

Interner Bericht  
DESY F41-78/06  
November 1978

DIE RÖNTGENEMISSIONSSPEKTREN DES KOHLENSTOFFS, STICKSTOFFS UND SAUERSTOFFS  
IN EBENEN MOLEKOLEN UND DEM SCHICHTKRISTALL BORNITRID  
UNTER BESONDERER BERÖCKSICHTIGUNG DER ANISOTROPEN EMISSION DER STRAHLUNG

von

Erich Tegeler

**DESY-Bibliothek**

19. DEZ. 1978



Die Röntgenemissionsspektren des Kohlenstoffs, Stickstoffs und Sauerstoffs  
in ebenen Molekülen und dem Schichtkristall Bornitrid  
unter besonderer Berücksichtigung der anisotropen Emission der Strahlung

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

vorgelegt von  
Erich Tegeler  
aus  
Herford

Mai 1978

Inhaltsverzeichnis

	Seite		Seite
I. Einleitung	1	IV. 6. Systematische Änderungen in den Spektren der höheren aromatischen Kohlenwasserstoffe	74
II. Experimenteller Aufbau	4	7. Phthalocyanine	77
1. Ultrahochvakuumsystem	4	a) Freies Phthalocyanin	80
a) Filterrad	6	b) Metallphthalocyanine	82
b) Fokussierender Vorspiegel	8	V. Die Spektren des Kohlenstoffs und Sauerstoffs in Calcit	87
c) Probenkammer und Probenhalter	11	1. Anisotrope Emission der K-Strahlung des Kohlenstoffs und Sauerstoffs	87
2. Elektronik	15	2. Elektronenstruktur des $\text{CO}_3^{2-}$ -Ions	91
a) Steuerung des Spektrometers und Betrieb des Multipliers	16	VI. Das Spektrum des Stickstoffs in hexagonalem Bornitrid	94
b) Meßablauf	17	1. Anisotropie der N K-Strahlung und Zerlegung des Spektrums in Teilbanden	95
3. Meßbedingungen am Speicherring DORIS	19	2. Winkelabhängigkeit der Intensität der Teilbanden und Orientierungsgrad der Kristallite in den Proben	99
4. Auflösung und Energieeichung	22	a) Theoretische Überlegungen	99
III. Grundlagen zur Interpretation der Röntgenspektren	24	b) Orientierungsgrad der Kristallite	102
1. Theoretische Grundlagen	24	c) Konstruktion des N K-Spektrums für beliebigen Orientierungsgrad der Kristallite	103
2. Molekülorbitale	26	3. Interpretation des Spektrums in Verbindung mit früheren Messungen	106
3. Auswahlregeln und spektrale Intensitätsverteilung	30	4. Überprüfung der Bandstrukturrechnungen mit Hilfe der spektroskopischen Ergebnisse	109
4. Anisotrope Emission der Strahlung	35	5. Diskussion der Intensitätsverhältnisse der Teilbanden	115
a) Grundlagen	35	Anhang: 1. Winkel zwischen den Dipolachsen und der Beobachtungsrichtung bei teilweise orientierten Kristalliten	121
b) Zerlegung der Emissionsspektren in $\pi$ - und $\sigma$ -Anteile	37	2. Der Orientierungsparameter $\alpha$	123
c) Vortäuschen einer anisotropen Emission durch Selbstabsorption	38	Zusammenfassung	125
5. Röntgen- und Photoemissionspektren	39	Literaturverzeichnis	128
IV. Spektren des Kohlenstoffs und Stickstoffs in aromatischen Kohlenwasserstoffen	42		
1. Präparation und Untersuchung der polykristallinen Proben	42		
2. Benzol	46		
a) Das C K-Emissionsspektrum von festem Benzol	48		
b) Interpretation von Röntgen- und Photoemissionsmessungen	50		
c) Intensitätsverteilung des C K-Spektrums und Zusammensetzung der Orbitale	53		
3. Monochlorbenzol und Monofluorbenzol	56		
4. Naphthalin	63		
a) Kristallstruktur	63		
b) Anisotrope Emission und Bestimmung der $\pi$ - und $\sigma$ -Anteile	65		
c) Elektronenstruktur des Naphthalins	69		
5. Anthracen	73		

## Übersicht

Bei den seit einigen Jahren am DESY in Hamburg laufenden Untersuchungen von Emissionsspektren im Bereich der ultraweichen Röntgenstrahlen wird zur Anregung der Spektren neuerdings nicht mehr die Synchrotronstrahlung des Beschleunigers, sondern die wesentlich intensivere des Speicherrings DORIS verwendet. Die Gegebenheiten des Speicherrings erforderten einen wesentlichen Ausbau des am Beschleuniger verwendeten Konkavgitterspektrometers. So wurde in den HV-Tank des Spektrometers eine UVV-Probeukammer mit verschiedenen Vorrichtungen zur Probenhalterung eingesetzt. Zur Verbesserung der Anregungsbedingungen wurden ein Filterrad und ein fokussierender Vorspiegel gebaut. Zähl- und Steuerelektronik des Experimentes wurden neu entwickelt, so daß eine direkte Übertragung der Meßdaten auf das vorhandene Rechnersystem ermöglicht wurde.

Mit der verbesserten Apparatur konnte erstmals das K-Röntgenspektrum des Kohlenstoffs in organischen Verbindungen beobachtet werden. Es wurde das C K-Spektrum von Benzol, Monochlorbenzol, Monofluorbenzol, Naphthalin, Anthracen und von einigen Phthalocyaninen aufgenommen und unter Hinzuziehung von Photoemissionsmessungen mit den Ergebnissen von MO-Berechnungen verglichen. Da die Emission der Kohlenstoffstrahlung von Naphthalin-Einkristallen anisotrop ist, konnte durch winkelabhängige Messungen die Symmetrie einiger Valenzorbitale bestimmt werden.

Ähnliche Ergebnisse wurden bei der winkelabhängigen Messung der Spektren des Kohlenstoffs und Sauerstoffs von Calcit erhalten. Eingehend wurde die sehr ausgeprägte Anisotropie der K-Strahlung des Stickstoffs in hexagonalem Bornitrid BN untersucht. Durch die quantitative Analyse der Winkelabhängigkeit der  $\pi$ - und  $\sigma$ -Teilbanden des Spektrums läßt sich der Orientierungsgrad der Kristallite in den Proben bestimmen. Die Röntgenspektren von Bor und Stickstoff ergeben in Verbindung mit dem Photoemissionsspektrum ein konsistentes Bild der Elektronenstruktur des BN. Vorliegende Bandstrukturberechnungen werden anhand des experimentellen Materials diskutiert.

## I. Einleitung

Es gibt nur wenige Methoden, die es erlauben, den gesamten Bereich der Valenzzustände eines Moleküls oder Festkörpers spektroskopisch zu erfassen. Eine Möglichkeit ist die Untersuchung von Röntgenemissionsspektren, die durch Übergänge von Valenzelektronen in ein Rumpfniveau entstehen.

Das Rumpfniveau behält auch in Molekülen oder Festkörpern seinen atomaren Charakter, so daß für einen erlaubten Röntgenübergang die atomaren Dipolauswahlregeln erfüllt sein müssen. Die K-Spektren spiegeln daher in recht guter Näherung für das jeweilige Atom die Verteilung der Elektronen mit p-Charakter auf die Valenzzustände wider, während die L-Spektren die Verteilung der Elektronen mit s- und d-Charakter widerspiegeln. Die Untersuchung der Röntgenspektren der verschiedenen Bindungspartner liefert darüber hinaus Aussagen über den Beitrag der Elektronen der einzelnen Atome zu den Valenzzuständen.

Da bei der Anregung der Spektren durch Elektronenstoß (Primäranregung) viele Substanzen in kurzer Zeit chemisch zersetzt werden, verwendet man häufig Anregung mit Photonen (Sekundär- oder Fluoreszenzanregung). Im Bereich der Röntgenstrahlen mit Energien über 1 keV wird die Fluoreszenzanregung seit langem mit Erfolg angewandt. Im Bereich der ultraweichen Röntgenstrahlen ergeben sich dagegen große Schwierigkeiten wegen des relativ schwachen Bremskontinuums konventioneller Röntgenröhren. Hinzu kommt, daß in diesem Spektralbereich die Fluoreszenzausbeute sehr klein ist.

Aus diesem Grund sind seit etwa 1969 am Deutschen Elektronensynchrotron DESY in Hamburg Untersuchungen im Gang, bei denen die Synchrotronstrahlung zur Sekundäranregung benutzt wird. Zunächst wurde mit der Synchrotronstrahlung des Beschleunigers DESY gearbeitet. Es zeigte sich jedoch, daß unter den meist vorherrschenden Bedingungen am Beschleuniger die Sekundäranregung von Emissionsspektren

im Bereich der ultraweichen Röntgenstrahlen nur bei sehr großem Zeitaufwand aussagekräftige Spektren liefert.

Sofort nach Fertigstellung des Speicherrings DORIS im Jahre 1974 wurden die Versuche im dortigen Strahlungslabor fortgesetzt, da die Intensität der Synchrotronstrahlung des Speicherrings um mehr als eine Größenordnung höher ist als die des Beschleunigers. Schon die Ergebnisse einer früheren Arbeit (K77) zeigen, daß es mit der Synchrotronstrahlung des Speicherrings DORIS in der Tat möglich ist, auch im Gebiet der ultraweichen Röntgenstrahlen Emissionsspektren fester Substanzen mit ausreichender Intensität und Auflösung bei einem vertretbaren Zeitaufwand aufzunehmen.

In Fortsetzung dieser Untersuchungen wurden in der vorliegenden Arbeit die K-Emissionsspektren von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff in ebenen Molekülen und in dem Schichtkristall Bornitrid untersucht. Bei diesen Substanzen kommt die Bindung im wesentlichen durch  $\pi$ - und  $\sigma$ -Elektronen zustande, die verschiedene Symmetrie aufweisen: die Wellenfunktionen der  $\sigma$ -Elektronen verhalten sich symmetrisch bei einer Spiegelung an der Molekül- oder Schichtebene, die Wellenfunktionen der  $\pi$ -Elektronen verhalten sich antisymmetrisch. Diese verschiedene Symmetrie bedingt eine bevorzugte Emission der K-Strahlung in bestimmte Richtungen, so daß durch winkelhängige Messungen an Einkristallen oder teilweise orientierten Kristalliten eine Trennung der  $\pi$ - und  $\sigma$ -Anteile möglich ist. Es ergeben sich dadurch differenzierte Aussagen über die Zusammensetzung der Valenzzustände, wie sie in dieser Art mit keiner anderen Methode erzielt werden können. Das Verfahren läßt sich sowohl auf Schichtkristalle als auch auf Moleküllkristalle mit ebenen Molekülen anwenden; im letzteren Fall ist die Anisotropie der Röntgenemission bedingt durch die Symmetrie der Moleküle, die Kristallstruktur ist praktisch ohne Einfluß.

Die Anisotropie der Röntgenemission der Schichtkristalle Graphit und Bornitrid BN

wurde bereits in früheren Arbeiten untersucht (M73, BHW75, BSR75, Ki75). Für Bornitrid liegt eine eingehende Untersuchung der Anisotropie der K-Strahlung des Bors vor (BIW75). Die in der vorliegenden Arbeit untersuchte K-Strahlung des Stickstoffs im BN zeigt von allen bisher betrachteten Beispielen die ausgeprägteste Anisotropie.

Bei molekularen Systemen ist die Untersuchung der anisotropen Röntgenemission deswegen von Interesse, weil auf diese Weise die Beiträge eng benachbarter Orbitale verschiedener Symmetrie voneinander getrennt werden können. Das Verfahren sollte an möglichst verschiedenartigen Substanzen getestet werden; ausgewählt wurden Calcit (Carbonat-Ion) als Beispiel für eine anorganische Substanz und Naphthalin als organische Verbindung. In beiden Fällen konnten die  $\pi$ - und  $\sigma$ -Anteile der Röntgenspektren voneinander getrennt werden.

Die Untersuchung der Anisotropie der K-Strahlung des Kohlenstoffs in Naphthalin-Einkristallen war wegen des hohen Dampfdruckes und der auch bei Sekundäranregung eintretenden raschen Zersetzung dieser Substanz mit erheblichen experimentellen Schwierigkeiten verbunden. In der Tat liegen mit guter Auflösung durchgeführte Messungen des Kohlenstoffspektrums aromatischer Kohlenwasserstoffe bisher nicht vor. Es erschien daher sinnvoll, die Spektren auch von einigen anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen zu untersuchen, bei denen die Untersuchung der Anisotropie die experimentellen Möglichkeiten überstieg.

Im Interesse einer einheitlichen Darstellung der Ergebnisse werden im folgenden nach der Beschreibung des experimentellen Aufbaus und der theoretischen Grundlagen zunächst die Spektren der aromatischen Kohlenwasserstoffe behandelt. Es folgen die Untersuchungen am Calcit. Die Messungen am hexagonalen Bornitrid bilden den letzten Abschnitt dieser Arbeit.

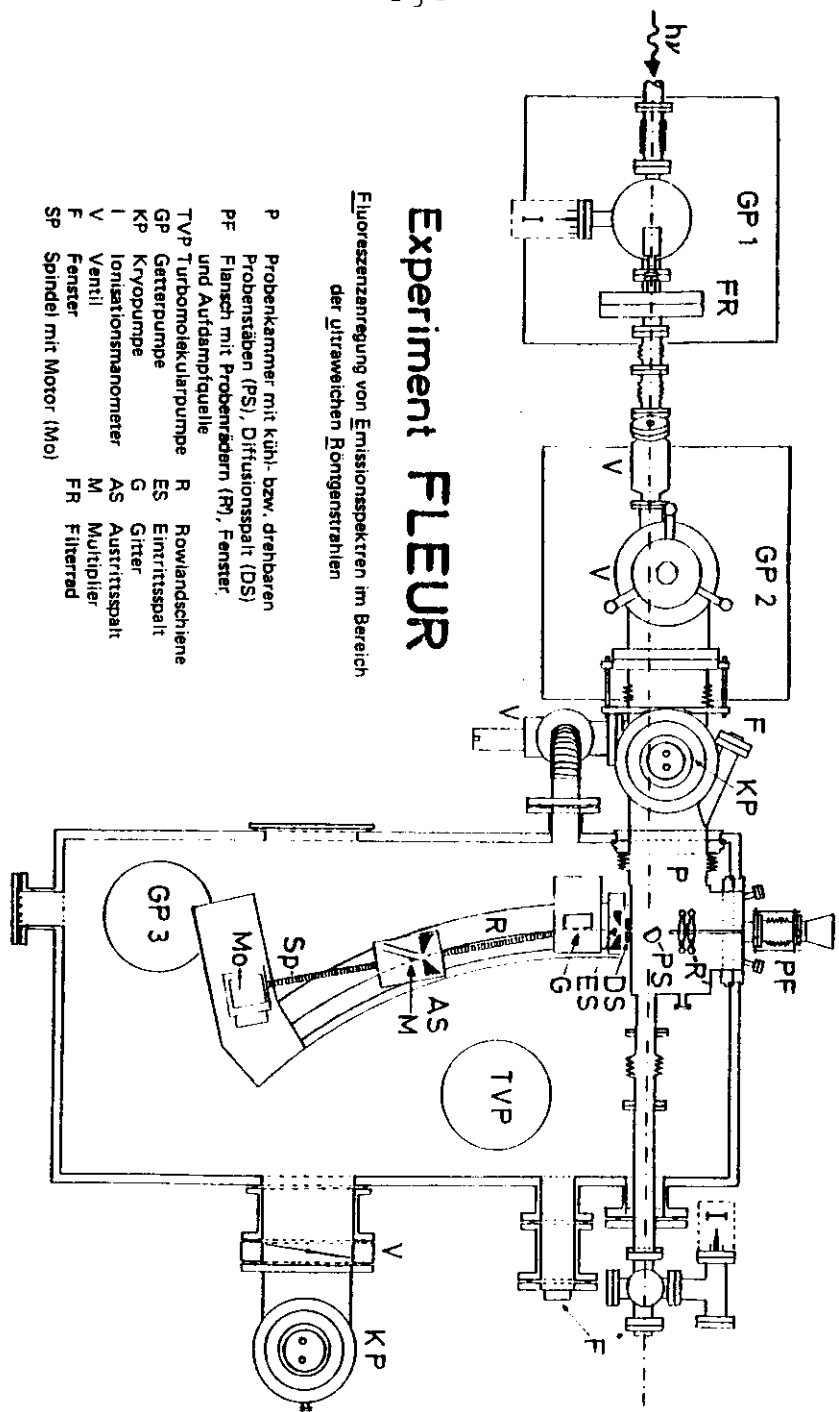
### 11. Experimenteller Aufbau

Die Anregung der Emissionsspektren durch die Synchrotronstrahlung des Speicherringes DORIS erforderte eine Anpassung des bisherigen Hochvakuumsystems des Spektrometers an das Ultrahochvakuum-Strahlrohrsystem im Strahlungslabor. Außerdem wurde die Zähl- und Steuerelektronik völlig umgebaut, um die Möglichkeit einer direkten Datenübertragung auf einen Rechner auszunutzen. Entsprechend dem bei DESY üblichen Verfahren, Experimente mit Namen zu versehen, hat das Experiment seitdem die Bezeichnung FLEUR (Fluoreszenzanregung von Emissionsspektren im Bereich der ultraweichen Röntgenstrahlen)

#### 1. Ultrahochvakuumsystem

Der gesamte Aufbau der Vakuumparatur ist in Abb. 1 dargestellt. Neu konstruiert wurde der UHV-Teil mit der Strahlführung, der in Abb. 3 in Seitensicht dargestellt ist; Abb. 4 zeigt den Aufbau in der Nähe der Probenkammer noch einmal vergrößert in Seitensicht. Die von der nicht monochromatisierten Synchrotronstrahlung angeregte charakteristische Röntgenstrahlung gelangt im rechten Winkel zur anregenden Strahlung in den Eintrittsspalt des Spektrometers. Der Hochvakuumtank mit dem Spektrometer ist von der Probenkammer vakuummäßig getrennt, da das Spektrometer selber nicht für den Betrieb unter Ultrahochvakuumbedingungen geeignet ist.

Das eigentliche Spektrometer ist ausführlich von Feser (F71) beschrieben worden. Es handelt sich um ein 2 m Konkavgitterspektrometer in Rowlandmontierung mit festem Eintrittsspalt, der Einfallswinkel der Strahlung am Gitter beträgt 86,7°. Zur Aufnahme der Spektren wird der Austrittsspalt über eine Spindel mit einem Schrittmotor entlang dem als Profilschiene ausgebildeten Rowlandkreis gefahren.



- P Probenkammer mit kühl- bzw. drehbaren Probenstäben (PS), Diffusionsspalt (DS) und Aufdampfpumpe
- PF Flansch mit Probenstäben (PS), Fenster, und Aufdampfpumpe
- TVP Turbomolekularpumpe
- GP Getterpumpe
- KP Kryopumpe
- I Ionisationsmanometer
- V Ventil
- SP Spindel mit Motor (Mo)
- R Rowlandschiene
- ES Eintrittsspalt
- G Gitter
- AS Austrittsspalt
- M Multiplier
- FR Filterrad

Abb. 1: Experiment FLEUR

Da im Speicherringlabor am nicht abgelenkten Strahl nur in sehr begrenztem Umfang Platz zur Verfügung steht, mußten alle Komponenten in Strahlrichtung so kurz wie möglich sein. Außerdem ist die Apparatur "durchgängig", d.h. es ist möglich, durch Verschieben einzelner Komponenten die Apparatur ohne Belüften in einen solchen Zustand zu bringen, daß die Synchrotronstrahlung sie passieren kann und dann weiteren Experimenten zur Verfügung steht.

Das UHV-System enthält nur Ionengetterpumpen, das Evakuieren von Atmosphärendruck erfolgt daher über eine Umwegleitung mit UHV-Ventil mit der Turbopumpe TVP des Hochvakuumsystems. Die Getterpumpe I dient zusammen mit dem Filterrad FR als zusätzliche Druckstufe zum Strahlrohrsystem (Abb. 1). Die wesentlichen experimentellen Details, nämlich das Filterrad, der fokussierende Vorspiegel und die Probenhalter werden im folgenden ausführlicher behandelt.

a) Filterrad

Das Filterrad erfüllt zwei Aufgaben:

1. Es dient wie bereits erwähnt zusammen mit der Getterpumpe I (Abb. 1 und 3) als Druckstufe gegen das Strahlrohrsystem, falls in der Probenkammer ein zu hoher Druck herrscht, z.B. wenn Proben mit hohem Dampfdruck untersucht werden.
2. Eine entsprechende Wahl der Filterfolien bietet die Möglichkeit, langwellige Strahlung, die nicht zur Anregung der Röntgenemission beiträgt, aber die Probe belastet, durch Absorption auszublenden. Da im untersuchten Spektralbereich der Absorptionskoeffizient aller Materialien i.a. zu höheren Energien hin abnimmt, besteht nicht die Möglichkeit, auch den hochenergetischen Teil auszublenden. Eine Ausnahme bilden solche Filtermaterialien, bei denen durch die energetische Lage der Röntgenabsorptionskanten in einem beschränkten Energiebereich auch eine verstärkte Absorption hochenergetischer Strahlung möglich ist.

Die Konstruktion des Filterrades (Abb. 2) zeichnet sich aus durch die aus Platzgründen erforderliche extrem kurze Bauweise und den Aufbau aus handelsüblichen Komponenten. Als Vakuumkammer dienen zwei Standard-UHV-Blindflansche, die innen ausgedreht wurden, um das Filterrad aufzunehmen.

Das Filterrad selbst ist eine  $V_2A$ -Scheibe mit sieben Öffnungen für den Strahldurchgang. Auf sechs dieser Öffnungen können Folienträger aufgeschraubt werden, die siebte etwas größere Öffnung dient dem freien Strahldurchgang. Als Folienträger werden  $V_2A$ -Scheiben mit verschiedenen Öffnungen benutzt; die Folien werden je nach Größe, Dicke und Folienmaterial freitragend oder auf einem Netz aufgebracht. Durch zwei einander gegenüberliegende Sichtfenster im oberen Teil des Gehäuses können die Folien auf Beschädigungen überprüft werden.

Die einzelnen Öffnungen können ohne Belüften über eine Drehdurchführung in den Strahldurchgang gebracht werden, der sich im unteren Teil des Gehäuses befindet.

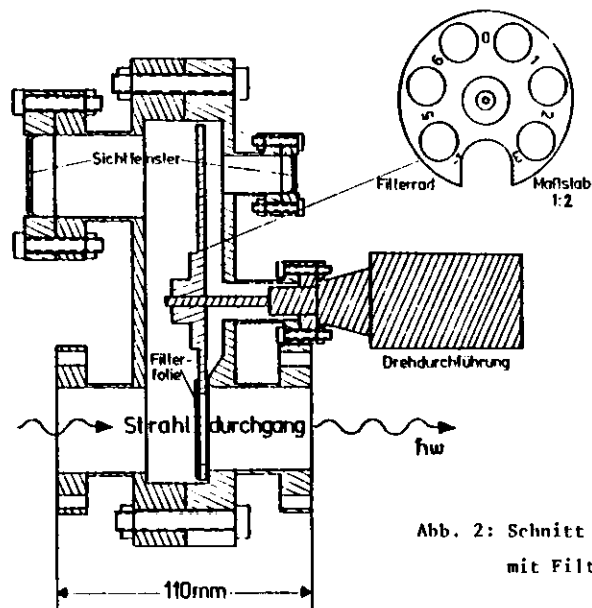


Abb. 2: Schnitt durch das Gehäuse mit Filterrad



Dabei schleift das Filterrad an einer ringförmigen Überhöhung des Strahlrohransatzes, wodurch eine ausreichende Dichtung für die Druckstufenfunktion erreicht wird. Testmessungen ergaben, daß auch bei einer freitragenden, kreisförmigen Kohlenstoffolie von 15 mm Durchmesser und 135 Å Dicke ein um drei Größenordnungen unterschiedlicher Druck aufrechterhalten werden kann ( $10^{-7} - 10^{-10}$  mbar).

b) Fokussierender Vorspiegel

Der Vorspiegel (Abb. 3 und 4) fokussiert einen Strahl möglichst großer Breite auf die Probe und bewirkt dadurch eine Intensitätssteigerung. Außerdem vermindert er die Belastung der Probe, da hochenergetische Strahlung, die kaum zur Fluoreszenzanregung beiträgt, praktisch nicht reflektiert wird. Zusammen mit geeigneten Filterfolien läßt sich in günstigen Fällen daher eine "breitbandig monochromatische" Anregung erreichen.

