16.8 \pm 0.1$  und  $19.0 \pm 0.1$  eV bestimmt. Dabei wird die Auftrittsenergie von  $C^+$  erstmals in guter Übereinstimmung mit der thermodynamischen Bildungsschwelle und mit vergleichsweise geringem absolutem Fehler gefunden. Die Auftrittsenergien der Ionen werden zur Berechnung der C-S-Dissoziationsenergien in  $CS_2$  verwendet. Dabei ergibt sich ein Wert von  $4.43 \pm 0.10$  eV.

Des Weiteren wird aus den erhaltenen Daten ein Wert für die Standardbildungsenthalpie des CS-Radikals von  $281.9 \pm 11.5$  kJ/mol abgeleitet, was den Fehlerbereich des Wertes aus den *JANAF*-Tabellen von  $280.33 \pm 25$  kJ/mol [109] reduziert. Die Aufnahme der Photoionenausbeutekurven von  $CS_2$  erfolgt in der vorliegenden Arbeit erstmalig mit durchstimmbarer VUV-Strahlung aus einem laserproduzierten Plasma und die gute Übereinstimmung der beobachteten Auftrittsenergien mit den Literaturdaten aus Syn-

chrotron-Experimenten belegt die Zuverlässigkeit der verwendeten Strahlungsquelle.

Die Bestimmung der Ionenausbeute von  $S^+$  aus  $CS_2$  spielt eine wichtige Rolle für die Anregungs-Nachweis-Experimente (vgl. Kapitel 4.2.3), da hier der Anteil an  $S^+$  aus der ionischen Fragmentation von nicht photolysiertem  $CS_2$  berücksichtigt werden muss.

### 4.1.2 Photoionisationmassenspektrometrie von $S_2O$

Das Molekül  $S_2O$  besitzt eine gewinkelte Struktur mit einem Winkel von  $118.0^\circ$ , einer S-S-Bindung mit einer Länge von  $1.884 \text{ \AA}$  und einer S-O-Bindung mit einer Länge von  $1.465 \text{ \AA}$  [123]. Es sind prinzipiell drei isomere Strukturen denkbar: SSO, SOS und ein zyklisches Isomer, wovon SSO als einziges experimentell beobachtet wird [124]. Die Angaben zur Ionisierungsenergie des Moleküls variieren in der Literatur zwischen  $10.53 \pm 0.02 \text{ eV}$  [120, 125] und  $10.58 \pm 0.01 \text{ eV}$  [92]. Es liegen Absorptionmessungen im sichtbaren [126] und UV-Bereich [127] des elektromagnetischen Spektrums vor. Des Weiteren existieren Untersuchungen zur elektronischen Struktur [124] und Fluoreszenz-Messungen [128, 129], sowie Photoionisations- [92, 130] und Elektronenstoß-Massenspektren [131].

Die Darstellung von  $S_2O$  muss auf Grund der Tendenz zur Polymerisation *in situ* erfolgen. Da keine weitere Reinigung möglich ist, können Verunreinigungen auftreten, welche im Folgenden diskutiert und gegebenenfalls eliminiert werden.

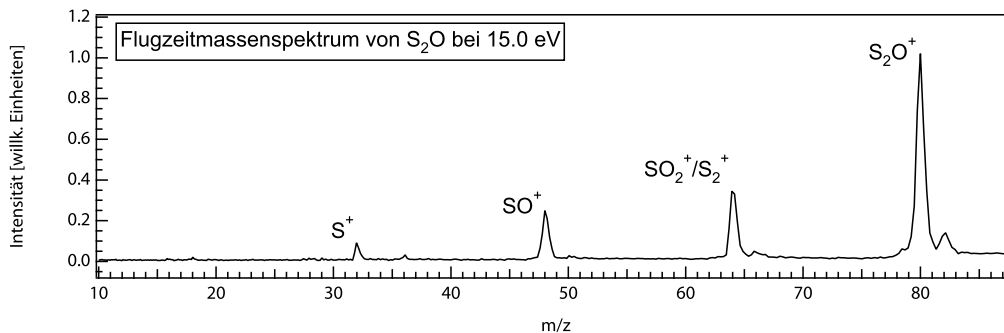


Abbildung 4.4: Flugzeitmassenspektrum von  $S_2O$ , aufgenommen bei einer Photonenenergie von  $h\nu=15.0 \text{ eV}$ .

Das Flugzeit-Massenspektrum in Abbildung 4.4 ist bei einer Photonenenergie von  $15 \text{ eV}$  aufgenommen und weist neben dem Mutterion  $S_2O^+$  ( $m/z = 80$ ) die typischen Fragmente aus der ionischen Fragmentation  $S^+$  ( $m/z = 32$ ) und  $SO^+$  ( $m/z = 48$ ) auf. Ein weiteres Massensignal tritt bei  $m/z = 64$  auf. Dieses kann sowohl Anteile von  $S_2^+$  aus der ionischen Fragmentation von  $S_2O$ , als auch Anteile von ionisiertem  $SO_2$  enthalten, das als Nebenprodukt in der Synthese anfällt. Als Verunreinigung vorliegendes  $SO_2$  trägt durch den Prozess der ionischen Fragmentation zu geringen Anteilen auch zu den Kanälen  $S^+$  und  $SO^+$  bei.

Das Verhältnis der Signalintensitäten von  $\text{SO}^+/\text{S}_2\text{O}^+$  bei einer Photonenenergie von 15 eV beträgt 0.25. Dem gegenüber steht ein Literaturwert von 0.21 [92]. In der zitierten Arbeit wird von einem nicht näher quantifizierbaren Anteil an  $\text{SO}_2$  und damit auch von einem unerwünschten Beitrag zu  $m/z = 48$  ausgegangen. Das ähnliche Intensitätsverhältnis suggeriert, dass der Anteil an unerwünschtem  $\text{SO}_2$  in der vorliegenden Arbeit in einer Größenordnung liegt, wie sie von anderen Autoren auch gefunden wird. Eine genauere Unterscheidung der Beiträge ist mittels der Auftrittsenergien möglich, was im Folgenden diskutiert wird.

Zur Aufnahme der Photoionenausbeutekurven der auftretenden Ionen  $\text{S}_2\text{O}^+$ ,  $\text{SO}^+$ ,  $\text{S}^+$  und  $\text{S}_2^+/\text{SO}_2^+$  aus der direkten Photoionisation bzw. der ionischen Fragmentation wird die Photonenenergie der ionisierenden Strahlung im Bereich von 9 bis 30 eV variiert (vgl. Abbildung 4.6).

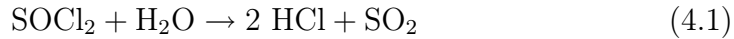
Im Fall der hier durchgeführten Synthese von  $\text{S}_2\text{O}$  aus der Reaktion von  $\text{SOCl}_2$  mit Silbersulfid ergeben sich neben dem bereits erwähnten  $\text{SO}_2$  für die einzelnen Massenskanäle mögliche Beiträge aus weiteren Verunreinigungen. Eine Übersicht zeigt Tabelle 4.4:

| m/z | Mögliche Beiträge aus  |                 |                 |               |                |
|-----|------------------------|-----------------|-----------------|---------------|----------------|
|     | $\text{S}_2\text{O}$   | $\text{SOCl}_2$ | $\text{SO}_2$   | $\text{SO}$   | Restgas        |
| 80  | $\text{S}_2\text{O}^+$ | —               | —               | —             | —              |
| 64  | $\text{S}_2^+$         | —               | $\text{SO}_2^+$ | —             | —              |
| 48  | $\text{SO}^+$          | $\text{SO}^+$   | $\text{SO}^+$   | $\text{SO}^+$ | —              |
| 32  | $\text{S}^+$           | $\text{S}^+$    | $\text{S}^+$    | $\text{S}^+$  | $\text{O}_2^+$ |

Tabelle 4.4: Denkbare Beiträge zu den beobachteten Massensignalen aus den entsprechenden Ausgangsverbindungen.

Das Edukt  $\text{SOCl}_2$  verfügt über einen hohen Dampfdruck und ein Auftreten im Wechselwirkungsvolumen kann durch den Prozess der ionischen Fragmentation zu Beiträgen zu den Massenskanälen  $\text{SO}^+$  und  $\text{S}^+$  führen. Die Ionisierungsenergie von  $\text{SOCl}_2$  liegt bei einer Photonenenergie von 11.07 eV [125]. Aus der Analyse der Massenspektren im Bereich der Masse von  $\text{SOCl}_2^+$  ( $m/z = 119$ ) ergibt sich, dass unter den gegebenen experimentellen Bedingungen eine Verunreinigung mit  $\text{SOCl}_2$  ausgeschlossen werden kann. Diese Annahme wird durch das Ausbleiben von  $\text{HCl}^+$ -Massensignalen bei

$m/z = 36/38$  gestützt. HCl kann durch die Reaktion mit Wasser aus dem Restgas nach



aus  $\text{SOCl}_2$  gebildet werden.

SO kann prinzipiell als Nebenprodukt in der Synthese entstehen. Die Ionisierungsenergie von freiem Schwefelmonoxid SO liegt bei 10.29 eV [132]. Die Ionen des Massen-Kanals  $m/z = 48$  werden erst oberhalb von  $13.68 \pm 0.07$  eV beobachtet und somit kann ein Beitrag aus freiem SO ausgeschlossen werden. Anteile aus der direkten Photoionisation von molekularem Sauerstoff  $\text{O}_2$  aus dem Restgas, die zum Massen-Kanal  $m/z = 32$  beitragen können, werden durch Aufnahme und Subtraktion eines Restgasspektrums eliminiert. Das Auftreten von  $\text{SO}_2$  kann in erster Linie durch die Zerfallsreaktion



erklärt werden. Die Reaktion wird von  $\text{Ag}_2\text{S}$  katalysiert, wobei eine zu hohe Reaktionstemperatur diese Reaktion begünstigt (vgl. Abschnitt 3.8.2). Eine weitere Quelle für  $\text{SO}_2$  stellt die radikalische Polymerisierung von  $\text{S}_2\text{O}$  dar, die als weiteres Produkt Polyschwefeloxide liefert [99].

Zusätzlich kann Thionylchlorid mit Wasser nach Gleichung 4.1  $\text{SO}_2$  bilden. Das Verhältnis von  $\text{S}_2\text{O}^+$  zu  $\text{SO}_2^+$  bei 95 nm, dem Maximum in der Photoionenausbeutekurve von  $\text{S}_2\text{O}$ , beträgt 1 zu 0.13. Der Photoionisationsquerschnitt von  $\text{SO}_2$  bei 95 nm beträgt ca. 34 Mb [133]. Für  $\text{S}_2\text{O}$  ist der Photoionisationsquerschnitt nicht bekannt, wird jedoch zur Abschätzung des Anteils der Verunreinigung in einer groben Näherung mit dem von  $\text{SO}_2$  gleich gesetzt. Daraus folgt eine Reinheit von  $\text{S}_2\text{O}$  von ungefähr  $(89 \pm 10)\%$ . Die Verunreinigung durch  $\text{SO}_2$  bei der angewandten Synthese-Methode wird auch von anderen Autoren gefunden [98, 125, 92]. Die maximale Reinheit wird unter optimalen Bedingungen mit 97% [95] angegeben, wohingegen Bock *et al.* Verunreinigungen bis 25% [125] angegeben. Berkowitz *et al.* [92] geben  $\text{SO}_2$  als wesentliche Verunreinigung an, ohne den Anteil zu quantifizieren.

In der vorliegenden Arbeit werden alle Anteile aus  $\text{SO}_2$  subtrahiert, so dass eine zuverlässige Bestimmung der Photoionenausbeutekurven von  $\text{S}_2\text{O}$  erfolgt. Da der Photoabsorptionsquerschnitt von  $\text{SO}_2$  bei der in den Anregungs-Nachweis-Experimenten verwendeten Anregungswellenlänge von 308 nm le-

diglich  $2 \cdot 10^{-1}$  Mb [134] beträgt, ist der Einfluss auch dort zu vernachlässigen. Die erhaltenen Photoionenausbeutekurven mit den entsprechenden Auftrittsennergien sind in Abbildung 4.6 gezeigt. Im Folgenden werden die Auftrittsennergien der einzelnen Massen-Kanäle diskutiert, bevor aus den ermittelten Daten die entsprechenden Standardbildungsenthalpien und Dissoziationsenergien abgeleitet werden.

$$m/z = 80$$

Die Ionisierungsenergie von  $S_2O$  wird unter den gegebenen experimentellen Bedingungen zu  $10.54 \pm 0.04$  eV bestimmt (vgl. Abbildung 4.6), was energetisch geringfügig über dem Wert aus Photoelektronenspektren von  $10.53 \pm 0.02$  eV [120] und unter dem Wert vorangegangener Photoionisationsmessungen von  $10.58 \pm 0.01$  eV [92] liegt. Weitere Werte sind zusammen mit den experimentell ermittelten Daten in Tabelle 4.5 gezeigt. Die aus der thermodynamischen Bildungsschwelle berechnete Auftrittsennergie von  $10.58 \pm 0.35$  eV für das  $S_2O^+$ -Ion liegt knapp über dem ermittelten Wert, aber innerhalb der absoluten Fehlergrenze. Die Berechnung der Auftrittsennergien  $AE_{TD}$  aus den thermodynamischen Bildungsschwellen erfolgt durch Einsetzen der  $\Delta_f H^0$ -Werte der jeweiligen ionischen Spezies in Gleichung 2.61 (vgl. Kapitel 2.6), wobei sich die Standardbildungsenthalpie des Ions aus der Standardbildungsenthalpie des Neutralteilchens und der entsprechenden Ionisierungsenergie zusammensetzt [109].

Der große Fehlerbereich von  $AE_{TD}$  von  $S_2O^+$  ergibt sich aus der Unsicherheit in der Standardbildungsenthalpie von  $S_2O$  von  $-56.48 \pm 33.50$  kJ/mol. Um einen Übertrag des großen Fehlerbereichs auf die hier ermittelten Daten zu vermeiden, wird vor Berechnung der thermodynamischen Größen aus den experimentellen Daten im weiteren Verlauf dieses Kapitels eine Standardbildungsenthalpie des neutralen  $S_2O$  abgeleitet.

Die ermittelten Werte für die Ionisierungsenergie von  $S_2O$  und die Austrittsennergien der Fragmentationen sind in Tabelle 4.5 zusammen mit Literaturwerten gezeigt.

$$m/z = 64$$

Die Auftrittsennergie des Massen-Kanals bei  $m/z = 48$  liegt bei einer Photonenenergie von  $12.30 \pm 0.06$  eV. Die Ionisierungsenergie von  $SO_2$  wird mit  $12.32 \pm 0.01$  eV [130] angegeben, was ein Vorliegen von  $SO_2$  als Verunreinigung nahelegt. Die Photoionenausbeute von  $SO_2$  ist im Energiebereich von



11.9 bis 20.6 eV literaturbekannt [130] und wird auf die ursprüngliche Ionenausbeute bei  $m/z = 64$  skaliert und so subtrahiert, dass der Anteil aus der direkten Photoionisation von  $\text{SO}_2$  eliminiert wird (vgl. Abbildung 4.5).

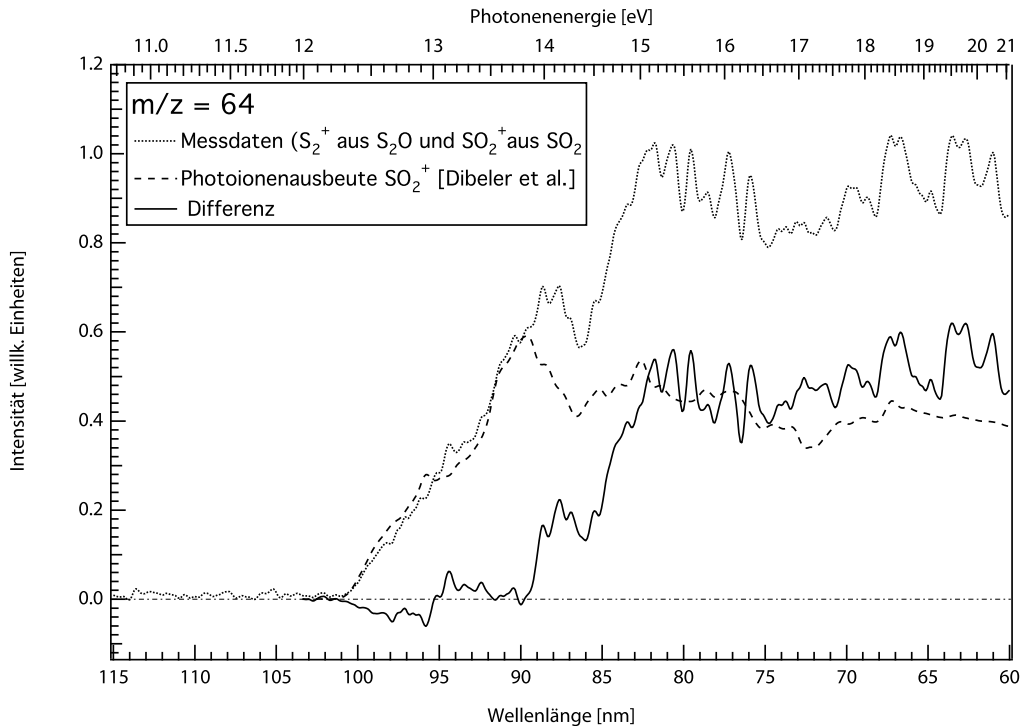


Abbildung 4.5: Die Photoionenausbeutekurven der Masse  $m/z = 64$ . Um Anteile aus der Photoionisation von  $\text{SO}_2$  zu eliminieren wird die Ionenausbeute von  $\text{SO}_2^+$  [130] subtrahiert.

Aus der Differenz kann die Auftrettsenergie von  $\text{S}_2^+$  aus der dissoziativen Photoionisation von  $\text{S}_2\text{O}$  erstmalig zu  $13.88 \pm 0.08$  eV bestimmt werden (vgl. Abbildung 4.5). Aus der thermodynamischen Bildungsschwelle [109] lässt sich nach der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Vorgehensweise eine Auftrettsenergie von  $13.901 \pm 0.357$  eV ableiten. Unter Berücksichtigung der Fehlergrenze ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit der thermodynamischen Schwelle. Das  $\text{S}_2^+$ -Fragment wird von Berkowitz *et al.* bei der Photoionisation von  $\text{S}_2\text{O}$  [92] nicht beobachtet, da hier der Anteil an  $\text{SO}_2$  nicht subtrahiert wurde.

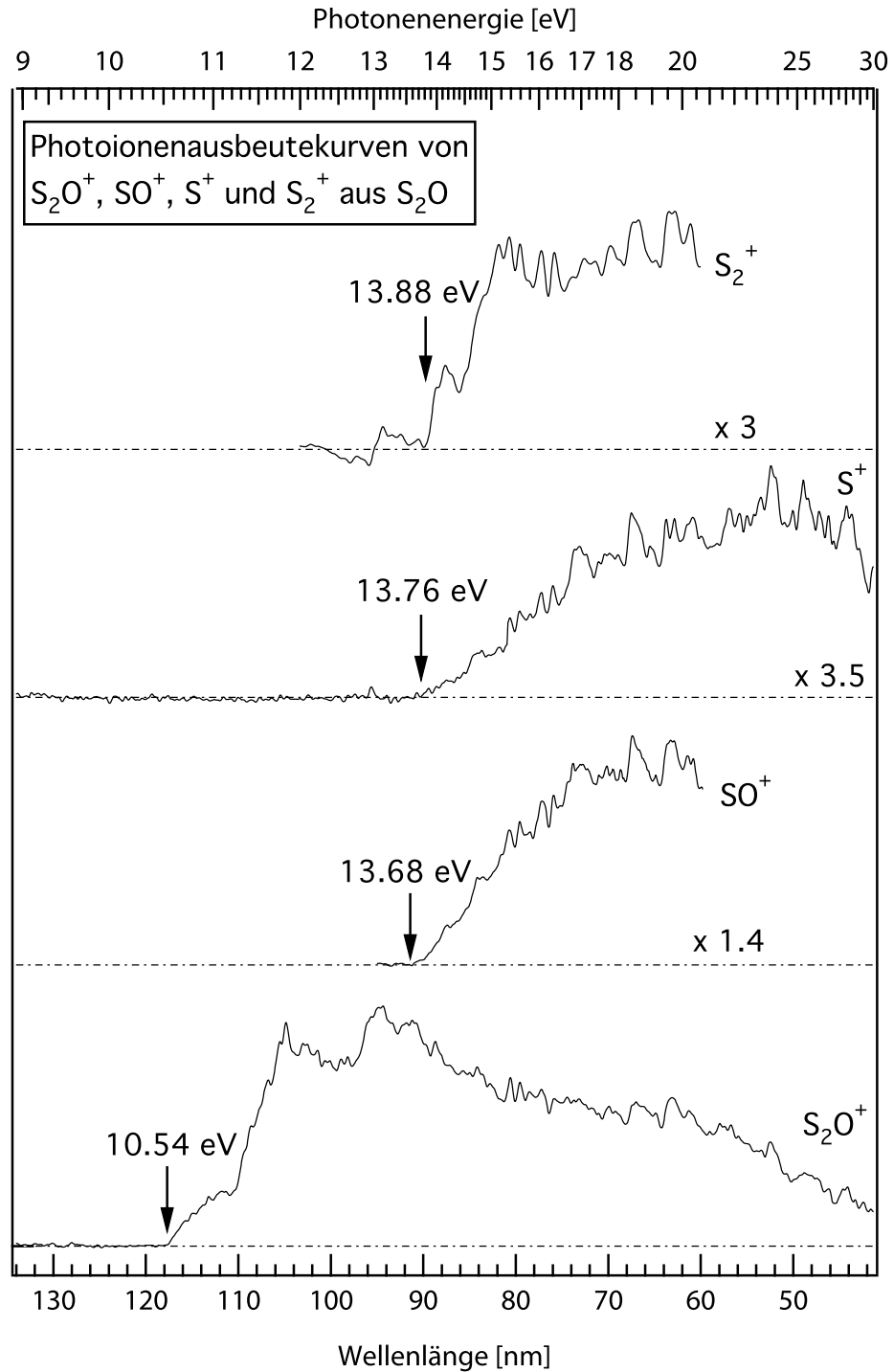


Abbildung 4.6: Die Photoionenausbeutekurven von  $S_2O^+$ ,  $SO^+$ ,  $S^+$  und  $S_2^+$  aus  $S_2O$ . Bei den Massenkanälen von  $SO^+$ ,  $S_2^+$  und  $S^+$  sind Beiträge aus der Photoionization von  $SO_2$ , das als Verunreinigung vorliegt, subtrahiert [130, 135].

$$m/z = 48$$

Das Vorliegen von  $\text{SO}_2$  impliziert auch Beiträge zu den Massenkanälen von  $\text{SO}^+$  und  $\text{S}^+$ , da diese Ionen durch ionische Fragmentation von  $\text{SO}_2$  gebildet werden können. Der Beitrag des  $\text{SO}^+$ -Fragments aus der ionischen Fragmentation von  $\text{SO}_2$  zum Massenkanal  $m/z = 48$  [130] wird entsprechend skaliert und subtrahiert (vgl. Abbildung 4.7).

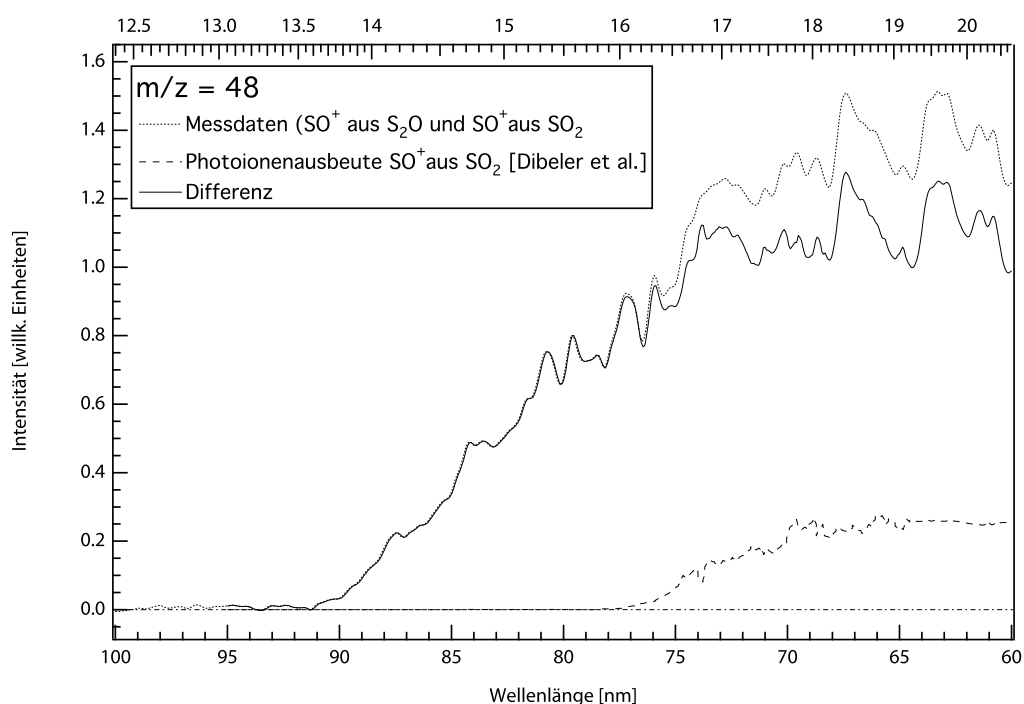


Abbildung 4.7: Die Photoionenausbeutekurven der Masse  $m/z = 48$ . Um Anteile aus der ionischen Fragmentation von  $\text{SO}_2$  zu eliminieren wird die Ionenausbeute von  $\text{SO}^+$  aus  $\text{SO}_2$  [130] subtrahiert.

Es ergibt sich eine Auftrettsenergie von  $13,68 \pm 0,07$  eV für das Fragment-Ion  $\text{SO}^+$  (vgl. Abbildung 4.7). Der Wert stimmt sehr gut mit den Literaturdaten von Berkowitz *et al.* von  $13,69 \pm 0,01$  eV [92] überein, wenngleich die Photoionenausbeute von  $\text{SO}^+$  bisher nur bis zu einer Photonenenergie von 16,53 eV bestimmt wurde. Dieser Bereich kann in der vorliegenden Arbeit unter Berücksichtigung der Beiträge aus der Photoionisation von  $\text{SO}_2$  [130] bis 20,6 eV erweitert werden.

Sowohl in der vorliegenden Arbeit als auch von Berkowitz *et al.* wird eine

Auftrittsenergie gefunden, die unterhalb der aus der thermodynamischen Bildungsschwelle abgeleiteten  $AE_{TD}$  liegt. Dieser Sachverhalt wird in der Literatur nicht diskutiert und ist möglicherweise auf Ungenauigkeiten in der Standardbildungsenthalpie des neutralen  $S_2O$ -Moleküls zurückzuführen [109].

$$m/z = 32$$

Die ionische Fragmentation von  $SO_2$  liefert oberhalb einer Photonenenergie von  $16.5 \pm 0.5$  eV  $S^+$ -Ionen [135]. In diesem Fall ist keine Photoionenausbeute bekannt, weshalb eine Ionenausbeute von  $S^+$  aus der Elektronenstoßionisation von  $SO_2$  [135] subtrahiert wird. Der relative Anteil von  $S^+$  aus  $SO_2$  am Massen-Kanal  $m/z = 64$  liegt unter 10%.

Die Aufttrittsenergie von  $S^+$  aus  $S_2O$  wird in der vorliegenden Arbeit erstmals beobachtet und man erhält eine Energie von  $13.76 \pm 0.08$  eV (vgl. Abbildung 4.6). Analog zu den Ionenausbeutekurven von  $S_2$  ( $m/z = 64$ ) wird dieser Ionenausbeute von Berkowitz *et al.* [92] nicht bestimmt, da in diesem Fall der Untergrund von  $O_2^+$  aus dem Restgas und von  $S^+$  aus der ionischen Fragmentation von  $SO_2$  nicht eliminiert wird.

Leitet man aus den thermodynamischen Daten eine Aufttrittsenergie von  $S^+$  aus  $S_2O$  ab, so erhält man einen Wert von  $13.869 \pm 0.372$  eV.

Die Photoionenausbeutekurve von  $S^+$  aus der ionischen Fragmentation von  $S_2O$  spielt eine wichtige Rolle bei den Anregungs-Nachweis-Experimenten (vgl. Kapitel 4.2.4) an  $S_2O$ . Dort wird dieser Anteil zur Eliminierung von  $S^+$  aus der Photoionisation nicht photolytischer  $S_2O$ -Moleküle von der Photoionenausbeute photolytisch erzeugter Schwefel-Atome subtrahiert.

Die Ionisierungsenergie von  $S_2O$  und die Auftrittenergien der Fragment-Ionen sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst:

| $S_2O^+$           | $SO^+$           | $S^+$            | $S_2^+$          | Ref.  |
|--------------------|------------------|------------------|------------------|-------|
| $10.54 \pm 0.04$   | $13.68 \pm 0.07$ | $13.76 \pm 0.08$ | $13.88 \pm 0.08$ | Exp.  |
| $10.58 \pm 0.01$   | $13.69 \pm 0.01$ | —                | —                | [92]  |
| $10.584 \pm 0.005$ | —                | —                | —                | [132] |
| $10.3 \pm 0.1$     | $14.5 \pm 0.2$   | —                | —                | [131] |
| $10.53 \pm 0.02$   | —                | —                | —                | [120] |

Tabelle 4.5: Experimentell ermittelte Auftrittenergien des Mutterions  $S_2O^+$  und der Fragmentionen  $SO_2^+/S_2^+$ ,  $SO^+$  und  $S^+$  aus der Photoionisation von  $S_2O$ . Die Werte dieser Arbeit werden den Literaturwerten [92, 120, 131, 132] gegenüber gestellt.

Unter Verwendung der Gleichungen 2.63 bzw. 2.64 (vgl. Kapitel 2.6) und der Standardbildungsenthalpien der begleitenden Neutralteilchen bei den Fragmentationsprozessen können aus den Auftrittsennergien die Standardbildungsenthalpien der einzelnen Ionen bestimmt werden. Dabei wird nach Traeger *et al.* der thermodynamischen Temperaturabhängigkeit durch Berücksichtigung der Wärmekapazität  $C_p$  Rechnung getragen. Die entsprechenden Werte für  $C_p$  werden den *JANAF*-Tabellen [109] entnommen. Bei einer Temperatur von etwa 430 K betragen die Anteile aus der Berücksichtigung der Wärmekapazität für die Fragment-Ionen  $\text{SO}^+$ ,  $\text{S}^+$  und  $\text{S}_2^+$  11.25, 10.44 und 11.69 kJ/mol. Auf Grund der unbekanntenen Wärmekapazität des Molekül-Ions  $\text{S}_2\text{O}^+$  wird diese in guter Näherung mit den  $C_p$ -Werten des neutralen Moleküls gleich gesetzt.

Da der Literaturwert für die Standardbildungsenthalpie von  $\text{S}_2\text{O}$  mit einem großen Fehler behaftet ist ( $\Delta_f H^0(\text{S}_2\text{O}) = -56.48 \pm 33.5$  kJ/mol [109]), wird diese Größe durch Umstellen der Gleichung 2.62 aus der Austrittsenergie von  $\text{S}^+$  in der vorliegenden Arbeit bestimmt. Es ergibt sich ein Wert von  $-45.9 \pm 9.7$  kJ/mol für die Standardbildungsenthalpie von  $\text{S}_2\text{O}$ . Dieser Wert wird im Folgenden für die Berechnung der Standardbildungsenthalpien der auftretenden Ionen verwendet. Diese sind in Tabelle 4.6 den Literaturwerten gegenübergestellt:

| Ion                    | Neutralteil.         | $\Delta_f H_{neutral}^0$ [ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ] | $\Delta_f H_{Ion}^0$ [ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ] | $\Delta_f H_{Ion}^0$ [ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ] [109] |
|------------------------|----------------------|---|---|---|
| $\text{S}_2\text{O}^+$ | $\text{S}_2\text{O}$ | $-45.9 \pm 9.7$   | $971 \pm 14$  | $964.72 \pm 13$   |
| $\text{SO}^+$          | S                    | $276.98 \pm 0.50$   | $1004 \pm 18$   | $998.23 \pm 1.70$   |
| $\text{S}^+$           | SO                   | $5.01 \pm 1.3$  | $1281 \pm 19$   | $1276.76 \pm 0.80$  |
| $\text{S}_2^+$         | O                    | $249.18 \pm 0.1$  | $1049 \pm 18$   | $1035.56 \pm 0.53$  |

Tabelle 4.6: Standardbildungsenthalpien der auftretenden Ionen. Die Werte sind mit den jeweils relevanten Neutralteilchen [109], den dazugehörigen Standardbildungsenthalpien und den Literaturwerten [109] angegeben.

Die Auftrittsennergien bzw. die daraus abgeleiteten Bildungsenthalpien stehen unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten. Für die Berechnung der Standardbildungsenthalpie des  $\text{S}^+$ -Ions zu  $1281 \pm 19$  kJ/mol wird vorausgesetzt, dass als begleitendes Neutralteilchen das Molekül SO auftritt und dieses nicht weiter zu  $\text{S} + \text{O}$  dissoziiert. Dieser Kanal ist thermodynamisch erst oberhalb einer Photonen-

energie von  $19.27 \pm 0.35$  eV [109] zugänglich.

Die Dissoziationsenergien der S-SO- bzw. der SS-O-Bindung im Kation  $S_2O^+$  lassen sich bei Annahme einer vernachlässigbaren Überschussenergie durch Umformung von Gleichung 2.56 nach

$$D(AB-X^+) = AE(X^+) - IE(ABX) \quad (4.3)$$

ermitteln. Dabei ergeben sich für die S-SO-Bindung aus der Auftrittsenenergie von  $S^+$  bzw. der Auftrittsenenergie von  $SO^+$  Werte von  $3.22 \pm 0.12$  bzw.  $3.14 \pm 0.11$  eV. Der geringfügig höhere Wert bei Berücksichtigung des  $S^+$ -Fragments ist auf die Lokalisierung der positiven Ladung auf dem Schwefel-Atom zurückzuführen. Bei  $SO^+$  erfährt die positive Ladung eine geringe Stabilisierung durch die Elektronendichte des Sauerstoffs, was letztlich zu einer geringfügig niedrigeren Dissoziationsenergie des Kations und damit zu einer niedrigeren Auftrittsenenergie führt. Die Analyse der Dissoziationsenergie der SS-O-Bindung aus der Auftrittsenenergie des  $S_2^+$ -Fragments liefert für das  $S_2O^+$ -Kation einen Wert von  $3.34 \pm 0.12$  eV. Die Bildung von  $O^+$  bei der Dissoziation des Kations wird auf Grund der hohen Elektronegativität des Sauerstoffs weder in der vorliegenden Arbeit noch von anderen Autoren beobachtet.

Aus der Auftrittsenenergie von  $S^+$  lässt sich ausserdem durch Subtraktion der Ionisierungsenergie des atomaren Schwefels ( $E_I = 10.36001 \pm 0.0003$  eV [105]) die Dissoziationsenergie der S-SO-Bindung in  $S_2O$  berechnen. Es ergibt sich ein Wert von  $3.40 \pm 0.08$  eV, der einem Literaturwert von  $3.45 \pm 0.01$  eV [92] gegenübergestellt werden kann. Die experimentellen Werte stimmen unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen überein und liegen über den Werten von  $1.77$  [124] und  $3.10$  eV [123] aus theoretischen Betrachtungen.

Vergleicht man diesen Wert mit der Dissoziationsenergie der S=S-Doppelbindung in  $S_2$  von  $4.41 \pm 0.01$  eV [109] und der Dissoziationsenergie einer S-S-Bindung in  $S_3$  von  $2.78$  eV [109], so erscheint die Bindung in  $S_2O$  als intermediär zwischen Einfach- und Doppelbindung, wobei die Bindungslänge von  $1.884$  Å in der Größenordnung von Doppelbindungslängen ( $r_0(S_2)=1.889$  Å [92]) liegt. Die geringe Dissoziationsenergie der S-S-Doppelbindung bei  $S_2O$  im Vergleich mit der S-S-Doppelbindung von  $S_2$  lässt sich mit der thermodynamisch ungünstigen Bildung von zwei Schwefelatomen im Fall der Dissoziation von  $S_2$  verstehen.

Analog lässt sich aus der Auftrittsenenergie von  $S_2^+$  unter Berücksichtigung der Ionisierungsenergie von  $S_2$  ( $E_I = 9.356 \pm 0.002$  eV [136]) die Dissoziations-

energie der SS-O-Bindung erstmalig aus experimentellen Daten berechnen. Der erhaltene Wert beträgt  $4.52 \pm 0.08$  eV. Die Dissoziationsenergie liegt damit unter den S-O-Dissoziationsenergien von SO ( $E_D = 5.51 \pm 0.02$  eV) und SO<sub>2</sub> ( $E_D = 5.66 \pm 0.04$  eV), was im Folgenden diskutiert werden soll.

In Tabelle 4.7 sind die Dissoziationsenergien der isovalenzelektronischen Verbindungen O<sub>3</sub>, S<sub>3</sub>, S<sub>2</sub>O und SO<sub>2</sub>, die alle einen ähnlichen Bindungswinkel um 118° aufweisen, gezeigt.

|            |                   |                   |                 |                 |                   |
|------------|-------------------|-------------------|-----------------|-----------------|-------------------|
| Bindung    | O–O <sub>2</sub>  | S–S <sub>2</sub>  | S–SO            | SS–O            | O–SO              |
| $E_D$ [eV] | 1.05 <sup>a</sup> | 2.78 <sup>a</sup> | $3.40 \pm 0.08$ | $4.52 \pm 0.08$ | 5.66 <sup>a</sup> |

Tabelle 4.7: Dissoziationsenergien der Bindungen in den isovalenzelektronischen Verbindungen O<sub>3</sub>, S<sub>3</sub>, S<sub>2</sub>O und SO<sub>2</sub>. Die Werte von S<sub>2</sub>O aus der vorliegenden Arbeit werden mit Literaturwerten (<sup>a</sup> [92]) verglichen.

Die Dissoziationsenergie der Bindung in O<sub>3</sub> liegt deutlich unter der in S<sub>3</sub> beobachteten, obwohl die mittlere Bindungsenergie im Falle des S<sub>3</sub> geringfügig größer ist als bei O<sub>3</sub> ( $E_B(S_3) = 3.57$  eV;  $E_B(O_3) = 3.08$  eV [92]). Dies liefert einen thermodynamischen Hinweis auf die Tendenz des elementaren Schwefels, polymere Strukturen zu bilden, während das beim Sauerstoff nicht der Fall ist. Das Auftreten des elektronegativeren Sauerstoffs als Bindungspartner in S<sub>2</sub>O bewirkt eine höhere Dissoziationsenergie der S-S-Bindung als bei S<sub>3</sub>, was sich auf die relativ hohe Elektronegativität des Sauerstoffatoms in S<sub>2</sub>O zurückführen lässt. Damit ist die bevorzugte Lokalisierung einer negativen Partialladung am Sauerstoffatom und somit verstärkter Doppelbindungscharakter der S-S-Bindung verbunden. Die Dissoziation der S-O-Bindung bei S<sub>2</sub>O liegt energetisch niedriger als die Dissoziation der S-O-Bindung in SO<sub>2</sub>. Dies hängt vor allem mit der bereits erwähnten Lokalisierung der negativen Partialladung zusammen: Während bei S<sub>2</sub>O die S-O-Bindung bevorzugt Einfach-Bindungscharakter hat, bewirkt der symmetrische Aufbau des SO<sub>2</sub> für beide S-O-Bindungen eine intermediäre Bindungsordnung zwischen Einfach- und Doppel-Bindung. Dies steht in Einklang mit dem relativ kurzen S-O-Bindungsabstand bei SO<sub>2</sub> von 1.432 Å [137].

Zusammenfassend werden bei den Photoionisationsexperimenten an S<sub>2</sub>O die Ionisierungsenergie des Moleküls zu  $10.54 \pm 0.04$  eV und die Auftrittsennergien der Fragmentionen SO<sup>+</sup>, S<sup>+</sup> und S<sub>2</sub><sup>+</sup> zu  $13.68 \pm 0.07$ ,  $13.76 \pm 0.08$  und  $13.88 \pm 0.08$  eV bestimmt. Die Bestimmung erfolgt für die Fragmente S<sup>+</sup> und S<sub>2</sub><sup>+</sup> erstmalig und für das Fragment SO<sup>+</sup> wird der Bereich der bekannten Photoionisationseffizienz auf Photonenenergien bis 20.6 eV erweitert. Mit Hilfe

der erhaltenen Daten werden die Standardbildungsenthalpien der auftretenden Ionen bestimmt. Daraus kann die Dissoziationsenergie der S-S-Bindung zu  $3.40 \pm 0.08$  eV ermittelt werden. Die gemessene Auftrittenergie von  $S_2^+$  erlaubt ausserdem erstmalig die Ableitung der Dissoziationsenergie der S-O-Bindung in  $S_2O$ . Es ergibt sich ein Wert von  $4.52 \pm 0.08$  eV. Des Weiteren wird für die Standardbildungsenthalpie des neutralen Moleküls  $S_2O$  ein Wert von  $-45.9 \pm 9.7$  kJ/mol abgeleitet, was den Fehlerbereich des bisherigen Wertes aus den *JANAF*-Tabellen von  $-53.48 \pm 33.5$  kJ/mol [109] deutlich eingrenzt.



### 4.1.3 Photoionisationsmassenspektrometrie heterozyklischer Verbindungen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden die Photoionisations- und Fragmentationseigenschaften der Heterocyclen Isoxazol, 1,2,5-Oxadiazol und 1,2,5-Thiadiazol erstmals eingehend untersucht. Die Verbindungen sind bezüglich ihrer thermochemischen und Photoionisationseigenschaften nicht vollständig charakterisiert.

Der Vorteil der Photoionisationsmassenspektrometrie in der Gasphase liegt in erster Linie in der Möglichkeit, entstehende ionische Fragmente in einer wechselwirkungsfreien Umgebung untersuchen zu können. Im Gegensatz zu Ionen in Lösungen spielen hier weder Solvatationseffekte noch die Stoßdeaktivierung angeregter Zustände eine Rolle. Der vorliegende experimentelle Ansatz der dissoziativen Photoionisation ermöglicht somit die Untersuchung der Fragmentationswege angeregter Ionen und die Ermittlung thermodynamischer Größen, wie der Standardbildungsenthalpien, aus den experimentell bestimmten Auftrittsennergien der jeweiligen Fragment-Ionen. Von besonderem Interesse sind die Standardbildungsenthalpien von Ionen beispielsweise für die Ableitung absoluter Protonenaffinitäten neutraler Moleküle [138].

Die Relevanz der untersuchten Verbindungen begründet sich auf der Anwendung von 1,2,5-Thiadiazol-Derivaten im pharmazeutischen Bereich, wie beispielsweise als Grundgerüst für den Betablocker Timolol [18] und der Patentierung von 3,3-Diamino-4,4-azoxyfurazan (DAAF), einem 1,2,5-Oxadiazol-Derivat, als Treib- und Explosivstoff [139]. Diese Anwendungen erfordern ein weitreichendes Verständnis der Aromatizität, der Bindungsverhältnisse und des Fragmentationsverhaltens dieser und strukturanaloger Verbindungen.

Zu Isoxazol existieren Untersuchungen zur Elektronenstoß-Ionisation [140] und es ist die Standardbildungsenthalpie des neutralen Moleküls bekannt [141]. Zu 1,2,5-Oxadiazol und 1,2,5-Thiadiazol existieren keine Literaturwerte bezüglich ihres Fragmentationsverhaltens und der Thermochemie in der Gasphase.

### Photoionisation von Isoxazol

Das Molekül Isoxazol (1,2-Oxazol) bildet analog zum strukturverwandten Furan [142, 143] ein pseudo-aromatisches System von konjugierten  $\pi$ -Elektronen aus. Die Delokalisation wird durch die Heteroatome reduziert. Das Molekül hat  $C_s$ -Symmetrie und besitzt eine planare Struktur. Die Ionisierungsenergie wird mit  $9.93 \pm 0.05$  eV angegeben [140]. In Tabelle 4.8 sind die Bindungswinkel und -längen des Moleküls zusammengefasst. Dabei werden die geometrie-optimierten Daten aus den Berechnungen mit dem Software-Paket *GAMESS* [101] experimentellen Werten [144] gegenübergestellt.

| r [Å] | G3 (MP2) | exp. [144] | $\angle$ [°] | G3 (MP2) | exp. [144] |
|-------|----------|------------|--------------|----------|------------|
| O-N   | 1.409    | 1.398      | O-N-C        | 105.07   | 105.5      |
| N-C   | 1.294    | 1.314      | N-C-C        | 112.19   | 112.0      |
| C-C   | 1.433    | 1.427      | C-C-C        | 104.03   | 103.1      |
| C-H   | 1.065    | 1.076      | C-C-O        | 109.56   | 110.5      |
| C-O   | 1.352    | 1.346      | C-O-N        | 109.08   | 108.8      |

Tabelle 4.8: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Isoxazol.

Um die Zuverlässigkeit der theoretischen Berechnungen für die Standardbildungsenthalpien von 1,2,5-Oxadiazol und 1,2,5-Thiadiazol zu überprüfen, wird mit *GAMESS* [101] und der optimierten Geometrie aus Tabelle 4.8 die Standardbildungsenthalpie von Isoxazol berechnet. Der erhaltene Wert liegt bei 86.11 kJ/mol bei einer Temperatur von 298 K gegenüber einem Literaturwert von  $82.0 \pm 0.6$  kJ/mol [141]. Diese Abweichung liegt im Rahmen des durchschnittlichen Fehlers bei theoretischen Betrachtungen zur Standardbildungsenthalpie [145].

