

Interner Bericht
DESY F41-78-01
April 1978

DESY-Bibliothek
25. MAI 1978

Emissionsspektroskopie im Bereich der ultraweichen Röntgenstrahlen
mit Anregung durch die Synchrotronstrahlung des Speicherrings DORIS

*Ein Beitrag zur Bestimmung der elektronischen Struktur
von Oxoanionen.*

von

Norbert Kosuch

Emissionsspektroskopie im Bereich der ultraweichen Röntgenstrahlen
mit Anregung durch die Synchrotronstrahlung des Speicherrings DORIS

Ein Beitrag zur Bestimmung der elektronischen Struktur
von Oxoanionen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Physik
der
Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Norbert Kosuch
aus
Königsberg/Ostpr.

Dezember 1977

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung	1
II. Der Speicherring DORIS als Quelle ultraweicher Röntgenstrahlen	3
1. Allgemeiner Überblick	3
2. Eigenschaften der Synchrotronstrahlung von DORIS	3
a) Die typische Zeitstruktur	3
b) Intensität, Divergenz und Polarisation	7
c) Ausdehnung und Schwingung des Elektronenstrahls	9
III. Das Experiment FLEUP	12
1. Die Entwicklung der Apparatur	12
2. Das Vakuumsystem	13
a) Der Hochvakuumtank	13
b) Ultrahochvakuumteil	15
3. Das Spektrometer	17
a) Entwicklung des Spektrometers	17
b) Gitter, Auflösungsvermögen und Energieeichung	18
4. Die Registrierung der Spektren	19
a) Der Multiplier	19
b) Elektronik	19
c) Umrechnung und Darstellung der Meßdaten	21
IV. Intensitätsprobleme	24
1. Einfluß der Höhe des Fensters auf Intensität und spektrale Verteilung der anregenden Synchrotronstrahlung	24
2. Auswirkungen einer exzentrischen Strahllage auf das Spektrum der anregenden Synchrotronstrahlung	26
3. Meßzeiten	30
V. Leistungsfähigkeit der Apparatur	31
VI. Grundlagen zur Interpretation der Emissionsspektren	35
1. Symmetrie der Oxoanionen	35
2. Die Molekülorbitale der Oxoanionen	35
a) Definition und Bezeichnung der Molekülorbitale	35
b) Zusammensetzung der Molekülorbitale	36
c) Das Molekülorbitalschema	34
3. Dipolübergänge zwischen Valenzorbitalen und inneren Niveaus	37
a) Erlaubte und verbotene Übergänge	37
b) Die Gesamtheit der Röntgenspektren der Oxoanionen	40

	Seite
VII. Zur Bestimmung der elektronischen Struktur aus den Spektren	41
1. Auswertung der Röntgenspektren	41
a) Die Koordinierung der Spektren	41
b) Die Bestimmung der energetischen Lage und der atomaren Komponenten der Valenzorbitale	42
2. Röntgen-Photoemissionsspektren, ihre Koordination mit den Röntgenspektren, und Bestimmung der Bindungsenergien der Orbitale	42
3. Molekülorbital-Berechnungen	43
4. Identifizierung der durch die Spektren festgelegten Valenzorbitale	44
VIII. Auswahl und Präparation der Substanzen	45
IX. Ergebnisse und Auswertung	47
1. Nitrit-Ion NO_2^-	47
2. Die planaren Oxoanionen	51
a) Nitrat-Ion NO_3^-	51
b) Karbonat-Ion CO_3^{2-}	55
3. Pyramidale Oxoanionen	58
a) Die O K-Spektren von SO_3^{2-} , SeO_3^{2-} und TeO_3^{2-}	58
b) Sulfit-Ion SO_3^{2-}	61
c) Selenit-Ion SeO_3^{2-} und Tellurit-Ion TeO_3^{2-}	63
4. Oxoanionen mit Tetraeder-Symmetrie	66
a) Phosphat-Ion PO_4^{3-}	66
b) Die O K-Spektren von SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} und TeO_4^{2-}	70
c) Sulfat-Ion SO_4^{2-}	73
d) Selenat-Ion SeO_4^{2-} und Tellurat-Ion TeO_4^{2-}	75
X. Zusammenfassung	79
Literaturverzeichnis	81

Übersicht

Die Synchrotronstrahlung des Speicherrings DORIS in Hamburg wurde zur Fluoreszenzanregung von Emissionsspektren im Bereich der ultraweichen Röntgenstrahlen verwendet. Ein bereits am Beschleuniger für diese Zwecke gebrauchtes Konkavgitterspektrometer mußte den Gegebenheiten des Speicherrings angepaßt werden, was einen wesentlichen Ausbau des Gerätes vor allem in vakuumtechnischer Hinsicht erforderte. Außerdem wurden die Halterung der Proben und verschiedene Justiervorrichtungen verbessert, die Elektronik wurde vereinfacht, die Datenverarbeitung ausgebaut.

Einige Eigenschaften der Synchrotronstrahlung des Speicherrings, besonders soweit sie für die Fluoreszenzanregung im Bereich der ultraweichen Röntgenstrahlen von Bedeutung sind, wurden für verschiedene Elektronenenergien berechnet.

Für eine Reihe von Oxoanionen - NO_2^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , SeO_3^{2-} , TeO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} und TeO_4^{2-} - konnte erstmals das zur Aufklärung der Elektronenstruktur wesentliche K-Spektrum des Sauerstoffs genauer untersucht werden. Für die drei erstgenannten Ionen wurden auch die Spektren des Zentralatoms gemessen; für PO_4^{3-} , SO_4^{2-} und SO_3^{2-} waren sie bereits bekannt. Die Koordinierung der Röntgenspektren von Zentralatom und Sauerstoffatom in Verbindung mit dem XP-Spektrum erlaubt die Bestimmung der Elektronenstruktur der besetzten Zustände eines Ions. Die Ergebnisse werden mit denen von MO-Berechnungen verglichen.

1. Einleitung

Die Untersuchung von Emissionsspektren im Bereich der ultraweichen Röntgenstrahlen von chemischen Verbindungen, die sich bei Primäranregung verändern oder zersetzen, ist bisher nur in wenigen Fällen gelungen, da Sekundäranregung, d.h. Anregung durch Photonen, mit konventionellen Mitteln entweder nicht oder nur mit erheblichem experimentellem Aufwand möglich ist. Es wird daher seit einigen Jahren versucht, Synchrotronstrahlung zur Anregung in diesem Spektralbereich zu verwenden. Diese Versuche sind bisher nur am Beschleuniger DESY in Hamburg erfolgreich gewesen (FMF.73, F 74, KMW.74), doch waren die Messungen wegen der geringen Intensität in diesem Spektralbereich sehr zeitraubend. Die Apparatur wurde daher an dem Ende 1973 fertiggestellten Speicherring DORIS aufgebaut, da dort eine wesentlich größere Intensität der Synchrotronstrahlung erwartet werden konnte. Das Experiment erhielt den Namen FLEUR (Fluoreszenzanregung von Emissionsspektren im Bereich der ultraweichen Röntgenstrahlen).

Die erste Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, das Spektrometer den Gegebenheiten und Anforderungen des Speicherrings anzupassen, was erhebliche apparative Ergänzungen erforderte. Indessen konnten schon während der Umbauzeit orientierende Versuche mit Hilfe eines provisorischen Anschlusses an das Strahlrohrsystem für die Synchrotronstrahlung durchgeführt werden.

Von den zahlreichen Untersuchungen, welche die größere Intensität der Synchrotronstrahlung des Speicherrings ermöglicht, wurde das Problem der elektronischen Struktur der Valenzorbitale der Oxoanionen gewählt. Die Oxoanionen, d.h. Anionen, die aus einem Zentralatom und zwei oder mehr Sauerstoffatomen bestehen, sind seit einigen Jahren Gegenstand vieler experimenteller und theoretischer Arbeiten. Auf der experimentellen Seite wurde überwiegend die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) eingesetzt, in geringem Umfang auch die Röntgen-Emissionsspektroskopie.

Für eine Reihe von Oxoanionen, z.B. PO_4^{3-} , SO_4^{2-} und SO_3^{2-} , sind zwar die Röntgenemissionsspektren für das Zentralatom bekannt, doch liegen keine oder kaum ausreichende Messungen für das Spektrum des Sauerstoffs vor, das bei ca. 23 Å oder 525 eV, d.h. im Bereich der ultraweichen Röntgenstrahlen liegt. Nach dem Umbau und der Inangasetzung der Apparatur am Speicherring wurden daher das K-Emissionsspektrum des Sauerstoffs eines gewinkelten Oxoanions (NO_2^-), von planaren (CO_3^{2-} , NO_3^-) und pyramidalen Oxoanionen (SO_3^{2-} , SeO_3^{2-} , TeO_3^{2-}) sowie von Oxoanionen mit Tetraeder-Symmetrie (PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , TeO_4^{2-}) gemessen. Bei den Ionen NO_2^- , NO_3^- und CO_3^{2-} wurden auch die ebenfalls im Ultraweichen liegenden Spektren der Zentralatome gemessen.

Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff haben nur ein K-Röntgenspektrum. Dieses liefert Informationen über die Elektronen mit p-Charakter. Andererseits liefern die Röntgen-Photoemissionsspektren bei leichten Atomen überwiegend Informationen über die s-Elektronen; sie ergänzen daher die Röntgenemissionsspektren in gewissem Umfang.

Die Röntgenspektren in Verbindung mit Röntgen-Photoemissionsspektren erlauben eine weitgehende Aufklärung der elektronischen Struktur der untersuchten Substanzen. Insbesondere ergibt sich dabei eine genauere Bestimmung der energetischen Lage der Orbitale. Aufgrund der strengen Auswahlregeln erlauben sie ferner, Aussagen über die atomaren Komponenten der Valenzorbitale. Aus der Intensitätsverteilung in den Röntgenspektren lassen sich halbquantitative Angaben über die Population machen.

Für die meisten der untersuchten Oxoanionen liegen Molekülorbital-Berechnungen vor, mit denen die experimentellen Ergebnisse verglichen werden.

II. Der Speicherring DORIS als Quelle ultraweicher Röntgenstrahlen

1. Allgemeiner Überblick

Die Eigenschaften der Synchrotronstrahlung wurden von Ivanenko et al. (IS 48, ST 68) und von Schwinger (S 49) berechnet und sind speziell für das Deutsche Elektronen-Synchrotron DESY in Hamburg in vielen Publikationen (z.B.: HK 67, G 69a) ausführlich dargestellt worden. Feser (F 71) und Müller (M 73) haben die Eigenschaften der Synchrotronstrahlung dieses Beschleunigers hinsichtlich ihrer Verwendung zur Fluoreszenzanregung von Emissionsspektren im Bereich der ultraweichen Röntgenstrahlen diskutiert.

Seit Dezember 1973 ist in Hamburg außerdem der Elektronen-Positronen-Doppelring-Speicher DORIS in Betrieb. Die gesamte Beschleuniger- und Speicherringanlage besteht - wie in Abb. 1 dargestellt - aus Linac I und II, dem Synchrotron DESY und den e^- - und e^+ -Speicherringen DORIS. Im Unterschied zum Beschleuniger DESY laufen im Speicherring monoenergetische Elektronen (bzw. Positronen) über längere Zeiträume um. Über die Eigenschaften der Synchrotronstrahlung von DORIS liegen erste allgemeine Berechnungen vor (KKW 76). Im folgenden werden weitere Berechnungen der Synchrotronstrahlung von DORIS für den Bereich der ultraweichen Röntgenstrahlen wiedergegeben und in bezug auf ihre Verwendung zur Fluoreszenzanregung in diesem Spektralbereich diskutiert.

2. Eigenschaften der Synchrotronstrahlung von DORIS

a) Die typische Zeitstruktur

Die Zeitstruktur der Synchrotronstrahlung entspricht der Zeitstruktur der gespeicherten Elektronen und Positronen. Die Betriebsbedingungen des Speicherrings richten sich nach den Anforderungen der Hochenergiephysiker, womit bestimmte Schwierig-

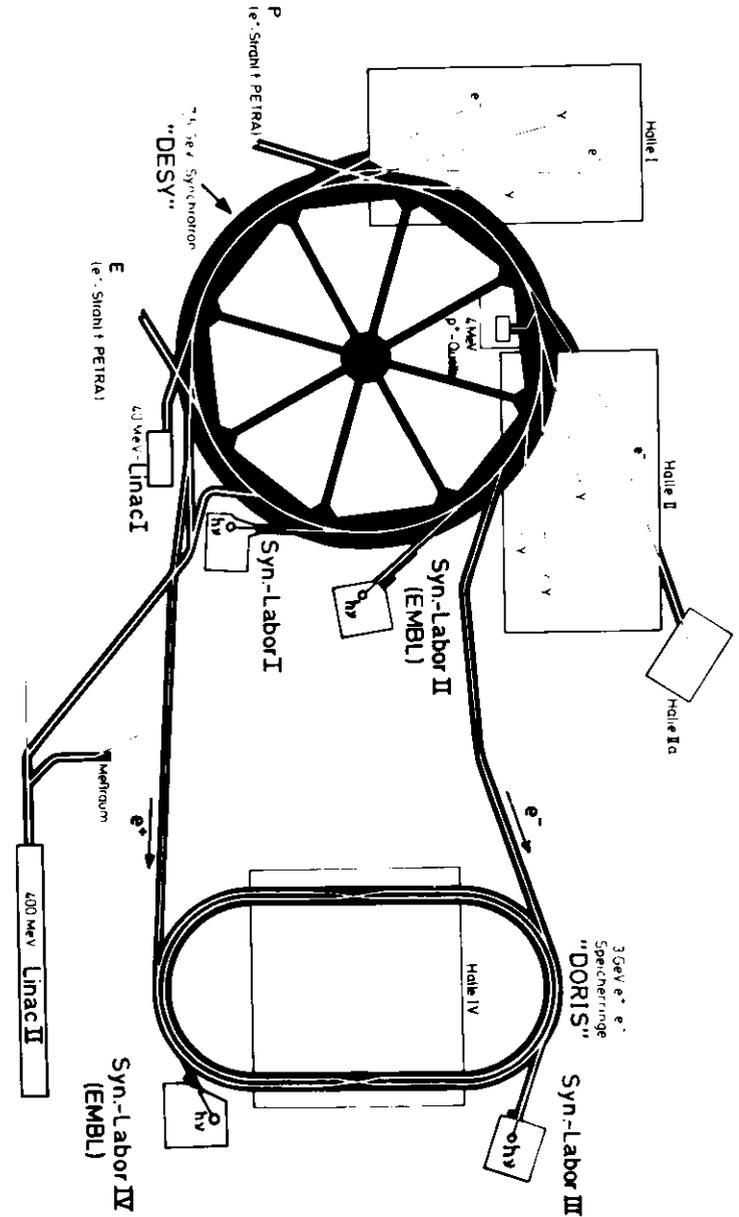


Abb. 1. Beschleuniger- und Speicherringanlage mit Synchrotronstrahlungs-Labor III (rechts oben).

Es versteht sich von selbst, daß die Synchrotronstrahlung aufgrund der gegenwärtigen Struktur der Ringfüllung aus kurzen intensiven Lichtblitzen besteht, deren Länge 400 psec beträgt und die einen zeitlichen Abstand von $8 \pm 0,2$ nsec haben.

b) Intensität, Divergenz und Polarisation

Die Intensität der Synchrotronstrahlung ist für alle Photonenenergien direkt proportional zur Zahl der umlaufenden Elektronen. Sie wird im folgenden für einen Strom von 200 mA im Speicherring DORIS berechnet^{*)}. Die Intensität hängt außerdem je nach Photonenenergie mehr oder weniger stark von der Energie der Elektronen ab. Für Divergenz und Polarisation gilt dasselbe.

Das kurze Bahnstück der Elektronen, aus dem das Synchrotronlicht das Labor erreicht, liegt in guter Näherung in einer Ebene. Zu dieser Ebene, die nicht mit der Ringebene übereinstimmen muß, ist die Intensitätsverteilung der Synchrotronstrahlung symmetrisch, d.h. in dieser Ebene liegt die vertikale Strahlmitte. Die Intensität der Synchrotronstrahlung ist auf Linien parallel zur Bahn konstant. Die Intensität ändert sich jedoch vertikal zur Bahnebene.

Das gleiche gilt für die Polarisation der Synchrotronstrahlung. Die vertikale Verteilung der vertikal polarisierten Komponente I_v und der horizontal polarisierten Komponente I_h (elektrischer Vektor senkrecht bzw. parallel zur Bahnebene) sowie die der Gesamtintensität $I_v + I_h$ ist für verschiedene Elektronen- und Photonenenergien in Abb. 3 dargestellt. Man erkennt, daß sich die Intensitätsverteilungen für niedrigere Photonenenergien (50-200 eV) mit zunehmender Elektronenenergie kaum ändern. Für höhere Photonenenergien ergibt sich mit steigender Elektronenenergie eine deutliche Zunahme der Halbwertsbreite der Verteilungen. - Besonders fällt in Abb. 3

^{*)} Die Berechnungen wurden mit dem Speicherring-Rechenprogramm (geschrieben von R. Klucker) durchgeführt.

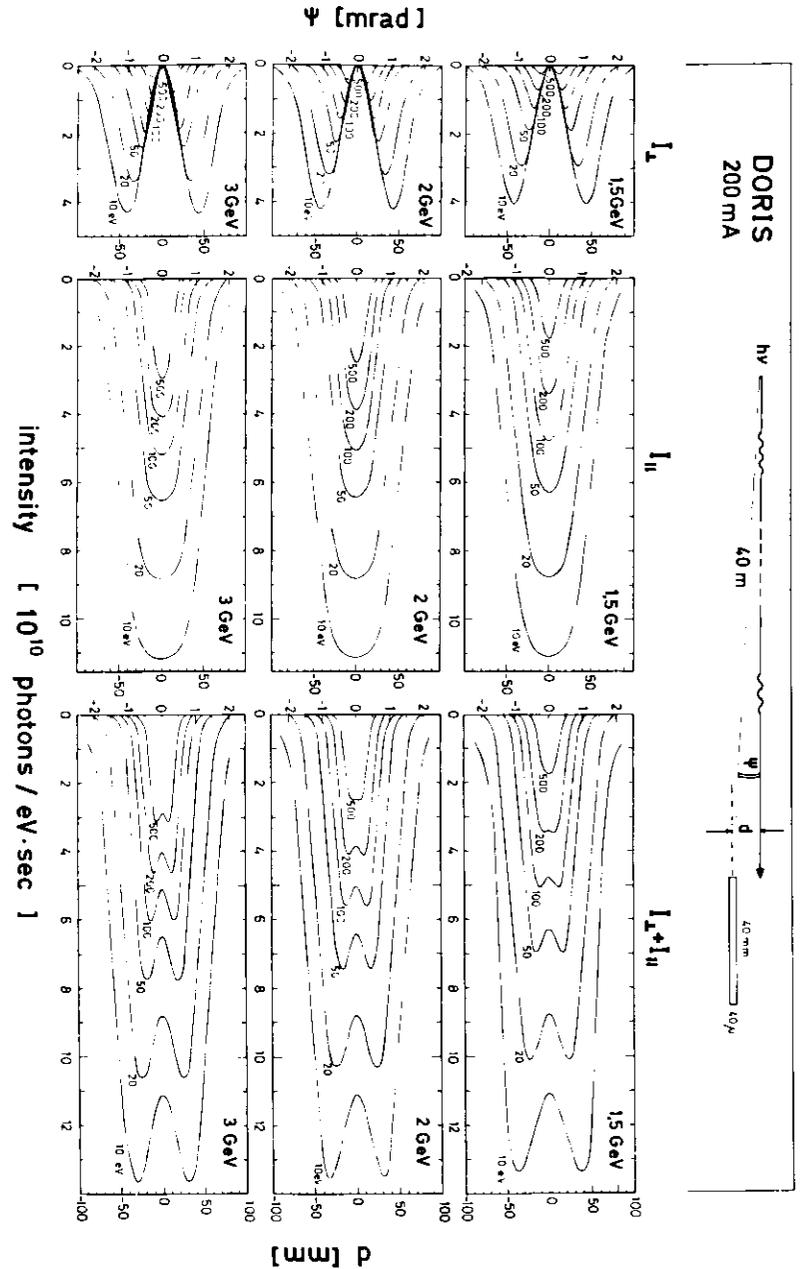


Abb. 3. Vertikale Intensitätsverteilung der vertikal (I_v) und der horizontal (I_h) zur Bahnebene polarisierten Komponente der Synchrotronstrahlung sowie der Gesamtintensität $I_v + I_h$ bei Elektronenenergien von 1.5, 2.0 und 3.0 GeV und einem Elektronenstrom von 200 mA für den Bereich der ultraweichen Röntgenstrahlen. ψ ist der Winkelabstand in mrad, d der Abstand in mm von der vertikalen Strahlmitte ($\psi=0$, $d=0$) in 40 m Entfernung von der Quelle. Die Rechnung wurde für ein in 40 m Abstand von der Quelle befindliches Fenster von 40 μ Höhe und 40 mm Breite durchgeführt.

das meist wenig beachtete Doppelmaximum der Gesamtintensität auf. Es entsteht durch die vertikal polarisierte Komponente und tritt bei umso höheren Photonenenergien auf, je höher die Elektronenenergie ist. Der Anteil dieser Komponente an der Gesamtintensität wird mit dem Abstand von der vertikalen Strahlmitte immer größer, bleibt jedoch stets kleiner als 50 % der Gesamtintensität (K 77). Wegen der festen Phasenbeziehung von 90° zwischen den beiden Komponenten ist die Synchrotronstrahlung elliptisch polarisiert (K 76).

Wie die Gesamtintensität von der Elektronenenergie abhängt und sich mit der Photonenenergie ändert, ist in Abb. 3 nur schwer zu erkennen, da sich die Form der vertikalen Intensitätsverteilung ebenfalls ändert. Daher wurde über die vertikale Intensitätsverteilung integriert. Abb. 4 gibt das Ergebnis für ein 5 mm breites Fenster wieder.

c) Ausdehnung und Schwingung des Elektronenstrahls

Die beschriebenen Eigenschaften wurden für einen Elektronenstrahl mit stabiler Lage und infinitesimal kleiner Höhe berechnet. Der Elektronenstrahl im Speicherring hat jedoch eine - längs der Bahn und mit der Optik des Speicherrings variierende - endliche Höhe von einigen Zehnteln eines Millimeters, und außerdem schwingen die Bunche um die Sollbahn des Strahls (Synchrotron und Betatronschwingungen). Für das Labor III ergibt sich gewöhnlich eine vertikale Abweichung in der Bewegungsrichtung von ca. $\pm 0,15$ mrad. Dies führt zu einer Verbreiterung der vertikalen Intensitätsverteilung. Diese Verbreiterung ist im Gegensatz zur natürlichen Divergenz der Synchrotronstrahlung unabhängig von der Photonenenergie. Da die natürliche Divergenz für Photonenenergien unterhalb 500 eV größer als $\pm 0,5$ mrad ist, kann in diesem Energiebereich bei der Berechnung der vertikalen Intensitätsverteilung die endliche Höhe und die Schwingung der Bunche noch vernachlässigt werden.