Im untersuchten Spektralbereich lassen sich nur bei streifendem Einfall (grazing incidence) ausreichende Reflektivitäten erreichen; bei 500 eV Photonenenergie sollte der Winkel zwischen Spiegeloberfläche und einfallender Strahlung nicht größer als etwa  $3^\circ$  sein (dieser Wert kann in Abhängigkeit vom Spiegelmaterial um etwa einen Faktor zwei variieren). Andererseits sollte der Winkel aber möglichst groß sein, damit ein breites Strahlenbündel erfaßt wird. Es ist deshalb für den untersuchten Spektralbereich und das verwendete Spiegelmaterial der jeweils optimale mittlere Winkel zu bestimmen.

Mit der Reflexion am Spiegel ist eine vom mittleren Glanzwinkel abhängige seitliche Versetzung der anregenden Strahlung verbunden. Da die Probe nur begrenzt nachgefahren werden kann, sollte dieser Effekt möglichst klein gehalten werden, was zur Folge hat, daß sich der Spiegel möglichst dicht vor der Probe befinden muß. Fokussierende Spiegel mit kurzer Brennweite können im grazing-incidence-Bereich nicht durch Kugel- oder Kreisflächen angenähert werden;

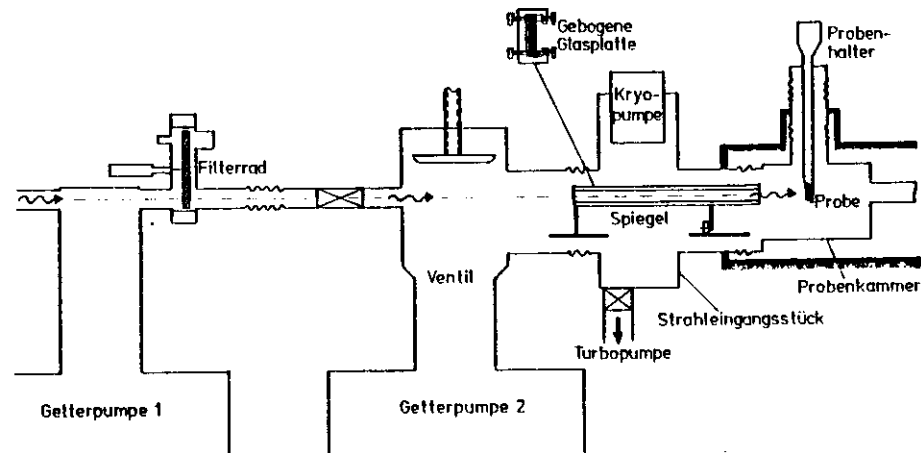


Abb. 3: Schnitt durch das UHV-System in der Strahlmitte (Seitensicht)

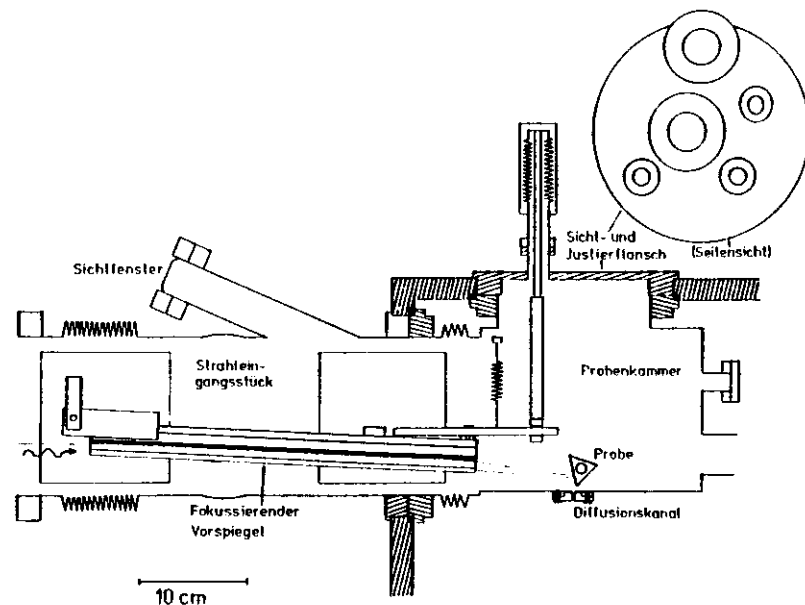


Abb. 4: Schnitt durch Probenkammer und Strahleingangsstück (Aufsicht)

man benötigt parabolische Spiegel, wobei die Krümmungsradien vom jeweils mittleren Glanzwinkel abhängen.

Als Spiegel wird eine Glasplatte verwendet, die in einer Profilschiene von 36 cm Länge durch Druckschrauben gebogen wird (Abb. 3 und 4). Die richtige Biegung der Glasplatte wird hergestellt, indem bei vorgegebener Geometrie so lange an den Druckschrauben gedreht wird, bis mit sichtbarem Licht ein genügend scharfer Strichfokus erscheint. Die korrekte Spiegelform braucht nicht besonders genau eingehalten zu werden, da die Akzeptanz des Spektrometers unter den in dieser Arbeit meist angewandten Bedingungen ( $10^\circ$  Abnahmewinkel,  $40 \mu\text{m}$  Spalte) erlaubt, einen etwa 3 mm breiten Streifen auf der Probe zu erfassen. Eine bessere Fokussierung bringt keinen Intensitätsgewinn, sondern erhöht nur die Belastung der Probe.

Bei der in Abb. 3 und 4 gezeigten Stellung des Spiegels (Probe 90 mm vor der Vorderkante des Spiegels) wurden für die Biegung der Glasplatte folgende Parameter angestrebt: der Spiegel erfaßt eine Strahlbreite von 16 mm, der Fokus der idealen Parabel liegt etwa 25 mm hinter der Probe, am Ort der Probe hat der Strahl noch eine Breite von etwa 3 mm. Der Glanzwinkel wächst von  $1,9^\circ$  an der Hinterkante auf  $3,9^\circ$  an der Vorderkante des Spiegels, der Krümmungsradius nimmt von 14 m auf 1,7 m ab.

In dieser Anordnung wurde mit einer unbedampften Glasplatte als Spiegel eine Intensitätssteigerung um einen Faktor zwei erreicht; das entspricht einem mittleren Reflexionskoeffizienten von etwa 38%. Durch Bedampfen der Glasplatte mit einem schweren Metall (z.B. Gold) läßt sich die Intensität vermutlich noch einmal um einen Faktor zwei steigern, da die Winkelabhängigkeit des Reflexionskoeffizienten es bei diesen Materialien erlaubt, ein breiteres Strahlenbündel zu erfassen.

Der Spiegel ist an seinem hinteren Ende drehbar an einer senkrechten Achse aufgehängt, in der vorderen Hälfte ruht er auf einem Rad. Über eine Schiebedurchführung (Abb. 4) kann der Spiegel um die hintere Achse gedreht werden. Auf diese Weise läßt sich der Glanzwinkel variieren; außerdem kann der Spiegel aus dem Strahlengang entfernt und die Apparatur für weitere Experimente durchgängig gemacht werden.

### c) Probenkammer und Probenhalter

Größe und Lage der Probenkammer sind im wesentlichen durch die Abmessungen des Hochvakuumtanks vorgegeben, in den die Kammer eingebaut ist (Abb. 1, 3, 4). Zum Ausheizen der Kammer dienen ein Stab, der gleichzeitig als Probenhalterung benutzt wird, sowie Mantelheizleiter, die auf die Kammer aufgeklebt sind. Damit das Abkühlen der sich im Vakuum befindenden Kammer nach dem Ausheizen nicht zu lange dauert, ist die Kammer aus nur 1 mm dicken  $V_2A$ -Blech gefertigt.

Ursprünglich war zum Schutz der Kammer vor Implosion bei irrtümlichem Belüften des äußeren Hochvakuums eine Sicherheitsfolie vorgesehen, deren Zerstörung bei plötzlichem Druckanstieg einen Druckausgleich herstellen sollte. Bei Lecktests in der Fertigungswerkstatt ergab sich jedoch, daß die Kammer genügend stabil ist, um nicht durch äußeren Luftdruck zusammengedrückt zu werden.

Die von der Probe emittierte Röntgenstrahlung gelangt durch einen Diffusionskanal in der Probenkammerwand zum Eintrittsspalt des Spektrometers. Der rechtwinklige Kanal hat eine Höhe von 12 mm und eine Tiefe von 8 mm, die Breite ist variabel. Bei der üblicherweise verwendeten Breite von  $400 \mu\text{m}$  und einem Druck im HV-Teil von  $1,3 \cdot 10^{-6}$  mbar läßt sich theoretisch unter Vernachlässigung sonstiger Lecks mit Hilfe der Getterpumpe 2 (Saugleistung 500 l/s) in der Probenkammer ein Druck von  $4 \cdot 10^{-10}$  mbar erreichen. Nach einer Ausheizzeit von zehn

Stunden bei 150 °C wurden  $1,3 \cdot 10^{-9}$  mbar erreicht.

Die Kammer ist so konstruiert, daß sich bei thermischen Längenänderungen der Diffusionskanal nicht gegen den Eintrittsspalt des Spektrometers verschiebt. Die starre Verbindung zum Hochvakuumtank liegt dem Diffusionskanal gegenüber (Abb. 4), so daß bei Längenänderungen eine Verschiebung in Durchgangsrichtung der Strahlung durch den Spalt stattfindet.

Die Probenkammer mußte wegen der durch den HV-Teil vorgegebenen Geometrie recht klein sein, sollte aber trotzdem möglichst viele Zugänge haben, um die Experimentiermöglichkeiten nicht einzuschränken. Der Hauptzugang zur Kammer ist der seitliche Sicht- und Justierflansch (NW150), auf den fünf kleinere Flansche aufgeschweißt sind (Abb. 4), über die die Justierung des Vorspiegels, der Einlaß von Gasen, das Justieren und Beobachten von Proben und weitere erforderliche Manipulationen erfolgen. Bei abgenommenem Flansch ist ein Hantieren in der Probenkammer möglich. Der obere Zugang zur Probenkammer wird ausschließlich für das Einbringen und Justieren von Proben benutzt. Am Eingang der Strahlung zur Probenkammer befindet sich noch ein schräges, auf die Probe gerichtetes Rohr mit Sichtfenster, über das die Probe auch beobachtet werden kann, wenn sie der Synchrotronstrahlung ausgesetzt ist. Die Zuführung von Leitungen ist außerdem noch möglich über Flansche im unteren Teil des Strahleingangsstückes.

Die durch die Konstruktion des Hochvakuumtanks und des Spektrometers vorgegebene Lage der UHV-Probenkammer erforderte eine unkonventionelle, platzsparende Durchführung des UHV-Teils durch den Hochvakuumteil. Dieses Problem wurde gelöst durch die Konstruktion von Flanschen, die gleichzeitig über zwei Dichtungen die Bereiche UHV, HV und Atmosphärendruck gegeneinander dichten. Abb. 5 zeigt einen Schnitt durch diese Flanschverbindung.

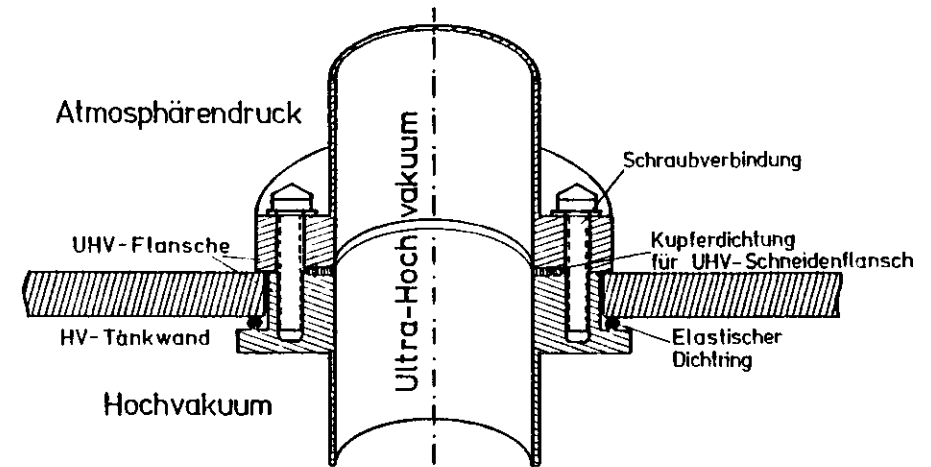


Abb. 5: Schnitt durch die Flanschverbindung mit Doppeldichtung

Beim Zusammenbau der Verbindung wird von innen durch eine kreisförmige Öffnung in der Wand des HV-Tanks ein UHV-Flansch geschoben. Dieser Flansch hat die übliche UHV-Schneidendichtung, unterscheidet sich von einem Standardflansch aber durch Gewinde-Sacklöcher, einen etwas geringeren Außendurchmesser im Bereich des Durchgangs durch die HV-Tankwand und einen Ring mit größerem Außendurchmesser beim Ansatz des UHV-Rohres. Außendurchmesser und Dicke dieses Ringes sind so dimensioniert, daß zwischen Kammerwand und Ring ein elastischer Rundschnur- oder Metalldichtungsring liegen kann. Der äußere Teil der Verbindung besteht aus einem Standard-UHV-Flansch.

Durch die Schraubverbindung des äußeren mit dem inneren Flansch werden die Schneiden der UHV-Flansche in die Kupferdichtung gepreßt, gleichzeitig wird der elastische Dichtring zwischen Kammerwand und dem Ring auf dem Innenflansch zusammengedrückt. Die Kupferdichtung dichtet den UHV-Teil, der elastische Dichtring den HV-Teil gegen Atmosphärendruck ab. Die bisher gemachten Erfahrungen bestätigen die Funktionsfähigkeit dieser platzsparenden Konstruktion.

Die Proben werden wie erwähnt über den oberen Zugang zur Probenkammer in den Strahlengang gebracht (Abb. 3). Eine Halterung von zusätzlichen Proben ist über ein System möglich, bei dem der seitliche Sicht- und Justierflansch als Zugang benutzt wird (Abb. 1). Die Freigabe des Strahls für weitere Experimente erfolgt, indem die Proben über Faltenbälge aus ihrer Lage entfernt werden.

Für den oberen Zugang stehen wahlweise zwei Probenhaltersysteme zur Verfügung. Bei dem einen System wird über eine Drehdurchführung ein dreiseitiges Prisma eingebracht, auf dem bis zu zwölf Proben befestigt sind. Dabei kann durch einfaches Drehen der Durchführung der Abnahmewinkel der emittierten Strahlung geändert werden. So sind in besonders einfacher Weise Messungen der anisotropen Emission möglich. (Bei der Abnahme der emittierten Strahlung senkrecht zur anregenden Strahlung liegt die maximale Intensität bei etwa  $9^\circ$  Abnahmewinkel).

Alternativ kann dazu unter beliebigem, aber festem Winkel (drehbarer Flansch) ein Rohr eingebracht werden, auf das bis zu vier Proben aufgeschraubt werden können. Das Rohr kann zur Kühlung mit flüssigem Stickstoff gefüllt werden. Das ist sowohl bei Proben mit hohem Dampfdruck als auch bei solchen Substanzen notwendig, die sich bei höheren Temperaturen chemisch zersetzen, da durch die Synchrotronstrahlung eine erhebliche Aufheizung der Proben eintritt. So konnte bei einem Betrieb des Speicherringes bei 2,2 GeV und 270 mA an einem isoliert aufgehängten Blech eine Aufheizung auf  $140^\circ\text{C}$  festgestellt werden. Für temperaturabhängige Messungen ist natürlich statt einer Kühlung auch eine Heizung der Proben über dieses Rohr möglich. Durch Wärmestrahlung heizt sich dabei die gesamte Probenkammer auf, so daß über dieses System das Ausheizen der Kammer erfolgen kann.

## 2. Elektronik

Nach Beginn des Experimentierbetriebs im Speicherringlabor der Synchrotronstrahlungsgruppe F41 bot sich die Möglichkeit, das Experiment FLEUR an das dort aufgebaute Datenverarbeitungssystem mit einem Rechner PDP 11/45 als Zentraleinheit anzuschließen. Dadurch können die Meßdaten direkt auf den Rechner übertragen und dort auf Magnetband gespeichert werden.

Zu diesem Zweck werden für die im Labor befindlichen Experimente sogenannte Spektrenspeicher benutzt; dabei handelt es sich um als CAMAC-Einschübe ausgebildete RAM-Speicher (RAM = Random Access Memory) mit  $2 \times 128$  Speicherplätzen. Die Organisation der Speicherung der Meßdaten wird über ein speziell konstruiertes Koppelgerät vorgenommen, bei dem es sich ebenfalls um einen CAMAC-Einschub handelt.

Die bisher benutzten Zähler für die Multiplierpulse und den Energiewert (Spindelstellung) boten nicht die Möglichkeit, die in ihnen gespeicherten Daten auf den Spektrenspeicher zu übertragen. Es wurde daher mit Unterstützung durch Mitglieder der Gruppe F41 ein weitgehender Neuaufbau der Zähler- und Steuerelektronik vorgenommen, durch den die folgenden Anforderungen erfüllt werden:

- Automatische Durchführung der Messung eines Spektrums (nach Eingabe von Startwert, Schrittweite und Zählzeit)
- Korrektur der Meßergebnisse für den abfallenden Elektronenstrom im Speicherring
- Möglicher Meßbetrieb auch bei Rechnerausfall
- Möglichkeit, die Messung jederzeit zu unterbrechen und einzelne Meßpunkte zu löschen
- Darstellung des Spektrums während der Messung auf einem Bildschirm.

a) Steuerung des Spektrometers und Betrieb des Multipliers

Die Stellung des Austrittsspalt des Spektrometers wird über eine Spindel durch einen Schrittmotor gesteuert. Die Umdrehungen der Spindel werden über einen mechanischen, fünfstellig-dekadischen Zähler registriert (Kilometerzählerprinzip), wobei jeweils einzelne elektrische Kontakte geschlossen werden. Diese Kontakte werden aber nicht in jeder Spektrometerstellung geschlossen, so daß allein aus diesem Grund eine direkte Auslesung des Zählerstandes nicht in Frage kommt, abgesehen von der Schwierigkeit der Umwandlung in rechnergerechte Binärsignale.

Die Spektren werden üblicherweise in der Art aufgenommen, daß zwischen den einzelnen Meßpunkten die Spindel für den Antrieb des Austrittsspalt um ein konstantes Winkelintervall weitergedreht wird. Dies gibt die Möglichkeit, die Wellenlängenanzeige elektronisch zu simulieren. In einem doppelt ausgelegten Zähler (binär und dekadisch) werden der Startwellenlängenwert und die Schrittweite für das jeweilige Spektrum eingegeben. Beim Ansteuern des Schrittmotors wird die Schrittweite auf den jeweiligen Zählerstand addiert, so daß immer der aktuelle Wellenlängenwert gespeichert ist.

Als Detektor wird ein Parallel-Plattenmultiplier benutzt, der an der Universität München entwickelt wurde. Die Eigenschaften des an die Geometrie des Austrittsspalt angepaßten Multipliers (geringe Dunkelzählrate, hohe Ausbeute) sind von Schnell und Wiech ausführlich dargestellt worden (SW77).

Die Hochspannung zum Betrieb des Multipliers (2,25 kV) kann zum Schutz des Multipliers vor Lawinenentladungen nur eingeschaltet werden, wenn der Druck im Spektrometer kleiner als  $3 \cdot 10^{-6}$  mbar ist. Die Impulse werden von einem Auffänger abgenommen, auf den die Elektronenlawinen durch eine zusätzliche Zugspannung von 90 V (Batterie) gelangen. Die Pulse werden über ein abgeschirmtes Kabel durch eine ebenfalls abgeschirmte Stromdurchführung zu einem Vorverstärker direkt an der

Tankwand geführt. Von dort gelangen die Pulse über einen Diskriminator mit eingebautem Verstärker zu einem Zähler (binär und dekadisch).

b) Meßablauf

Der Meßablauf ist schematisch in Abb. 6 dargestellt. Zunächst wird der Austrittsspalt des Spektrometers mit dem Schrittmotor in die Ausgangsstellung für die Messung gebracht; dieser Startwert wird in den Wellenlängen-zähler eingegeben. Die Schrittweite, mit der das Spektrum aufgenommen werden soll, wird bei der Schrittmotorsteuerung und dem Wellenlängen-zähler vorgewählt.

Die Information über den jeweiligen Elektronenstrom im Speicherring wird als Gleichspannungssignal ( $1V \approx 100 \text{ mA}$ ) und als Frequenzsignal ( $1 \text{ MHz} \approx 1A$ ) an den

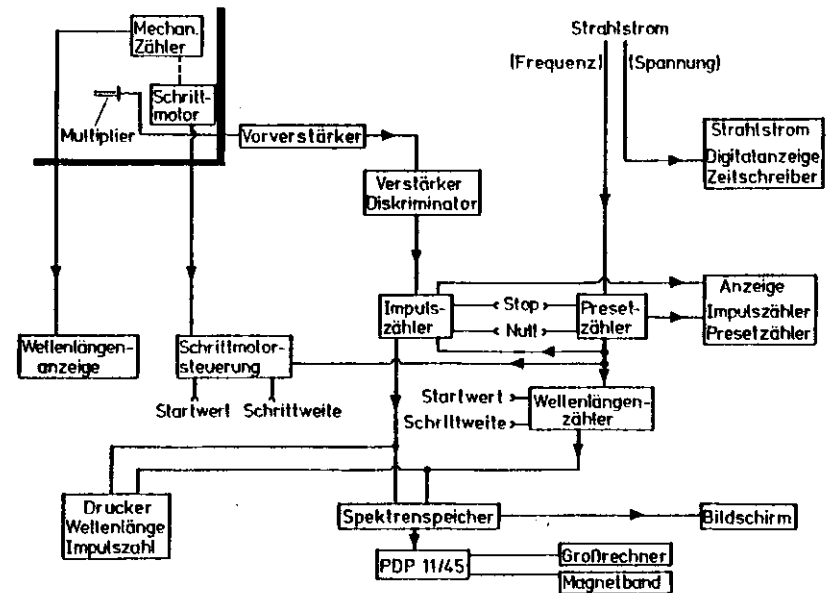


Abb. 6: Blockschalbild der Zähl- und Steuerelektronik

Meßstand übertragen. Das Gleichspannungssignal dient dazu, über ein Digitalvoltmeter und einen Zeitschreiber den Verlauf des Speicherringstromes zu verfolgen. Die Frequenz wird im Verhältnis 1 : 1000 untersetzt; die so erhaltenen Monitorimpulse werden in einen Presetzähler eingelesen, dessen maximale Zählzeit vorge wählt werden kann. Diese Zahl entspricht der Meßzeit pro Punkt in  $\mu\text{s}$ .

Nach dem Start der Messung sind die Zähler für die Meß- und Monitorimpulse geöffnet. Der Inhalt von Impuls- und Presetzähler wird am Meßplatz kontinuierlich angezeigt, so daß eine dauernde Kontrolle möglich ist. Bei auftretenden Störungen können beide Zähler gemeinsam angehalten oder gelöscht werden.