Abbildung 4.8 zeigt ein Flugzeit-Massenspektrum von Isoxazol, aufgenommen bei einer Photonenenergie von  $h\nu = 16$  eV. Das Spektrum weist neben dem Mutterion  $C_3H_3NO^+$  bei einer Massenzahl von  $m/z = 69$  diverse Fragment-Ionen auf, die durch den Prozess der ionischen Fragmentation gebildet werden. Es können die Fragmente  $C_3H_2NO^+$  ( $m/z = 68$ ),  $C_2H_2O^+$  ( $m/z = 42$ ),  $C_2H_3N^+$  ( $m/z = 41$ ),  $C_2H_2N^+$  ( $m/z = 40$ ),  $C_2HN^+$  ( $m/z = 39$ ),  $CHO^+$  ( $m/z = 29$ ),  $CH_2N$  ( $m/z = 28$ ) und  $CH_2^+$  ( $m/z = 14$ ) sowie  $H_2O^+$  ( $m/z = 18$ ) aus dem Restgas nachgewiesen werden.

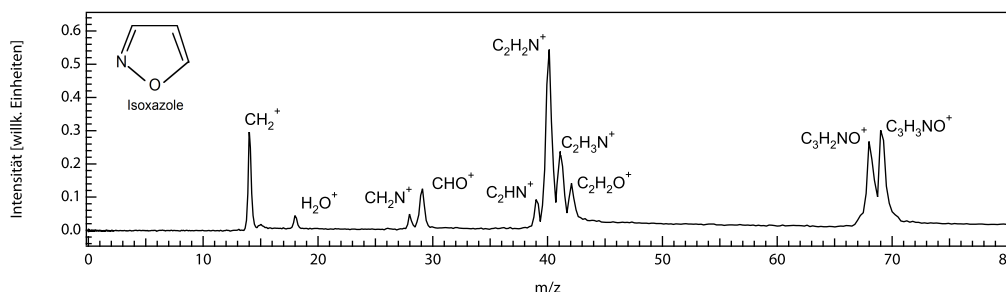


Abbildung 4.8: Photoionisationsmassenspektrum von Isoxazol, aufgenommen bei einer Photonenenergie von  $h\nu = 16$  eV.

Durch Variation der Photonenenergie der ionisierenden Strahlung lassen sich die Photoionenausbeutekurven von Isoxazol bestimmen. Im vorliegenden Fall wird der Energiebereich von 9.5 bis 20 eV durchgestimmt. Die Punktzahl beträgt 1000 Punkte ( $\Delta\lambda = 0.068$  nm) und die Spaltbreiten des Monochromators liegen bei  $500 \mu\text{m}$ , was einem Auflösungsvermögen von  $\Delta\lambda = 0.59$  nm bzw.  $\Delta E = 0.108$  eV bei 16 eV entspricht. Eine der Motivationen für die Untersuchung der Photoionisationseigenschaften der hier behandelten heterozyklischen Verbindungen ist die angestrebte Analyse von überlagernden Banden im Photoelektronenspektrum mit Hilfe autoionisierender Rydberg-Zustände aus der Photoionisationsmassenspektrometrie [146]. Aus diesem Grund werden zunächst Messungen bei einer Spaltbreite von  $200 \mu\text{m}$  ( $\Delta\lambda = 0.24$  nm bzw.  $\Delta E = 0.044$  eV bei 16 eV) durchgeführt. Diese zeigen, dass keine diskreten Strukturen im untersuchten Energiebereich auftreten. Deshalb werden die Messungen unter Ausnutzung der größeren Signalintensität bei größeren Spaltbreiten durchgeführt, ohne dass spektrale Informationen verloren gehen. Die Photoionenausbeutekurven des Molekül-Ions und der auftretenden Fragment-Ionen sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Dabei repräsentiert die mit TIY gekennzeichnete Kurve die totale Ionenausbeute, die sich additiv aus den partiellen Ionenausbeuten zusammensetzt.

Aus den experimentell bestimmten Photoionenausbeutekurven lassen sich die jeweiligen Auftrittsenergien ermitteln. Die einzelnen Massen-Kanäle werden analysiert, um mögliche Beiträge zu identifizieren und thermodynamische Größen abzuleiten. Die ermittelten Werte für die Auftrittsenergien der einzelnen ionischen Spezies sind in Tabelle 4.9 zusammengefasst. Die Auftrittsenergien werden, wie in Kapitel 2.6 erläutert, zur Bestimmung

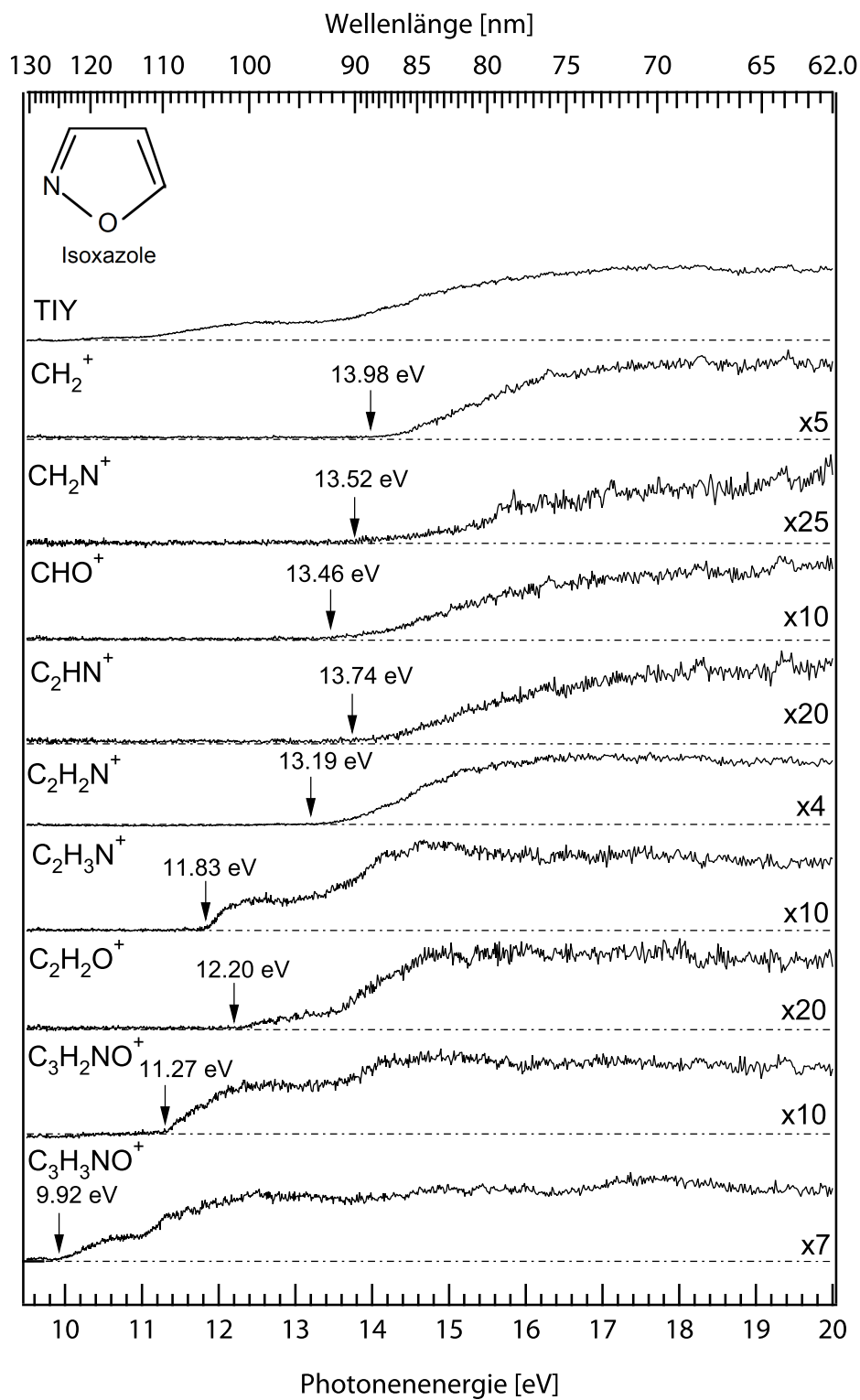


Abbildung 4.9: Photoionenausbeutekurven von Isoxazol. Die mit TIY bezeichnete Kurve ist die Summe der einzelnen Massen-Kanäle.

der Standardbildungsenthalpien der jeweiligen ionischen Spezies verwendet. Da für die auftretenden Fragmente die Wärmekapazitäten  $C_p$  nicht bekannt sind, wird für das Molekül-Ion in guter Näherung die Formel 2.49 angewandt, während für die Fragment-Ionen Formel 2.62 Anwendung findet.

Die Bestimmung der Standardbildungsenthalpien der Ionen kann nur erfolgen, sofern das begleitende Neutral-Fragment und dessen Standardbildungsenthalpie bekannt sind, da diese berücksichtigt werden muss. Des Weiteren ist, wie den Formeln entnommen werden kann, die Kenntnis der Standardbildungsenthalpie des neutralen Muttermoleküls eine Voraussetzung für die Berechnung von  $\Delta_f H^0$  der Ionen. Die Standardbildungsenthalpie von neutralem Isoxazol in der Gasphase bei Raumtemperatur kann der Literatur entnommen werden und beträgt  $82.0 \pm 0.6$  kJ/mol [141]. In den Fällen, in denen die Neutral-Fragmente oder deren Standardbildungsenthalpien nicht bekannt sind, kann keine zuverlässige Berechnung der Standardbildungsenthalpie des jeweiligen Fragment-Ions erfolgen. Eine Übersicht der berechneten Standardbildungsenthalpien findet sich in Tabelle 4.10.

Mit Ausnahme der C-H-Dissoziation im Fall des  $C_3H_2NO^+$ -Fragments erfolgt keine thermodynamische Behandlung der Dissoziationsenergien, da die Fragmentationsmechanismen mittels der experimentellen Daten nicht aufgeklärt werden können und teilweise radikalische und Umlagerungs-Mechanismen eine Rolle spielen.

Im Folgenden werden die einzelnen Massen-Kanäle detailliert diskutiert. Die Auftrittsenthalpien und die daraus abgeleiteten Standardbildungsenthalpien sind in Tabelle 4.9 und Tabelle 4.10 zusammengefasst und gegebenenfalls den Literaturwerten gegenübergestellt.

$$m/z = 69$$

Aus der Auftrittsenthalpie des Massen-Signals bei  $m/z = 69$  lässt sich die Ionisierungsenergie des Muttermoleküls  $C_3H_3NO$  ablesen. Man erhält einen Wert von  $9.92 \pm 0.05$  eV, was in sehr guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert von  $9.93 \pm 0.05$  eV steht [140]. Unter Verwendung von Gleichung 2.49 und der Standardbildungsenthalpie des neutralen Moleküls von  $82.0 \pm 0.6$  kJ/mol lässt sich die Standardbildungsenthalpie des Kations zu  $1039 \pm 5$  kJ/mol ermitteln. Der Wert ist in Tabelle 4.10 zusammen mit den Daten der ionischen Fragmente gezeigt. Er lässt sich mit dem Wert von  $1040 \pm 5$  kJ/mol vergleichen, der aus der von Bouchoux *et al.* gefundenen Auftrittsenthalpie des  $C_3H_3NO^+$ -Ions abgeleitet wird [140].

| Fragment-Ion                                  | Neutral-Fragmente               | AP [eV]      | AP <sub>Lit</sub> [eV] | Ref.  |
|---|---------------------------------|--------------|------------------------|-------|
| C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> NO <sup>+</sup> | —                               | 9.92 ± 0.05  | 9.93 ± 0.05            | [140] |
| C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> NO <sup>+</sup> | H                               | 11.27 ± 0.06 | 11.24 ± 0.05           | [140] |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>  | HCN                             | 12.20 ± 0.07 | 12.24 ± 0.05           | [140] |
| C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sup>+</sup>  | CO                              | 11.83 ± 0.06 | 11.80 ± 0.05           | [140] |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N <sup>+</sup>  | H + CO                          | 13.19 ± 0.08 | 13.34 ± 0.05           | [140] |
| C <sub>2</sub> HN <sup>+</sup>                | 2 H + CO                        | 13.74 ± 0.09 | —                      | —     |
| CHO <sup>+</sup>                              | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N | 13.46 ± 0.09 | 13.62 ± 0.05           | [140] |
| CH <sub>2</sub> N <sup>+</sup>                | C <sub>2</sub> HO               | 13.52 ± 0.09 | —                      | —     |
| CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>                  | HCN + CO                        | 13.98 ± 0.09 | —                      | —     |

Tabelle 4.9: Ionische Fragmente von Isoxazol mit den neutralen Fragmenten, die im Rahmen der ionischen Fragmentation nach Anregung mit VUV-Strahlung entstehen. Die Auftrittsenergien sind den Literatur-Werten gegenüber gestellt [140].

$$m/z = 68$$

Für diesen Massenkanaal kommt unter Berücksichtigung der eingesetzten Ausgangssubstanz nur das Fragment C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>NO<sup>+</sup> in Frage. Die Austrittsenergie wird aus den Ionenausbeutekurven zu 11.27 ± 0.06 eV bestimmt, woraus sich bei Einsetzen der Standardbildungsenthalpie des als Neutral-Fragment auftretenden Wasserstoffatoms in Gleichung 2.62 eine Standardbildungsenthalpie von 951 ± 6 kJ/mol ergibt. Unter Berücksichtigung der Ionisierungsenergie des Muttermoleküls von 9.92 ± 0.05 eV erhält man eine Dissoziationsenergie der C-H-Bindung von 1.35 ± 0.11 eV bzw. 130 ± 10 kJ/mol. Die Standardbildungsenthalpie des ionischen Fragments stimmt sehr gut mit dem Wert von 948 ± 5 kJ/mol aus den Messungen von Bouchoux *et al.* überein [140]. Die Dissoziationsenergie der C-H-Bindung liegt energetisch deutlich unter dem Wert von 4.64 ± 0.08 eV, der im Fall von Pyrrol C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N gefunden wird [147], stimmt aber sehr gut mit der Dissoziationsenergie von 1.39 ± 0.06 eV bzw. 134 ± 6 kJ/mol bei Isoxazol überein [140]. Die geringe Dissoziationsenergie wird durch die Annahme eines komplexen mehrstufigen Mechanismus erklärt [140].

$$m/z = 42$$

Zum Massensignal  $m/z = 42$  können die Fragment-Ionen CNO<sup>+</sup> und C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> beitragen. Die Austrittsenergie liegt hier bei einer Photonenenergie von 12.20 ±

0.07 eV. Für die Bildung des  $\text{CNO}^+$ -Fragments müssen eine C-C-Einfach und eine C-O-Einfachbindung gebrochen werden und es ist die Wanderung eines H-Atoms erforderlich. Geht man von einem  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^+$ -Fragment aus, so muss die N-O- und eine C-C-Einfachbindung gebrochen werden. Theoretische Betrachtungen führen zu dem Ergebnis, dass die N-O-Bindung mit weniger als 184 kJ/mol (1.91 eV) Dissoziationsenergie die schwächste Bindung des Rings von Isoxazol ist [140] und dass die Fragmentations-Prozesse des Isoxazol bevorzugt über den Bruch dieser Bindung ablaufen. In Anbetracht der vergleichsweise niedrigen Auftrittsenergie wird der Massen-Kanal  $m/z = 42$  folglich dem Fragment-Ion  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^+$  zugeordnet. Diese Zuordnung wird von der Tatsache gestützt, dass die Standardbildungsenthalpie des verbleibenden Neutralfragments ebenfalls für die Entstehung des  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^+$ -Fragments spricht, da hier HCN ( $\Delta_f H^0 = 135.14 \pm 2.44$  kJ/mol) gebildet wird, während im anderen Fall das Vinyl-Radikal mit einer Standardbildungsenthalpie von  $299 \pm 5$  kJ/mol [148] entsteht. Aus den Daten lässt sich die Standardbildungsenthalpie des  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^+$ -Fragments zu  $1124 \pm 15$  kJ/mol bestimmen. Dieser Wert weicht deutlich von der bei der dissoziativen Ionisation von Oxazol gefundenen Standardbildungsenthalpie von  $1027 \pm 7$  kJ/mol [149] ab. Die Abweichung lässt sich möglicherweise mit der experimentellen Methode von Audier *et al.* [149] erklären, da von anderen Autoren Werte für die Ionisierungsenergie von Oxazol gefunden werden, die um 0.3 eV höher liegen [150]. Von diesen Autoren sind keine Auftrittsenergien für die Fragment-Ionen bekannt. Vor diesem Hintergrund und auf Grund der guten Übereinstimmung mit dem bei Isoxazol ermitteltem Wert von  $1128 \pm 6$  kJ/mol [140] erscheint der gefundene Wert von  $1124 \pm 9$  kJ/mol für das  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^+$ -Fragment-Ion sinnvoll. Für die Abweichung der Standardbildungsenthalpie bei Oxazol kann auch eine andere Struktur des Kations verantwortlich sein.

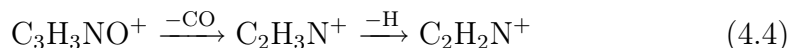
$m/z = 41$

Der Kanal  $m/z = 41$  kann dem  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}^+$ -Fragment zugeordnet werden. Die Auftrittsenergie liegt bei einer Photonenenergie von  $11.83 \pm 0.06$  eV und das begleitende Neutralfragment ist Kohlenmonoxid CO mit einer Standardbildungsenthalpie von  $-110.53 \pm 0.17$  kJ/mol [109]. Daraus ergibt sich eine Standardbildungsenthalpie des Fragment-Ions von  $1334 \pm 7$  kJ/mol. Vergleicht man diesen Wert mit den Literaturdaten, so findet man eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Wert von  $1331 \pm 6$  kJ/mol von Bouchoux *et al.* [140], während der Wert aus der Elektronenstoß-Ionisation von Oxazol von Audier *et al.* mit  $1156 \pm 7$  kJ/mol [149] deutlich abweicht (Diskussion

vgl. vorheriger Abschnitt). Möglicherweise spielt hier auch eine alternative Struktur des kationischen Fragments bei der Fragmentation von Oxazol eine Rolle.

$$m/z = 40$$

Für  $m/z = 40$  ist das  $C_2H_2N^+$ -Fragment als einzig mögliche Kombination denkbar. Dies wird auch von anderen Autoren gefunden [140]. Die Auftretensenergie liegt bei  $13.19 \pm 0.08$  eV, was im Vergleich mit dem Literaturwert von  $13.34 \pm 0.05$  eV [140] etwas niedriger erscheint. Dies kann auf die verwendete Methode der Elektronenstoß-Ionisation im Fall der zitierten Arbeit zurückgeführt werden. Als Neutral-Fragmente kommen CHO oder atomarer Wasserstoff H und Kohlenmonoxid CO in Frage. Eine Unterscheidung ist über die Berechnung der Standardbildungsenthalpie  $\Delta_f H^0$  des  $C_2H_2N^+$ -Fragment-Ions möglich. Nimmt man als Neutralfragment CHO an und setzt die entsprechende Standardbildungsenthalpie in Gleichung 2.49 ein, so erhält man einen Wert von  $1312 \pm 8$  kJ/mol. Dies steht im Widerspruch zur gefundenen Standardbildungsenthalpie für das  $C_2H_2N^+$ -Fragment-Ion bei der Photoionisation von 1,2,5-Oxadiazol (vgl. nächstes Kapitel). Unter Verwendung der Standardbildungsenthalpien von H und CO bei einer angenommenen Fragmentation nach



gelangt man zu einem Wert von  $\Delta_f H^0 = 1247 \pm 8$  kJ/mol für das Fragment-Ion  $C_2H_2N^+$ , was in sehr guter Übereinstimmung mit dem bei 1,2,5-Oxadiazol gefundenen  $\Delta_f H^0$  von  $1238 \pm 16$  kJ/mol (vgl. nächstes Kapitel) steht und ausserdem nur geringfügig unter dem Literaturwert von  $1262 \pm 6$  kJ/mol [140] liegt.

$$m/z = 39$$

Das Massen-Signal  $m/z = 39$  wird dem Fragment-Ion  $C_2HN^+$  zugeordnet, wobei die Auftretensenergie bei einer Photonenenergie von  $13.74 \pm 0.09$  eV liegt. Dieses Fragment wird damit erstmalig in der dissoziativen Photoionisation des Isoxazol beobachtet. Prinzipiell kann hier auch das Fragment-Ion  $C_3H_3^+$  eine Rolle spielen. Die Bildung des  $C_2HN^+$ -Fragments lässt sich jedoch mit einer Dissoziation der N-O-Bindung und einer Eliminierung von CO mit nachfolgender zweifacher H-Atom-Abspaltung, analog zu Prozess 4.4, erklä-



ren. Unter Berücksichtigung der schwachen N-O-Bindung und der Tatsache dass das  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}^+$ - und das  $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}^+$ -Fragment bei der ionischen Fragmentation von Isoxazol eindeutig identifiziert werden können, kann die Entstehung des  $\text{C}_3\text{H}_3^+$ -Fragments ausgeschlossen werden.

Bei Annahme einer stufenweisen Eliminierung von CO und zwei H-Atomen analog zu Prozess 4.4 wird für dieses Fragment-Ion erstmalig die Standardbildungsenthalpie zu  $1082 \pm 9$  kJ/mol bestimmt. Dieser Wert erscheint durch einen Vergleich mit den Standardbildungsenthalpien der Fragmente  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}^+$  und  $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}^+$  von  $1334 \pm 7$  kJ/mol und  $1252 \pm 8$  kJ/mol sinnvoll.

$m/z = 29$

Das Signal bei  $m/z = 29$  kann dem  $\text{CHO}^+$ -Fragment aus der ionischen Fragmentation von Isoxazol zugeordnet werden. Die zugehörige Auftrettsenergie liegt mit einer Photonenenergie von  $13.46 \pm 0.09$  eV geringfügig unter dem Wert von  $13.62 \pm 0.05$  eV von Bouchoux *et al.* [140], was auf die verwendete experimentelle Methode zurückgeführt wird. Als begleitendes Neutralfragment ergibt sich  $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}$ , wofür kein Literaturwert zur Standardbildungsenthalpie vorliegt. Verwendet man die Standardbildungsenthalpie ( $\Delta_f H^0(\text{CHO}) = 43.51$  kJ/mol [109]) und die Ionisierungsenergie des Formyl-Radikals CHO ( $E_I = 8.14 \pm 0.04$  eV [151]), so lässt sich die Standardbildungsenthalpie von  $\text{CHO}^+$  zu  $828.8 \pm 3.9$  kJ/mol ermitteln. Daraus ergibt sich für die Standardbildungsenthalpie des neutralen  $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}$ -Fragments ein Wert von  $552 \pm 13$  kJ/mol und unter Berücksichtigung der experimentell ermittelten Auftrettsenergie von  $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}^+$  von  $13.19 \pm 0.08$  eV ergibt sich die Ionisierungsenergie von  $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}$  zu  $7.20 \pm 0.22$  eV. Der Wert der Standardbildungsenthalpie des neutralen  $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}$  von  $552 \pm 13$  kJ/mol wird im nächsten Kapitel für die Bestimmung der Standardbildungsenthalpie des  $\text{NO}^+$ -Fragments aus der ionischen Fragmentation von 1,2,5-Oxadiazol verwendet.

$m/z = 28$

Der Massen-Kanal kann dem Fragment-Ion  $\text{CH}_2\text{N}^+$  mit einer Auftrettsenergie von  $13.52 \pm 0.09$  eV zugeordnet werden, was in der vorliegenden Arbeit damit erstmals als Fragment-Ion der dissoziativen Photoionisation von Isoxazol nachgewiesen werden kann. Bei der Fragmentation von Isoxazol verbleibt als Neutralfragment  $\text{C}_2\text{HO}$ , wofür keine Standardbildungsenthalpie bekannt ist. Aus diesem Grund kann keine Berechnung der Standardbildungsenthalpie von  $\text{CH}_2\text{N}^+$  erfolgen. Mögliche Beiträge der Ionen  $\text{CO}^+$  und  $\text{N}_2^+$

aus der ionischen Fragmentation von Isoxazol bzw. aus der Photoionisation von molekularem Stickstoff aus dem Restgas können bei einer Auftrittsenergie von  $13.52 \pm 0.09$  eV ausgeschlossen werden, da die Ionisierungsenergien in beiden Fällen höher liegen ( $E_I(\text{N}_2) = 15.581 \pm 0.008$  eV [152],  $E_I(\text{CO}) = 14.0142 \pm 0.003$  eV [153]). Die Photoionisation von CO ist zwar in Anbetracht des Fehlerbereichs oberhalb von diesen Photonenenergien möglich, jedoch ergäbe sich aus einer Zuordnung zum  $\text{CO}^+$ -Fragment eine Dissoziationsenergie des kationischen Muttermoleküls von Null, was angesichts der Dissoziation einer N-O- und einer C-C-Einfachbindung ausgeschlossen werden kann.

Verwendet man die Standardbildungsenthalpie von  $\text{CH}_2\text{N}$  von  $255.2 \pm 0.9$  kJ/mol [147] und die Ionisierungsenergie von  $9.4 \pm 0.1$  eV [154], so erhält man die Standardbildungsenthalpie von  $\text{CH}_2\text{N}^+$  mit  $1162 \pm 11$  kJ/mol. Daraus lässt sich die Standardbildungsenthalpie des radikalischen Neutral-Fragments  $\text{C}_2\text{HO}$  zu  $225 \pm 21$  kJ/mol ableiten. Es wird eine C-C-Dreifachbindung und ein ungepaartes Elektron am Sauerstoff-Atom angenommen. Für dieses Molekül ist kein Referenzwert bekannt.

$m/z = 14$

Aus dem Signal bei  $m/z = 14$  kann erstmals die Auftrittsenergie des  $\text{CH}_2^+$ -Fragments aus der ionischen Fragmentation von Isoxazol bestimmt werden. Die Auftrittsenergie liegt bei einer Photonenenergie von  $13.98 \pm 0.09$  eV. Dieser Wert liegt energetisch unter der Ionisierungsenergie des atomaren Stickstoffs von  $14.53414 \pm 0.00002$  eV [105], was einen Beitrag dieses Fragments aus der ionischen Fragmentation des Isoxazol ausschliesst. Für das Neutralfragment ergibt sich die Summenformel  $\text{C}_2\text{HNO}$ .

Nimmt man eine Umlagerung gefolgt von einer weiteren Fragmentation zu CO und HCN an, so ergibt sich unter Verwendung der entsprechenden Standardbildungsenthalpien ( $\Delta_f H^0(\text{CO}) = -110.53 \pm 0.17$  kJ/mol,  $\Delta_f H^0(\text{HCN}) = 135.14 \pm 2.44$  kJ/mol [109]) eine Standardbildungsenthalpie für  $\text{CH}_2^+$  von  $1406 \pm 11$  kJ/mol. Dieser Wert liegt unter Berücksichtigung der Fehlergrenze nur geringfügig über dem Literaturwert der Standardbildungsenthalpie von  $\text{CH}_2^+$  von  $1389.5 \pm 4.5$  kJ/mol [109, 155], was als Beleg für die neutralen Begleitfragmente CO und HCN gewertet wird.

Die mit der vorgestellten Methode erhaltenen Werte müssen als oberer Grenzwert für die Standardbildungsenthalpie der ionischen Spezies betrachtet werden [156]. Dies kann mit der kinetischen Verschiebung [157, 158, 159]

| Fragment-Ion | $\Delta_f H^0$ [kJ/mol] | $\Delta_f H^0_{Lit}$ [kJ/mol] | Ref.       |
|--------------|-------------------------|-------------------------------|------------|
| $C_3H_3NO^+$ | $1039 \pm 5$            | $1040 \pm 5$                  | [140]      |
| $C_3H_2NO^+$ | $951 \pm 6$             | $948 \pm 5$                   | [140]      |
| $C_2H_2O^+$  | $1124 \pm 9$            | $1128 \pm 6$                  | [140]      |
|              |                         | $1027 \pm 7$                  | [149]      |
| $C_2H_3N^+$  | $1334 \pm 7$            | $1331 \pm 6$                  | [140]      |
|              |                         | $1156 \pm 7$                  | [149]      |
| $C_2H_2N^+$  | $1247 \pm 8$            | $1262 \pm 6$                  | [140]      |
|              |                         | $1238 \pm 7$                  | [149]      |
| $C_2HN^+$    | $1082 \pm 9$            | —                             | —          |
| $CH_2^+$     | $1406 \pm 11$           | $1389.5 \pm 4.5$              | [109, 155] |

Tabelle 4.10: Standardbildungsenthalpien der ionische Fragmente aus der Photoionisation von Isoxazol. Die Literaturwerte entstammen der Elektronenstoß-Ionisation von Isoxazol [140] und Oxazol [149].

und der Aktivierungsbarriere [160, 161] erklärt werden. Die kinetische Verschiebung ergibt sich aus der Tatsache, dass eine Überschussenergie zusätzlich zur theoretischen Auftrittenergie benötigt wird, um die Dissoziation des ionischen Moleküls in einem detektierbaren Ausmaß ablaufen zu lassen. In der Nähe der Auftrittenergie liegt die Zeitkonstante für den Zerfall teilweise in der Größenordnung von  $\mu s$ , was dazu führt, dass das ionische Fragment nicht zum entsprechenden Ionen-Signal im Flugzeitmassenspektrum beiträgt. Dies ist nur bei den Massen-Kanälen der Fall, bei denen ein schwacher Einsatz der Signalintensität zu beobachten ist. Bei einem sprunghaften Einsetzen der Ionenintensität ist davon auszugehen, dass es sich um einen schnellen Zerfallsprozess handelt und die kinetische Verschiebung keine Rolle spielt [47]. Das Zustandekommen der Aktivierungsbarriere  $E_a^r$  ergibt sich aus der Energiedifferenz zwischen dem Übergangszustand und dem Fragment-Ion. Der Betrag von  $E_a^r$  liegt im Bereich von 1 bis 2% [161] und kann angesichts der auftretenden experimentellen Fehlergrenzen ebenso wie die kinetische Verschiebung vernachlässigt werden.

Zusammenfassend werden im vorliegenden Abschnitt die Ionisierungsenergie von Isoxazol und die Auftrittenergien der ionischen Fragmente ermittelt und, sofern vorhanden, mit den Literaturwerten verglichen (vgl. Tabelle 4.9). Dabei werden erstmals die Fragmente  $C_2HN^+$ ,  $CH_2N^+$  und  $CH_2^+$  beobachtet und deren Auftrittenergien zu  $13.74 \pm 0.09$ ,  $13.52 \pm 0.09$  und  $13.98 \pm 0.09$  eV bestimmt.

Zu den beobachteten ionischen Spezies werden mit Hilfe der Standardbildungsenthalpien der begleitenden Neutralteilchen die Standardbildungsenthalpien der Ionen berechnet (vgl. Tabelle 4.10). Hier kann erstmals die Standardbildungsenthalpie des  $\text{C}_2\text{HN}^+$ -Ions zu  $1082 \pm 9$  eV und die des neutralen  $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}$ -Fragments zu  $552 \pm 13$  kJ/mol bestimmt werden. Für das Radikal  $\text{C}_2\text{HO}$  lässt sich eine Standardbildungsenthalpie von  $225 \pm 21$  kJ/mol ableiten.

Des Weiteren ergibt eine thermodynamische Analyse der Auftrittsentnergie des  $\text{CH}_2^+$ -Fragments, dass das bei diesem Fragmentationsprozess als Neutralteilchen verbleibende  $\text{C}_2\text{HNO}$ -Fragment weiter nach HCN und CO fragmentiert.

### Photoionisation von 1,2,5-Oxadiazol

Das Molekül 1,2,5-Oxadiazol besitzt eine planare Struktur mit  $C_{2v}$ -Symmetrie [162]. Aus der Analyse des Mikrowellen-Spektrums [162] ergeben sich die in Tabelle 4.11 aufgeführten strukturellen Parameter. Diese sind der optimierten Struktur der quantenchemischen Berechnung gegenübergestellt.

| r [Å] | G3 (MP2) | exp. [162] | $\angle$ [°] | G3 (MP2) | exp. [162] |
|-------|----------|------------|--------------|----------|------------|
| O-N   | 1.373    | 1.380      | O-N-C        | 104.67   | 105.82     |
| C-N   | 1.328    | 1.300      | N-C-C        | 109.25   | 108.98     |
| C-C   | 1.403    | 1.421      | N-O-N        | 111.59   | 110.40     |
| C-H   | 1.075    | 1.076      | N-C-H        | 121.12   | 120.85     |

Tabelle 4.11: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 1,2,5-Oxadiazol.

Aus dem Vergleich der C-C-Bindungslängen mit denen aromatischer Systeme und dem planaren Charakter der Verbindung ergibt sich, dass 1,2,5-Oxadiazol eine Resonanz-Stabilisierung aufweist und somit analog zu Isoxazol pseudo-aromatisch ist. Insgesamt weisen die Strukturen große Ähnlichkeit auf, wobei im allgemeinen die Bindungslängen bei Isoxazol größer sind als bei 1,2,5-Oxadiazol. Dies kann als Hinweis auf eine weniger effektive  $\pi$ -Delokalisation bei 1,2,5-Oxadiazol gelten und ergibt sich aus dem zusätzlichen Heteroatom im Ringsystem.

Ein Flugzeitmassenspektrum von 1,2,5-Oxadiazol bei einer Photonenenergie von 16 eV weist die typischen Fragmente auf, die auch in einem simulierten Elektronenstoß-Massenspektrum zu finden sind [163]. Neben dem Mutterion  $C_2H_2N_2O^+$  bei  $m/z = 70$  treten die Fragment-Ionen  $CHNO^+$  ( $m/z = 43$ ),  $C_2H_2N^+$  ( $m/z = 40$ ),  $NO^+$  ( $m/z = 30$ ) und  $CH_2N^+$  ( $m/z = 28$ ) auf (vgl. Abbildung 4.10).

In Analogie zu den Experimenten an Isoxazol wird die Photonenenergie der ionisierenden Strahlung variiert, um die Photoionenausbeutekurven zu erhalten. Es ergeben sich die Ionisierungsenergie des Moleküls zu  $11.27 \pm 0.06$  eV und die Auftretensenergien für die folgenden ionischen Fragmente:  $C_2H_2N^+$  (AP =  $11.70 \pm 0.06$  eV),  $CH_2N^+$  (AP =  $11.59 \pm 0.06$  eV),  $CHNO^+$  (AP =  $11.52 \pm 0.06$  eV) und  $NO^+$  (AP =  $14.00 \pm 0.09$  eV) (vgl. Tabelle 4.12).

Die einzelnen Massen-Kanäle werden im Folgenden ausführlicher diskutiert. Die Werte der Auftretensenergien bzw. die Standardbildungsenthalpien der einzelnen Ionen sind in Tabelle 4.12 bzw. 4.13 zusammengefasst und, sofern vorhanden, den Literaturwerten gegenübergestellt.

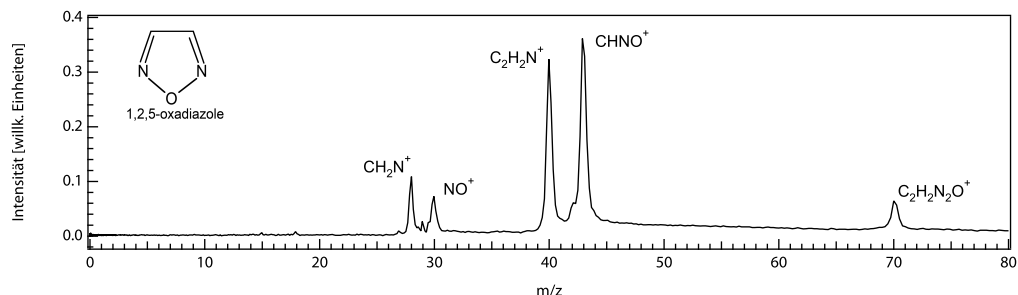


Abbildung 4.10: Photoionisationsmassenspektrum von 1,2,5-Oxadiazol, aufgenommen bei einer Photonenenergie von  $h\nu = 16$  eV.

$$m/z = 70$$

Die Ionisierungsenergie des Muttermoleküls lässt sich aus der Ionenausbeutekurve bei  $m/z = 70$  zu  $11.27 \pm 0.06$  eV bestimmen. Die Ionisierungsenergie liegt damit höher als bei dem zuvor behandelten Isoxazol ( $E_I = 9.92 \pm 0.05$  eV), was auf den Einfluss des zusätzlichen Sauerstoff-Atoms zurückzuführen ist. Als Referenzwert existiert eine vertikale Ionisierungsenergie von 11.79 eV aus dem Photoelektronenspektrum von 1,2,5-Oxadiazol [164].

Wie im Abschnitt 2.6 beschrieben, wird zur Berechnung der Standardbildungsenthalpien der ionischen Fragmente aus den Auftrittsenergien der Wert der Standardbildungsenthalpie des Muttermoleküls benötigt. Berechnungen mit Hilfe des quantenchemischen Software-Pakets *GAMESS* [101] ergeben für 1,2,5-Oxadiazol eine Standardbildungsenthalpie von 208.57 kJ/mol bei einer Temperatur von 298 K. Berücksichtigt man die bei der Berechnung der Standardbildungsenthalpie gefundene typische Abweichung von ca. 5% vom Literaturwert (vgl. vorheriger Abschnitt), so kann man im vorliegenden Fall von einer Varianz von  $\pm 10$  kJ/mol ausgehen. Mit Hilfe dieses Wertes und unter Verwendung von Formel 2.49 bzw. 2.62 lassen sich die Standardbildungsenthalpien der auftretenden ionischen Spezies berechnen (vgl. Tabelle 4.13).

Für das Mutterion  $C_2H_2N_2O^+$  ergibt sich eine Standardbildungsenthalpie von  $1296 \pm 15$  kJ/mol. Dieser Wert liegt höher als der bei Isoxazol gefundene ( $\Delta_f H^0(\text{Isoxazol}) = 1039 \pm 5$  kJ/mol), was sich aus der höheren Ionisierungsenergie und der höheren Standardbildungsenthalpie des neutralen Moleküls ergibt.

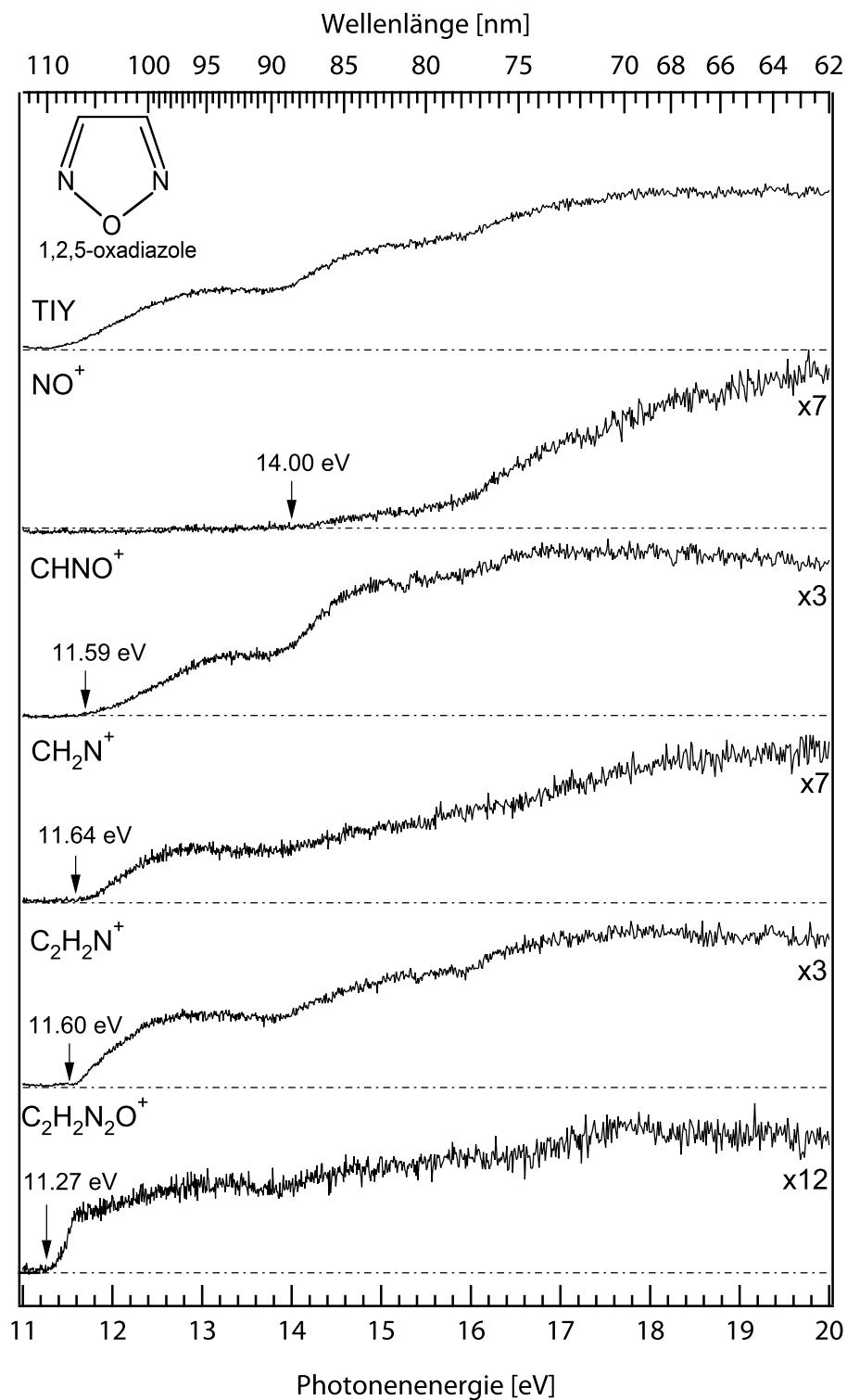


Abbildung 4.11: Photoionenausbeutekurven 1,2,5-Oxadiazol. Die Summe der einzelnen Massen-Kanäle wird mit TIY bezeichnet.

| Fragment-Ion  | Neutral-Fragmente               | AP [eV]      | AP <sub>Lit</sub> [eV] | Ref.  |
|---|---------------------------------|--------------|------------------------|-------|
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sup>+</sup> | —                               | 11.27 ± 0.06 | 11.79 (vert.)          | [164] |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N <sup>+</sup>                | NO                              | 11.60 ± 0.06 | —                      | —     |
| CHNO <sup>+</sup>   | HCN                             | 11.59 ± 0.06 | —                      | —     |
| NO <sup>+</sup>   | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N | 14.00 ± 0.09 | —                      | —     |
| CH <sub>2</sub> N <sup>+</sup>                              | CNO                             | 11.64 ± 0.06 | —                      | —     |

Tabelle 4.12: Ionische Fragmente von 1,2,5-Oxadiazol mit den neutralen Fragmenten und den zugehörigen Auftrittenergien.

$m/z = 43$

Die Ionenausbeute der Masse  $m/z = 43$  wird dem CHNO<sup>+</sup>-Fragment zugeordnet und die entsprechende Auftrittenergie liegt bei einer Photonenenergie von  $11.59 \pm 0.06$  eV. Unter Berücksichtigung des verbleibenden Neutralteilchens HCN mit  $\Delta_f H^0 = 135.14 \pm 2.44$  kJ/mol bei diesem Fragmentationsprozess erhält man für die Standardbildungsenthalpie des CHNO<sup>+</sup>-Ions einen Wert von  $1192 \pm 16$  kJ/mol. Mangels eines entsprechenden Referenzwerts kann dieser Wert nicht mit anderen Daten verglichen werden. In Anbetracht der guten Kenntnis der Standardbildungsenthalpie von HCN wird der Wert als zuverlässig eingestuft.

$m/z = 40$

Dieser Kanal mit der Auftrittenergie  $11.60 \pm 0.06$  eV wird dem Fragment-Ion C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>N<sup>+</sup> zugeordnet. Als Neutralfragment entsteht NO mit einer Standardbildungsenthalpie von  $90.29 \pm 0.1$  kJ/mol, woraus sich eine Standardbildungsenthalpie für das C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>N<sup>+</sup>-Fragment von  $1238 \pm 16$  kJ/mol ergibt. Der Wert steht in sehr guter Übereinstimmung mit der zuvor bei der ionischen Fragmentation von Isoxazol beobachteten Standardbildungsenthalpie des C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>N<sup>+</sup>-Fragments von  $1247 \pm 8$  kJ/mol. Die gute Übereinstimmung bestätigt somit die stufenweise Fragmentation im Falle des Isoxazol. Es ergibt sich ausserdem eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Wert für das C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>N<sup>+</sup>-Fragment aus der Elektronenstoß-Ionisation von Oxazol von  $1238 \pm 7$  kJ/mol [149], während der Wert von Bouchoux *et al.* mit  $1262 \pm 6$  kJ/mol höher liegt [140].



| Fragment-Ion   | $\Delta_f H^0$ [kJ/mol] | $\Delta_f H_{Lit}^0$ [kJ/mol] | Ref.  |
|----------------|-------------------------|-------------------------------|-------|
| $C_2H_2N_2O^+$ | $1296 \pm 15$           | —                             | —     |
| $C_2H_2N^+$    | $1238 \pm 16$           | $1262 \pm 6$                  | [140] |
|                |                         | $1238 \pm 7$                  | [149] |
| $CHNO^+$       | $1191 \pm 18$           | —                             | —     |
| $NO^+$         | $1007 \pm 22$           | $990.2 \pm 0.8$               | [109] |

Tabelle 4.13: Standardbildungsenthalpien der ionische Fragmente aus der Photoionisation von 1,2,5-Oxadiazol. Die Literaturwerte für das  $C_2H_2N^+$ -Fragment entstammen der Elektronenstoß-Ionisation von Isoxazol [140] bzw. Oxazol [149].