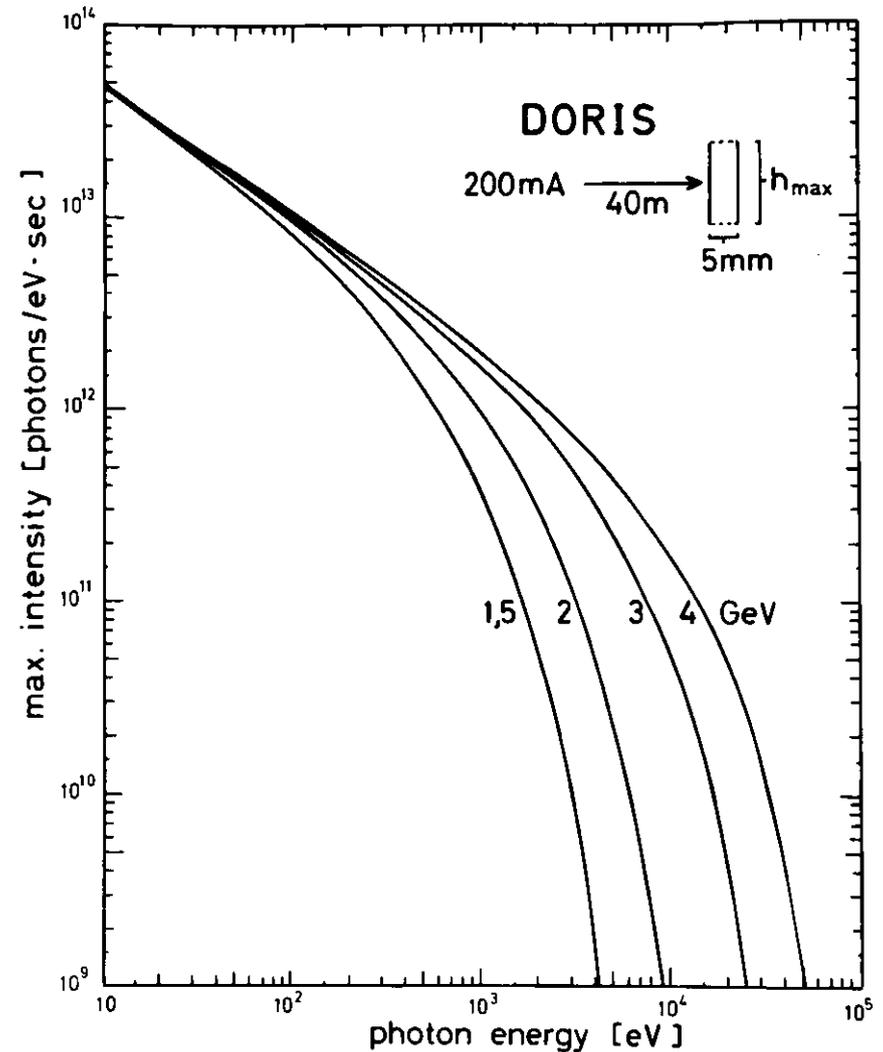


Abb. 4. Maximale Intensität der Synchrotronstrahlung in einem Abstand von 40 m von der Quelle bei Verwendung eines 5 mm breiten Fensters (=0,125 mrad) unendlicher Höhe für verschiedene Elektronenenergien und bei einem Elektronenstrom von 200 mA im Ring.

Photographische Aufnahmen der vertikalen Intensitätsverteilung der Vertikalkomponente der Polarisation im Bereich der sichtbaren Synchrotronstrahlung haben bestätigt, daß in diesem Spektralbereich die beobachtete Intensitätsverteilung mit der berechneten qualitativ übereinstimmt. Die Tatsache, daß bei dem im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experiment starke Abweichungen des Synchrotronstrahls von der Sollage zu erheblichem Intensitätsverlust führen, deutet daraufhin, daß die wirklichen Intensitätsverteilungen auch im Bereich der ultraweichen Röntgenstrahlen durch die Rechnung weitgehend richtig wiedergegeben werden.

III. Das Experiment FLEUR

1. Die Entwicklung der Apparatur

Versuche zur Fluoreszenzanregung von Emissionsspektren im Bereich der ultraweichen Röntgenstrahlen wurden zuerst am Beschleuniger DESY mit einer von Feser (F 71) gebauten und von Müller (M 73) weiterentwickelten Apparatur durchgeführt. Wegen der geringen Intensität der Synchrotronstrahlung des Beschleunigers waren die Messungen sehr zeitraubend und die Ergebnisse nicht immer befriedigend. - Im Jahre 1974 wurden daher die Versuche an dem damals fertiggestellten Speicherring fortgesetzt.

Orientierende Versuche konnten nach Einbau einer Foliendruckstufe und eines Schnellschlußventils zwischen Spektrograph und Strahlrohr mit der unveränderten Apparatur durchgeführt werden. Als Druckstufe wurde eine ausheizbare, für einen bestimmten Spektralbereich transparente Folie verwendet, die außerdem verhinderte, daß Kohlenwasserstoffe aus der Apparatur in das Strahlrohr gelangten. Zur Untersuchung der K-Emissionsspektren des Sauerstoffs eignen sich 150 μ dicke, auf Netzen oder freitragend montierte Kohlenstoff-Folien mit ca. 60 % bzw. 90 % Transmission oberhalb 500 eV. Das gleichmäßige Abpumpen der beiderseits der Folie liegenden Strahlrohrstücke erfolgte bis zu 0,1 Torr über Feinventile, darunter bis 10^{-6} Torr über die vollständig geöffnete Umwegleitung mit der Turbo-Molekularpumpe der Apparatur. Der Enddruck ($\leq 10^{-9}$ Torr) zwischen Folie und Strahlrohr wurde durch eine Getterpumpe und eine mit flüssigem Stickstoff beschickte Kryopumpe erzeugt.

Ein Hochvakuum-Schnellschlußventil zwischen Foliendruckstufe und Apparatur sicherte die Folie, das Strahlrohr und den Speicherring, der damals noch nicht durch ein UHV-Schnellschlußventil gesichert war, vor unbeabsichtigter Belüftung. Das Ventil wurde über das Manometer der Turbo-Molekularpumpe der Apparatur gesteuert.

Während der orientierenden Versuche wurde am Umbau der Apparatur gearbeitet, wie er für die Bedingungen am Speicherring wünschenswert und erforderlich war. Da im Strahlrohr des Speicherrings ein kohlenwasserstoffreies Ultrahochvakuum von $<10^{-9}$ Torr benötigt wird, mußte zunächst der Hochvakuumtank entsprechend umgebaut werden. Der von kurzzeitigen Schwankungen weitgehend freie Verlauf der Intensität der Synchrotronstrahlung ermöglichte die Verwendung einer anderen Referenz für die anregende Strahlung. Die wegen der größeren Intensität stark ansteigende Datenmenge erforderte eine verbesserte Datenverarbeitung.

Im Herbst 1975 wurde der provisorische Aufbau durch die im obigen Sinne ausgebauten und vervollständigte Apparatur ersetzt. Den Standort des Experimentes FLEUR im Synchrotronstrahlungs-Labor III zeigt Abb. 5. Die Einzelheiten des jetzigen Gerätes werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

2. Das Vakuumsystem

a) Der Hochvakuumtank

Der ursprüngliche Hochvakuumtank (F 71) wurde erheblich geändert. An Stelle der alten Deckplatte von 20 mm Dicke wurde eine stärkere Deckplatte mit einer Dicke von 50 mm gebaut. Sie hat drei große Blindflansche mit Durchmessern von 500 mm, 250 mm und 200 mm. Durch den großen Flansch führt ein Zugang zu einer Probenkammer, durch die beiden anderen können ohne Entfernung der Deckplatte das Spektrometer und der Multiplier erreicht werden. Dadurch werden die Abpumpzeiten verkürzt.

Durch zusätzliche Flansche in der Bodenplatte führen jetzt Mantelheizleiter zum Ausheizen der Probenkammer, Thermoelemente zur Ausheizkontrolle sowie ein doppelt abgeschirmtes Koaxialkabel für die Multiplierimpulse.

Die Seitenwände des Tanks sind für den Einbau der Probenkammer mit zusätzlichen

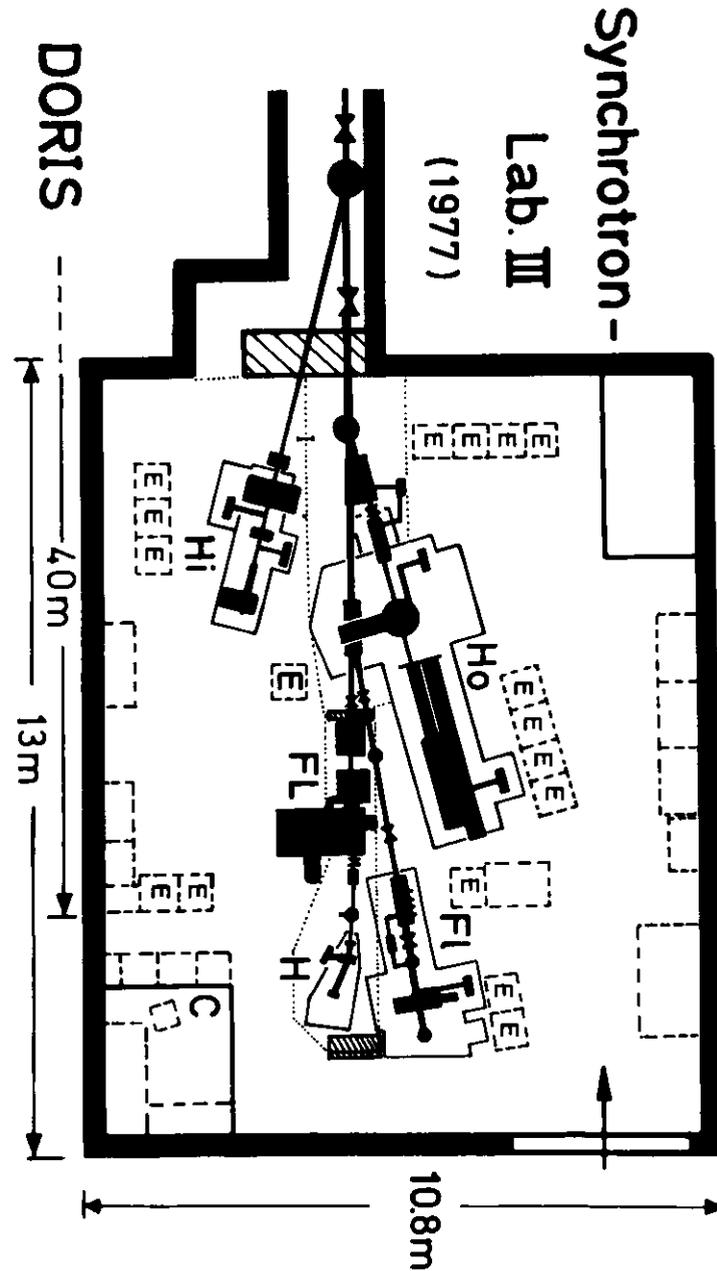


Abb. 5. Das Synchrotronstrahlungs-Labor am Speicherring DORIS im Jahre 1977 mit den Experimenten FLEUR (FL), Higiti (HI), Honorni (Ho), Flipper (FI) und Horow (H).
 Schwarze Bereiche: Vakuumsysteme; schraffierte Bereiche: Abschirmmauern; punktierte Linien: Ausdehnung der Gestelle; gestrichelt eingefärbte Bereiche: Mobilisier; C: Computer
 PDP 11/45; E: Elektronik-Schränke.

großen Eingängen und Flanschen versehen worden (Abb. 6). An einer Öffnungsluke ist eine durch ein Ventil abtrennbare Kryopumpe angeschlossen. Ihr Einsatz verkürzt die typischen Abpumpzeiten von rund 6 Stunden auf ca. 1 bis 2 Stunden und ergibt - auch in der Probenkammer - kleinere Drücke mit reduziertem Wasseranteil im Restgas.

b) Ultrahochvakuum-Teil

Der Ultrahochvakuum-Teil der Apparatur FLEUR besteht - in Strahlrichtung gesehen - aus einer Druckstufe, dem Probenkammer-Eingangsstück und der Probenkammer, der sich ein Strahlrohr anschließt (Abb. 6). Die beiden letzten Teile befinden sich zusammen mit dem Spektrometer im Hochvakuum-Tank.

Die Druckstufe besteht aus einer Verengung des Strahlrohrs beiderseits einer 500 ltr Getterpumpe (GP1) und einem Filterrad mit verschiedenen Folien. Wird das Rad gegen eine Metallfläche gedrückt, kann ein Druckunterschied von 2-3 Größenordnungen z.B. von 10^{-6} auf 10^{-9} Torr aufrechterhalten werden. Die Folien können aber auch je nach Material zur Ausfilterung bestimmter Spektralbereiche dienen.

Das Eingangsstück der Probenkammer stellt die Verbindung zwischen der Probenkammer und den Pumpen her. Im Vorvakuumbereich müssen Probenkammer und Hochvakuum-tank gleichzeitig abgepumpt werden, da die Probenkammer aus dünnem Blech besteht. In der Probenkammer wird ohne Kryopumpe ein Druck von 10^{-8} Torr, mit Kryopumpe von ca. 5×10^{-10} Torr erreicht.

In die Probenkammer können von der Seite her zwei Probenräder mit je acht Proben und von oben her entweder ein kühl- bzw. heizbarer Probenstab mit 4 Proben oder ein drehbarer Stab mit 12 Proben eingebaut werden. Durch Fenster können die Proben beim Justieren und während der Messung beobachtet werden. Alle Probenhalter

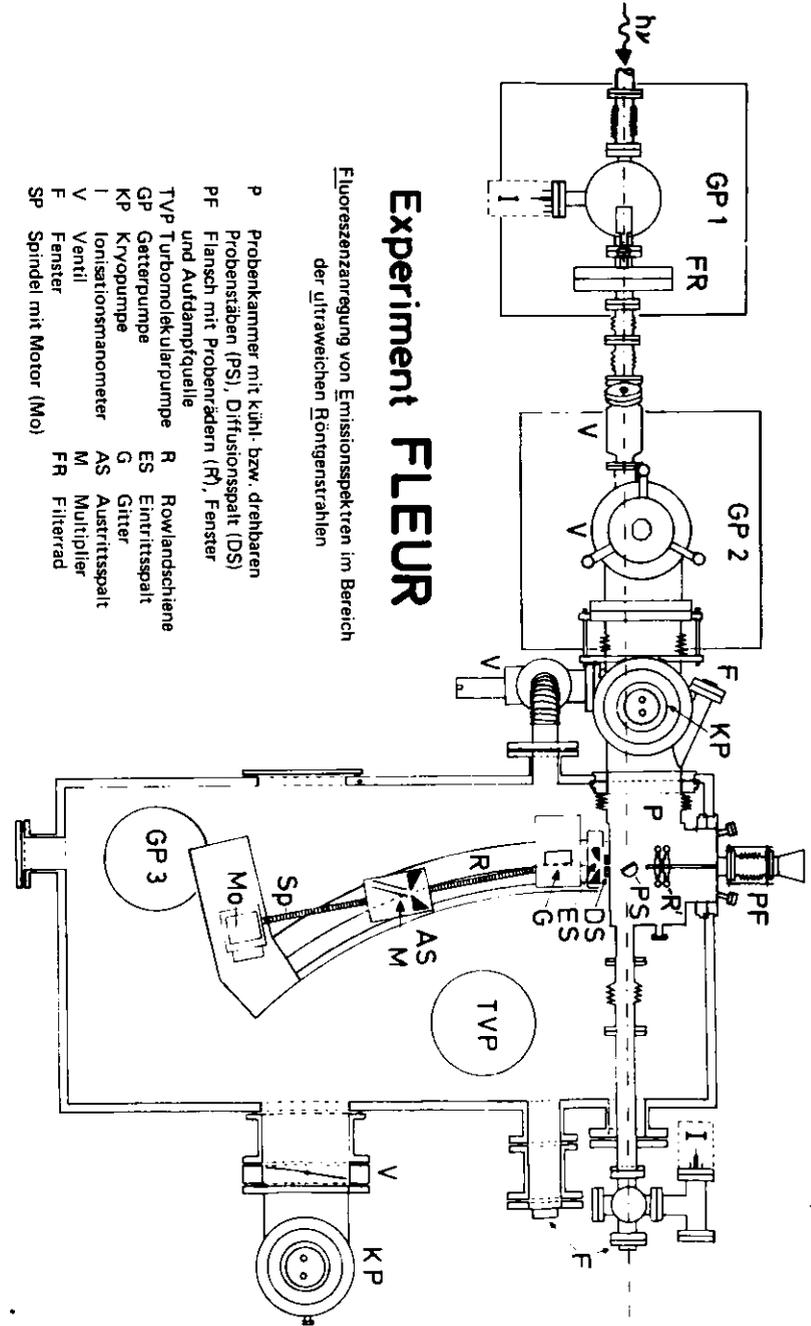


Abb. 6. Experiment FLEUR.

können ohne Belüftung der Apparatur aus dem Strahlengang entfernt werden. Die Strahlung kann dann das Experiment FLEUR passieren und steht weiteren Apparaturen zur Verfügung.

Durch einen in die Probenkammerwand eingebauten drehbaren Diffusionsspalt von 12 mm Höhe, 8 mm Tiefe und verstellbarer Breite gelangt die von den Proben emittierte Strahlung in den Eintrittsspalt des Spektrometers. Mit der bisher eingestellten Breite von 400 μ läßt sich ein Druckunterschied von ca. 3 Zehnerpotenzen aufrechterhalten.

Der Einbau der Probenkammer und eines Blendensystems im Spektrometer bewirkte eine sehr wesentliche Reduzierung von Streustrahlung und geladenen Teilchen, die durch die Synchrotronstrahlung entstehen und im Multiplier Elektronenlawinen auslösen.

3. Das Spektrometer

a) Entwicklung des Spektrometers

Das eigentliche Spektrometer ist in der Dissertation von Feser (F 71) ausführlich beschrieben worden. Es handelt sich um ein Rowland-Konkavgitterspektrometer mit streifendem Einfall und elektronischer Registrierung. Der Radius des Rowlandkreises, der durch eine Profilschiene realisiert ist, beträgt 1 m. Auf der Schiene sind Eintrittsspalt und Gitter auf justierbaren Haltern befestigt. Der Austrittsspalt und der Multiplier mit seiner fernbedienbaren Justiervorrichtung (M 73) sind auf einem Wagen montiert, der mittels einer Spindel von einem Schrittmotor angetrieben wird (Abb. 6). Die Position des Wagens auf dem Rowlandkreis wird über ein mechanisch gekoppeltes Zählwerk bestimmt.

Durch den Einbau von fernbedienbaren Motoren können jetzt einige Einstellungen

am Spektrometer ohne Belüftung der Apparatur durchgeführt werden. So läßt sich die Breite der Spalte während des Betriebs verändern und über eingebaute Potentiometer auf 1 μ genau ablesen. Auch läßt sich der Eintrittsspalt mit dem gesamten Spektrometer während der Messung genau vor den Diffusionskanal bringen. - Die Parallelstellung des Diffusionskanals zum Eintrittsspalt und die Ausrichtung des Spektrometers zum Diffusionskanal müssen bei belüfteter Apparatur durchgeführt werden.

b) Gitter, Auflösungsvermögen und Energieeichung

Die von den Proben emittierte Strahlung wird von einem sphärischen Konkavgitter spektral zerlegt. Es handelt sich um ein mit Gold bedampftes Replicagitter ¹⁾ mit 2400 Linien/mm, einem Blazewinkel von 1° und einem Radius von 1999,5 mm.

Für die Messungen der vorliegenden Arbeit wurden 10 μ breite Spalte benutzt. Damit ergibt sich eine theoretische Auflösung (F 54) von 0,025 Å über den gesamten vom Gitter erfaßten Spektralbereich von 15 bis 125 Å, die bei den vorliegenden Untersuchungen annähernd erreicht worden ist. Letzteres ergibt sich u.a. aus Untersuchungen von Feser (F 71) sowie aus der im Laufe der Experimente wiederholt gemessene Halbwertsbreite der nullten Ordnung (DW 71). Eine direkte Bestimmung der experimentell erreichten Auflösung ist nicht möglich, da es im Spektralbereich von 300 bis 600 eV keine Emissionslinien fester Substanzen mit sehr geringer Halbwertsbreite (\ll 1 eV) gibt.

Das Spektrometer wurde ursprünglich so ausgelegt, daß es die Bestimmung absoluter Energiewerte erlauben sollte. Es hat sich jedoch gezeigt, daß trotz sorgfältiger Justierung und Abstandsbestimmung zwischen Gitter und Spalten Diskrepanzen mit von anderen Autoren gemessenen Energiewerten auftraten. Sehr genau läßt sich jedoch aufgrund der Konstruktion des Spektrometers die Dispersionskurve bestimmen,

1) Das Gitter wurde von der Fa. Bausch und Lomb hergestellt.

sodaß zur Energieeichung nur ein Wert erforderlich ist; benutzt wurde der von Klein und Chun (KC 72) bestimmte Energiewert für das Hauptmaximum des O K-Spektrums von kristallinem SiO₂.

4. Die Registrierung der Spektren

a) Der Multiplier

Als Detektor wurde bei den vorliegenden Messungen ein im Münchner Institut entwickelter offener Zwei-Platten-Multiplier mit kontinuierlichen Dynoden (SW 77) verwendet. Seine Betriebsspannung beträgt 2,5 kV, seine Verstärkung liegt in der Größenordnung von 10⁷. Zwischen dem Auffänger für die Elektronen und dem Multiplier liegt eine Zugspannung von 90 V. Die Impulse sind so stark, daß sie ohne Vorverstärker direkt in den in der Nähe der Apparatur platzierten Verstärker gegeben werden können. Abgesehen von extremen Störungen können Störimpulse von außen vollständig diskriminiert werden, ohne daß die Zählrate der vom Multiplier registrierten Photonen wesentlich verändert wird. Der Nulleffekt betrug ca. 10⁻² Imp/sec; eine Ionenrückkopplung war nicht zu beobachten.