Hat der Presetzähler seinen vorgegebenen Wert erreicht, so werden die Meßwerte dokumentiert und der nächste Meßwert angesteuert. Im einzelnen läuft dabei folgendes ab: Impuls- und Presetzähler werden gestoppt, der Inhalt der binären Impuls- und Wellenlängenzähler in den Spektrenspeicher übertragen. Der Inhalt der dekadischen Impuls- und Wellenlängenzähler wird über einen Drucker ausgegeben, der außerdem noch eine fortlaufende Numerierung der Wertepaare mit ausdrückt. Der Schrittmotor wird um die vorgewählte Schrittzahl weitergefahren, die Schrittweite auf den Inhalt des Wellenlängenzählers aufaddiert. Impuls- und Presetzähler werden gelöscht und für neue Messungen freigegeben, sobald alle hier aufgezählten Funktionsabläufe beendet sind.

Die Zeitdauer für das Ansteuern des nächsten Meßpunktes wird bei kleinen Schrittweiten, wie sie bei den wesentlichen Messungen benutzt wurden, durch die Zeit für den Druckvorgang bestimmt und beträgt 0,3 s. Bei der Messung von Übersichtsspektren benötigt dagegen der Schrittmotor eine längere Zeit, um den Austrittsspalt entsprechend weiterzubewegen. Der jeweilige Inhalt des Spektrenspeichers wird auf einem Bildschirm am Meßplatz angezeigt, so daß eine laufende Kontrolle der Messung möglich ist.

Der Spektrenspeicher kann maximal 128 Zahlenpaare speichern. Ist diese Anzahl von Meßpunkten erreicht, muß der Inhalt des Spektrenspeichers auf die Magnetplatteneinheit des Rechners PDP 11/45 übertragen werden; bei Ausfall der Magnetplatteneinheit ist auch eine Übertragung auf Magnetband möglich. Gleichzeitig wird ein Kommentartext übertragen, der der weiteren Identifizierung des Spektrums dient. Sollte der Rechner ganz ausfallen, kann der Inhalt des Spektrenspeichers über einen XY-Schreiber zu Papier gebracht werden. Zu Kontrollzwecken steht die Druckerausgabe der Meßwerte zur Verfügung.

Die Weiterverarbeitung der Spektren erfolgt im wesentlichen auf dem Rechner PDP 11/45 in Verbindung mit dem Großrechner IBM 370. Die Möglichkeiten des für die Gruppe F41 entwickelten Auswerteprogramms sind ausführlich von Nielsen (N74) dargestellt worden. Es seien hier nur die wesentlichen Punkte erwähnt:

- Mit Hilfe der bekannten Dispersionsfunktion können die Spektren in einer eV-Skala dargestellt werden.
- Mehrmals gemessene Spektren können addiert und Spektrenteilstücke zusammengefügt werden.
- Die Spektren können über einen XY-Schreiber ausgegeben und auf Magnetband gespeichert werden.
- Spektren können durch Normierungskurven dividiert werden. Dies ermöglicht eine Darstellung der Meßkurven, wie sie zur weiteren Interpretation der Spektren benötigt wird.

### 3. Meßbedingungen am Speicherring DORIS

Die Meßbedingungen am Speicherring DORIS und die spektrale und räumliche Intensitätsverteilung der Synchrotronstrahlung sind ausführlich von Kosuch (K77) beschrieben worden. Während des Hauptteils der Messungen wurde der Speicherring im 120 Bunch-Betrieb bei Elektronenenergien zwischen 1,8 und 2,5 GeV betrieben.

In diesem Betriebsmodus beträgt die maximale Stromstärke etwa 200 mA. Die Experimentierschichten waren zu "runs" von 3 - 4 Wochen Dauer zusammengefaßt, in denen DORIS durchgehend Tag und Nacht für Experimente zur Verfügung stand; dazwischen lagen Maschinen- und Wartungsschichten, die sich über einen Zeitraum zwischen 14 Tagen und drei Monaten erstreckten. Auch während der Experimentierschichten waren häufig Ausfälle bis zu mehreren Tagen hinzunehmen.

Bei störungsfreiem Betrieb des Speicherrings, der i.a. erst mehrere Tage nach Beginn der Experimenteschichten erreicht wurde, erfolgte der Betrieb von DORIS in folgender Weise: der Speicherring wird mit Elektronen und Positronen gefüllt (maximal ca. 180 mA). Die Ströme werden gespeichert, wobei die Stromstärke annähernd exponentiell mit Halbwertszeiten von 4 - 8 Stunden abfällt. Nach etwa 3 - 4 Stunden werden Elektronen und Positronen nachgefüllt, wozu vorher meist die alte Füllung eliminiert wird. Übliche Zeiten für die Füllung liegen in der Größenordnung von 15 Minuten bis zu einer Stunde.

Abb. 7 zeigt einen typischen Verlauf des Speicherring-Elektronenstromes unter günstigen Bedingungen, d.h. mit einer von der Bedienungsmannschaft des Speicherringes beherrschten Strahloptik. In dieser Abbildung ist auch eine Testmessung zur richtigen Intensitätsnormierung durch den Monitor eingetragen. Diese Messung zeigt die Intensität der Röntgenemission des Graphits in der Nähe des Maximums in Abhängigkeit von der Zeit (Spalte 60  $\mu\text{m}$ , Abnahmewinkel  $10^\circ$ , Zählzeit 6000 mAs pro Punkt). In den Grenzen des statistischen Meßfehlers ist die normierte Intensität konstant. Dies zeigt, daß auch beim Nachfüllen des Elektronenstromes die Strahloptik des Speicherringes nicht in für das Experiment signifikanter Weise verändert wird.

Diese Aussage gilt auch für den Fall, daß die Strahloptik nicht den Anforderungen der Experimente im Strahlungslabor entspricht. Das ist z.B. gegeben, wenn

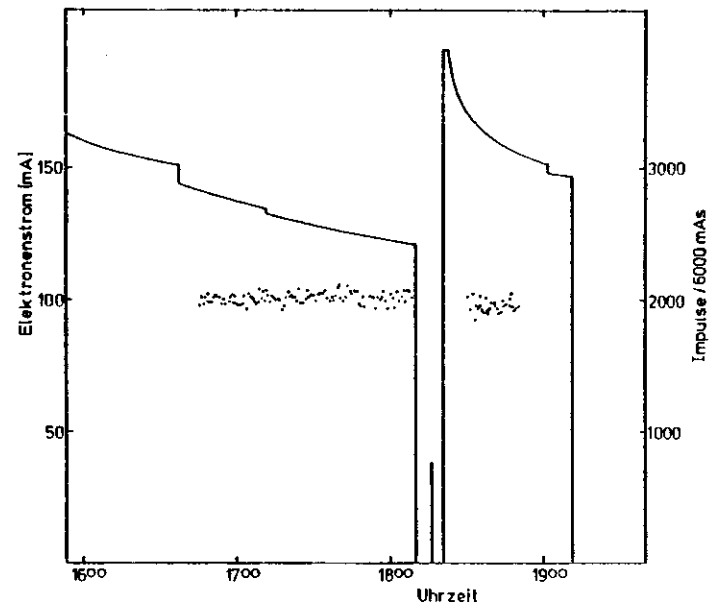


Abb. 7: Verlauf des Elektronenstroms in DORIS am 29. 6. 1977 (durchgezogen). Die Punkte zeigen, daß die Intensitätsschwankungen der Synchrotronstrahlung durch den Monitor ausreichend berücksichtigt werden.

die leicht wellenförmig verlaufende Elektronenbahn an der Stelle, an der die Synchrotronstrahlung abgenommen wird, einen merklichen Winkel zur Horizontalen bildet. Wegen der großen Entfernung zum Experiment (35 m) macht sich eine Winkelabweichung von 1 mrad bereits in einer Höhenabweichung des Zentrums der Synchrotronstrahlung von 35 mm bemerkbar. Da durch das Strahlrohrsystem Höhendifferenzen dieser Größenordnung nicht ohne weiteres ausgeglichen werden können, mußte in einigen Meßruns ganz auf Messungen verzichtet werden.

Aufgrund der verschiedenen Strahlagen ist die Strahlenbelastung durch die hochenergetische Komponente der Synchrotronstrahlung starken Schwankungen unterworfen, so daß die Strahlenschutzmessungen ständig wiederholt werden müssen. Auch bei niedrigen Elektronenenergien kann die Strahlenbelastung nicht vernachlässigt

werden. So führt z.B. schon bei der relativ geringen Elektronenenergie von 2,5 GeV und 150 mA Elektronenstrom die Streustrahlung von der Probe vor dem etwa 1 mm dicken Glasfenster zur Beobachtung der Proben am Strahleingangsstück zu einer Belastung von 60 mrad/h, falls an dieser Stelle keine Bleiglasabschirmung installiert ist. Elektronen mit Energien um 4,6 GeV, wie sie nach Beendigung der hier dargestellten Messung in DORIS gespeichert wurden, bewirken bei unvollständiger Abschirmung der Strahlrohre sogar eine Belastung von einigen rad/h.

#### 4. Auflösung und Energieeichung

Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit einem goldbedampften Replikagitter der Firma Bausch & Lomb (2400 Linien/mm, Blazwinkel  $1^\circ$ ) als dispergierendem Element. Es wurde für die Hauptteile der Spektren eine Energieauflösung von 0,7 eV erreicht, für die C K-Spektren von aufgefrorenem Benzol, Naphthalin und Anthracen von 0,5 eV. Die Breiten des Eintritts- und Austrittsspalt betragen dabei 40  $\mu\text{m}$  (0,7 eV Auflösung) bzw. 30  $\mu\text{m}$  (0,5 eV Auflösung), für die N K-Spektren 20  $\mu\text{m}$  und für die O K-Spektren 10  $\mu\text{m}$ . Die niederenergetischen Ausläufer der Spektren wurden mit einer Auflösung von 2,0 eV aufgenommen.

Aufgrund der Konstruktion des Spektrometers ist die Dispersion des Spektrums über die Rowlandschiene bekannt (F71). Zur absoluten Energieeichung wurde auf die Messungen anderer Autoren zurückgegriffen. Für die O K-Spektren wurde die Eichung bereits von Kosuch (K77) durchgeführt, für die N K-Spektren wurden Messungen der N K-Bande des hexagonalen Bornitrids von Fomichev und Rumsh (FR68) und von Hayasi (H68) herangezogen. Für die Eichung der C K-Spektren wurden außer der zweiten Ordnung von O K-Spektren auch Messungen von Beyreuther et al. (BHW75) an der C K-Bande von Graphit benutzt. Die Genauigkeit der absoluten Energieeichung liegt jeweils bei etwa  $\pm 0,3$  eV.

Bei dem verwendeten Spektrometer ist die Auflösung  $\Delta\lambda$  von der Wellenlänge  $\lambda$  unabhängig. Zur leichteren Interpretation der Spektren (siehe auch Kap. III.3.) wurde bei der Darstellung der meisten Spektren auf der Ordinate  $I(E)/E^2$  aufgetragen;  $I(E)$  ist dabei die Strahlungsleistung pro Energieintervall  $\Delta E$ ,  $E$  die Photonenergie. Die Umrechnung der pro Wellenlängenintervall gemessenen Impulszahlen  $N(\lambda)$  erfolgt dabei nach der Beziehung  $I(E)/E^2 \sim N(\lambda)/E^3$  (W64).

Die Intensität der emittierten Strahlung hängt außer von der Intensität der anregenden Strahlung auch stark von der untersuchten Substanz und dem Abnahmewinkel der Strahlung von der Probenoberfläche ab. Typische Zählraten für die Spektren der untersuchten Substanzen liegen im Maximum des Spektrums für 0,7 eV Auflösung,  $10^\circ$  Abnahmewinkel und 160 mA Elektronenstrom im Speicherring bei etwa 1000 Impulsen/Minute.



### III. Grundlagen zur Interpretation der Röntgenspektren

Röntgenemissionsspektren, die durch Übergänge von Valenzelektronen in ein inneres Niveau entstehen, geben wesentliche Aufschlüsse über den Aufbau der Valenzzustände des untersuchten Moleküls oder Festkörpers. Die Interpretation der Spektren erfolgt bis heute fast durchweg in der Einelektronennäherung. In diesem Kapitel sollen zunächst die bekannten Grundlagen zur Interpretation der Spektren dargestellt werden, wie sie in Lehr- und Handbüchern zu finden sind (z.B. B57, T57, M.S77). Nach einer kurzen Behandlung der Molekülorbitaltheorie, soweit sie zum Verständnis der aufgenommenen Spektren nötig ist, wird dann auf die Auswahlregeln und die Intensitätsverteilung der Spektren eingegangen. Anschließend wird die anisotrope Emission der Röntgenstrahlung erläutert, und zum Schluß folgen einige Bemerkungen über den Zusammenhang zwischen Röntgen- und Photoemissionsspektren.

#### 1. Theoretische Grundlagen

Die Wahrscheinlichkeit  $p_{if}$  für den Übergang eines Elektrons aus dem Anfangszustand  $\psi_i$  in den Endzustand  $\psi_f$  unter Emission eines Photons der Energie  $E = h\nu$  ist durch den Ausdruck

$$p_{if} = \frac{e^2 E}{2 \cdot \pi \cdot m^2 c^3} \delta(E_f - E_i + E) |M_{if}|^2 \quad (III.1)$$

gegeben (T57).  $E_i$  und  $E_f$  sind dabei die (negativen) Bindungsenergien der Zustände  $\psi_i$  und  $\psi_f$ . Die Deltafunktion drückt die Erhaltung der Energie beim Emissionsprozeß aus. Das Matrixelement  $M_{if}$  berechnet sich in der Dipolnäherung zu

$$M_{if} = \int \psi_f^* \vec{V} \psi_i d\tau \quad (III.2)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit  $p_{if}$  ist proportional zur Anzahl der pro Zeiteinheit durch Übergänge von  $\psi_i$  nach  $\psi_f$  emittierten Photonen. Zur Bestimmung der Intensitätsverteilung  $I(E)$  des Röntgenspektrums ist  $p_{if}$  mit der Photonenenergie

$E$  zu multiplizieren und über alle Anfangs- und Endzustände zu summieren:

$$I(E) \sim E^2 \cdot \sum_{i,f} \delta(E_f - E_i + E) |M_{if}|^2 \quad (III.3)$$

Bei Festkörpern ist die Summation durch eine Integration zu ersetzen und man findet

$$I(E) \sim E^2 \cdot \int \frac{|M_{if}|^2 dS}{|v_{\vec{k}}(E_f - E_i)|_{E_f - E_i + E = 0}} \quad ; \quad (III.4)$$

die Integration ist über die Fläche konstanter Energie  $E = E_i - E_f$  durchzuführen. Falls nur Übergänge in einen bestimmten Endzustand betrachtet werden, vereinfacht sich (III.4) zu

$$I(E) \sim E^2 \cdot \int \frac{|M_{if}|^2 dS}{|v_{\vec{k}E_i}|} \quad , \quad (III.5)$$

da die Energie des Endzustandes bei Röntgenspektren unabhängig vom Wellenvektor  $\vec{k}$  ist. Die Integration erstreckt sich jetzt über die Fläche konstanter Energie  $E_i(\vec{k})$ .

Es ist üblich, (III.5) anzunähern durch

$$I(E) \sim E^2 \cdot |M_{if}|^2 \cdot Z(E_i) \quad , \quad (III.6)$$

wobei die Zustandsdichte  $Z(E_i)$  gegeben ist durch

$$Z(E_i) = \int \frac{dS}{|v_{\vec{k}E_i}|} \quad . \quad (III.7)$$

Zur Interpretation der Röntgenspektren ist es sinnvoll, die Zustandsdichte  $Z(E_i)$  darzustellen als Reihenentwicklung nach lokalen partiellen Zustandsdichten  $Z_{1,A}^A(E_i)$ , worunter die Zustandsdichte mit s-, p-, d- usw. Charakter in einer geeignet gewählten Umgebung des Atoms A verstanden wird:

$$Z(E_i) = \sum_{1,A} Z_{1,A}^A(E_i) \quad ; \quad (III.8)$$

dabei ist über alle Drehimpulse  $l$  und die im Festkörper vertretenen Atomsorten A zu summieren.

Zum Röntgenspektrum tragen nur die lokalen partiellen Zustandsdichten bei, die der gleichen Atomsorte zuzuordnen sind wie der betrachtete Endzustand  $\Psi_f$ , und die außerdem die Dipolauswahlregel  $\Delta l = \pm 1$  erfüllen. So erhält man beispielsweise für die Spektren des Bornitrids BN:

$$I_K^B(E) \sim E^2 \cdot \delta(E_f^B - E_i + E) \cdot |M_{if}^B|^2 \cdot Z_P^B(E_i) \quad (111.9)$$

$$I_K^N(E) \sim E^2 \cdot \delta(E_f^N - E_i + E) \cdot |M_{if}^N|^2 \cdot Z_P^N(E_i)$$

Bei der Interpretation der Röntgenspektren von Molekülen haben die atomaren Komponenten der Molekülorbitale eine ähnliche Bedeutung wie die lokalen partiellen Zustandsdichten bei der Interpretation der Festkörperspektren. Dieses soll im folgenden näher ausgeführt werden.

2. Molekülorbitale

Zur Charakterisierung der Wellenfunktionen von Valenzelektronen in Molekülen sind Symmetriebetrachtungen erforderlich, die mathematisch im Rahmen der Gruppentheorie durchgeführt werden (H66, H75, J073). Dazu muß bekannt sein, welcher Punktgruppe das betrachtete Molekül angehört. In Abb. 8 ist für die untersuchten Moleküle neben der Strukturformel die Punktgruppe in Schoenflies-Symbolen angegeben; in Klammern ist auch die Bezeichnung nach Hermann-Mauguin angeführt. In der Molekülphysik ist die Bezeichnung durch Schoenflies-Symbole üblich.

Als z-Achse des Moleküls wird die Drehachse mit der höchsten Zähligkeit festgelegt. Gibt es mehrere Drehachsen höchster Zähligkeit, wird die Achse gewählt, die durch die meisten Atome hindurchgeht. Die Achseurichtungen sind in Abb. 8 mit angegeben; die z-Achse steht i.a. nicht senkrecht auf der Molekülebene.

Wellenfunktionen haben i.a. eine geringere Symmetrie als die Gleichgewichtslage der Kerne; z.B. kann bei Anwendung einer Symmetrioperation das Vorzeichen

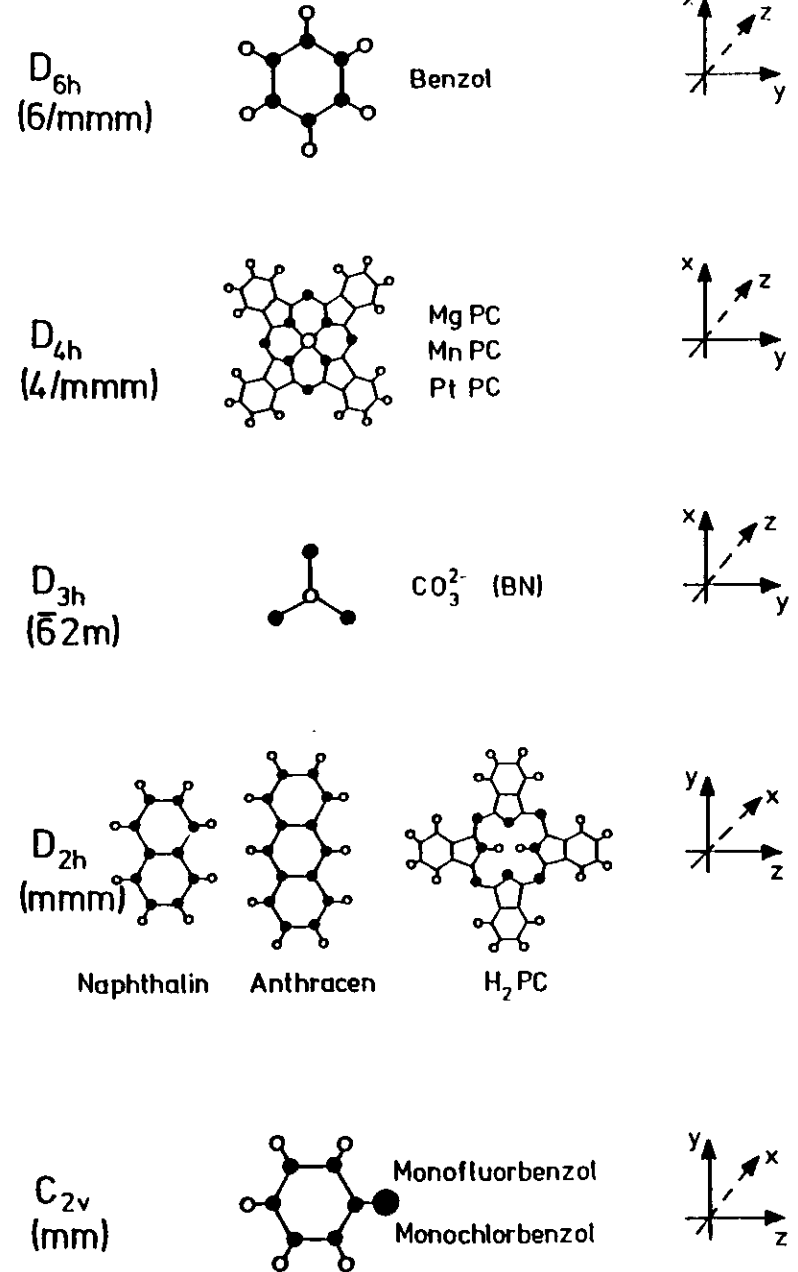


Abb. 8: Die untersuchten Moleküle und ihre Symmetrie (PC = Phthalocyanin)

einer Wellenfunktion geändert werden. Entsprechend ihrem Verhalten bei Anwendung der Symmetrioperationen werden die Wellenfunktionen nach Symmetrierassen gegliedert. Für die Bezeichnung der Symmetrierassen wird in dieser Arbeit die Nomenklatur übernommen, wie sie in der neueren Literatur allgemein üblich ist (siehe z.B. H66, Seite 563ff, J073, Seite 160ff oder H75, Seite 64ff). Die Symmetrieeigenschaften der einzelnen Rassen werden vollständig durch die sogenannten Charaktertafeln beschrieben, die in vielen Lehrbüchern zu finden sind (z.B. J073, H75).

Jedes Molekülorbital (MO) wird beschrieben durch eine Wellenfunktion  $\Psi$ , die sich über das ganze Molekül erstrecken kann. Die Wellenfunktionen sind so normiert, daß gilt:  $\int \Psi^* \Psi d\tau = 1$ . Ähnlich wie bei Atomorbitalen (AO) im Atom werden die MOs nach steigender Energie mit den vorhandenen Elektronen besetzt, wobei jedes MO ein Elektronenpaar aufnehmen kann.

Viele Methoden zur Konstruktion von MO-Wellenfunktionen gehen von der Annahme aus, daß ein MO in der Nähe eines Atomkerns einer AO-Wellenfunktion des betreffenden Atoms ähnlich sein sollte. Deshalb werden die MO-Wellenfunktionen  $\Psi$  als Linearkombination der AO-Wellenfunktionen  $\phi$  ausgedrückt:

$$\Psi \sim \sum_i c_i \phi_i \quad (III.10)$$

Die einzelnen AOs sind dabei auch so normiert, daß gilt:  $\int \phi^* \phi d\tau = 1$ .

Es hat sich eingebürgert, die Symmetrieeigenschaften von Eielektronen-Wellenfunktionen (Molekülorbitalen) mit kleinen Buchstaben zu bezeichnen; für die Symmetrie der Gesamtelektronen-Wellenfunktion benutzt man große Buchstaben. In dieser Arbeit werden Übergänge durchgehend im Eielektronenbild beschrieben, entsprechend werden nur kleine Buchstaben verwendet.