$m/z = 30$

Das Massen-Signal bei  $m/z = 30$  wird dem Fragment  $NO^+$  aus der ionischen Fragmentation von 1,2,5-Oxadiazol zugeordnet. Die Auftrettsenergie beträgt  $14.00 \pm 0.09$  eV und das entstehende Neutralfragment ist  $C_2H_2N$ . Die Standardbildungsenthalpie für dieses Neutral-Fragment konnte in den Experimenten an Isoxazol zu  $552 \pm 13$  kJ/mol ermittelt werden. Mit Hilfe dieses Wertes lässt sich die Standardbildungsenthalpie von  $NO^+$  aus der experimentell bestimmten Auftrettsenergie ermitteln. Man erhält einen Wert von  $1007 \pm 22$  kJ/mol, was verglichen mit dem Literaturwert von  $\Delta_f H^0 = 990.2 \pm 0.8$  kJ/mol [109]) eine akzeptable Übereinstimmung ergibt. Der relativ große Fehlerbereich ergibt sich aus der zuvor erfolgten Aneinanderreihung von Ableitungen thermodynamischer Daten aus den experimentellen Werten. Die Übereinstimmung belegt die Zuverlässigkeit des Wertes für die Standardbildungsenthalpie von neutralem  $C_2H_2N$  (vgl. vorheriger Abschnitt).

$m/z = 28$

Das Massen-Signal bei  $m/z = 28$  kann dem Fragment  $CH_2N$  aus der ionischen Fragmentation des 1,2,5-Oxadiazol mit einer Auftrettsenergie von  $11.64 \pm 0.06$  eV zugeordnet werden. Mögliche Beiträge aus der direkten Photoionisation des molekularen Stickstoffs aus dem Restgas werden ausgeschlossen, da die Auftrettsenergie dieses Massen-Kanals unterhalb der Ionisierungsenergie von  $N_2$  liegt ( $E_I(N_2) = 15.581 \pm 0.008$  eV [152]). Als Neutralteilchen verbleibt bei diesem Fragmentationsprozess  $CNO$ , wofür keine Standardbildungsenthalpie bekannt ist. Deshalb kann in diesem Fall die Ermittlung der Standardbildungsenthalpie nicht erfolgen. Aus den Daten von Willet et al. [147] und

Nesbitt *et al.* [154] ergibt sich die Standardbildungsenthalpie von  $\text{CH}_2\text{N}^+$  mit  $1162 \pm 11$  kJ/mol. Verwendet man diesen Wert, so erhält man für das Neutral-Fragment CNO eine Standardbildungsenthalpie von  $169 \pm 17$  kJ/mol. Dieser Wert erscheint angesichts der Standardbildungsenthalpie des isomeren NCO-Radikals von  $159.4 \pm 10.5$  kJ/mol [109] sinnvoll.

In den Experimenten an 1,2,5-Oxadiazol kann im vorliegenden Abschnitt erstmalig die adiabatische Ionisierungsenergie des Muttermoleküls aus der Photoionenausbeute bestimmt werden. Es ergibt sich ein Wert von  $11.27 \pm 0.06$  eV. Des Weiteren werden erstmals die Auftrittsenergien der Fragment-Ionen  $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}^+$  (AE =  $11.60 \pm 0.06$  eV),  $\text{CHNO}^+$  (AE =  $11.59 \pm 0.06$  eV),  $\text{NO}^+$  (AE =  $14.00 \pm 0.09$  eV) und  $\text{CH}_2\text{N}^+$  (AE =  $11.64 \pm 0.06$  eV) aus der dissoziativen Photoionisation von 1,2,5-Oxadiazol ermittelt.

Diese Werte werden eingesetzt, um die Standardbildungsenthalpien der auftretenden Ionen zu ermitteln. Es ergeben sich die Werte  $\Delta_f H^0(\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}^+) = 1296 \pm 15$ ,  $\Delta_f H^0(\text{C}_2\text{H}_2\text{N}^+) = 1238 \pm 16$ ,  $\Delta_f H^0(\text{CHNO}^+) = 1191 \pm 18$  und  $\Delta_f H^0(\text{NO}^+) = 1007 \pm 22$  kJ/mol (vgl. Tabelle 4.13).

Die Standardbildungsenthalpie des als Neutral-Fragment auftretenden CNO-Radikals kann zu  $169 \pm 17$  kJ/mol bestimmt werden, wofür bisher kein entsprechender Referenzwert bekannt ist.

### Photoionisation von 1,2,5-Thiadiazol

Bei der Verbindung 1,2,5-Thiadiazol handelt es sich analog zu 1,2,5-Oxadiazol um ein planares Molekül der Punktgruppe  $C_{2v}$ . Entsprechend der Anzahl der Valenz-Elektronen weisen sowohl das Schwefel-Atom als auch die beiden Stickstoff-Atome je ein freies Elektronenpaar auf, jedoch findet man hier ähnlich zu den vorher diskutierten Verbindungen eine deutliche Delokalisierung [165]. Die strukturellen Parameter des Moleküls sind in Tabelle 4.14 zusammengefasst. Dabei werden die Werte der optimierten Struktur aus den quantenchemischen Berechnungen den experimentellen Daten aus anderen Arbeiten [166, 19] gegenübergestellt.

| r [Å] | G3 (MP2) | exp. [166, 19] | $\angle$ [°] | G3 (MP2) | exp. [166, 19] |
|-------|----------|----------------|--------------|----------|----------------|
| S-N   | 1.644    | 1.630          | N-S-N        | 99.53    | 99.4           |
| C-N   | 1.342    | 1.327          | S-N-C        | 105.97   | 106.5          |
| C-C   | 1.407    | 1.417          | N-C-C        | 114.28   | 113.8          |
| C-H   | 1.079    | 1.081          | N-C-H        | 119.21   | 120.0          |

Tabelle 4.14: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 1,2,5-Thiadiazol.

Vergleicht man die C-N-Bindungsabstände von 1,2,5-Oxadiazol (1.300 Å) und 1,2,5-Thiadiazol (1.327 Å), so weist der größere Wert bei der Schwefelverbindung auf eine effektivere Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen hin, was mit der geringeren Elektronegativität des Schwefel-Atoms gegenüber dem Sauerstoff-Atom in Einklang steht.

Im Photoionisations-Massenspektrum von 1,2,5-Thiadiazol finden sich bei einer Photonenenergie von 16 eV Massen-Signale von  $C_2H_2N_2S^+$  ( $m/z = 86$ ),  $C_2N_2S^+$  ( $m/z = 84$ ),  $CHNS^+$  ( $m/z = 59$ ),  $SNH^+$  ( $m/z = 47$ ) und  $S^+$  ( $m/z = 32$ ). Bei der Zuordnung des Massen-Signals bei  $m/z = 32$  muss prinzipiell ein möglicher Anteil von molekularem Sauerstoff diskutiert werden. Dies kann bei genauerer Betrachtung der Ionenausbeutekurven jedoch ausgeschlossen werden.

Vergleicht man das Flugzeit-Massenspektrum von 1,2,5-Thiadiazol mit dem des Sauerstoff-Analogons 1,2,5-Oxadiazol in Abbildung 4.10, so fällt auf, dass die Verbindung trotz der strukturellen Ähnlichkeit ein anderes Fragmentations-Verhalten aufweist. So tritt im Falle der Schwefel-Verbindung das Fragment  $C_2N_2S^+$  auf, dass unter Abspaltung zweier Wasserstoff-Atome gebildet wird. Ein analoges Fragment wird bei 1,2,5-Oxadiazol nicht beobachtet.

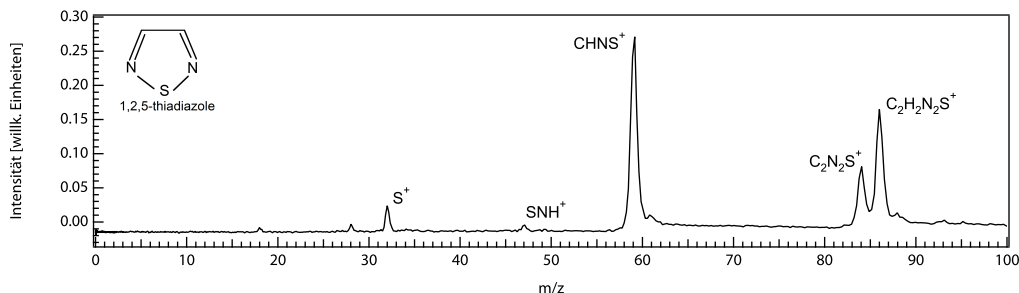


Abbildung 4.12: Photoionisationsmassenspektrum von 1,2,5-Thiadiazol, aufgenommen bei einer Photonenenergie von  $h\nu = 16$  eV.

Bei 1,2,5-Oxadiazol tritt das Fragment  $C_2H_2N^+$  auf, das durch Abspaltung von NO entsteht, was wiederum bei der Schwefel-Verbindung entsprechend durch Abspaltung von NS nicht zu beobachten ist. Die lässt sich damit begründen, dass Schwefel-Nitrid NS thermodynamisch deutlich instabiler ist als NO [137].

Bei 1,2,5-Thiadiazol erfolgt ein Fragmentationsprozess unter Bildung des  $S^+$ -Fragments, während bei 1,2,5-Oxadiazol im untersuchten Energiebereich kein  $O^+$ -Fragment beobachtet wird. Eine mögliche Erklärung liegt in der niedrigeren Elektronenaffinität des Schwefelatoms: Bei der ionischen Fragmentation der Sauerstoff-Verbindung entsteht die positive Ladung auf dem  $C_2H_2N^+$ -Fragment, während bei 1,2,5-Thiadiazol das Stickstoff-Atom am neutralen Fragment verbleibt und das kationische Heteroatom  $S^+$  gebildet wird. Wie bereits erwähnt kann das entsprechende  $S^+$ -Fragment im Massenspektrum nachgewiesen werden. Des Weiteren tritt das Sauerstoff-Analogon zum  $SNH^+$ -Fragment im Massenspektrum von 1,2,5-Oxadiazol nicht auf. Dies kann ebenfalls mit der höheren Elektronegativität des Sauerstoffs begründet werden. Zur Bildung dieses Fragments ist die Wanderung eines H-Atoms nötig, was zu einer vergleichsweise geringen Intensität dieses Massen-Kanals führt.

Die Variation der Photonenenergie der ionisierenden Strahlung führt nach Integration über die Massen-Signale zu den Ionenausbeutekurven der ionischen Fragmente.

Eine detaillierte Diskussion der einzelnen Ionenkanäle und die daraus abgeleiteten thermodynamischen Größen ist im Folgenden aufgeführt. Eine Übersicht der Auftretensenergien findet sich in Tabelle 4.1.3 und die Übersicht der Standardbildungsenthalpien in Tabelle 4.1.6.

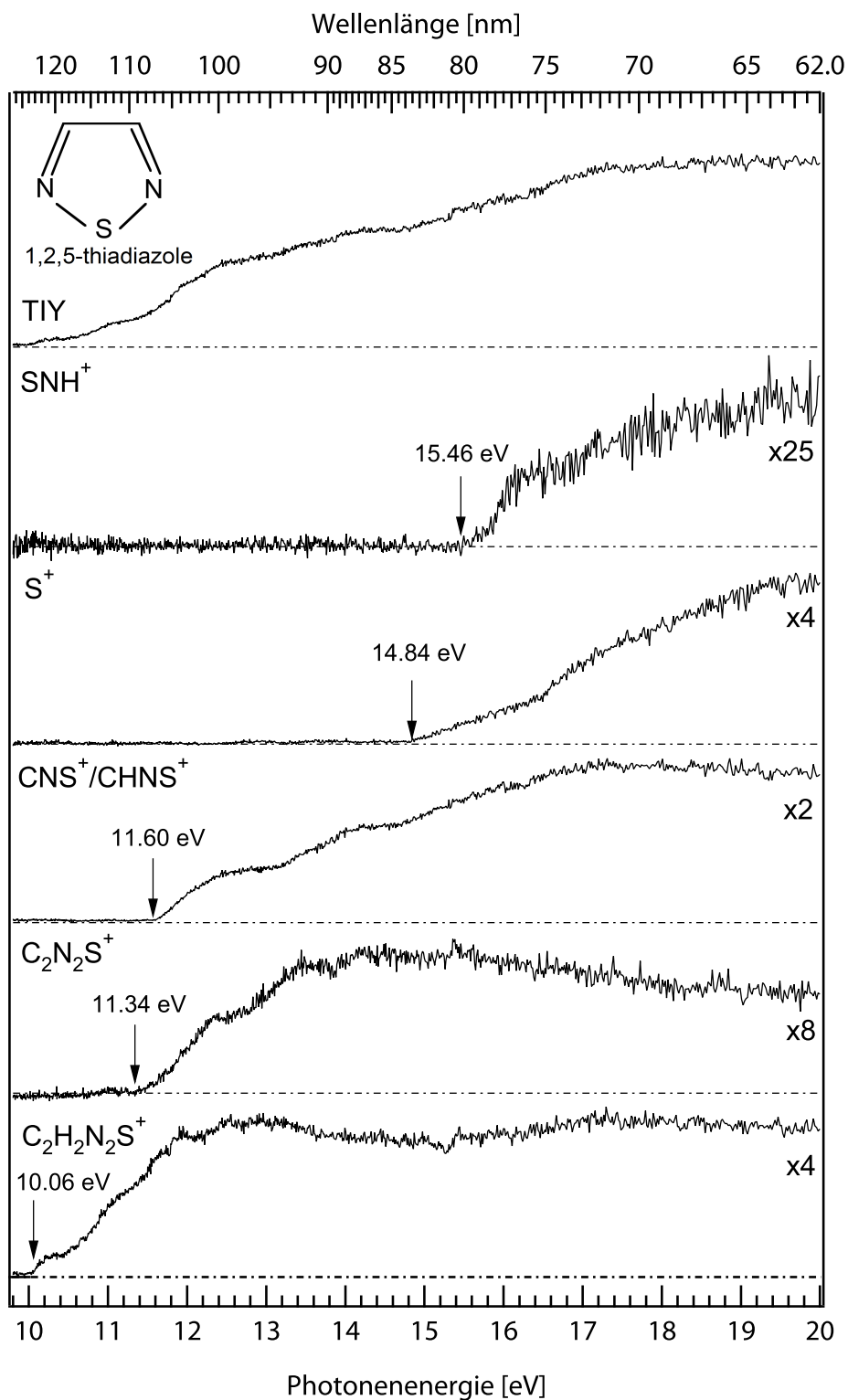


Abbildung 4.13: Photoionenausbeutekurven 1,2,5-Thiadiazol. Die Summe über die einzelnen Massen-Kanäle ist mit TIY gekennzeichnet.

$m/z = 86$

Die adiabatische Ionisierungsenergie von  $C_2H_2N_2S$  wird bei einer Photonenenergie von  $10.06 \pm 0.05$  eV beobachtet, was wie zu erwarten energetisch unterhalb der von Palmer *et al.* beobachteten vertikalen Ionisierungsenergie aus dem Photoelektronenspektrum von 10.145 eV liegt [167]. Die relativ zu 1,2,5-Oxadiazol geringere Ionisierungsenergie lässt sich unter Berücksichtigung des weniger elektronegativen Heteroatoms im vorliegenden Fall verstehen.

Analog zu den vorangegangenen Betrachtungen wird für 1,2,5-Thiadiazol der Wert der Standardbildungsenthalpie des neutralen Muttermoleküls mit dem Software-Paket *GAMESS* [101] bestimmt und ein Wert von  $197.95 \pm 9.4$  kJ/mol bei einer Temperatur von 298 K erhalten.

Daraus lässt sich die Standardbildungsenthalpie des Mutterions  $C_2H_2N_2S^+$  ermitteln, welche mit  $1168 \pm 14$  kJ/mol um ca. 128 kJ/mol ( $\approx 1.33$  eV) geringer ausfällt als bei der entsprechenden Sauerstoff-Verbindung 1,2,5-Oxadiazol. Dies lässt sich im Wesentlichen mit der leichteren Ionisierbarkeit des Schwefel-Atoms relativ zum Sauerstoff-Atom erklären und resultiert rechnerisch in erster Linie aus der abgesenkten Ionisierungsenergie bei 1,2,5-Thiadiazol ( $\Delta IP(1,2,5\text{-Oxadiazol} - 1,2,5\text{-Thiadiazol}) = 1.21$  eV).

$m/z = 84$

Die Intensität der Massenzahl  $m/z = 84$  wird bei Photonenenergien oberhalb der Auftrittsenergie von  $11.34 \pm 0.06$  eV beobachtet und dem  $C_2N_2S^+$ -Fragment-Ion zugeordnet. Die Bildung kann sowohl durch Abspaltung zweier Wasserstoff-Atome, als auch durch Abspaltung von molekularem Wasserstoff  $H_2$  erfolgen. Im ersten Fall muss je Wasserstoffatom eine Standardbildungsenthalpie von  $217.98 \pm 0.06$  kJ/mol berücksichtigt werden, was zu einer Standardbildungsenthalpie des Ions von  $856 \pm 15$  kJ/mol führt.

Bei Abspaltung von elementarem Wasserstoff  $H_2$  entfällt ein zusätzlicher Beitrag und man erhält eine Standardbildungsenthalpie des ionischen Fragments von  $1292 \pm 15$  kJ/mol. Diese Variante wird als wahrscheinlicher angenommen, da ein analoger Prozess bei Benzol beobachtet wird [168].

$m/z = 59$

Für das Ionen-Signal bei  $m/z = 59$  ergibt sich eine Zuordnung zum  $CHNS^+$ -Ion mit der Auftrittsenergie bei einer Photonenenergie von  $11.60 \pm 0.06$  eV. Als Neutralfragment wird HCN mit einer Standardbildungsenthalpie von  $135.14 \pm 2.44$  kJ/mol [109] abgespalten. Daraus lässt sich die Standardbil-

| Fragment-Ion  | Neutral-Fragmente                            | AP [eV]      | AP <sub>Lit</sub> | Ref.  |
|---|--|--------------|-------------------|-------|
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sup>+</sup> | —  | 10.06 ± 0.05 | 10.145 (vert.)    | [167] |
| C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sup>+</sup>                | H <sub>2</sub>                               | 11.34 ± 0.06 | —                 | —     |
| CHNS <sup>+</sup>   | HCN  | 11.60 ± 0.06 | —                 | —     |
| SNH <sup>+</sup>  | C <sub>2</sub> HN                            | 15.46 ± 0.1  | —                 | —     |
| S <sup>+</sup>  | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> | 14.84 ± 0.1  | —                 | —     |

Tabelle 4.15: Ionische Fragmente von 1,2,5-Thiadiazol mit den neutralen Fragmenten und den zugehörigen Auftrettsenergien.

dungsenthalpie des CHNS<sup>+</sup>-Ions zu  $1182 \pm 17$  eV ermitteln. Die Standardbildungsenthalpie dieses Kations wird erstmals bestimmt, weshalb kein Vergleich mit Referenzwerten vorgenommen werden kann. Aus dem erhaltenen Wert lässt sich jedoch die Dissoziationsenergie des C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sup>+</sup>-Ions in die diskutierten Fragmente ableiten. Durch Verwendung von Gleichung 2.59 ergibt sich ein Wert von 1.54 eV, was angesichts der gebrochenen C-C- und S-N-Bindungen für einen radikalischen oder mehrstufigen Mechanismus spricht. Für die analoge Fragmentation von 1,2,5-Oxadiazol bei der entsprechend das CHNO<sup>+</sup>-Fragment entsteht, findet man eine deutlich höhere Dissoziationsenergie von 2.91 eV, was auf eine stärkere Lokalisation der Elektronen durch den elektronegativeren Sauerstoff zurück zu führen ist.

$$m/z = 47$$

Für  $m/z = 47$  kommt als einzig mögliche Kombination das SNH<sup>+</sup>-Fragment in Frage, welches im Rahmen einer Umlagerung gebildet wird. Dies erklärt die vergleichsweise geringe Intensität dieses Zerfalls-Kanals. Die zugehörige Auftrettsenergie liegt mit  $15.46 \pm 0.1$  eV ausserdem vergleichsweise hoch. Als neutrales Fragment verbleibt die Summenformel C<sub>2</sub>HN. Unter Annahme einer weiteren Fragmentation dieses Moleküls nach HCN und C ergibt sich unter Berücksichtigung der entsprechenden Standardbildungsenthalpie des atomaren Kohlenstoffs von  $716.67 \pm 0.46$  kJ/mol und von HCN von  $135.14 \pm 2.44$  kJ/mol [109] eine Standardbildungsenthalpie des SNH<sup>+</sup>-Fragment-Ions von  $838 \pm 21$  kJ/mol.

$$m/z = 32$$

Für diesen Massen-Kanal erfolgt eine Zuordnung zum S<sup>+</sup>-Fragment-Ion. Die entsprechende Auftrettsenergie wird zu  $14.84 \pm 0.1$  eV bestimmt. Ein Bei-

trag aus der Photoionisation des molekularen Sauerstoffs kann ausgeschlossen werden, da keine Intensität bei Einsatz der Ionisierungsenergie von  $O_2$  bei  $12.0697 \pm 0.0002$  eV [169] eV zu beobachten ist. Als Neutral-Fragment verbleibt ein Rest mit der Summenformel  $C_2H_2N_2$ . Nimmt man einen Zerfall dieses Fragments zu zwei HCN-Molekülen an, so ergibt sich die Standardbildungsenthalpie des  $S^+$ -Fragments zu  $1359 \pm 21$  kJ/mol. Dies steht im deutlichen Gegensatz zu den zuvor gefundenen Werten (vgl. Kapitel 4.1.1 und 4.1.2) und dem Literaturwert von  $1276.76 \pm 0.80$  kJ/mol [109]. Daraus folgt, dass dieser Zerfall nicht stattfindet. Folglich liegt ein HCN-Dimer vor, wobei hier keine zuverlässigen Zuordnung zu einem der möglichen Isomere erfolgen kann, da keine zuverlässigen Standardbildungsenthalpien bekannt sind [170]. Setzt man den Literaturwert des kationischen Schwefels ein, so erhält man eine Standardbildungsenthalpie von  $353 \pm 20$  kJ/mol für das Neutralfragment. Thermodynamisch am nächsten liegt die Dissoziation von  $C_2N_2H_2$  nach  $H_2$  und Ethandinitril  $(CN)_2$ , was eine Standardbildungsenthalpie von  $309.07 \pm 1.80$  kJ/mol aufweist. Aufgrund der deutlichen Diskrepanz kann hier keine eindeutige Ermittlung eines Neutralfragments erfolgen.

Im vorliegenden Fall sind die Wärmekapazitäten  $C_p$  der beteiligten Fragmente nicht bekannt, so dass die Ermittlung der Standardbildungsenthalpien in guter Näherung durch Verwendung der Gleichungen 2.49 und 2.62 erfolgt. Eine Übersicht der Werte wird in Tabelle 4.16 gezeigt. Die Berechnung der Standardbildungsenthalpie des Schwefel-Ions aus dem Auftrittspotential ist unter den gegebenen Umständen nicht möglich, da über Struktur und Anzahl der begleitenden Neutralfragmente nichts bekannt ist.

| Fragment-Ion   | $\Delta_f H^0$ [kJ/mol] |
|----------------|-------------------------|
| $C_2H_2N_2S^+$ | $1168 \pm 14$           |
| $C_2N_2S^+$    | $1292 \pm 15$           |
| $CHNS^+$       | $1182 \pm 17$           |
| $SNH^+$        | $838 \pm 21$            |

Tabelle 4.16: Standardbildungsenthalpien der ionische Fragmente aus der Photoionisation von 1,2,5-Thiadiazol.

Da die Untersuchung der dissoziativen Photoionisation von 1,2,5-Thiadiazol erstmalig erfolgt und zu den auftretenden Fragment-Ionen keine Werte für die Standardbildungsenthalpien aus anderen Arbeiten bekannt sind, kann hier kein Vergleich mit der Literatur erfolgen. Die Standardbildungsenthalpien werden sofern möglich in den jeweiligen Abschnitten mit denen ähnlicher



Ionen verglichen.

Zusammenfassend werden im vorliegenden Kapitel erstmalig die Photoionisations- und Photofragmentationseigenschaften von 1,2,5-Thiadiazol mit Hilfe von Ionenausbeutekurven im Photonenenergiebereich von der Ionisierungsenergie des Muttermoleküls bei  $10.06 \pm 0.05$  eV bis 20 eV untersucht. Dabei werden ausserdem die Auftretensenergien der Fragment-Ionen  $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{S}^+$  ( $\text{AE} = 10.06 \pm 0.05$  eV),  $\text{C}_2\text{N}_2\text{S}^+$  ( $\text{AE} = 11.34 \pm 0.06$  eV),  $\text{CHNS}^+$  ( $\text{AE} = 11.60 \pm 0.06$ ),  $\text{S}^+$  ( $\text{AE} = 14.84 \pm 0.1$  eV) und  $\text{SNH}^+$  ( $\text{AE} = 15.46 \pm 0.1$  eV) bestimmt (vgl. Tabelle 4.1.3).

Daraus lassen sich die Standardbildungsenthalpien des  $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{S}^+$ -Ions, sowie der Fragment-Ionen  $\text{C}_2\text{N}_2\text{S}^+$ ,  $\text{CHNS}^+$  und  $\text{SNH}^+$  zu  $1168 \pm 14$ ,  $856 \pm 15$ ,  $1182 \pm 17$  und  $838 \pm 21$  kJ/mol bestimmen (vgl. Tabelle 4.16).



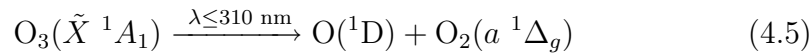
## 4.2 Anregungs-Nachweis-Experimente

### 4.2.1 Photodissoziation von O<sub>3</sub> bei 254 nm

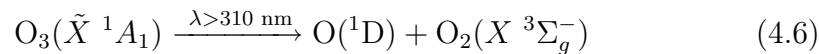
Elektronisch angeregte Atome spielen auf Grund ihres zusätzlichen Energiegehalts, der entscheidend sein kann für die Energiebilanz einer Reaktion, eine besondere Rolle in atmosphärenchemischen Prozessen. Dabei kommt dem elektronisch angeregten atomaren Sauerstoff O(<sup>1</sup>D) eine besondere Bedeutung zu, da einerseits mehrere Bildungsmechanismen existieren und andererseits eine Vielzahl atmosphärenchemisch relevanter Reaktionen in Anwesenheit von O(<sup>1</sup>D) ablaufen, darunter die Generierung des hochreaktiven Hydroxyl-Radikals, dem eine essentielle Bedeutung als atmosphärenchemisches Reinigungsreagenz zukommt [171, 172].

Für die Erzeugung von atomarem Sauerstoff im elektronisch angeregten Zustand O(<sup>1</sup>D) im Labormaßstab hat sich die Photolyse von Ozon als effizient erwiesen [78, 173, 11].

Die Schwelle zur photochemischen Bildung von O(<sup>1</sup>D) und O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ) aus Ozon nach der Gleichung

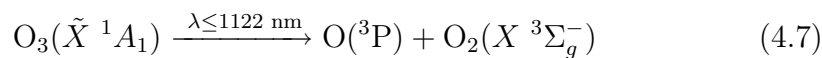


liegt bei einer Wellenlänge von 310 nm [174, 175], allerdings wird bei längeren Wellenlängen ebenfalls eine Bildung von O(<sup>1</sup>D) über den spinverbotenen Prozess



beobachtet [176]. Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Anregungswellenlänge  $\lambda = 254 \text{ nm}$  liegt nahe dem Maximum der Hartley-Bande [177] (vgl. Abbildung 4.14) und der Photoabsorptionsquerschnitt von Ozon beträgt hier ca. 11 Mb [177].

Die Quantenausbeute für den Prozess 4.5 ist größer 0.9 [178, 179, 180]. Der in geringem Ausmaß ablaufende Konkurrenzprozeß kann durch



beschrieben werden. Dabei wird atomarer Sauerstoff im elektronischen

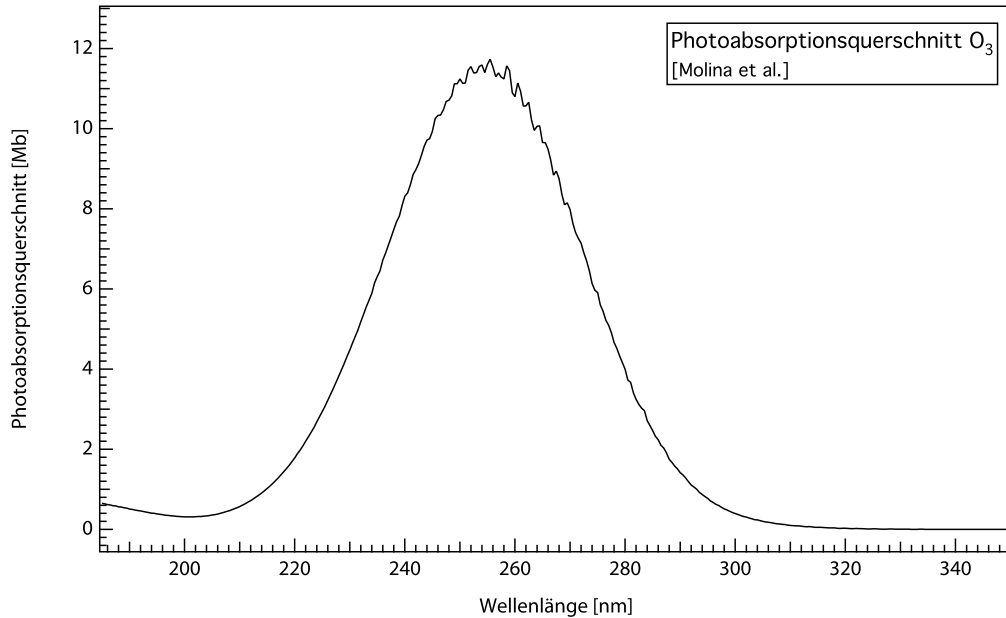


Abbildung 4.14: Photoabsorptionsquerschnitt von Ozon bei einer Temperatur von 298 K [177].

Grundzustand  $O(^3P)$  und hoch schwingungsangeregter molekularer Sauerstoff  $O_2(X^3\Sigma_g^-)$  generiert. Dieser Prozess läuft jedoch nur zu einem vernachlässigbarem Anteil ab [181, 182].

Nach Anregung von Ozon mit  $\lambda = 254$  nm liegt im Wechselwirkungsvolumen folglich eine Mischung von  $O(^1D)$ ,  $O_2(a^1\Delta_g)$ , nicht umgesetztem  $O_3(\tilde{X}^1A_1)$ , einem geringen Anteil von  $O_2(X^3\Sigma_g^-)$  aus dem Restgas und vernachlässigbaren Anteilen von  $O(^3P)$  und  $O_2(X^3\Sigma_g^-)$  aus Prozess 4.7 vor. Bei der Zusammensetzung des Ionensignals von  $O^+$  bei nachfolgender Photoionisation der Mischung mit VUV-Strahlung müssen demzufolge vier Beiträge berücksichtigt werden: die direkte Photoionisation von  $O(^1D)$ , die ionische Fragmentation von  $O_2(^1\Delta_g)$  aus der Photolyse von Ozon, die ionische Fragmentation von  $O_2(X^3\Sigma_g^-)$  aus dem Restgas und die ionische Fragmentation von nicht photolysiertem  $O_3(^1A_1)$ .

Die Schwelle für die adiabatische Ionisation von  $O_3$  liegt bei einer Photonenenergie von  $12.519 \pm 0.004$  eV [183] und die ionische Fragmentation nach  $O_2$  und  $O^+$  beginnt bei  $15.2 \pm 0.1$  eV [183, 11]. Das Ionisierungspotential von molekularem Sauerstoff beträgt  $12.0697 \pm 0.0002$  eV [169] und die ionische Fragmentation von molekularem Sauerstoff ist energetisch bei Photonenenergien

oberhalb von 17.28 eV über den Mechanismus der Ionenpaarbildung [184] möglich. Der Photoabsorptionsquerschnitt von molekularem Sauerstoff bei der verwendeten Anregungswellenlänge von 254 nm beträgt ca.  $2.8 \cdot 10^{-6}$  Mb [134], so dass kein atomarer Sauerstoff aus der Photolyse von  $O_2$  aus dem Restgas berücksichtigt werden muss.

Zur Optimierung des Überlapps von Anregungs- und Nachweis-Puls wird auf ein maximales  $O^+$ -Signal unter Anregungs-Nachweis-Bedingungen justiert. In vorangegangenen Arbeiten dient hierfür eine Nachweis-Photonenenergie von 13.45 eV. Bei dieser Photonenenergie liegt eine intensive Autoionisationsresonanz des atomaren Singulett-Sauerstoffs vor, die durch Anregung eines 2p-Elektrons in ein 3p-Orbital initiiert wird. Der Rydberg-Zustand koppelt effektiv an das  $^2D$ -Kontinuum der ionischen Spezies. Die Untersuchung der Autoionisationsresonanzen von  $O(^1D)$  sind Gegenstand einer zurückliegenden Doktorarbeit im selben Arbeitskreis [80, 11]. In der vorliegenden Arbeit wird eine Photonenenergie von 21.20 eV zum Nachweis des atomaren Singulett-Sauerstoffs verwendet, da hier in theoretischen Arbeiten eine breite Autoionisationsresonanz vorhergesagt wird [185, 12, 186].

Die Flugzeit-Massenspektren von Ozon unter verschiedenen Anregungsbedingungen sind in Abbildung 4.15 dargestellt. Das Nachweis-Spektrum A weist neben dem Massen-Signal von Ozon bei einer Flugzeit von  $5.25 \mu s$  Signale von  $O_2^+$  bei  $4.30 \mu s$  und von  $O^+$  bei  $3.08 \mu s$  auf. Bei der Aufnahme von Massenspektrum B erfolgt zunächst eine Anregung der Ozon-Moleküle mit einer Anregungswellenlänge von 254 nm gefolgt von einer zeitkorrelierten Photoionisation der gebildeten Neutralfragmente mit einer Photonenenergie von 21.20 eV. Es kann eine leichte Abnahme des  $O_3^+$ -Massensignals bei gleichzeitiger Zunahme der  $O_2^+$ - und  $O^+$ -Signale beobachtet werden. Zur Darstellung des Netto-Photolyse-Spektrums wird das Anregungs-Nachweis-Spektrum B so skaliert, dass die Intensität des  $O_3^+$ -Signals identisch mit der Intensität unter Nachweisbedingungen ist. Diese Vorgehensweise gewährleistet bei Bildung der Differenz zwischen dem Nachweis-Spektrum A und dem skalierten Spektrum B die Eliminierung der Beiträge zum  $O_2^+$ - und  $O^+$ -Signal, die nicht aus der Photoionisation der photolytisch gebildeten Neutral-Fragmente stammen. Das Netto-Photolyse-Spektrum ist in Abbildung 4.15 C zu sehen und zeigt eine deutliche Zunahme bei  $3.08 \mu s$ , welche den vorangegangenen Erläuterungen zufolge dem atomaren Singulett-Sauerstoff zugeordnet werden kann. Des Weiteren ist eine Zunahme des Signals bei  $4.30 \mu s$  zu beobachten, die entsprechend Gleichung 4.5 der direkten Photoionisation von  $O_2(^1\Delta_g)$  zuzuschreiben ist.

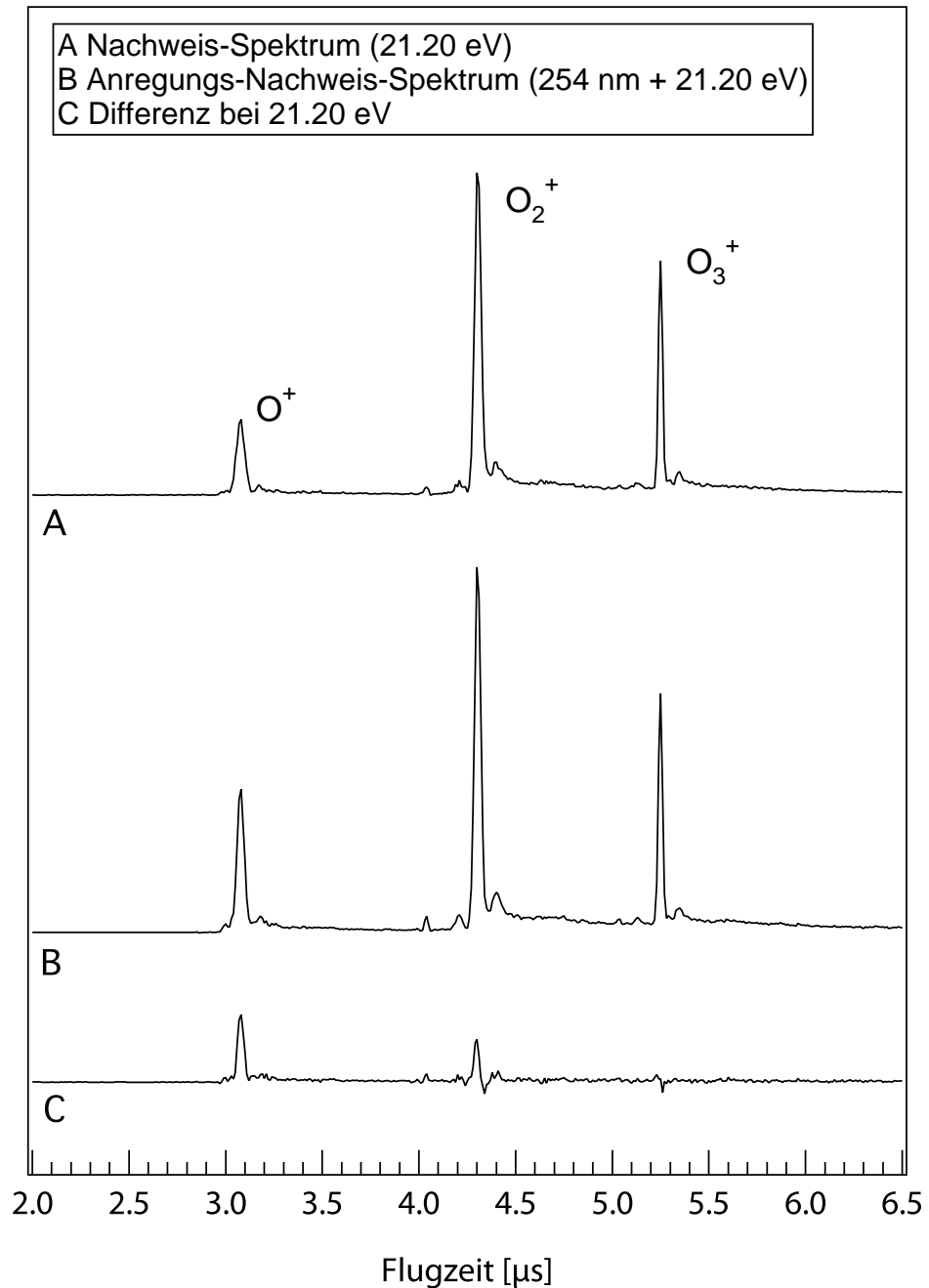


Abbildung 4.15: Photoionisationsmassenspektren von Ozon. (A) Nachweis-Spektrum mit einer Photonenenergie von 21.20 eV. (B) Anregungs-Nachweis-Spektrum bei einer Anregungswellenlänge von 254 nm und einem Nachweisimpuls von 21.20 eV. (C) Differenz (A)-(B), entsprechend dem Netto-Photolyse-Spektrum.

### 4.2.2 Photoionisation von O(<sup>1</sup>D)

Die Elektronenkonfiguration  $1s^2 2s^2 2p^4$  des atomaren Sauerstoffs bildet einen <sup>3</sup>P-Term als elektronischen Grundzustand, sowie die elektronisch angeregten Terme O(<sup>1</sup>D) und O(<sup>1</sup>S) als elektronisch angeregte Zustände [27, 38, 187]. Die energetische Lage der Singulett-Zustände ist um 1.9674 eV für O(<sup>1</sup>D) bzw. um 4.1897 eV für O(<sup>1</sup>S) relativ zum Grundzustand erhöht [188]. Aus der elektronischen Konfiguration  $1s^2 2s^2 2p^3$  des kationischen Sauerstoffs ergibt sich ein <sup>4</sup>S-Grundzustand sowie die energetisch höher liegenden <sup>2</sup>D- und <sup>2</sup>P-Terme. Die Energien der ionischen Rumpfstände relativ zu O(<sup>3</sup>P) betragen 13.6181, 16.9421 bzw. 18.6355 eV [188]. Entsprechend der elektronischen Aktivierung von O(<sup>1</sup>D) liegen diese Werte für den ersten elektronisch angeregten Zustand bei 11.6507, 14.9747 bzw. 16.6681 eV. Die Lebensdauer des elektronisch angeregten O(<sup>1</sup>D) beträgt unter stoßfreien Bedingungen etwa 100 s [189].

Für die Photoionisation der neutralen Sauerstoffatome O(<sup>3</sup>P) und O(<sup>1</sup>D) spielt die Multiplizität der Terme eine essentielle Rolle. So bildet der kationische <sup>4</sup>S-Zustand zusammen mit dem Spin des emittierten Photoelektrons Triplet- und Quintett-Terme. Sowohl der <sup>2</sup>D- als auch der <sup>2</sup>P-Zustand ergeben unter Berücksichtigung des Photoelektrons Singulett- und Triplet-Terme. Daraus folgt, dass die Anregung des atomaren Triplet-Sauerstoffs in alle drei ionischen Zustände möglich ist, während die Anregung des Singulett-Sauerstoffs in den <sup>4</sup>S-Rumpfstand gegen die Spin-Auswahlregel  $\Delta S = 0$  verstößt. Wie in früheren Arbeiten [11] bestätigt, wird das Übergangsverbot im Fall des Singulett-Sauerstoffs befolgt, so dass die Photoionisation erst mit Einsetzen des <sup>2</sup>D-Rumpfstands beobachtet wird. Unterhalb dieser Energie ist eine Reihe von autoionisierenden Rydberg-Übergängen zugänglich [11], die über Spin-Bahn- oder Spin-Spin-Wechselwirkungen an das <sup>4</sup>S-Kontinuum koppeln [38].

Der gemäß Abschnitt 4.2.1 generierte Singulett-Sauerstoff O(<sup>1</sup>D) wird mit Photonen im Energiebereich zwischen 17 und 27 eV ionisiert und die Photoionenausbeutekurve aufgenommen. Die erhaltenen Messdaten sind in Abbildung 4.16 zusammen mit dem Energiebereich zwischen 11.9 und 17 eV [11] aufgetragen.

Der Energiebereich bei Photonenenergien oberhalb von 17 eV weist keine diskreten Resonanzen durch autoionisierende Rydberg-Zustände auf. Die Photoionenausbeute steigt ab einer Energie von ca. 18 eV an und findet ein lokales Maximum in einer breiten und intensiven Resonanz bei einer Photonenenergie von ca. 20.5 eV. Die Struktur weist sowohl auf dem nieder- als

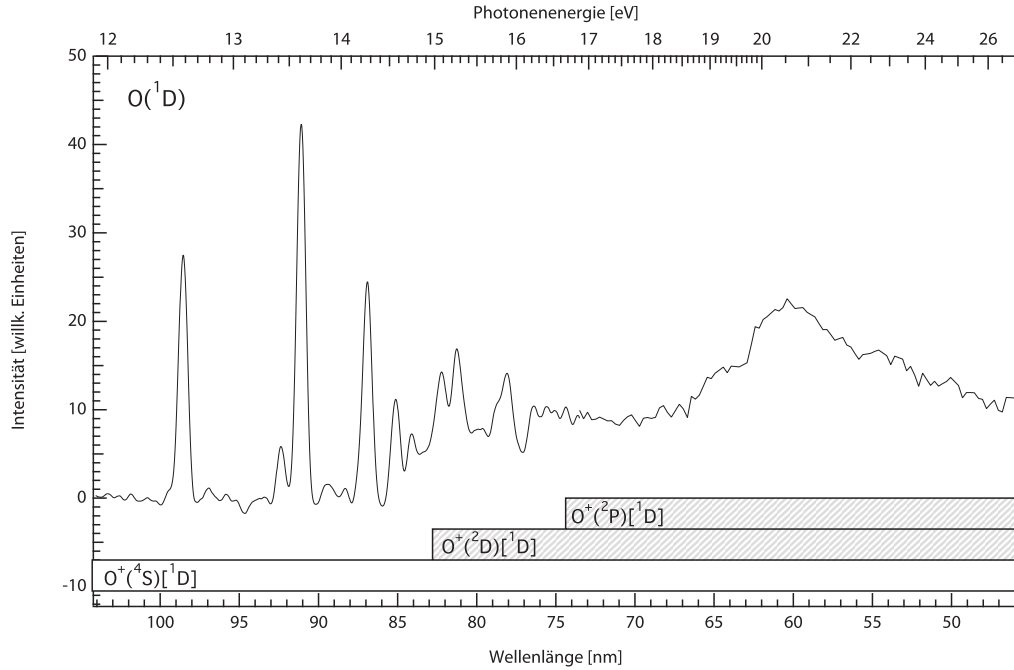


Abbildung 4.16: Photoionenausbeutekurve von  $O(^1D)$ . Die Rydbergresonanzen unterhalb von 16 eV sind in zurückliegenden Arbeiten beschrieben [80,11]. Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist der Energiebereich von 17 bis 27 eV mit der breiten Autoionisationsresonanz um 20.5 eV.

auch auf dem hochenergetischen Teil Schultern auf und mit steigender Photonenenergie verschlechtert sich das Signal-Rausch-Verhältnis geringfügig, was der abnehmenden Lichtintensität der Plasmaquelle in höheren Energiebereichen zuzuschreiben ist. Die Skalierung der Photoionenausbeutekurve auf Absolut-Werte des Photoionisationsquerschnittes erfolgt durch Anpassung an die Werte einer zurückliegenden Arbeit im selben Arbeitskreis, die mit Hilfe der Photolyse von ClO-Radikalen erhalten wurden [13]. Die so erhaltenen Werte stehen in sehr guter Übereinstimmung mit den theoretischen Werten von Bell *et al.* [12].