Die Photokathode des Multipliers besteht aus einer 2 mm breiten und 500 Å dicken Goldschicht. Die Photoelektronenausbeute einer Goldkathode hängt stark vom Einfallswinkel und von der Wellenlänge der Strahlung ab (LSB.64). Für das K-Emissionsspektrum von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff ergibt sich eine maximale Empfindlichkeit des Multipliers für Auftreffwinkel von ca. 6°, 5° bzw. 4°. Die optimale Stellung des Multipliers wird mit einer von Müller (M 73) gebauten Justier- vorrichtung erreicht.

b) Elektronik

Die Spektren werden punktweise in Impulzzähltechnik gemessen. Die gegenüber früheren Messungen (F 71, M 73) vereinfachte Elektronik zeigt Abb. 7. Die vom Multiplier

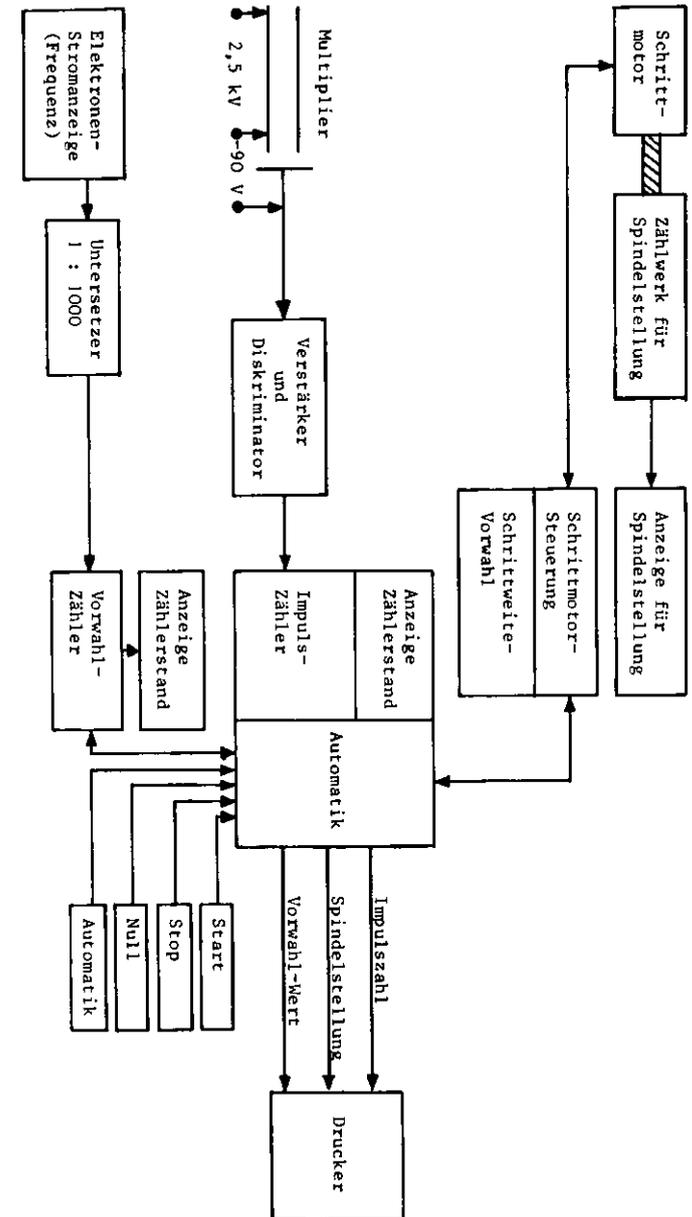


Abb. 7. Prinzipschaltung der Elektronik zur Registrierung der Spektren.

kommenden Impulse werden direkt in den Verstärker und den Einkanaldiskriminator gegeben und anschließend gezählt.

Vom Strahlkontrollraum des Speicherringes wird eine dem Elektronenstrom im Speicherring proportionale Frequenz von 1 kHz pro 1 mA im Labor III zur Verfügung gestellt. Da die Intensität der Synchrotronstrahlung proportional zum Elektronenstrom mit einer Halbwertszeit von einigen Stunden kontinuierlich abfällt (11.2.a), kann diese Frequenz in den Vorwahlzähler gegeben werden und auf diese Weise jeder Punkt eines Spektrums auf gleiche Anzahl anregender Photonen normiert werden (Intensitätsnormierung der anregenden Strahlung).

Beim Erreichen der vorgewählten Anzahl anregender Photonen stoppt der Vorwahlzähler über die Automatik den Zählvorgang. Dann werden Impulszahl, Spindelstellung und Vorwahlwert in einen Drucker ausgelesen. Gleichzeitig wird die Spindel- und damit der Austrittsspalt - entsprechend der vorgewählten Schrittweite von einem Schrittmotor in eine neue Stellung gebracht. Danach werden die auf Null gesetzten Zähler erneut gestartet.

c) Umrechnung und Darstellung der Meßdaten

Für die Auswertung wird das Rechner- und Programmsystem MOSES (N 74a) eingesetzt. Dieses System ist eine Rechnerkombination PDP 8/e - IBM 360 mit Pheripheriegeräten und Auswertprogrammen für die Verarbeitung spektroskopischer Daten (Abb. 8).

Die vom Drucker ausgegebenen Koordinaten werden manuell mit einem Fernschreiber (Teletype) eingegeben und auf einem Magnetband gespeichert. Die Fingabe gezeichneter Kurven oder Punkte ist mit Hilfe eines Digitalisierungstisches (Haropen) möglich. Auf der PDP 8/e - IBM 360 Kombination werden die Werte der Entfernung (1) des Austrittsspaltens vom Gitter nach den Formeln

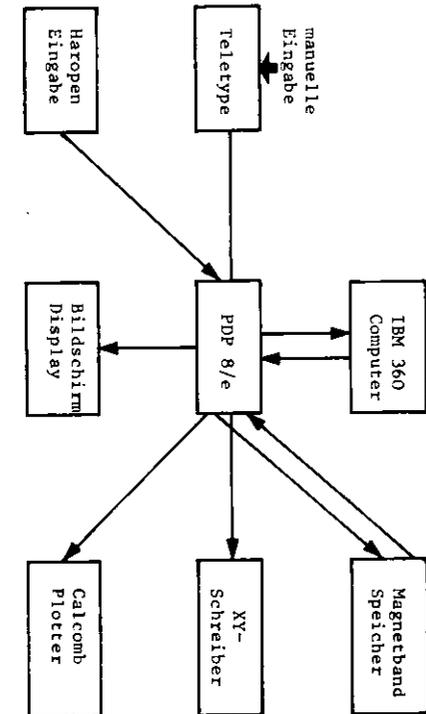


Abb. 8. Funktionsschema zur Umrechnung und Darstellung der Daten.

$$\lambda (\text{\AA}) = \frac{10^7}{N} \left\{ \cos \left(\arcsin \frac{l_0}{D} \right) - \cos \left(\arcsin \frac{l_0 + \frac{\Delta l_0}{2} \left(1 + \frac{l_0}{l_1} \right)}{D} \right) \right\}$$

$$E \text{ (eV)} = \frac{12398,52}{\lambda (\text{\AA})}$$

in Energiewerte umgerechnet. Dabei bedeutet N die Zahl der Gitterstriche pro mm, l_0 den Abstand Eintrittsspalt - Gitter in mm (113.55 mm), D den Gitterradius (1999,5 mm) und Δl_0 die Differenz zwischen l_0 und dem Abstand der nullten Ordnung vom Gitter.

Da das Rowlandspektrometer bei festen Spaltbreiten eine konstante Wellenlängen-auflösung hat, sind die Intensitäten, d.h. die Anzahl der Photonen pro Wellenlängen- und Zeitintervall durch E^2 dividiert, d.h. in Photonen pro Energie- und Zeitintervall umgerechnet worden.

Zur weiteren Auswertung werden die mehrfach gemessenen Spektren addiert. Es wird über mehrere Kurvenpunkte gemittelt und diese so erhaltene Punktmenge verdünnt. Das Ergebnis jedes Schrittes wird sofort auf einem Bildschirm dargestellt. - Die Spektren werden dann auf Magnetband gespeichert und über einen XY-Schreiber oder einen Digital-Plotter (Calcomp) ausgegeben.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten K-Emissionsspektren wurden ca. 5 Punkte im Auflösungsintervall gemessen. Dann wurde die Intensität über 3 (manchmal 5) Punkte gemittelt, die Punktmenge auf 1/3 bzw. 1/5 verdünnt und durch die verbleibende Punktreihe anschließend aus freier Hand eine Kurve gelegt.

IV. Intensitätsprobleme

Bevor auf die Messungen und ihre Auswertung eingegangen wird, ist es zweckmäßig, einige Ausführungen zum Intensitätsproblem bei Fluoreszenzanregung einzufügen. Dies um so mehr, als Intensität und spektrale Verteilung der anregenden Synchrotronstrahlung von Faktoren abhängig sind, an die man zunächst nicht denkt. Eine genauere Betrachtung zeigt nämlich, daß Intensität und spektrale Verteilung der Synchrotronstrahlung von der Höhe des Fensters und der Strahlage abhängt. Neben den bekannten die Intensität eines Spektrums beeinflussenden Faktoren muß überdies bei der Anregung mit der kontinuierlichen Synchrotronstrahlung in dem hier interessierenden Energiebereich damit gerechnet werden, daß Reflexionsspektren die untersuchten Spektren überdecken und verfälschen. Derartige Störungen durch Reflexionsspektren wurden jedoch in der vorliegenden Untersuchung nicht beobachtet.

1. Einfluß der Höhe des Fensters auf Intensität und spektrale Verteilung der anregenden Synchrotronstrahlung

Die Divergenz der Synchrotronstrahlung in der Vertikalen nimmt mit zunehmender Photonenenergie ab, wie die Abb. 3 zeigt. Es wurde daher eine "optimale" Fensterhöhe berechnet, bei der 90 % der Photonen pro eV erfaßt werden (Abb. 9). Für Werte unterhalb dieser optimalen Fensterhöhe nimmt die Intensität in guter Näherung linear mit der Höhe ab.

Beim Experiment FLEUR begrenzen die Höhe des Eintrittsspalt (10 mm), die Höhe des Diffusionskanals (12 mm) sowie ein eingebautes Blendensystem die vom Spektrometer erfaßte Höhe des Präparates auf ca. 10 mm. Das Präparat befindet sich knapp 40 m (Abb. 5) von der Synchrotronstrahlungsquelle entfernt. Die Höhe des Fensters beträgt daher im Bereich von Photonenenergien zwischen 250 und 550 eV (K-Spektren der Elemente Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff) ca. 25 - 35 % der optimalen Fensterhöhe.

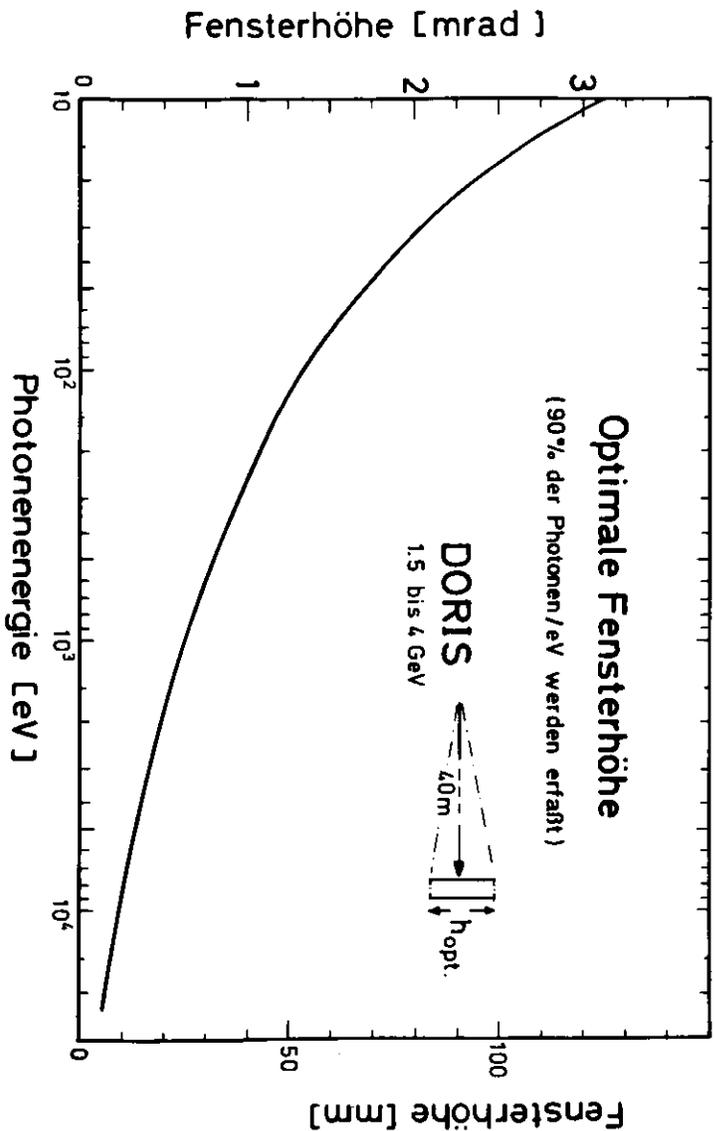


Abb. 9. Für verschiedene Photonenenergien berechnete optimale Fensterhöhe, bei der 90 % der Photonen pro eV erfaßt werden. Die Fensterhöhe ist im Bereich 1,5 - 4,0 GeV unabhängig von der Elektronenenergie; der Abstand des Fensters von der Quelle beträgt 40 m.

Da der vom Fenster erfaßte Anteil der Intensität von der Photonenenergie abhängt, ergibt sich für die oben genannten Werte des Abstands Quelle - Präparat und der Höhe des Eintrittsspalts eine gegenüber Abb. 4 stark veränderte spektrale Intensitätsverteilung (Abb. 10). Die Rechnungen wurden für verschiedene Elektronenenergien durchgeführt, insbesondere für diejenigen, die bei der Messung der neu entdeckten Elementarteilchen häufig eingestellt werden (gestrichelte Linien). Zur besseren Abschätzung der Intensitätsänderungen werden in der Abbildung lineare Maßstäbe benutzt. - Zum Vergleich ist das entsprechende Spektrum der Synchrotronstrahlung des Beschleunigers DESY eingezeichnet. In dieser Darstellung kommt besonders deutlich der Anstieg der Intensität zu niederen Photonenenergien hin sowie die starke Zunahme der Intensität mit steigender Elektronenenergie im Bereich hoher Photonenenergien zum Ausdruck.

2. Auswirkungen einer exzentrischen Strahlage auf das Spektrum der anregenden Synchrotronstrahlung

Das Spektrum in Abb. 10 wurde für ein symmetrisch zur Bahnebene der Elektronen, d.h. auch symmetrisch zur vertikalen Synchrotronstrahlmitte gelegenes Fenster berechnet. Für ein solches Fenster muß berücksichtigt werden, daß die Fensterhöhe von 10 mm unterhalb bestimmter Photonenenergien kleiner als der Abstand der beiden Maxima der Gesamtintensität ist (Abb. 3). Vergrößert man den Abstand Fenstermitte-Strahlmitte, so ergibt sich zunächst eine Zunahme der Intensität (Abb. 11 oben). Dieser Effekt tritt besonders stark bei hohen Elektronenenergien auf. Bei geringer Fensterhöhe von z.B. nur 4mm bei entsprechend kleinen Proben verstärkt sich dieser Effekt; es ergeben sich Intensitätsgewinne bis zu 20 %. Die für sehr geringe Fensterhöhen möglichen Intensitätssteigerungen lassen sich Abb. 3 entnehmen. - Vergrößert sich die exzentrische Lage, so nimmt die Intensität oberhalb einer bestimmten Photonenenergie wieder ab.

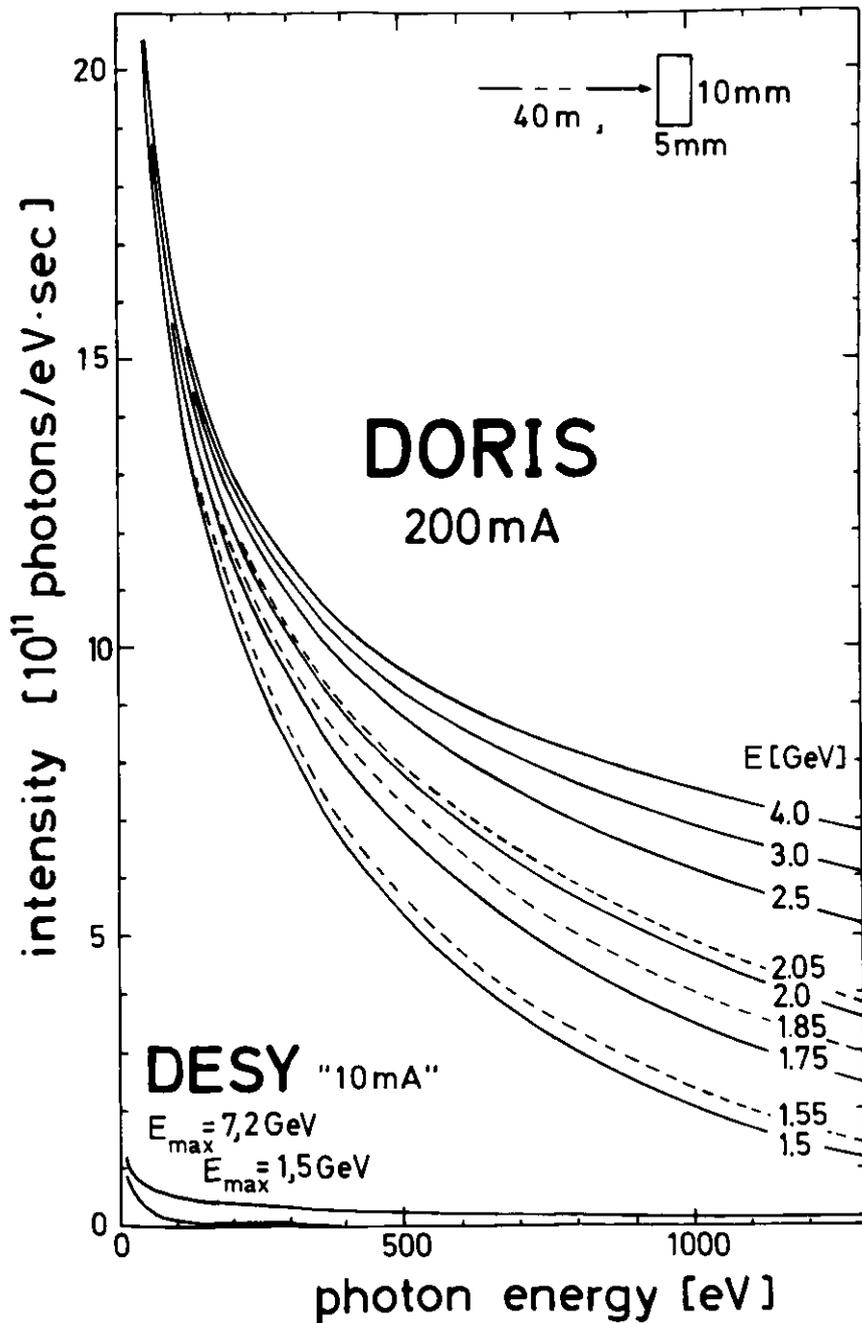


Abb. 10. Spektrum der Synchrotronstrahlung von DORIS und DESY im Bereich der ultra-weichen Röntgenstrahlen für ein rechteckiges, symmetrisch zur vertikalen Strahlmitte liegendes Fenster von 10 mm Höhe und 5 mm Breite in 40 m Entfernung von der Quelle ($\approx 0,25 \text{ mrad} \times 0,125 \text{ mrad}$).

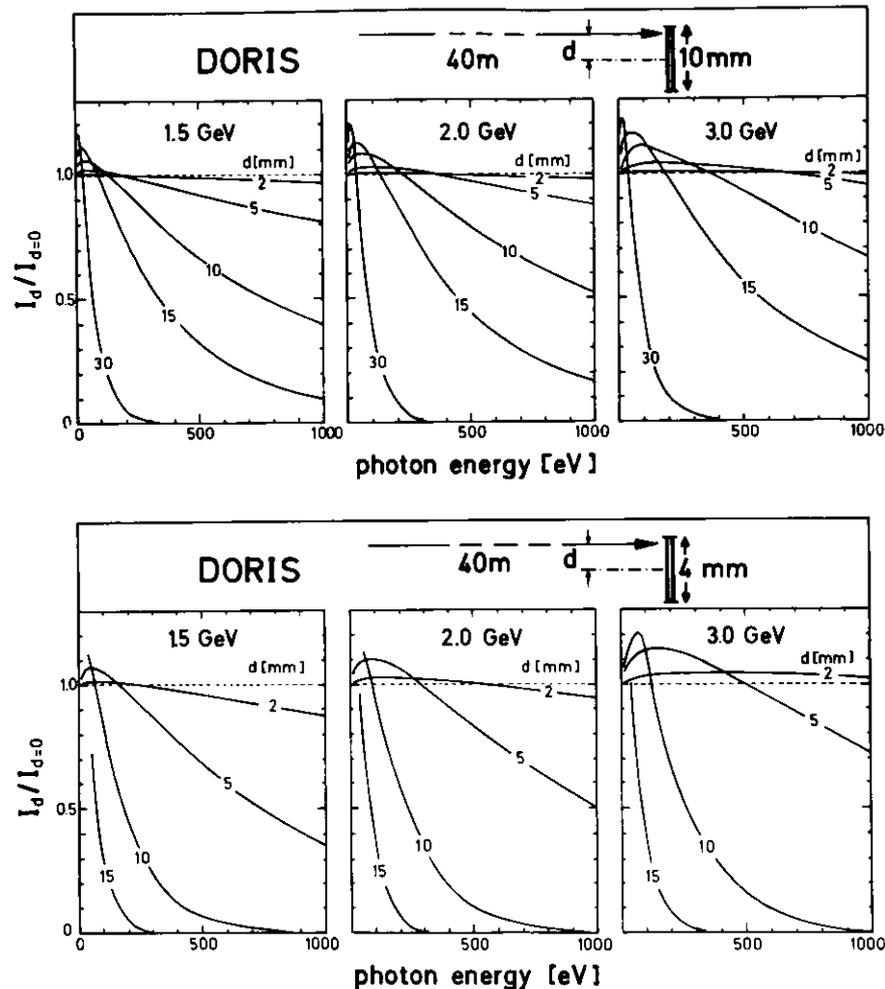


Abb. 11. Intensitätsänderung im Spektrum der Synchrotronstrahlung bei verschiedenen Elektronenenergien für zwei exzentrisch zur vertikalen Strahlmitte liegende rechteckige Fenster verschiedener Höhe.
oben: Fensterhöhe 10 mm $\approx 0,25 \text{ mrad}$; unten: Fensterhöhe 4 mm $\approx 0,1 \text{ mrad}$. Die Zahlen in den Kurven geben die Entfernung von Fenstermitte und Strahlmitte an.

Da diese Intensitätsänderungen von der Photonenenergie abhängen, ergibt sich je nach Exzentrizität ein verändertes Spektrum der Synchrotronstrahlung. Bei bekannter Exzentrizität können diese Änderungen aus Abb. 11 abgelesen werden.

Die Messungen der vorliegenden Arbeit wurden vorwiegend bei Elektronenenergien zwischen 1,5 und 2,1 GeV an Proben von 10 mm Höhe durchgeführt. Dies entspricht den Parametern in Abb. 11 oben links und in der Mitte. - Für die K-Emissionsspektren von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff, die durch Photonen oberhalb ca. 280 eV, 390 eV bzw. 530 eV angeregt werden, gibt es bei exzentrischer Strahl-lage praktisch keinen Intensitätsgewinn.

Bei neuen Einstellungen des Speicherrings, z.B. bei einer Änderung der Optik oder der Energie, gibt es erhebliche Abweichungen der Strahl-lage von der Soll-lage (Spei-cherringebene), die in diesem Spektralbereich zu starken Intensitätsabnahmen füh-ren. Bei kleineren Strahlabweichungen bis zu ± 10 mm kann die Apparatur entspre-chend nachjustiert werden. Größere Strahlabweichungen können durch Nachjustieren der Apparatur nicht vollständig kompensiert werden. Ob in Fällen großer Strahl-abweichungen eine Messung der Emissionsspektren mit vertretbarem Zeitaufwand noch möglich ist, ergibt sich aus Abb. 11.

Wie hier nicht näher begründet werden soll (K 77), nimmt mit zunehmender Exzen-trizität die Vertikalkomponente I_{\perp} prozentual zu (s. Kap. II.2.b). Dies kann In-tensitätsgewinn bei senkrecht montierten optischen Komponenten, z.B. bei dem vor-gesehenen Vorspiegel, führen. Auch muß dieser Effekt bei der Untersuchung stark anisotroper Einkristalle beachtet werden.

3. Meßzeiten

Bei der Untersuchung der Emissionsspektren wurde in den Bereichen großer Intensi-tät ein statistischer Fehler von weniger als 2 % angestrebt, in den Bereichen ge-ringer Intensitäten sollte der statistische Fehler unter 10 % bleiben.