Die Anzahl der besetzten MOs eines Moleküls richtet sich nach der Zahl

der Valenzelektronen und danach, wieviele der Orbitale entartet sind. Für die in dieser Arbeit behandelten Moleküle gibt Tab. 1 die Anzahl der besetzten MOs an, aufgeteilt nach  $\pi$ - und  $\sigma$ -Orbitalen. Bei diesen ebenen Molekülen sollen dabei unter  $\sigma$ -Orbitalen solche verstanden werden, deren Wellenfunktionen sich symmetrisch bei einer Spiegelung an der Molekülebene verhalten, während Wellenfunktionen von  $\pi$ -Orbitalen sich antisymmetrisch verhalten.

Aus der Symmetrie der Wellenfunktion kann in begrenztem Umfang auf ihre Zusammensetzung aus atomaren Komponenten geschlossen werden.  $\pi$ -Orbitale können keine s-Anteile und nur p-Anteilen mit  $p_z$ -Symmetrie enthalten, wobei die z-Achse senkrecht zur Molekülebene steht;  $\sigma$ -Orbitale können entsprechend keine  $p_z$ -Anteile enthalten. Ein  $b_{2u}$ -Orbital in der Punktgruppe  $D_{6h}$  (entsprechend  $a_2'$  in  $D_{3h}$ ) kann keine s- oder  $p_z$ -Anteile enthalten, da die Wellenfunktion antisymmetrisch ist bei der Spiegelung an einer Ebene durch zwei Atome bzw. ein Atom, die senkrecht zur Molekülebene steht. I.a. kann man jedoch nur aufgrund von Berechnungen detailliertere Aussagen über die Zusammensetzung der Orbitale machen.

Tab. 1: Anzahl der Valenzelektronen und der besetzten Valenzorbitale für die untersuchten Moleküle

Substanz	Valenzelektronen	Besetzte Orbitale
Benzol ( $C_6H_6$ )	30	8 $\sigma$ - und 2 $\pi$ -Orbitale
Naphthalin ( $C_{10}H_8$ )	48	19 $\sigma$ - und 5 $\pi$ -Orbitale
Anthracen ( $C_{14}H_{10}$ )	66	26 $\sigma$ - und 7 $\pi$ -Orbitale
Monofluorbenzol ( $C_6H_5F$ )	36	14 $\sigma$ - und 4 $\pi$ -Orbitale
Monochlorbenzol ( $C_6H_5Cl$ )		
Phthalocyanine ( $Me(C_8N_2H_4)_4$ ) Gerüst	184	92 Orbitale bei $D_{2h}$ -Symmetrie

### 3. Auswahlregeln und spektrale Intensitätsverteilung

Wie bereits oben ausgeführt, wird die Intensitätsverteilung der Röntgenspektren wesentlich durch das Matrixelement

$$M_{if} = \int \psi_f^* \vec{v} \psi_i \, d\tau \quad (III.2)$$

bestimmt. Mit Hilfe der Gruppentheorie läßt sich in vielen Fällen einfach entscheiden, für welche Polarisation des emittierten Lichtes das Matrixelement von Null verschieden ist. Notwendige Voraussetzung dafür ist, daß die Symmetrierasse der Größe unter dem Integral die totalsymmetrische Rasse enthält. Die zur Bestimmung der Symmetrierasse notwendigen Rechnungen werden in einschlägigen Lehrbüchern der Gruppentheorie behandelt (z.B. H75).

In den Tab. 2a - 2e sind die erlaubten Übergänge (mit Angabe der möglichen Schwingungsrichtung des E-Vektors des emittierten Lichtes) für die Punktgruppen aufgeführt, zu denen die in dieser Arbeit behandelten Moleküle gehören. Für die Punktgruppe  $D_{4h}$  wurde die Berechnung neu vorgenommen, die Tabellen für die übrigen Gruppen wurden einem Buch von Herzberg entnommen (H66). Die 1s-Orbitale, in die die Röntgenübergänge bei K-Spektren stattfinden, gehören nur jeweils einigen wenigen Symmetrierassen an, die gesondert gekennzeichnet sind.

In den Tabellen ist jeweils angegeben, ob es sich um ein  $\sigma$ - oder  $\pi$ -Orbital handelt. Einige Symmetrierassen, z.B.  $b_{1g}$  und  $a_{1u}$  in der Gruppe  $D_{6h}$ , werden durch die Kombination von atomaren s- und p-Anteilen nicht erzeugt; die Übergänge in die 1s-Niveaus sind bei diesen Orbitalen verboten. In den Termschemata der in dieser Arbeit untersuchten Moleküle kommen Orbitale dieser Symmetrie aber nicht vor, da die Moleküle nur Atome der 1. und 2. Reihe des Periodensystems enthalten (Ausnahme: Chlor im Chlorbenzol).

Aus Orbitalen mit  $\sigma$ - oder  $\pi$ -Charakter sind immer Übergänge in mindestens eines

$C_{2v}$	$\sigma$	$\pi$	$\pi$	$\sigma$
	$a_1$	$a_2$	$b_1$	$b_2$
1s $a_1$	z		x	y
$a_2$		z	y	x
$b_1$	x	y	z	
1s $b_2$	y	x		z

Tab. 2a - 2e: Auswahlregeln für dipolerlaubte Übergänge in Molekülen verschiedener Symmetrie; x, y und z bezeichnet die mögliche Schwingungsrichtung des E-Vektors der emittierten Strahlung. In den Zeilen ist angegeben, ob es sich bei den Valenzzuständen um ein  $\pi$ - oder  $\sigma$ -Orbital handelt, mögliche 1s-Niveaus bei den

Tab. 2a

$D_{2h}$	$\sigma$	$\pi$	$\pi$	$\sigma$	$\pi$	$\sigma$	$\sigma$	$\pi$	
	$a_g$	$b_{1g}$	$b_{2g}$	$b_{3g}$	$a_u$	$b_{1u}$	$b_{2u}$	$b_{3u}$	
1s $a_g$							z	y	x
$b_{1g}$						z		x	y
$b_{2g}$					y	x			z
1s $b_{3g}$					x	y	z		
$a_u$		z	y	x					
1s $b_{1u}$	z		x	y					
1s $b_{2u}$	y	x		z					
$b_{3u}$	x	y	z						

Rumpfstufen sind in den Spalten gekennzeichnet.

Tab. 2b

$D_{3h}$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\pi$	$\pi$	
	$a_1'$	$a_2'$	$e'$	$a_1''$	$a_2''$	$e''$
1s $a_1'$			x,y		z	
$a_2'$			x,y	z		
1s $e'$	x,y	x,y	x,y			z
$a_1''$		z				x,y
$a_2''$	z					x,y
$e''$			z	x,y	x,y	x,y

Tab. 2c

D <sub>4h</sub>	σ	σ	σ	σ	π	π	π	π	σ	
	a <sub>1g</sub>	a <sub>2g</sub>	b <sub>1g</sub>	b <sub>2g</sub>	e <sub>g</sub>	a <sub>1u</sub>	a <sub>2u</sub>	b <sub>1u</sub>	b <sub>2u</sub>	e <sub>u</sub>
1s a <sub>1g</sub>							z			x,y
a <sub>2g</sub>						z				x,y
1s b <sub>1g</sub>									z	x,y
b <sub>2g</sub>								z		x,y
e <sub>g</sub>					x,y	x,y	x,y	x,y		z
a <sub>1u</sub>		z			x,y					
a <sub>2u</sub>	z				x,y					
b <sub>1u</sub>				z	x,y					
b <sub>2u</sub>			z		x,y					
1s e <sub>u</sub>	x,y	x,y	x,y	x,y	z					

Tab. 2d

D <sub>6h</sub>	σ	σ	π	π	σ	π	σ	σ	σ	π		
	a <sub>1g</sub>	a <sub>2g</sub>	b <sub>1g</sub>	b <sub>2g</sub>	e <sub>1g</sub>	e <sub>2g</sub>	a <sub>1u</sub>	a <sub>2u</sub>	b <sub>1u</sub>	b <sub>2u</sub>	e <sub>1u</sub>	e <sub>2u</sub>
1s a <sub>1g</sub>								z			x,y	
a <sub>2g</sub>							z				x,y	
b <sub>1g</sub>									z		x,y	
b <sub>2g</sub>									z		x,y	
e <sub>1g</sub>					x,y	x,y				z	x,y	
1s e <sub>2g</sub>								x,y	x,y	x,y	z	
a <sub>1u</sub>		z			x,y							
a <sub>2u</sub>	z				x,y							
1s b <sub>1u</sub>				z	x,y							
b <sub>2u</sub>			z		x,y							
1s e <sub>1u</sub>	x,y	x,y			z	x,y						
e <sub>2u</sub>		x,y	x,y	x,y	z							

Tab. 2e

der 1s-Orbitale erlaubt. Man erkennt unmittelbar, daß Übergänge aus π-Orbitalen immer linear senkrecht zur Molekülebene, Übergänge aus σ-Orbitalen immer in der Molekülebene polarisiert sind. Nichtpolarisierte Übergänge treten in den hier untersuchten Fällen nicht auf.

Für Raumgruppen ist die Berechnung der erlaubten Übergänge und ihrer Polarisation in ähnlicher Weise möglich wie für Punktgruppen. Die Berechnung ist allerdings für jeden Punkt der Brioullinzone (oder zumindest für die hochsymmetrischen Punkte) gesondert durchzuführen und ist daher i.a. recht umfangreich. Da in dieser Arbeit als einziger Festkörper das hexagonale Bornitrid untersucht wird, werden die Auswahlregeln im Zusammenhang mit der Diskussion der Spektren behandelt. Es sei hier nur erwähnt, daß das Übergangsmoment bei Übergängen aus dem π-Band senkrecht zur Schichtebene polarisiert ist, bei Übergängen aus dem σ-Band ist es in der Schichtebene polarisiert.

Die in den Tabellen zusammengefaßten Auswahlregeln machen nur Aussagen darüber, ob ein Übergang erlaubt ist, nicht darüber, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein erlaubter Übergang stattfindet. Zur tatsächlichen Berechnung des Matrixelementes ist es nützlich, (III.2) leicht umzuformen:

$$|M_{if}|^2 \sim |(E_f - E_i) \cdot \int \psi_f^* \vec{r} \psi_i \, d\tau|^2 \quad (III.11)$$

Im folgenden wird von der Näherung ausgegangen, daß, obwohl sich die MO-Wellenfunktionen über das ganze Molekül erstrecken, zum Röntgenspektrum nur die AOs des Atoms beitragen, bei dem das Loch erzeugt wurde. Wegen der atomaren Dipolauswahlregel  $\Delta l = \pm 1$  tragen zu den K-Spektren dann nur die p-Anteile des MOs bei, und das Matrixelement läßt sich durch Entwicklungskoeffizienten des Molekülorbitals nach den Atomorbitalen ausdrücken (M70, KM71):

$$|M_{if}|^2 \sim E^2 \sum_i c_i(A)$$

wobei  $c_i(A)$  bei K-Spektren die Entwicklungskoeffizienten nach den 2p-Anteilen der betreffenden Atomsorte sind. Beim Benzol sind z.B. die Intensitäten für die

einzelnen Orbitale gegeben durch

$$I(E)_{C K}^{\text{Benzol}} \sim E^4 \cdot \sum_{i=1}^6 c_i^2 (C 2p) \quad (III.12)$$

$$N(E)_{C k}^{\text{Benzol}} \sim E^3 \cdot \sum_{i=1}^6 c_i^2 (C 2p) \quad (III.13)$$

$N(E)$  ist dabei die pro Energieintervall gemessene Zahl der Photonen.

An dieser Stelle sind leicht Mißverständnisse möglich, die daher rühren, daß i.a.  $\sum c_i^2 \neq 1$  gilt, da die verschiedenen AOs zueinander nicht orthogonal sind. Ein Beispiel soll die Konsequenzen verdeutlichen: Beim Benzol sind das  $1a_{2u}$ - und das  $1e_{1g}$ -Orbital (zwei bzw. vier Elektronen)  $\pi$ -Orbitale, die beide vollständig aus C 2p<sub>z</sub>-AOs aufgebaut sind. Allerdings gibt die Summe der Quadrate der Entwicklungskoeffizienten nicht die Anzahl der  $\pi$ -Elektronen wieder, vielmehr findet

$$\text{man nach SSLL71: } |e_{1g}| : \sum c_i^2 = 1,69$$

$$|a_{2u}| : \sum c_i^2 = 0,66.$$

Das Verhältnis ist also nicht 4:2, sondern nur 4:1,56, und Effekte dieser Größenordnung sollten sich auch in den Röntgenemissionspektren bemerkbar machen.

Man kann sich dieses Verhalten auch anschaulich klar machen. Das  $a_{2u}$ -Orbital hat im Gegensatz zum  $e_{1g}$ -Orbital keine Nullstelle zwischen den Atomen. Da beide Wellenfunktionen die Normierungsbedingung  $\int \Psi^* \Psi d\tau = 1$  erfüllen, müssen die Wellenfunktionen in der Nähe der Atome für das  $e_{1g}$ -Orbital größere Werte annehmen als für das  $a_{2u}$ -Orbital. Allgemein sollte es so sein, daß stark bindende Orbitale schwächer zum Röntgenspektrum beitragen als einsame Elektronenpaare oder gar antibindende Orbitale mit gleichen Anteilen der entsprechenden Atomsorte.

Zur einfacheren Interpretation wird bereits bei der Darstellung der Spektren der langsam variierende Term  $E^2$  in der Übergangswahrscheinlichkeit berücksichtigt; es wird  $I(E)/E^2 \sim N(E)/E$  gegen die Energie  $E$  der Röntgenquanten aufgetragen. Lediglich in Abb. 16 wurde zum direkten Vergleich mit der Summe der Quadrate der

Entwicklungskoeffizienten der MOs nach den C 2p-Komponenten  $N(E)/E^3$  gegen die Photonenenergie  $E$  aufgetragen.

#### 4. Anisotrope Emission der Strahlung

Mit der Polarisation der emittierten charakteristischen Strahlung, wie sie oben behandelt wurde, ist eine bevorzugte Emission der Strahlung senkrecht zur Polarisationsrichtung verbunden. Durch winkelabhängige Messungen an Einkristallen oder an teilweise orientierten Kristalliten ist dadurch eine Trennung der verschiedenen Strahlungskomponenten möglich.

##### a) Grundlagen

Die anisotrope Emission elektromagnetischer Strahlung von orientierten Atomen, Molekülen oder Festkörpern ist im Prinzip seit Jahrzehnten bekannt (F61), die Anwendung dieser Erscheinung im Röntgenbereich ist allerdings wesentlich jüngeren Datums. Die physikalischen Grundlagen sind hier ganz analog denjenigen, die man in Lehrbüchern z.B. bei der Behandlung des normalen Zeeman-Effektes findet.

Vom atomaren Standpunkt aus gesehen wird zusätzlich zur Dipolauswahlregel  $\Delta l = \pm 1$  die Auswahlregel  $\Delta m = 0, \pm 1$  berücksichtigt ( $l$ : Drehimpulsquantenzahl,  $m$ : magnetische Quantenzahl). Übergänge mit  $\Delta m = 0$  führen zur Emission der  $\pi$ -Strahlung, bei der der E-Vektor der emittierten Strahlung senkrecht zur Molekülebene schwingt. Bei Übergängen mit  $\Delta m = \pm 1$  schwingt der E-Vektor in der Molekülebene ( $\sigma$ -Strahlung). Die Richtungscharakteristik der emittierten Strahlung entspricht der von Dipolen, die senkrecht zur Molekülebene ( $\pi$ -Strahlung) bzw. zueinander rechtwinklig in der Ebene orientiert sind ( $\sigma$ -Strahlung). Dabei haben drei oder mehr unter gleichen Winkeln gekreuzte Dipole in der Molekülebene dieselbe Richtungscharakteristik wie zwei Dipole.

Es wird im folgenden davon ausgegangen, daß die in dieser Arbeit untersuchten Substanzen nur eine Vorzugsrichtung haben (als z-Richtung bezeichnet) und daß senkrecht dazu alle Richtungen gleichwertig sind. Es gibt allerdings auch Substanzen, bei denen diese Voraussetzung nicht erfüllt ist; dann ist eine "dreidimensionale" Anisotropie zu erwarten. Ein Beispiel dafür ist das  $\text{NO}_2^-$ -Ion mit der Punktgruppe  $C_{2v}$ , bei dem die N K-Emission eine solche dreidimensionale Anisotropie zeigen sollte.

Bei Molekulkristallen ist zu unterscheiden zwischen den Symmetrierichtungen des Kristalls und den Symmetrierichtungen der Moleküle. Für die in dieser Arbeit untersuchten Röntgenspektren ist in erster Linie die Symmetrie in der lokalen Umgebung des emittierenden Atoms bestimmend, von Bedeutung ist daher hauptsächlich die Symmetrie der Moleküle. Da im K-Niveau nur Elektronen mit der magnetischen Quantenzahl  $m=0$  vorkommen können, führen Übergänge von Valenzelektronen mit  $m=+1$  zur  $\sigma$ -Emission und Übergänge von Valenzelektronen mit  $m=0$  zur  $\pi$ -Emission.

Dies ist allerdings nur solange richtig, wie keine Spinumklappprozesse des Elektrons bei Röntgenübergängen auftreten, denn die korrekte Regel für  $\pi$ -Übergänge wäre  $\Delta j=0$  bzw. für  $\sigma$ -Übergänge  $\Delta j=\pm 1$ ;  $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$  ist dabei der Gesamtdrehimpuls des Elektrons,  $\vec{s}$  der Gesamtspin. Bei leichten Atomen, wie sie in dieser Arbeit behandelt werden, ist die Spin-Bahn-Kopplung im allgemeinen recht schwach, und Übergänge mit  $\Delta s \neq 0$  sollten daher keine große Intensität in der Emission zeigen.

Bei L-Spektren und höheren Serien wird die Situation komplizierter, da hier auch das Rumpfniveau, aus dem das Elektron herausgeschlagen wird, Elektronen mit verschiedenen magnetischen Quantenzahlen enthält. Bei Anregung mit der polarisierten Synchrotronstrahlung können dabei Elektronen mit bestimmter magnetischer Quantenzahl bevorzugt aus dem Rumpfniveau herausgeschlagen werden. Dadurch kann auch bei solchen Substanzen eine anisotrope Emission zustande kommen, bei denen es von den Valenzelektronenzuständen her nicht zu erwarten wäre (S76).

### b) Zerlegung der Emissionsspektren in $\pi$ - und $\sigma$ -Anteile

Bei den K-Spektren lassen sich durch Messungen unter verschiedenen Winkeln zur Molekülebene die  $\pi$ - und  $\sigma$ -Anteile des Spektrums voneinander trennen. Da die emittierte Strahlung bei allen Übergängen aus Valenzzuständen mit  $\pi$ - oder  $\sigma$ -Charakter jeweils dieselbe Richtungsabhängigkeit zeigt, ist die Form der Teilspektren winkelunabhängig. Die Teilspektren tragen jedoch mit winkelabhängigen Intensitätsfaktoren zur Gesamtemissionsbande bei. Man kann daher das Emissionsspektrum  $I(\delta, E)$ , das unter einem Abnahmewinkel  $\delta$  zur Probenoberfläche emittiert wird, darstellen als

$$I(\delta, E) = f_{\sigma}(\delta) \cdot I_{\sigma}^0(E) + f_{\pi}(\delta) \cdot I_{\pi}^0(E) . \quad (III.14)$$

Die Teilspektren  $I_{\sigma}^0(E)$  und  $I_{\pi}^0(E)$  sollen dabei die mit maximal möglicher Intensität emittierten Spektren darstellen, so daß die winkelabhängigen Intensitätsfaktoren auf Werte zwischen 0 und 1 beschränkt sind.

Für eine vollständig orientierte Probe (Einkristall) liefert die Dipolcharakteristik

$$f_{\sigma}(\delta) = \frac{1}{2} (1 + \sin^2 \delta), \quad f_{\pi}(\delta) = \cos^2 \delta . \quad (III.15)$$

Wie im Kap. V.2a gezeigt wird, gilt für einen Polykristall mit isotroper Verteilung der Kristallite

$$f_{\sigma}(\delta) = f_{\pi}(\delta) = \frac{2}{3} . \quad (III.16)$$

Bei der Bestimmung der Teilspektren erweist es sich als günstig, daß die  $\pi$ -Elektronen i.a. nur schwach gebunden sind, so daß bei allen in dieser Arbeit untersuchten Substanzen zum niederenergetischen Teil des Spektrums nur die  $\sigma$ -Anteile beitragen. Durch geeignete Intensitätsnormierung kann man daher in diesem Bereich die Spektren für alle Abnahmewinkel identisch machen:

$$\frac{1}{f_{\sigma}(\delta)} \cdot I(\delta, E) = I_{\sigma}^0(E) + \frac{f_{\pi}(\delta)}{f_{\sigma}(\delta)} \cdot I_{\pi}^0(E) . \quad (III.17)$$

Subtrahiert man zwei aneinander angepaßte Emissionsspektren für verschiedene Abnahmewinkel voneinander, so erhält man, abgesehen von Intensitätsfaktoren, den  $\pi$ -Anteil:

$$\frac{1}{f_o(\delta_1)} \cdot I(\delta_1, E) - \frac{1}{f_o(\delta_2)} \cdot I(\delta_2, E) = \left[ \frac{f_\pi(\delta_1)}{f_o(\delta_1)} - \frac{f_\pi(\delta_2)}{f_o(\delta_2)} \right] I_\pi^o(E) \quad (\text{III.18})$$

Die Form des  $\sigma$ -Anteils  $I_\sigma^o(E)$  wird dadurch bestimmt, daß man die Emissionsspektren  $I(\delta, E)$  für alle Abnahmewinkel  $\delta$  durch Formel (III.14) darstellen können muß. Der  $\sigma$ -Anteil ist durch diese Forderung, falls das Spektrum für mehr als zwei Abnahmewinkel gemessen wurde, meist eindeutig festgelegt. Die Zerlegung ist besonders einfach durchzuführen, wenn ein Gebiet vorhanden ist, in dem nur der  $\pi$ -Anteil zur Emission beiträgt.

### c) Vortäuschen einer anisotropen Emission durch Selbstabsorption

Selbstabsorption bedeutet, daß ein Teil der emittierten Strahlung in der Probe selbst wieder absorbiert wird. Die Absorption ist im niederenergetischen Teil des Spektrums größer als im hochenergetischen (falls innerhalb des Spektrums keine Absorptionskante eines Bindungspartners auftritt); außerdem ist die Selbstabsorption bei kleinen Abnahmewinkeln größer als bei großen Abnahmewinkeln, da bei kleinen Abnahmewinkeln die Strahlung einen längeren Weg in der Probe zurücklegt.

Paßt man die Emissionsspektren für verschiedene Abnahmewinkel in einem Punkt im niederenergetischen Teil des Spektrums einander an, so kann durch Selbstabsorption bewirkt werden, daß für kleine Abnahmewinkel der hochenergetische Teil des Spektrums überbetont wird. Dieser Effekt geht also in die gleiche Richtung wie die Winkelabhängigkeit der Röntgenemission von Substanzen, bei denen die Molekül- oder Schichtebene parallel zur Probenoberfläche liegt und der  $\pi$ -Anteil sich im hochenergetischen Teil des Spektrums befindet.

Eine genaue Abschätzung des Einflusses der Selbstabsorption scheidet i.a. daran, daß der Absorptionskoeffizient der jeweiligen Verbindung in diesem Energiebereich nicht bekannt ist; man muß sich daher mit den Absorptionskoeffizienten der beteiligten Elemente behelfen. Eine solche grobe Abschätzung führt zu dem Ergebnis, daß für keine der in dieser Arbeit behandelten Substanzen aufgrund der Selbstabsorption die relativen Intensitäten der Strukturen im Spektrum um mehr als 15% verändert werden sollten. Dies liegt weit unter den Effekten, die bei der Untersuchung der Winkelabhängigkeit der Spektren beobachtet wurden. Keiner der Bindungspartner zeigt in dem untersuchten Energiebereich eine Absorptionskante und alle untersuchten Substanzen sind Isolatoren, so daß qualitativ der Einfluß der Selbstabsorption im hochenergetischen und im niederenergetischen Bereich gleich sein sollte. Da bei allen Untersuchungen zur Winkelabhängigkeit im niederenergetischen Teil des Röntgenemissionsspektrums über einen Bereich von ca. 15 eV eine Anpassung der Spektren für verschiedene Abnahmewinkel möglich ist, sollte auch im hochenergetischen Teil kein starker Einfluß der Selbstabsorption vorliegen. Es wird daher keine Korrektur für die Selbstabsorption vorgenommen.