Zur Photoionisation von  $O(^1D)$  existieren einige theoretische Betrachtungen [185, 12, 190, 191, 192, 193], wovon die neueren Arbeiten autoionisierende Zustände einbeziehen. So prognostizieren die Rechnungen von Bell *et al.* [12] und Zeippen *et al.* [185] im Wellenlängenbereich um 59 nm (21 eV) eine breite Autoionisationsresonanz, die dem Übergang  $2p^4\ ^1D \rightarrow 2s2p^5\ ^1P^o$  zugeordnet wird. Baluja *et al.* [186] finden für den Übergang eine Energie von 21.2114 eV ohne Berücksichtigung relativistischer Effekte und 21.2631 eV mit Be-



rücksichtigung relativistischer Effekte. Für die energetische Lage des  $2s^1 2p^5$   $^1P$ -Zustandes relativ zum  $^1D$ -Term wird von Moore ein aus experimentellen Daten extrapolierter Wert von 21.5694 eV [194] angegeben. Bisher existiert keine experimentelle Evidenz für diesen Übergang.

### Coster-Kronig-Resonanz von $O(^1D)$

Aufgrund der Struktur und energetischen Lage der beobachteten breiten Autoionisationsresonanz mit Maximum bei ca. 20.5 eV und durch Vergleich mit den theoretischen Arbeiten, kann diese einer Anregung gemäß  $2p^4 \ ^1D \rightarrow 2s^1 2p^5 \ ^1P^o$  mit nachfolgender Autoionisation zugeordnet werden. Der Prozess der Inner-Valenz-Anregung wird als Coster-Kronig-Prozess bezeichnet (vgl. Abschnitt 2.4.6). Das Linien-Profil eines derartigen Übergangs lässt sich mit einem Fano-Profil [195, 196, 197] simulieren, was in diesem Fall in der effektiven Wechselwirkung mit dem  $^2D$ -Kontinuum begründet liegt [12].

Das angepasste Fano-Profil wird durch folgende Formel angenähert:

$$\sigma(E) = \sigma_a \frac{q + \left(\frac{E-E_r}{\gamma/2}\right)^2}{1 + \left(\frac{E-E_r}{\gamma/2}\right)^2} + \sigma_b E + \sigma_c. \quad (4.8)$$

Der erste Term der Gleichung steht für das Fano-Profil mit dem  $q$ -Parameter und der Lorentz-Breite  $\gamma$ .  $E_r$  gibt die Energie des ungestörten Übergangs wieder, während  $\sigma_b$  und  $\sigma_c$  die inkohärenten Untergrunds-Beiträge darstellen [173]. Die beiden letztgenannten Beiträge sind notwendig, um dem kontinuierlichen Bereich unter der Resonanz bzw. dessen Wellenlängenabhängigkeit Rechenschaft zu tragen. Bei der Anpassung eines Fano-Profiles an die experimentellen Daten sollen die Schultern um 19.2 bzw. 22 eV nicht berücksichtigt werden, da sie, wie weiter unten ausführlich erläutert wird, Beiträgen aus der ionischen Fragmentation von photolytisch erzeugtem  $O_2(^1\Delta_g)$  zuzuordnen sind. Deshalb dient als Ausgangs-Profil eine Anpassung an die theoretischen Daten von Bell *et al.* [12]. Diese Anpassung deckt sich exakt mit der theoretischen Arbeit von Bell *et al.* [12] und es ergeben sich ein Profilindex  $q$  von  $4.5 \pm 0.05$ , eine Halbwertsbreite  $\gamma$  von  $1.55 \pm 0.006$  eV und eine Energie des ungestörten Übergangs von  $21.021 \pm 0.003$  eV. Die Kurve ist in Abbildung 4.17 gestrichelt eingezeichnet. Dabei muss beachtet werden, dass das Profil, um es mit den experimentellen Daten in Einklang zu bringen, um 650 meV rotverschoben dargestellt ist. Des Weiteren ist die absolute

Intensität zur besseren Übereinstimmung mit den experimentellen Daten um 1.3 Mb verringert. Das erhaltene Profil wird durch Variation der Parameter an die experimentellen Daten angenähert, wobei eine obere und eine untere Grenze angestrebt wird. Die beiden Fano-Profile sind in Abbildung 4.17 als durchgezogene Kurven mit grauer Schattierung dargestellt.

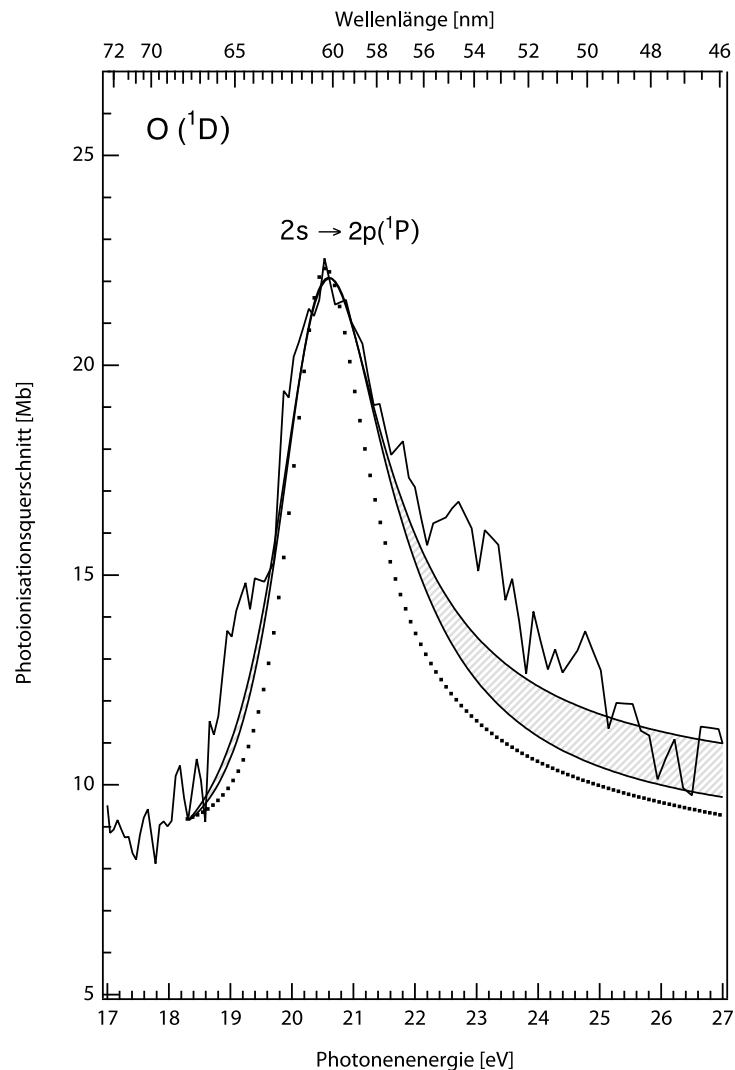


Abbildung 4.17: Photoionenausbeute von  $O(^1D)$  aus der 254-nm-Photolyse von Ozon [173]. Durchgezogene Linie: Experimentelle Daten. Durchgezogenen Kurven: Simulation der experimentellen Daten mittels Fano-Profilen. Gepunktete Linie: Theoretische Arbeiten [12], um 650 meV rotverschoben und um 1.5 Mb reduziert.

Durch Mittelung der Parameter für die beiden Grenzfälle ergeben sich für den Verlauf der experimentell ermittelten Coster-Kronig-Resonanz ein Profindex  $q$  von  $4.25 \pm 0.8$ , eine Halbwertsbreite  $\gamma$  von  $2.2 \pm 0.15$  eV und eine Energie des ungestörten Zustandes von  $20.35 \pm 0.07$  eV. Das Maximum der Resonanz ist bei einer Photonenenergie von  $20.53 \pm 0.05$  eV zu finden und der Photoionisationsquerschnitt beträgt hier  $22.5 \pm 2.3$  Mb. Die Werte sind in Tabelle 4.17 den Werten der Simulation der theoretischen Ergebnisse von Bell *et al.* [12] gegenübergestellt.

|        | $q$            | $\gamma$ [eV]    | $E_r$ [eV]         | $E_{max}$ [eV]   | $\sigma_{max}$ [Mb] |
|--------|----------------|------------------|--------------------|------------------|---------------------|
| exp.   | $4.25 \pm 0.8$ | $2.2 \pm 0.15$   | $20.35 \pm 0.07$   | $20.53 \pm 0.05$ | $22.5 \pm 2.3$      |
| theor. | $4.5 \pm 0.05$ | $1.55 \pm 0.006$ | $21.021 \pm 0.003$ | 21.18            | 23.8                |

Tabelle 4.17: Erhaltene Parameter der Simulation durch ein Fano-Profil für die experimentell erhaltenen Daten und für die theoretischen Werte von Bell *et al.* [12].

Die Gegenüberstellung zeigt im Wesentlichen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Daten aus den theoretischen Arbeiten. Die Form und Intensität der Coster-Kronig-Resonanz ist weitestgehend identisch, was sich vor allem im ähnlichen Profindex  $q$  widerspiegelt. Im Ionisationsquerschnitt im Maximum der Resonanz ist eine geringe Diskrepanz zu beobachten, die allerdings im Rahmen des absoluten Fehlers liegt. Die energetische Lage ist bei den theoretischen Arbeiten um 650 meV relativ zu den experimentellen Arbeiten blauverschoben. Dies wird auf das Modell der theoretischen Simulation zurückgeführt. Die Halbwertsbreite  $\gamma$  liegt bei den experimentell ermittelten Werten deutlich über dem theoretischen Wert, was als Hinweis für eine effektivere Kopplung des  $2s^1 2p^5 \ ^1P^o$ -Zustandes an die ionischen Kontinua gelten kann. Gemäß der Heisenbergschen Unschärferelation

$$\Delta t \cdot \Delta E = \hbar \quad (4.9)$$

ergibt sich eine Lebensdauer des angeregten Zustandes von ca.  $0.30 \pm 0.02$  fs. Setzt man die aus den theoretischen Werten erhaltene Halbwertsbreite  $\gamma$  ein, so erhält man eine Lebensdauer von ca.  $0.43 \pm 0.002$  fs. Die gefundene deutlich kürzere Lebensdauer ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass die Autoionisation des angeregten Zustandes partiell auch in die ionischen Kontinua  $^4S$  und  $^2P$  erfolgt.

Im Folgenden sollen die Abweichungen des Photoionisationsquerschnittes von  $O(^1D)$  von dem Verlauf des angepassten Fano-Profiles diskutiert werden. Bei der gegebenen experimentellen Vorgehensweise werden alle wesentlichen Beiträge zum  $O^+$ -Signal, die nicht aus  $O(^1D)$  stammen, eliminiert. Die einzige Ausnahme bildet ein Anteil aus der ionischen Fragmentation von  $O_2(^1\Delta_g)$ . Eine Subtraktion dieses Anteils ist nicht möglich, da bisher praktisch keine experimentellen oder theoretischen Daten zum Photoionisationsquerschnitt oder zum Fragmentationsverhalten von  $O_2(^1\Delta_g)$  vorliegen. Die Messungen von Cairns *et al.* ergeben lediglich den relativen Photoionisationsquerschnitt im Wellenlängenbereich von 104 bis 112 nm [198]. Die Rolle der ionischen Fragmentation von  $O_2(^1\Delta_g)$  lässt sich aus der Analyse der vorhandenen Photoelektronenspektren abschätzen [199, 200]. Die Schwelle zur Bildung von  $O^+$  aus  $O_2(^1\Delta_g)$  liegt bei einer Photonenenergie von 17.75 eV [183]. Die Zuordnung der Photoelektronenbanden zu den ionischen Rumpfstufen  $X\ ^2\Pi_g$ ,  $A\ ^2\Pi_u$ ,  $C\ ^2\Phi_u$  und  $D\ ^2\Delta_g$  von  $O_2^+$  ergeben vertikale Ionisierungsenergien von 18.11 bzw. 18.91 eV relativ zu  $O_2(^1\Delta_g)$  für die Übergänge nach  $C\ ^2\Phi_u$  bzw.  $D\ ^2\Delta_g$  [199, 200]. Da diese Energien oberhalb der Bildungsschwelle von  $O^+$  aus  $O_2(^1\Delta_g)$  liegen, ist es möglich, dass bei diesen Energien Beiträge in der Photoionenausbeute von  $O^+$  auftreten. Diese Annahme wird gestützt durch Ergebnisse, die mittels CIS-Spektroskopie erhalten wurden [201, 202]. Die Anregung von  $O_2(^1\Delta_g)$  in die  $[(D\ ^2\Delta_g)5p\pi_u]$ - bzw.  $[(D\ ^2\Delta_g)5p\sigma_u]$ -Rydbergzustände koppelt autoionisierend an das  $O_2^+$  ( $X\ ^2\Pi_g$ )-Kontinuum und liegt energetisch oberhalb der Bildungsschwelle von  $O^+$ . Es lässt sich schlussfolgern, dass die beobachteten Abweichungen vom angepassten Fano-Profil der ionischen Fragmentation von photolytisch gebildetem  $O_2(^1\Delta_g)$  zuzuordnen sind.

Zusammenfassend wird im vorliegenden Kapitel die photolytische Erzeugung und der massenspektrometrische Nachweis von  $O(^1D)$  im Photonenenergiebereich von 17 bis 27 eV diskutiert. Dabei wird in den aufgenommenen Photoionenausbeutekurven eine intensive Autoionisations-Resonanz gefunden, die einer Anregung des Übergangs  $2p^4\ ^1D \rightarrow 2s2p^5\ ^1P^o$  mit nachfolgender Autoionisation zugeordnet wird. Das Maximum findet sich bei einer Photonenenergie von  $20.53 \pm 0.05$  eV. Dieser Wert erscheint um 650 meV rotverschoben relativ zu den Ergebnissen theoretischer Arbeiten [12]. Des Weiteren wird durch die Skalierung der Photoionenausbeutekurven auf die Ergebnisse zurückliegender Arbeiten [13] der absolute Photoionisationsquerschnitt des atomaren Singulett-Sauerstoffs  $O(^1D)$  erstmalig im angegebenen Energiebereich zwischen 17 und 27 eV bestimmt.

Die gefundene breite Autoionisations-Resonanz mit der Halbwertsbreite  $\gamma$

---

von  $2.2 \pm 0.15$  eV eignet sich für die zustands-selektive Detektion von atomarem Singulett-Sauerstoff, was vor allem für astrophysikalische und atmosphärenchemische Prozesse von Bedeutung ist. Durch die große Halbwertsbreite sind dabei quantitative Studien möglich, ohne dass das experimentelle Auflösungsvermögen einen limitierenden Faktor darstellt.

### 4.2.3 Photodissoziation von CS<sub>2</sub> bei 193 nm

Die Ergebnisse der Photoionisationsexperimente des elektronisch angeregten atomaren Sauerstoffs O(<sup>1</sup>D) lassen die Untersuchung des isovalenzelektronischen atomaren Schwefels im ersten elektronisch angeregten Zustand S(<sup>1</sup>D) interessant erscheinen, da hier ein verstärkter Einfluss von Spin-Bahn-Kopplungseffekten zu erwarten ist und die Photoionisation bei Photonenenergien  $h\nu > 13.5$  eV bisher nicht untersucht ist. Die Erzeugung des atomaren Singulett-Schwefels in der Gasphase erfolgt in der Regel durch die Photodissoziation von CS<sub>2</sub> und ist mehrfach untersucht [122, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 8, 209]. Alternativ ergibt sich die Möglichkeit der Photolyse organischer Vorläufer-Moleküle wie CH<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S und C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>S [210, 211, 212, 213, 3, 214, 215]. In der vorliegenden Arbeit wird die Photolyse von CS<sub>2</sub> bei einer Anregungswellenlänge von 193 nm angewandt, da sich Experimente mit den organischen Ausgangssubstanzen auf Grund des erhöhten Mehrphotonenabsorptionsquerschnitts als problematisch erwiesen haben.

Der Ein-Photonen-Absorptionsquerschnitt von CS<sub>2</sub> bei einer Wellenlänge von 193 nm beträgt  $\sigma = 288$  Mb [91] (vgl. Abbildung 4.18).

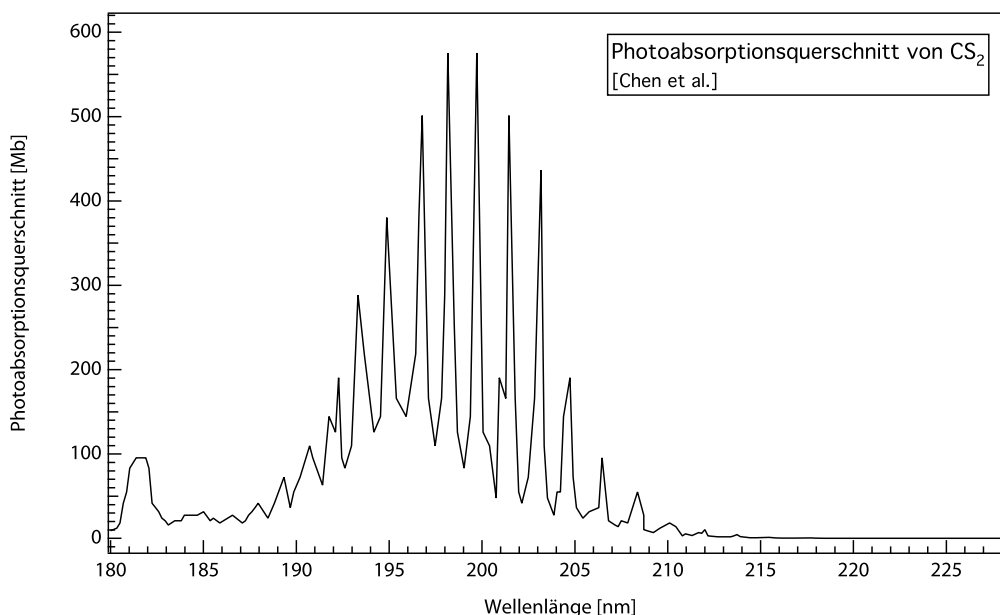
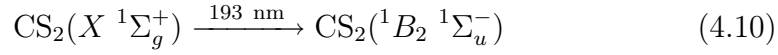
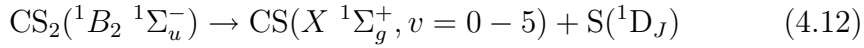
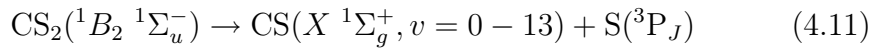


Abbildung 4.18: Photoabsorptionsquerschnitt von CS<sub>2</sub> bei einer Temperatur von 298 K [91].

Die Anregung führt zu einer Bevölkung des  ${}^1B_2$   ${}^1\Sigma_u^-$ -Zustandes:



Das angeregte CS<sub>2</sub> Molekül besitzt eine quasilineare Symmetrie mit leicht veränderter Geometrie relativ zum Grundzustand [122], hat eine Lebensdauer von  $\tau \approx 10^{-12}$  s [122] und dissoziiert prädissoziativ [216] über zwei verschiedene Kanäle [209]:



Das Verzweigungsverhältnis der beiden Dissoziationskanäle wurde in der Literatur mit Werten zwischen 0.25 bis 6 kontrovers diskutiert [203, 204, 206, 216, 217], wobei sich in der aktuellsten Quelle ein Verhältnis von

$$\text{S}(^3P_J)/\text{S}(^1D_J) = 1.6 \pm 0.3 \quad (4.13)$$

findet [217]. Die Ermittlung des Verzweigungsverhältnisses unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen erfolgt in Kapitel 4.2.6 mit Hilfe der theoretisch berechneten Photoionisationsquerschnitte der beiden Schwefel-Spezies [218].

Die Schwellenwerte für die Dissoziation von CS<sub>2</sub> sind in nachfolgender Tabelle gezeigt:

| Produkte | elektron. Zustand CS | elektron. Zustand S | Energie [eV] |
|----------|----------------------|---------------------|--------------|
| CS + S   | $X^1\Sigma_g^+$      | $^3P_J$             | 4.46         |
| CS + S   | $X^1\Sigma_g^+$      | $^1D_J$             | 5.60         |
| CS + S   | $X^1\Sigma_g^+$      | $^1S_J$             | 7.21         |

Tabelle 4.18: Photodissoziation von CS<sub>2</sub>. Übersicht der Schwellenwerte für die Bildung des Schwefel-Fragments in den unterschiedlichen elektronischen Zuständen [219].

Für Ein-Photonen-Prozesse sind energetisch keine elektronisch höher angeregten Zustände für die beiden Fragmente zugänglich.

Da das Interesse der vorliegenden Arbeit in erster Linie dem atomaren Schwefel im elektronisch angeregten Zustand S(<sup>1</sup>D) gilt, ist die zuverlässige Unterscheidung zwischen den Beiträgen aus den beiden gebildeten Schwefel-Spezies

$S(^1D)$  und  $S(^3P)$  von großer Bedeutung. Eine zustandsselektive Subtraktion der Anteile von  $S(^3P)$  kann nur erfolgen, wenn die Aufnahme der Photoionenausbeute von  $S(^3P)$  unter den gleichen experimentellen Bedingungen erfolgt. Zu diesem Zweck werden Anregungs-Nachweis-Experimente an  $S_2O$  bei einer Anregungswellenlänge von 308 nm durchgeführt, woraus die Photoionenausbeutekurve von  $S(^3P)$  (vgl. Kapitel 4.2.5) bestimmt werden kann.

Nach Anregung von  $CS_2$  mit einer Wellenlänge von 193 nm nach Gleichung 4.11 bzw. 4.12 liegt im Wechselwirkungsvolumen eine Mischung aus  $S(^3P)$ ,  $S(^1D)$ ,  $CS(X^1\Sigma_g^+)$ , nicht photolysiertem  $CS_2$  und geringen Anteilen an  $N_2$  und  $O_2$  aus dem Restgas vor.

In den durchgeführten Experimenten ist das Massen-Signal bei  $m/z = 32$  von Interesse. Hier können prinzipiell Anteile aus der direkten Photoionisation der beiden atomaren Schwefel-Spezies, der direkten Photoionisation von molekularem Sauerstoff, sowie der ionischen Fragmentation von nicht photolysiertem  $CS_2$  bzw. photolytisch gebildetem  $CS$  eine Rolle spielen.

Die Ionisierungsenergie des photolytisch gebildeten Schwefels liegt bei 10.36 eV im Falle von  $S(^3P)$  und bei 9.21 eV für  $S(^1D)$  [3]. Der atomare Schwefel im elektronischen Grundzustand  $S(^3P)$  weist bei einer Photonenenergie von  $h\nu = 10.70$  eV eine Autoionisationsresonanz auf [220, 10], weshalb diese Energie zum Nachweis der Photolysefragmente verwendet wird. Bei dieser Photonenenergie ist gewährleistet, dass Anteile von molekularem Sauerstoff aus dem Restgas, der in der einfach kationischen Form analog zu atomarem Schwefel das Masse-Ladungs-Verhältnis  $m/z = 32$  aufweist, keinen Beitrag leisten, da das Ionisierungspotential von  $O_2$  bei  $12.0697 \pm 0.0002$  eV [169] liegt. Andere denkbare Beiträge werden im Folgenden diskutiert.

Abbildung 4.19 zeigt Massenspektren von  $CS_2$  unter verschiedenen Bedingungen. In Spektrum 4.19 A ist ein Photoionisationsmassenspektrum bei der Photonenenergie  $h\nu = 10.70$  eV gezeigt. Bei dieser Photonenenergie findet keine ionische Fragmentation statt, so dass neben dem Signal des Mutterions  $CS_2^+$  lediglich vernachlässigbare Anteile der Fragmente durch einen geringen Anteil Strahlung aus zweiter Gitterordnung zu sehen sind. Die ionische Fragmentation von  $CS_2$  nach  $S^+$  und  $CS$  tritt erst ab Photonenenergien von  $14.78 \pm 0.07$  eV auf (vgl. Kapitel 4.1.1).

Spektrum 4.19 B zeigt die auftretenden Signale unter Anregungs-Nachweis-Bedingungen. Der Puls des ArF-Exzimer-Lasers ( $\lambda = 193$  nm;  $h\nu = 6.42$  eV) verursacht durch Multiphotonenionisation (MPI) intensive Massensignale, die um die Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Nachweispuls zu kürzeren Flugzeiten verschoben erscheinen. Ausserdem sind diese Signale stark verbreitert, was zum einen auf die hohe kinetische Energie der Frag-



mente und zum anderen auf leichte Schwankungen in der Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Nachweislaser zurückzuführen ist. Neben den MPI-Signalen ist eine starke Abnahme des  $\text{CS}_2^+$ -Signals, sowie eine Zunahme auf dem Schwefelkanal bei einer Flugzeit von  $t = 2.5 \mu\text{s}$  zu beobachten.

Um die Anteile aus der Multi-Photonen-Ionisation zu eliminieren, wird die Differenz aus Anregungs-Nachweis-Spektrum (4.19 B) und dem reinen MPI-Spektrum (4.19 C) gebildet. Um weiterhin zu gewährleisten, dass die Zunahme auf die Bildung atomaren Schwefels zurückzuführen ist, wird die Differenz bei zwei unterschiedlichen Photonenenergien des Nachweispulses gebildet. Zum einen bei 10.70 eV, was einer Autoionisationsresonanz des atomaren Triplett-Schwefels entspricht (vgl. 4.19 D) und zum anderen bei 10.25 eV, wo keine resonanten Prozesse eine Rolle spielen und die Photoionisationseffizienz des atomaren Triplett-Schwefels gering ist (vgl. 4.19 E).

Der positive Beitrag auf dem Massensignal von  $\text{S}^+$  im Differenzspektrum 4.19 D kann als Nachweis für die photolytische Bildung von atomarem Schwefel aus der Photolyse von  $\text{CS}_2$  bei 193 nm gewertet werden. Ein Anteil an  $\text{S}^+$  aus der ionischen Fragmentation von  $\text{CS}_2$  ( $\text{AE} = 14.78 \pm 0.07 \text{ eV}$ , vgl. Kapitel 4.1.1) sowie Anteile von molekularem Sauerstoff ( $\text{IE} = 12.0697 \pm 0.0002 \text{ eV}$  [169]) können, wie bereits erwähnt, ausgeschlossen werden. Des Weiteren spielt die ionische Fragmentation des photolytisch gebildeten CS-Radikals nach C und  $\text{S}^+$  erst oberhalb einer Photonenenergie von  $h\nu = 17.699 \pm 0.025 \text{ eV}$  ( $\lambda = 70.05 \pm 0.1 \text{ nm}$ ) eine Rolle [113].

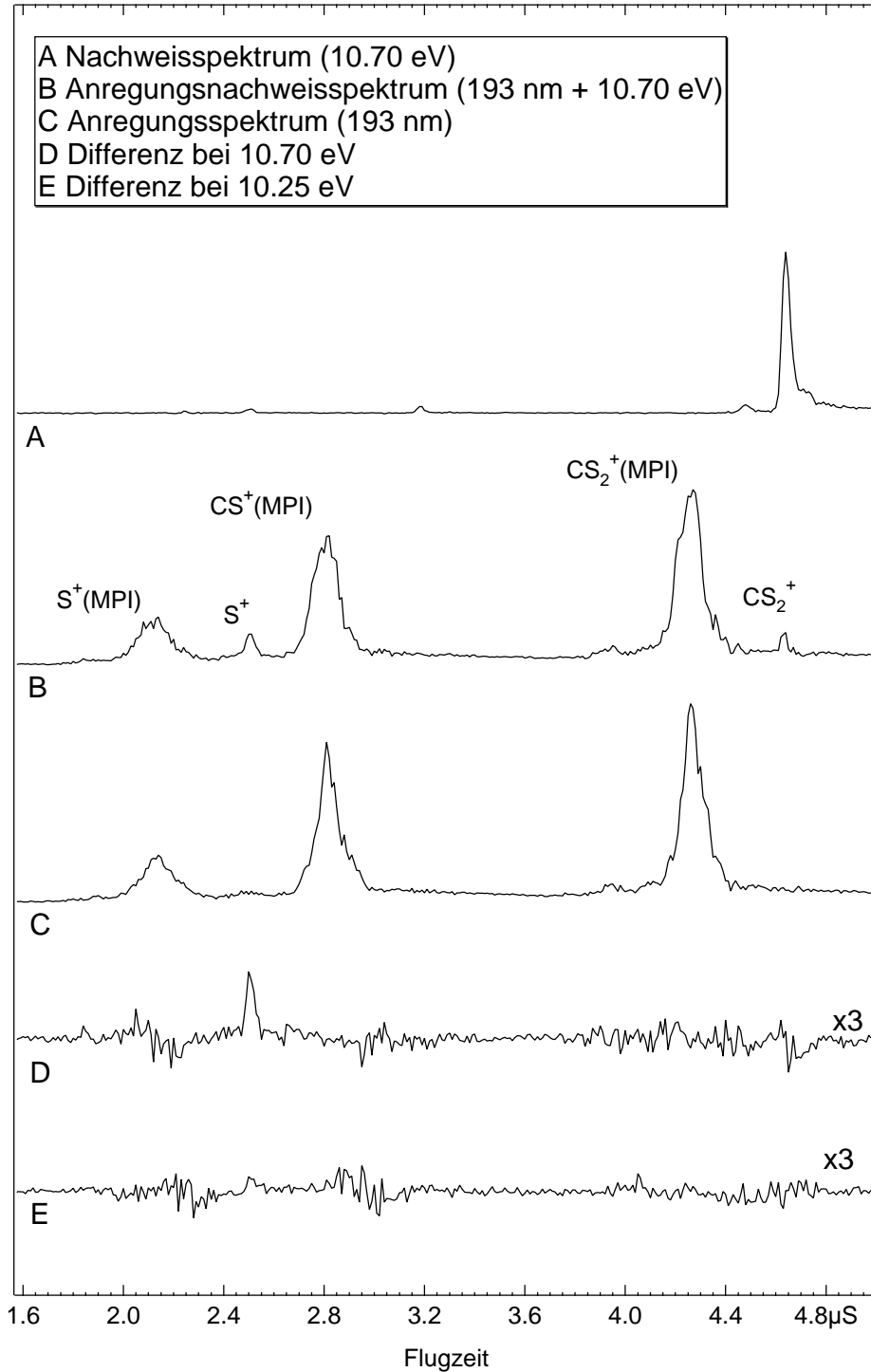


Abbildung 4.19: Photoionisationsmassenspektren von CS<sub>2</sub> unter verschiedenen Anregungsbedingungen. (A) Nachweispuls mit 10.70 eV. (B) Anregungspuls mit 193 nm und Nachweispuls mit 10.70 eV mit 400 ns Verzögerung. (C) Anregungspuls bei 193 nm. (D) Differenzspektrum (B)-(C) bei 10.70 eV. (E) Differenzspektrum bei 10.25 eV.

### Photoionisation von atomarem Schwefel in den Zuständen $S(^3P)$ und $S(^1D)$

Variiert man die Photonenenergie der ionisierenden Strahlung, so erhält man die Photoionenausbeutekurven der jeweiligen ionischen Spezies. Unter Anregungs-Nachweis-Bedingungen sind so auch die Photoionenausbeutekurven der photolytisch gebildeten Schwefel-Atome bzw. der begleitenden Molekül-Fragmente zugänglich. Gelangt man zu höheren Photonenenergien, so müssen die Beiträge, die bei der zuvor diskutierten Photonenenergie von 10.70 eV ausgeschlossen werden konnten, berücksichtigt werden. Zum einen setzt oberhalb einer Photonenenergie von  $h\nu = 14.78 \pm 0.07$  eV die ionische Fragmentation von nicht-photolysiertem  $CS_2$  nach  $S^+$  ein (vgl. Kapitel 4.1.1). Zum anderen tritt bei der gleichen Massenzahl molekularer Sauerstoff  $O_2$  oberhalb einer Photonenenergie von  $h\nu = 12.0697 \pm 0.0002$  eV [169] auf. Diese beiden Beiträge werden durch Aufnahme der Photoionenausbeutekurven unter Nachweisbedingungen ohne vorherige Anregung bzw. durch Aufnahme von Restgas-Ionenausbeuten bestimmt und durch anschließende Subtraktion eliminiert.

Einen dritten möglichen Beitrag zum Massenkanal des atomaren Schwefel stellt die bereits erwähnte ionische Fragmentation von photolytisch gebildetem  $CS$  nach  $S^+$  dar (vgl. Abbildung 4.20 [113]).

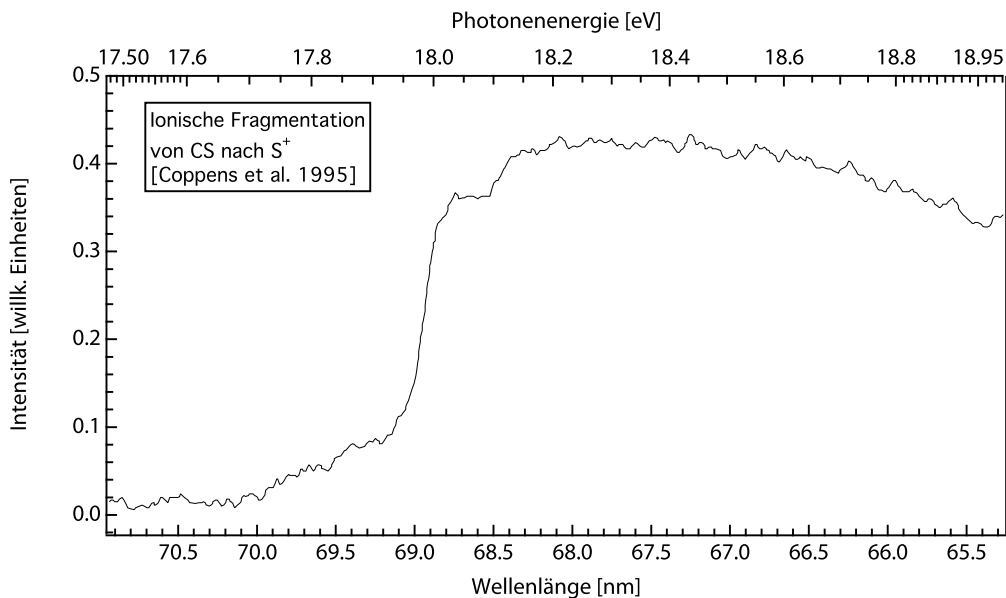


Abbildung 4.20: Photoionenausbeute von  $S^+$  aus der ionischen Fragmentation von  $CS$ -Radikalen [113].

Dieser Prozess setzt oberhalb einer Photonenenergie von  $h\nu = 17.699 \pm 0.025$  eV ( $\lambda = 70.05 \pm 0.1$  nm) [113] ein. Ein steiler Anstieg in der Ionenausbeutekurve ist bei  $h\nu = 17.92 \pm 0.025$  eV ( $\lambda = 69.20 \pm 0.1$  nm) zu beobachten [113]. In der Photoionenausbeutekurve in Abbildung 4.22 ist bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 69.15$  nm eine sprunghafte Zunahme der Intensität des Schwefel-Signals um ca. 5% zu beobachten. Dies ist auf die diskutierte ionische Fragmentation von CS zurückzuführen. Daraus lässt sich folgern, dass die ionische Fragmentation von CS im Wellenlängenbereich  $\lambda \leq 69.15$  nm einen geringen Einfluss auf die Ionenausbeutekurve hat, während die Strukturen bei  $\lambda > 69.15$  nm ausschliesslich dem photolytisch gebildeten atomaren Schwefel zuzuordnen sind. Bei  $\lambda \leq 69.15$  nm wird der Anteil an  $S^+$  aus der ionischen Fragmentation von photolytisch gebildetem CS als vernachlässigbar klein eingeschätzt, da der Einfluss auf die Ionenausbeutekurve von  $S^+$  im Maximum der Bildungseffizienz gerade 5% beträgt und im weiteren Verlauf abnimmt.

In Abbildung 4.21 ist die Ionenausbeute des atomaren Schwefels unter Nachweis- und Anregungs-Nachweis-Bedingungen gezeigt.

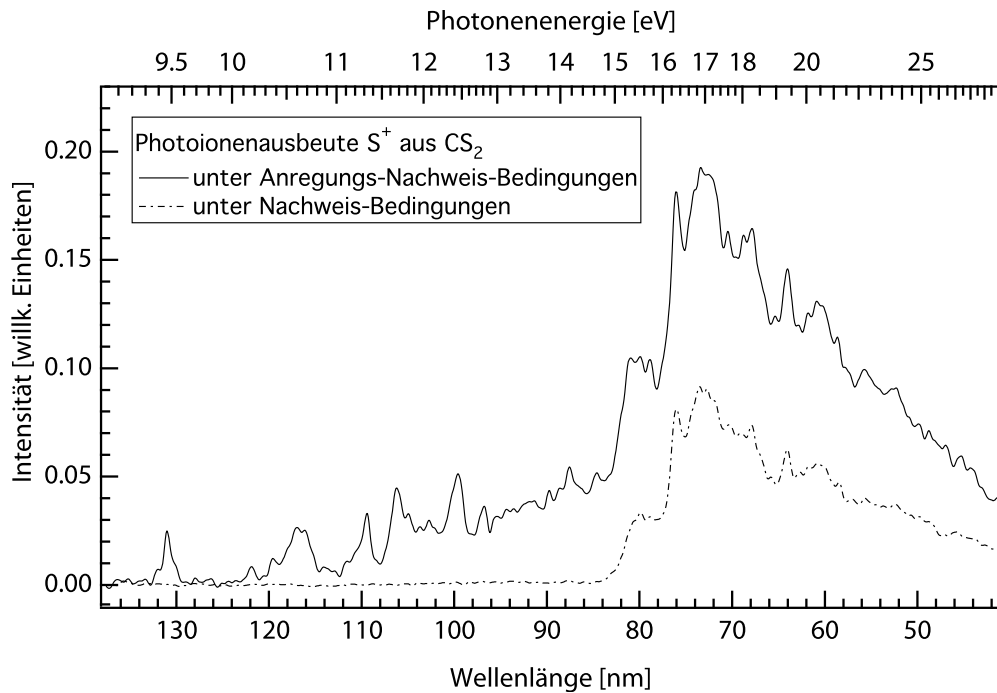


Abbildung 4.21: Photoionenausbeutekurve von  $S^+$  aus  $CS_2^+$  ohne (gestrichelt, skaliert) und mit vorheriger Anregung mit  $\lambda = 193$  nm.

Dabei ist die Kurve unter Nachweis-Bedingungen so skaliert, dass die In-

tensität dem tatsächlichen Anteil aus der ionischen Fragmentation von nicht photolysiertem  $\text{CS}_2$  entspricht. Der Anteil wird erhalten, indem das Integral über das Massen-Signal von  $\text{CS}_2^+$  in Abhängigkeit von der Photonenenergie der ionisierenden Strahlung unter Nachweis-Bedingungen auf die entsprechende Photoionenausbeutekurve von  $\text{CS}_2^+$  unter Anregungs-Nachweis-Bedingungen skaliert wird. Der Skalierungsfaktor, der erforderlich ist, um die beiden Kurven zur Deckung zu bringen ist dabei immer  $< 1$  und wird im Folgenden auf die Photoionenausbeutekurve von  $\text{S}^+$  unter Nachweis-Bedingungen angewandt. Da das Verhältnis von  $\text{S}^+$ - zu  $\text{CS}_2^+$ -Signal bei einer gegebenen Photonenenergie unter Nachweis-Bedingungen konstant ist, ist somit gewährleistet, dass der Anteil von  $\text{S}^+$  aus der ionischen Fragmentation von nicht photolysiertem  $\text{CS}_2$  eliminiert wird.

Die erhaltenen Netto-Photolyse-Spektren werden auf die relative Lichtintensität des laserproduzierten Plasmas im jeweiligen Energiebereich normiert. Für die Photoionenausbeute des photolytisch generierten atomaren Schwefels erhält man die in Abbildung 4.22 gezeigte Kurve.

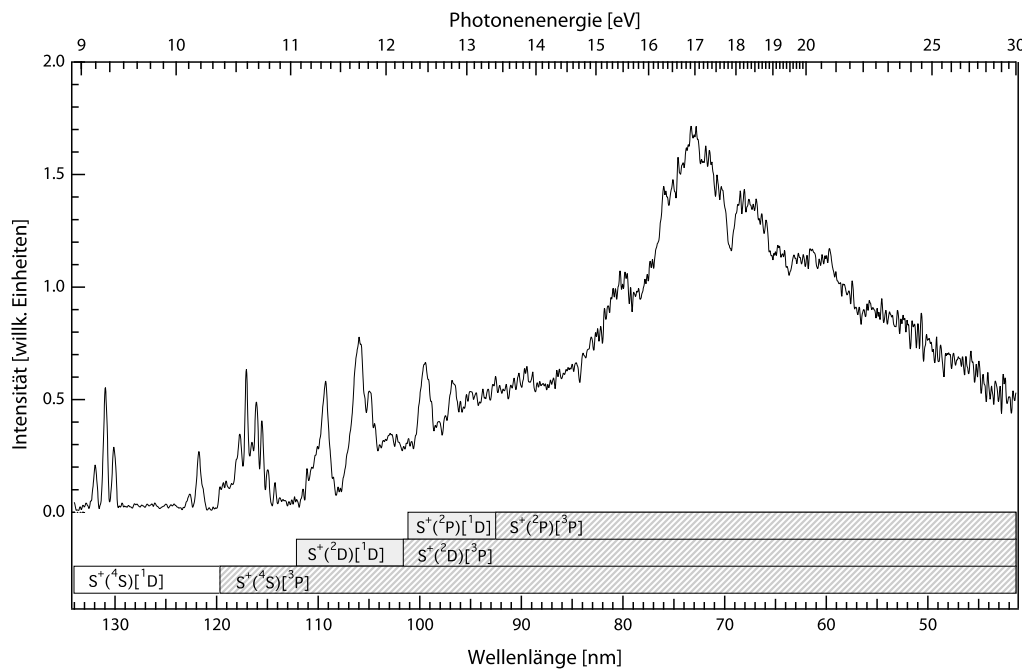


Abbildung 4.22: Photoionenausbeutekurve von  $\text{S}^+$  nach Anregung von  $\text{CS}_2$  mit  $\lambda = 193 \text{ nm}$ . Die Anteile von  $\text{S}^+$  aus der ionischen Fragmentation, sowie Anteile von molekularem Sauerstoff sind eliminiert und die Ionenausbeute ist auf die relative Strahlungsintensität normiert.

Die Photoionenausbeutekurve des atomaren Schwefels enthält Anteile aus  $S(^3P)$  und  $S(^1D)$ , wobei das exakte Verhältnis unter den gegebenen experimentellen Bedingungen in Kapitel 4.2.6 ermittelt wird. Beim Einsatz des  $^4S$ -Kontinuums für den elektronisch angeregten Schwefel  $S(^1D)$  ist keine Signalintensität auf dem Massenkanal des atomaren Schwefels zu beobachten. Dies steht im Einklang mit der Spin-Auswahlregel  $\Delta S = 0$ , die die direkte Photoionisation von  $S(^1D)$  nach  $S^+(^4S)$  verbietet.

Unterhalb des Einsatzes des  $^4S$ -Kontinuums für  $S(^3P)$  bei 10.36 eV treten Rydberg-Resonanzen von  $S(^1D)$  auf, die über Autoionisation an das  $^4S$ -Kontinuum koppeln. Bei 10.36 eV findet man eine sprunghafte Zunahme der Ionisationseffizienz, die der direkten Photoionisation von  $S(^3P)$  zugeordnet werden kann. Oberhalb von 10.36 eV überlagern sich autoionisierende Strukturen der beiden Schwefel-Spezies, wobei die Intensität zwischen den resonanten Strukturen im Bereich um 11 eV auf Null abfällt. Dies wird auch von Berkowitz *et al.* [220] beobachtet und im Kapitel 4.2.5 ausführlicher behandelt.

Die unterschiedlichen Energiebereiche werden in gesonderten Kapitel für den jeweiligen elektronischen Zustand ausgiebig analysiert. Abbildung 4.23 zeigt das Anregungsschema des atomaren Schwefels für die unterschiedlichen elektronischen Zustände im Energiebereich der auftretenden Rydberg-Resonanzen.

Da die Anregung eines 3p-Elektrons gemäß der Auswahlregel für Ein-Elektronen-Übergänge  $\Delta l = \pm 1$  nur in ein s- oder d-Orbital erfolgen kann, existieren für die beiden elektronischen Schwefel-Zustände  $^3P$  und  $^1D$  je eine  $ns$ - und eine  $nd$ -Rydberg-Serie, die gegen die jeweiligen ionischen Kontinuumszustände  $^2D$  und  $^2P$  konvergieren.