Für die Messungen von 1000 Impulsen für einen Punkt im Maximum des O K-Emissions-spektrums von Li_3PO_4 benötigt man bei 10 μ -Spalten - entsprechend einer Auflösung von ca. 0,6 eV - bei 2 GeV ungefähr 4000 mA \cdot sec, d.h. bei einem Elektronenstrom von 150 mA eine Meßzeit von 0,5 min. Dies bedingt z.B. für das O K-Spektrum von Li_3PO_4 bei einem Betrieb des Speicherrings von 2 GeV und durchschnittlich 150 mA eine reine Meßzeit von etwa 24 Stunden.

V. Leistungsfähigkeit der Apparatur

Mit der Verbesserung des Vakuumsystems, der Erweiterung der Justiermöglichkeiten und der Präparathalterung, sowie der neuen Elektronik und Datenverarbeitung ist ein wesentlicher Fortschritt erzielt worden. Hinzu kommt die größere Intensität der Synchrotronstrahlung von DORIS, welche die Messungen wesentlich erleichtert. Wieviel besser die Ergebnisse am Speicherring DORIS sind, verglichen mit denjenigen, die man bei gleicher Meßzeit am Synchrotron DESY erhält, zeigt Abb. 12 am O K-Spektrum von SiO_2 .

Beispiele für die in der vorliegenden Untersuchung gemessenen Spektren zeigt Abb.13. Die Abzisse gibt die Photonenenergie in eV, die Ordinate die Intensität als Anzahl der emittierten Photonen pro Energie- und Zeitintervall in willkürlichen Einheiten in linearem Maßstab wieder.

Alle drei Spektren, das K-Spektrum von Sauerstoff in SO_3^{2-} , von Stickstoff in NO_3^- und von Kohlenstoff in CO_3^{2-} erstrecken sich über einen Bereich von ca. 35 eV. Im K-Spektrum des Sauerstoffs ist wie bei allen Oxoanionen die Hauptintensität im hochenergetischen Bereich konzentriert, wobei man ein aus mehreren Strukturen zusammengesetztes Hauptmaximum und ein ebenfalls meistens aus mehreren Strukturen bestehendes Nebenmaximum unterscheiden kann. Im niederenergetischen Bereich befinden sich zwei extrem schwache Maxima. Um sie zu identifizieren mußte man in allen O K-Spektren die Auflösung von ca. 0,6 eV im intensiven Teil des Spektrums auf ca. 2 eV reduzieren. - Das Spektrum ist typisch für alle Oxoanionen, doch ändern sich die einzelnen Spektren von Ion zu Ion mehr oder weniger stark.

Im Spektrum des Stickstoffs im NO_3^- und auch im NO_2^- findet sich ein breites Doppelmaximum mit sich anschließenden deutlichen Nebenmaxima und einem breiten Maximum im niederenergetischen Teil. Das Spektrum wurde mit einer Auflösung von ca. 1 eV

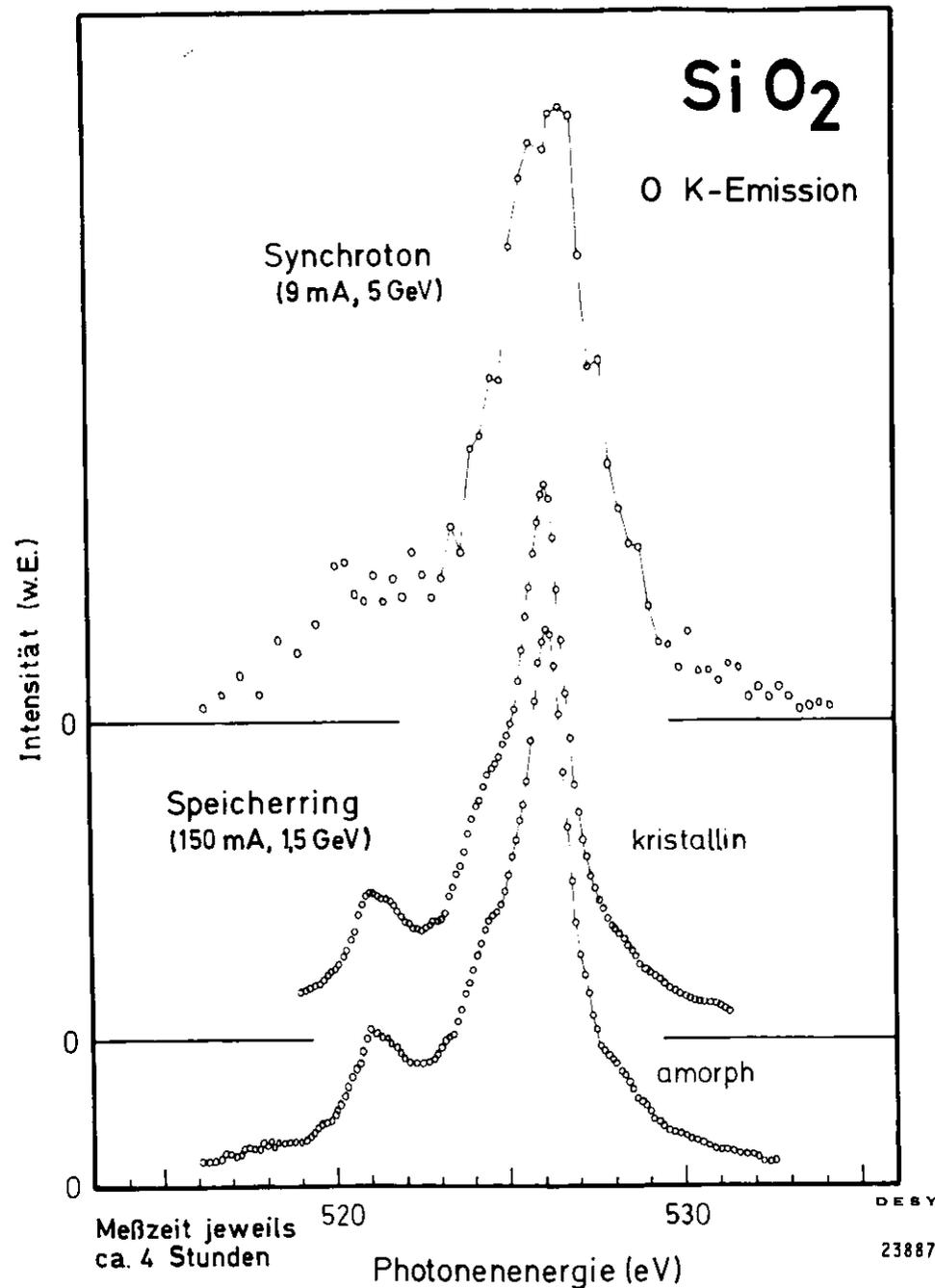


Abb. 12 . Das K-Emissionsspektrum des Sauerstoffs in SiO_2 , aufgenommen am Synchrotron DESY sowie am Speicherring DORIS in jeweils 4 Stunden.

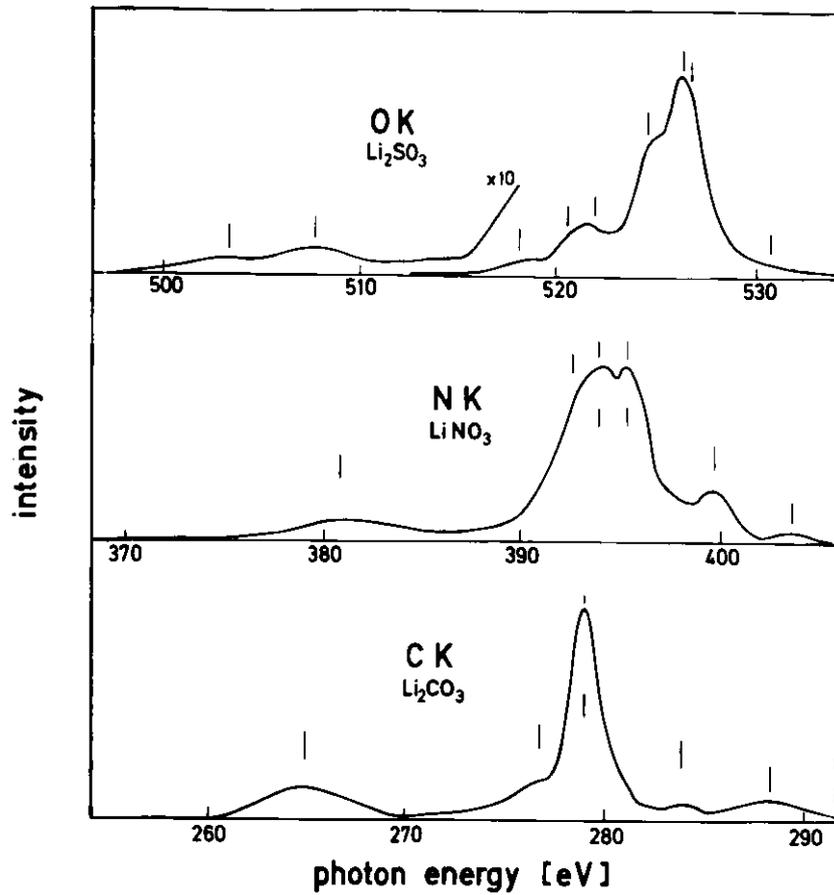


Abb. 13 . Einige typische Röntgenspektren: O K-Spektrum von SO_3^{2-}
 ($\lambda_{\text{max}} = 23,6 \text{ \AA}$), N K-Spektrum von NO_3^- ($\lambda_{\text{max}} = 31,4 \text{ \AA}$)
 und C K-Spektrum von CO_3^{2-} ($\lambda_{\text{max}} = 44,4 \text{ \AA}$).

registriert.

Das Kohlenstoffspektrum ist durch ein fast linienhaftes Hauptmaximum und durch relativ intensive Nebenmaxima sowohl auf der hoch- als auch auf der niederenergetischen Seite charakterisiert. Die Auflösung im gesamten C K-Spektrum beträgt ca. 0,5 eV.

VI. Grundlagen zur Interpretation der Emissionsspektren

1. Symmetrie der Oxoanionen

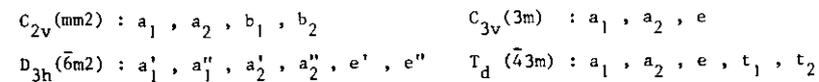
Nach der Anordnung der Atome lassen sich die untersuchten Oxoanionen in vier Punktgruppen einteilen: Das NO_2^- -Ion ist gewinkelt und ist der Punktgruppe C_{2v} ($\text{mm}2$) zuzuordnen; es ist der einzige Vertreter dieser Gruppe. Zur zweiten Gruppe gehören NO_3^- und CO_3^{2-} . Das Stickstoffatom von NO_3^- und das Kohlenstoffatom von CO_3^{2-} sind gleichmäßig von den Sauerstoffatomen umgeben; alle Atome liegen in einer Ebene (planares Ion). Die Punktgruppe ist D_{3h} ($\bar{6}m2$). Bei den übrigen untersuchten Oxoanionen mit drei Sauerstoffatomen (SO_3^{2-} , SeO_3^{2-} , TeO_3^{2-}) liegt das Zentralatom etwas über der Ebene der Sauerstoffatome (pyramidale Anionen); diese Moleküle gehören der Punktgruppe C_{3v} ($3m$) an. Die Oxoanionen mit vier Sauerstoffatomen (PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , TeO_4^{2-}) bilden regelmäßige Tetraeder, in deren Mittelpunkt das Zentralatom liegt; sie gehören zur Punktgruppe T_d ($\bar{4}3m$).

2. Die Molekülorbitale der Oxoanionen

a) Definition und Bezeichnung der Molekülorbitale

Ein-Elektronen-Wellenfunktionen im Feld der Atomkerne und dem gemittelten Feld der Elektronen des Moleküls und die entsprechenden "Elektronenwolken" werden Orbitale genannt (M 32). Die Gesamtheit der Symmetrieeigenschaften eines Orbitals (Charaktere) gegenüber den Symmetrieelementen der Punktgruppe des Atomkerngerüsts des Moleküls ist die Symmetrierasse der Punktgruppe. Das Orbital wird mit dem Symbol der Rasse bezeichnet. Das Symbol der Symmetrierasse charakterisiert also die Symmetrieeigenschaften des Orbitals im Molekül.

Die in VI.1. angegebenen Punktgruppen besitzen folgende Symmetrierassen:



Orbitale gleicher Symmetrierasse werden in Richtung abnehmender Bindungsenergie numeriert. Die inneren Orbitale (Core-Niveaus), die praktisch den Atomorbitalen entsprechen, bleiben dabei manchmal - zur Vereinfachung der Nomenklatur - unberücksichtigt.

b) Zusammensetzung der Molekülorbitale

Die Molekülorbitale kann man in erster Näherung als Linearkombination der Atomorbitale erhalten (LCAO MO's). Ein Molekülorbital kann Komponenten aus Atomorbitalen des Sauerstoffs und des Zentralatoms besitzen (atomare Komponenten), wobei die Komponenten aus verschiedenen Atomorbitalen eines Atoms (z.B. O 2s und O 2p) stammen können (Hybridisierung). Die Möglichkeit der Hybridisierung ergibt sich aus der gegenüber dem Atom geringeren Molekülsymmetrie (H 66).

Die Symmetrieeigenschaften, d.h. die Symmetrierasse des Orbitals, lassen erkennen, welche atomaren Komponenten auftreten. Die Größe der Komponenten (Population) ist dabei nicht festgelegt. Sie kann bei Orbitalen gleicher Symmetrierasse erheblich variieren.

Beim PO_4^{3-} -Ion hat z.B. das $1t_1$ -Orbital nur eine O 2p-Komponente, das benachbarte $3t_2$ -Orbital O 2s-, O 2p-, P 3p- und P 3d-Komponenten, das $1e$ -Orbital O 2p- und P 3p-Komponenten und das $2a_1$ -Orbital O 2s-, O 2p- und P 3s-Komponenten (J 74); vgl. Abb. 23. Die Sauerstoffkomponente überwiegt wegen der größeren Anzahl der Sauerstoffatome im Ion, die Orbitalpopulation an Elektronen aus den Phosphororbitalen beträgt jedoch teilweise bis zu 30 % (J 74). Die inneren Molekülorbitale entsprechen in ihrer Zusammensetzung praktisch den Atomorbitalen der freien Atome ($1a_1 \hat{=} P K (P 1s)$, $1t_2+2a_1 \hat{=} O K (O 1s)$, $3a_1 \hat{=} P L_1 (P 2s)$, $2t_2 \hat{=} P L_{2,3} (P 2p)$).

c) Das Molekülorbitalschema

Die Anzahl der Valenzorbitale hängt von der Punktgruppe des Oxoanions ab. Die energetische Lage und die Zusammensetzung der Valenzorbitale hängen dagegen von der Art des Oxoanions, d.h. von den sich aus der Bindung zwischen den Atomen ergebenden Potentialen, Atomabständen, Symmetrien und Ladungen ab. - Die elektronische Struktur eines Oxoanions soll am Beispiel des Molekülorbitalschemas von PO_4^{3-} erläutert werden (Abb. 14). Die äußeren Valenzorbitale enthalten die größten O 2p-Komponenten. Darunter liegen die Orbitale, die recht große Anteile aus allen äußeren Niveaus des Sauerstoff- und des Zentralatoms enthalten und überwiegend für die Bindungen verantwortlich sind. Die Lage und Zusammensetzung der beiden Valenzorbitale bei einer Bindungsenergie von ca. -30 eV entsprechen ungefähr der Zusammensetzung der atomaren O 2s-Niveaus. Sie sollen daher im folgenden als O 2s-Orbitale bezeichnet werden.

Die P L-Niveaus, das O K-Niveau - das theoretisch aus zwei Orbitalen besteht - und das P K-Niveau sind Core-Niveaus, die praktisch vollständig den Niveaus der ungebundenen Atome entsprechen.

3. Dipolübergänge zwischen Valenzorbitalen und inneren Niveaus

a) Erlaubte und verbotene Übergänge

Die Übergänge von Elektronen aus äußeren Molekülorbitalen in innere ionisierte Core-Niveaus unter Aussendung eines Photons sind in guter Näherung Dipolübergänge. Infolge der Dipol-Auswahlregeln sind nur Übergänge zwischen Orbitalen bestimmter Symmetrien möglich. Die erlaubten und verbotenen Übergänge (H 66) für alle vier Punktgruppen entnimmt man der Tabelle 1. In der ersten Reihe und in der letzten Spalte der Tabelle sind die Symmetrierassen angegeben. Erlaubte Übergänge sind mit a (allowed), verbotene mit f (forbidden) gekennzeichnet. - Ein Beispiel

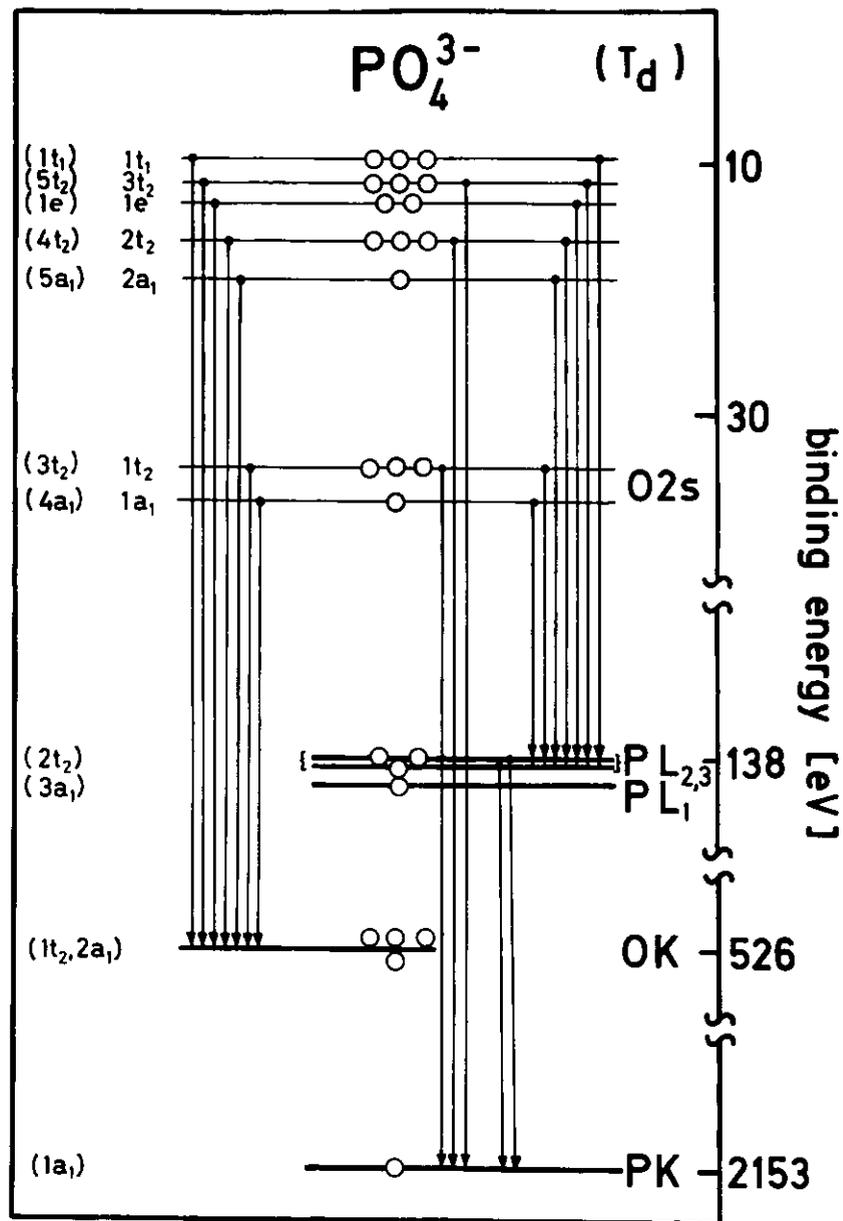


Abb. 14 . Molekülorbitalschema mit den erlaubten Dipolübergängen im Bereich der Röntgenemission des PO_4^{3-} -Ions.

XO_2^{n-}	C_{2v}	a_1	a_2	b_1	b_2	
		a	f	a	a	a_1
		f	a	a	a	a_2
		a	a	a	a	b_1
		a	a	f	a	b_2

XO_3^{n-}	D_{3h}	a'_1	a'_2	a''_1	a''_2	e'	e''	
		f	f	f	a	a	f	a'_1
		f	f	a	f	a	f	a'_2
		f	a	f	f	f	a	a''_1
		a	f	f	f	f	a	a''_2
		a	a	f	f	a	a	e'
		f	f	a	a	a	a	e''

XO_4^{n-}	T_d	a_1	a_2	e	t_1	t_2	
		f	f	f	f	a	a_1
		f	f	f	a	f	a_2
		f	f	f	a	a	e
		f	a	a	a	a	t_1
		a	f	a	a	a	t_2

Tab. 1 . Erlaubte und verbotene Übergänge in Molekülen für verschiedene Punktgruppen (f = verbotener Übergang; a = erlaubter Übergang) (H 66).

für die Anwendung der Auswahlregeln bei Molekülen der T_d -Symmetriegruppe, z.B. beim PO_4^{3-} -Ion, ist das folgende: Das P K-Niveau ist ein a_1 -Orbital, d.h. nach Tab. 1 sind Übergänge in dieses Niveau nur aus t_2 -Orbitalen erlaubt (Fig. 14); das P K β -Spektrum entsteht also ausschließlich durch Übergänge aus t_2 -Orbitalen.

Die Häufigkeit der Dipolübergänge und damit die Intensitätsverteilung in den Röntgenspektren ist angenähert proportional zu der Population der entsprechenden atomaren Komponente in den Valenzorbitalen (KM 71).

b) Die Gesamtheit der Röntgenspektren der Oxoanionen

Jedes Oxoanion besitzt zwei oder mehr Röntgenemissionsspektren. Wenn das Zentralatom ein Element der zweiten Reihe des Periodensystems ist, gibt es zwei Spektren: Das K-Emissionsspektrum des Sauerstoffs und das des Zentralatoms, deren Intensität wegen der atomaren Dipol-Auswahlregeln angenähert proportional zur Population der 2p-Komponente des Sauerstoffs bzw. des Zentralatoms in den Valenzorbitalen ist.

Ist das Zentralatom ein Element der dritten Reihe, so gibt es neben dem O K-Spektrum drei Röntgenspektren des Zentralatoms, das $K\alpha_{1,2}$ -, das K β - und das $L_{2,3}$ -Spektrum, von denen die beiden zuletzt genannten den Übergängen aus den Valenzorbitalen in das K-Niveau bzw. die $L_{2,3}$ -Niveaus des Zentralatoms entsprechen. Das K β -Spektrum liefert also Informationen über die 2p-Komponente, das $L_{2,3}$ -Spektrum über die 2s- und 2d-Komponenten des Zentralatoms in den Valenzorbitalen.

Für die Oxoanionen SeO_3^{2-} , TeO_3^{2-} , SeO_4^{2-} und TeO_4^{2-} , die ein Zentralatom aus der vierten bzw. fünften Reihe des Periodensystems haben, liegen noch keine Röntgenspektren des Zentralatoms vor. Ihre Messung überschritt den Rahmen der vorliegenden Arbeit.