## 5. Röntgen- und Photoemissionsspektren

Die Interpretation der Röntgenemissionsspektren wird durch die Hinzuziehung weiteren experimentellen Materials wesentlich erleichtert. In erster Linie bietet sich die Kombination mit Photoelektronenspektren an, da hier ebenso wie in den Röntgenspektren die Verteilung der Elektronen auf die Valenzzustände der entscheidende Parameter für die Strukturen im Spektrum ist, während der Endzustand der Elektronen in beiden Fällen von untergeordneter Bedeutung ist.

Abb. 9 zeigt schematisch das Prinzip der beiden Untersuchungsmethoden. Elektronen aus Valenzzuständen mit der (negativen) Bindungsenergie  $E_v$  führen zu Röntgenquanten der Energie  $E = |E_c| - |E_v|$ . Dabei ist  $E_c$  die (negative) Bindungs-



energie des Rumpf-Endzustandes\*. Die entsprechenden Elektronen treten bei Photoemissionsexperimenten mit der kinetischen Energie  $E_{kin} = h\nu - |E_v|$  aus der Probe aus;  $h\nu$  ist dabei die Energie der zur Anregung benutzten Photonen. Statt des Vakuumniveaus wird bei Festkörpern häufig auch das Fermi-niveau als Nullpunkt der Energieskala gewählt. Unabhängig von der Wahl des Nullpunktes ist aber immer eine eindeutige Zuordnung von Röntgen- und Photoemissionsspektren möglich, wenn in der Photoemissionsmessung auch die Energie des Corezustandes bestimmt wurde. Bei vielen Spektren ist aber auch allein aufgrund der Lage der Strukturen eine eindeutige Zuordnung der Spektren möglich.

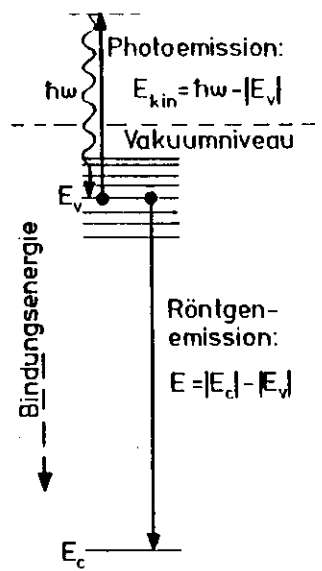


Abb. 9 Prinzip von Röntgen- und Photoemissionsexperimenten

Röntgen- und Photoemissionsspektren sind in gewisser Weise komplementär zueinander. Dies gilt insbesondere für die Röntgenspektren der zweiten Reihe des Periodensystems und die Röntgenphotoelektronenspektren (XPS). Aufgrund der Auswahlregeln spiegeln die Röntgenemissionsspektren die 2p-Anteile der jeweiligen Elemente wider, während in den XP-Spektren aufgrund der höheren Wirkungsquerschnitte die 2s-Elektronen stark bevorzugt sind. Für Kohlenstoff ist beispielsweise bei Anregung mit Mg K $\alpha$ -Strahlung (1254 eV) der Photoemissions-Wirkungsquerschnitt für 2s-Elektronen etwa 15 - 30 mal so groß wie für 2p-Elektronen (BDB76).

Bei Anregung mit HeI (21,2 eV) oder HeII (40,8 eV)-Strahlung (UPS) ist dagegen der Wirkungsquerschnitt für 2p-Elektronen dominierend. Bei Verbindungen wie den

\* Unter Bindungsenergie wird im folgenden die Energie der Elektronenzustände im Sinne von Koopmans Theorem verstanden.

Kohlenwasserstoffen, bei denen die Elektronenstruktur im wesentlichen durch Kohlenstoff-Elektronen bestimmt wird, liefern UPS- und K-Emissionsspektren recht ähnliche Ergebnisse. Eine Trennung der Beiträge verschiedener Atome ist aber mit Photoemissionsmessungen nur schwer möglich. Die Röntgenemissionsspektren liefern daher insbesondere bei Verbindungen mit mehreren Elementen wesentlich detailliertere Informationen über die Valenzelektronenstruktur als Photoelektronenspektren.

#### IV. Spektren des Kohlenstoffs und Stickstoffs in aromatischen

##### Kohlenwasserstoffen

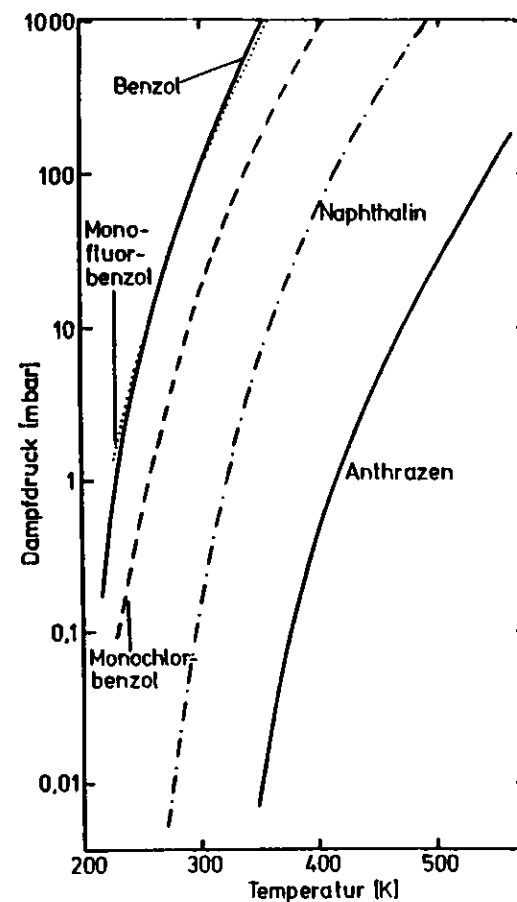
Die Messung der Röntgenemission von festen aromatischen Kohlenwasserstoffen ist mit erheblichen experimentellen Schwierigkeiten verbunden. Zum einen beobachtet man eine Zersetzung der Substanzen auch bei Sekundäranregung, zum anderen erfordern die hohen Dampfdrücke eine Kühlung der Substanzen schon vor dem Erreichen des Enddruckes in der Probenkammer. Diese Probleme sind besonders gravierend bei Messungen am Speicherring DORIS, da die Kohlenwasserstoffe durch die Synchrotronstrahlung gecrackt werden und sich dadurch auch bei Partialdrücken unterhalb  $10^{-10}$  mbar innerhalb weniger Stunden ein schmieriger Belag auf den optischen Elementen (Spiegeln) bildet, der sich auch durch Ausheizen nicht mehr entfernen läßt. Dies führt zu erheblichen Reflexionsverlusten insbesondere im Bereich der Kohlenstoff K-Kante.

##### 1. Präparation und Untersuchung der polykristallinen Proben

Die Substanzen wurden auf einen mit flüssigem Stickstoff gefüllten Kühlstab aufgefroren. Dazu wurden bei abgepumpter Probenkammer die Ventile zu den Pumpen und dem Strahlrohr geschlossen und dann durch ein Dosierventil über ein Röhrchen in der Probenkammer die gasförmige Substanz auf den Kühlstab geleitet. Um genügend Substanz zu verdampfen, mußte bei Naphthalin und Anthracen die Substanz im Vorratsbehälter erwärmt werden. Das Auffrieren der Präparate auf dem Kühlstab konnte an den Interferenzfarben beobachtet werden. Nach ca. zwei Minuten wurde das Dosierventil wieder geschlossen, das System aber noch einige Minuten sich selbst überlassen, damit möglichst viel Substanz auf dem Kühlstab kondensierte und nicht in die Pumpen gelangen konnte. Dann wurde für etwa drei Minuten die Probenkammer über die Turbopumpe abgepumpt, wobei sehr schnell ein Druck von  $10^{-6}$  mbar erreicht wurde. Nach dem Öffnen des Ventils zur Getterpumpe sank der Druck dann rasch wieder unter  $10^{-8}$  mbar.

Abb. 10: Dampfdruckkurven der untersuchten Substanzen (CRC72)

Dampfdruckkurven der untersuchten Substanzen für Temperaturen unter 220 K sind in den Tabellenwerken nicht aufgeführt. Eine Extrapolation der bei höheren Temperaturen gemessenen Dampfdrücke (CRC72) zu tiefen Temperaturen zeigt, daß bei 100 K der Dampfdruck aller untersuchten Substanzen unter  $10^{-9}$  mbar liegt (Abb. 10). Tatsächlich gab es auch in keinem Fall Schwierigkeiten, den geforderten niedrigen Dampfdruck zu erreichen.



Die Substanzen wurden aus der Apparatur wieder entfernt, indem der mit flüssigem Stickstoff gefüllte Kühlstab samt aufgefrorener Substanz aus der Probenkammer gezogen und im Freien abgetaut wurde.

Von den untersuchten organischen Verbindungen haben allein die Phthalocyanine bei Zimmertemperatur einen Dampfdruck im UHV-Bereich ( $10^{-13}$  mbar). Diese Substanzen wurden als feste Aufdampfschicht auf einem Blech in die Probenkammer eingebracht.

Die Messung der Kohlenstoffspektren von aromatischen Kohlenwasserstoffen ist trotz der relativ hohen Intensität der Spektren sehr zeitaufwendig, da sich, wie bereits erwähnt, die Substanzen bei der Bestrahlung mit Synchrotronstrahlung chemisch zersetzen und deshalb eine häufige Erneuerung der Probe notwendig ist. Die fortschreitende Zersetzung der Probe läßt sich anhand der durch den UV-Anteil der Synchrotronstrahlung hervorgerufene Fluoreszenz im Sichtbaren gut verfolgen. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe liefern ein hellblaues Licht, dessen genaue Färbung von der jeweiligen Substanz abhängt, während das entstehende Zersetzungsprodukt praktisch kein sichtbares Fluoreszenzlicht emittiert.

Abb. 11 zeigt vier nacheinander an derselben Probe mit relativ großer Schrittweite und 40 µm breiten Spalten gemessene C K-Emissionsspektren von Benzol. Die einzelnen Spektren bestehen aus 128 Meßpunkten, die mit einer Zählzeit von jeweils 2000 mAs aufgenommen wurden. Die gesamte Zählzeit für ein Spektrum betrug also  $2,56 \cdot 10^5$  mAs. Bei einem durchschnittlichen Elektronenstrom von 160 mA entspricht das etwa 27 Minuten. Schon das zweite Spektrum zeigt deutliche Einflüsse der chemischen Zersetzung. Daher wurde angestrebt, die Zählzeit für eine Probe auf weit unter  $10^5$  mAs zu begrenzen.

Um Emissionsspektren mit ausreichender Auflösung und Zählstatistik (ca. 3000 Impulse im Maximum) zu erhalten, muß man daher viele Teilspektren messen, die auf dem Rechner addiert und zusammengefügt werden. Der dafür notwendige Zeitaufwand soll am Beispiel des C K-Emissionsspektrums des Benzols verdeutlicht werden.

Die Messung des Hauptteils des C K-Emissionsspektrums von Benzol wurde mit einer Auflösung von 0,5 eV (Spalte 30 µm bei einer Zählzeit von  $128 \times 300$  mAs = 38400 mAs durchgeführt, bei 160 mA entspricht das etwa vier Minuten. Hinzu kommen noch etwa zwei Minuten zum Justieren der Probe, so daß die einzelnen

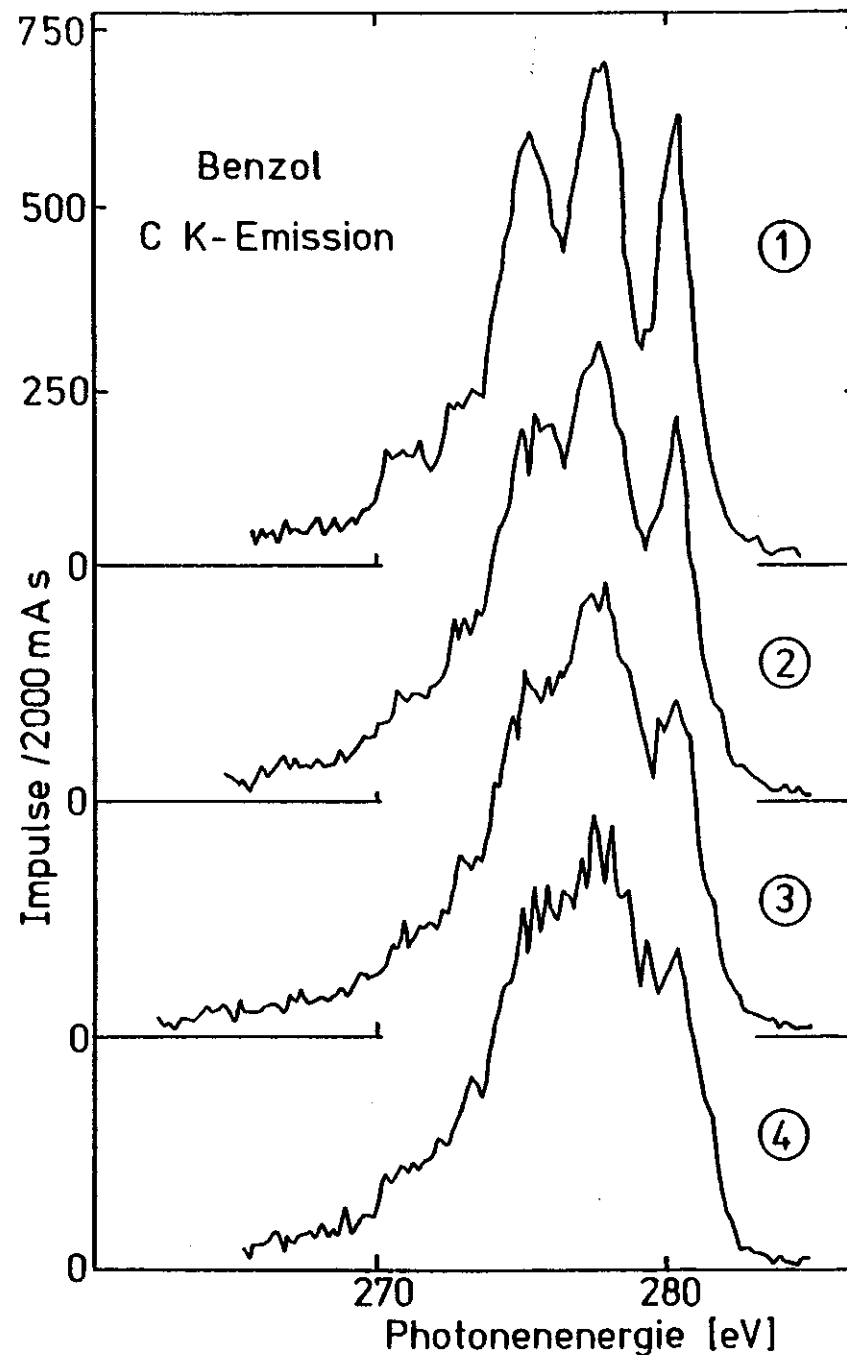


Abb. 11: Veränderung des C K-Spektrums von Benzol bei Zersetzung der Substanz; 1 - 4: Nacheinander an derselben Probe aufgenommene Spektren

Proben etwa  $6 \cdot 10^4$  mAs der Synchrotronstrahlung ausgesetzt waren. Zum Schutz der Substanz vor dem UV-Anteil der Synchrotronstrahlung wurde außerdem eine Aluminiumfolie von  $135 \text{ \AA}$  Dicke in den Strahl gebracht. Dies ist insbesondere zum Schutz der Probe während der Einjustierung wichtig.

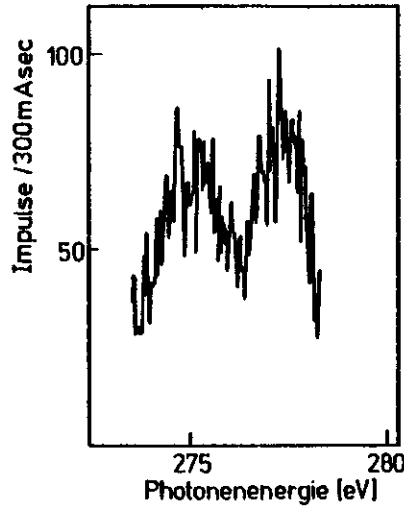


Abb. 12: An einer Probe aufgenommenes Teilspektrum von Benzol

Abb. 12 zeigt ein so gemessenes Teilstück des Benzolspektrums. Zur Konstruktion des Gesamtspektrums wurden die Einzelspektren addiert und in überlappenden Bereichen zusammengefügt; hierbei wurden 68 Teilmessungen verwendet. Die Aufnahme der Emissionsspektren der übrigen untersuchten aromatischen Kohlenwasserstoffe erforderte einen ähnlichen Aufwand.

## 2. Benzol

Das Benzolmolekül ist wegen seiner fundamentalen Bedeutung für das Verständnis aromatischer Kohlenstoffverbindungen eines der am häufigsten untersuchten Moleküle überhaupt. Die bisherigen experimentellen Untersuchungen ergeben im großen und ganzen ein einheitliches Bild der Valenzelektronenstruktur. Das Ziel der vorliegenden Untersuchung ist die Analyse der Beiträge der einzelnen Orbitale zum Röntgenspektrum, um zum einen genauere Informationen über die Zusammensetzung der Orbitale zu erhalten und zum anderen die im Abschnitt III erläuterten Vorstellungen zur Interpretation von Emissionsspektren zu überprüfen.

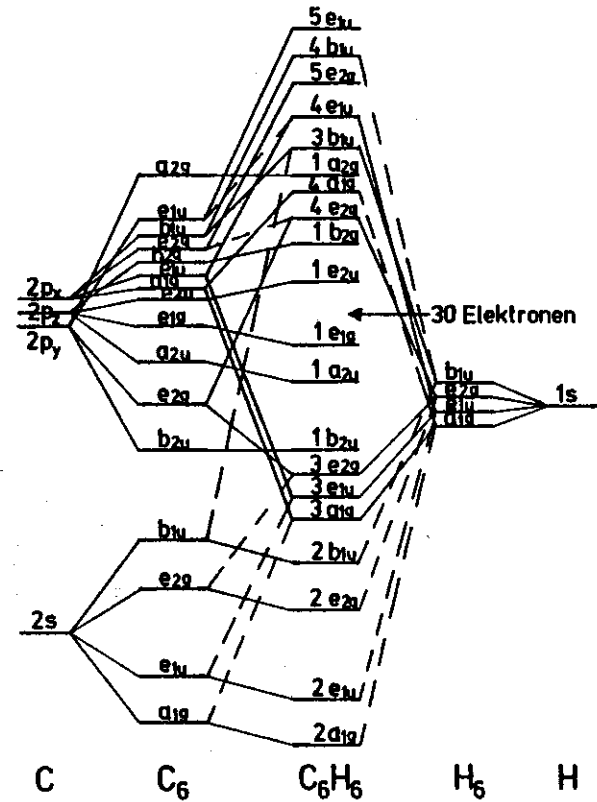


Abb. 13: MO-Schema des Benzols nach Herzberg (H66). Die Reihenfolge der Orbitale entspricht in einigen Fällen nicht dem heutigen Kenntnisstand

Das Benzolmolekül hat 30 Valenzelektronen, die sich auf zehn Orbitale verteilen, falls entartete Orbitale als ein Orbital gezählt werden. Seit vielen Jahren ist unumstritten, welche dieser Orbitale besetzt sind. Das in Abb. 13 dargestellte MO-Schema wurde bereits in den 60-er Jahren von Herzberg vorgeschlagen (H66). Es gibt den atomaren Ursprung der Orbitale richtig wieder, allerdings entspricht die Reihenfolge der Orbitale in einigen Fällen nicht den heutigen Kenntnissen.

Zur Bestimmung der energetischen Lage und der quantitativen Zusammensetzung

der Orbitale sind detailliertere Rechnungen nötig. Solche Rechnungen sind in großer Zahl durchgeführt worden (z.B. H63, SM65, SM67, BWP68, JL68, PB70, SSSL71, FK73, S73, FS73, HM75, LDP76, EMC76, NCK76, B77, RPV77). Im folgenden wird teilweise auf die Rechnungen von Niessen et al. (NCK76) Bezug genommen, bei denen die Reihenfolge der Orbitale wie bei allen ab initio-Rechnungen in Übereinstimmung mit dem vorliegenden experimentellen Material ist.

Bis vor kurzem war die Reihenfolge der Orbitale  $3a_{1g}$  und  $2b_{1u}$  sowie der Orbitale  $1a_{2u}$  und  $3e_{2g}$  umstritten. Durch eine Analyse der Vibrationsstruktur der Orbitale  $1a_{2u}$  und  $3e_{2g}$  (DL75, NCK76) und der Intensitätsverhältnisse in den XPS-Messungen für die Orbitale  $3a_{1g}$  und  $2b_{1u}$  (GBSB74, C75) ist aber die Reihenfolge inzwischen geklärt.

Die energetische Lage der oberen Valenzorbitale ist insbesondere aus UPS-Messungen an gasförmigem Benzol sehr genau bekannt (z.B. ALE70, TBBB70, SNFN67, CKMV71, SN73, KMJB76). Ein Vergleich mit UPS-Messungen an festem Benzol (DE74), bei dem die Moleküle durch die schwachen van der Waals-Kräfte aneinander gebunden sind, zeigt, daß im festen Benzol alle Orbitale zu kleineren Bindungsenergien verschoben sind. Die Verschiebung beträgt einheitlich für alle Orbitale  $1,15 \pm 0,1$  eV (GK78). Das Fermi-niveau liegt beim Benzol etwa 4 eV unter dem Vakuumniveau.

#### a) Das C K-Emissionsspektrum von festem Benzol

Das C K-Emissionsspektrum von Benzol wurde mit Primäranregung bereits von mehreren Autoren untersucht (ME68, WGNN73, KNM76). Die Ergebnisse von Mattson und Ehlert (ME68) und von Khel'mer et al. (KNM76) sind zusammen mit der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messung in Abb. 14 dargestellt. Werne et al. (WGNN73)

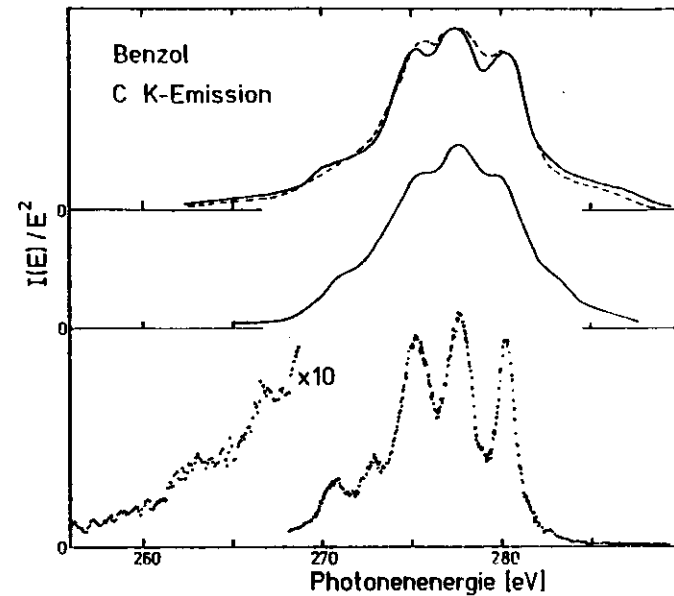


Abb. 14: C K-Emissionsspektrum von Benzol

Oben: Mattson und Ehlert (ME68); durchgezogen: gasförmig,  
gestrichelt: fest  
Mitte: Khel'mer et al. (KNM76)  
Unten: Diese Arbeit (Original-Meßpunkte)

geben von ihrer Messung nur eine photographische Aufnahme ohne Densitometerauswertung wieder.