Die Photoionenausbeutekurve nimmt im weiteren Verlauf oberhalb einer Photonenenergie von ca. 14.5 eV deutlich zu und findet ein Maximum bei ungefähr 17 eV. Die breite Struktur wird auf der niederenergetischen Seite von einer Schulter überlagert, während auf der hochenergetischen Seite eine Fensterresonanz auftritt. Eine genaue Analyse dieser Strukturen und eine Zuordnung zu den Schwefel-Atomen in den Zuständen  $S(^3P)$  und  $S(^1D)$  erfolgt in den nachfolgenden Kapiteln.

Kapitel 4.2.4 befasst sich mit der Photodissoziation von  $S_2O$  bei einer Anregungswellenlänge von 308 nm, woraus bei nachfolgender Photoionisation mit variabler Photonenenergie die Photoionenausbeutekurve von  $S(^3P)$  ermittelt wird (vgl. Kapitel 4.2.5). Hier werden die Autoionisationsresonanzen des atomaren Triplett-Schwefels diskutiert.

In Kapitel 4.2.6 wird aus den zuvor gewonnenen Photoionenausbeutekurven von atomarem Schwefel in den Zuständen  $S(^3P)$  und  $S(^1D)$  und von rei-

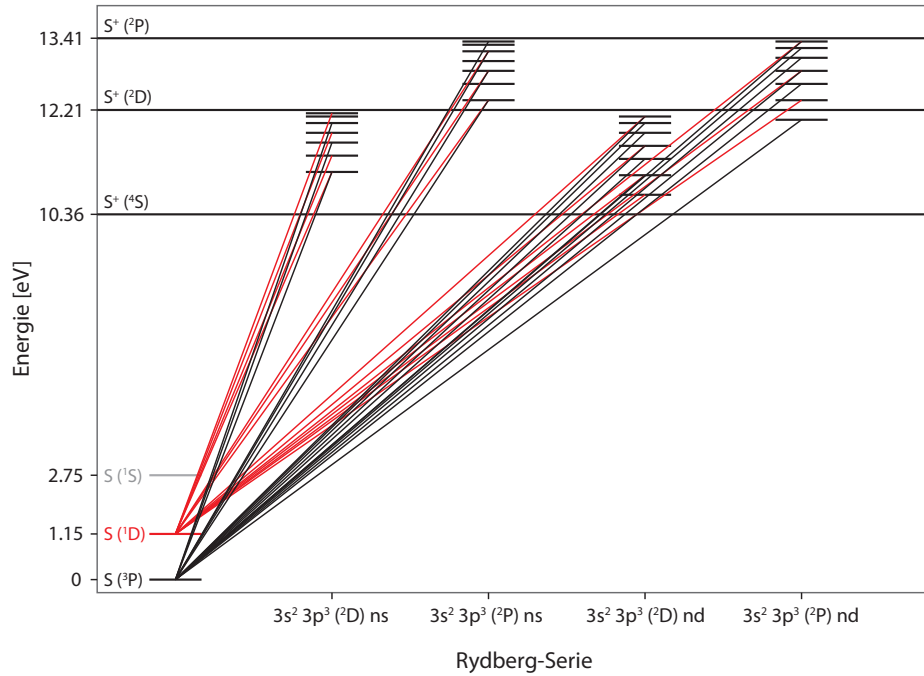
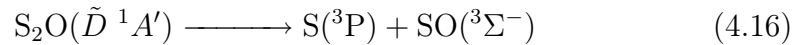
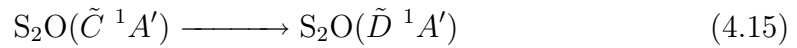
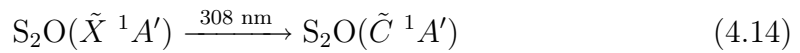


Abbildung 4.23: Termschema des atomaren Schwefels mit den elektronischen Zuständen  $S({}^3P)$ ,  $S({}^1D)$  und den zugehörigen Rydbergzuständen. Die energetische Lage der einzelnen Zustände ist Referenz [26] entnommen.

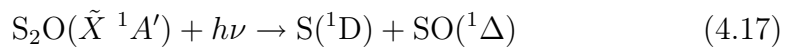
nem Triplett-Schwefel die Photoionisationseffizienz des atomaren Singulett-Schwefels  $S({}^1D)$  ermittelt und es werden die autoionisierenden Strukturen diskutiert.

#### 4.2.4 Photodissoziation von S<sub>2</sub>O bei 308 nm

Die Photodissoziation von Dischwefelmonoxid S<sub>2</sub>O im UV-Vis-Bereich ist vielfach untersucht [123, 126, 127, 128, 221, 222, 223]. Im Wellenlängenbereich zwischen 280 und 350 nm tritt ein strukturiertes Bandensystem auf. Für den absoluten Absorptionsquerschnitt liegen bisher keine Daten vor, jedoch geht aus der Abschätzung von relativen Intensitäten im Absorptionsspektrum ein Maximum um 308 nm hervor [127]. Das Bandensystem resultiert aus den Schwingungszuständen des elektronischen Übergangs  $\tilde{X}^1A' \rightarrow \tilde{C}^1A'$  [127, 128]. Die Anregung erfolgt durch Übergang eines  $\pi$ -Valenzelektrons in ein  $\pi^*$ -Molekülorbital. Der angeregte  $\tilde{C}^1A'$ -Zustand geht in den  $\tilde{D}^1A'$ -Zustand über, welcher prädissoziativ zu den Produkten führt (vgl. Abbildung 4.24):



Thermodynamisch liegt die Dissoziationsschwelle bei  $E = 3.45 \pm 0.01$  eV ( $27830 \pm 80$  cm<sup>-1</sup>, entsprechend  $\lambda = 359.37 \pm 1.03$  nm) [92], jedoch wird eine Prädissoziationsschwelle erst bei  $E = 3.87 \pm 0.02$  eV ( $31172 \pm 160$  cm<sup>-1</sup>, entsprechend  $\lambda = 320.80 \pm 1.63$  nm) beobachtet [222]. Als weiterer Dissoziationskanal wäre ein Zerfall gemäß



denkbar. Die Bildungsschwelle für diesen Zerfall liegt bei 5.38 eV [124] und kann somit bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda = 308$  nm ( $h\nu = 4.03$  eV) nicht erreicht werden. Unter der Annahme, dass nur Ein-Photonen-Prozesse eine Rolle spielen, ist somit gewährleistet, dass der atomare Schwefel aus der Photodissoziation von S<sub>2</sub>O bei einer Anregungswellenlänge von 308 nm ausschliesslich im Zustand S(<sup>3</sup>P) vorliegt.



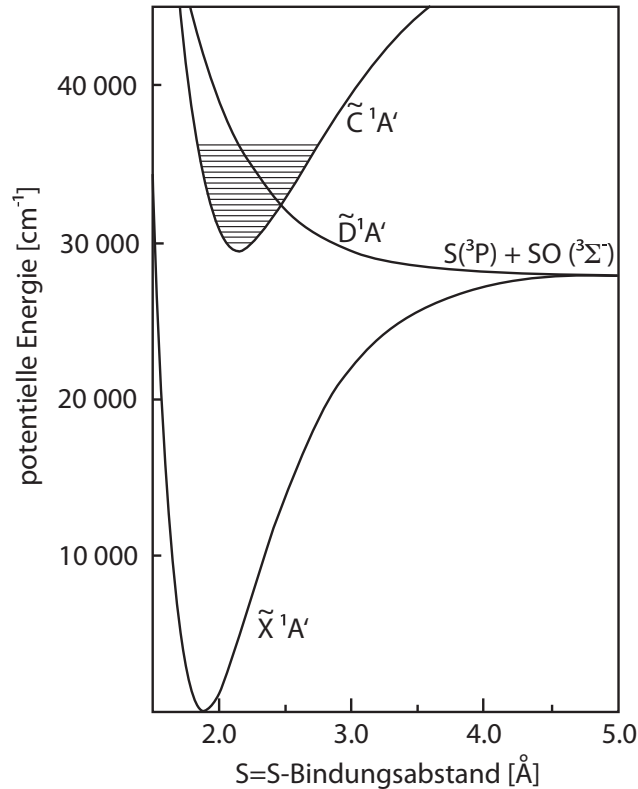


Abbildung 4.24: Schnitt durch die Potentialhyperflächen von S<sub>2</sub>O entlang der S-S-Bindungslänge für die Zustände  $\tilde{X}^1A'$ ,  $\tilde{C}^1A'$  und  $\tilde{D}^1A'$  [129]. Die Anregung mit der Wellenlänge 308 nm führt prädissoziativ zur Bildung von S(<sup>3</sup>P) + SO(<sup>3</sup>Σ<sup>-</sup>).

In Abbildung 4.25 sind Photoionisationsmassenspektren unter verschiedenen Anregungsbedingungen gezeigt. Die Ionisierungsenergie von S<sub>2</sub>O beträgt  $10.54 \pm 0.04$  eV (vgl. Kapitel 4.1.2).

Spektrum 4.25 A ist bei einer Photonenenergie von  $h\nu = 11.72$  eV aufgenommen und zeigt neben dem Mutterion bei einer Flugzeit von  $t = 4.72 \mu\text{s}$  geringe Anteile aus der ionischen Fragmentation von S<sub>2</sub>O bei 23.44 eV, die auf einen geringen Einfluss der 2. Gitterordnung zurückzuführen sind. Das als Trägergas verwendete Argon erscheint im Massenspektrum ebenfalls durch Photoionisation aus der 2. Gitterordnung.

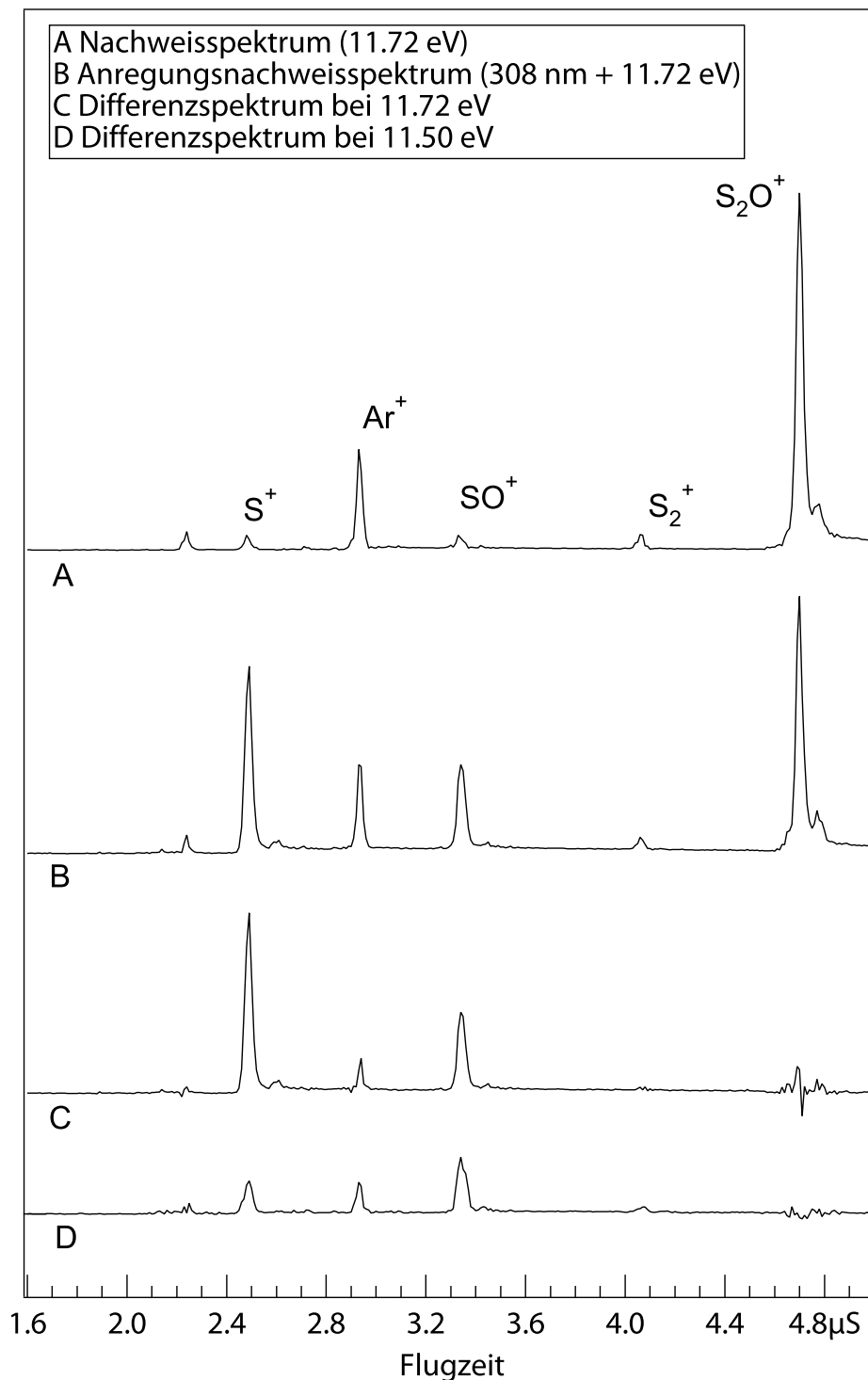


Abbildung 4.25: Photoionisationsmassenspektren von  $\text{S}_2\text{O}$  unter verschiedenen Anregungsbedingungen. (A) Nachweis-Spektrum bei einer Photonenenergie von 11.72 eV. (B) Anregungs-Nachweis-Spektrum bei 11.72 eV nach Anregung mit 308 nm. (C) Differenz-Spektrum auf einer Schwefel-Resonanz bei 11.72 eV. (D) Differenz-Spektrum neben einer Schwefel-Resonanz bei 11.50 eV.

Im Spektrum 4.25 B ist ein Massenspektrum bei vorheriger Anregung der Moleküle im Wechselwirkungsvolumen mit Strahlung der Wellenlänge  $\lambda = 308$  nm zu sehen. Es kann eine Abnahme des Molekül-Ions  $S_2O^+$  und jeweils eine Zunahme auf den ionischen Kanälen der Photolyseprodukte S und SO beobachtet werden, was auf eine erfolgreiche Photodissoziation von  $S_2O$ -Molekülen hinweist. Die Nachweis-Photonenenergie von  $h\nu = 11.72$  eV wird gewählt, da sie mit einer intensiven Autoionisationsresonanz des atomaren Triplett-Schwefels zusammenfällt [10, 220]. Die Ionisierungsenergie des  $SO(^3\Sigma^-)$ -Radikals beträgt  $10.28 \pm 0.01$  eV [224], weshalb in Spektrum B auch auf diesem Massen-Kanal eine Zunahme zu beobachten ist. Die Anregungswellenlänge  $\lambda = 308$  nm ( $h\nu = 4.03$  eV) verursacht keine unerwünschten Multiphotonenionisations-Signale, die andernfalls ebenfalls in Spektrum B zu beobachten wären (vgl. Abbildung 4.19).

Das Spektrum 4.25 C zeigt die Differenz aus 4.25 A und 4.25 B. Dabei wird das Spektrum 4.25 A so skaliert, dass das Signal des Molekül-Ions vollständig verschwindet. Dadurch ist gewährleistet, dass die Signale von  $S^+$  und  $SO^+$  keinen Anteil aus der ionischen Fragmentation des Muttermoleküls mehr enthalten. Da das Argon nicht von der Photolyse beeinflusst wird, wird es durch diese skalierte Subtraktion nicht vollständig eliminiert. Die verbleibenden Massen-Signale bei  $t = 2.50$   $\mu s$  bzw.  $t = 3.35$   $\mu s$  nach erfolgter Subtraktion der Anteile aus der ionischen Fragmentation von nicht photolysiertem  $S_2O$  belegen eine photolytische Bildung von atomarem Schwefel und SO.

Um sicher zu gehen, dass die Zunahme auf dem  $S^+$ -Kanal tatsächlich der Photoionisation des atomaren Triplett-Schwefels  $S(^3P)$  zugeordnet werden kann, ist unter 4.25 D ein Differenzspektrum bei einer Photonenenergie von  $h\nu = 11.50$  eV gezeigt, was einem Minimum im Ionisationsquerschnitt von  $S(^3P)$  entspricht. Hier wird eine deutlich geringere Zunahme des Massen-Signals von  $S^+$  beobachtet (vgl. Abbildung 4.25), was als Nachweis für die photolytische Bildung von  $S(^3P)$  und  $SO(^3\Sigma^-)$  gewertet wird.

Durch Variation der Photonenenergie der ionisierenden VUV-Strahlung aus dem laserproduzierten Plasma soll im Folgenden die Photoionenausbeutekurve bzw. der Photoionisationsquerschnitt des atomaren Triplett-Schwefels  $S(^3P)$  bestimmt werden. Dabei soll durch Einhaltung der identischen experimentellen Bedingungen wie zuvor bei der Photoionisation des atomaren Schwefels in den Zuständen  $S(^3P)$  und  $S(^1D)$  aus der Photolyse von  $CS_2$  eine nachfolgende Subtraktion der Ergebnisse ermöglicht werden, um Informationen zum Photoionisationsquerschnitt des ersten elektronisch angeregten Zustands des atomaren Schwefels  $S(^1D)$  zu erhalten.

### 4.2.5 Photoionisation von S( $^3P$ )

Der elektronische Grundzustand des atomaren Schwefels S( $^3P$ ) mit der Elektronenkonfiguration  $3s^23p^4$  spaltet durch Spin-Bahn-Effekte in drei Zustände auf:  $^3P_{2,1,0}$ . Die Energiedifferenz zwischen dem  $^3P_2$ -Grundzustand und dem  $^3P_1$ - bzw. dem  $^3P_0$ -Zustand beträgt 49 bzw. 71 meV [16]. Bei Raumtemperatur ist in erster Linie der  $^3P_2$ -Zustand besetzt, weshalb die Beiträge aus den beiden anderen Zuständen vernachlässigt werden können.

Die elektronische Konfiguration des einfach positiv geladenen Schwefelions im Grundzustand ist  $3s^23p^3$  und bildet die Zustände  $^4S$ ,  $^2D$  und  $^2P$ . Die Kontinuumszustände liegen energetisch 10.36, 12.20 und 13.40 eV über dem elektronischen Grundzustand des neutralen Atoms [225]. Diese Zustände bilden analog zum isovalenzelektronischen atomaren Sauerstoff bei Berücksichtigung des emittierten Photoelektrons Terme, die für die optischen Übergänge relevant sind. Der einfach positiv geladene  $^4S$ -Zustand mit Spin  $S = \frac{3}{2}$  bildet mit dem Spin des Elektrons  $s = \pm\frac{1}{2}$  einen Gesamtspin von 1 bzw. 2 und somit Triplet- und Quintett-Terme. Bei analoger Vorgehensweise ergeben sich für die  $^2D$ - und  $^2P$ -Zustände sowohl Singulett- als auch Triplet-Terme. Daraus wird ersichtlich, dass eine optische Anregung aus dem  $^3P_2$ -Grundzustand des Schwefels im Sinne der Spin-Auswahlregel  $\Delta S = 0$  in alle drei Kontinuumszustände erlaubt ist. Wie im nachfolgenden Abschnitt ausführlicher diskutiert wird, handelt es sich im Fall des  $^4S$ -Kontinuums um ein vergleichsweise schwaches Kontinuum. Dementsprechend fällt die Intensität der Photoionenausbeutekurve in den Bereichen unterhalb des  $^2D$ -Kontinuums zwischen den Resonanzen der autoionisierenden Rydberg-Zustände auf Null ab (vgl. Abbildung 4.26).

Zum absoluten Photoionisationsquerschnitt des atomaren Triplet-Schwefels existieren bisher kaum Untersuchungen. Tondello leitet aus dem Absorptionsspektrum des atomaren Schwefels erste Werte für den Ionisationsquerschnitt ab [226]. Aus diesen Daten wird der absolute Photoionisationsquerschnitt bei einer Photonenergie von 14.76 eV von Innocenti *et al.* auf 75 Mb geschätzt [16]. Eine Extrapolation ergibt für die Photonenenergie 16.7 eV einen Wert von 68.7 Mb [16]. Diese Photonenenergie wird gewählt, da hier ein theoretischer Wert, der mit Hilfe der Hartree-Fock-Slater-Methode berechnet wurde, vorliegt. Yeh *et al.* geben für diese Photonenenergie einen Ionisationsquerschnitt von 18.2 Mb an [227]. In Anbetracht der Tatsache, dass die Genauigkeit der von Tondello durchgeführten Messungen mit 50% angegeben wird [226] und in Anbetracht des Näherungs-Charakters der Be-

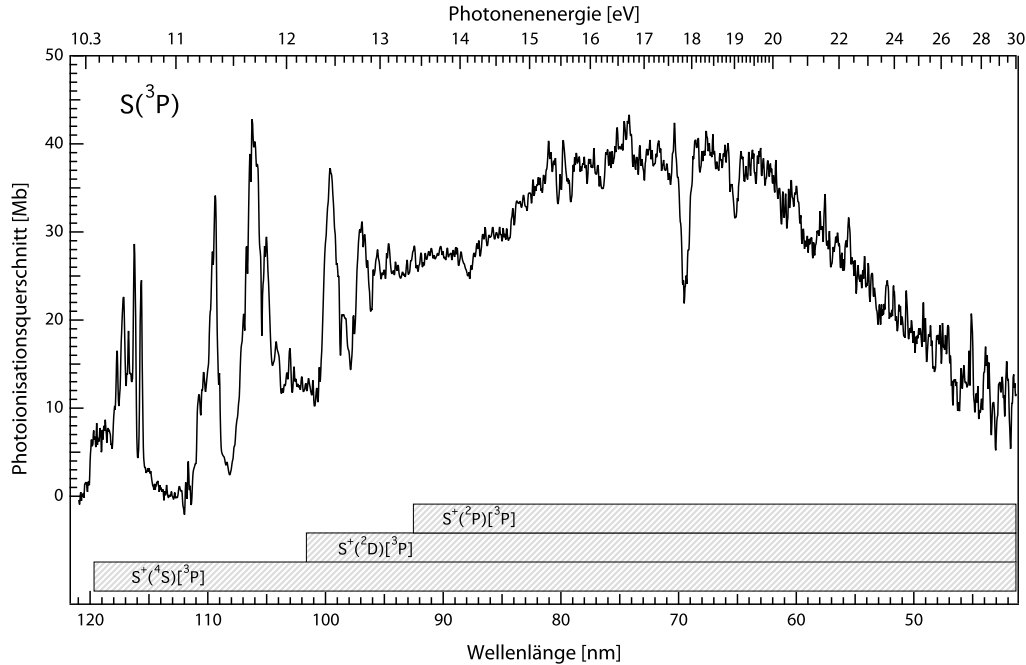


Abbildung 4.26: Photoionenausbeute von  $S^+$  nach primärer Photoanregung mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 308$  nm. Die Anteile aus der ionischen Fragmentation von nicht photolysiertem  $S_2O$  sind subtrahiert und die Kurve ist auf die relative Photonintensität normiert. Die Balken repräsentieren die energetische Lage der einzelnen ionischen Kontinua relativ zum elektronischen Grundzustand  $S(^3P)$ .

rechnungen, ist die geringe Übereinstimmung erklärbar. Bildet man aus den diskutierten Daten den Mittelwert, so erhält man für den absoluten Photoionisationsquerschnitt von  $S(^3P)$  bei einer Photonenergie von 16.7 eV einen Wert von 43.5 Mb. Unveröffentlichte Ergebnisse von McLaughlin, die mit Hilfe der Breit-Pauli-Näherung im Rahmen der  $R$ -Matrix-Methode erhalten wurden, ergeben für diese Photonenergie einen Photoionisationsquerschnitt von 42.8 Mb [218] (vgl. Abbildung 4.27).

Auf Grund der guten Übereinstimmung des Mittelwerts der älteren theoretischen Daten [226, 227] mit dem aktuellen Wert von McLaughlin [218], wird die Photoionenausbeutekurve von  $S(^3P)$  in Abbildung 4.26 auf diesen Photoionisationsquerschnitt skaliert. Die Skalierung auf die mit der Breit-Pauli  $R$ -Matrix-Methode erhaltenen Werte erscheint vor allem in Hinsicht auf die Tatsache sinnvoll, dass bereits für andere Systeme mit dieser Methode sehr zuverlässige Werte für den absoluten Photoionisationsquerschnitt ermittelt

werden konnten [12, 2].

Im Rahmen der Skalierung werden die theoretischen Daten um 1 eV rotverschoben, um die Autoionisationsresonanzen im Energiebereich unterhalb von 13 eV in Einklang mit der vorliegenden Arbeit und den Literaturdaten [220] zu bringen. Dabei ist zu beachten, dass die Energieskala der theoretischen Werte nicht linear verschoben ist, so dass die Fensterresonanzen um 18 eV durch diese Korrektur nicht mit den experimentellen Daten in Einklang gebracht werden können. Die relative Intensität der resonanten Strukturen im Vergleich mit dem kontinuierlichen Bereich zwischen 14 und 17 eV erscheint auf Grund des geringeren Auflösungsvermögens im Fall der experimentellen Daten deutlich niedriger. Die Photonenenergie von 16.7 eV liegt im Maximum der breiten Überlagerung der drei Kontinuumszustände  $^4S$ ,  $^2D$  und  $^2P$  und ist gut für eine Skalierung geeignet, da hier keine resonanten Strukturen auftreten, deren absolute Intensitäten durch das experimentelle Auflösungsvermögen beeinflusst werden.

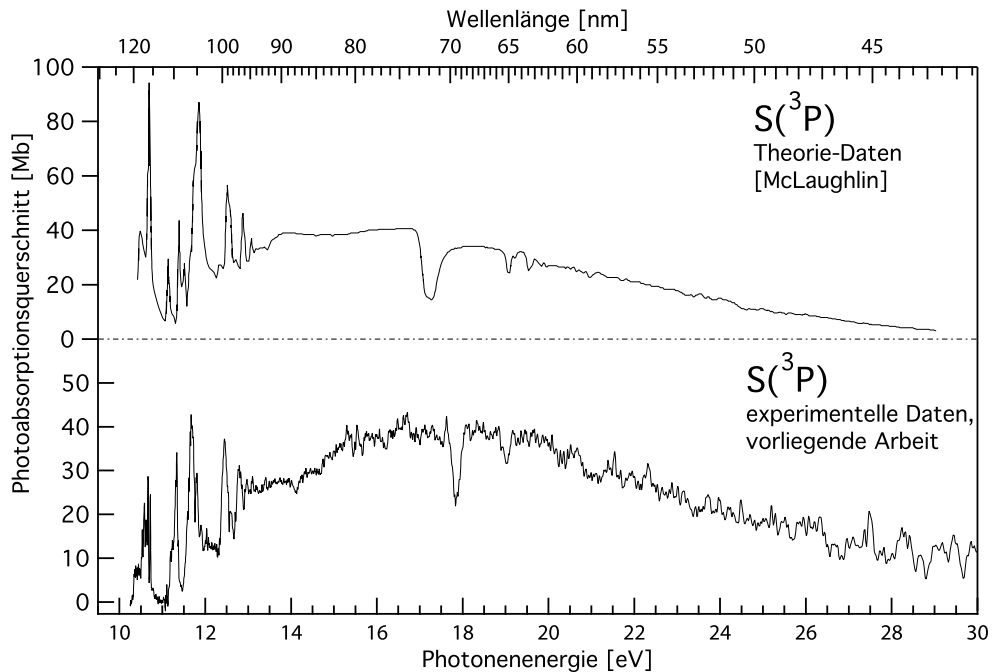


Abbildung 4.27: Photoionisationsquerschnitt von  $S(^3P)$ . Die experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit werden auf den berechneten Photoionisationsquerschnitt von McLaughlin [218] skaliert. Die Kurve der Theorie-Daten ist um 1 eV rotverschoben.

Neben der direkten Photoionisation in die genannten Kontinuumszustände sind eine Reihe von teilweise autoionisierenden Rydberg-Serien optisch erlaubt. Aus dem elektronischen Grundzustand ist eine Anregung in s- und d-Rydberg-Zustände möglich. Im Falle des  $^2\text{D}$ -Kerns können vier Rydberg-Serien erwartet werden:  $^3\text{D}$  aus den s-Rydberg-Orbitalen und  $^3\text{S}$ ,  $^3\text{P}$  und  $^3\text{D}$  aus den d-Rydberg-Orbitalen. Für den  $^2\text{P}$ -Kern sind drei optisch erlaubte Rydberg-Serien zu erwarten:  $^3\text{P}$  aus den s-Rydberg-Orbitalen und  $^3\text{P}$  und  $^3\text{D}$  aus den d-Rydberg-Orbitalen. Die beiden zum  $^2\text{P}$ -Kontinuum konvergierenden  $^3\text{P}$ -Serien sind vor dem Einsatz des  $^2\text{D}$ -Kontinuums verboten, nicht jedoch danach [220]. Eine ausführliche Diskussion der beobachteten resonanten Strukturen erfolgt in den folgenden Abschnitten.

### Rydberg-Serien von $\text{S}(^3\text{P})$

Der Einsatz des ersten ionischen Kontinuums  $^4\text{S}$  äussert sich in der Photoionenausbeutekurve von  $\text{S}(^3\text{P})$  aus der Photolyse von  $\text{S}_2\text{O}$  in einem sprunghaften Anstieg bei einer Photonenenergie von  $10.35 \pm 0.02$  eV (vgl. Abbildung 4.26), wobei es sich um ein vergleichsweise schwaches Kontinuum handelt. Dies macht sich vor allem in der Abnahme der Photoionisationseffizienz im Bereich um 11 eV bemerkbar, die auch von Gibson *et al.* [220] beobachtet wird. Wie bereits diskutiert ergeben sich für das  $^4\text{S}$ -Kontinuum unter Berücksichtigung des emittierten Photoelektrons Triplett- und Quintett-Terme. Im Falle der Gesamtheit aus kationischen atomaren Schwefel im Zustand  $^4\text{S}$  und Photoelektron überwiegt der  $^3\text{S}^\circ$ - und  $^3\text{D}^\circ$ -Charakter. Da die Laportsche Auswahlregel eine Änderung der Parität fordert, erscheint der Übergang aus dem  $^3\text{P}^\circ$ -Grundzustand im Rahmen der LS-Kopplung verboten [220], womit sich die geringe Photoionisationseffizienz in diesem Bereich verstehen lässt. Die energetische Lage der  $^2\text{D}$ - und  $^2\text{P}$ -Kontinuumszustände bei 12.20 bzw. 13.40 eV ist teilweise mit autoionisierenden Rydberg-Zuständen überlagert und in der Photoionenausbeutekurve nicht eindeutig zu identifizieren. Auf die beobachteten Rydberg-Resonanzen soll im Folgenden kurz eingegangen werden.

Die relative Photoionenausbeute ist im Photonenenergiebereich bis 13.40 eV, dem Einsatz des  $^2\text{P}$ -Kontinuums, literaturbekannt [220, 26, 226]. In der vorliegenden Arbeit wird erstmals eine absolute Skalierung des Photoionisationsquerschnitts in diesem Energiebereich vorgeschlagen, wobei für die Maxima der auftretenden Rydberg-Resonanzen auf Grund des limitierten experimentellen Auflösungsvermögens keine zuverlässigen Aussagen getroffen werden

können.

Die Rydberg-Serien können in der Photoionenausbeutekurve des atomaren Triplett-Schwefels im Energiebereich unterhalb des dritten ionischen Kontinuums  $S^+(^2P)$  bei einer Photonenenergie von  $h\nu = 13.40$  eV beobachtet werden. Eine Zuordnung ergibt eine gute Übereinstimmung mit den bekannten Literaturdaten [220,26,226] (vgl. Abbildung 4.28) und ist in Tabelle 4.20 zusammengefasst.

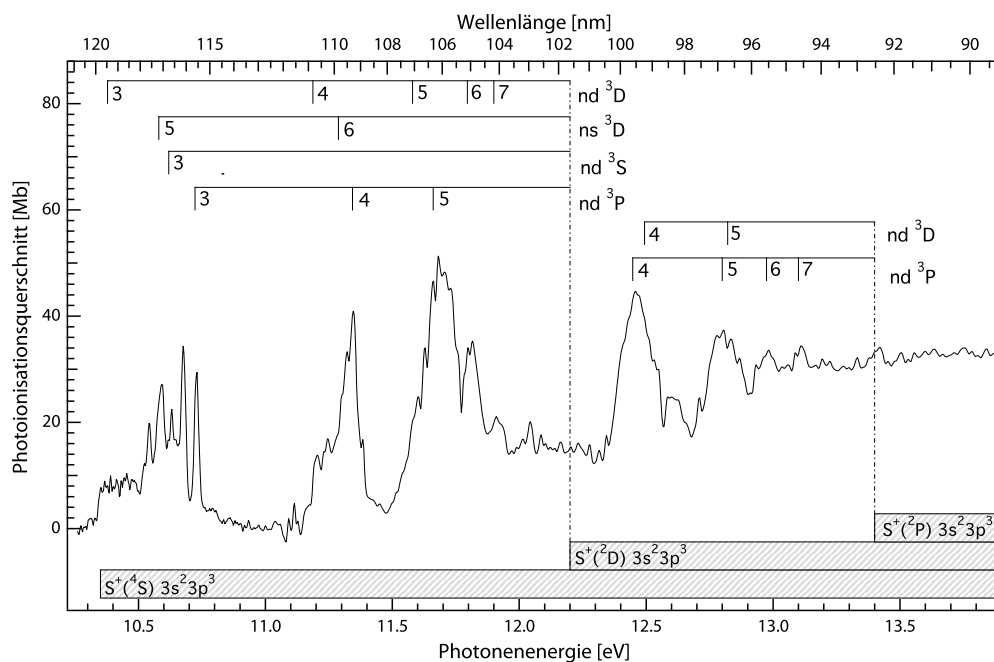


Abbildung 4.28: Photoionenausbeute von  $S^+$  aus der Photoionisation von  $S(^3P)$  im Energiebereich von 10.2 bis 13.9 eV mit Zuordnung der beobachteten Rydberg-Resonanzen zu den entsprechenden Rydberg-Serien.

Es können Mitglieder aller zu erwartenden Rydberg-Serien mit Ausnahme der  $ns\ ^3P$ -Serie, die zum  $^2P$ -Kontinuum konvergiert, aufgelöst werden. Die Mitglieder dieser Serie erscheinen bei Gibson *et al.* als Schultern der  $nd\ ^3P$ -Serie und werden in der vorliegenden Arbeit nicht separat beobachtet. Im Einzelnen sind für das  $^2D$ -Kontinuum Mitglieder der  $nd\ ^3D$ -,  $ns\ ^3D$ -,  $nd\ ^3S$  und der  $nd\ ^3P$ -Serie zu erkennen. Auf Grund der Linienbreite der Resonanzen und des limitierten spektralen Auflösungsvermögens des experimentellen Aufbaus kommt es in einzelnen Fällen zu Überlagerungen der Linien. Ähnliches gilt für die beobachteten Resonanzen der  $nd\ ^3P$ - und der  $nd\ ^3D$ -Serie. Eine Besonderheit stellt die vergleichsweise hohe Intensität der  $4d\ ^3P$ - und



5d  $^3\text{P}$ -Rydberg-Resonanzen bei  $11.34 \pm 0.07$  und  $11.66 \pm 0.07$  eV dar, die der gegen das  $^2\text{D}$ -Kontinuum konvergierenden  $nd$   $^3\text{P}$ -Rydberg-Serie angehören. Gemäß der Intensitätsabnahme innerhalb einer Rydberg-Serie mit  $1/n^3$  erwartet man für die Resonanzen deutlich geringere Intensitäten als für die 3d  $^3\text{P}$ -Rydberg-Resonanz bei  $10.72 \pm 0.07$  eV. Von Gibson *et al.* wird ein möglicher Einfluss der  $3s^23p^4 \rightarrow 3s^13p^5$ -Anregung im Energiebereich der 4d  $^3\text{P}$ -Resonanz bei  $11.34 \pm 0.07$  und alternativ eine aussergewöhnlich hohe Intensität des Rydberg-Zustands, verursacht durch eine Störung des Rydberg-Zustands, diskutiert [220]. Die energetische Lage des  $3s^23p^4 \rightarrow 3s^13p^5$ -Übergangs wird von Kaufman jedoch mit 8.93 eV angegeben [228]. In Anbetracht dieses Wertes, der unterhalb der Ionisierungsenergie des atomaren Triplett-Schwefels liegt, und in Anbetracht der Tatsache, dass die Intensität der 5d  $^3\text{P}$ -Rydberg-Resonanz bei  $11.66 \pm 0.07$  eV ebenfalls stark erhöht scheint, wird der Einfluss einer Innervalenz-Anregung ausgeschlossen und von einer Störung der beiden Rydberg-Zustände ausgegangen. Die Überlagerung mit benachbarten Rydberg-Resonanzen anderer Serien kann hierbei auch eine Rolle spielen.

| $E_{\text{vorl. Arb.}}$ [eV] | E [eV] [220]       | $\lambda$ [nm] [220] | Zuordnung [220]                                    |
|------------------------------|--------------------|----------------------|--|
| $10.38 \pm 0.02$             | $10.384 \pm 0.002$ | 119.4                | $3s^23p^3(^2\text{D}^\circ)$ 3d $^3\text{D}^\circ$ |
| $10.58 \pm 0.02$             | $10.592 \pm 0.002$ | 117.05               | $3s^23p^3(^2\text{D}^\circ)$ 5s $^3\text{D}^\circ$ |
| $10.62 \pm 0.02$             | $10.622 \pm 0.002$ | 116.72               | $3s^23p^3(^2\text{D}^\circ)$ 3d $^3\text{S}^\circ$ |
| $10.72 \pm 0.02$             | $10.725 \pm 0.002$ | 115.6                | $3s^23p^3(^2\text{D}^\circ)$ 3d $^3\text{P}^\circ$ |
| $11.19 \pm 0.07$             | $11.195 \pm 0.003$ | 110.75               | $3s^23p^3(^2\text{D}^\circ)$ 4d $^3\text{D}^\circ$ |
| $11.29 \pm 0.07$             | $11.306 \pm 0.003$ | 109.66               | $3s^23p^3(^2\text{D}^\circ)$ 6s $^3\text{D}^\circ$ |
| $11.34 \pm 0.07$             | $11.347 \pm 0.003$ | 109.27               | $3s^23p^3(^2\text{D}^\circ)$ 4d $^3\text{P}^\circ$ |
| $11.66 \pm 0.07$             | $11.660 \pm 0.003$ | 106.33               | $3s^23p^3(^2\text{D}^\circ)$ 5d $^3\text{P}^\circ$ |
| $11.73 \pm 0.07$             | $11.703 \pm 0.003$ | 105.94               | $3s^23p^3(^2\text{P}^\circ)$ 3d $^3\text{P}^\circ$ |
| $11.80 \pm 0.07$             | $11.805 \pm 0.003$ | 105.03               | $3s^23p^3(^2\text{D}^\circ)$ 5s $^3\text{P}^\circ$ |
| $11.90 \pm 0.07$             | $11.903 \pm 0.003$ | 104.16               | $3s^23p^3(^2\text{D}^\circ)$ 7d $^3\text{D}^\circ$ |
| $12.45 \pm 0.07$             | $12.442 \pm 0.004$ | 99.65                | $3s^23p^3(^2\text{P}^\circ)$ 4d $^3\text{P}^\circ$ |
| $12.49 \pm 0.07$             | $12.466 \pm 0.004$ | 99.46                | $3s^23p^3(^2\text{P}^\circ)$ 4d $^3\text{D}^\circ$ |
| $12.80 \pm 0.07$             | $12.800 \pm 0.004$ | 96.86                | $3s^23p^3(^2\text{P}^\circ)$ 5d $^3\text{P}^\circ$ |
| $12.82 \pm 0.07$             | $12.816 \pm 0.004$ | 96.74                | $3s^23p^3(^2\text{P}^\circ)$ 5d $^3\text{D}^\circ$ |
| $12.97 \pm 0.07$             | $12.992 \pm 0.004$ | 95.43                | $3s^23p^3(^2\text{P}^\circ)$ 6d $^3\text{P}^\circ$ |
| $13.10 \pm 0.07$             | $13.102 \pm 0.004$ | 94.63                | $3s^23p^3(^2\text{P}^\circ)$ 7d $^3\text{P}^\circ$ |

Tabelle 4.19: Rydberg-Zustände von S( $^3\text{P}$ ). Die beobachteten Energien der vorliegenden Arbeit sind den Werten der Arbeit von Gibson *et al.* gegenübergestellt [220].

### Fensterresonanzen von $S(^3P)$

Die Photoionenausbeute des atomaren Triplett-Schwefels zeigt im Photonenenergiebereich zwischen  $h\nu = 17.8$  und  $20.2$  eV zwei Mitglieder einer Serie von Fensterresonanzen, die sich in einer Abnahme in der absoluten Intensität bemerkbar machen. Das Auftreten von Fensterresonanzen wurde erstmals 1961 theoretisch von Fano behandelt [195] und im Fall von  $S(^3P)$  liegt eine theoretische Behandlung der Strukturen von Altun [10] vor. Experimentell wurden die hier beobachteten Strukturen erstmals von Innocenti *et al.* mittels Constant-Ionic-State-(CIS)-Spektroskopie nachgewiesen [16]. Sie werden einer  $3s^23p^4 \rightarrow 3s^13p^4$   $np$ -Anregung zugeordnet.

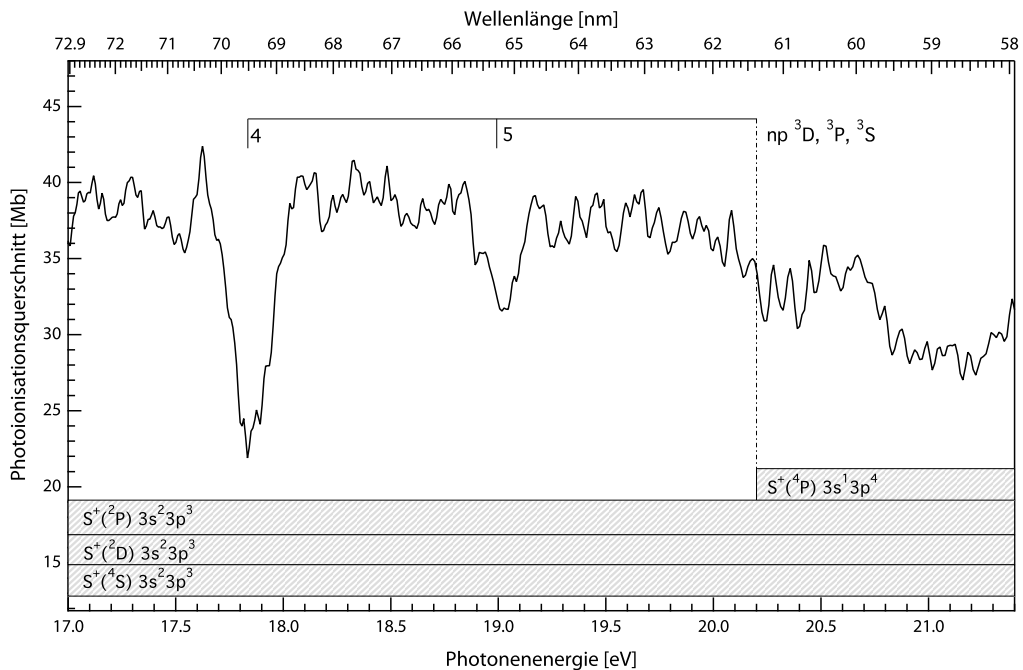


Abbildung 4.29: Photoionenausbeutekurve des atomaren Triplett-Schwefels  $S(^3P)$  im Photonenenergiebereich von 17 bis 21.4 eV. Beobachtete Fensterresonanzen, die gegen das  $S^+(^4P)$ -Kontinuum konvergieren. Die Balken repräsentieren die energetische Lage der ionischen Kontinuumszustände.

Aus der elektronischen Konfiguration des Schwefelions  $(3p)^{-1}$  ergeben sich die ionischen Kontinuumszustände  $^4S$ ,  $^2D$  und  $^2P$ , die im Rahmen der Ein-Elektronen-Auswahlregel zugänglich sind. Ausgehend vom elektronischen Grundzustand des Schwefels sind die zugehörigen Ionisationspotentiale 10.36, 12.20 und 13.40 eV [225]. Aus der  $(3s)^{-1}$ -Ionisation ergeben sich im

Rahmen der Ein-Elektronen-Regel zwei Zustände,  $^4\text{P}$  und  $^2\text{P}$ , mit den Ionisationspotentialen 20.20 und 23.45 eV [225]. Die beobachteten Fensterresonanzen können Rydberg-Serien zugeordnet werden, die gegen das  $3s^13p^4\text{S}^+(^4\text{P})$ -Kontinuum konvergieren. Die Anregung erfolgt zunächst in einen Rydberg-Zustand, der durch Autoionisation in die energetisch zugänglichen ionischen Kontinua  $^4\text{S}$ ,  $^2\text{D}$  und  $^2\text{P}$  übergeht.

Bei den beteiligten Rydberg-Zuständen handelt es sich aller Wahrscheinlichkeit nach um Triplet-Zustände, da die Oszillator-Stärken für Übergänge, die gegen die Spin-Auswahlregel  $\Delta S = 0$  verstossen, im Falle des atomaren Schwefels gering sind. Desweiteren sind die intensivsten Übergänge für  $\Delta l = \pm 1$ , in diesem Fall also für  $s \rightarrow p$ , zu erwarten. Die Auswahlregel  $\Delta L = 0, \pm 1$  reduziert die erlaubten Rydbergzustände auf die Zustände  $[3s^13p^4(^4\text{P})np]^3\text{D}$ ,  $[3s^13p^4(^4\text{P})np]^3\text{P}$  und  $[3s^13p^4(^4\text{P})np]^3\text{S}$ . Diese Zuordnung beruht auf den von Innocenti *et al.* aufgenommenen CIS-Spektren [16], die nach der Autoionisation in die drei Kontinuumszustände  $^4\text{S}$ ,  $^2\text{D}$  und  $^2\text{P}$  aufgelöst sind.