VII. Zur Bestimmung der elektronischen Struktur aus den Spektren

1. Auswertung der Röntgenspektren

a) Die Koordinierung der Spektren

Zur Auswertung der spektroskopischen Daten hinsichtlich der elektronischen Struktur der entsprechenden Verbindungen ist es zweckmäßig, die verschiedenen Röntgenspektren einer Verbindung so untereinander anzuordnen, daß die den Übergängen aus den gleichen Valenzorbitalen entsprechenden Strukturen untereinanderliegen. Für diese Koordinierung der Spektren gibt es folgende Kriterien:

- α) Eine grobe Koordinierung kann mit Hilfe der Breite der Spektren erfolgen.
- β) Sehr gute Anhaltspunkte für die Koordinierung sind die energetischen Abstände der Strukturen. Zur Bestimmung der energetischen Abstände ist es vorteilhaft, die Spektren- soweit möglich- vorher in symmetrische Linien zu zerlegen.
- γ) Übergänge aus einem Valenzorbital in zwei verschiedene Core-Niveaus haben eine Energiedifferenz, die der Differenz der Bindungsenergien der Core-Niveaus entspricht. Die gleiche Differenz müssen übereinanderliegende Energiewerte zweier korrekt koordinierter Röntgenspektren aufweisen. Die Bindungsenergien vieler Core-Niveaus sind mit ESCA-Messungen teilweise mehrfach bestimmt worden. Da jedoch die Meßergebnisse bis zu einem eV oder mehr voneinander abweichen können, sollten möglichst Werte verwendet werden, die mit der gleichen Apparatur, mit der gleichen Energieeichung und am gleichen Präparat bestimmt worden sind (NSL.77). Für solche Werte werden bei der Differenzbildung wesentliche Fehler, die bei der Bestimmung der Bindungsenergien auftreten, eliminiert.
- δ) Besitzt das Zentralatom mehrere Core-Niveaus, so können die Übergänge zwischen ihnen ebenfalls zur Koordinierung verwendet werden.
- ε) Die Identifizierung der einem Valenzorbital entsprechenden Strukturen in zwei Spektren kann mit Hilfe von MO-Berechnungen der energetischen Lage und Zusammensetzung dieses Valenzorbitals durchgeführt werden.

b) Die Bestimmung der energetischen Lage und der atomaren Komponenten der Valenzorbitale

Die durch die Koordinierung der Spektren bestimmte Position der Valenzorbitale wird in den entsprechenden Abbildungen durch einen senkrechten Strich gekennzeichnet. (Fehlt in einem Spektrum eine dem betreffenden Valenzorbital entsprechende Struktur, so ist dies durch eine unterbrochene Linie angedeutet). Offensichtlich ist die Festlegung der Position eines Orbitals dann genauer, wenn eine der übereinanderliegenden Strukturen ein gut lokalisierbares Maximum ist.

Aus den Intensitäten der Strukturen in den Röntgenspektren kann man unter Berücksichtigung der Auswahlregeln Informationen über die Verteilung der atomaren Komponenten auf die Valenzorbitale erhalten. Da die Intensitäten der Strukturen eines Spektrums nur relativ zur Gesamtintensität des Spektrums angegeben werden können, wird dementsprechend der prozentuale Anteil einer atomaren Komponente eines Valenzorbitals an derselben atomaren Komponente aller Valenzorbitale bestimmt. Eine solche Bestimmung wird aus naheliegenden Gründen jedoch nur für die in der vorliegenden Arbeit gemessenen Spektren, d.h. das K-Spektrum des Sauerstoffs in allen Oxoanionen, für das K-Spektrum des Stickstoffs im NO_2^- - und NO_3^- -Ion und für das K-Spektrum des Kohlenstoffs im CO_3^{2-} - Ion durchgeführt.

2. Röntgen-Photoemissionsspektren, ihre Koordinierung mit den Röntgenspektren, und Bestimmung der Bindungsenergien der Orbitale

Das Röntgenspektrum der Elemente der 2. Periode besteht allein aus der K-Serie; es liefert daher Informationen über die Elektronen mit p-Symmetrie. Daher werden zur Bestimmung der elektronischen Struktur auch Röntgen-Photoemissionsspektren (XP-Spektren) hinzugezogen, die bei leichten Elementen vorwiegend die s-symmetrische Komponente widerspiegeln, da das Verhältnis der Wirkungsquerschnitte $\sigma_s/\sigma_p \gg 1$ ist (NSB.73).

Zur Anpassung des XP-Spektrums an die koordinierten Röntgen-Emissionsspektren können die Breite der Spektren, die Verteilung der Strukturen oder einzelne identifizierte Strukturen und die im XP-Spektrum angegebenen Bindungsenergien benutzt werden. Bei richtiger Koordinierung muß die Summe der übereinanderliegenden (absoluten) Energiewerte im XP- und einem Röntgenspektrum gleich der absoluten Bindungsenergie des Core-Niveaus des betreffenden Atoms sein.

Die Bindungsenergie aller in der vorliegenden Arbeit zitierten XPS-Messungen sind auf das 1s-Niveau des Kohlenstoffs von Pumpenöl bezogen, das sich auf den Proben im Vakuum niederschlägt; sein Wert wird zu -285,0 eV angegeben, während in älteren Publikationen für das C 1s-Niveau eine Bindungsenergie von -290,0 eV verwendet wird. Im folgenden werden alle verwendeten Werte und Bindungsenergieskalen von XP-Spektren auf den Wert von -285,0 eV für das C 1s-Niveau bezogen.

In den Abbildungen der koordinierten XP- und Röntgenspektren läßt sich aus der eingetragenen Position der Valenzorbitale deren Bindungsenergie auf der Bindungsenergieskala des XP-Spektrums direkt ablesen. Die Bindungsenergie eines Core-Niveaus ergibt sich als negative Summe der Beträge übereinanderliegender Energiewerte im entsprechenden Röntgen- und XP-Spektrum.

3. Molekülorbital-Berechnungen

Berechnungen der Molekülorbitale liegen für fast alle untersuchten Oxoanionen vor. Die Berechnungen sind für freie Oxoanionen durchgeführt, d.h. der Einfluß des Kristallfeldes ist nicht berücksichtigt; dieser ist jedoch, wie im folgenden gezeigt wird, nicht erheblich.

Für die meisten Oxoanionen liegen mehrere MO-Berechnungen vor. Ihre Ergebnisse unterscheiden sich zum Teil erheblich voneinander. Zum Vergleich mit den experi-

mentellen Daten wurden diejenigen theoretischen Ergebnisse herangezogen, bei denen Reihenfolge und energetische Abstände der Valenzorbitale mit den Beobachtungen am besten übereinstimmen. Die Anordnung der berechneten Valenzorbitale über den Spektren erfolgte in der Weise, daß die Orbitale mit der größten O 2p-Komponente über dem Hauptmaximum des O K-Spektrums liegen.

4. Identifizierung der durch die Spektren festgelegten Valenzorbitale

Wie die Abbildungen in Kapitel IX. zeigen, überdecken die berechneten Valenzorbitale einen größeren Energiebereich als die experimentell gefundenen. Für die Identifizierung der einzelnen Orbitale bedarf es daher einiger Kriterien. Als solche kommen in Frage die Gruppierung, die Symmetrieeigenschaften und die Zusammensetzung der Valenzorbitale.

Tritt bei mehreren übereinanderliegenden Strukturen der koordinierten Spektren in einem der Röntgenemissionsspektren keine Struktur auf, so kann ein verbotener Übergang vorliegen, was auf bestimmte Symmetrieeigenschaften hinweist. Ein Beispiel hierfür ist die in Kapitel V.3.a erwähnte Identifizierung von t_2 -Orbitalen. - Ein weiteres Kriterium für die Identifizierung der Valenzorbitale sind die Intensitäten übereinanderliegender Strukturen, aus denen sich die atomaren Komponenten eines Orbitals ergeben. Das Auftreten bestimmter atomarer Komponenten weist auf die Symmetrierasse des Orbitals hin. Die relativen Intensitäten der übereinanderliegenden Strukturen geben einen Hinweis auf die relative Population der atomaren Komponenten, deren Vergleich mit den berechneten Populationswerten ebenfalls zur Identifizierung beiträgt.

VIII. Auswahl und Präparation der Substanzen

Für die vorliegenden Messungen wurden zur Vermeidung stärkerer Eigenabsorption Lithiumsalze verwendet; nur in zwei Fällen mußten Natriumsalze genommen werden. Die untersuchten Verbindungen mit den angegebenen Reinheitsgraden und den Bezugsquellen sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Auch wo der Reinheitsgrad nicht angegeben ist, dürfte er besser als 99 % sein.

Tests mit verschiedenen Nitraten, Karbonaten und Sulfaten ergaben, daß das Kation ohne merklichen Einfluß auf das untersuchte Spektrum ist. Dies ist in Übereinstimmung mit Beobachtungen von Prins (P 74), der in den Photoelektronenspektren verschiedener Metallsulfate nur geringe Unterschiede fand.

Da die Substanzen zum Teil hygroskopisch und luftempfindlich sind, wurden alle Präparate in einer Glovebox unter trockenem Argon auf geritzte Aluminium-Plättchen gerieben, unter Schutzgas in die Apparatur transportiert und dort unter trockenem Stickstoff- oder Argongas eingebaut. Als Präparathalter diente der Kühlstab, der während der Messung mit flüssigem N_2 gekühlt wurde; die Temperatur betrug während der Bestrahlung ca. 170 ± 50 K.

Einige Präparate, z.B. Li_3PO_4 , zeigen bei langer Bestrahlungsdauer, wie sie etwa bei langwierigen Justierungen des Spektrometers vorgekommen sind, deutliche Strahlungsschäden. Eine Zersetzung ist an einer Änderung der durch ein Fenster beobachtbaren Fluoreszenz der Präparate und dem Anstieg des Druckes in der HV-Probenkammer leicht zu erkennen. Bei den im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Spektren zeigten sich keine Zersetzungserscheinungen. In Zweifelsfällen wurden mehrere Messungen mit jeweils frischen Präparaten durchgeführt.

Tab. 2. Die verwendeten Substanzen, ihr Feinheitsgrad und Angabe der Bezugsquelle

Substanzen	Reinheitsgrad	Bezugsfirma
Natriumnitrit $NaNO_2$	reinst (DAB 7) 99 %	Merck ⁺
Lithiumnitrat $LiNO_3$	Suprapur 99,5 %	Merck ⁺
Lithiumkarbonat Li_2CO_3	reinst	Merck ⁺
Natriumsulfit Na_2SO_3		Schuchardt ⁺⁺
Lithiumselenit Li_2SeO_3	99,5 %	Mat.-Res. ⁺⁺⁺
Lithiumtellurit Li_2TeO_3	99,5 %	Mat.-Res. ⁺⁺⁺
Lithiumphosphat Li_3PO_4	Selectipur	Merck ⁺
Lithiumsulfat Li_2SO_4	Anhydrit	Pierce ⁺⁺⁺⁺
Lithiumselenat Li_2SeO_4	99,5 %	Mat.-Res. ⁺⁺⁺
Lithiumtellurat Li_2TeO_4	99,5 %	Mat.-Res. ⁺⁺⁺

⁺ Merck, 6100 Darmstadt 1, Postfach 4119

⁺⁺ Schuchardt, Gaisbergstr. 1-3, 8 München 80

⁺⁺⁺ Material Research GmbH, Pollingerstr. 5, 8 München 70

⁺⁺⁺⁺ Pierce, Inorganics B.V., P.O. Box 1151, Rotterdam, Holland

IX. Ergebnisse und Auswertung

Für die Darstellung der Ergebnisse ist es zweckmäßig, die Messungen an den Oxoanionen, die der gleichen Punktgruppe angehören, jeweils in einem Abschnitt zusammenzufassen. Im ersten Abschnitt wird das V-förmige Nitrit-Ion besprochen. Dann folgen die beiden planaren Ionen NO_3^- und CO_3^{2-} , die drei pyramidalen Ionen SO_3^{2-} , SeO_3^{2-} und TeO_3^{2-} und abschließend die Ionen mit Tetraedersymmetrie PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} und TeO_4^{2-} .

Für NO_2^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} und SO_4^{2-} liegen nunmehr alle möglichen Röntgenspektren sowie die XP-Spektren vor. Es zeigt sich, daß damit eine weitgehende Bestimmung der elektronischen Struktur möglich ist, die in Verbindung mit den Ergebnissen der MO-Berechnungen diskutiert wird. Für die Ionen SeO_3^{2-} , TeO_3^{2-} , SeO_4^{2-} und TeO_4^{2-} ist aufgrund der gemessenen Sauerstoffspektren, der bekannten XP-Spektren und der MO-Berechnungen, soweit sie vorliegen, immerhin eine teilweise Bestimmung der elektronischen Struktur möglich.

1. Nitrit-Ion NO_2^-

Die K-Spektren des Sauerstoffs und Stickstoffs in NO_2^- wurden in der vorliegenden Arbeit zum erstenmal gemessen und sind in Abb. 15 wiedergegeben. Die sich aus der Zerlegung der Spektren in symmetrische Linien ergebenden genaueren Energiewerte und relativen Intensitäten sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Das XP-Spektrum der Valenzorbitale wurde von Barber et al. (BCH.72) mit Al K α -Anregung und von Calabrese und Hayes (CH 75) mit Mg K α -Anregung gemessen. In beiden Fällen wurde LiNO_2 verwendet. Die Ergebnisse der beiden Untersuchungen stimmen weitgehend überein. Die letztgenannten Autoren haben den Beitrag der $\alpha_{3,4}$ -Satelliten in ihrem Spektrum abgezogen. Dieses XP-Spektrum wurde in Abb. 15 aufgenommen.

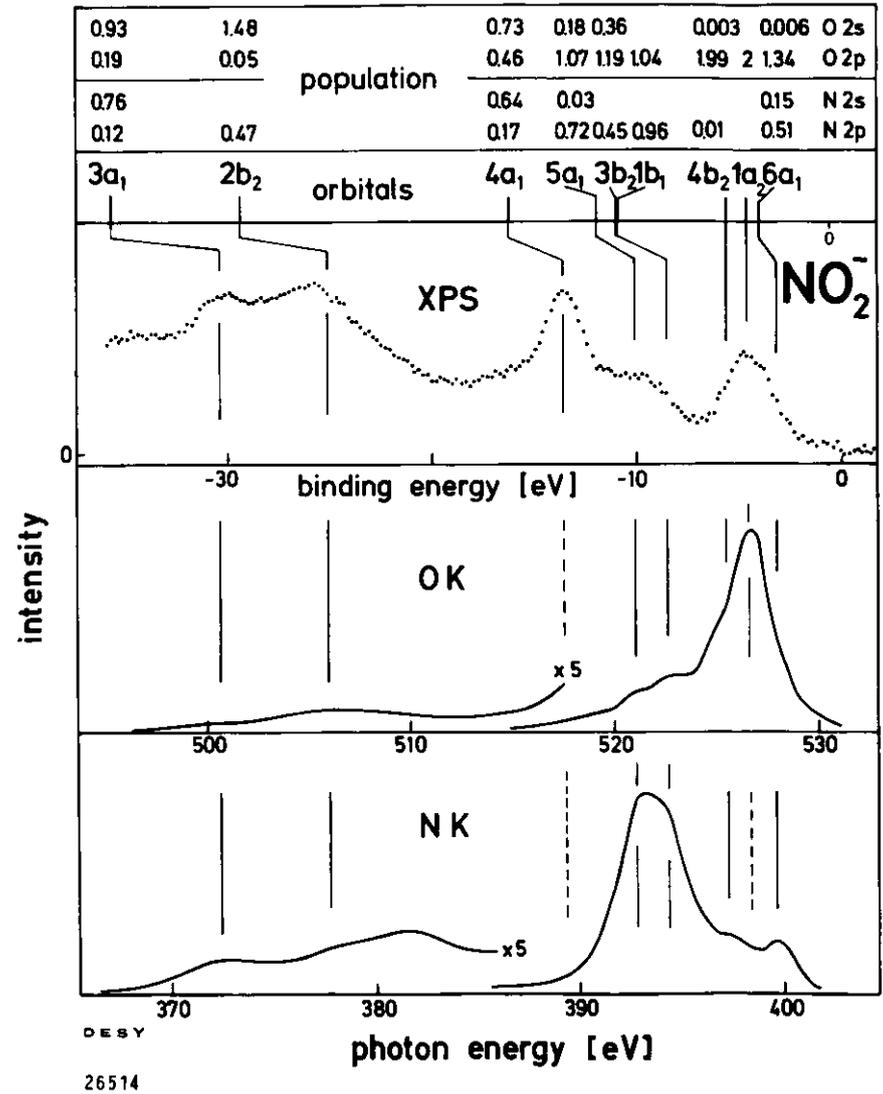


Abb. 15. O K- und N K-Emissionsspektrum von NO_2^- , koordiniert mit dem XP-Spektrum (CH 75) und der berechneten elektronischen Struktur (PA 69). Ausgezogene Linien: experimentell bestimmte Lage der Valenzorbitale; gestrichelte Linien: eine dem Valenzorbital entsprechende Struktur fehlt in dem Spektrum.

Tab. 3. NO_2^- . Molekülorbitale (MO), ermittelte Bindungsenergien in eV (BE), Energiewerte der entsprechenden Strukturen in den Röntgenemissionsspektren in eV (Strukturen), relative Intensitäten der Strukturen in den Röntgenemissionsspektren (I_{exp}) und berechnete relative atomare 2p-Komponenten (Theorie) (PA 69)

M O	B E	Sauerstoff			Stickstoff		
		Strukturen	I_{exp}	Theorie	Strukturen	I_{exp}	Theorie
6a ₁	-3,2±0,2	528.2±0.3	75	58,5	399.8±0.2	10	15,0
1a ₂	-4,6±0,1	526.7±0.1			-	0	0
4b ₂	-5,6±0,2	524.8±0.2			397.4±0.3	7	0,3
1b ₁	-8,5±0,3	522.7±0.3	10	23,1	394.5±0.3	29	41,4
3b ₂							
5a ₁	-10,0±0,3	521.1±0.5	7	11,1	392.9±0.3	48	21,1
4a ₁	-13,6±0,2	518.5±1	4	4,8	-	0	5,0
2b ₂	-25,3±1	506.5±1	3	0,5	377.6±0.6	3	13,8
3a ₁	-30,5±1	501 ±1	1	2,0	372.4±0.5	3	3,5

Die drei Spektren (O K-, N K- und XP-Spektrum) wurden hier, wie auch bei den anderen Oxoanionen, einander mit Hilfe ihrer Breite und der Verteilung ihrer Strukturen zugeordnet. Man erkennt zunächst, daß die drei Spektren zusammen eine genauere Bestimmung der Lage der Valenzorbitale (senkrechte Striche) und ihrer Bindungsenergien erlauben, als es mit dem XP-Spektrum allein möglich ist. Die Werte der Bindungsenergien enthält die Tab. 3.

Aus der Koordinierung der Spektren ergeben sich auch die Bindungsenergien der K-Elektronen von Sauerstoff zu -531,1 eV und von Stickstoff zu -402,8 eV. -

Wyatt et al. (WHS.71) haben aus Röntgen-Photoemissionsmessungen für die K-Elektronen von Stickstoff einen Wert von -403,3 eV erhalten, ein Wert, der recht gut mit dem vorgenannten übereinstimmt. Diese Übereinstimmung bestätigt die Koordination von XP- und N K-Spektrum.

Für das NO_2^- -Ion liegen mehrere MO-Berechnungen vor (PST 68, BPS.68, B 69, PA 69, WHS.71). Ihre Ergebnisse zeigen keine großen Unterschiede, die neuesten sind praktisch identisch. Für die Identifizierung der Valenzorbitale und den Vergleich mit den experimentellen Daten wird die Berechnung von Pfeiffer und Allen (PA 69) gewählt, in der auch die Population der atomaren Komponenten angegeben ist.

Das Ergebnis der Identifizierung der Valenzorbitale ist in Abb. 15 durch Striche angedeutet. Tab. 3 zeigt ebenfalls, wie die Strukturen den Orbitalen zugeordnet werden. Wie schon an früherer Stelle erwähnt und wie Abb. 15 deutlich erkennen läßt, überdecken die berechneten Orbitale einen Energiebereich, der wesentlich breiter ist als derjenige, der sich aus den Spektren ergibt, die bezüglich ihrer Breite in bemerkenswert guter Übereinstimmung sind. Ähnliches findet sich bei nahezu allen untersuchten Oxoanionen. Diese Diskrepanz zwischen theoretischen und experimentellen Ergebnissen bedarf noch der Klärung. Wie man sieht, entsprechen alle spektroskopisch gefundenen Zustände berechneten Orbitalen; nur das schwache Maximum im N K-Spektrum bei 381,7 eV hat keine Entsprechung. Die Experimente bestätigen auch die Reihenfolge der Orbitale, wie sie sich aus der Theorie ergibt.

In Tab. 3 ist ferner die von Pfeiffer und Allen berechnete Population der O 2p- und N 2p-Komponenten (in Prozenten der gesamten O 2p- bzw. N 2p-Population) der relativen Intensität der entsprechenden Strukturen gegenübergestellt. Ein Vergleich der beiden Zahlenreihen zeigt, daß zwar eine große Übereinstimmung vorliegt, in einigen Fällen aber beträchtliche Differenzen bestehen, die nicht mit der Ungenauigkeit bei der graphischen Zerlegung der Spektren in Linien erklärt

werden können. Z.B. ist beim Sauerstoff das Verhältnis der berechneten O 2p-Komponenten der Orbitalgruppe ($4b_2, 1a_2, 6a_1$) - die dem Hauptmaximum des Spektrums entspricht - zu der Orbitalgruppe ($3b_2, 1b_1$) - dem Nebenmaximum entsprechend - 2,5 : 1. Das gemessene Intensitätsverhältnis beträgt dagegen 7,5 : 1. Ähnliche Diskrepanzen beobachtet man beim Stickstoff: Das Hauptmaximum des N K-Spektrums kann in zwei Komponenten mit einem Intensitätsverhältnis von ca. 1,7 : 1 zerlegt werden, während das Verhältnis der berechneten N 2p-Population der entsprechenden Orbitale $5a_1$ und ($3b_2, 1b_1$) ca. 0,5 : 1 beträgt.

2. Die planaren Oxoanionen

a) Nitrat-Ion NO_3^-

Für das K-Spektrum des Sauerstoffs im NO_3^- liegen bereits Messungen vor. Koster (K 71) hat das Spektrum an LiNO_3 zwar mit Fluoreszenzanregung, aber mit geringer Auflösung unter Verwendung eines KAP-Kristalls beobachtet. Borovskii et al. (BMN 71) haben KNO_3 verwendet und mit Primäranregung gearbeitet. Es ist zu vermuten, daß das Spektrum der letzteren Autoren von einem Zersetzungsprodukt stammt, da an ungekühlten Proben und bei großer Strahlenbelastung im Rahmen der vorliegenden Messungen ähnliche Spektren beobachtet wurden. In den beiden Arbeiten wird nur der hochenergetische intensive Teil des Spektrums registriert. Eine Neumessung des O K-Spektrums erschien daher erforderlich.