Die beiden im oberen Teil der Abb. 14 dargestellten Emissionsspektren sind mit einem Bleistearatkristall als dispergierendem Element aufgenommen und nur von geringer Auflösung. Die Strukturen im hochenergetischen Teil, die in der vorliegenden Untersuchung nicht auftreten, sind vermutlich als Zersetzungserscheinung des Benzols oder als Artefakt des Bleistearatkristalls zu deuten. Die energetischen Lagen der Strukturen, soweit sie in den früheren Messungen getrennt werden konnten, stimmen in den einzelnen Spektren gut überein. Die erzielte Verbesserung in der Auflösung ist evident.

b) Interpretation von Röntgen- und Photoemissionsmessungen

In Abb. 15 ist das C K-Emissionsspektrum des festen Benzols zusammen mit UPS-Messungen von festem und gasförmigem Benzol (DE74, GK78) und einer XPS-Messung des festen Benzols (RPV77) dargestellt. Die Zuordnung der Spektren erfolgte aufgrund der Energie des C 1s-Niveaus, die in der XPS-Messung bestimmt wurde.

Es ist bemerkenswert, daß das UP-Spektrum des festen Benzols, das mit einer Energieauflösung von 0,1 eV aufgenommen wurde, gegenüber dem C K-Emissionsspektrum, das mit einer Energieauflösung von 0,5 eV aufgenommen wurde, keine zusätzlichen Strukturen aufweist. Die Strukturen in den UP-Spektren des gasförmigen Benzols sind wesentlich schmaler ( $\approx 0,02$  eV), wobei allerdings in Abständen von etwa jeweils 0,1 eV von der Hauptlinie noch Schwingungsstrukturen auftreten. Die Halbwertsbreite der Strukturen in dem UP-Spektrum des festen Benzols beträgt etwa 1,1 eV. Die Halbwertsbreite der Strukturen im Röntgenspektrum liegt bei etwa 1,3 eV. Unter Berücksichtigung der experimentellen Auflösung von 0,5 eV ergibt sich wieder eine wahre Halbwertsbreite von 1,1 - 1,2 eV. Dies zeigt, daß auch eine wesentliche Verbesserung der experimentellen Auflösung des Kohlenstoffspektrums des festen Benzols kaum noch verändern dürfte.

Die Lage der Strukturen stimmt in den einzelnen Spektren gut überein, so daß die Bindungsenergie der Orbitale einheitlich bestimmt werden kann. Die energetischen Lagen der Orbitale sind in Abb. 15 durch senkrechte Striche gekennzeichnet. Bei den dicht benachbarten Orbitalen stützt sich die Bestimmung der Bindungsenergie auf das UP-Spektrum des gasförmigen Benzols. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß im Gasspektrum wegen der Schwingungsstrukturen die Maxima asymmetrisch zu größeren Bindungsenergien verbreitert sind, während in den Spektren der Festkörper die Beiträge der einzelnen Orbitale nahezu symmetrisch sind.

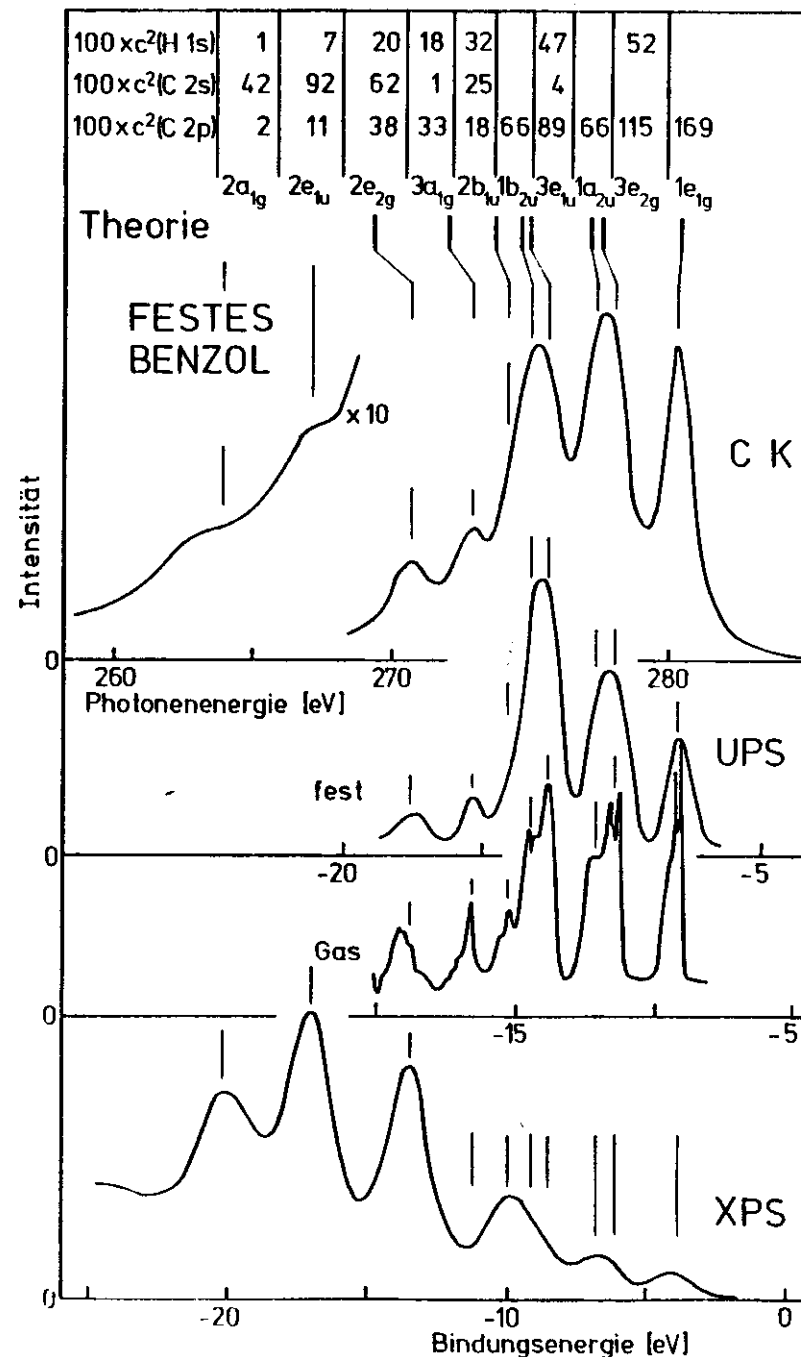


Abb. 15: C K-Spektrum des festen Benzols zusammen mit UPS-Messungen an festem (DE74) und gasförmigem (GK78) Benzol, einer XPS-Messung an festem Benzol (RPV77)

Die Intensitätsverteilung in den einzelnen Spektren spiegelt die Zusammensetzung der Orbitale aus den atomaren Komponenten wider. Das XP-Spektrum, dessen intensivste Strukturen den Orbitalen mit großer Bindungsenergie zuzuordnen sind, wird im wesentlichen durch die Kohlenstoff 2s-Anteile der Orbitale bestimmt. Bei der UPS-Messung haben die C 2p-Elektronen den größten Wirkungsquerschnitt für Photoemission. Dieses Spektrum hat daher eine große Ähnlichkeit mit dem C K-Röntgenspektrum, das durch die atomaren C 2p-Komponenten der Orbitale bestimmt wird. Bei einem quantitativen Vergleich dieser beiden Spektren ist allerdings zu beachten, daß beim UP-Spektrum keine Korrekturen für die Transmission des verwendeten Zylinderanalysators angebracht wurden (GK78). Für die Transmission T gilt angenähert  $T \sim 1/E_{kin}$ , wobei  $E_{kin}$  die kinetische Energie der Photoelektronen ist:  $E_{kin} = 21,2 \text{ eV} - |E_b|$ ;  $E_b$  ist die Bindungsenergie der Valenzelektronen. Aus diesem Grund sind im UP-Spektrum die Beiträge der stärker gebundenen Elektronen überhöht dargestellt.

Die Unterschiede in der Intensitätsverteilung des UP- und C K-Spektrums des festen Benzols lassen sich jedoch nicht allein durch die Transmission des Elektronenanalysators erklären. Offenbar haben die Elektronen der stärker gebundenen Orbitale einen größeren Wirkungsquerschnitt für die Photoemission als die Elektronen der schwächer gebundenen Orbitale. Dieser Punkt wird ausführlicher behandelt bei den entsprechenden Spektren des Naphthalins (Kapitel IV. 4c).

Im oberen Teil der Abb. 15 ist die Lage der Orbitale angegeben, wie sie sich aus einer Rechnung von Niessen et al. (NCK76) ergeben. Die Lagen beziehen sich auf die Energieskala, die für die UPS-Messung am gasförmigen Benzol angegeben ist. In der Rechnung sind Vielteilcheneffekte berücksichtigt. Für die oberen Orbitale findet man eine recht gute Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Bindungsenergien. Bei den stärker gebundenen Orbitalen treten jedoch erhebliche Diskrepanzen auf. Für die beiden untersten Orbitale, deren theoretische

Lage nicht eingezeichnet wurde, haben Niessen et al. keine Vielteilchenkorrekturen durchgeführt; die Energiewerte der ursprünglichen Hartree-Fock-Rechnung weichen hier um mehr als 5 eV von den experimentell gefundenen Bindungsenergien ab.

Die Zusammensetzung der Orbitale, die in Abb. 15 ganz oben angegeben ist, wurde einer Arbeit von Stevens et al. (SSL71) entnommen. In dieser Arbeit wurden die Molekülorbitale durch Linearkombination der Atomorbitale dargestellt. Angegeben sind jeweils die Quadrate der Koeffizienten für die atomaren Anteile mit C 2p-Charakter, bezeichnet mit  $c^2(C 2p)$ . Hoffmann (H63) gibt ähnliche Werte für die Zusammensetzung der Orbitale an. Die theoretische Zusammensetzung der Orbitale entspricht zumindest qualitativ derjenigen, die man aus der Intensitätsverteilung der einzelnen Spektren erwartet.

Die starken Diskrepanzen zwischen theoretischen und experimentellen Ergebnissen bei den Energien der untersten Orbitalen, die sich in allen Rechnungen finden, sind möglicherweise prinzipieller Natur. In den MO-Rechnungen wird die Energie-lage besetzter Orbitale berechnet, als Endzustand der Röntgen- und Photoemission hat man jedoch ein in diesem Orbital ionisiertes Molekül. Es bedarf weiterer, insbesondere theoretischer Untersuchungen, um zu klären, inwieweit z.B. Korrelationseffekte bei der Beschreibung der experimentellen Ergebnisse zu berücksichtigen sind.

### c) Intensitätsverteilung des C K-Spektrums und Zusammensetzung der Orbitale

Nachdem im vorigen Kapitel die Intensitätsverteilung in den einzelnen Spektren qualitativ behandelt wurde, soll nun für das C K-Spektrum ein quantitativer Vergleich zwischen den experimentellen Intensitäten und der theoretischen Zusammensetzung der Orbitale durchgeführt werden. Dazu wurde das C K-Spektrum in Lorentzkurven zerlegt, die ihren Schwerpunkt bei der im vorigen Kapitel bestimm-

ten Lage der Orbitale haben. Die Zerlegung ist in Abb. 16 dargestellt. Die senkrechten Striche geben die energetische Lage und die Maximalhöhe der Lorentzkurven an, die durchgezogene Linie ist die Summe der einzelnen Lorentzkurven. Die Meßwerte sind als Punkte dargestellt.

Für die oberen acht Orbitale haben die Lorentzkurven eine Halbwertsbreite von 1,3 eV, für die beiden unteren von 2,5 eV. Die Verbreiterung der unteren Orbitale ist zum einen zurückzuführen auf die schlechtere experimentelle Auflösung, die nur 2,0 eV betrug; nur so konnten diese schwachen Strukturen überhaupt nachgewiesen werden. Der wesentliche Grund für die Aufweitung der Strukturen ist aber die starke Auger-Verbreiterung, die zu den unteren Orbitalen hin zunimmt.

Tabelle 3 zeigt den Vergleich der integralen Intensitäten der Lorentzkurven mit zwei theoretischen Ergebnissen. Bei den theoretischen Werten handelt es sich um die von Stevens et al. (SLL 71) berechneten C 2p-Komponenten der Orbitale sowie um Werte für die relativen Intensitäten, die von Manne angegeben sind. Die experimentellen und theoretischen Intensitäten wurden so normiert, daß die Summe über alle Beiträge 100 ergibt.

Wie man aus Tab. 3 erkennt, ist zumindest qualitativ eine Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretischen Werten vorhanden. Es gibt aber einige augenfällige Diskrepanzen. Für die beiden untersten Orbitale  $2a_{1g}$  und  $2e_{1u}$  sagen die theoretischen Arbeiten eine geringere Intensität voraus als es dem Experiment entspricht. Bei diesen sehr schwachen Strukturen wäre zu überprüfen, ob zum C K-Emissionsspektrum wirklich nur die C 2p-Anteile der Valenzorbitale beitragen. So ist z.B. zu beachten, daß aus theoretischer Sicht auch für die C 1s-Niveaus eine geringe Beimischung mit C 2p-Charakter möglich ist (SLL71), so daß u.U. Übergänge von C 2s im Valenzband nach C p im Core-Niveau zur Emission beitragen. Für eine Interpretation in dieser Richtung spricht auch die Tatsache, daß

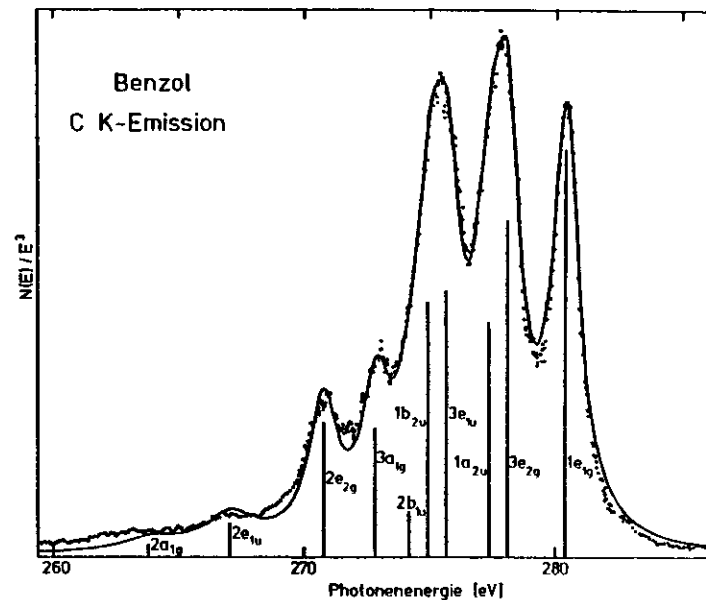


Abb. 16: Zerlegung des C K-Spektrums in Lorentzkurven; Senkrechte Striche: Lage und Maximalhöhe der Lorentzkurven, — Summe der Lorentzkurven, .... Messung

Tab. 3: Beobachtete und berechnete Beiträge der einzelnen Orbitale zum C K-Emissionsspektrum des Benzols

Orbital	Messung	Theorie	
		R. Manne (M70)	Stevens et al. (SLL71)
$2a_{1g}$	$1,7 \pm 0,9$	0	0,4
$2e_{1u}$	$3,3 \pm 1,3$	0,3	1,9
$2e_{2g}$	$7,1 \pm 0,9$	4,4	6,3
$3a_{1g}$	$6,8 \pm 0,8$	5,1	5,4
$2b_{1u}$	$2,3 \pm 1,3$	3,4	2,9
$1b_{2u}$	$13,5 \pm 2,5$	11,0	10,8
$3e_{1u}$	$14,1 \pm 2,5$	14,6	14,6
$1a_{2u}$	$12,3 \pm 2,5$	10,6	10,8
$3e_{2g}$	$17,8 \pm 2,5$	22,4	19,0
$1e_{1g}$	$21,6 \pm 1,2$	27,9	27,8



die Röntgenintensität für das  $2e_{1u}$ -Orbital (4 C 2s-Elektronen) etwa doppelt so groß ist wie für das  $2a_{1g}$ -Orbital (2 C 2s-Elektronen).

Im oberen Valenzbereich fällt auf, daß das  $1e_{1g}$ -Orbital schwächer als theoretisch erwartet zum Röntgenemissionsspektrum beiträgt. Es sei darauf hingewiesen, daß auch bei diesem obersten Orbital noch keine Abschwächung durch Selbstabsorption zu erwarten ist. Die Diskrepanz zwischen theoretischen und experimentellen Werten beim  $1e_{1g}$ -Orbital ist deswegen bemerkenswert, weil eine solche Diskrepanz beim  $1a_{2u}$ -Orbital nicht auftritt. In beiden Fällen handelt es sich um  $\pi$ -Orbitale, die aus Symmetriegründen nur C  $2p_z$ -Komponenten enthalten können, wobei das  $1a_{2u}$ -Orbital zwei, das  $1e_{1g}$ -Orbital 4  $\pi$ -Elektronen enthält. Nach den Theorien sollten die Beiträge der Orbitale zum Spektrum sich wie 2,6 : 1 verhalten, experimentell wurde das Verhältnis zu  $(1,8 \pm 0,4) : 1$  bestimmt. Dies bedeutet, daß entweder die Überlappung zwischen den atomaren  $p_z$ -Orbitalen geringer ist als in den theoretischen Berechnungen angenommen wurde, oder aber, daß bei stark delokalisierten Orbitalen wie den  $\pi$ -Orbitalen die Voraussetzung nicht mehr erfüllt ist, daß nur die 2p-Anteile desjenigen Atoms zur Röntgenemission beitragen, bei dem das Loch in der K-Schale erzeugt wurde.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß durch die Untersuchung des Kohlenstoffspektrums die bisherigen Vorstellungen über die Elektronenstruktur des Benzols im wesentlichen bestätigt wurden. Die Bestimmung der Beiträge der einzelnen Orbitale führte jedoch zu einigen Unstimmigkeiten, deren Klärung eine weitergehende theoretische Behandlung erfordert.

### 3. Monochlorbenzol und Monofluorbenzol

Ersetzt man beim Benzol ein Wasserstoffatom durch ein Halogenatom, so erniedrigt sich die Symmetrie des Moleküls von  $D_{6h}$  nach  $C_{2v}$ . Durch die damit ver-

bundene Aufhebung der Entartung einiger Orbitale und die zusätzlich vorhandenen Elektronen erhöht sich die Zahl der besetzten Valenzorbitale von 10 auf 18 (14  $\sigma$ - und 4  $\pi$ -Orbitale). Man erwartet insbesondere für die Orbitale, bei denen ein Teil der Wasserstoffanteile durch Halogenanteile ersetzt wird, eine Vergrößerung der Bindungsenergie. Ein großer Teil der p-Elektronen des Halogens ist auf einsame Elektronenpaare konzentriert, deren energetische Lage vom jeweiligen Halogen abhängt.

Die C K-Emissionsspektren von Monochlorbenzol und Monofluorbenzol sind zusammen mit dem Benzolspektrum in Abb. 17 dargestellt. Die Form des Benzolspektrums bleibt in den halogenierten Benzolen im wesentlichen erhalten, man beobachtet aber (besonders beim  $C_6H_5Cl$ ) zusätzliche Strukturen im Bereich der einzelnen Maxima; außerdem sind die Minima zwischen den Hauptstrukturen weniger ausgeprägt. Beim Monofluorbenzol ist das Maximum C deutlich zu höheren Energien verschoben.

Die schwachen Minima in den Spektren der halogenierten Benzole sind z.T. darauf zurückzuführen, daß das C 1s-Niveau des an das Halogen gebundenen Kohlenstoffatoms gegenüber den an Wasserstoff gebundenen Atomen eine größere Bindungsenergie hat. Wie aus XPS-Messungen bekannt ist (CKM75, CKM72), überträgt sich diese chemische Verschiebung auch auf die an Wasserstoff gebundenen Kohlenstoffatome, bei denen die Bindungsenergien der C 1s-Niveaus um einige Zehntel eV variieren. Die Verschiebung des C 1s-Niveaus des an das Halogenatom gebundenen Kohlenstoffatoms gegenüber den restlichen C-Atomen beträgt im Mittel beim  $C_6H_5Cl$  etwa 1,4 eV und beim  $C_6H_5F$  etwa 2,6 eV. Übergänge aus demselben Valenzorbital können im Röntgenspektrum mit Photoenergien auftreten, die sich um diese Energien unterscheiden.

Das Maximum A' auf der hochenergetischen Seite des Fluorbenzolspektrums hat einen energetischen Abstand von 2,6 eV vom Maximum A und kann daher, wie im vorigen Ab-

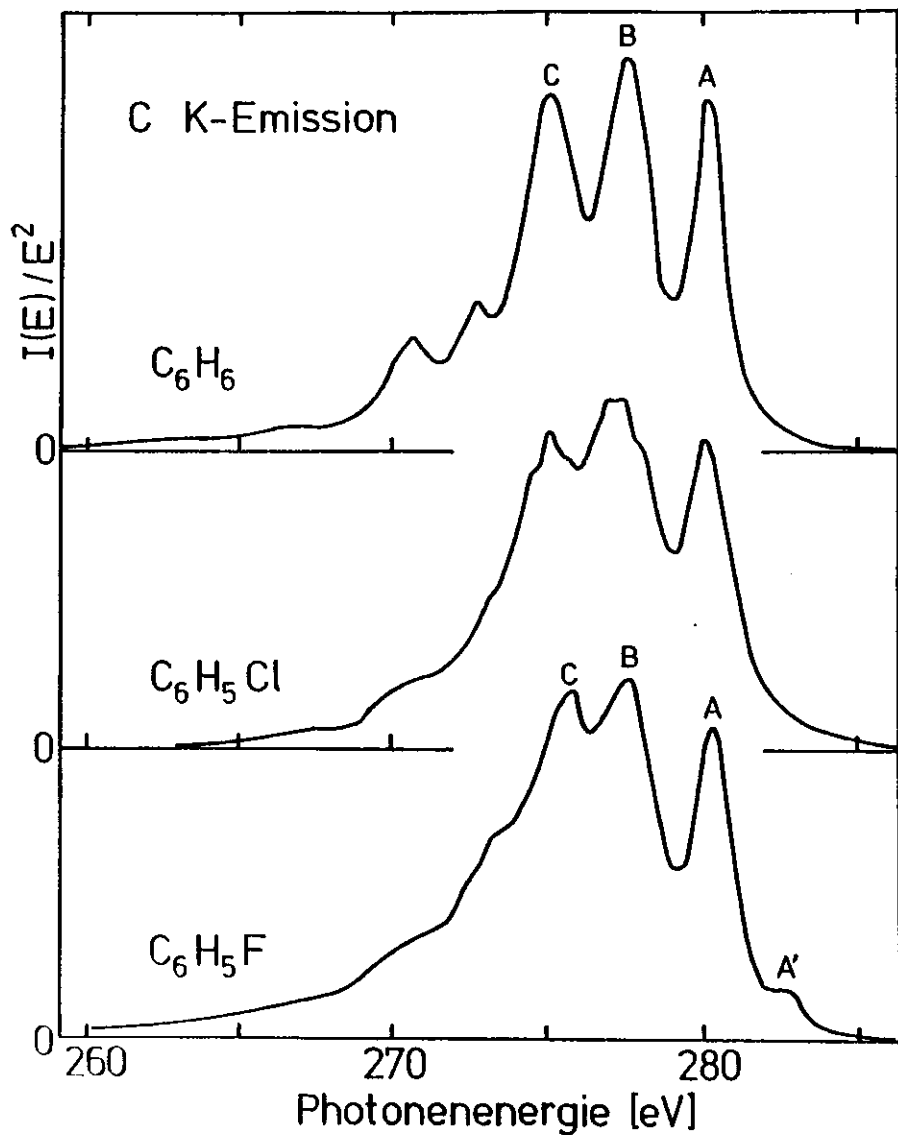


Abb. 17: C K-Emissionsspektren von Benzol, Monochlorbenzol und Monofluorbenzol

schnitt ausgeführt wurde, als Übergang aus den gleichen Valenzorbitalen in das energetisch tieferliegende C 1s-Niveau interpretiert werden. Auch beim Chlorbenzol beobachtet man einen langsameren Abfall der Intensität zur hochenergetischen Seite des Spektrums als beim Benzol, allerdings reicht der Abstand der C 1s-Niveaus in diesem Fall nicht aus, um den Beitrag des tieferen Niveaus einer Struktur zuzuordnen.