In der vorliegenden Arbeit werden für die ersten beiden Resonanzen der Serie Energien von  $17.82 \pm 0.09$  eV ( $69.57 \pm 0.35$  nm) und  $19.02 \pm 0.09$  eV ( $65.19 \pm 0.35$  nm) gefunden. Die Energie-Werte der Übergänge stimmen sehr gut mit den von Innocenti *et al.* gefundenen Werten von  $17.84 \pm 0.01$  und  $19.05 \pm 0.01$  eV überein, wobei hier die Energien der Resonanzen zitiert sind, die in das  $^4\text{S}$ -Kontinuum autoionisieren [16]. Diese Resonanzen sind intensiver als die, die an das  $^2\text{D}$ - und  $^2\text{P}$ -Kontinuum koppeln und spiegeln somit am ehesten das in der Detektion der Photoionen aufgenommene Integral über die Kontinuumszustände wider. Für die weiteren Mitglieder der Serie finden Innocenti *et al.* Energien von  $19.52 \pm 0.01$  und  $19.75 \pm 0.01$  eV [16]. In den vorliegenden Messungen werden bei Photonenenergien von  $19.55 \pm 0.09$  und  $19.78 \pm 0.09$  eV Minima gefunden, die auf Grund des Signal-Rausch-Verhältnisses nicht eindeutig als Mitglieder der Rydberg-Serie identifiziert werden können. Die von Innocenti *et al.* beobachteten 3. und 4. Mitglieder der Serie weisen ausserdem eine spektrale Breite auf, die knapp unter dem experimentellen Auflösungsvermögen unter den gegebenen Bedingungen liegt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit können die Fensterresonanzen erstmals durch die Detektion von Photoionen aus der Photoionisation des atomaren Triplet-Schwefels beobachtet werden.

Vergleichbare Strukturen wurden in der Vergangenheit bei atomarem Sauerstoff im elektronischen Grundzustand  $\text{O}(^3\text{P})$  und bei den höheren Homologen des Schwefels beobachtet (vgl. Tabelle 4.20). Die Mitglieder der gegen das

| Atom           | n                 | E [eV]           | $\lambda$ [nm]    |
|----------------|-------------------|------------------|-------------------|
| O [229]        | 3                 | 25.79            | 48.08             |
|                | 4                 | 27.23            | 45.54             |
|                | 5                 | 27.76            | 44.67             |
|                | 6                 | 28.01            | 44.27             |
|                | 7                 | 28.15            | 44.05             |
|                | $\infty$          | 28.48            | 43.53             |
| S [vorl. Arb.] | 4                 | $17.83 \pm 0.09$ | $69.521 \pm 0.35$ |
|                | 5                 | $19.03 \pm 0.09$ | $65.166 \pm 0.35$ |
|                | [225]<br>$\infty$ | 20.201           | 61.375            |
| Se [230]       | 5                 | 17.94            | 69.10             |
|                | 6                 | 19.01            | 65.22             |
|                | 7                 | 19.47            | 63.68             |
|                | $\infty$          | 20.15            | 61.53             |
| Te [231]       | 3                 | 15.5938          | 79.510            |
|                | 4                 | 16.7369          | 74.079            |
|                | 5                 | 17.1704          | 72.209            |
|                | $\infty$          | 17.8365          | 69.512            |

Tabelle 4.20: Energetische Lage der Fensterresonanzen, die jeweils gegen das  $ns^1np^4$   $^4P$ -Kontinuum von S( $n = 3$ ), Se( $n = 4$ ) und Te( $n = 5$ ) konvergieren.

$^4P$ -Kontinuum konvergierenden Serie des atomaren Sauerstoffs sind in der Photoionenausbeutekurve bei Photonenenergien von 25.79 eV (48.08 nm), 27.23 eV (45.54 nm), 27.76 eV (44.67 nm), 28.01 eV (44.27 nm) und 28.15 eV (44.05 nm) zu finden [229]. Für atomares Selen finden Gibson *et al.* eine Serie von Fenster-Resonanzen, die gegen das  $4s^14p^4$   $^4P$ -Kontinuum bei 20.15 eV konvergiert [230]. Drei Mitglieder der Serie bei 17.94 eV (69.10 nm), 19.01 eV (65.22 nm) und 19.47 eV (63.68 nm) können identifiziert werden. Berkowitz *et al.* beobachten im Fall des atomaren Tellur, dessen  $5s^15p^4$   $^4P$ -Kontinuum bei 17.8365 eV (69.512 nm) liegt, Fenster-Resonanzen bei 15.5938 eV (79.510 nm), 16.7369 eV (74.079 nm) und 17.1704 eV (72.209 nm) [231]. In beiden Arbeiten sind die Strukturen deutlich weniger intensiv als im vorliegenden Fall des atomaren Schwefels. Die energetische Verschiebung der Serien-Grenze zu niedrigeren Energien mit steigender Hauptquantenzahl erscheint vor dem Hintergrund der zunehmenden Entfernung des entsprechenden Elektrons vom Atomkern sinnvoll.

Im vorliegenden Kapitel werden die Photoionisationseigenschaften des atomaren Triplett-Schwefels  $S(^3P)$  untersucht. Dabei wird die Photodissoziation von  $S_2O$  nach Anregung mit monochromatischer Strahlung der Wellenlänge 308 nm zur Generierung des atomaren Schwefels genutzt und im Nachweisschritt erstmals mit der Photoionisation mittels durchstimmbarer VUV-Strahlung aus einem laserproduzierten Plasma gekoppelt. Anhand der beobachteten Autoionisations-Resonanzen im Photonenenergiebereich unterhalb von 13.40 eV und mit Hilfe der Fenster-Resonanzen, die zum  $3s^13p^4\ ^4P$ -Kontinuum bei 20.20 eV konvergieren kann  $S(^3P)$  als alleiniger photolytisch gebildeter elektronischer Zustand des atomaren Schwefels identifiziert werden. Die experimentelle Methode der vorliegenden Arbeit kann somit als wertvolle Alternative zu der von anderen Autoren genutzten Umsetzung von  $H_2S$  mit Wasserstoff- bzw. Fluor-Radikalen [220, 16] in einem Strömungssystem betrachtet werden.

Mit Hilfe der theoretischen Daten von McLaughlin [218] kann erstmals eine absolute Skalierung des Photoionisationsquerschnitts von atomarem Triplett-Schwefel im Photonenenergiebereich von der Ionisierungsenergie bei 10.36 eV bis 30 eV vorgenommen werden (vgl. Abbildung 4.26).

Die hier gezeigte Photoionenausbeutekurve des atomaren Triplett-Schwefels wird in Kapitel 4.2.6 verwendet, um die Anteile von  $S(^3P)$  von den zuvor bei Anregungs-Nachweis-Experimenten an  $CS_2$  erhaltenen Ausbeutekurven von atomarem Schwefel in den Zuständen  $S(^3P)$  und  $S(^1D)$  zu subtrahieren, und so den Photoionisationsquerschnitt von elektronisch angeregtem  $S(^1D)$  zugänglich zu machen.

### 4.2.6 Photoionisation von S(<sup>1</sup>D)

Der atomare Singulett-Schwefel S(<sup>1</sup>D) ist von grundlegendem spektroskopischen Interesse, da an seinem Beispiel das Verhalten elektronisch angeregter, offenschaliger Systeme untersucht werden kann. Ausserdem birgt sein Vorkommen im Torus-Plasma des Jupitermonds Io und in der Sonnenatmosphäre eine hohe astrophysikalische Relevanz [232, 233].

Der S(<sup>1</sup>D)-Zustand liegt 1.145 eV über dem elektronischen Grundzustand S(<sup>3</sup>P), woraus sich die ersten drei Ionisierungsenergien in das <sup>4</sup>S-, <sup>2</sup>D- bzw. <sup>2</sup>P-Kontinuum zu 9.215, 11.060 bzw. 12.256 eV ergeben [225]. Die Ionisierungsenergien der 3s-Innervalenzanregung liegen bei 19.056 und 22.105 eV [225] und sind den Kontinuumszuständen <sup>4</sup>P und <sup>2</sup>P zugeordnet.

Die Photoionisation des atomaren Schwefels im ersten elektronisch angeregten Zustand S(<sup>1</sup>D) ist bisher vergleichsweise wenig untersucht worden. Eine Reihe von theoretischen Arbeiten beschäftigt sich mit den Übergängen und Energien der Zustände <sup>3</sup>P und <sup>1</sup>D des atomaren Schwefels. Diese Arbeiten begrenzen sich jedoch für den Fall des elektronisch angeregten Schwefels auf Energiebereiche unterhalb des <sup>2</sup>P-Kontinuums bei 12.255 eV [234, 235, 236, 237].

Experimentell wurden erstmals von Joshi *et al.* zwei Rydberg-Serien des atomaren Singulett-Schwefels im Absorptionsspektrum von atomarem Schwefel in der Gasphase nachgewiesen [238]. Der Energiebereich der Photoionisationsexperimente beschränkt sich bisher mit einer Ausnahme auf Energien unterhalb des <sup>2</sup>D-Kontinuums bei 11.060 eV. Qi *et al.* haben die Photoionisation von S(<sup>1</sup>D) aus der 193-nm-Photolyse von Thiethan C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>S bis zu einer Energie von 13.5 eV mit Synchrotron-Strahlung untersucht [3]. Die Energien der dort beobachteten Rydberg-Resonanzen stimmen allerdings energetisch nicht mit den Ergebnissen anderer Autoren [5, 6, 7, 4] und denen der vorliegenden Arbeit überein und das Auflösungsvermögen liegt bei ca. 100 meV. Im Energiebereich unterhalb von 11.060 eV, dem Einsatz des <sup>2</sup>D-Kontinuums relativ zur Energie von S(<sup>1</sup>D)), konnte von verschiedenen Autoren eine Vielzahl von autoionisierenden Rydberg-Resonanzen aufgelöst werden [5, 6, 7, 4]. Diese Experimente wurden größtenteils mit durchstimmbarer VUV-Strahlung aus der Frequenzverdreifung eines UV-Lasers durchgeführt, was auf Grund des hohen Auflösungsvermögens zur Bestimmung der Lebensdauern einiger angeregter Rydberg-Zustände genutzt werden konnte [7, 8, 5, 4]. Ein Nachteil ist dabei der limitierte Frequenzbereich, der die Photoionisation bei höheren Photonenenergien ausschliesst.

In der vorliegenden Arbeit wird durch geeignete Subtraktion der Photoio-

neausbeutekurve von  $S(^3P)$  (vgl. Kapitel 4.2.5) von der Photoionenausbeutekurve beider Schwefelspezies aus der Photolyse von  $CS_2$  (vgl. Kapitel 4.2.3) die Photoionenausbeutekurve des atomaren Singulett-Schwefels  $S(^1D)$  im Photonenenergiebereich bis 30 eV ermittelt (vgl. Abbildung 4.30).

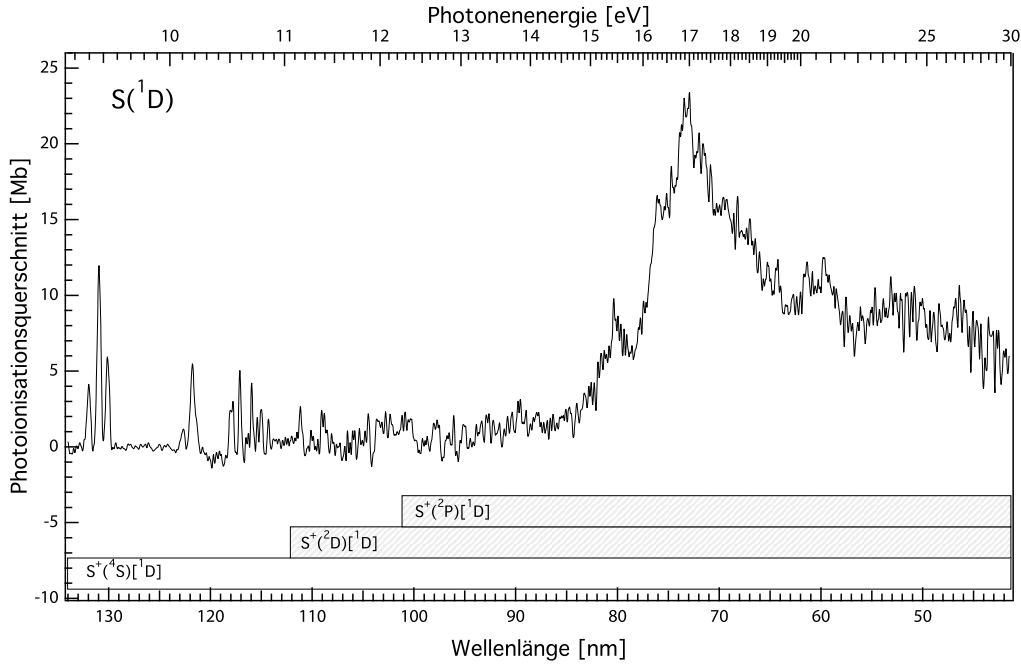


Abbildung 4.30: Photoionenausbeute von atomarem Singulett-Schwefel  $S(^1D)$ . Die Balken geben die energetische Lage der jeweiligen ionischen Kontinua relativ zu  $S(^1D)$  an.

Dabei erfolgt erstmals eine absolute Skalierung des Photoionisationsquerschnitts von  $S(^1D)$  aus experimentellen Daten, wobei die unveröffentlichten Daten von McLaughlin [218] im Energiebereich zwischen 18.5 und 19 eV als Grundlage dienen (vgl. Abbildung 4.34).

Aus einer Analyse der relativen Intensitäten der Autoionisations-Resonanzen von  $S(^1D)$  und  $S(^3P)$  in der Photoionenausbeutekurve des atomaren Schwefels aus der Photolyse von  $CS_2$  (vgl. Abbildung 4.22) und unter Zuhilfenahme der berechneten Photoionisationsquerschnitte beider Schwefel-Spezies [218] kann das Verhältnis der beiden gebildeten atomaren Schwefel-Spezies nach der Photolyse ermittelt werden. Man erhält für das Verzweungsverhältnis unter den gegebenen experimentellen Bedingungen einen Wert von

$$S(^1D_J)/S(^3P_J) = 2.8 \pm 0.4. \quad (4.18)$$

Hierfür werden die Rydberg-Resonanzen von  $S(^1D)$  bei  $9.47 \pm 0.02$  und bei  $10.21 \pm 0.02$  eV (vgl. Abbildung 4.31) denen von  $S(^3P)$  bei  $10.72 \pm 0.02$ ,  $11.34 \pm 0.07$  und  $11.66 \pm 0.07$  eV (vgl. Abbildung 4.28) gegenübergestellt. Der vergleichsweise hohe Fehlerbereich ergibt sich aus der Unsicherheit in der Skalierung des absoluten Photoionisationsquerschnitts auf die theoretisch berechneten Werte. Das gefundene Verhältnis von  $2.8 \pm 0.4$  zugunsten von  $S(^1D)$  steht im deutlichen Widerspruch zum Wert von Waller *et al.* von  $2.8 \pm 0.3$  [206] zugunsten von  $S(^3P)$  und dem Wert von Xu *et al.* von  $1.6 \pm 0.3$  [217] zugunsten von  $S(^3P)$ , stimmt jedoch weitgehend mit dem Wert von  $4.0 \pm 0.4$  zugunsten von  $S(^1D)$  überein, der von Yang *et al.* gefunden wird [204]. Bisher liegt keine plausible Erklärung für die starke Diskrepanz der experimentellen Werte des Verzweigungsverhältnisses von  $S(^1D)$  zu  $S(^3P)$  aus der 193-nm-Photolyse von  $CS_2$  vor, es wird jedoch davon ausgegangen, dass unterschiedliche Pulsenergien des Photolyse-Lasers unterschiedliche Produktverteilungen bewirken. So kann beispielsweise eine hohe Photonen-dichte zu Multiphotoneneffekten führen, wobei das Verzweigungsverhältnis dann deutlich von dem unter Ein-Photonen-Bedingungen abweichen kann. In den Arbeiten mit Produkt-Verteilungen zugunsten von  $S(^3P)$  wird mit Pulsenergien von 1 bis 2 mJ/cm<sup>2</sup> gearbeitet [217, 206], was unter Umständen zu zusätzlichen Beiträgen von  $S(^3P)$  durch die Dissoziation von schwingungsangeregtem CS führen kann. Die Pulsenergien der 193-nm-Anregungsstrahlung liegen in der vorliegenden Arbeit bei etwa 0.4 mJ/cm<sup>2</sup>, weshalb davon ausgegangen wird, dass Multiphotoneneffekte eine untergeordnete Rolle spielen. In Abbildung 4.30 sind die Energien der ionischen Kontinua  $^4S$ ,  $^2D$  und  $^2P$  von  $S^+$  relativ zur Energie von  $S(^1D)$  bei 9.215 eV ( $^4S$ ), 11.060 eV ( $^2D$ ) und 12.256 eV ( $^2P$ ) [225] eingezeichnet. Dabei ist zu beachten, dass die direkte Photoionisation in das  $^4S$ -Kontinuum spin-verboden ist, da sich aus der Gesamtheit des  $^4S$ -Kontinuums und des emittierten Photoelektrons Triplett- und Quintett-Terme ergeben (vgl. Kapitel 4.2.5) und somit ein Übergang ausgehend von  $S(^1D)$  gegen  $\Delta S = 0$  verstossen würde. Dieses Übergangsverbot wird im vorliegenden Fall befolgt. Durch die Subtraktion der Anteile von  $S(^3P)$  kommt es an manchen Stellen zu negativen Werten in der Photoionenausbeutekurve.

Im Energiebereich unter 11 eV sind autoionisierende Rydberg-Serien zu beobachten, die gegen die energetisch höher liegenden ionischen Kontinua konvergieren. Der Einsatz der beiden erlaubten ionischen Kontinua  $S^+(^2D)$  und  $S^+(^2P)$  bei 11.060 bzw. 12.256 eV macht sich im Falle des atomaren Singulett-Schwefels nicht durch einen Anstieg der Photoionisationseffizienz bemerkbar. Dies deutet auf ein ähnlich schwaches Kontinuum hin, wie es für das  $^4S$ -



Kontinuum im Fall von  $S(^3P)$  beobachtet wird. Eine deutliche Zunahme der Photoionisationseffizienz ist erst oberhalb einer Photonenenergie von ca. 14.6 eV zu verzeichnen. Diese findet ein Maximum in einer breiten Struktur um etwa 17 eV mit einer Schulter bei ca. 15.4 eV.

### Rydberg-Serien von $S(^1D)$

Nach Subtraktion der Anteile von  $S(^3P)$  vom  $S^+$ -Ionensignal aus der Photolyse von  $CS_2$  erhält man die Photoionenausbeutekurve des atomaren Singulett-Schwefels. Dabei sind intensive resonante Strukturen zu beobachten, die der Anregung von  $S(^1D)$  in autoionisierende Singulett-Rydberg-Zustände zuzuordnen sind. Der Photonenenergiebereich bis 11.3 eV mit der Zuordnung der Autoionisations-Resonanzen entsprechend der Zustandsenergien der *NIST Atomic Spectra Database* [26] ist in Abbildung 4.31 zu sehen.

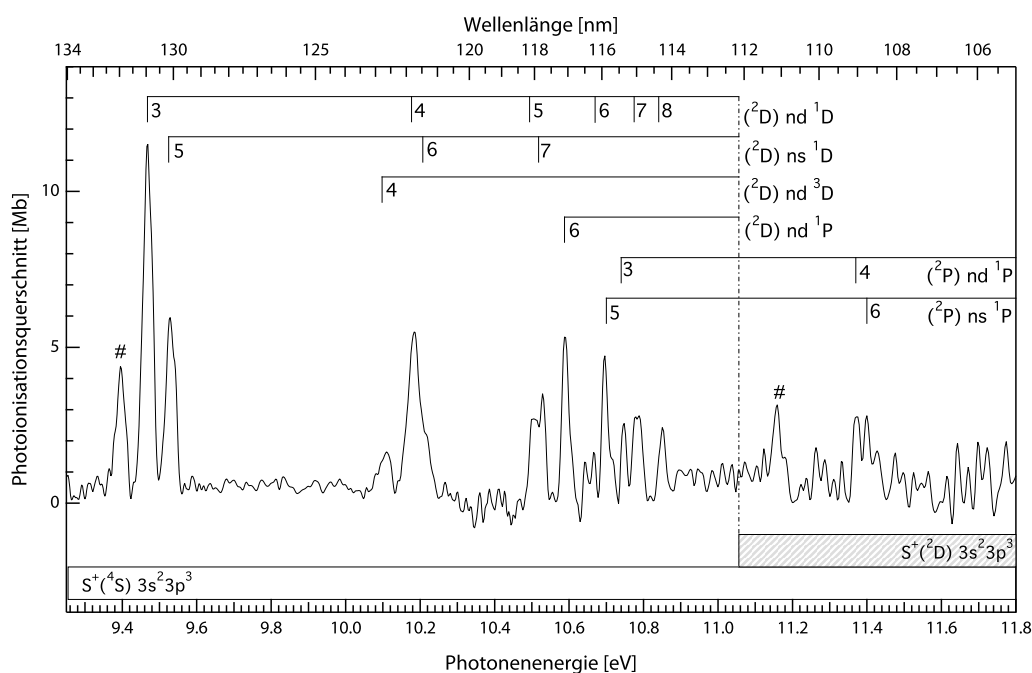


Abbildung 4.31: Zuordnung der Autoionisationsresonanzen von  $S(^1D)$  zu autoionisierenden Rydberg-Übergängen des atomaren Singulett-Schwefels [26]. Die mit # gekennzeichneten Resonanzen können keinem Übergang des atomaren Singulett-Schwefels zugeordnet werden (Diskussion siehe Text).

Die Zuordnung ergibt eine gute Übereinstimmung mit den in der Literatur gefundenen Werten [5, 6, 7, 4, 26]. Die jeweiligen Rydberg-Zustände kop-

| $E_{\text{vorl. Arbeit}}$ [eV] | $E_{\text{Lit.}}$ [eV] | $\lambda$ [nm] | Zuordnung [26]                  |
|--------------------------------|------------------------|----------------|---------------------------------|
| $9.40 \pm 0.02$                | $9.401^b$              | 131.88         | —                               |
| $9.47 \pm 0.02$                | $9.4690^a$             | 130.93         | $3s^23p^3(^2D^{\circ}) 3d\ ^1D$ |
| $9.53 \pm 0.02$                | $9.5300^a$             | 130.09         | $3s^23p^3(^2D^{\circ}) 5s\ ^1D$ |
| $10.11 \pm 0.02$               | $10.0876^a$            | 122.91         | $3s^23p^3(^2D^{\circ}) 4d\ ^3D$ |
| $10.18 \pm 0.02$               | $10.1715^a$            | 121.89         | $3s^23p^3(^2D^{\circ}) 4d\ ^1D$ |
| $10.21 \pm 0.02$               | $10.2046^a$            | 121.50         | $3s^23p^3(^2D^{\circ}) 6s\ ^1D$ |
| $10.49 \pm 0.02$               | $10.4926^a$            | 118.16         | $3s^23p^3(^2D^{\circ}) 5d\ ^1D$ |
| $10.52 \pm 0.02$               | $10.5136^a$            | 117.93         | $3s^23p^3(^2D^{\circ}) 7s\ ^1D$ |
| $10.59 \pm 0.02$               | $10.5802^b$            | 117.19         | $3s^23p^3(^2D^{\circ}) 6d\ ^1P$ |
| $10.68 \pm 0.02$               | $10.6706^a$            | 116.19         | $3s^23p^3(^2D^{\circ}) 6d\ ^1D$ |
| $10.70 \pm 0.02$               | $10.7123^a$            | 115.74         | $3s^23p^3(^2P^{\circ}) 5s\ ^1P$ |
| $10.75 \pm 0.02$               | $10.7414^a$            | 115.43         | $3s^23p^3(^2P^{\circ}) 3d\ ^1P$ |
| $10.78 \pm 0.02$               | $10.7736^a$            | 115.08         | $3s^23p^3(^2D^{\circ}) 7d\ ^1D$ |
| $10.84 \pm 0.02$               | $10.8406^a$            | 114.37         | $3s^23p^3(^2D^{\circ}) 8d\ ^1D$ |
| —                              | $11.0601^a$            | 112.10         | $^2D^{\circ}$ -Limit            |
| $11.37 \pm 0.02$               | —                      | 109.05         | $3s^23p^3(^2P^{\circ}) 6s\ ^1P$ |
| $11.40 \pm 0.02$               | —                      | 108.76         | $3s^23p^3(^2P^{\circ}) 4d\ ^1P$ |

Tabelle 4.21: Rydberg-Zustände von  $S(^1D)$ , <sup>a</sup> [26], <sup>b</sup> [6].

pein über den Prozess der Autoionisation an das ionische  $^4S$ -Kontinuum. Zwischen den einzelnen Resonanzen fällt die  $S^+$ -Ausbeute nahezu auf Null ab, was als Hinweis dafür gelten kann, dass das direkte Ionisationsverbot in das  $^4S$ -Kontinuum befolgt wird. Oberhalb des Einsatzes des  $^2D$ -Kontinuums können in der vorliegenden Arbeit erstmals resonante Strukturen beobachtet werden, deren Zuordnung im weiteren Verlauf diskutiert wird.

### Gegen das $^2D^{\circ}$ -Kontinuum konvergierende Rydberg-Serien

Es lassen sich autoionisierende Zustände von vier Rydberg-Serien beobachten, die gegen das ionische Kontinuum  $S^+(^2D)$  konvergieren. Die intensivste der vier Serien ist die  $3s^23p^3(^2D^{\circ}) nd\ ^1D$ -Serie. Hier können die Übergänge mit  $n = 3, 4, 5, 6, 7$  und  $8$  aufgelöst werden. Die höheren Mitglieder können auf Grund der geringen Intensität und des begrenzten Auflösungsvermögens der Vakuum-UV-Strahlung nicht beobachtet werden. Desweiteren sind Mitglieder der  $3s^23p^3(^2D^{\circ}) ns\ ^1D$ -Serie mit den Hauptquantenzahlen  $n = 5, 6$  und  $7$  zu beobachten, wobei die Übergänge mit  $n = 6$  und  $n = 7$  mit Resonan-

zen der zuvor diskutierten Serie teilweise überlagern. Die Resonanz bei einer Photonenenergie von  $10.59 \pm 0.02$  eV wird der  $3s^2 3p^3 (^2D^0) nd ^1P$ -Serie mit  $n = 6$  zugeordnet [6]. Dieser Übergang erscheint aussergewöhnlich intensiv und es werden keine weiteren Mitglieder dieser Serie beobachtet. Die ungewöhnlich hohe Intensität dieses Übergangs kann durch die energetische Nähe von Triplett-Rydberg-Zuständen erklärt werden, die Störungen des Singulett-Zustands bewirken. Bei Photonenenergien von 10.557, 10.561 und 10.646 eV finden sich die Triplett-Rydberg-Zustände  $3s^2 3p^3 (^2P^o) 3d ^3P$ ,  $3s^2 3p^3 (^2D^o) 5d ^3P$  und  $3s^2 3p^3 (^2D^o) 6d ^3P$  [26], die als Ursache in Frage kommen.

Die angeregten Rydberg-Zustände sind in den bisher diskutierten Fällen allesamt  $^1D$ - bzw.  $^1P$ -Zustände. Das ionische Kontinuum, an welches diese Zustände im Rahmen der Autoionisation koppeln, ist ein  $^4S$ -Kontinuum. Der Spin  $S_I$  des ionischen Rumpfes beträgt  $\frac{3}{2}$ . Dieser bildet, betrachtet man die Gesamtheit aus ionischem Rumpf und emittiertem Elektron mit dem Spin  $s_e = \pm\frac{1}{2}$ , einen Gesamtspin  $S$  von 1 oder 2. Daraus ergeben sich Triplett- und Quintett-Terme, während die autoionisierenden Rydberg-Zustände Singulett-Terme bilden. Unter Berücksichtigung der Auswahlregel für die Autoionisation  $\Delta S = 0$  erscheint dieser Übergang zunächst verboten. Im Rahmen der Spin-Bahn-Kopplung erweitert sich die Auswahlregel der Autoionisation jedoch auf  $\Delta S = 0, \pm 1, \pm 2$ . Für Übergänge dieser Art ist die Lebensdauer auf Grund der involvierten Spin-Bahn-Kopplung vergleichsweise groß und die Resonanzen erscheinen dadurch relativ schmal.

Die Autoionisationsresonanz mit Maximum bei einer Photonenenergie von  $10.11 \pm 0.02$  eV hingegen erscheint verbreitert und kann der  $(^2D^0) nd ^3D$ -Serie zugeordnet werden. Hier wird im Prozess der Autoionisation die Auswahlregel  $\Delta S = 0$  befolgt und es sind keine Spin-Bahn-Kopplungseffekte involviert. Dadurch verkürzt sich die Lebensdauer wesentlich und die Autoionisationsresonanz erscheint verbreitert. Hierbei ist zu beachten, dass die Anregung des  $^1D$ -Zustandes in einen  $^3D$ -Rydberg-Zustand gegen die Spin-Auswahlregel im Rahmen von Ein-Photonen-Prozessen verstösst, was sich in der relativ geringen Intensität bemerkbar macht. Dieser Übergang wird auch von Yang et al. beobachtet [7] und implementiert, dass Spin-Spin- und Spin-Orbit-Wechselwirkungen im Falle des atomaren Schwefels eine Rolle spielen. Eine Autoionisationsresonanz bei einer Photonenenergie von  $9.40 \pm 0.02$  eV kann keinem bekannten Übergang des atomaren Singulett-Schwefels zugeordnet werden. Die Struktur wird ebenfalls von Pan *et al.* [6] bei einer Wellenzahl von  $75\,821 \text{ cm}^{-1}$  (entsprechend 9.401 eV) und von Yang *et al.* [7] bei einer Wellenzahl von  $75\,818 \text{ cm}^{-1}$  (entsprechend 9.400 eV) beobachtet. Von Pan *et al.* wird eine Zuordnung zu einer  $^1G$ -Serie diskutiert, was jedoch wegen

$\Delta J = 2$  ausgeschlossen wird. Yang *et al.* ordnen den Übergang der Anregung eines  $3s^23p^3$  ( $^2D^\circ$ ) 3d-Zustands zu, ohne das entsprechende Term-Symbol näher zu benennen [7]. Wie bereits erwähnt, ist die Photonenenergie des ArF-Lasers nicht ausreichend, um atomaren Schwefel im Zustand  $S(^1S)$  zu bilden, weshalb dieser elektronische Zustand als Ursache der Resonanz ausgeschlossen werden kann [239]. Zwar liegt die Resonanz energetisch über dem  $^4S$ -Kontinuum von  $S(^3P)$ , jedoch wird die Resonanz in der Photoionisation des Grundzustands-Schwefel nicht beobachtet. Vor diesem Hintergrund und angesichts der vergleichsweise niedrigen Anregungsenergie von  $9.40 \pm 0.02$  eV erscheint die Zuordnung zu einem  $3s^23p^3$  ( $^2D^\circ$ ) 3d-Zustand sinnvoll.

### Gegen das $^2P^\circ$ -Kontinuum konvergierende Rydberg-Serien

Von den Rydberg-Übergängen, die zum  $^2P$ -Kontinuum konvergieren werden Mitglieder der  $3s^23p^3$  ( $^2P^\circ$ )  $nd$   $^1P$ - und der  $3s^23p^3$  ( $^2P^\circ$ )  $ns$   $^1P$ -Serie beobachtet. Der autoionisierende  $5s$   $^1P$ -Zustand tritt bei  $10.70 \pm 0.02$  eV und der  $3d$   $^1P$ -Zustands bei einer Photonenenergie von  $10.75 \pm 0.02$  eV auf. Diese Energien stimmen sehr gut mit den Werten der *NIST Atomic Spectra Database* von 10.7123 und 10.7414 eV überein [26]. Beide Resonanzen werden auch von Pan *et al.* beobachtet [6]. Der Quantendefekt  $\delta$  der  $ns$ -Resonanz bei  $10.70 \pm 0.02$  eV beträgt etwa 2.03, während der Quantendefekt der  $nd$ -Resonanz bei  $10.75 \pm 0.02$  eV ungefähr Null ist. Extrapoliert man nun mit Hilfe der Rydberg-Formel

$$E_{\text{Ryd}} = E_{\text{IP}} - \frac{R_S}{(n - \delta)^2} \quad (4.19)$$

und der Rydbergkonstante  $R_S = 13.6055$  eV [6] die Energie der nächst höheren Mitglieder der  $3s^23p^3$  ( $^2P^\circ$ )  $ns$   $^1P$ - und der  $3s^23p^3$  ( $^2P^\circ$ )  $nd$   $^1P$ -Serie, so erhält man einen Wert von ca. 11.393 eV für den  $6s$ -Zustand und 11.406 eV für den  $4d$ -Zustand. Diese Werte stimmen sehr gut mit den Energien der beobachteten Strukturen bei  $11.37 \pm 0.02$  und  $11.40 \pm 0.02$  eV überein, weshalb diese Resonanzen erstmalig dem  $3s^23p^3$  ( $^2P^\circ$ )  $6s$   $^1P$ - und dem  $3s^23p^3$  ( $^2P^\circ$ )  $4d$   $^1P$ -Zustand zugeordnet werden.

Der Resonanz bei  $11.16 \pm 0.02$  eV kann kein bekannter Zustand des atomaren Schwefels zugeordnet werden. Im Energiebereich oberhalb des  $^2D$ -Kontinuums sind bisher keine Singulett-Zustände bekannt. Bei einer Photonenenergie von 11.291 eV ist der energetische am nächsten liegende Triplett-Zustand  $3s^23p^3$  ( $^2P^\circ$ )  $4d$   $^3P$  zu finden [26]. Aufgrund des vergleichsweise

schmalen Linien-Profilen und der energetischen Abweichung kann ein Einfluss von Triplett-Zuständen ausgeschlossen werden. Möglicherweise spielt ein  $^1\text{D}$ -Rydberg-Zustand im diskutierten Energiebereich eine Rolle. Zur Klärung der Zuordnung dieser Strukturen wären weiterführende theoretische Berechnungen wünschenswert.

Im vorliegenden Abschnitt werden die Energien der autoionisierenden Rydberg-Übergänge des atomaren Singulett-Schwefels für den Energiebereich unterhalb des  $^2\text{D}$ -Kontinuums bei 11.060 eV in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten bestimmt. Dabei wird erstmals mit Hilfe der Theoriedaten von McLaughlin [218] eine absolute Skalierung des Photoionisationsquerschnitts von  $\text{S}(^1\text{D})$  vorgeschlagen. Der Photoionisationsquerschnitt kann wegen des limitierten Auflösungsvermögens als unterer Grenzwert für die beobachteten resonanten Strukturen betrachtet werden.

Des Weiteren werden erstmalig autoionisierende Rydberg-Zustände oberhalb des  $^2\text{D}$ -Kontinuums beobachtet. Die Resonanzen bei  $11.37 \pm 0.02$  und  $11.40 \pm 0.02$  eV werden dem  $3s^23p^3 (^2\text{P}^\circ) 6s ^1\text{P}$ - und dem  $3s^23p^3 (^2\text{P}^\circ) 4d ^1\text{P}$ -Zustand zugeordnet.

### Energiebereich 14 bis 24 eV

Die elektronische Konfiguration  $ns^2 np^4$ , die den beiden atomaren Spezies O ( $n = 2$ ) und S ( $n = 3$ ) zugrunde liegt, resultiert in beiden Fällen im wesentlichen in den gleichen elektronischen Zuständen. Bedingt durch die unterschiedlichen Hauptquantenzahlen haben diese Zustände unterschiedliche Energien. Im Allgemeinen erscheinen die Energien des Schwefels jeweils um einige eV abgesenkt.

In Tabelle 4.22 sind die Energien einiger Zustände von atomarem Schwefel bzw. atomarem Sauerstoff gegenübergestellt. Im Folgenden soll die beobachtete Struktur in der Photoionisationseffizienz des atomaren Singulett-Schwefels  $\text{S}(^1\text{D})$  im Bereich um 17 eV interpretiert werden.

| Zustand                          | $E(\text{O})$ [eV] [26] | $E(\text{S})$ [eV] [26] | $\Delta E$ [eV] |
|----------------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------|
| $ns^2 np^4 \ ^3\text{P}$         | 0                       | 0                       | 0               |
| $ns^2 np^4 \ ^1\text{D}$         | 1.97                    | 1.15                    | 0.82            |
| $ns^2 np^4 \ ^1\text{S}$         | 4.19                    | 2.75                    | 1.44            |
| $ns^2 np^3 (n+1)s \ ^5\text{S}$  | 9.15                    | 6.52                    | 2.63            |
| $ns^2 np^3 (n+1)p \ ^3\text{P}$  | 10.99                   | 8.05                    | 2.94            |
| $ns^2 np^3 (n+7)s \ ^3\text{S}$  | 13.39                   | 10.15                   | 3.24            |
| Limit $3s^2 3p^3 \ ^4\text{S}$   | 13.62                   | 10.36                   | 3.26            |
| $ns^2 np^3 (n+2)s \ ^3\text{D}$  | 15.18                   | 10.62                   | 4.56            |
| $ns^2 np^3 (n+2)d \ ^3\text{D}$  | 16.08                   | 11.58                   | 4.50            |
| $ns^2 np^3 (n+4)s \ ^3\text{D}$  | 16.35                   | 11.65                   | 4.70            |
| $ns^2 np^3 (n+4)s \ ^1\text{D}$  | 16.36                   | 11.66                   | 4.70            |
| $ns^2 np^3 (n+10)s \ ^3\text{D}$ | 16.83                   | 12.09                   | 4.74            |
| Limit $3s^2 3p^3 \ ^2\text{D}$   | 16.94                   | 12.20                   | 4.74            |
| $ns^2 np^3 (n+1)d \ ^3\text{P}$  | 17.10                   | 12.44                   | 4.66            |
| $ns^2 np^3 (n+3)s \ ^3\text{P}$  | 17.68                   | 12.52                   | 5.16            |
| $ns^2 np^3 (n+3)d \ ^3\text{P}$  | 18.09                   | 12.99                   | 5.10            |
| $ns^2 np^3 (n+7)s \ ^3\text{P}$  | 18.41                   | 13.19                   | 5.22            |
| $ns^2 np^3 (n+13)d \ ^3\text{P}$ | 18.57                   | 13.35                   | 5.22            |
| Limit $3s^2 3p^3 \ ^2\text{P}$   | 18.64                   | 13.40                   | 5.24            |
| $ns^1 np^5 \ ^3\text{P}$         | 15.66 <sup>a</sup>      | 8.93 <sup>c</sup>       | 6.73            |
| $ns^1 np^5 \ ^1\text{P}$         | 20.53 <sup>b</sup>      | 10.09 <sup>d</sup>      | 10.44           |

Tabelle 4.22: Energetische Lage ausgewählter elektronischer Zustände von O und S relativ zum jeweiligen elektronischen Grundzustand (<sup>a</sup> [240], <sup>b</sup> [173], <sup>c</sup> [228], <sup>d</sup> [241]).

Vergleicht man die Photoionenausbeute des atomaren Schwefels mit der des atomaren Sauerstoffs, so fällt auf, dass in beiden Fällen für den jeweiligen elektronischen Grundzustand S(<sup>3</sup>P) bzw. O(<sup>3</sup>P) Serien von autoionisierenden Rydberg-Übergängen beobachtet werden, die gegen das jeweilige <sup>4</sup>P-Kontinuum bei 20.20 eV (S<sup>+</sup>) bzw. 28.48 eV (O<sup>+</sup>) relativ zu den elektronischen Grundzuständen konvergieren.

Für die beiden elektronisch angeregten Spezies S(<sup>1</sup>D) und O(<sup>1</sup>D) tritt bei Photonenenergien unterhalb der jeweiligen energetischen Lage des <sup>4</sup>P-Kontinuums eine breite Autoionisations-Resonanz auf, die im Fall des Singulett-Schwefels eine Schulter auf der niederenergetischen Seite aufweist. Die Resonanz kann im Fall des atomaren Singulett-Sauerstoffs einem Coster-Kronig-Prozess gemäß  $2s^2 2p^4 \ ^1\text{D} \rightarrow 2s^1 2p^5 \ ^1\text{P}^\circ$  mit nachfolgender Autoionisation

zugeordnet werden (vgl. Abschnitt 4.2.2).

Der analoge  $3s^13p^5\ ^1P^o$ -Zustand des atomaren Schwefels erscheint energetisch deutlich abgesenkt bei einer Energie von 8.95 eV relativ zu  $S(^1D)$  [241]. Dieser Wert liegt unterhalb der Ionisierungsenergie, weshalb eine Autoionisation des Zustands nicht beobachtet werden kann. Aus Tabelle 4.22 wird ersichtlich, dass der Wert für den  $3s^13p^5\ ^1P^o$ -Zustand des atomaren Schwefels im Vergleich zu den anderen Energiedifferenzen aussergewöhnlich stark von der Termenergie des analogen Sauerstoff-Zustands abweicht. Obwohl bisher kein experimenteller Nachweis für diesen Zustand vorliegt, kann ein Einfluss auf den diskutierten Energiebereich um 17 eV wegen der großen Abweichung von den Theorie-Werten ausgeschlossen werden.

In Abbildung 4.32 sind die experimentellen Werte für den Photoionisationsquerschnitt von  $S(^1D)$  den vorläufigen Ergebnissen der Berechnungen mit der Breit-Pauli  $R$ -Matrix-Methode [218] gegenübergestellt.

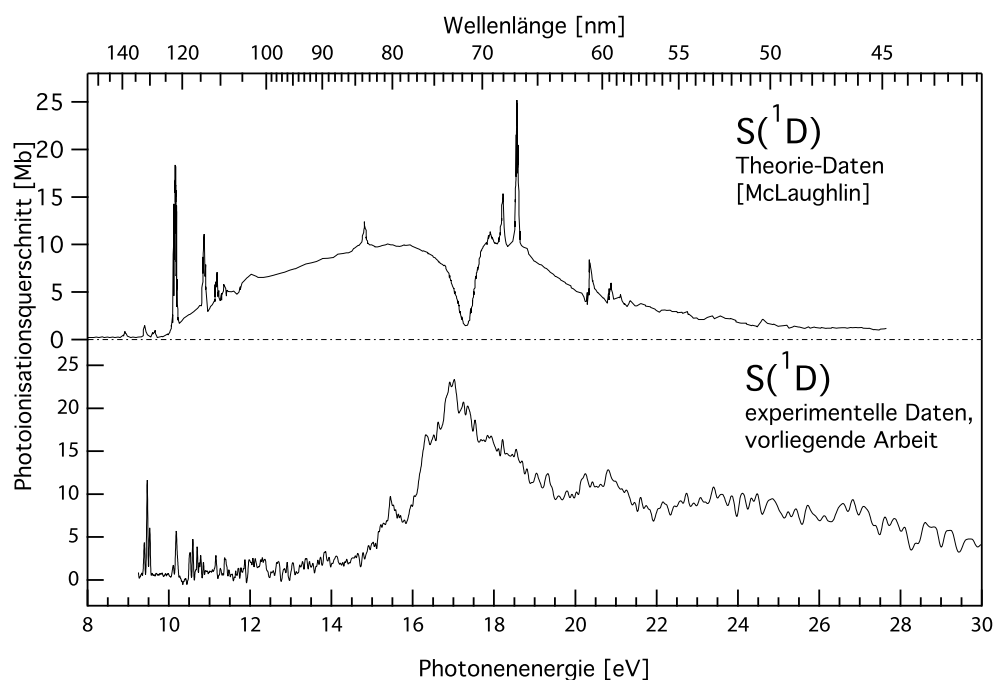


Abbildung 4.32: Photoionisationsquerschnitt von  $S(^1D)$ . Die experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit werden dem berechneten Photoionisationsquerschnitt von McLaughlin [218] gegenübergestellt. Die Kurve der Theorie-Daten ist um 2.27 eV rotverschoben.

Die theoretischen Werte sind um 2.27 eV rotverschoben, um die Resonanzen im Energiebereich unterhalb des  $^2D$ -Kontinuums bei 11.06 eV in Über-

einstimmung mit den experimentellen Werten zu bringen. Dabei ist davon auszugehen, dass die energetische Verschiebung nicht linear ist, da dies auch im Falle der theoretischen Daten von  $S(^3P)$  beobachtet wird (vgl. Kapitel 4.2.5).

Die beobachteten Strukturen des mit der  $R$ -Matrix-Methode erhaltenen Photoionisationsquerschnitts stimmen im Photonenenergiebereich unterhalb von 12 eV abgesehen von der deutlichen Abweichung der Energieskalierung mit den experimentell beobachteten Strukturen weitestgehend überein. Die Skalierung erfolgt dabei auf die Autoionisationsresonanz bei  $10.18 \pm 0.02$  eV in den experimentellen Daten. Im weiteren Verlauf sind deutliche Abweichungen zu beobachten.

Unter Berücksichtigung der Verschiebung der Energieskala um 2.27 eV, findet sich in den theoretischen Daten bei einer Energie von 17.4 eV eine intensive Fenster-Resonanz, die in ihrer energetischen Lage in etwa der breiten Struktur um 17 eV in den experimentellen Daten entspricht (vgl. Abbildung 4.33).