Das an LiNO_3 gemessene O K-Spektrum zusammen mit dem N K-Spektrum, für das noch keine Messungen vorliegen, ist in Abb. 16 wiedergegeben. Die genauen Energiewerte sowie die relative Intensität der Strukturen sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Ebenfalls an LiNO_3 sind die drei bisher publizierten XP-Spektren (CH 75, BCH.72, NSB.73) gemessen worden. Sie sind bezüglich ihrer Form sehr ähnlich, unterscheiden sich jedoch etwas in den angegebenen Bindungsenergien. Für den Vergleich mit

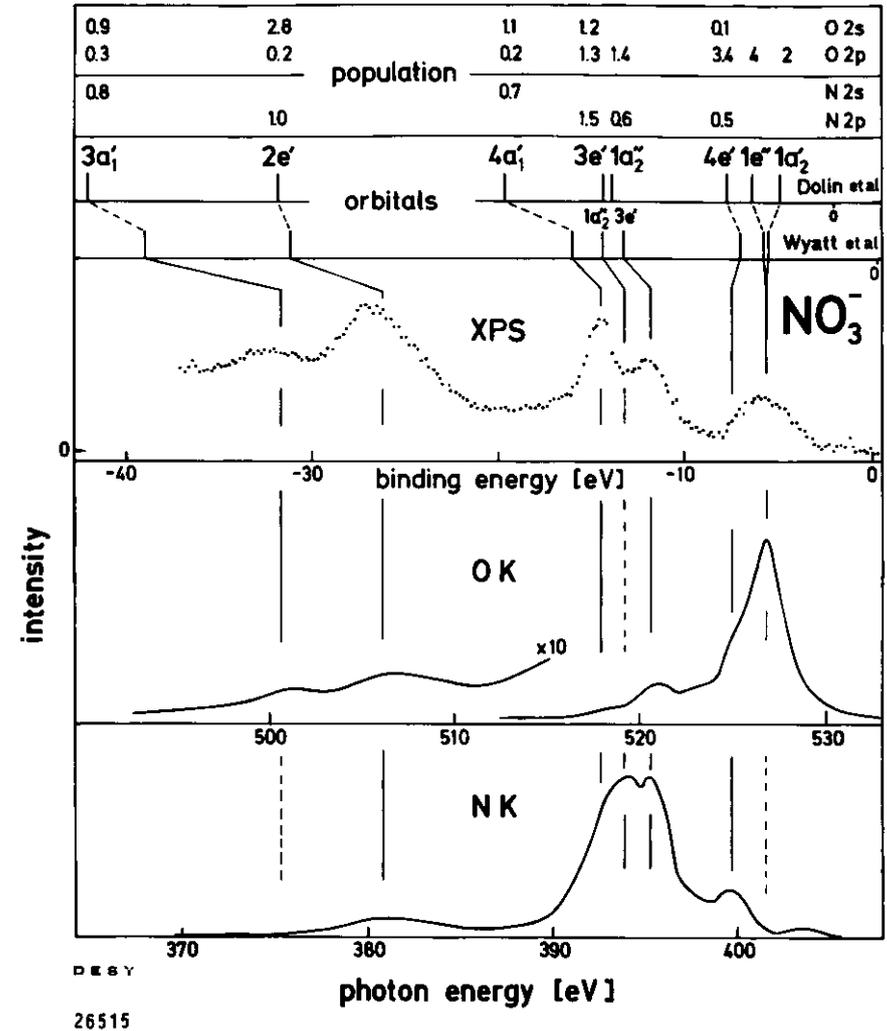


Abb. 16. O K- und N K-Emissionsspektrum von NO_3^- , koordiniert mit dem XP-Spektrum (CH 75) und der berechneten elektronischen Struktur (WHS.71, DD 72b).

Tab. 4. NO_3^- . Molekülorbitale (MO), ermittelte Bindungsenergien in eV (BE), Energiewerte der entsprechenden Strukturen in den Röntgenemissionsspektren in eV (Strukturen), relative Intensitäten der Strukturen in den Röntgenemissionsspektren (I_{exp}) und berechnete relative atomare 2p-Komponenten (Theorie) (DD 73b).

M O	B E	Sauerstoff			Stickstoff		
		Strukturen	I_{exp}	Theorie	Strukturen	I_{exp}	Theorie
$1a_2'$	-5.6±0.2	526.85±0.15	75	74	-	0	0
$1e''$					-		
$4e'$	-7.4±0.2	525.0 ±0.2	14	21	399.7±0.2	8	14
$3e'$	-11.8±0.2	521.9 ±0.15			395.3±0.3	81	58
$1a_2''$	-13.2±0.2	-	394.0±0.2				
$4a_1'$	-14.5±0.2	518.2 ±0.5	4	1.6	393.0±0.3	11	28
$2e'$	-26.2±0.8	506.7 ±0.8	5	1.6	381.1±0.8		
$3a_1'$	-31.7±0.8	501.2 ±0.8	2	2.3	-	0	0

den Röntgenspektren in Abb. 16 wurde das an erster Stelle zitierte Spektrum verwendet. - MO-Berechnungen von NO_3^- haben Wyatt et al. (WHS.71) und Dolin et al. (DD 72b) mit verschiedenen Methoden und teilweise verschiedenen Ergebnissen durchgeführt (Abb. 15, oben). Von den letzteren Autoren wurde auch die Population der Orbitale berechnet, die in Abb. 16 ganz oben (in Einheiten von Elektronen) eingetragen ist.

Die durch die koordinierten Spektren bestimmten Valenzorbitale bzw. Orbitalgruppen lassen sich den acht berechneten Orbitalen zuordnen (Abb. 16 und Tab. 4). Nur

ein schwaches Maximum am hochenergetischen Ende des XP- und des N K-Spektrums läßt sich keinem Valenzorbital zuordnen. Nicht zu erklären ist auch die Asymmetrie der Maxima, die dem $2e'$ -Orbital entsprechen.

Die Resultate der beiden MO-Berechnungen unterscheiden sich in der Reihenfolge und dem energetischen Abstand der Orbitale $3e'$ und $1a_2''$. Die Zerlegung des diesen Orbitalen entsprechenden N K-Hauptmaximums ergibt zwei Linien im Abstand von ca. 1,4 eV. Da nur das $3e'$ -Orbital eine s-Komponente besitzt, ergibt sich aus dem deutlichen Maximum im XP-Spektrum die in Abb. 16 angegebene Reihenfolge. - Für die Orbitale $1e''$ und $1a_2'$ liefert die eine Berechnung (WHS.71) einen Abstand von 0,13 eV, die andere (DD 72b) von 1,4eV. Intensität und Form des O K-Hauptmaximums deuten eher auf den kleineren Wert hin.

Die aus allen drei Spektren sich ergebenden Werte für die Bindungsenergien für die Valenzorbitale sind in Tab. 4 angegeben. Die Bindungsenergie der inneren Orbitale ergibt sich zu -532,4 eV für O 1s und -407,2 eV für N 1s. In guter Übereinstimmung hiermit sind die verschiedenen Untersuchungen an KNO_3 von Nefedov et al. (NSL.77) ermittelten Werte von -533,0 ± 0,2 eV für O 1s und -407,5 ± 0,4 eV für N 1s. Diese gute Übereinstimmung bestätigt die richtige Koordinierung der drei Spektren.

Die Verteilung der O 2p-Komponente auf die Valenzorbitale, wie sie sich aus den MO-Berechnungen ergibt, stimmt recht gut mit der Intensität der Strukturen im O K-Spektrum überein (Tab. 4). Beim Stickstoff ergeben sich größere Diskrepanzen. Das Intensitätsverhältnis von Haupt- und Nebenmaximum ist ca. 10 : 1, während das Verhältnis der entsprechenden N 2p-Komponenten der Orbitalgruppe ($3e'$, $1a_2''$, $4a_1'$) und des Orbitals $4e'$ etwa 4:1 beträgt.

Tab. 5. CO_3^{2-} . Molekülorbitale (MO), ermittelte Bindungsenergien in eV (BE), Energiewerte der entsprechenden Strukturen in den Röntgenemissionsspektren in eV (Strukturen), relative Intensitäten der Strukturen in den Röntgenemissionsspektren (I_{exp}) und berechnete relative atomare 2p-Komponenten (Theorie) (CHS.72).

M O	B E	Sauerstoff			Kohlenstoff		
		Strukturen	I_{exp}	Theorie	Strukturen	I_{exp}	Theorie
$1a_2'$	-5.1±0.2	526.2±0.1	80	66	283.9±0.2	4	0
$1e''$							
$4e'$	-6.2±0.2	525.1±0.2				0	4
$3e'$	-9.9±0.2	521.4±0.2	13	25	279.0±0.1	69	73
$1a_2''$							
$4a_1'$	-12.1±0.2	519.1±0.3	3	6.7	276.6±0.4	4	0
$2e'$	-24.0±1	507.2±0.8	2	0.7	265.0±0.4	23	23
$3a_1'$	-26.6±1	504.5±0.5	2	1.3	-	0	0

$3e'$, deren C 2p-Population gleich groß sein soll, ergeben beide Berechnungen einen sehr geringen Abstand, in guter Übereinstimmung mit Form und Halbwertsbreite des C K-Hauptmaximums.

Die ermittelten Bindungsenergien der Valenzorbitale sind in Tab. 5 wiedergegeben. Im vorliegenden Fall läßt sich die Bindungsenergie, wenn man von den Orbitalen $3a_1'$ und $2e'$ absieht, auf ±0,2 eV genau festlegen.

Für das O K-Niveau wurde eine Bindungsenergie von -531,2 eV, für das C K-Niveau von -288,8 eV ermittelt. Nefedov et al. (NSB.73) geben für das O K-Niveau -532,5eV an, d.h. einen um 1,3 eV größeren Wert. Indessen erscheint die Koordination der Spektren durch ihre Konsistenz bestätigt.

Ein Vergleich der Intensitäten der Strukturen mit den berechneten 2p-Komponenten zeigt (Tab. 5), daß beim Sauerstoff ähnlich große Diskrepanzen bestehen wie beim NO_2^- -Ion. So ist das Verhältnis der berechneten O 2p-Population der Orbitalgruppen ($1a_2'$, $1e''$, $4e'$) und ($3e'$, $1a_2''$) ca. 2,5 : 1, während das Verhältnis der entsprechenden Intensitäten ca. 6 : 1 beträgt. - Sehr gut ist dagegen die Übereinstimmung des Intensitätsverhältnisses der beiden intensivsten Maxima im C K-Spektrum (69 : 23) und das Verhältnis der C 2p-Population der Orbitale ($3e'$, $1a_2''$) und $2e'$ (73 : 23).

Erwähnt sei noch, daß die Übergänge aus den Orbitalen $1a_2'$, $1e''$ und $4a_1'$ in das C K-Niveau ($2a_1'$ -Orbital) verboten sind; MO-Berechnungen geben auch keine C 2p-Komponente an. Im C K-Spektrum findet man jedoch schwache aber deutliche Strukturen an der diesen Orbitalen entsprechenden Stelle. Möglicherweise deutet dies auf eine Störung der D_{3h} -Symmetrie des Anions hin.

3. Pyramidale Oxoanionen

a) Die O K-Spektren von SO_3^{2-} , SeO_3^{2-} und TeO_3^{2-}

Die O K-Spektren von SO_3^{2-} , SeO_3^{2-} und TeO_3^{2-} wurden im Rahmen dieser Arbeit zum erstenmal gemessen. Sie sind in Abb. 18 wiedergegeben. Die energetische Lage der Spektren zueinander wurde dabei in einer besonderen Meßreihe auf 0,1 eV genau bestimmt.

Die drei Spektren sind sich ähnlich, zeigen aber deutliche Unterschiede. Die Lagen der mit großen Buchstaben gekennzeichneten Strukturen sind in Tab. 6 numerisch angegeben. Die relativen Intensitäten einander entsprechender Strukturen sind, wie Tab. 6 zeigt, weitgehend gleich. Ein Vergleich der Spektren läßt die systematische Veränderung der Lage einiger Strukturen gleicher Bezeichnung erkennen.

		SO_3^{2-}				SeO_3^{2-}				TeO_3^{2-}		
MO	B	Strukturen	BE	I_{exp}	O 2p	Strukturen	BE	I_{exp}	Strukturen	BE	I_{exp}	
	A'	537,2±0,8		0,6		536,7±0,8		0,6	535,8±1		0,9	
	A	530,7±0,6		3,8		530,6±0,6		3,3	530,5±0,7		4,7	
4a ₁	B	526,6±0,3	-4,6±0,3	54	44,5	526,7±0,3	-3,8±0,3	75	526,8±0,3	-3,5±0,3	71	
4e, 1a ₂	C	526,2±0,2	-5,7±0,3			525,8±0,2	-4,7±0,2		525,7±0,2	-4,6±0,2		
3e	D	524,5±0,2	-6,4±0,3			524,9±0,2	-5,6±0,3		524,6±0,2	-5,7±0,3		
2e	E	521,9±0,3	-9,7±0,2	10	20,7	521,9±0,2	-8,6±0,2	11	522,6±0,3	-7,9±0,3	13	
3a ₁	F	520,5±0,3	-10,7±0,2	6	9,2	520,3±0,3	-10,2±0,5	6	520,9±0,3	-9,4±0,5	5,5	
2a ₁	G	518,1±0,5	-13,3±0,7	3,5	4,3	516,8±1	-14,0±0,3	2,4	518,0±0,5	-13,1±0,3	3,5	
	G'	514,5±0,7	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-	
1e	H	507,7±0,5	-24,2±1	1,3	0	509 ±1,5	-23,5±1	0,9	509 ±1,5	-22,8±1,5	0,9	
1a ₁	I	503,3±0,7	-28,2±1	0,7	0,3	504,5±1,5	-26,2±1	0,8	505 ±1,5	-23,8±1,5	0,5	

Tab. 6. SO_3^{2-} , SeO_3^{2-} , TeO_3^{2-} : Molekülorbitale (MO), Bezeichnung (B) und Energiewerte der Strukturen im O K-Spektrum in eV (Strukturen), ermittelte Bindungsenergien der Orbitale in eV (BE), beobachtete relative Intensitäten der Strukturen im O K-Spektrum (I_{exp}) und die berechneten relativen O 2p-Komponenten (TH 76) der Valenzorbitale (O 2p).

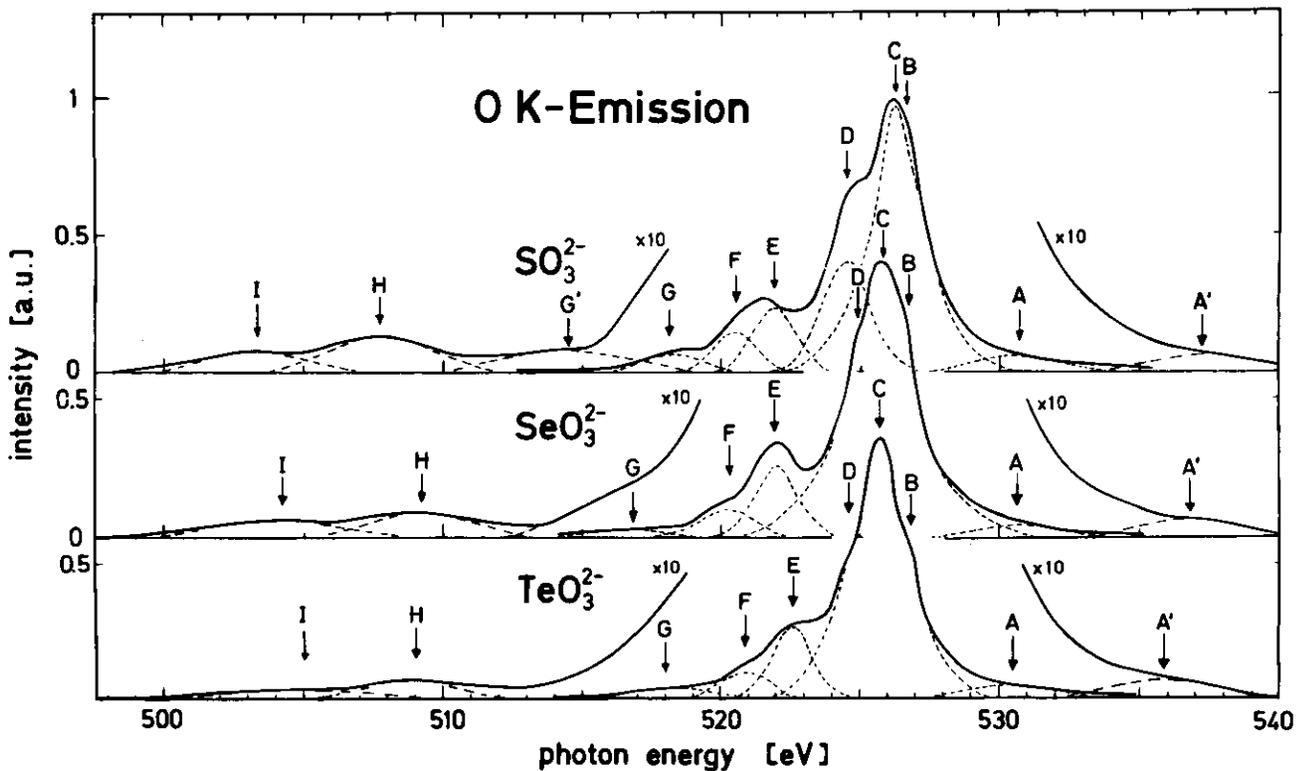


Abb. 18. O K-Emissionsspektrum von SO_3^{2-} , SeO_3^{2-} und TeO_3^{2-} .

b) Sulfit-Ion SO_3^{2-}

Von den pyramidalen Oxoanionen ist das Sulfit-Ion am eingehendsten untersucht. Es liegen nicht nur zahlreiche MO-Berechnungen (IP 65, M 67, KM 71, CHW.74, TH 76) und XPS-Untersuchungen (CHS.72, P 74, NBS.75, CH 75) vor, sondern es gibt auch Messungen des S K β -Spektrums (G 69b, AK 73, W 73, N 74b, SDM.74) und des S L $_{2,3}$ Spektrums (H 65, MA 66, TH 76). Das für die Bestimmung der elektronischen Struktur wichtige O K-Spektrum wurde in der vorliegenden Untersuchung gemessen.

In Abb. 19 ist das O K-Spektrum, gemessen an Na_2SO_3 , zusammen mit dem S L $_{2,3}$ -Spektrum von Taniguchi und Henke (TH 76), ebenfalls an Na_2SO_3 gemessen, und dem S K β -Spektrum von Aksele und Karras (AK 73), gemessen an K_2SO_3 , wiedergegeben. Die eingetragenen Positionen im L $_{2,3}$ -Spektrum beziehen sich auf die Strukturen des L $_3$ -Spektrums, das vom L $_2$ -Spektrum überlagert wird. Die Positionen wurden bestimmt, nachdem das L $_2$ -Spektrum vom L $_{2,3}$ -Spektrum subtrahiert worden war.

Über den Röntgenspektren finden sich das von Calabrese und Hayes (CH 75) an Li_2SO_3 gemessene XP-Spektrum sowie Ergebnisse der MO-Berechnungen von Taniguchi und Henke (TH 76). Zur Koordinierung der Spektren wurde ihre Breite und die Verteilung der Strukturen, aber auch die berechnete Population der atomaren Komponenten der Valenzorbitale berücksichtigt.

Aus den koordinierten Spektren ergeben sich acht Zustände, die mit Valenzorbitalen identifiziert werden. Im O K-Spektrum ist eine Zuordnung von A', A und C' (vgl. Abb. 18) nicht möglich. Im L $_{2,3}$ -Spektrum in Abb. 19 können die Strukturen bei ca 152 eV und ca. 164 eV ebenfalls nicht als Übergänge aus Valenzorbitalen gedeutet werden.

Die von anderen Autoren an Hand einzelner Spektren versuchten Interpretationen

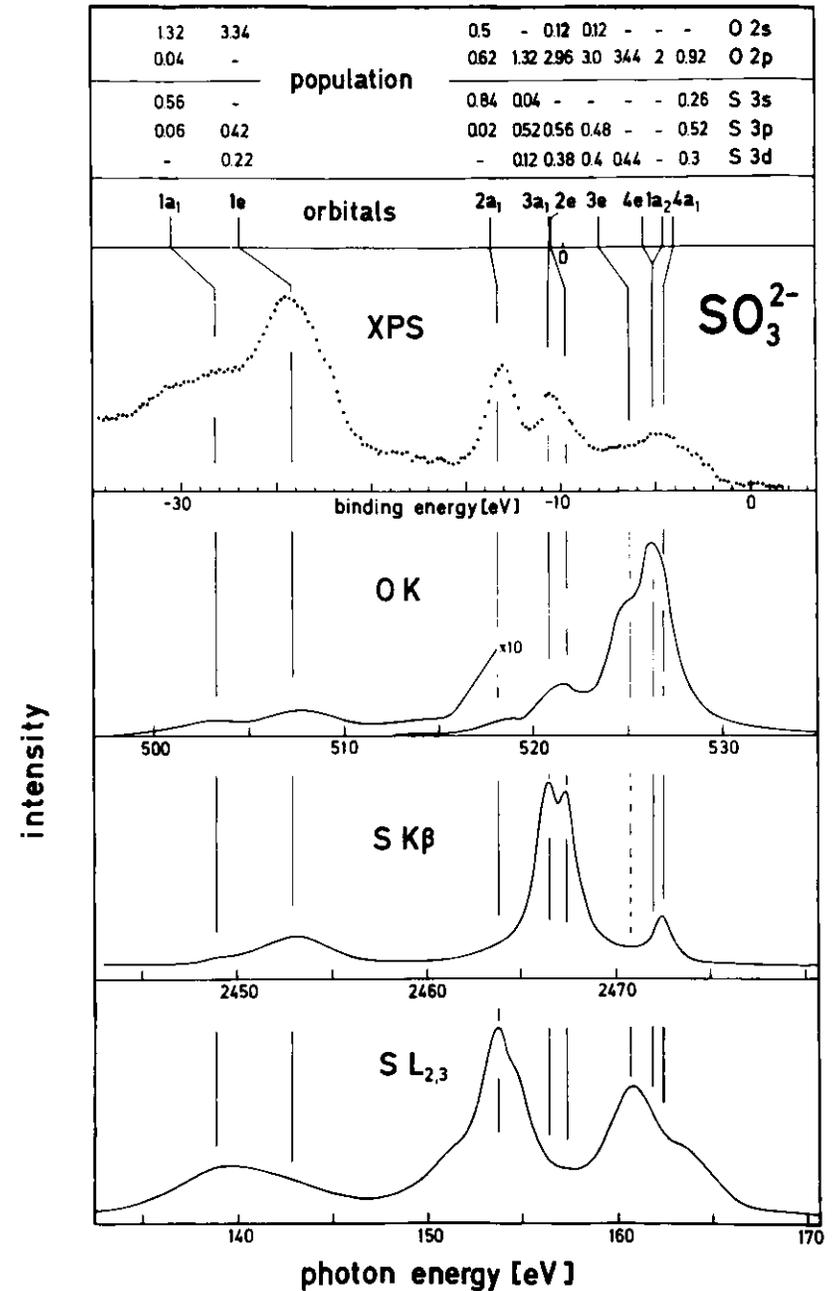


Abb. 19. SO_3^{2-} : O K-Emissionsspektrum, koordiniert mit dem S K β -Spektrum (AK 73), dem S L $_{2,3}$ -Spektrum (TH 76) und dem XP-Spektrum (CH 75) sowie mit der berechneten elektronischen Struktur (TH 76).

stimmen mit der vorliegenden auf vollständigem spektroskopischen Material beruhenden Interpretation nur zum Teil oder wenig überein.