Das C K-Emissionsspektrum des festen Monochlorbenzols ist in Abb. 18 zusammen mit dem von Gilberg (G70) aufgenommenen Cl K $\beta$ -Emissionsspektrum und einer UPS-Messung von Murrell und Suffolk (MS72) noch einmal dargestellt; die beiden letztgenannten Messungen wurden an gasförmigen Proben durchgeführt. Eine Zuordnung der beiden Röntgenemissionsspektren ist in eindeutiger Weise möglich, da aus XPS-Messungen die Lage der C 1s- und der Cl 2p $_{1/2, 3/2}$ -Niveaus bekannt ist (CKAN75) und von Gilberg (G69) auch das Cl K $\alpha_{1,2}$ -Dublett untersucht wurde. Die Zuordnung der Röntgenspektren zu der UPS-Messung erfolgte aufgrund der Lage der Strukturen.

Ein großer Teil der sehr reichhaltigen Struktur des Photoemissionsspektrums findet sich auch in den Röntgenspektren wieder; die in Abb. 18 eingezeichneten Striche liegen bei einander entsprechenden Energiewerten. Das hohe Maximum im Photoemissionsspektrum bei einer Bindungsenergie von - 11,5 eV hat im Spektrum des Benzols keine Entsprechung. Bei derselben Energielage findet sich das Hauptmaximum des Cl K $\beta$ -Spektrums; diese Struktur ist daher den Cl 3p-Elektronen zuzuordnen.

Auch bei der Energie, die dem Hauptmaximum des Cl K $\beta$ -Spektrums entspricht, ist das Kohlenstoffspektrum des Chlorbenzols nicht stärker gegenüber dem Benzolspektrum verändert als bei den übrigen Energien. Die C 2p-Anteile der Valenzelektronen werden also auch durch die hier relativ stark vertretenen Cl 3p-Anteile nicht wesentlich modifiziert. Man kann daher vermuten, daß das Hauptmaximum der

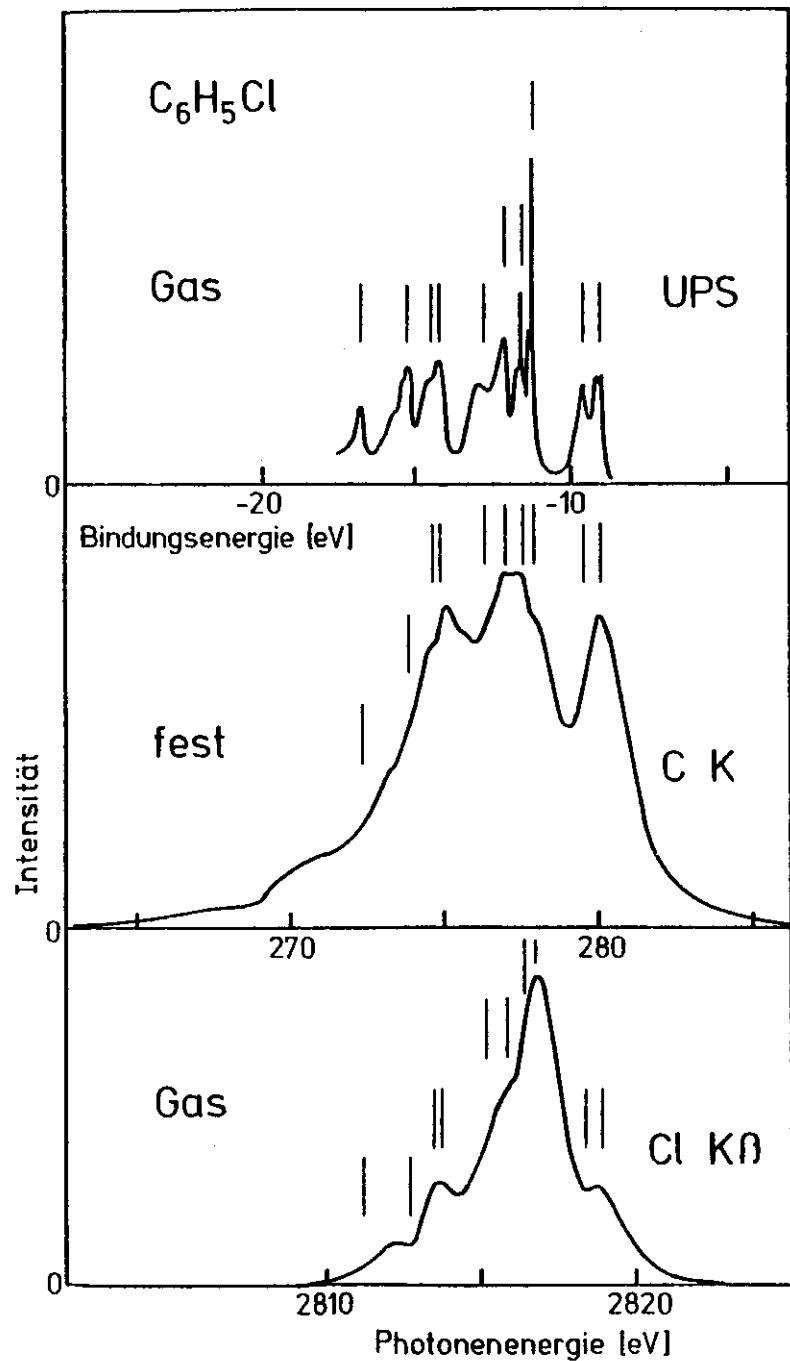


Abb. 18: C K-Emissionsspektrum des festen Monochlorbenzols zusammen mit dem Cl K $\alpha$ -Spektrum (G70) und dem UP-Spektrum (MS72) des gasförmigen Monochlorbenzols

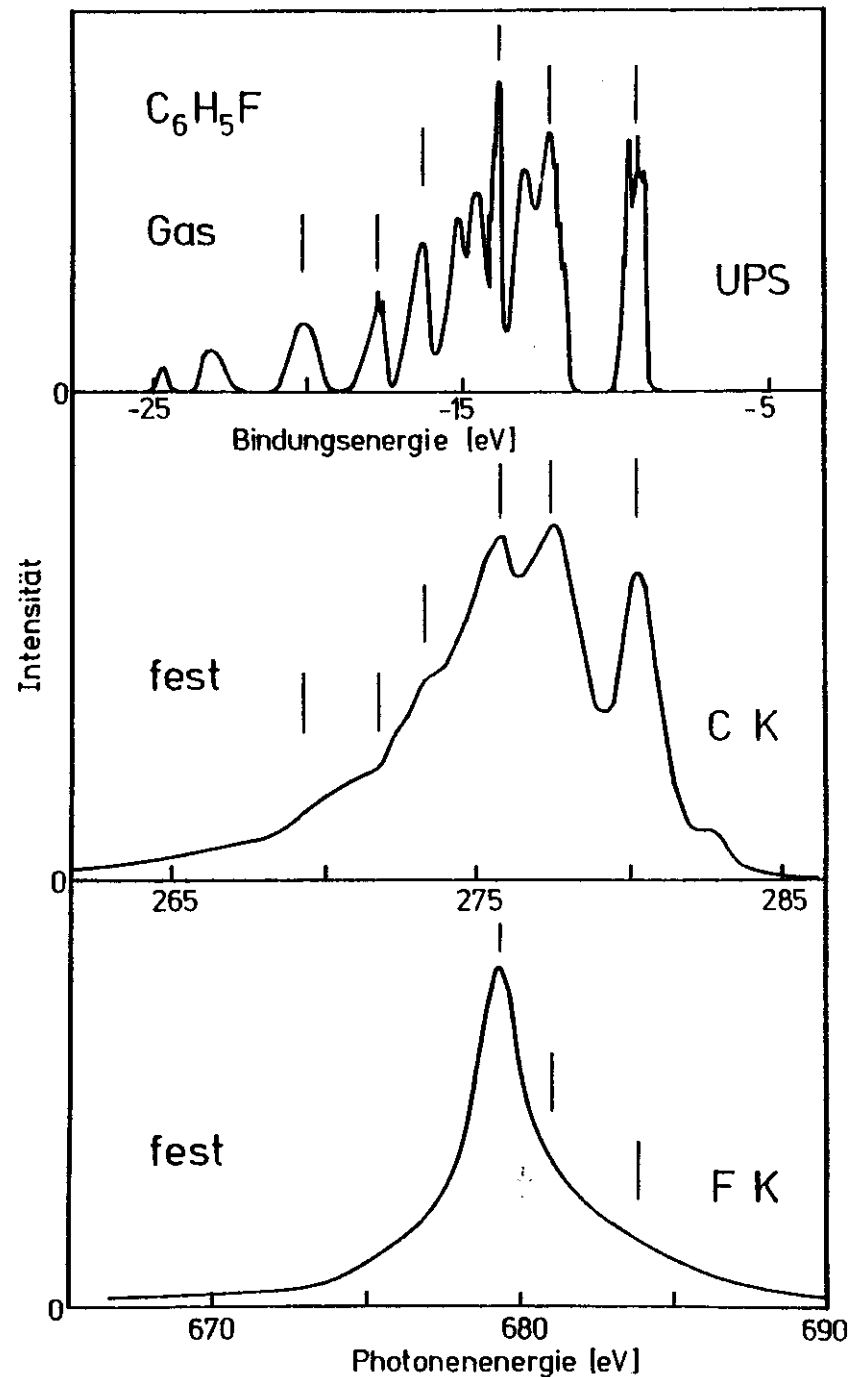


Abb. 19: C K- und F K-Spektrum des festen Monofluorbenzols zusammen mit der UPS-Messung (PPSW72) an der gasförmigen Substanz

Cl K $\beta$ -Emission durch einsame Elektronenpaare des Chlors in den Valenzorbitalen hervorgerufen wird.

Vom festen Monofluorbenzol wurde im Rahmen dieser Arbeit neben dem C K-Spektrum auch das Fluor K-Emissionsspektrum aufgenommen. Beim F K-Spektrum beträgt die Energieauflösung allerdings nur 1,3 eV, so daß möglicherweise vorhandene Strukturen zu beiden Seiten des Hauptmaximums nicht aufgelöst werden konnten. Die beiden Röntgenspektren sind zusammen mit einer UPS-Messung des gasförmigen Monofluorbenzols (PPSW72) in Abb. 19 dargestellt. Weitere vorliegende UP-Spektren (DR72, MS72) wurden ebenfalls an der gasförmigen Substanz aufgenommen. Die Zuordnung der Spektren ist aufgrund von XPS-Messungen der C 1s- und des F 1s-Niveaus möglich (CKAM72).

Beim Vergleich der Abbildungen 18 und 19 wird deutlich, daß, bezogen auf die Energieskala des Kohlenstoffspektrums, das Hauptmaximum der Fluoremission bei kleineren Photonenenergien liegt als das Hauptmaximum des Chlorspektrums. Ebenso liegt die intensivste Struktur in den UP-Spektren, die jeweils den Halogen p-Anteilen zuzuordnen ist, beim Fluor bei größeren Bindungsenergien als beim Chlorbenzol. Diese Verschiebung beruht darauf, daß die einsamen Elektronenpaare des Fluors stärker gebunden sind als die des Chlors, da die Elektronegativität von Fluor wesentlich größer ist als die von Chlor.

Für Monochlorbenzol liegen eine Reihe von MO-Berechnungen vor (CKAS72, AHKS73, YMR73, DYCP77). Die Rechnungen beziehen sich jedoch nur auf die energetische Lage der Orbitale, nicht auf deren Zusammensetzung. Da von experimenteller Seite die Lage der Orbitale am besten aus dem der Literatur entnommenen Photoemissionspektrum zu bestimmen ist, soll ein Vergleich der theoretischen mit den experimentellen Ergebnissen hier nicht durchgeführt werden.

Sowohl für Monochlorbenzol als auch für Monofluorbenzol ergeben die spektroskopischen Daten ein konsistentes Bild des Aufbaus der Valenzorbitale. Die Kohlenstoffspektren dieser Substanzen zeigen deutlicher als die Photoemissionsmessungen die Verwandtschaft der Elektronenstruktur der halogenierten Benzole und des Benzols. Die Zuordnung der Halogenspektren trägt zum Verständnis der chemischen Bindung des Halogenatoms an den Benzolring bei.

#### 4. Naphthalin

Ebenso wie bei der Substituierung eines Wasserstoffatoms durch ein Halogenatom ist mit dem Hinzufügen eines oder zweier weiterer Benzolringe an das Benzolmolekül eine Erniedrigung der Symmetrie der Punktgruppe des Moleküls verbunden, in diesem Fall von  $D_{6h}$  nach  $D_{2h}$ . Dadurch wird die Entartung einiger Valenzorbitale aufgehoben. Schon beim Naphthalin  $C_{10}H_8$  liegen die einzelnen Valenzorbitale energetisch so dicht zusammen, daß im C K-Emissionsspektrum der aufgefrorenen Substanz (Vergl. Abb. 22) eine Trennung der Beiträge der einzelnen Orbitale nicht möglich ist. Durch winkelabhängige Messungen an Naphthalin-Einkristallen lassen sich aber zumindest die  $\pi$ - und  $\sigma$ -Anteile voneinander isolieren. Das Verfahren wurde bereits im Kapitel III.4 erläutert. Beim Naphthalin wird die Situation dadurch etwas verwickelt, daß in Einkristallen nicht alle Moleküle parallel zueinander liegen.

##### a) Kristallstruktur

Naphthalin gehört zur Gruppe der monoklinen Kristalle (Raumgruppe  $C_{2h}^5$ ,  $P2_1/a$ ) (K61). Die Einheitszelle mit den Basisvektoren  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  und  $\vec{c}$  enthält zwei Moleküle (Abb. 20 unten), es gilt  $\vec{a} \perp \vec{b}$ ,  $\vec{b} \perp \vec{c}$ , der Winkel zwischen  $\vec{a}$  und  $\vec{c}$  beträgt  $122^\circ 55'$ . Die beiden Moleküle werden durch Spiegelung an der ac-Ebene und anschließende Translation um  $\frac{a}{2}$  längs der  $\vec{a}$ -Achse und  $\frac{b}{2}$  längs der  $\vec{b}$ -Achse zur Deckung gebracht.

## Naphthalin

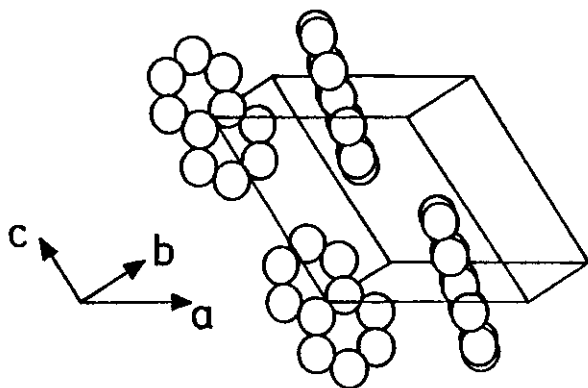
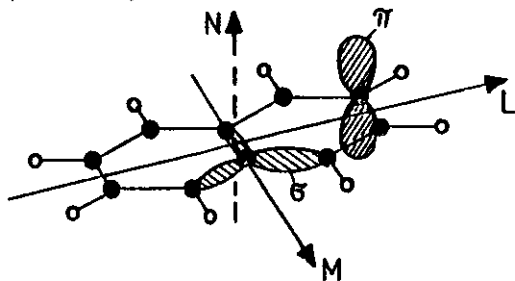


Abb. 20: Struktur des Naphthalin-Moleküls (oben) und des Naphthalin-Kristalls (unten)

Tab. 4: Lage der Molekülachsen des Naphthalins in der Einheitszelle

	L	M	N
$\vec{a}$	115,8°	71,2°	32,2°
$\vec{b}$	102,6°	29,45°	116,3°
$\vec{c}^*$	29,0°	68,2°	71,9°

Die Winkel zwischen der langen Molekülachse L, der kurzen Molekülachse M (beide in der Molekülebene) sowie der Normalen N eines Moleküls (Abb. 20 oben) und den Basisvektoren der Einheitszelle sind in Tabelle 4 zusammengefaßt;  $\vec{c}^*$  ist dabei die Normale zur ab-Ebene. Aus diesen Daten berechnen sich folgende Werte für die Winkel zwischen den entsprechenden Achsen der beiden Moleküle:

$$\} L_1 L_2 = 24,9^\circ$$

$$\} M_1 M_2 = 121,1^\circ (\approx 58,9^\circ)$$

$$\} N_1 N_2 = 52,6^\circ$$

Die beiden L-Achsen bilden mit der  $\vec{c}^*$ -Achse jeweils einen Winkel von 13,9°.

Offenkundig gibt es eine Richtung, die parallel zur Ebene beider Moleküle in der Einheitszelle verläuft, da sich zwei Ebenen immer in einer Geraden schneiden. Im Röntgenspektrum sollte bei Beobachtung in dieser Richtung im Vergleich zum Polykristall mit isotroper Verteilung der Kristallite der  $\pi$ -Anteil um einen Faktor zwei verstärkt auftreten. Dagegen gibt es keine Richtung, die senkrecht auf der Ebene beider Moleküle steht; es ist daher nicht möglich, den  $\pi$ -Anteil im Röntgenspektrum zum Verschwinden zu bringen. Am stärksten unterdrückt ist der  $\pi$ -Anteil bei Beobachtung in Richtung der Winkelhalbierenden zwischen den beiden N-Molekülachsen. Aus den Formeln (III.15) berechnet sich, daß hier der  $\pi$ -Anteil auf das 0,22-fache der Intensität beim Polykristall abgeschwächt sein sollte, falls die  $\sigma$ -Anteile auf gleiche Intensität normiert wurden.

#### b) Anisotrope Emission und Bestimmung der $\pi$ - und $\sigma$ -Anteile

Die im vorigen Abschnitt berechneten Werte für die Anisotropie der Röntgenemission beim Naphthalin sind Maximalwerte, die im Experiment nicht erreicht wurden.

Der Grund dafür liegt in der mangelnden experimentellen Ausrüstung zur richtigen Orientierung der Kristalle in der Probenkammer. Beim Einbau der Kristalle ist ein guter Wärmekontakt zum Kühlstab erforderlich, da Naphthalin einen relativ hohen Dampfdruck hat (0,08 mbar bei Zimmertemperatur, vergl. auch Abb. 10). Deshalb muß die Schnittfläche des Kristalls direkt an der dafür vorgesehenen Fläche auf dem Kühlstab anliegen. Diese Schnittfläche mußte eine natürliche Spaltfläche sein, da eine Fadensäge zur Herstellung beliebiger Schnitte nicht zur Verfügung stand.

Die Untersuchungen wurden an Spaltstücken eines aus der Schmelze gezogenen Einkristalls durchgeführt<sup>\*</sup>. Der Kristall hatte die Form eines Kegelstumpfes mit größtem und kleinstem Durchmesser von 10 mm und 5 mm und einer Höhe von 30 mm, die Längsachse des Kristalls war die kristallographische  $\vec{b}$ -Richtung.

Eine genaue Bestimmung der Kristallrichtungen ist am besten polarisationsoptisch möglich (Konoskopie). Da hierfür keine Hilfsmittel zur Verfügung standen, wurde bei der Orientierung der Kristalle folgendermaßen vorgegangen: Es ist bekannt, daß sich die Einkristalle in der ab-Fläche am leichtesten spalten lassen, da die Moleküle in dieser Ebene eine dichteste Packung bilden; diese Ebene läßt sich eindeutig feststellen. Aus der Form des Einkristalls ist in dieser Ebene die  $\vec{b}$ -Richtung bekannt, allerdings ohne Vorzeichen. Wegen der schlechten Wärmeleitfähigkeit des Naphthalins wurden möglichst dünne Schichten angestrebt und Dicken unter 0,5 mm auch erreicht.

Vier dieser Spaltstücke wurden jeweils mit der  $\vec{b}$ -Achse in vertikaler Richtung auf den Kühlstab geklebt, parallel zu dessen Längsachse. Dabei war für zwei Spalt-

<sup>\*</sup>Der Naphthalin-Einkristall wurde von Dr. N. Karl, Kristalllabor des Sonderforschungsbereiches "Defektstrukturen in festen Stoffen", freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

stücke die  $\vec{b}$ -Achse nach oben und für die beiden anderen nach unten gerichtet. Es wurde darauf geachtet, daß keine Reste des Klebers der Synchrotronstrahlung ausgesetzt wurden, da es sich um ein organisches Material handelt, das ein dem Naphthalin ähnliches C K-Emissionsspektrum liefert. Der Winkel zwischen  $\vec{c}$ -Achse und ab-Fläche beträgt  $57^\circ$ ; für beide Orientierungen der eingebauten Kristalle bilden jeweils die Probennormale und die  $\vec{c}$ -Achse eine horizontale Ebene. Der Kühlstab wurde so eingebaut, daß der Abnahmewinkel der emittierten Strahlung zur Oberfläche  $57^\circ$  betrug. Bei den beiden Spaltstücken mit entgegengesetzter  $\vec{b}$ -Achse wurde die zur Untersuchung kommende Strahlung in der ac-Ebene emittiert, einmal in Richtung der  $\vec{c}$ -Achse und einmal unter einem Winkel von  $66^\circ$  zur  $\vec{c}$ -Achse. Aus den Orientierungen der Moleküle im Kristall errechnet sich, daß die  $\pi$ -Bande in der  $\vec{c}$ -Richtung um einen Faktor 1,85 verstärkt und in der anderen Richtung auf das 0,64-fache der Intensität eines Polykristalls abgeschwächt sein sollte. Diese Werte sind zwar deutlich schlechter als diejenigen, die bei optimaler Orientierung der Kristallite möglich wären, sie sollten aber ausreichen, eine Anisotropie eindeutig nachzuweisen.

Die in den beiden genannten Kristallrichtungen aufgenommenen C K-Emissionsbanden sind in Abb. 21 zusammen mit dem am aufgefrorenen Naphthalin gemessenen Spektrum dargestellt. Das aufgefrorene Naphthalin zeigt keine Winkelabhängigkeit der Röntgenemission. Bei einem Vergleich der Spektren ist zu beachten, daß die Messungen an aufgefrorenem Naphthalin mit einer Auflösung von 0,5 eV durchgeführt wurden, die Messungen an den Einkristallen mit einer Auflösung von 0,7 eV. Beim Einkristall wurde mit größeren Spalten gearbeitet, da wegen des großen Abnahmewinkels von  $57^\circ$  die Intensität relativ gering war und nur eine geringe Anzahl von Einkristall-Spaltstücken zur Verfügung stand. Aus den genannten Gründen ist auch die erzielte Zählstatistik bei den Einkristallspektren noch nicht zufriedenstellend. Die gemessenen Emissionsspektren sind aber deutlich verschieden, so daß eine eindeutige Zerlegung in die  $\pi$ - und  $\sigma$ -Anteile möglich ist.