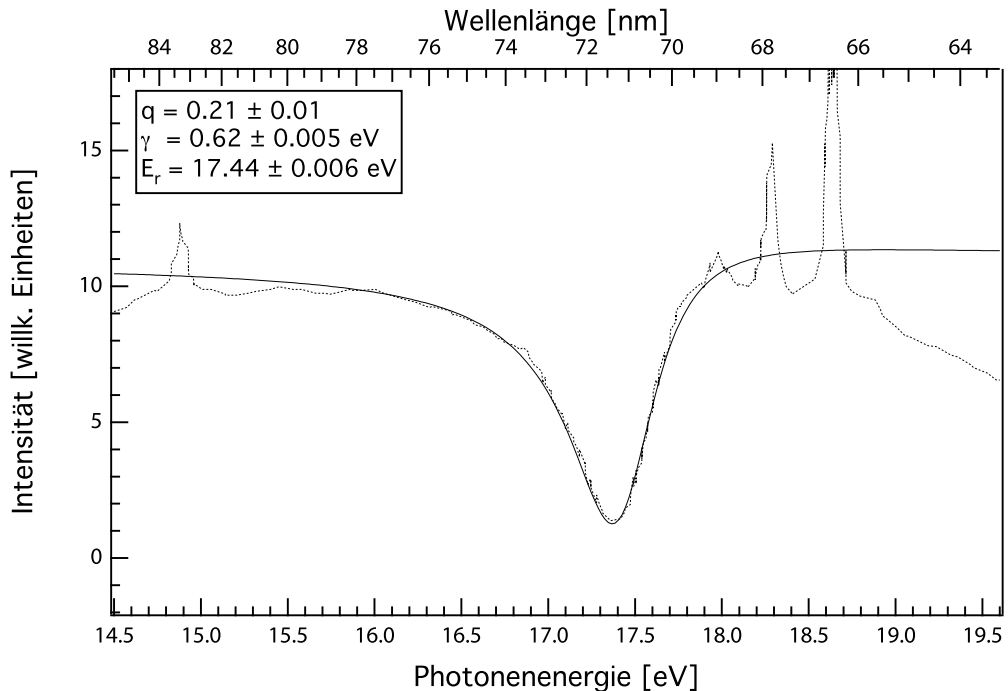


Abbildung 4.33: Theoretische Daten des Photoionisationsquerschnitts von  $S(^1D)$  nach McLaughlin [218]. Die Fensterresonanz bei 17.4 eV wird mit einem Fano-Profil simuliert.

Die Fenster-Resonanz lässt sich durch ein Fano-Profil simulieren, was zu einem Profilindex  $q$  von  $0.21 \pm 0.01$ , einer Halbwertsbreite  $\gamma$  von  $0.62 \pm 0.005$



eV und einer Energie des ungestörten Zustands von  $17.44 \pm 0.006$  eV führt. Die Abnahme in der absoluten Intensität des Photoionisationsquerschnitts wird dabei durch einen Profilindex  $q < 1$  ausgedrückt.

Die beobachtete intensive Struktur in den experimentellen Daten findet sich bei einer Photonenenergie von  $16.92 \pm 0.10$  eV. Die Abweichung in der Energieskalierung trotz erfolgter Skalierung auf die autoionisierenden Rydberg-Resonanzen unterhalb des  $^2\text{D}$ -Kontinuums ist mit der nicht-linearen Verschiebung zu verstehen. Für die experimentellen Daten erfolgt eine Anpassung mittels zweier Fano-Profile, um die Schulter bei einer Photonenenergie von  $15.45 \pm 0.10$  eV zu berücksichtigen. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.34 gezeigt, wobei eine untere und eine obere Grenze eingetragen ist.

Die entsprechenden Parameter sind in Tabelle 4.23 gezeigt:

|          | q               | $\gamma$ [eV]   | $E_r$ [eV]       | $E_{max}$ [eV]   | $\sigma_{max}$ [Mb] |
|----------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|---------------------|
| Schulter | $3.85 \pm 0.42$ | $0.55 \pm 0.05$ | $15.43 \pm 0.10$ | $15.45 \pm 0.10$ | $9.3 \pm 1.2$       |
| Resonanz | $2.15 \pm 0.15$ | $1.35 \pm 0.25$ | $16.64 \pm 0.10$ | $16.92 \pm 0.10$ | $23.6 \pm 2.5$      |

Tabelle 4.23: Mittelwerte der Parameter der angepassten an die experimentellen Daten von  $\text{S}(^1\text{D})$  angepassten Fanoprofile.

Im weiteren Verlauf der Theoriedaten sind einzelne Resonanzen bei 18.20 und 18.55 eV sowie bei 20.36 und 21.86 eV zu beobachten, die im Fall der experimentellen Daten stark verbreitert erscheinen. In den entsprechenden Energiebereichen, die unterhalb des  $^4\text{P}$ - bzw. des  $^2\text{P}$ -Kontinuums bei 19.056 bzw. 22.105 eV liegen, treten Abweichungen der experimentellen Daten von den angepassten Fanoprofilen auf (vgl. Abbildung 4.34). Diese werden den gegen die jeweiligen Kontinua konvergierenden Resonanzen zugeordnet. Es werden Energien von  $18.21 \pm 0.10$ ,  $18.54 \pm 0.10$ ,  $20.25 \pm 0.10$  und  $20.81 \pm 0.10$  eV gefunden. Auf Grund der guten Übereinstimmung mit den energieskalierten Theoriedaten erfolgt im Bereich zwischen den Resonanzen die Skalierung der Photoionenausbeutekurve auf den absoluten Photoionisationsquerschnitt von  $\text{S}(^1\text{D})$ .

Auf Grund der vergleichbaren relativen Intensität der Fensterresonanz in den Theoriedaten und der breiten Autoionisationsresonanz in den experimentellen Daten und wegen der vergleichbaren energetischen Lage nach erfolgter Energieskalierung auf die literaturbekannten Rydberg-Resonanzen bei niedrigeren Photonenenergien, wird davon ausgegangen, dass beide Strukturen dem selben Zustand zuzuordnen sind. Die deutliche Abweichung der Liniennform, die sich im Falle der Theoriedaten in einer Abnahme der absoluten

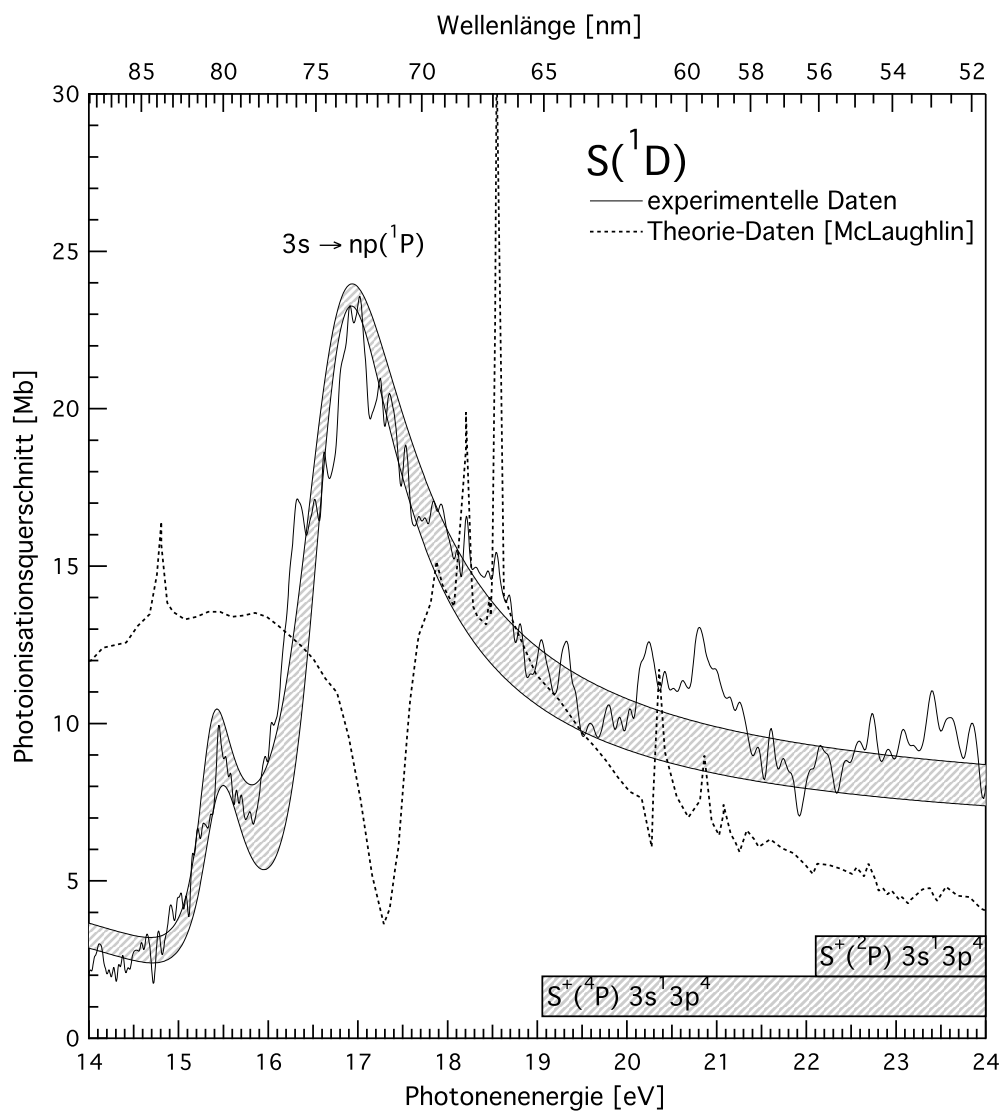


Abbildung 4.34: Photoionisationsquerschnitt von  $S(^1D)$ . Die experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit werden mit Hilfe der Überlagerung zweier Fano-Profile angepasst. Dabei wird eine obere und eine untere Grenze angestrebt, der Bereich zwischen den beiden Überlagerungen ist grau dargestellt. Die Theorie-Daten von McLaughlin [218] sind gestrichelt eingezeichnet und um 2.27 eV rotverschoben.

Intensität bemerkbar macht, wird der theoretischen Methode zugeschrieben. Eine exakte Zuordnung für die diskutierten resonanten Strukturen im Photonenergiebereich oberhalb von 14 eV kann nicht erfolgen, da bisher keine

Zustände im fraglichen Bereich des atomaren Schwefels literaturbekannt sind. Im Folgenden soll eine Interpretation der intensiven Struktur bei  $16.92 \pm 0.10$  eV erfolgen.

Neben dem bereits diskutierten  $3s^1 3p^5 \ ^1P^0$ -Zustand ist für die 3s-Inner-Valenz-Anregung des atomaren Schwefels bei höheren Anregungsenergien eine analoge Anregung eines 3s-Elektrons in  $np$ -Orbitale mit  $n > 3$  zu erwarten. Die bei der Inner-Valenz-Anregung gebildete Elektronenkonfiguration  $3s^1 3p^4 np^1$  bildet eine Vielzahl von Termen. Aus der  $3p^4$ -Konfiguration ergeben sich im Rahmen der LS-Kopplung, analog zu atomarem Sauerstoff und Schwefel, die Terme  $^3P$ ,  $^1D$  und  $^1S$ . Diese Terme werden nacheinander mit einem s- und einem p-Elektron gekoppelt, was zu den in Tabelle 4.24 gezeigten Termen führt.

|   |                                |                                |  |            |
|---|--------------------------------|--------------------------------|--|------------|
| Elektronenkonfiguration $3s^1 3p^4 np$              |                                |                                |  |            |
| Die Elektronenkonfiguration $3p^4$ bildet die Terme |                                |                                |  |            |
| $^3P$   |                                | $^1D$                          |  | $^1S$      |
| Kopplung mit $3s^1$ -Elektron ergibt                |                                |                                |  |            |
| $^4P$   | $^2P$                          | $^2D$                          |  | $^2S$      |
| Kopplung mit $np^1$ -Elektron ergibt                |                                |                                |  |            |
| $^5P, ^3P, ^5D, ^3D, ^5S, ^3S$                      | $^3P, ^1P, ^3D, ^1D, ^3S, ^1S$ | $^3P, ^1P, ^3D, ^1D, ^3F, ^1F$ |  | $^3P, ^1P$ |

Tabelle 4.24: Termsymbole für Zustände, die sich im Rahmen der LS-Kopplung aus der  $3s^1 3p^4 np$ -Konfiguration des atomaren Schwefels ergeben.

Für die in Tabelle 4.24 angegebenen 3s-angeregten Zustände sind in der Literatur keine Termenergien zu finden, mit Ausnahme einer  $3s^1 3p^4 np \ ^5P$ - und einer  $3s^1 3p^4 nd \ ^5D$ -Rydberg-Serie deren Energien in unveröffentlichten Berechnungen im Rahmen des *OPACITY*-Projektes [242,243] bestimmt wurden. Die Energien sind in Tabelle 4.25 gezeigt.

| $n$ | $3s^13p^4np$ | Term  | $\delta(p)$ | $3p^13p^4nd$ | Term  | $\delta$ (d) |
|-----|--------------|-------|-------------|--------------|-------|--------------|
| 3   | —            | —     | —           | 16.5599      | $^5D$ | 0.66         |
| 4   | 16.4341      | $^5P$ | 1.72        | 17.8449      | $^5D$ | 0.64         |
| 5   | 17.8491      | $^5P$ | 1.64        | 18.3586      | $^5D$ | 0.57         |
| 6   | 18.3605      | $^5P$ | 1.56        | 18.6069      | $^5D$ | 0.46         |
| 7   | 18.6081      | $^5P$ | 1.45        | 18.7464      | $^5D$ | 0.31         |
| 8   | 18.7472      | $^5P$ | 1.30        | 18.8326      | $^5D$ | 0.09         |
| 9   | 18.8331      | $^5P$ | 1.08        | 18.8896      | $^5D$ | -0.21        |
| 10  | 18.8922      | $^5P$ | 0.72        | 18.9292      | $^5D$ | -0.61        |
| 11  | 18.9295      | $^5P$ | 0.38        | —            | —     | —            |

Tabelle 4.25: Energien der  $3s^13p^4$  Rydberg-Zustände die gegen das  $^4P$ -Kontinuum bei 19.056 eV konvergieren. Die Werte der  $np$ - und  $nd$ -Serie entstammen Berechnungen im Rahmen des *OPACITY*-Projektes [242, 243].

Im Rahmen der Spin-Auswahlregel ist eine Anregung in die Quintett-Zustände ausgehend vom hier betrachteten  $S(^1D)$ -Zustand verboten und es wird davon ausgegangen, dass die in Tabelle 4.25 aufgelisteten Zustände ausgehend von  $S(^1D)$  nicht angeregt werden. Die energetische Lage der  $3s$ -innervalenzangeregten  $^5P$ -Zustände kann jedoch als Hinweis darauf gelten, dass entsprechende  $3s$ -angeregte Singulett-Terme bei ähnlichen Energien zu erwarten sind.

Bei einer vergleichsweise intensiven Autoionisations-Resonanz, wie der hier beobachteten bei der Photonenenergie von  $16.92 \pm 0.1$  eV, wird davon ausgegangen, dass es sich um einen erlaubten Prozess handelt. So kann zwar im Bereich der autoionisierenden Rydberg-Resonanzen unterhalb des  $^2D$ -Kontinuums eine Resonanz beobachtet werden, die einem spinverbotenen Übergang von  $^1D$  in einen  $^3D$ -Rydberg-Zustand zuzuordnen ist, jedoch ist diese Resonanz relativ zu den spinerlaubten Singulett-Singulett-Übergängen deutlich weniger intensiv (vgl. Abbildung 4.31). Somit kommen als intermediär angeregte Zustände nur Singulett-Zustände in Frage. Demzufolge werden die breite Resonanz mit dem Maximum bei einer Photonenenergie von  $16.92 \pm 0.10$  eV und die Schulter bei  $15.45 \pm 0.10$  eV einer  $3s^23p^4 ^1D \rightarrow 3s^13p^4 np$ -Anregung mit nachfolgender Autoionisation zugeordnet.

Die erhaltenen Parameter der angepassten Fano-Profile aus Tabelle 4.23 werden im Folgenden diskutiert. Aus den gemittelten Halbwertsbreiten  $\gamma$  von  $0.55 \pm 0.05$  eV für den Zustand bei  $15.45 \pm 0.10$  eV bzw.  $1.35 \pm 0.25$  eV für den Zustand bei  $16.92 \pm 0.10$  eV ergeben sich Lebensdauern von  $1.20 \pm 0.10$

bzw.  $0.49 \pm 0.08$  fs. Damit liegen beide Werte über der bei atomarem Sauerstoff beobachteten Lebensdauer des  $2s^1 2p^5 \ ^1P$ -Zustands von  $0.30 \pm 0.02$  fs. Dies kann als Hinweis auf eine weniger effiziente Kopplung des angeregten Zustands an die darunterliegenden Kontinua im Fall des atomaren Schwefels gewertet werden.

Darauf deuten auch die Werte der Profildizes  $q$  der Resonanzen bei  $15.45 \pm 0.10$  und  $16.92 \pm 0.10$  eV hin, die mit  $3.85 \pm 0.42$  bzw.  $2.15 \pm 0.15$  unter dem Wert des atomaren Sauerstoffs von  $4.25 \pm 0.80$  liegt. Für große Werte von  $q$  geht das Fano-Profil in ein Lorentz-Profil über, was dem idealen Kopplungsfall entspricht. Dementsprechend weist der kleinere Profindex  $q$  im Falle des Schwefels auf eine weniger effiziente Kopplung hin.

Im vorliegenden Abschnitt wird die Photoionisationseffizienz des atomaren Singulett-Schwefels im Photonenenergiebereich zwischen 14 und 24 eV untersucht. Dabei wird bei einer Photonenenergie von  $16.92 \pm 0.10$  eV eine breite Autoionisations-Resonanz mit einem absoluten Photoionisationsquerschnitt von  $23.6 \pm 2.5$  Mb und eine Schulter bei  $15.45 \pm 0.10$  eV mit einem Photoionisationsquerschnitt von  $9.3 \pm 1.2$  Mb gefunden. Die Strukturen werden jeweils einer 3s-Innervalenz-Anregung gemäß  $3s^2 3p^4 \ ^1D \rightarrow 3s^1 3p^4 \ n p$  mit  $n > 3$  zugeordnet. Die beobachtete Resonanz bei  $16.92 \pm 0.10$  eV wird in ähnlicher Intensität von theoretischen Berechnungen mit Hilfe der Breit-Pauli- $R$ -Matrix-Methode gefunden [218]. Hier weicht der beobachtete Profindex  $q$  mit  $0.21 \pm 0.01$  deutlich von dem Wert des an die experimentellen Daten angepassten Fano-Profils von  $2.15 \pm 0.15$  ab, wodurch die Resonanz im Falle der Theoriedaten als Fenster-Resonanz auftritt. Die vorliegenden Ergebnisse machen für eine genauere Interpretation und eine exakte Zuordnung der beobachteten Übergänge die Durchführung von weiteren Berechnungen wünschenswert.



# Kapitel 5

## Zusammenfassung

Moleküle im elektronischen Grundzustand und Atome in unterschiedlichen Quantenzuständen wurden in der Gasphase mit Hilfe der Photoionisationsmassenspektrometrie untersucht. Die Generierung der atomaren Spezies in den verschiedenen elektronischen Zuständen erfolgte durch primäre Anregung von Vorläufermolekülen mit UV-Strahlung unterschiedlicher Wellenlänge, während die hochenergetische VUV-Nachweis-Strahlung einem laserproduzierten Plasma entstammt.

Im Einzelnen konnten folgende Ergebnisse erzielt werden:

1. Ein bestehender experimenteller Aufbau zur Generierung durchstimmbarer VUV-Strahlung aus einem laserproduzierten Plasma wurde in Hinsicht auf Strahlungsintensität durch Verwendung eines hochenergetischen Nd:YAG-Lasers und eines Glas-Kapillar-Reflektors optimiert. Der verfügbare Energiebereich der VUV-Strahlung konnte auf Photonenenergien bis 30 eV erweitert werden.
2. In Photoionisationsexperimenten an  $\text{CS}_2$  wurden die Ionisierungsenergie des Moleküls und die Auftrittsenergien der Fragment-Ionen bestimmt. Dabei wurde die Auftrittsenergie von  $\text{C}^+$  erstmals in guter Übereinstimmung mit der thermodynamischen Bildungsschwelle und mit vergleichsweise geringem absolutem Fehler gefunden. Die Auftrittsenergien der Ionen wurden zur Berechnung der Standardbildungsenthalpien der ionischen Spezies und der C-S-Dissoziationsenergien in  $\text{CS}_2$  verwendet, wobei der Fehlerbereich des Literaturwerts für die Standardbildungsenthalpie des CS-Radikals deutlich reduziert werden konnte.
3. Es wurden die Ionisierungsenergie von  $\text{S}_2\text{O}$  und die Auftrittsenergien der Fragment-Ionen bestimmt. Die Bestimmung erfolgte für die Frag-

mente  $S^+$  und  $S_2^+$  erstmalig und für das Fragment  $SO^+$  wurde der Bereich der bekannten Photoionisationseffizienz auf Photonenenergien bis 20.6 eV erweitert. Mit Hilfe der erhaltenen Daten wurden die Standardbildungsenthalpien der auftretenden Ionen bestimmt und Dissoziationsenergien des kationischen sowie des neutralen Moleküls ermittelt. Des Weiteren konnte für die Standardbildungsenthalpie des neutralen Moleküls  $S_2O$  der Fehlerbereich des bisherigen Wertes aus den *JANAF*-Tabellen deutlich eingrenzt werden.

4. Die Photoionisations- und Photofragmentationseigenschaften von Isoxazol, 1,2,5-Oxadiazol und 1,2,5-Thiadiazol im Photonenenergiebereich zwischen der jeweiligen Ionisierungsenergie und 20 eV wurden untersucht. Dabei konnten erstmalig die adiabatischen Ionisierungsenergien von 1,2,5-Oxadiazol und 1,2,5-Thiadiazol, sowie die Auftrittsenergien der ionischen Fragmente bestimmt werden. Zu den beobachteten ionischen Spezies wurden mit Hilfe der Standardbildungsenthalpien der begleitenden Neutralteilchen die Standardbildungsenthalpien der Ionen berechnet und teilweise Standardbildungsenthalpien von auftretenden Neutral-Fragmenten ermittelt. Des Weiteren ergaben sich aus einer Analyse der thermodynamischen Daten neue Fragmentationswege der angeregten Ionen.
5. Elektronisch angeregter atomarer Sauerstoff  $O(^1D)$  konnte durch die Photolyse von Ozon erzeugt und massenspektrometrisch in einem Photonenenergiebereich von 17 bis 27 eV untersucht werden. Dabei wurde in den aufgenommenen Photoionenausbeutekurven erstmals eine in theoretischen Arbeiten vorhergesagte intensive Autoionisations-Resonanz beobachtet, die einer Anregung des Übergangs  $2p^4 \ ^1D \rightarrow 2s^1 2p^5 \ ^1P^o$  mit nachfolgender Autoionisation zugeordnet werden konnte. Des Weiteren konnte durch die Skalierung der Photoionenausbeutekurven auf die Ergebnisse zurückliegender Arbeiten [13] der absolute Photoionisationsquerschnitt des atomaren Singulett-Sauerstoffs  $O(^1D)$  erstmalig im angegebenen Energiebereich zwischen 17 und 27 eV bestimmt werden. Die gefundene intensive Coster-Kronig-Resonanz erscheint relativ zu den theoretischen Ergebnissen um 650 meV rotverschoben und ist auf Grund der Halbwertsbreite  $\gamma$  von  $2.2 \pm 0.15$  eV für die zustandsselektive Detektion von atomarem Singulett-Sauerstoff optimal geeignet.



6. Es wurde die Photodissoziation von  $\text{CS}_2$  bei einer Anregungswellenlänge von 193 nm mit nachfolgender Ionisation der gebildeten neutralen Photofragmente im Photonenenergiebereich zwischen 9.25 und 30 eV durchgeführt. Dabei konnte die Photoionenausbeutekurve von atomarem Schwefel in den elektronischen Zuständen  $\text{S}(^3\text{P})$  und  $\text{S}(^1\text{D})$  erstmalig bis 30 eV untersucht werden und beide Schwefelspezies an Hand von autoionisierenden Rydberg-Resonanzen im Energiebereich unterhalb von 13.40 eV eindeutig identifiziert werden.
7. Zur Subtraktion des Anteils von  $\text{S}(^3\text{P})$  aus den zuvor genannten Photoionenausbeutekurven von  $\text{S}^+$  aus  $\text{S}(^3\text{P})$  und  $\text{S}(^1\text{D})$  wurde atomarer Triplett-Schwefel  $\text{S}(^3\text{P})$  aus der Photodissoziation von  $\text{S}_2\text{O}$  mit variabler Photonenenergie im Bereich zwischen 10.25 und 30 eV photoionisiert. Anhand der beobachteten Autoionisations-Resonanzen im Photonenenergiebereich unterhalb von 13.40 eV und mit Hilfe der Fenster-Resonanzen, die zur vierten Ionisierungsenergie bei 20.20 eV konvergieren, konnte  $\text{S}(^3\text{P})$  eindeutig identifiziert werden.  
Mit Hilfe der theoretischen Daten von McLaughlin [218] konnte erstmals eine absolute Skalierung des Photoionisationsquerschnitts von atomarem Triplett-Schwefel für Photonenenergien bis 30 eV vorgenommen werden.
8. Die Photoionenausbeutekurve von elektronisch angeregtem atomarem Schwefel  $\text{S}(^1\text{D})$  konnte durch Subtraktion der Anteile von  $\text{S}(^3\text{P})$  von den  $\text{S}^+$ -Ausbeutekurven aus den Anregungs-Nachweis-Experimenten von  $\text{CS}_2$  erstmals im Energiebereich bis 30 eV bestimmt werden. Dabei wurden neben den autoionisierenden Rydberg-Resonanzen unterhalb des  $^2\text{D}$ -Kontinuums erstmals Mitglieder von Rydberg-Serien, die gegen das  $^2\text{P}$ -Kontinuum konvergieren oberhalb von 11.06 eV beobachtet.  
Ausserdem konnte bei einer Photonenenergie von  $16.92 \pm 0.10$  eV eine hochintensive und stark verbreiterte Autoionisationsresonanz mit einer Schulter bei  $15.45 \pm 0.10$  eV beobachtet werden, die einer 3s-Innervalenz-Anregung mit nachfolgender Autoionisation zugeordnet wurde und auf Grund der großen Halbwertsbreite von  $1.35 \pm 0.25$  eV für den zustandsselektiven Nachweis von  $\text{S}(^1\text{D})$  geeignet erscheint.

Die erhaltenen Resultate bieten die Grundlage für weitere Forschung. So stellen die absolute Skalierung des Photoionisationsquerschnitts des atomaren Schwefels in den Zuständen  $\text{S}(^3\text{P})$  und  $\text{S}(^1\text{D})$  eine wichtige Grundlage für

atmosphärenchemische und astrophysikalische Modelle dar. Die breiten Autoionisationsresonanzen, die im Falle der elektronisch angeregten Sauerstoff- und Schwefelatome gefunden wurden, stellen eine zustandsselektive und vom Auflösungsvermögen der verwendeten Strahlungsquelle unabhängige Nachweismöglichkeit für die jeweilige elektronisch angeregte Spezies dar.

# Conclusion

Molecules in the electronic ground state and atoms in different quantum states were investigated in the gas phase using photoionization mass spectrometry. The generation of the atomic species in the different electronic states was carried out by primary excitation of precursor molecules with UV radiation at different wavelengths, while the high-energy VUV probe radiation originates from a laserproduced plasma (LPP). Specifically, the following results were achieved:

1. An existing experimental setup for generating tunable VUV radiation from an LPP plasma was optimized in terms of radiation intensity by using a high Nd:YAG laser and a glass capillary-reflector. The available photon energy range of the VUV radiation could be extended up to 30 eV.
2. In photoionization experiments on CS<sub>2</sub> the ionization energy of the molecule and the appearance energies of the fragment ions could be determined. The appearance energy of C<sup>+</sup> was measured for the first time in good agreement with the thermodynamic threshold and with relatively low absolute error. The appearance energies of the ions were used to calculate the heats of formation of the ionic species and the C-S dissociation energies in CS<sub>2</sub>. The error range of the literature value for the heat of formation of the CS-radical could be reduced significantly.
3. The ionization energy of S<sub>2</sub>O and the appearance energies of the fragment ions were determined. These were the first results obtained for the fragments S<sup>+</sup> and S<sub>2</sub><sup>+</sup> and in the case of the SO<sup>+</sup> fragment the photon energy range could be extended up to 20.6 eV. Using the data obtained, the heats of formation of the ions and the dissociation energies of the cationic and the neutral species were identified. Furthermore, the error in the heat of formation of neutral S<sub>2</sub>O could be significantly reduced compared to the current value in the *JANAF* tables.

4. The photoionization and photofragmentation properties of isoxazole, 1,2,5-oxadiazole, and 1,2,5-thiadiazole were investigated in the photon energy range between the respective ionization energies and 20 eV. For the first time the adiabatic ionization energies of 1,2,5-oxadiazol and 1,2,5-thiadiazol, and the appearance energies of the ionic fragments could be determined. The heats of formation were derived for the observed ionic species and for some of the accompanying neutral fragments. New fragmentation pathways of the excited ions were obtained from an analysis of the thermodynamic data.
5. Electronically excited atomic oxygen O ( $^1D$ ) was generated by photolysis of ozone and the ionization properties were investigated in the photon energy range from 17 to 27 eV. A broad and intense autoionization resonance, which has been predicted by theoretical work, was observed experimentally for the first time. It is assigned to a  $2p^4 \ ^1D \rightarrow 2s^1 2p^5 \ ^1P^o$  excitation with subsequent autoionisation. Furthermore, by scaling the photoion yield curves to the results of former work [13] the absolute photoionization cross section of atomic singlet oxygen O( $^1D$ ) was obtained for the first time in the specified energy range from 17 to 27 eV. The intense Coster-Kronig resonance appears redshifted by about 650 meV relatively to the theoretical results, but is otherwise in full agreement. Due to the large lifetime parameter  $\gamma$  of  $2.2 \pm 0.15$  eV it is optimally suited for the state selective detection of atomic singlet oxygen.
6. The photodissociation of CS<sub>2</sub> at an excitation wavelength of 193 nm with subsequent ionization of the formed neutral photo fragments was performed in the photon energy range between 9.25 and 30 eV. The photoion yield of atomic sulfur in the electronic states S( $^3P$ ) and S( $^1D$ ) was investigated for the first time in the photon energy range up to 30 eV and both sulfur species could be clearly identified on the basis of autoionizing Rydberg resonances in the energy range below 13.40 eV.
7. The photoion yield of S( $^3P$ ) was recorded in the energy regime from threshold up to 30 eV to be able to eliminate contributions from S( $^3P$ ) from the previously mentioned photoion yield curves of S<sup>+</sup>. The production of atomic triplet sulfur S( $^3P$ ) was achieved by photodissociation of S<sub>2</sub>O. Based on the observed autoionisation resonances in the photon energy range below 13.40 eV and the window resonances converging to the fourth ionization energy at 20.20 eV, S( $^3P$ ) was clearly identi-

---

fied. The absolute photoionization cross section of  $S(^3P)$  was obtained for the first time with the help of preliminary theoretical data from McLaughlin [218].

8. The photoion yield curve of electronically excited atomic Sulfur  $S(^1D)$  was obtained for the first time by subtracting the contributions of  $S(^3P)$  from the  $S^+$ -yield curves from the pump probe experiments on  $CS_2$  in the energy range up to 30 eV. Apart from the autoionizing Rydberg resonances below the  $^2D$  continuum, members of Rydberg series converging to the  $^2P$ -continuum above 11.06 eV could be observed. Furthermore, a highly intense and strongly broadened autoionization feature was observed at a photon energy of  $16.92 \pm 0.10$  eV with a shoulder at  $15.45 \pm 0.10$  eV. In accordance with the results obtained for atomic singlet oxygen, the structures were assigned to a 3s-inner-valence excitation with subsequent autoionization. Due to the large lifetime parameter  $\gamma$  of  $1.35 \pm 0.25$  eV, the resonance seems suitable for the state selective detection of  $S(^1D)$ .

The obtained results provide the basis for further research. The absolute scaling of the photoionization cross sections of atomic Sulfur in the states  $S(^3P)$  and  $S(^1D)$  represent an important basis for atmospheric chemical and astrophysical models. The lifetime broadened and intense autoionization resonances in the case of the  $O(^1D)$  and  $S(^1D)$  were found to be an ideal opportunity for the state selective detection of the electronically excited species.



# Kapitel 6

## Danksagung

Mein aufrichtiger Dank gilt allen, die mich während der Zeit meiner Doktorarbeit in irgendeiner Form unterstützt haben.

Herrn Prof. Dr. Eckhart Rühl danke ich besonders für die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe, die Erarbeitung des interessanten Forschungsgebietes und seine uneingeschränkte Unterstützung in Hinsicht auf praktische und theoretische Fragen und Probleme.

Bei Herrn Prof. Dr. H. Baumgärtel bedanke ich mich herzlich für die Bereitschaft zur Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Dr. Roman Flesch möchte ich für die Unterstützung und Hilfestellungen danken, die mir die experimentellen Arbeiten sowie die Interpretation der Ergebnisse erleichtert haben.

Dr. Jürgen Plenge, Andreas Wirsing und Ertugrul Serdaroglu danke ich besonders für die vielseitige Unterstützung, die fruchtbaren Diskussionen und nicht zuletzt für die unvergleichliche Arbeitsatmosphäre.

Herrn Dr. Bernhard Wassermann möchte ich für die ständige Hilfsbereitschaft und besonders für die Durchführung der theoretischen Berechnungen zu den heterozyklischen Verbindungen danken.

Herrn Dr. Brendan M. McLaughlin gilt mein Dank für die wertvollen Hilfestellungen und vor allem für die freundliche Bereitstellung der Ergebnisse der theoretischen Berechnungen zum Photoionisationsquerschnitt des atomaren

Schwefels.

Herrn Dr. Palmer danke ich für die Bereitstellung der heterozyklischen Verbindungen und die Diskussionsbereitschaft.

Herrn Erwin Biller und Herrn Steffen Thierbach danke ich für die unermüdliche Hilfsbereitschaft und die tatkräftige Unterstützung bei praktischen Problemstellungen.

Dr. Harald Bresch, Dr. Tiberiu Arion, Rene Lewinski, Egill Antonsson, Viviane Tchendjou, Patrick Stumpf, Ines Wagner-Drebenstedt, Dr. Christina Graf, Andreas Hofmann, Dr. Sofia Dembski, Dr. Burkhard Langer, Dr. Isik Riza Turkmen, Suguna Perumal, Qi Gao, Xin Gong, Valerie Mondes und Yan Zhang möchte ich herzlich für die durchweg angenehme Arbeitsatmosphäre und die nette Zusammenarbeit danken.

Gregor Lichtner, David Meyer und Sven Mai, die ich im Rahmen ihrer Bachelor-Arbeiten begleiten durfte, danke ich für ihren Einsatz und die angenehme Zusammenarbeit.

Andrée Meyer, Lore Brodricks, Sabine Köppe und Sabine Fuchs möchte ich für die bürokratischen und organisatorischen Hilfestellungen herzlich danken.

Der Elektronik-Werkstatt der Universität Würzburg, hier besonders Rainer Eck und Jürgen Zimmermann, der Feinmechanischen Werkstatt der Universität Würzburg und der Feinmechanischen Werkstatt der Freien Universität Berlin möchte ich für die kreative und effiziente Hilfe in allen elektronischen und apparativen Entwicklungen danken, die zum Gelingen der Experimente beigetragen haben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG danke ich für die finanzielle Unterstützung des Forschungsprojektes.

Schliesslich möchte ich mich bei allen hier nicht namentlich erwähnten Freunden, Kollegen und Mitarbeitern, bei Verwandten und Bekannten und besonders bei meiner Familie und meiner Freundin bedanken, die mir durch ihre wertvollen Ratschläge und Hilfestellungen zur Seite standen und mich beim Erarbeiten meiner Dissertation und dem damit verbundenen Lebensabschnitt unterstützt und begleitet haben.



# Literaturverzeichnis

- [1] BERKOWITZ, J.: *Photoabsorption, photoionization and photoelectron spectroscopy*. New York : Academic Press, 1979
- [2] BECKER, U. ; SHIRLEY, D. A.: *VUV and soft X-ray photoionization*. New York : Plenum Press, 1996
- [3] QI, F. ; SHENG, L. ; AHMED, M. ; PETERKA, D. S. ; BAER, T.: Exclusive production of excited-state sulfur ( $^1D$ ) atoms from 193 nm photolysis of thietane. In: *Chem. Phys. Lett.* 357 (2002), S. 204–208
- [4] HUANG, J. ; XU, D. ; STUCHEBRUKHOV, A. A. ; JACKSON, W. M.: Auto-ionization lifetime of super-excited atomic sulfur atoms. In: *Can. J. Phys.* 82 (2004), S. 885
- [5] HUANG, J. ; XU, D. ; STUCHEBRUKHOV, A. ; JACKSON, W. M.: Single-photon spectroscopy of singlet sulfur atoms and the autoionization lifetime measurements of the superexcited singlet states. In: *J. Chem. Phys.* 122 (2005), S. 1443211–1443218
- [6] PAN, W.-C. ; CHEN, I.-C. ; HUANG, T.-P. ; YUH, J.-Y. ; LEE, Y.-Y.: Spectra of atomic sulfur  $^1D$  in transitions to autoionizing Rydberg states in the region of 75 800–89 500  $\text{cm}^{-1}$ . In: *J. Chem. Phys.* 129 (2008), S. 134305
- [7] YANG, X. ; ZHOU, J. ; JONES, B. ; NG, C. Y. ; JACKSON, W. M.: Vacuum ultraviolet excitation spectroscopy of the autoionizing Rydberg states of atomic sulfur in the 73 350–84 950  $\text{cm}^{-1}$  frequency range. In: *J. Chem. Phys.* 128 (2008), S. 0843031–0843039
- [8] ZHOU, J. ; JONES, B. ; YANG, X. ; JACKSON, W. M. ; NG, C. Y.: A vacuum ultraviolet laser photoionization and pulsed field ionization study of nascent  $S(^3P_{2,1,0})$  and  $S(^1D_2)$  formed in the 193.3 nm photodissociation of  $\text{CS}_2$ . In: *J. Chem. Phys.* 128 (2008), S. 0143051–0143059
- [9] OWONO, L. C. O. ; JAIDANE, N. ; NJOCK, M. G. K. ; LAKHDAR, Z. B.: Theoretical investigation of excited and Rydberg states of imidogen radical NH: Potential energy curves, spectroscopic constants, and dipole moment functions. In: *J. Chem. Phys.* 126 (2007), S. 2443021–24430213
- [10] ALTUN, Zikri: Photoionization cross section and resonance structure of atomic sulphur. In: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 25 (1992), S. 2279–2294
- [11] FLESCH, R. ; SCHÜRMAN, M. C. ; PLENGE, J. ; MEISS, H. ; HUNNEKUH, M. ; RÜHL, E.: Autoionization and photoionization of  $O(^1D)$ . In: *Phys. Rev. A* 62 (2000), S. 52723

- [12] BELL, K. L. ; BURKE, P. G. ; KINGSTON, A. E.: Photoionisation of the  $2p^4$   $^3P$ ,  $^1D$ ,  $^1S$  states of atomic oxygen. In: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 22 (1989), S. 3197–3204
- [13] FLESCH, R. ; PLENGE, J. ; KÜHL, S. ; KLUSMANN, M. ; RÜHL, E.: Photoionization of the primary photoproducts of A( $^2\Pi$ )-excited ClO. In: *J. Chem. Phys.* 117 (2002), Nr. 21, S. 9663–9670
- [14] MOORTGAT, G. K.: Important photochemical processes in the atmosphere. In: *Pure Appl. Chem.* 73 (2001), S. 487–490
- [15] WAYNE, R. P.: Atmospheric chemistry: the evolution of our atmosphere. In: *J. Photochem. Photobiol. A* 62 (1992), Nr. 3, S. 379–396
- [16] INNOCENTI, F. ; ZUIN, L. ; COSTA, M. L. ; DIAS, A. A. ; MORRIS, A. ; STRANGES, S. ; DYKE, J. M.: Measurement of the partial photoionization cross sections and asymmetry parameters of S atoms in the photon energy range 10.0–30.0 eV using constant-ionic-state spectroscopy. In: *J. Chem. Phys.* 126 (2007), S. 1543101–15431013
- [17] MEEKS, M. L. ; GORDON, M. A. ; LITVAK, M. M.: Interstellar sulfur hydride: a search for the 111-Megahertz lines. In: *Science* 163 (1969), S. 173–174
- [18] GLOSSMANN, M. D.: Application of density functional theory concepts to the study of the chemical reactivity of thiadiazoles. In: *J. Mol. Struct. (Theochem)* 330 (1995), S. 385–388
- [19] GLOSSMAN-MITNIK, D.: G3-B3 calculation of the molecular structure and descriptors of isomeric thiadiazoles. In: *J. Mol. Struct. (Theochem)* 725 (2005), S. 27–30
- [20] GUO, Y. Q. ; BHATTACHARYA, A. ; BERNSTEIN, E. R.: Excited electronic state decomposition of furazan based energetic materials: 3,3-diamino-4,4-azoxyfurazan and its model systems, diaminofurazan and furazan. In: *J. Chem. Phys.* 128 (2008), S. 343031–3430311
- [21] *DIN-Taschenbuch 340: Grundlagen der instrumentellen Analytik: Normen und Norm-Entwürfe*. DIN, Deutsches Institut für Normung e.V., 2001
- [22] SAMSON, J. A. R.: *Vacuum ultraviolet spectroscopy*. Wiley and Sons Inc., 1967
- [23] MOHR, P. J. ; TAYLOR, B. N. ; NEWELL, D. B.: CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2006. In: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 37 (2008), Nr. 3, S. 1187–1284
- [24] SCHIFF, L. I.: *Quantum mechanics*. New York : McGraw-Hill, 1955
- [25] KUTZELNIGG, W.: *Einführung in die Theoretische Chemie, Bd. 1*. Weinheim : Verlag Chemie, 1975
- [26] RALCHENKO, Y. ; KRAMIDA, A. E. ; READER, J.: *NIST atomic spectra database (Version 3.1.5)*. <http://physics.nist.gov/asd3>, 2008
- [27] KUHN, H. G.: *Atomic spectra*. London : Longmans, 1962
- [28] CONDON, E. U.: *The theory of atomic spectra*. Cambridge : Cambridge University Press, 1979

- [29] COWAN, R. D.: *The theory of atomic structure and spectra*. Berkeley : University of California Press, 1981
- [30] FRIEDRICH, H.: *Theoretical atomic physics*. Berlin : Springer, 1990
- [31] HOLLAS, J. M.: *Modern spectroscopy*. Chichester : Wiley and Sons Inc., 1986
- [32] ATKINS, P. W.: *Physikalische Chemie*. Weinheim : J. Wiley and Sons, 2001
- [33] HOLLAS, J. M.: *High resolution spectroscopy*. Chichester : Wiley and Sons Inc., 1998
- [34] HERZBERG, G.: *Molecular spectra and molecular structure, I. Spectra of diatomic molecules*. Princeton : Van Nostrand, 1950
- [35] HERZBERG, G.: *Molecular spectra and molecular structure, III. Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules*. Malabar : Krieger, 1991
- [36] MARR, G. V.: *Photoionization processes in gases*. New York : Academic Press, 1967
- [37] BERKOWITZ, J.: Absolute Photoionization cross section of atomic oxygen. In: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 30 (1997), S. 583–592
- [38] CONDON, E. U. ; ODABASI, H.: *Atomic structure*. Cambridge : Cambridge University Press, 1980
- [39] FELDMAN, P. ; NOVICK, R.: Auto-ionizing states in the alkali atoms with microsecond lifetimes. In: *Phys. Rev.* 160 (1967), Nr. 143–158
- [40] RABALAIS, J. W.: *Principles of ultraviolet photoelectron spectroscopy*. New York : Wiley and Sons Inc., 1977
- [41] AICHER, K. P. ; WILHELM, U. ; GROTEMEYER, J.: Multiphoton ionization of molecules: a comparison between femtosecond and nanosecond laser pulse ionization efficiency. In: *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 6 (1995), S. 1059–1068
- [42] ZANDEE, L. ; BERNSTEIN, R. B.: Laser ionization mass spectrometry: Extensive fragmentation via resonance-enhanced multiphoton ionization of a molecular benzene beam. In: *J. Chem. Phys.* 70 (1979), Nr. 5, S. 2574–2575
- [43] BERNSTEIN, R. B.: Systematics of multiphoton ionization-fragmentation of polyatomic molecules. In: *J. Phys. Chem.* 86 (1982), Nr. 7, S. 1178–1184
- [44] ZANDEE, L. ; BERNSTEIN, R. B. ; LICHTIN, D. A.: Vibronic/mass spectroscopy via multiphoton ionization of a molecular beam: the I<sub>2</sub> molecule. In: *J. Chem. Phys.* 69 (1978), Nr. 7, S. 3427–3429
- [45] LUBMANN, D. M.: Analytical multiphoton ionization mass spectrometry. Part I. Theory and instrumentation. In: *Mass Spectrom. Rev.* 7 (1988), S. 535–554
- [46] BARROW, G. M. ; AUFLAGE, 2. (Hrsg.): *Physikalische Chemie (Gesamtausgabe)*. Wien : Bohmann Vieweg, 1977
- [47] TRAEGER, J. C. ; MCLOUGHLIN, R. G.: Absolute heats of formation for gas-phase cations. In: *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981), S. 3647–3652
- [48] KIMURA, K. ; KATSUMATA, S. ; ACHIBA, Y. ; YAMAZAKI, T. ; IWATA, S.: *Handbook of He I photoelectron spectra of fundamental organic molecules*. Tokyo : Japan Scientific Societies Press, 1981