Die aus den koordinierten Spektren bestimmten Bindungsenergien der Valenzorbitale sind in Tab. 6 zusammengestellt. - Für das O K-Niveau ergibt sich ein Wert von -531,5 eV. Von anderen Experimentatoren wird eine ähnliche Bindungsenergie von -531,9 eV (LHJ.70) und -531,8 eV (NBS.75) angegeben. Für das S L₃-Niveau findet man aus den koordinierten Spektren eine Bindungsenergie von -167,1 eV, während Narbutt (N 74) einen um 0,75 eV niedrigeren Wert ermittelt hat (-166,35 eV). Für das Schwefel K-Niveau ergibt sich aus den koordinierten Spektren eine Bindungsenergie von -2477,2 eV. Narbutt (N 74b) dagegen errechnet aus der Bindungsenergie des S L₃-Niveaus und der von ihm bestimmten Energie der S Kα_{1,2}-Linien eine Bindungsenergie von -2475 eV. Die relativ große Diskrepanz kann verschiedene Ursachen haben; es ist aber unwahrscheinlich, daß sie auf die Koordinierung der Spektren zurückzuführen ist.

Zwischen der relativen Intensität der Strukturen im O K-Spektrum und der relativen O 2p-Population (Tab. 6) findet man befriedigende Übereinstimmung. Für das 1e-Orbital wird keine O 2p-Komponente angegeben; die relative Intensität der entsprechenden Struktur ist zwar klein, aber einwandfrei meßbar.

c) Selenit-Ion SeO₃²⁻ und Tellurit-Ion TeO₃²⁻

Außer XP-Spektren von Nefedov et al. (NBS.75) liegen für die Oxoanionen SeO₃²⁻ und TeO₃²⁻ keine Messungen vor. Die XP-Spektren wurden an Li₂SeO₃·H₂O sowie an Li₂TeO₃ gemessen und sind in Abb. 20 und 21 abgebildet. Ein von Hayes (H 75) gemessenes XP-Spektrum von wasserfreiem Na₂SeO₃ stimmt, abgesehen von dem Bereich der O 2s-Orbitale, wo es stark durch die Na 2p-Photoemission gestört wird, gut mit dem in Abb. 19 wiedergegebenen Spektrum überein.

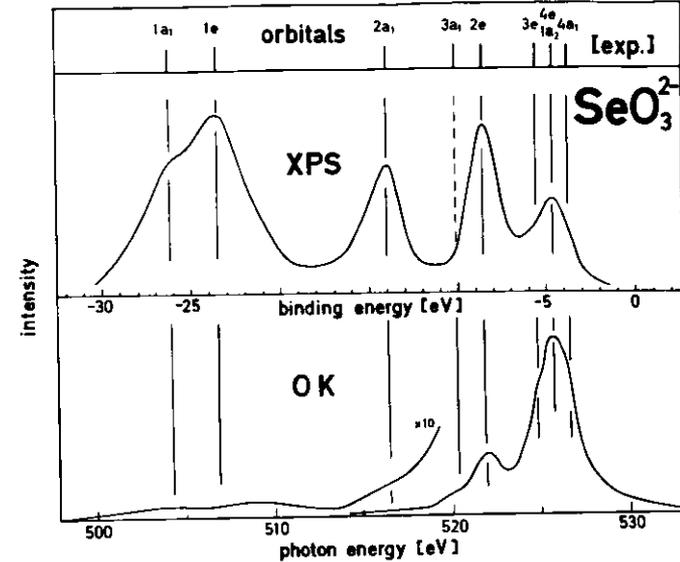


Abb. 20. SeO₃²⁻: O K-Emissionsspektrum, koordiniert mit dem XP-Spektrum (NBS.75), sowie die Zuordnung der Strukturen zu den Valenzorbitalen.

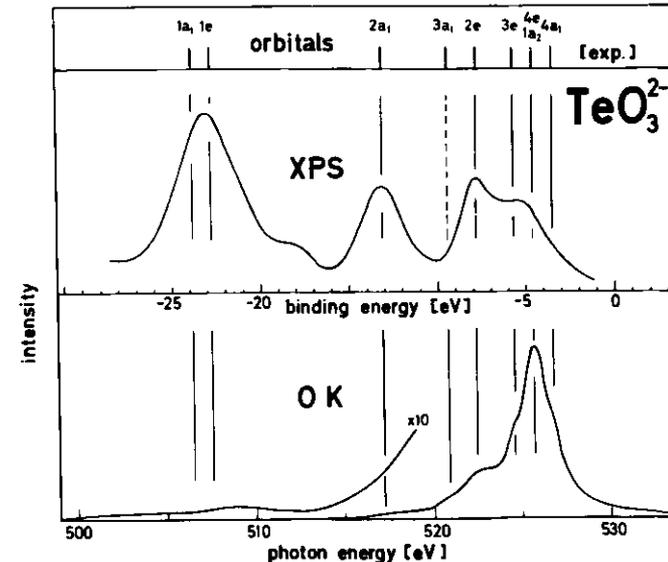


Abb. 21. TeO₃²⁻: O K-Emissionsspektrum, koordiniert mit dem XP-Spektrum (NBS.75), sowie die Zuordnung der Strukturen zu den Valenzorbitalen.

Zur Koordinierung der O K- und XP-Spektren in Abb. 20 und 21 wurde die Verteilung der Strukturen benutzt. Die aus den XP-Spektren und den Röntgenspektren ermittelten Bindungsenergien der Valenzorbitale gibt Tab. 6 wieder. - Die Bindungsenergie für O 1s ergibt sich bei SeO_3^{2-} zu -530,6 eV. Nefedov et al. (NBS.75) geben -530,9 eV bzw. -530,3 eV an. Die gute Übereinstimmung spricht für eine korrekte Koordinierung der Spektren.

MO-Berechnungen für die beiden Oxoanionen liegen bisher nicht vor. Die Identifizierung der Valenzorbitale wurde mit Hilfe der Ähnlichkeit der O K- und XP-Spektren der drei pyramidalen Oxoanionen unter Verwendung der oben bestimmten Struktur des SO_3^{2-} vorgenommen. Dabei erlauben die O K-Spektren detailliertere Aussagen im Bereich der äußeren Orbitale. So kann die bei ca. 520,5 eV im O K-Spektrum aller drei Ionen auftretende Struktur als $3a_1$ -Orbital identifiziert werden. Auch kann man die vier äußeren Orbitale, von denen freilich $4e$ und $1a_2$ nicht getrennt werden können, besser lokalisieren als durch die XP-Spektren allein.

Die inneren Valenzorbitale aller drei Oxoanionen sind durch die XP-Spektren (Abb. 19, 20 und 21) gut definiert. Sie zeigen, daß die O 2s-Orbitale sich mit zunehmender Ordnungszahl des Zentralatoms systematisch annähern.

Auffällig ist, daß alle Spektren der Oxoanionen im Bereich zwischen den O 2s- und den äußeren Orbitalen ein schwaches aber deutliches Maximum aufweisen, obgleich dort, wenigstens nach den Berechnungen am SO_3^{2-} , keine Valenzorbitale vorhanden sein sollten.

Die weitgehende Übereinstimmung der Intensitätsverteilung in den O K-Spektren (Abb. 18 und Tab. 6) zeigt, daß die Valenzorbitale des SeO_3^{2-} - und des TeO_3^{2-} -Ions mindestens bezüglich der O 2p-Komponenten ähnlich zusammengesetzt sind, wie diejenigen des SO_3^{2-} -Ions.

4. Oxoanionen mit Tetraeder-Symmetrie

Zur großen Gruppe der Oxoanionen mit Tetraeder-Symmetrie gehören PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} und TeO_4^{2-} . Im folgenden werden zunächst die Ergebnisse an PO_4^{3-} wiedergegeben.

a) Phosphat-Ion PO_4^{3-}

Für das Phosphat-Ion sind das XP-Spektrum und alle Röntgenspektren, ausgenommen das O K-Spektrum, bereits früher und teilweise mehrfach gemessen worden.

Das O K-Spektrum wurde in der vorliegenden Untersuchung an Li_3PO_4 gemessen (Abb. 22). Damit ist die Möglichkeit für eine genauere Bestimmung der elektronischen Struktur gegeben. - Das P K β -Spektrum haben mit Fluoreszenzanregung Fichter (F 75) und Dolenko et al. (DSM.74a) gemessen. Für die folgende Diskussion wird das an Na_3PO_4 gemessene besser aufgelöste Spektrum der letztgenannten Autoren verwendet. Das P L $_{2,3}$ -Spektrum ist mit Primäranregung von Wiech (W 68) an Na_3PO_4 und AlPO_4 und von Nefedov und Formichev (NF 68) an KH_2PO_4 gemessen worden. Für die folgenden Betrachtungen wurde das Spektrum des stabileren AlPO_4 gewählt. Von den mehrfach gemessenen XP-Spektren (P 74, CHS.72, NBS.75) wird das an dritter Stelle zitierte an Li_3PO_4 gemessene Spektrum zum Vergleich benutzt.

Das O K-Spektrum und die oben genannten Spektren lassen sich mit Hilfe der Breite der Spektren und der Verteilung der Strukturen leicht und eindeutig zuordnen.

Wie Abb. 23 zeigt, findet man experimentell sieben Valenzorbitale. Die Bindungsenergien enthält Tab. 7. Die Bindungsenergien der inneren Niveaus ergeben sich zu -531,2 eV für O K, -122,5 eV für den Schwerpunkt von P L $_{2,3}$ und -2137,6 eV für P K. - Nefedov et al. (NBS.75) finden für O 1s einen um 0,4 eV größeren Wert und Connor et al. (CHS.72) für P L $_{2,3}$ einen um 0,2 eV größeren Wert. Aus der Energie des $\text{K}\alpha_{1,2}$ -Dubletts von -2014,4 eV (F 75) und der Energie von P L $_{2,3}$ bestimmt sich

Abb. 22. O K-Emissionsspektrum des Li_3PO_4 .

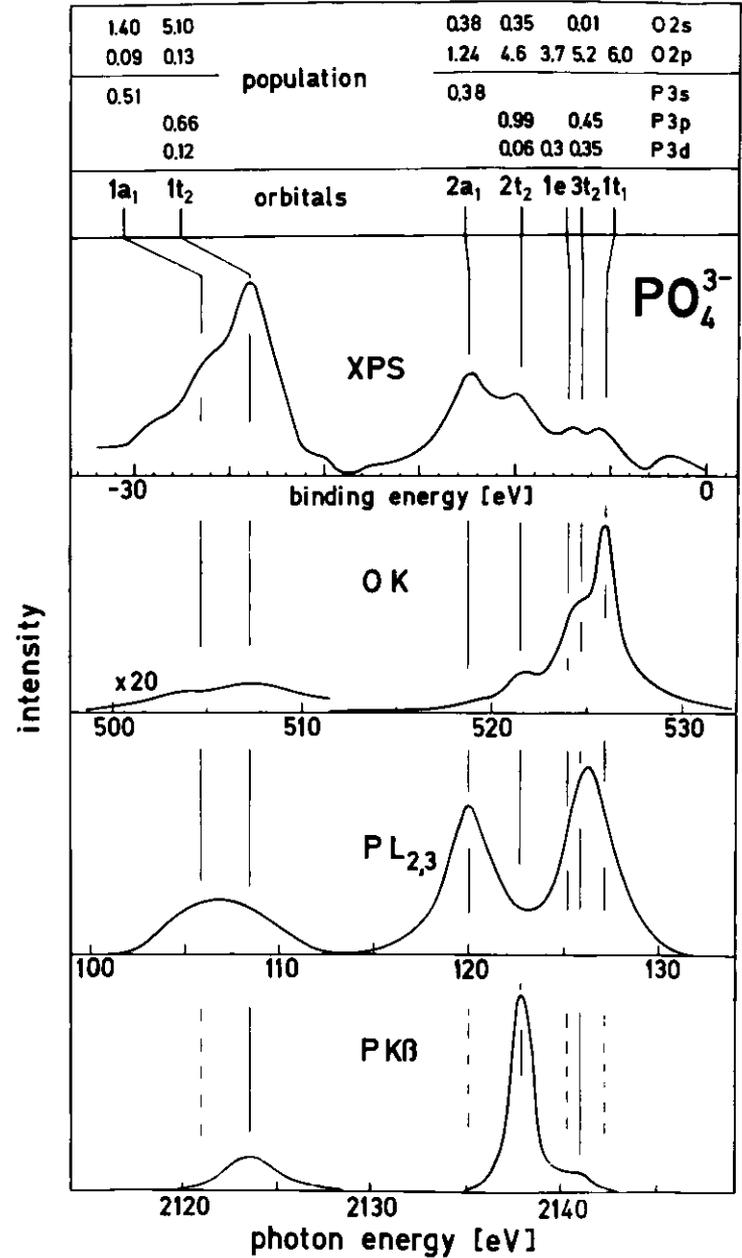
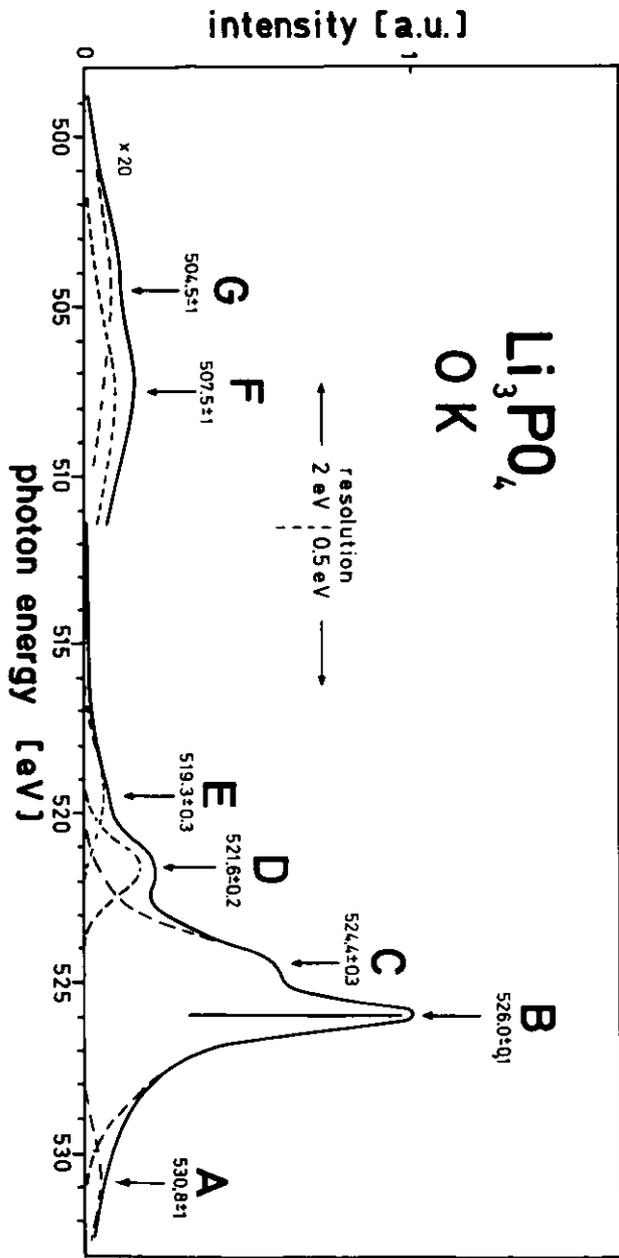


Abb. 23. PO_4^{3-} : O K-Emissionsspektrum, koordiniert mit dem P KB-Spektrum (DSM.74a), dem $\text{P L}_{2,3}$ -Spektrum (W 68) und dem XP-Spektrum (NBS.75) sowie mit der berechneten elektronischen Struktur (J 74).

Tab. 7. PO_4^{3-} . Molekülorbitale (MO), Bezeichnung entsprechender Strukturen im O K-Emissionsspektrum (B), ermittelte Bindungsenergien der Valenzorbitale in eV (BE), Energiewerte entsprechender Strukturen im O K-Spektrum in eV (Strukturen), relative Intensitäten der Strukturen im O K-Spektrum (I_{exp}) und berechnete relative O 2p-Komponenten (Theorie) (J 74).

MO	B	BE	Strukturen	I_{exp}	Theorie
	A	-	530,8±1	5	-
$1t_1$	B	-5,2±0,2	526,0±0,1	80	70
$3t_2$	C	-6,5±0,2	524,4±0,3		
$1e$		-7,2±0,3			
$2t_2$	D	-9,7±0,2	521,6±0,2	9	22
$2a_1$	E	-12,4±0,2	519,3±0,3	5	6
$1t_1$	F	-23,9±0,3	507,5±1	0,8	0,6
$1a_1$	G	-26,5±0,8	504,5±1	0,7	0,4

die Energie des P K-Niveaus zu -2137,1 eV, gegenüber dem aus den koordinierten Spektren erhaltenen Wert von -2137,6 eV. - Diese gute Übereinstimmung bestätigt wieder, daß die Spektren richtig koordiniert wurden.

Wie in Kap. VI.3.a ausgeführt, gibt es Übergänge in das P K-Niveau nur aus t_2 -Orbitalen. Von den experimentell gefundenen Valenzorbitalen sind diejenigen, zu denen die drei Maxima von P K β gehören, den Orbitalen $1t_2$, $2t_2$ und $3t_2$ zuzuordnen, wie dies in der Abb. 23 geschehen ist.

Die Identifizierung der übrigen Orbitale wird mit Hilfe der Ergebnisse der MO-Berechnungen durchgeführt. Alle MO-Berechnungen (CHS.72, DD 72b, HMH 76, W 76) geben übereinstimmend die gleiche Reihenfolge der Orbitale an. Im oberen Teil der Abb. 23 sind die Ergebnisse der MO-Berechnungen von Johansen (J 74) eingezeichnet, die mit der experimentell bestimmten elektronischen Struktur - beson-

ders der Lage der Valenzorbitale - am besten übereinstimmen. Danach ist das am schwächsten gebundene Valenzorbital das $1t_1$ -Orbital, das eine reine O 2p-Komponente mit 6 Elektronen besitzt und daher dem O K-Hauptmaximum zuzuordnen ist. Damit sind alle Orbitale identifiziert, wobei die Lokalisierung des $1e$ -Orbitals etwas unsicher bleibt.

Ein Vergleich der berechneten Population und der spektralen Intensitäten in Tab.7 zeigt, daß die Übereinstimmung im ganzen befriedigend ist. Eine Diskrepanz besteht nur insofern, als die Population der dem O K-Hauptmaximum (B+C) und dem O K-Nebenmaximum (D) entsprechenden Orbitale sich wie 3:1 verhalten, während das Intensitätsverhältnis von Haupt- und Nebenmaximum, das sich mit recht guter Genauigkeit bestimmen läßt, 10 : 1 beträgt.

b) Die O K-Spektren von SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} und TeO_4^{2-}

Die Ergebnisse der Messung der O K-Spektren der Ionen SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} und TeO_4^{2-} sind in der Abb. 24 und der Tab. 8 wiedergegeben. Wie im Falle der entsprechenden pyramidalen Ionen wurde die energetische Lage der drei Spektren zueinander in einer eigenen Meßreihe auf 0,1 eV genau gemessen.

Die Spektren sind unter sich ähnlich, wie diejenigen der pyramidalen Ionen, zeigen aber wie diese einige systematische Änderungen, z.B. eine Verschiebung der Strukturen D, B, A, A'. Die Ähnlichkeit der Spektren ebenso wie die systematischen Änderungen erleichtern die Interpretation.

		SO_4^{2-}				SeO_4^{2-}				TeO_4^{2-}	
MO	B	Strukturen	BE	I_{exp}	Theorie	Strukturen	BE	I_{exp}	Theorie	Strukturen	I_{exp}
	A'	539 ± 1		0,4	-	-				536 ± 1	0,4
	A	531 ± 1		6	-	530,5±0,8		8	-	529,5±0,7	6
1t ₁	B	526,5±0,2	-6,6±0,2			526,0±0,2	-6,1±0,3			525,7±0,1	
3t ₂	C	524,8±0,2	-8,4±0,3	76	74,7	524,8±0,3	-6,7±0,3	72	85,2	524,6±0,3	74
1e			-9,2±0,4				-7,2±0,3				
2t ₂	D	521,2±0,2	-12,2±0,3	13	19,1	521,7±0,2	-10,4±0,2	14	12,2	522,0±0,3	15
2a ₁	E	518,3±0,2	-14,8±0,2	3	4,3	518,0±0,7	-14,4±0,3	4	1,6	518,0±0,8	3
1t ₂	F	507,5±0,8	-26,0±0,5	1	1,2	508,0±1	-24,1±0,4	1,3	0,6	507,7±1,5	1
1a ₁	G	503,5±0,8	-30,0±1	0,5	0,7	503,5±1	-27,4±0,5	0,7	0,5	502 ± 1,5	1

Tab. 8. SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , TeO_4^{2-} : Molekülorbitale (MO), Bezeichnung (B) und Energiewerte der Strukturen im O K-Spektrum in eV (Strukturen), ermittelte Bindungsenergien der Orbitale in eV (BE), beobachtete relative Intensitäten der Strukturen im O K-Spektrum (I_{exp}) und die berechneten relativen O 2p-Komponenten (HT 76) der Valenzorbitale (Theorie).

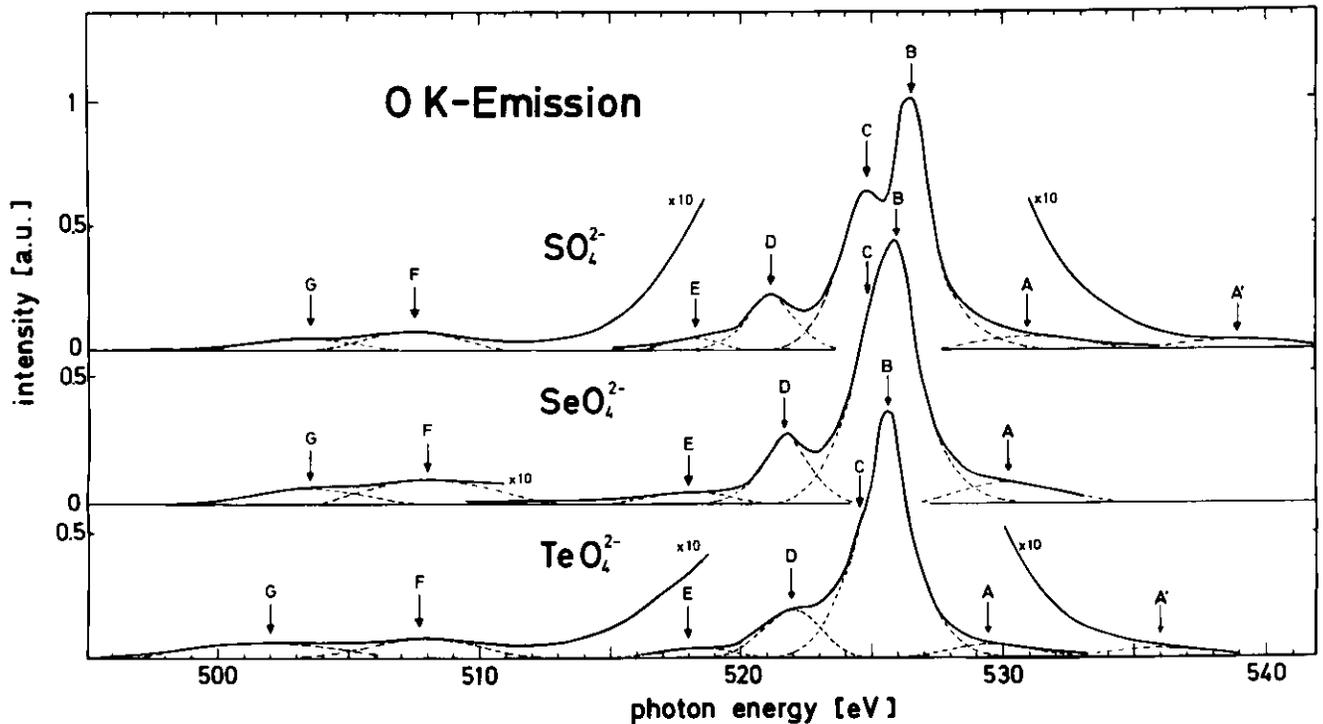


Abb. 24. O K-Emissionsspektrum von SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} und TeO_4^{2-} .

Für das Sulfat-Ion existieren viele MO-Berechnungen. Die Zusammenstellung der Ergebnisse in Abb. 26 zeigt, daß sie zum Teil sehr große Unterschiede aufweisen. Am besten stimmt mit den experimentellen Daten in bezug auf die Verteilung der Orbitale die Berechnung von Johansen (J 74) überein (Abb. 25 oben).

Die Identifizierung der Valenzorbitale (Abb. 25 und Tab. 8) wurde ähnlich wie beim PO_4^{3-} -Ion durchgeführt. Soweit es die intensiven Strukturen der Spektren betrifft, ist die Interpretation der Spektren im wesentlichen identisch mit der von Dolenko et al. (DSM.74). Jedoch fehlen in den von Dolenko et al. verwendeten Spektren intensitätsschwache Strukturen; außerdem zeigen die Spektren wegen der geringeren Auflösung weniger Details. Mit den in Abb. 25 verwendeten Spektren können dagegen die Valenzorbitale genauer lokalisiert und sicherer identifiziert werden.

Ein Vergleich der Intensitätsverteilung im O K-Spektrum und der Verteilung der O 2p-Komponenten auf die Valenzorbitale zeigt eine recht befriedigende Übereinstimmung (Tab. 8).

d) Selenat-Ion SeO_4^{2-} und Tellurat-Ion TeO_4^{2-}

Für die Bestimmung der elektronischen Struktur des SeO_4^{2-} -Ions steht bisher an experimentellen Daten nur ein von Nefedov et al. (NBS.72) an $Li_2SeO_4 \cdot H_2O$ gemessenes XP-Spektrum zur Verfügung. Das in der vorliegenden Arbeit gemessene O K-Spektrum wurde unter Verwendung von wasserfreiem Li_2SeO_4 erhalten. - Die beiden Spektren sind in Abb. 24 wiedergegeben.

MO-Berechnungen haben Höjer et al. (HMH 76) sowie Shchegolov und Dyatkina (SD 74) durchgeführt. Die Ergebnisse der letztgenannten Autoren sind in Abb. 27 oben eingetragen, da sie besser als die der anderen Autoren mit dem experimentellen Er-

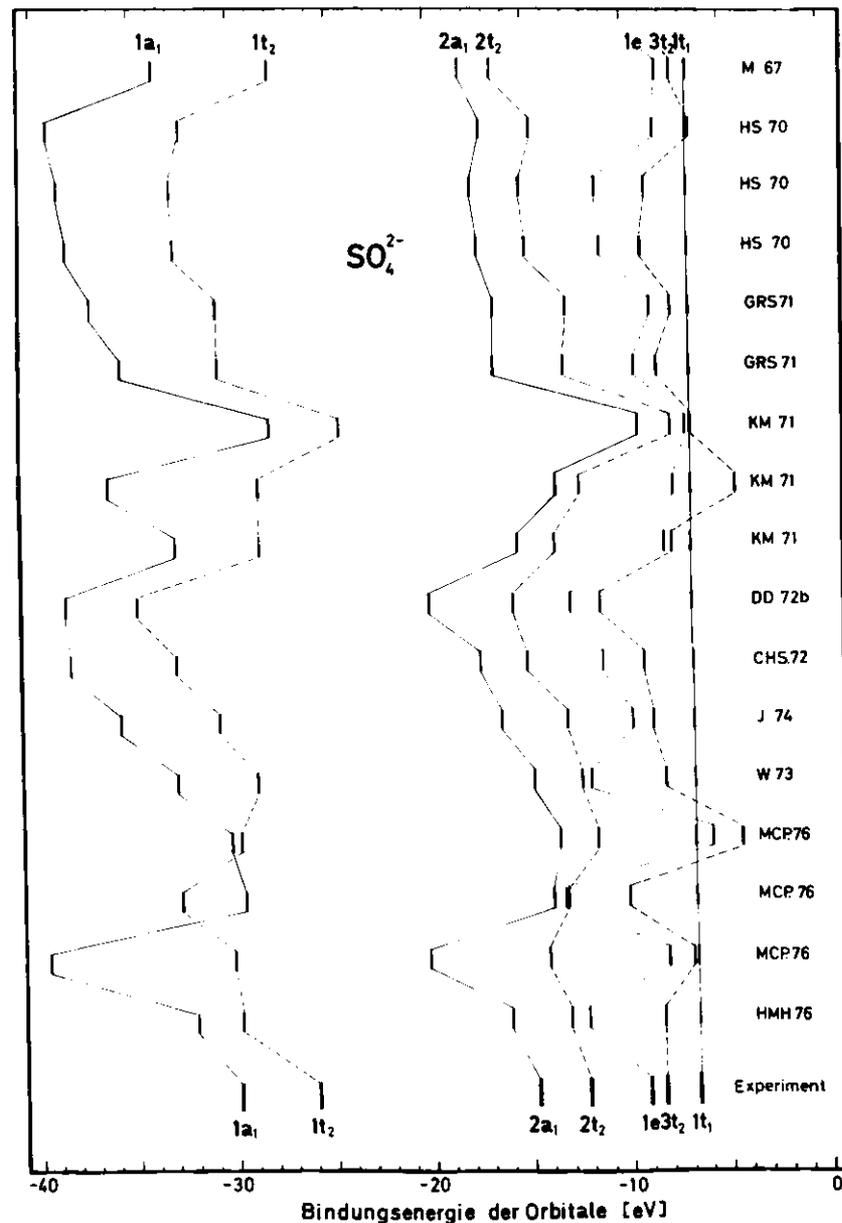


Abb. 26. Lage der Valenzorbitale für das SO_4^{2-} -Ion nach verschiedenen Berechnungen (normiert auf das $1t_1$ -Orbital). Unten: Orbitallagen, wie sie sich aus Röntgen- und XP-Spektren ergeben.

gebnis übereinstimmen.

Die Interpretation des O K-Spektrums wird unter Anlehnung an diejenige des SO_4^{2-} -Ions und unter Verwendung des XP-Spektrums durchgeführt (Abb. 27 und Tab. 8). Danach sind die drei äußeren Orbitale $1e$, $3t_2$ und $1t_1$ mit dem O K-Hauptmaximum und das $2t_2$ -Orbital mit dem O K-Nebenmaximum zu identifizieren. Die geringe Breite des O K-Hauptmaximums deutet darauf hin, daß die drei äußeren Orbitale näher beieinanderliegen als es die Berechnungen ergeben. - Die Intensitäten stimmen relativ gut mit den berechneten O 2p-Komponenten der entsprechenden Valenzorbitale überein. Die Bindungsenergie der Valenzorbitale gibt Tab. 8 wieder. Diejenige des O K-Niveaus beträgt $-532,1$ eV, ein Wert, der genau mit dem von Nefedov et al. (NBS.75) angegebenen Wert übereinstimmt.

Für das TeO_4^{2-} -Ion liegen bisher weder Messungen noch Berechnungen vor. Ein Vergleich der Sauerstoff-Spektren der drei Oxoanionen mit Tetraeder-Symmetrie in Abb. 24 ergibt die in Tab. 8 angegebene Lage und Interpretation der Valenzorbitale des Tellurat-Ions. Aus der Tatsache, daß die Intensitätsverteilung im O K-Spektrum aller drei Ionen weitgehend ähnlich ist, folgt, daß auch die Zusammensetzung der Valenzorbitale - mindestens bezüglich der O 2p-Komponente - beim TeO_4^{2-} -Ion der der beiden anderen Ionen ähnlich ist.

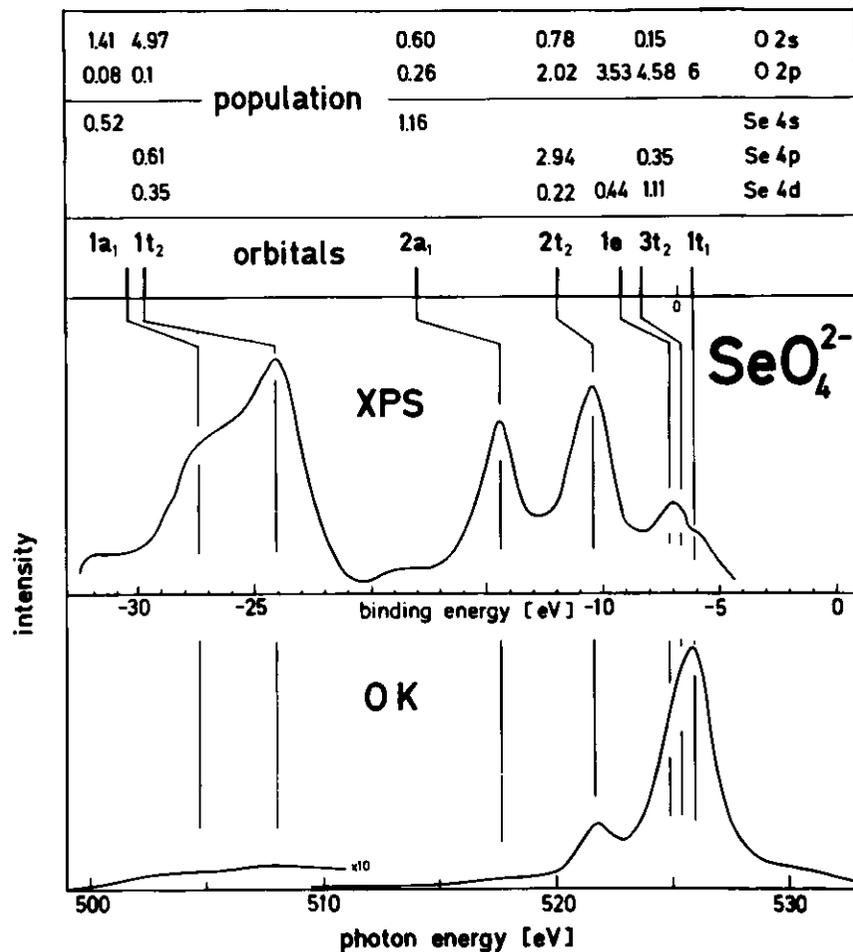


Abb. 27. SeO_4^{2-} : O K-Emissionsspektrum, koordiniert mit dem XP-Spektrum (NBS.75) sowie mit der berechneten elektronischen Struktur (SD 74).

X. Zusammenfassung

Die am Deutschen Elektronen-Synchrotron in Hamburg begonnenen Untersuchungen von mit Synchrotronstrahlung angeregten Emissionsspektren im Bereich der ultraweichen Röntgenstrahlen wurden am Speicherring DORIS fortgesetzt. Das schon am Beschleuniger verwendete Konkavgitterspektrometer war in vakuumtechnischer Hinsicht den Gegebenheiten des Speicherrings anzupassen. In den Hochvakuumtank wurde ein Ultrahochvakuumsystem eingebaut, dessen wesentlicher Teil eine Probenkammer ist, in der ein Druck von 10^{-9} Torr erreicht wird. Weitere apparative Verbesserungen betreffen die Halterung der Proben, Justiervorrichtungen und die Elektronik. Die Umrechnung der Meßdaten erfolgte in einer PDP 8/e - IBM 360 -Rechnerkombination mit Peripheriegeräten und bereits vorliegenden Auswerteprogrammen.

Einige Eigenschaften der Synchrotronstrahlung von DORIS im Bereich der ultraweichen Röntgenstrahlen wurden berechnet und in bezug auf die Fluoreszenzanregung diskutiert. Aus der berechneten Intensität und spektralen Intensitätsverteilung ergibt sich, daß die Entfernung der Apparatur von der Strahlungsquelle und eine Abweichung der Elektronen von der Soll-Bahn erheblichen Einfluß auf die Intensität der Spektren haben. Die größere Intensität der Synchrotronstrahlung des Speicherrings, verglichen mit der des Beschleunigers, und der von Schwankungen freie Intensitätsverlauf sind für die Fluoreszenzanregung von großem Vorteil.

Hauptgegenstand der Messungen war das bisher kaum untersuchte K-Emissionsspektrum von Sauerstoff in Oxoanionen. Bei den Oxoanionen NO_2^- , NO_3^- und CO_3^{2-} wurde außer dem Spektrum des Sauerstoffs auch das Spektrum des Zentralatoms gemessen. Für PO_4^{3-} , SO_4^{2-} und SO_3^{2-} lagen die Röntgenspektren des Zentralatoms vor. Für diese sechs Oxoanionen sind nunmehr sämtliche Röntgenspektren bekannt. - Noch lückenhaft sind die Daten für die Oxoanionen SeO_3^{2-} , TeO_3^{2-} , SeO_4^{2-} und TeO_4^{2-} .

Die in geeigneter Weise koordinierten Röntgenspektren in Verbindung mit dem XP-Spektrum erlauben eine weitgehend vollständige Beschreibung der Elektronenstruktur der besetzten Zustände eines Ions. Aus der Lage der spektroskopisch bestimmten Valenzorbitale und den Energieskalen der Röntgenspektren ergibt sich mit Hilfe der Bindungsenergieskalen der XP-Spektren die Bindungsenergie aller Orbitale mit im allgemeinen guter Genauigkeit. Aufgrund der die Röntgenspektren beherrschenden Auswahlregeln erhält man Informationen über die atomaren Komponenten. Die Intensitätsverteilung der K-Spektren erlaubt Aussagen über die Verteilung der atomaren 2p-Komponenten auf die Valenzorbitale.

Für alle untersuchten Oxoanionen liegen meist mehrere MO-Berechnungen vor. Die konsistenten spektroskopischen Daten ermöglichen eine Wertung der manchmal stark divergierenden theoretischen Ergebnisse.

Literaturverzeichnis

- AK 73 S. Aksela und M. Karras, Chem.Phys.Lett. 20 (1973) 356.
- B 69 H. Betsuyaku, J.Chem.Phys. 50 (1969) 3118.
- BCH.72 M. Barber, J.A. Connor, I.H. Hillier und V.R. Saunders, in D.A. Shirley (Ed.), Electron Spectroscopy, North-Holland, Amsterdam, 1972, p. 379.
- BMN 71 I.B. Borovskii, V.I. Matiskin und V.I. Nefedov, Journal de Physique 32 (1971) C4-207.
- BPS.68 R. Bonaccorsi, C. Petrongolo, E. Scrocco und J. Tomasi, J.Chem.Phys. 48 (1968) 1497.
- CH 75 A. Calabrese und R.G. Hayes, J.Electron Spectr.Relat.Phenom. 6(1975)1.
- CHS.72 J.A. Connor, I.H. Hillier, V.R. Saunders und M. Barber, Mol.Phys. 23 (1972) 81.
- CHW.74 J.A. Connor, I.H. Hillier, M.H. Wood und M. Barber, J.Chem.Soc. Faraday Trans. 70 (1974) 1040.
- DD 72a S.P. Dolin und M.E. Dyatkina, J.Struct.Chem.(USA) 13 (1972) 838.
- DD 72b S.P. Dolin und M.E. Dyatkina, J.Struct.Chem.(USA) 13 (1972) 906.
- DSM.74a G.N. Dolenko, A.P. Sadovskii, L.N. Mazalov und A.A. Krasnoperova, Bull.Acad.Sci. USSR, Phys.Ser.(USA) 38 (1974) 151.
- DSM.74b G.N. Dolenko, A.P. Sadovskii, L.N. Mazalov, E.S. Gluskin und V.A. Kochubei, J.Struct.Chem.(USA) 15 (1974) 357.
- DW 71 G. Dannhäuser und G. Wiech, Z.Physik 244 (1971) 429.
- F 54 P. Fisher, J.Opt.Soc.Am. 44 (1954) 665.
- F 71 K. Feser, Dissertation Universität München 1971; Interner Bericht DESY F 41-71/3.
- FMF.73 K. Feser, J. Müller, A. Faessler und G. Wiech, in: X-Ray Spectra and Electronic Structure of Matter; herausg. von A. Faessler und G. Wiech, Vol. II (München, 1973) S. 304.
- F 75 M. Fichter, Spectrochim. Acta B 30 (1975) 417.
- F 74 A. Faessler, in: Vacuum Ultraviolet Radiation Physics; herausg. von E.E. Koch, R. Haensel und C. Kunz, Pergamon Vieweg (1974) S. 801.

- G 69a R.P. Godwin, Springer Tracts in Modern Physics 51 (1969) 1.
- G 69b Y. Goshi, Advance in x-ray Analysis 12 (1969) 518.
- GRS 71 U. Gelius, B. Roos und P. Siegbahn, Theor.Chim.Acta 23 (1971) 59.
- H 65 B.L. Henke, Adv.X-ray Analysis 9 (1965) 430.
- H 66 G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, New York, 1966, Bd. III, S. 132.
- H 75 R.G. Hayes, priv. Mitteilung.
- HK 67 R. Haensel und C. Kunz, DESY 67/15 (Mai 1967).
- HMH 76 G. Höjer, S. Meza-Höjer und G. Hernandez de Pedrero, Chem.Phys.Letters, 37 (1976) 301.
- HS 70 I.H. Hillier und V.R. Saunders, Int.J.quant.Chem.IV. (1970) 203.
- HT 76 B.L. Henke und K. Taniguchi, J.Appl.Phys., 47 (1976) 1027.
- IP 65 S.P. Ionov und M.A. Porai-Koshits, Russ.J.Inorg.Chem., 10 (1965) 1069.
- IS 48 D. Ivanenko und A.A. Sokolov, Doklady Akad.Nauk, 59 (1948) 1551.
- J 74 H. Johansen, Theoret.Chim.Acta, 32 (1974) 273.
- K 71 A.S. Koster, J.Phys.Chem.Sol., 32 (1971) 2685.
- K 76 C. Kunz, Phys.Blätter, 32 (1976) 9 und 32 (1976) 55.
- K 77 N. Kosuch, Synchrotronstrahlung bei DESY, Hamburg 1977, herausgegeben von E.E. Koch und C. Kunz, S. 44.
- KC 72 G. Klein und H.-U. Chun, Phys.Stat.Sol., 49b (1972) 167.
- KKW 75 E.E. Koch, C. Kunz und E.W. Weiner, Optik, 45 (1976) 395 ; DESY SR-75/02.
- KM 71 G. Karlsson und R. Manne, Phys.Scrip., 4 (1971) 119.
- KMW.74 N. Kosuch, J. Müller, G. Wiech und A. Faessler, Physica Fennica 9, Suppl. S1 (1974) 189.
- LHJ.70 B.J. Lindberg, K. Hamrin, G. Johansson, U. Gelius, A. Fahlman, C. Nordling und K. Siegbahn, Phys. Scripta, 1 (1970) 286.
- LSB.64 A.P. Lukirskii, E.P. Savinov, I.A. Brytov und Y.F. Shepelev, Isv.Akad. Nauk SSSR, 28 (1964) 866.

- M 32 R.S. Mulliken, Phys.Rev., 41 (1932) 49.
- M 67 R. Manne, J.Chem.Phys., 46 (1967) 4645.
- M 73 J. Müller, Dissertation Universität München 1973; Interner Bericht DESY F41-74/1.
- MA 66 J. Merrit und E.J. Agazzi, Anal.Chem., 28 (1966) 1954.
- MCP.76 P.K. Mehrotra, J. Chandrasekhar, P.T. Manoharan und S. Subramanian, Theoret.Chim.Acta, 41 (1976) 257.
- MKS 72 R. Manne, M. Karras und E. Suoninen, Chem.Phys.Letters, 15 (1972) 34.
- N 74a U. Nielsen, Interner Bericht, DESY F41-74/3.
- N 74b K.I. Narbutt, Bull.Acad.Sci. USSR, Phys.Ser.(USA), 38 (1974) 104.
- NBS.75 V.I. Nefedov, Yu.A. Buslaev, N.P. Sergushin, Yu.V. Kokunov, V.V. Koval'ev und L. Bayer, J.Electron Spectr., 6 (1975) 221.
- NF 68 V.I. Nefedov und V.A. Fomichev, J.Struct.Chem., 9 (1968) 107.
- NSB.73 V.I. Nefedov, N.P. Sergushin, I.M. Band und M.B. Trzhaskorskaya, J.Electron Spectrosc.Relat.Phenom., 2 (1973) 383.
- NSL.77 V.I. Nefedov, Ya.V. Salyn, G. Leonhardt und R. Scheibe, J.Electron Spectrosc.Relat.Phenom., 10 (1977) 121.
- P 74 R. Prins, J.Chem.Phys., 61 (1974) 2580.
- PA 69 G.V. Pfeiffer und L.C. Allen, J.Chem.Phys., 51 (1969) 190.
- PN 71 R. Prins und T. Novakov, Chem.Phys.Letters, 9 (1971) 593.
- PST 68 C. Petrongolo, E. Scrocco und J. Tomasi, J.Chem.Phys., 48 (1968) 407.
- S 49 J. Schwinger, Phys.Rev., 75 (1949) 1912.
- SD 74 B.F. Shchegolev und M.E. Dyatkina, J.Struct.Chem., 15 (1974) 304.
- SDM.74 A.P. Sadovskii, G.N. Dolenko, L.N. Mazalov, V.D. Yumatov, E.S. Gluskin, Yu.I. Nikonorov und E.A. Gal'tsova, Bull.Acad.Sci.USSR, Phys.Ser.(USA), 38 (1974) 154.
- SM 35 M. Siegbahn und T. Magnusson, Z.Phys., 95 (1935) 133.
- ST 68 A.A. Sokolov und J.M. Ternov, Synchrotron Radiation, Pergamon Press 1968.

- SW 77 W. Schnell und G. Wiech, Mikrochim.Acta, Suppl. 7 (1977) 323.
- T 76 J.A. Tossel, J.Phys.Chem.Sol., 37 (1976) 1043.
- TH 76 K. Taniguchi und B.L. Henke, J.ChemPhys., 64 (1976) 3021.
- W 68 G. Wiech, Z.Physik, 216 (1968) 472.
- W 76 J. Weber, Chem.Phys.Letters, 40 (1976) 275.
- W 73 H.C. Whitehead, Ph.D.thesis, University of Hawaii, 1973.
- WHS.71 J.F. Wyatt, I.H. Hillier, V.R. Saunders, J.A. Connor und M. Barber, J.Chem.Phys., 54 (1971) 5311.

Die vorliegende Arbeit entstand innerhalb der Forschungsgruppe F 41 am Deutschen Elektronen-Synchrotron in Hamburg.

Mein besonderer Dank gilt meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Faessler, für die Anregung und die großzügige Unterstützung dieser Arbeit sowie für das große Interesse, das er dieser Untersuchung stets entgegenbrachte.

Ich danke Herrn Wiss. Rat und Prof. Dr. G. Wiech, dessen wissenschaftliche Betreuung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Allen Mitgliedern der Gruppe F 41, insbesondere Herrn Dr. K. Feser, Herrn Dr. J. Müller und Herrn Dipl.-Phys. E. Tegeler sei hier für die gute Zusammenarbeit gedankt.

Den Werkstätten des Deutschen Elektronen-Synchrotron gebührt Dank für die sorgfältige Arbeit. Nicht zuletzt danke ich Herrn J. Schmidt für die Anfertigung von Photographien.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und das Bundesministerium für Forschung und Technologie hat durch finanzielle Unterstützung das Projekt ermöglicht.