- [49] TURNER, D. W. ; BAKER, C. ; BAKER, A. D. ; BRUNDLE, C. R.: *Molecular photoelectron spectroscopy*. London : J. Wiley and Sons, 1970
- [50] RETTNER, C. T. ; MARINERO, E. E. ; ZARE, R. N. ; KUNG, A. H.: Pulsed free jets: novel nonlinear media for generation of vacuum ultraviolet and extreme ultraviolet radiation. In: *J. Phys. Chem.* 88 (1984), Nr. 20, S. 4459–4465
- [51] KUNG, A. H.: Third-harmonic generation in a pulsed supersonic jet of xenon. In: *Opt. Lett.* 8 (1983), Nr. 1, S. 24–26
- [52] FLESCH, R. ; SCHÜRMAN, M. C. ; HUNNEKUH, M. ; MEISS, H. ; PLENGE, J. ; RÜHL, E.: A pump-probe photoionization mass spectrometer utilizing tunable extreme ultraviolet laser-produced-plasma radiation. In: *Rev. Sci. Instrum.* 71 (2000), Nr. 3, S. 1319–1324
- [53] CARROLL, P. K. ; KENNEDY, E. T.: Laser-produced plasmas. In: *Contemp. Phys.* 22 (1981), Nr. 1, S. 61–96
- [54] SILFVAST, W. T.: Laser-produced plasmas for soft x-ray projection lithography. In: *J. Vac. Sci. technol. B* 10 (1992), S. 3126–3133
- [55] KENNEDY, E. T.: Plasmas and intense laser light. In: *Contemp. Phys.* 25 (1984), S. 31–58
- [56] COSTELLO, J. T. ; MOSNIER, J.-P. ; KENNEDY, E. T. ; CARROLL, P. K. ; O’SULLIVAN, G.: X-UV absorption spectroscopy with laser-produced plasmas; a review. In: *Phys. Scr.* 34 (1991), S. 77–92
- [57] MAKER, P. D. ; TERHUNE, R. W. ; SAVAGE, C. M.: Optical third harmonic generation. In: *III. International conference on quantum electronic proceedings*. Paris, 1963
- [58] JOYCE, J. J. ; ARKO, A. J. ; MORALES, L. A.: Laser-plasma light source. In: *Los Alamos Science* 26 (2000), S. 186–187
- [59] BERGMANN, L. ; SCHAEFER, C. ; RAITH, W.: *Lehrbuch der Experimentalphysik: 5. Vielteilchensysteme*. Berlin - New York : Walter de Gruyter, 1992
- [60] ARTSIMOWITSCH, L. A. ; SAGDEJEW, R. S.: *Plasmaphysik für Physiker*. Stuttgart : Teubner, 1983
- [61] TURCU, I. C. E. ; DANCE, J. B.: *X-rays from laser plasmas: Generation and applications*. Chichester : Wiley and Sons Inc., 1998
- [62] BRIDGES, J. M. ; CROMER, C. L. ; MCILRATH, T. J.: Investigation of a laser-produced plasma VUV light source. In: *Appl. Opt.* 25 (1986), S. 2208–2214
- [63] SLATER, J. C.: A simplification of the Hartree-Fock-Method. In: *Phys. Rev.* 81 (1951), S. 385–390
- [64] HOHENBERG, P. ; KOHN, W.: Inhomogeneous electron gas. In: *Phys. Rev.* 136 (1964), S. B864–B871
- [65] KOHN, W. ; SHAM, L. J.: Self-Consistent equations including exchange and correlation effects. In: *Phys. Rev.* 140 (1965), S. A1133–A1138

- [66] PARR, R. G. ; YANG, W.: *Density functional theory of atoms and molecules*. New York : Oxford University Press, 1989
- [67] MOLLER, C. ; PLESSET, M. S.: Note on an approximation treatment for many-electron systems. In: *Phys. Rev.* 46 (1934), S. 618–622
- [68] SEATON, M. J.: Atomic data for opacity calculations. I. General description. In: *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 20 (1987), S. 6363–6378
- [69] SEATON, M. J. ; ZEIPPEN, C. J. ; TULLY, J. A. ; PRADHAN, A. K. ; MENDOZA, C. ; HIBBERT, A. ; BERRINGTON, K. A.: The Opacity Project - Computation of atomic data. In: *Rev. Mex. Astron. Astrofis.* 23 (1992), S. 19
- [70] HENKE, B. L. ; GULLIKSON, E. M. ; DAVIS, J. C.: X-Ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection at  $E = 50\text{--}30,000$  eV,  $Z = 1\text{--}92$ . In: *At. Data Nucl. Data Tables* 54 (1993), Nr. 2, S. 181–342
- [71] VERNER, D. A. ; YAKOVLEV, D. G. ; BAND, I. M. ; TRZHASKOVSKAYA, M. B.: Subshell Photoionization Cross Sections and Ionization Energies of Atoms and Ions from He to Zn. In: *At. Data Nucl. Data Tables* 55 (1993), Nr. 2, S. 233–280
- [72] ZHANG, H. L.: Relativistic calculations of photoionization cross sections. In: *Phys. Rev. A* 57 (1998), Nr. 4, S. 2640–2650
- [73] BURKE, P. G. ; ROBB, W. D.: The R-Matrix Theory of Atomic Processes. In: *Adv. At. Mol. Phys.* 11 (1976), S. 143–214
- [74] SCOTT, N. S. ; BURKE, P. G.: Electron scattering by atoms and ions using the Breit-Pauli Hamiltonian: an R-matrix approach. In: *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 13 (1980), S. 4299–4314
- [75] BERRINGTON, K. A. ; EISSNER, W. B. ; NORRINGTON, P. H.: RMATRIX1: Belfast atomic R-matrix codes. In: *Com. Phys. Commun.* 92 (1995), Nr. 2-3, S. 290–420
- [76] BERRINGTON, K. A. ; BURKE, P. G. ; BUTLER, K. ; SEATON, M. J. ; STOREY, P. J. ; TAYLOR, K. T. ; YAN, Y.: Atomic data for opacity calculations. II. Computational methods. In: *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 20 (1987), S. 6379–6397
- [77] WEBER, H. ; HERZIGER, G.: *Laser Grundlagen und Anwendungen*. Weinheim : Physik Verlag, 1972
- [78] WIRSING, A.: *Photoionisationsmassenspektrometrie primärer Photolyseprodukte von Ozon*, Universität Würzburg, Diplomarbeit, Dezember 2005
- [79] BRESCH, Harald: *Aufbau und Charakterisierung eines Toroidgittermonochromators zur Dispersion weicher Röntgenstrahlung aus einem Laser-produzierten Plasma*, Universität Osnabrück, Diplomarbeit, September 2003
- [80] SCHÜRMAN, M. C.: *Photoionisationsmassenspektroskopie primärer Photolyseprodukte*, Universität Osnabrück, Diss., 2001
- [81] SERDAROGLU, E.: *Photoionisationsmassenspektrometrie angeregter Atome und metallischer  $\pi$ -Komplexe*, Universität Würzburg, Diplomarbeit, 2007
- [82] PLENGE, J.: *Primäre Photoprozesse atmosphärischer Spurengase*, Universität Osnabrück, Diss., 2002

- [83] MCPHERSON (Hrsg.): *Vacuum ultraviolet normal incidence and Seya-Namioka spectrometers*. McPherson, 2002
- [84] DEMTRÖDER, W.: *Molekülphysik*. München : Oldenburg Verlag, 2003
- [85] BERG, L.-E. ; ERMAN, P. ; KALLNE, E. ; SORENSEN, S. ; SUNDSTROM, G.: Synchrotron Radiation Study of Photoionization and Photodissociation Processes of O<sub>2</sub> in the 12-26 eV Region. In: *Physica Scripta* 44 (1991), S. 328–335
- [86] BARTHEL, M.: *Photoionisation von bromierten Verbindungen und angeregten Sauerstoffatomen mit kurzweiliger Plasmastrahlung*, Universität Würzburg, Diplomarbeit, 2005
- [87] THORN, R. P. ; STIEF, L. J. ; KUO, S. C. ; KLEMM, R. B.: Ionization energy of Cl<sub>2</sub>O and ClO, appearance energy of ClO<sup>+</sup>(Cl<sub>2</sub>O), and heat of formation of Cl<sub>2</sub>O. In: *J. Phys. Chem.* 100 (1996), S. 14178–14183
- [88] RÜHL, E. ; ROCKLAND, U. ; BAUMGÄRTEL, H. ; LÖSKING, O. ; BINNEWIES, M. ; WILLNER, H.: Photoionization mass spectrometry of chlorine oxides. In: *Int. J. Mass Spectrom.* 185/186/187 (1999), S. 545–558
- [89] MOORE, J. H. ; DAVIS, C.C. ; COPLAN, M. A.: *Building scientific apparatus. A practical guide to design ad construction*. Second Edition. Reading, Massachusetts : Perseus Books, 1991
- [90] CUTHBERT, J. ; FARREN, J. ; RAO, B. S. P. ; PREECE, E. R.: Sequential mass spectrometry: III. Ions and fragments from carbon dioxide and disulphide. In: *J. Phys. B* 1 (1968), Nr. 2, S. 62–70
- [91] CHEN, F. ; WU, C. R.: High, room and low temperature photoabsorption cross sections of CS<sub>2</sub> in the 1800 - 2300 region. In: *Geophys. Res. Lett.* 22 (1995), Nr. 16, S. 2131–2134
- [92] BERKOWITZ, J. ; ELAND, J. H. D. ; APPLEMAN, E. H.: Photoionization mass spectrometry and heat of formation of S<sub>2</sub>O. In: *J. Chem. Phys.* 66 (1977), Nr. 5, S. 2183–2186
- [93] WILEY, W. C. ; MCLAREN, I. H.: Time-of-flight mass spectrometer with improved resolution. In: *Rev. Sci. Instrum.* 26 (1955), S. 1150–1157
- [94] BERGMANN, L. ; SCHAEFER, C.: *Lehrbuch der Experimentalphysik: 2. Elektromagnetismus*. 8. Berlin - New York : Walter de Gruyter, 1993
- [95] SCHENK, P. W. ; STEUDEL, R.: Reindarstellung und Polymerisation des Dischwefelmonoxids. In: *Z. Anorg. Allg. Chem* 342 (1966), S. 254–262
- [96] SCHENK, P. W. ; STEUDEL, R. ; TÖPFERT, M.: Neue Bildungsweisen des Dischwefelmonoxids. In: *Z. Naturforsch.* 19 b (1964), S. 535–536
- [97] SCHENK, P. W. ; STEUDEL, R.: Reindarstellung des Dischwefelmonoxids. In: *Angew. Chem.* 76 (1964), Nr. 2, S. 97–102
- [98] SCHNIEDER, H.: *Photoionisation und Photofragmentation von Dischwefelmonoxid*. Osnabrück, Universität Osnabrück, Diplomarbeit, 2004

- [99] SCHENK, P. W. ; STEUDEL, R.: Neues aus der Chemie der niederen Schwefeloxide. In: *Angew. Chem.* 77 (1965), S. 437–445
- [100] MINES, G. W. ; THOMAS, R. K. ; THOMPSON, H.: Photoelectron spectra of compounds containing thionyl and sulphuryl groups. In: *Proc. R. Soc. London A* 329 (1972), S. 275–282
- [101] SCHMIDT, M. ; BALDRIDGE, K. ; BOATZ, J. ; ELBERT, S. ; GORDON, M. ; JENSEN, J. H. ; KOSEKI, S. ; MATSUNAGA, N. ; NGUYEN, K. ; SU, S. ; WINDUS, T. ; DUPUIS, M. ; MONTGOMERY, J. A.: Gamess. In: *J. Comp. Chem.* 14 (1993), S. 1347–1363
- [102] <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>
- [103] HIKOSAKA, Y. ; MITSUKE, K.: Formation and Autoionization of a Dipole-Forbidden Superexcited State of CS<sub>2</sub>. In: *J. Phys. Chem. A* 105 (2001), S. 8130–8135
- [104] *Table of interatomic distances and configuration of molecules and ions*. Chemical Society London, 1965 (11)
- [105] LIDE, D. R.: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton : CRC Press, 1992
- [106] COPPENS, P. ; REYNAERT, J. C. ; DROWART, J.: Mass spectrometric study of the photoionization of carbon disulphide in the wavelength interval 125–60 nm. In: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 75 (1979), S. 292–301
- [107] FERREIRA, M. A. A. ; SILVA, M. E. F.: Ionizaco e dissociaco do di-sulfureto decarbono por impacto electronico. In: *Rev. Port. Quim.* 12 (1970), S. 70
- [108] CARNOVALE, F. ; HITCHCOCK, A. P. ; COOK, J. P. D. ; BRION, C. E.: Absolute dipole oscillator strengths for molecular and dissociative photoionization of COS (10–50 eV) and CS<sub>2</sub> (10–40 eV). In: *Chem. Phys.* 66 (1982), S. 249–259
- [109] CHASE, M. W.: NIST-Janaf Thermochemical tables. In: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 9 (1998)
- [110] HILDENBRAND, D. L.: Thermochemistry of the molecules CS and CS<sup>+</sup>. In: *Chem. Phys. Lett.* 15 (1972), Nr. 3, S. 379–380
- [111] SCHÄFER, H. ; WIEDEMEIER, H.: Kohlenstoffmonosulfid im thermischen Gleichgewicht. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 296 (1958), S. 241–245
- [112] WIEDEMEIER, H. ; SCHÄFER, H.: Das Gleichgewicht  $MnS_f + C = Mn_g + CS_g$  und die Bildungsenthalpie des Kohlenstoffmonosulfids. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1964), S. 235–242
- [113] COPPENS, P. ; DROWART, J.: Mass spectrometric study of the photoionization of CS. The dissociation energy of the CS molecule. In: *Chem. Phys. Lett.* 243 (1995), S. 108–113
- [114] GRELBIG, T. ; PÖTTER, B. ; SEPPELT, K.: Die Stärke von Schwefel-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen. In: *Chem. Ber.* 120 (1987), S. 815–817
- [115] OKABE, H.: Photodissociation of CS<sub>2</sub> in the vacuum ultraviolet; Determination of D<sub>0</sub><sup>0</sup> (SC-S). In: *J. Chem. Phys.* 56 (1972), Nr. 9, S. 4381–4384

- [116] NAGESHA, K. ; BAPAT, B. ; MARATHE, V. R. ; KRISHNAKAMUR, E.: The dynamics of the formation of  $S_2^+$  from  $CS_2$  by electron impact. In: *Chem. Phys. Lett.* 230 (1994), S. 283–289
- [117] TANAKA, Y. ; YURSA, A. S. ; LEBLANC, F. J.: Higher Ionization Potentials of linear triatomic molecules. II.  $CS_2$ ,  $COS$  and  $N_2O$ . In: *J. Chem. Phys.* 32 (1960), Nr. 4, S. 1205–1214
- [118] OGAWA, M. ; CHANG, H. C.: Absorption spectrum of  $CS_2$  in the region from 600 to 1015 Å. In: *Can. J. Phys.* 48 (1970), S. 2455–2465
- [119] DIBELER, V. H. ; WALKER, J. A.: Mass-spectrometric study of photoionization. VI.  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $COS$  and  $CS_2$ . In: *J. Opt. Soc. Am.* 57 (1967), S. 1007–1012
- [120] FROST, D. C. ; LEE, S. T. ; MCDOWELL, C. A.: The He I photoelectron spectrum of  $S_2O$ . In: *Chem. Phys. Lett.* 22 (1973), S. 243–246
- [121] ELAND, J. H. D. ; DANBY, C. J.: Photoelectron spectra and ionic structure of carbon dioxide, carbon disulphide and sulphur dioxide. In: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 1 (1968), S. 111–119
- [122] HEMLEY, R. J. ; LEOPOLD, D. G. ; ROEBBER, J. L. ; VAIDA, V.: The direct ultraviolet absorption spectrum of the  ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1B_2({}^1\Sigma_u^+)$  transition of jet-cooled  $CS_2$ . In: *J. Chem. Phys.* 79 (1983), Nr. 11, S. 5219–5227
- [123] HAN, H. ; SUO, B. ; JIANG, Z. ; WANG, Y. ; WEN, Z.: The potential energy curves of low-lying electronic states of  $S_2O$ . In: *J. Chem. Phys.* 128 (2008), S. 1843121–1843128
- [124] FUENO, T. ; BUENKER, R. J.: Electronic structures of the  $S_2O$  and  $S_3$  isomers: an Ab Initio CI study. In: *Theor. Chim. Acta* 73 (1988), S. 123–134
- [125] BOCK, H. ; SOLOUKI, B. ; ROSMUS, P. ; STEUDEL, R.: Photoelectron spectra and molecular properties:  $SSO$  and  $OSO$ . In: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973), S. 933–934
- [126] CLOUTHIER, D. J.: The visible absorption spectrum of  $S_2O$ . In: *J. Mol. Spectrosc.* 124 (1987), S. 179–184
- [127] LAKSHMINARAYANA, G.: Ultraviolet band systems of  $S_2O$ . In: *J. Mol. Spectrosc.* 55 (1975), S. 141–150
- [128] CHIU, C. L. ; SUNG, P. C. ; CHEN, L. D.: Excitation and fluorescence spectra of disulfur monoxide. In: *J. Mol. Spectrosc.* 94 (1982), S. 343–350
- [129] ZHANG, Q. ; DUPRÉ, P. ; GRZYBOWSKI, B. ; VACCARO, P. H.: Laser-induced fluorescence studies of jet-cooled  $S_2O$ : Axis-switching and predissociation effects. In: *J. Chem. Phys.* 103 (1995), Nr. 1, S. 67–79
- [130] DIBELER, V. H. ; LISTON, S. K.: Mass-spectrometric study of photoionization. XI. Hydrogen sulfide and sulfur dioxide. In: *J. Chem. Phys.* 49 (1968), Nr. 2, S. 482–485
- [131] HAGEMANN, R.: Determination de la chaleur de formation de  $S_2O$  par spectrometrie de masse. In: *Compt. Rend.* 255 (1962), S. 1102



- [132] NORWOOD, K. ; NG, C. Y.: Photoion-photoelectron coincidence spectroscopy of the transient molecules SO and S<sub>2</sub>O. In: *Chem. Phys. Lett.* 156 (1989), S. 145–150
- [133] COOPER, G. ; ZARATE, E. B. ; JONES, R. K. ; BRION, C. E.: Absolute oscillator strengths for photoabsorption, photoionization and ionic photofragmentation of sulfur dioxide. I. The valence shell. In: *Chem. Phys.* 150 (1991), S. 237–250
- [134] BOGUMIL, K. ; ORPHAL, J. ; HOMANN, T. ; VOIGT, S. ; SPIETZ, P. ; FLEISCHMANN, O. C. ; VOGEL, A. ; HARTMANN, M. ; BOVENSMANN, H. ; FRERICK, J. ; BURROWS, J. P.: Measurements of molecular absorption spectra with the SCIAMACHY pre-flight model: Instrument characterization and reference data for atmospheric remote sensing in the 230-2380 nm region. In: *Photochem. Photobiol. A: Photochem.* 157 (2003), S. 167–184
- [135] ORIENT, O. J. ; SRIVASTAVA, S. K.: Mass spectrometric determination of partial and total electron impact ionization cross sections of SO<sub>2</sub> from threshold up to 200 eV. In: *J. Chem. Phys.* 80 (1984), S. 140
- [136] LIAO, C. L. ; NG, C. Y.: Molecular beam photoionization study of S<sub>2</sub>. In: *J. Chem. Phys.* 84 (1986), S. 778–782
- [137] HOLLEMANN, A. F. ; WIBERG, E.: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Bd. 101. Berlin : Walter de Gruyter, 1995
- [138] AUE, D. H. ; BOWERS, M. T. ; BOWERS, M. T. (Hrsg.): *Gas-phase ion chemistry*. Bd. 2. New York : Academic Press, 1979
- [139] HISKEY, M. A. ; CHAVEZ, D. E. ; BISHOP, R. L. ; KRAMER, J. F. ; KINKEAD, S. A.: *U.S. Patent No. 6,358,339*. 19. März 2002
- [140] BOUCHOUX, G. ; HOPPILLIARD, Y.: Fragmentation mechanisms of isoxazole. In: *Org. Mass. Spectrom.* 16 (1981), S. 459–483
- [141] STEELE, W. V. ; CHIRICO, R. D. ; KNIPMEYER, S. E. ; NGUYEN, A. ; SMITH, N. K. ; TASKER, I. R.: Thermodynamic properties and ideal-gas enthalpies of formation for cyclohexene, phthalan (2,5-dihydrobenzo-3,4-furan), isoxazole, octylamine, trioctylamine, phenyl isocyanate and 1,4,5,6-tetrahydropyrimidine. In: *J. Chem. Eng. Data* 41 (1996), Nr. 6, S. 1269–1284
- [142] GIULIANI, A. ; HUBIN-FRANSKIN, M.-J.: Lowest energy triplet states of furan, studied by high resolution electron energy loss spectroscopy. In: *Int. J. Mass Spectrom.* 205 (2001), S. 163–169
- [143] PALMER, M. H. ; WALKER, I. C. ; BALLARD, C. C. ; GUEST, M. F.: The electronic states of furan studied by VUV absorption, near-threshold electron energy-loss spectroscopy and ab initio multi-reference configuration interaction calculations. In: *Chem. Phys.* 192 (1995), S. 111–125
- [144] STIEFVATER, O. L. ; NÖSBERGER, P. ; SHERIDAN, J.: Microwave spectrum and structure of isoxazole. In: *Chem. Phys.* 9 (1975), S. 435–444
- [145] KOLLIAS, A. C. ; DOMIN, D. ; HILL, G. ; FRENKLACH, M. ; GOLDEN, D. M. ; JR., W. A. L.: Quantum Monte Carlo study of heats of formation and bond dissociation energies of small hydrocarbons. In: *Int. J. Chem. Kin.* 37 (2005), Nr. 10, S. 583–592

- [146] PALMER, M. H.: *pers. Mitteilung*. 2008
- [147] WILLETT, G. D. ; BAER, T.: Thermochemistry and dissociation dynamics of state-selected  $C_4H_4X$  ions. 3.  $C_4H_5N^+$ . In: *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980), S. 6774–6779
- [148] TSANG, W. ; SIMOES, J. A. M. (Hrsg.) ; GREENBERG, A. (Hrsg.) ; LIEBMAN, J. F. (Hrsg.): *Heats of Formation of Organic Free Radicals by Kinetic Methods*. Blackie Academic and Professional, 1996
- [149] AUDIER, H. E. ; FETIZON, M. ; HENRY, Y. ; PRANGE, T.: Mecanismes de fragmentation de l'oxazole. In: *Org. Mass. Spectrom.* 11 (1976), S. 1047–1055
- [150] KOBAYASHI, T. ; KUBOTA, T. ; EZUMI, K. ; UTSUNOMIYA, C.: Photoelectron angular distribution of some isoxazoles with perturbation theoretic approach. In: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55 (1982), S. 3915–3919
- [151] DYKE, J. M.: Properties of gasphase ions. In: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 83 (1987), S. 69–74
- [152] TRICKL, T. ; CROMWELL, E. F. ; LEE, Y. T. ; KUNG, A. H.: State-selective ionization of nitrogen in the  $X_2 = 0$  and  $v = 1$  states by two-color (1+1) photon excitation near threshold. In: *J. Chem. Phys.* 91 (1989), S. 6006
- [153] ERMAN, P. ; KARAWAJCZYK, A. ; RACHLEW-KÄLLNE, E. ; STROMHOLM, C. ; LARSSON, J. ; PERSSON, A. ; ZERNE, R.: Direct determination of the ionization potential of CO by resonantly enhanced multiphoton ionization mass spectrometry. In: *Chem. Phys. Lett.* 215 (1993), S. 173
- [154] NESBITT, F. L. ; MARSTON, G. ; STIEF, L. J. ; WICKRAMAARATCHI, M. A. ; TAO, W. ; KLEMM, R. B.: Measurement of the photoionization spectra and ionization thresholds of the  $H_2CN$  and  $D_2CN$  radicals. In: *J. Phys. Chem.* 95 (1991), S. 7613
- [155] HERZBERG, G.: The ionization potential of  $CH_2$ . In: *Can. J. Phys.* 39 (1961), S. 1511
- [156] BUTLER, J. J. ; BAER, T.: Photoionization study of the heat of formation of  $HCS^+$ . In: *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982), S. 5016–5018
- [157] HELAL, A. I. ; ZAHRAN, N. F.: Kinetic shift in some parasubstituted acetophenones. In: *Org. Mass. Spectrom.* 13 (1978), Nr. 9, S. 549–550
- [158] LIFSHITZ, C.: Time-dependent mass spectra and breakdown graphs. 2. The kinetic shift in pyridine. In: *J. Phys. Chem.* 86 (1982), Nr. 5, S. 606–612
- [159] LIFSHITZ, C.: Time-resolved appearance energies, breakdown graphs, and mass spectra: the elusive kinetic shift. In: *Mass Spectrom. Rev.* 1 (1982), S. 309–348
- [160] MA, N. L. ; SMITH, B. J. ; COLLINS, M. A. ; POPLE, J. A. ; RADOM, L.: Heat of formation for the hydroxymethylene radical cation. The importance of reverse activation energy. In: *J. Phys. Chem.* 93 (1989), Nr. 23, S. 7759–7760
- [161] SMITH, B. J. ; RADOM, L.: The heat of formation of the acetyl cation: A theoretical evaluation. In: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 101 (1990), S. 209–217

- [162] SAEGEBARTH, E. ; COX, A. P.: Microwave spectrum, structure, dipole moment, and quadrupole coupling constants of 1,2,5-oxadiazole. In: *J. Chem. Phys.* 43 (1965), Nr. 1, S. 166–173
- [163] STEIN, S. E. ; LINDSTROM, P. J. (Hrsg.) ; MALLARD, W. G. (Hrsg.): *Mass Spectra in NIST Chemistry WebBook*. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, USA : NIST Mass Spec Data Center, 2009 (69)
- [164] PALMER, M. H. ; FINDLAY, R. H.: The electronic structure of heteroatomic molecules; Ab Initio calculations and photoelectron spectra for the isomeric oxazoles and some oxadiazoles. In: *J. Mol. Struct.* 40 (1977), S. 191–210
- [165] PALMER, M. H.: The electronic states of 1,2,5-thiadiazole studied by VUV absorption spectroscopy and ab initio configuration interaction methods. In: *Chem. Phys.* 348 (2008), S. 130–142
- [166] DOBYNS, V. ; PIERCE, L.: Microwave spectrum, structure, dipole moment, and quadrupole coupling constants of 1,2,5-thiadiazole. In: *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963), Nr. 22, S. 3553–3556
- [167] PALMER, M. H. ; FINDLAY, R. H. ; RIDYARD, J. N. A. ; BARRIE, A. ; SWIFT, P.: The electronic structure of heteroatomic molecules; Non-Empirical calculations and photoelectron spectra for the isomeric thiazoles and thiadiazoles. In: *J. Mol. Struct.* 39 (1977), S. 189–206
- [168] ROSENSTOCK, H. M. ; LARKINS, J. T. ; WALKER, J. A.: Interpretation of photoionization thresholds: quasi-equilibrium theory and the fragmentation of benzene. In: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 11 (1973), S. 309–328
- [169] TONKYN, R. G. ; WINNICZEK, J. W. ; WHITE, M. G.: Rotationally resolved photoionization of O<sub>2</sub> near threshold. In: *Chem. Phys. Lett.* 164 (1989), S. 137–142
- [170] EVANS, R. A. ; LORENCAK, P. ; HA, T. K. ; WENTRUP, C.: HCN dimers: iminoacetonitrile and N-cyanomethanimine. In: *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991), Nr. 19, S. 7261–7276
- [171] FINLAYSON-PITTS, B. J. ; PITTS, J. N.: *Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and application*. San Diego : Academic, 2000
- [172] SEINFELD, J. H. ; PANDIS, S. N.: *Atmospheric chemistry and physics*. New York : J. Wiley and Sons, 1998
- [173] FLESCHE, R. ; WIRSING, A. ; BARTHEL, M. ; PLENKE, J. ; RÜHL, E.: Inner-valence photoionization of O(<sup>1</sup>D): Experimental evidence for the 2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>(<sup>1</sup>D) → 2s<sup>1</sup>2p<sup>5</sup>(<sup>1</sup>P) transition. In: *J. Chem. Phys.* 128 (2008), S. 0743071–0743077
- [174] OKABE, H.: *Photochemistry of small molecules*. New York : Wiley, 1978
- [175] WAYNE, R. P.: The photochemistry of ozone. In: *Atmos. Environ.* 21 (1987), S. 1683–1694
- [176] RAVISHANKARA, A. R. ; HANCOCK, G. ; KAWASAKI, M. ; MATSUMI, Y.: Photochemistry of ozone: surprises and recent lessons. In: *Science* 280 (1998), S. 60–61

- [177] MOLINA, L. T. ; MOLINA, M. J.: Absolute absorption cross sections of ozone in the 185 to 350 nm wavelength range. In: *J. Geophys. Res.* 91 (1986), S. 14501–14508
- [178] TROLIER, M. ; WIESENFELD, J. R.: Relative quantum yield of  $O(^1D_2)$  following ozone photolysis between 275 and 325 nm. In: *J. Geophys. Res.* 93 (1988), S. 7119–7124
- [179] DEMORE, W. B. ; HOWARD, C. J. ; GOLDEN, D. M. ; KOLB, C. E. ; HAMPSON, R. F. ; MOLINA, M. J. ; KURYLO, M. J.: *Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling*. Pasadena, California : Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, 1997 (Evaluation Number 12)
- [180] STEINFELD, J. I. ; ADLER-GOLDEN, S. M. ; GALLAGHER, J. W.: Critical survey of data on the spectroscopy and kinetics of ozone in the mesosphere and thermosphere. In: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 16 (1987), S. 911–951
- [181] PARK, H. ; SLANGER, T. G.:  $O_2(X, v=8-22)$  300 K quenching rate coefficients for  $O_2$  and  $N_2$ , and  $O_2(x)$  vibrational distribution from 248 nm  $O_3$  photodissociation. In: *J. Chem. Phys.* 100 (1994), Nr. 1, S. 287–300
- [182] MILLER, R. L. ; SUITS, A. G. ; HOUSTON, P. L. ; TOUMI, R. ; MACK, J. A. ; WODTKE, A. M.: The "ozone deficit" problem:  $O_2(X, v>26) + O(^3P)$  from 226-nm ozone photodissociation. In: *Science* 265 (1994), Nr. 5180, S. 1831–1838
- [183] WEISS, M. J. ; BERKOWITZ, J. ; APPELMAN, E. H.: Photoionization of ozone: formation of  $O_4^+$  and  $O_5^+$ . In: *J. Chem. Phys.* 66 (1977), S. 2049–2053
- [184] OERTEL, H. ; SCHENK, H. ; BAUMGÄRTEL, H.: Ion pair formation from photon irradiation of  $O_2$ ,  $NO$  and  $CO$  in 17–30 eV. In: *Chem. Phys.* 46 (1980), S. 251–262
- [185] BUTLER, K. ; ZEIPPEN, C. J.: Photoionisation of the  $^3P^e$ ,  $^1D^e$  and  $^1S^e$  states of neutral oxygen. In: *Astron. Astrophys.* 234 (1990), S. 569–575
- [186] BALUJA, K. L. ; ZEIPPEN, C. J.: Excitation energies and oscillator strengths for the allowed transitions  $2p^4\ ^3P \rightarrow 2s2p^5\ ^3P^0$  and  $2p^4\ ^1D, ^1S \rightarrow 2s2p^5\ ^1P^0$  in the O I isoelectronic sequence. In: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 21 (1988), S. 15–24
- [187] BASHKIN, S. ; STONER, J. O.: *Atomic energy level and grottrian diagrams Vol. I*. Amsterdam : North Holland Publishing Company, 1975
- [188] MOORE, C. E. ; GALLAGHER, J. W. (Hrsg.): *CRC handbook of chemistry and physics*. 76. Boca Raton, FL : CRC Press, 1993
- [189] ERIKSSON, K. B. S. ; ISBERG, H. B. S.: Measurements in the spectrum of atomic oxygen, O I. In: *Ark. Fys.* 37 (1968), Nr. 17, S. 221–230
- [190] HENRY, R. J. W.: Photoionization cross section for atomic oxygen. In: *Planet. Space. Sci.* 15 (1967), S. 1747–1755
- [191] KOPPEL, J. U.: Photoionization cross sections for the ground state configuration of atomic nitrogen and oxygen. In: *J. Chem. Phys.* 55 (1971), Nr. 1, S. 123–132
- [192] THOMAS, G. M. ; HELLIWELL, T. M.: Photoionization cross sections of nitrogen, oxygen, carbon and argon for the Slater-Klein-Brueckner potential. In: *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 10 (1970), S. 423–448

- [193] WIESE, W. L. ; FUHR, J. R. ; DETERS, T. M.: Atomic transition probabilities of carbon, nitrogen, and oxygen. In: *J. Phys. Chem. Ref. Data Monogr.* 7 (1996), S. 1–523
- [194] MOORE, C. E.: *Atomic energy levels*. Washington, D.C. : Nat. Bur. Stand. (U.S.), 1971
- [195] FANO, U.: Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts. In: *Phys. Rev.* 124 (1961), Nr. 6, S. 1866–1878
- [196] LIU, X. ; HUANG, Y. ; ZHU, L. ; YUAN, Z. ; LI, W. ; XU, K.: Numerical determination of profile parameters for fano resonance with definite energy resolution. In: *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A* 508 (2003), S. 448–453
- [197] DURAND, Ph. ; PAIDAROVÁ, I. ; GADÉA, F. X.: Theory of Fano profiles. In: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 34 (2001), S. 1953–1966
- [198] CAIRNS, R. B. ; SAMSON, J. A. R.: Total absorption cross section of atomic oxygen below 910 . In: *Phys. Rev.* 139 (1965), S. A1403–A1407
- [199] LONKHUYZEN, H. van ; LANGE, C. A. D.: Modulation techniques in UV photoelectron spectroscopy of transient species; the  $O_2^+(^2\Pi_u) \rightarrow O_2(^1\Delta_g)$  transition. In: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 27 (1982), S. 255–260
- [200] JONATHAN, N. ; MORRIS, A. ; OKUDA, M. ; ROSS, K. J. ; SMITH, D. J.: Vacuum ultraviolet photoelectron spectroscopy of transient species. Part 2. The use of phase-sensitive detection for investigating the electronic states of  $O_2^+$ . In: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 70 (1974), S. 1810–1817
- [201] BARR, J. D. ; FANIS, A. D. ; DYKE, J. M. ; GAMBLIN, S. D. ; MORRIS, A. ; STRANGES, S. ; WEST, J. B. ; WRIGHT, T. G. ; WRIGHT, A. E.: A study of  $O_2(^1\Delta_g)$  with photoelectron spectroscopy using synchrotron radiation. In: *J. Chem. Phys.* 109 (1998), Nr. 7, S. 2737–2747
- [202] BARR, J. D. ; BEECHING, L. ; FANIS, A. D. ; DYKE, J. M. ; GAMBLIN, S. D. ; HOOPER, N. ; MORRIS, A. ; STRANGES, S. ; WEST, J. B. ; WRIGHT, A. E. ; WRIGHT, T. G.: Photoelectron spectroscopy of reactive intermediates using synchrotron radiation. In: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 108 (2000), S. 47–61
- [203] TZENG, W.-B. ; YIN, H.-M. ; LEUNG, W.-Y. ; LUO, J.Y. ; NOURBAKHS, S. ; FLESCH, G. D. ; NG, C. Y.: A 193 nm laser photofragmentation time-of-flight mass spectrometric study of  $CS_2$  and  $CS_2$  clusters. In: *J. Chem. Phys.* 88 (1988), Nr. 3, S. 1658–1669
- [204] YANG, S. C. ; FREEDMAN, A. ; KAWASAKI, M. ; BERSOHN, R.: Energy distribution of the fragments produced by photodissociation of  $CS_2$  at 193 nm. In: *J. Chem. Phys.* 72 (1980), Nr. 7, S. 4058–4062
- [205] BLACK, G. ; JUSINSKI, L. E.: Branching ratio for  $S(3^3P_J)$  and  $S(3^1D_2)$  atom production in the photodissociation of  $CS_2$  at 193 nm. In: *Chem. Phys. Lett.* 124 (1986), Nr. 1, S. 90–92
- [206] WALLER, I. M. ; HEPBURN, J. W.: Photofragment spectroscopy of  $CS_2$  at 193 nm: Direct resolution of singlet and triplet channels. In: *J. Chem. Phys.* 87 (1987), Nr. 6, S. 3261–3268

- [207] MCGIVERN, W. S. ; SORKHABI, O. ; RIZVI, A. H. ; SUITS, A. G. ; NORTH, S. W.: Photofragment translational spectroscopy with state-selective universal detection: The ultraviolet photodissociation of CS<sub>2</sub>. In: *J. Chem. Phys.* 112 (2000), Nr. 12, S. 5301–5307
- [208] KITSOPOULOS, T. N. ; GEBHARDT, C. R. ; RAKITZIS, T. P.: Photodissociation study of CS<sub>2</sub> at 193 nm using slice imaging. In: *J. Chem. Phys.* 115 (2001), Nr. 21, S. 9727–9732
- [209] ISCHENKO, A. A. ; SCHÄFER, L. ; LUO, J. Y. ; EWBANK, J. D.: Structural and vibrational kinetics by stroboscopic gas electron diffraction: The 193 nm photodissociation of CS<sub>2</sub>. In: *J. Phys. Chem.* 98 (1994), S. 8673–8678
- [210] SUITS, Arthur G. ; QI, Fei: The photodissociation dynamics of cyclic sulfides probed with tunable undulator radiation. In: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 119 (2001), S. 127–145
- [211] SUITS, Arthur G. ; QI, Fei: The photodissociation dynamics of cyclic sulfides probed with tunable undulator radiation. In: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 119 (2001), S. 127–145
- [212] LAU, Justin Kai-Chi ; LI, Wai-Kee ; QI, Fei ; SUITS, Arthur G.: A Gaussian-3 Study of the Photodissociation Channels of Propylene Sulfide. In: *J. Phys. Chem. A* 106 (2002), S. 11025–11028
- [213] QI, F. ; SUITS, A. G.: Photodissociation of propylene sulfide at 193 nm: A photofragment translational spectroscopy study with VUV synchrotron radiation. In: *J. Phys. Chem. A* 106 (2002), S. 11017–11024
- [214] QI, F. ; SORKHABI, O. ; SUITS, A. G. ; CHIEN, S. H. ; LI, W. K.: Photodissociation of ethylene sulfide at 193 nm: A photofragment translational spectroscopy study with VUV synchrotron radiation and Ab Initio calculations. In: *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001), S. 148–161
- [215] HSU, C.-W. ; LIAO, C.-L. ; MA, Z.-X. ; TJOSSEM, P. J. H. ; NG, C. Y.: A study of the S(3P<sub>2,1,0</sub>;1D<sub>2</sub>) production in the 193 nm photodissociation of CH<sub>3</sub>S(X). In: *J. Chem. Phys.* 97 (1992), Nr. 9, S. 6283–6290
- [216] MCCRARY, V. R. ; LU, R. ; ZAKHEIM, D. ; RUSSELL, J. A. ; HALPERN, J. B. ; JACKSON, W. M.: Coaxial measurement of the translational energy distribution of CS produced in the laser photolysis of CS<sub>2</sub> at 193 nm. In: *J. Chem. Phys.* 83 (1985), Nr. 7, S. 3481–3490
- [217] XU, D. ; HUANG, J. ; JACKSON, W. M.: Reinvestigation of CS<sub>2</sub> dissociation at 193 nm by means of product state-selective vacuum ultraviolet laser ionization and velocity imaging. In: *J. Chem. Phys.* 120 (2004), Nr. 7, S. 3051–3054
- [218] McLAUGHLIN, B.: *pers. Mitteilung*. März 2009
- [219] MOLTZEN, E. K. ; KLABUNDE, K. J. ; SENNING, A.: Carbon monosulfide: A review. In: *Chem. Rev.* 88 (1988), S. 391–406
- [220] GIBSON, S. T. ; GREENE, J. P. ; RUSCIC, B. ; BERKOWITZ, J.: Photoionisation of atomic sulphur. In: *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 19 (1986), S. 2825–2840

- [221] PHILLIPS, L. F. ; SMITH, J. J. ; MEYER, B.: The ultraviolet spectra of matrix isolated disulfur monoxide and sulfur dioxide. In: *J. Mol. Spectr.* 29 (1969), S. 230–243
- [222] HALLIN, K.-E. J. ; MERER, A. J. ; MILTON, D. J.: Rotational analysis of bands of the 3400 Å system of disulphur monoxide. In: *Can. J. Phys.* 55 (1977), S. 1858–1867
- [223] NA, C. Y. ; ESPOSITO, L. W.: Is Disulfur Monoxide a Second Absorber on Venus? In: *Icarus* 125 (1997), S. 364–368
- [224] NISHITANI, E. ; FUKUDA, K. ; TANAKA, I.: Photoionization study of the sulfur monoxide radical produced by pyrolysis of ethylene sulfoxide. In: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 58 (1985), S. 3475–3479
- [225] MOORE, C. E.: *Atomic energy levels*. Washington, D.C. : Nat. Bur. Stand. (U.S.), 1949 (1 467)
- [226] TONDELLO, G.: The absorption spectrum of S I in the vacuum ultraviolet. In: *Astrophys. Journal* 172 (1972), S. 771–783
- [227] YEH, J. J. ; LINDAU, I.: Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetric parameters:  $1 \leq Z \leq 103$ . In: *At. Data Nucl. Data Tables* 32 (1985), S. 1–155
- [228] KAUFMAN, V.: The spectrum of neutral sulfur (S I) in the vacuum ultra-violet. In: *Phys. Scr.* 26 (1982), S. 439–442
- [229] ANGEL, G. C. ; SAMSON, J. A. R.: Total photoionization cross section of atomic oxygen from threshold to 44.3 Å. In: *Phys. Rev. A* 38 (1988), Nr. 11, S. 5578–5585
- [230] GIBSON, S. T. ; GREENE, J. P. ; RUSCIC, B. ; BERKOWITZ, J.: Photoionisation of atomic selenium. In: *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 19 (1986), S. 2841–2852
- [231] BERKOWITZ, J. ; BATSON, C. H. ; GOODMAN, G. L.: Photoionization of atomic iodine and atomic tellurium. In: *Phys. Rev. A* 24 (1981), Nr. 1, S. 149–160
- [232] SHEMANSKY, D. E. ; SMITH, G.: The voyager 1 EUV spectrum of the Io Plasma Torus. In: *J. Geophys. Res.* 86 (1981), S. 9179–9192
- [233] BROADFOOT, A. L. ; SANDEL, B. R. ; SHEMANSKY, D. E. ; MCCONNELL, J. ; SMITH, G. ; HOLBERG, J. ; ATREYA, S. ; DONAHUE, T. ; STROBEL, D. ; BERTAUX, J.: Overview of the voyager ultraviolet spectrometry results through jupiter encounter. In: *J. Geophys. Res.* 86 (1981), S. 8259–8284
- [234] DEB, N. C. ; HIBBERT, A.: Resonance and intersystem transition lines of astrophysical importance in neutral sulfur. In: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 39 (2006), S. 4301–4315
- [235] DEB, N. C. ; HIBBERT, A.: Oscillator strengths and radiative rates for transitions in neutral sulfur. In: *At. Data Nucl. Data Tables* 94 (2008), S. 561–602
- [236] ZATSARINNY, O. ; TAYAL, S. S.: Low-energy electron collisions with atomic sulfur: R-matrix calculation with non-orthogonal orbitals. In: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 34 (2001), S. 3383–3400

- [237] ZATSARINNY, O. ; BARTSCHAT, K.: Oscillator strengths for allowed and intercombination transitions in neutral sulfur. In: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 39 (2006), S. 2861–2875
- [238] JOSHI, Y. N. ; MAZZONI, M. ; NENCIONI, A. ; PARKINSON, W. H. ; CANTU, A.: Photoabsorption spectrum of atomic sulphur. In: *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 20 (1987), S. 1203–1213
- [239] MANK, A. ; STARRS, C. ; JEGO, M. N. ; HEPBURN, J. W.: A detailed study of the predissociation dynamics of the  $^1B_2$  ( $^1\Sigma_u^+$ ) state of CS<sub>2</sub>. In: *J. Chem. Phys.* 104 (1996), S. 3609–3619
- [240] ITIKAWA, Y. ; ICHIMURA, A.: Cross sections for collisions of electrons and photons with atomic oxygen. In: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 19 (1990), Nr. 3, S. 637–651
- [241] BASHKIN, S. ; STONER, J. O.: *Atomic energy level and grottrian diagrams Vol. II*. Amsterdam : North Holland Publishing Company, 1975
- [242] CUNTO, W. ; MENDOZA, C.: The opacity project - the topbase atomic database. In: *Rev. Mex. Astron. Astrofis.* 23 (1992), S. 107–118
- [243] CUNTO, W. ; MENDOZA, C. ; OCHSENBEIN, F. ; ZEIPPEN, C. J.: TOPbase at the CDS. In: *Astron. Astrophys.* 275 (1993), S. L5–L8