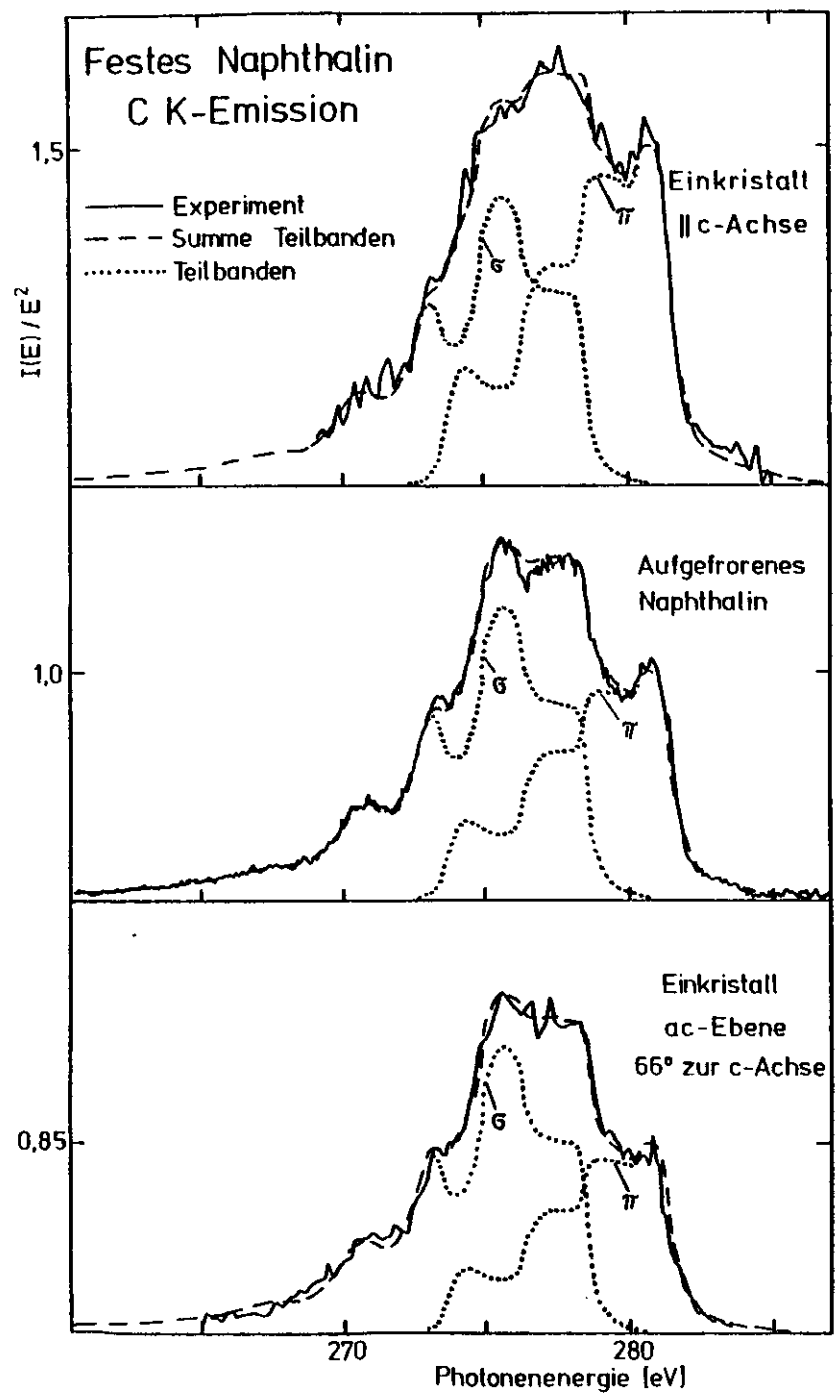


Abb. 21: C K-Spektrum von Naphthalin-Einkristallen in verschiedenen Kristallrichtungen und von aufgefrorenem Naphthalin sowie Zerlegung in  $\pi$ - und  $\sigma$ -Anteile

Diese Zerlegung wurde in der in Kap. III. 4b. beschriebenen Weise ausgeführt und ist in Abb. 21 dargestellt. Die Teilbanden sind gepunktet wiedergegeben, die Summen der Teilbanden sind gestrichelt und die Meßergebnisse sind durchgezogen gezeichnet. Im Rahmen der Meßstatistik stimmen die Summenkurven mit den Meßergebnissen überein. Bei den Spektren des Einkristalls ist im Vergleich zum Spektrum des aufgefrorenen Naphthalins die Intensität des  $\pi$ -Anteils um einen Faktor 1,5 verstärkt bzw. um einen Faktor 0,85 abgeschwächt. Diese Werte sind schlechter, als bei präzisiertem Einbau der Probe zu erwarten gewesen wäre (1,85 und 0,64). Es sei aber darauf hingewiesen, daß die Bestimmung der  $b$ -Richtung des Einkristalls, das Ausrichten des Kristalls zum Aufkleben auf den Kühlstab, das Einstellen des Abnahmewinkels und die Abweichung der Richtung des Kühlstabes von der Senkrechten jeweils mit einem Winkelfehler der Größenordnung  $5^\circ$  behaftet sind. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß beim Spalten der Kristalle möglicherweise die Oberfläche beschädigt wurde und sich dadurch die Bedingungen zum Nachweis der Anisotropie verschlechtern.

c) Elektronenstruktur des Naphthalins

Das C K-Emissionsspektrum des aufgefrorenen Naphthalins mit seinen  $\pi$ - und  $\sigma$ -Anteilen ist in Abb. 22 zusammen mit UP-Spektren von festem und gasförmigem Naphthalin (KG78, BRK72) dargestellt; die Zuordnung erfolgte aufgrund der Lage der Strukturen in den einzelnen Spektren. Das UP-Spektrum des gasförmigen Naphthalins ist wesentlich stärker strukturiert als das des festen Naphthalins, dessen Strukturen etwa denen des Röntgenspektrums vergleichbar sind.

Entsprechende Strukturen der Röntgen- und Photoelektronenspektren des festen Naphthalins sind durch senkrechte Striche angegeben und mit Buchstaben gekennzeichnet. Mit Ausnahme der Struktur C finden sich alle Details der Photoemission (Auflösung  $\lesssim 0,1$  eV) bereits im unzerlegten Röntgenspektrum wieder, wenn auch

teilweise nur als Schulter angedeutet. Durch eine Steigerung der Auflösung bei der Untersuchung des Röntgenspektrums des festen Naphthalins ist also keine wesentlich weitergehende Information zu erwarten.

Im oberen Teil der Abb. 22 sind die von Hayashi und Nakajima (HN75) berechneten besetzten Valenzorbitale eingetragen; die beiden obersten Orbitale wurden an die experimentellen Daten angepaßt. Die vorliegenden MO-Rechnungen liefern jeweils fünf besetzte  $\pi$ -Orbitale (W56, BP69, OHHI73, LD75, HN75, H77), allerdings bestehen Unstimmigkeiten bezüglich der energetischen Lage der einzelnen Orbitale. Das gilt insbesondere für das unterste  $\pi$ -Orbital, für das die Rechnungen Differenzen in der Bindungsenergie relativ zum obersten  $\pi$ -Orbital zwischen 3,92 eV (OHHI73) und 7,15 eV (H77) ergeben.

Der  $\pi$ -Anteil des C K-Emissionsspektrums zeigt ebenfalls fünf Strukturen, von denen die oberste allerdings nur als schwache Schulter auf der hochenergetischen Seite des Hauptmaximums angedeutet ist. Die Lage der Strukturen bei der  $\pi$ -Emission befindet sich in guter Übereinstimmung mit der von Hayashi und Nakajima berechneten Lage der Orbitale. Mit dieser Messung ist wohl erstmals experimentell nachgewiesen, daß das unterste  $\pi$ -Orbital die relativ große Bindungsenergie von etwa 15 eV hat (bezogen auf das Vakuumniveau des gasförmigen Naphthalins). Im Photoemissionsspektrum sind die Strukturen A, B und C den obersten drei  $\pi$ -Orbitalen zuzuordnen; die Strukturen E und H lassen sich im Photoemissionsspektrum wegen der starken Überlappung mit den  $\sigma$ -Orbitalen nicht identifizieren.

Bei einem Vergleich des Röntgen- und des Photoemissionsspektrums von festem Naphthalin in Abb. 22 fällt auf, daß anders als im Röntgenspektrum in der Photoemissionsmessung die obersten Valenzorbitale zu Strukturen verhältnismäßig geringerer Intensität führen; die Korrekturen für die Transmission des Elektronenanalysators (Vergl. Abschnitt IV. 2b) spielen hier keine wesentliche Rolle. Dieser

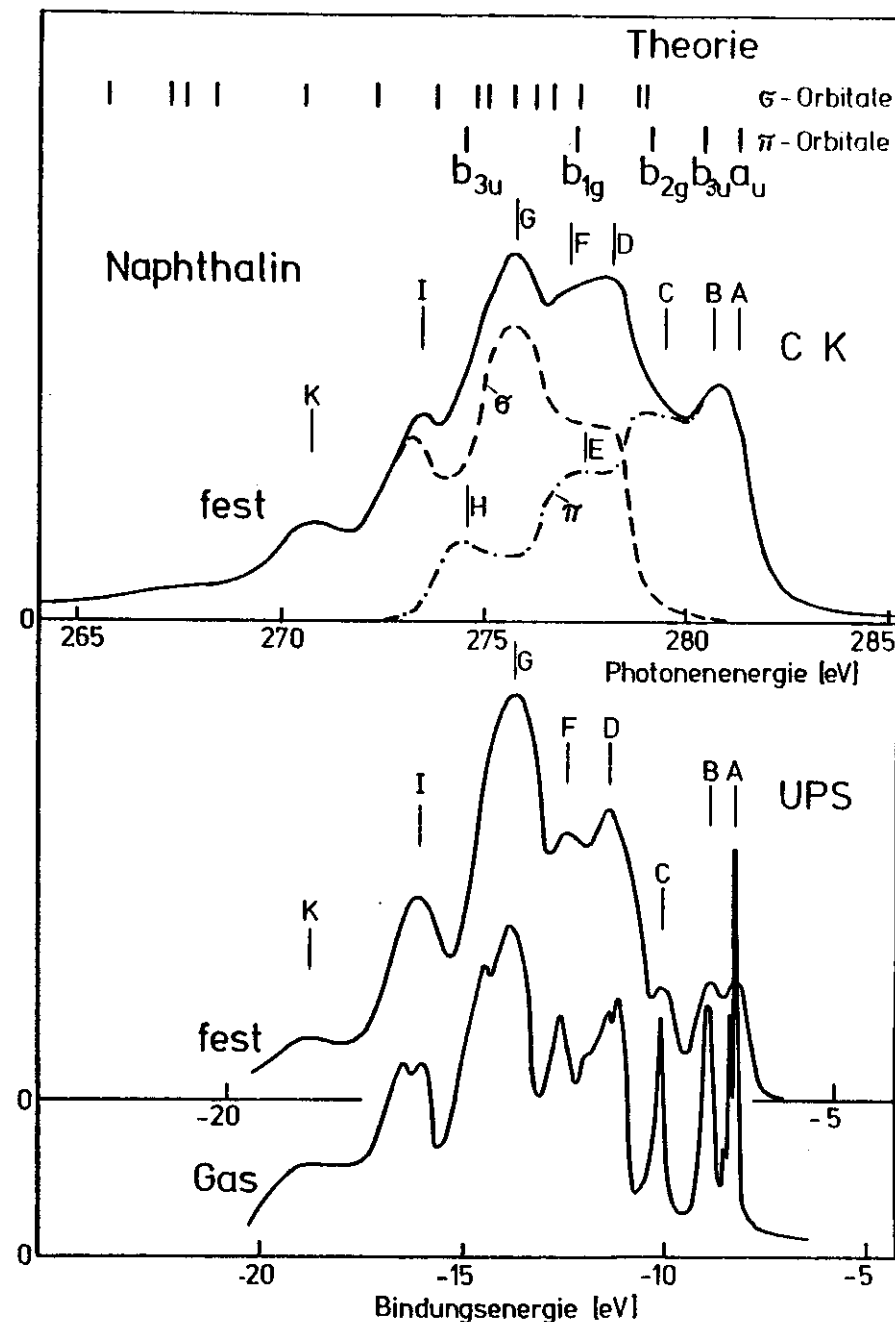


Abb. 22:  $\pi$ - und  $\sigma$ -Anteile des C K-Spektrums von festem Naphthalin zusammen mit dem UP-Spektrum des festen (GK78) und des gasförmigen Naphthalins (BRK72); oben ist die berechnete Lage der Orbitale (HN75) eingetragen



Unterschied ist insofern bemerkenswert, als beide Spektren im wesentlichen die C 2p-Anteile der Valenzorbitale zeigen sollten. Hier ist nun aber zu berücksichtigen, daß auch die Symmetrie der Orbitale Einfluß auf die Intensitätsverteilung im Photoemissionsspektrum hat. So finden Bianconi et al. (BHB77), daß in den Photoemissionsspektren des Graphits die den  $\pi$ -Elektronen entsprechenden Strukturen schwächer ausgeprägt sind als die den  $\sigma$ -Elektronen entsprechenden. Beim Naphthalin scheint die Situation ähnlich zu sein. Im Bereich der  $\sigma$ -Emission findet man eine gute Übereinstimmung zwischen dem  $\sigma$ -Anteil der Röntgenemission und dem Photoelektronenspektrum; die Übereinstimmung ist wesentlich besser als zwischen der UPS-Messung und dem Gesamtspektrum der C K-Emission (Abb. 22). Damit ist indirekt bestätigt, daß in UPS-Messungen die  $\sigma$ -Orbitale gegenüber  $\pi$ -Orbitalen bevorzugt werden.

Beim  $\pi$ -Anteil der C K-Emission fallen die relativ großen Intensitätsunterschiede in den Beiträgen der einzelnen Orbitale auf. Es sei hier noch einmal daran erinnert, daß alle  $\pi$ -Orbitale zwei Elektronen enthalten, die ausschließlich C 2p<sub>z</sub>-Charakter haben. Es sind leider keine LCAO-Rechnungen bekannt, die Aussagen über die Beiträge der einzelnen Atomkomponenten zu den MOs machen, so daß die quantitative Diskussion der Intensitätsverhältnisse Schwierigkeiten bereitet. Qualitativ ist die Abnahme der Intensität zu größeren Bindungsenergien aber verständlich: Die tieferliegenden  $\pi$ -Orbitale haben stärker bindenden Charakter und damit eine größere Überlappung der Beiträge der einzelnen AOs. Damit wird die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des  $\pi$ -Elektrons in der Nähe des 1s-Loches reduziert und der Beitrag des Orbitals zum Röntgenspektrum ebenfalls. Gerade für die  $\pi$ -Orbitale des Naphthalins wäre eine Berechnung der Orbitalzusammensetzung sehr wünschenswert, da es sich hier praktisch um einen Modellfall für die Intensitäten in Röntgenspektren bei Übergängen aus delokalisierten Orbitalen handelt.

### 5. Anthracen

Das C K-Emissionsspektrum des festen Anthracen ist in Abb. 23 zusammen mit einer UPS-Messung dargestellt; die Zuordnung erfolgte aufgrund der Lage der Strukturen in den einzelnen Spektren. Die beiden Spektren zeigen eine gute Übereinstimmung bezüglich der Lage der Strukturen A - L; im Röntgenspektrum sind allerdings die Beiträge der Strukturen D und K nicht zu isolieren, während im UP-Spektrum die Energie des anregenden Lichtes (21,2 eV) nicht zum Nachweis des Maximums M ausreicht.

Aus einem Vergleich des Intensitätsverlaufes in beiden Spektren läßt sich schlies-

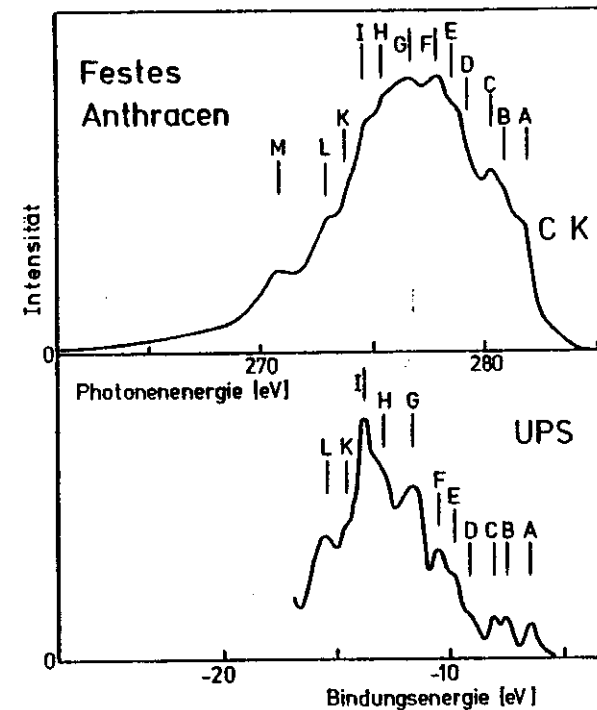


Abb. 23: C K-Emissionsspektrum von festem Naphthalin zusammen mit dem UP-Spektrum (GK78)

sen, daß die Strukturen A - C (vielleicht auch noch D)  $\pi$ -Orbitalen entsprechen. Das Maximum A tritt im Röntgenspektrum schwächer auf, als aus der Intensität im UP-Spektrum zu erwarten wäre; es handelt sich hierbei ähnlich wie beim  $1e_{1g}$ -Orbital des Benzols (Verpl. Abschnitt IV.2c) um ein delokalisiertes  $\pi$ -Orbital (S78). Beim Maximum I deutet die hohe Intensität im Photoemissionsspektrum auf einen relativ großen H 1s-Anteil hin.

Anthracen besitzt 33 Valenzorbitale (26  $\sigma$ - und 7  $\pi$ -Orbitale). Die Zahl der experimentell gesicherten Strukturen ist aber erheblich geringer. Die Zuordnung der Strukturen zu den Orbitalen stößt deshalb auf erhebliche Schwierigkeiten. Eine vorliegende MO-Berechnung (LD75) läßt zudem z.T. recht geringe Abstände zwischen den einzelnen Orbitalen ( $\approx 0.05$  eV) erwarten. Es stellt sich hier die Frage, welchen Beitrag zur Interpretation des Spektrums eine MO-Berechnung noch leisten kann, bei der nur die Energien der einzelnen Orbitale ermittelt werden. Zur Interpretation der Röntgenemission wäre eine direkte Berechnung des Spektrums, zumindest aber der C 2p-Anteile der Orbitale, wünschenswert.

6. Systematische Änderungen in den Spektren der höheren aromatischen

Kohlenwasserstoffe

Mit zunehmender Molekülgröße wächst auch die Zahl der besetzten Valenzorbitale in den aromatischen Kohlenwasserstoffen. Eine wesentliche Verbreiterung des überdeckten Energiebereichs ist damit nicht verbunden, so daß die Orbitale dichter als beim Benzol zusammenliegen. Dies hat zur Folge, daß eine Trennung der einzelnen Orbitale in den C K-Emissionsbanden der höheren aromatischen Kohlenwasserstoffe nicht mehr möglich ist. Die Veränderungen des C K-Emissionsspektrums beim Übergang von Benzol über Naphthalin zum Anthracen werden aus der Zusammenstellung in Abb. 24 deutlich, in die auch das C K-Spektrum des Graphits aufgenommen wurde (W75). Wie man sieht, bleiben die Strukturen des Benzolspektrums in ihrer ener-

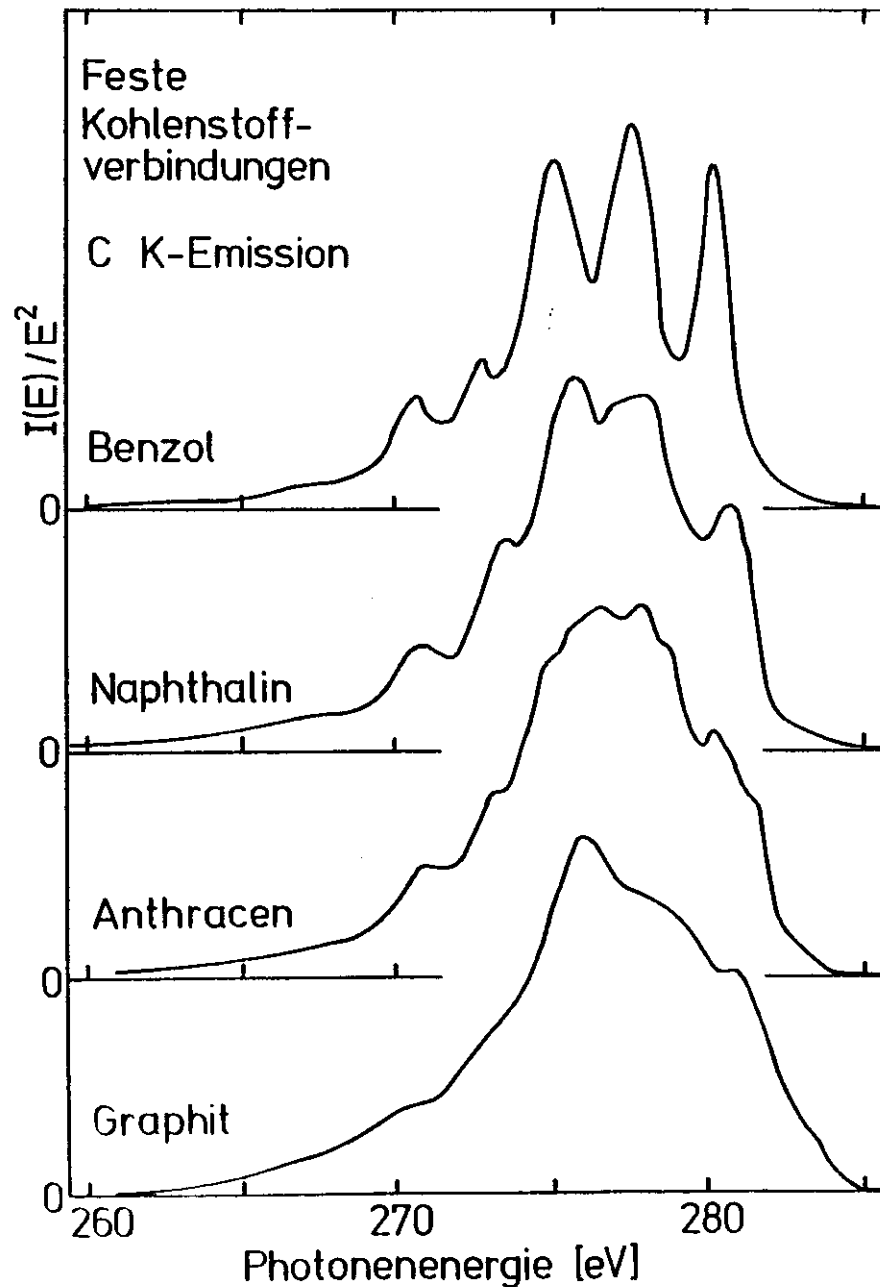


Abb. 24: C K-Emissionsspektren von Benzol, Naphthalin, Anthracen und Graphit

getischen Lage im wesentlichen erhalten. Es treten jedoch zusätzlich einige schwächere Strukturen auf, was zur Folge hat, daß die Minima in den Spektren der höheren Kohlenwasserstoffe schwächer ausgeprägt sind.

Es ist augenfällig, daß mit der Zunahme der Molekülgröße die Strukturen bei etwa 275 eV im Vergleich zu denen bei etwa 280 eV stärker hervortreten. Dieses Verhalten kann schon aus den MO-Berechnungen für Benzol verstanden werden: Die den Strukturen bei 275 eV entsprechenden Orbitale enthalten einen relativ großen H 1s-Anteil, der bei der Vergrößerung des Moleküls teilweise durch die 2p-Anteile der Kohlenstoffatome ersetzt wird, die an die Stelle der Wasserstoffatome treten sind.

Neben der Intensitätssteigerung im 275 eV-Bereich beobachtet man auch ein langsames Abfallen der Intensität im hochenergetischen Ausläufer. Dieses wird bewirkt durch die zusätzlichen  $\pi$ -Orbitale, die infolge der Wechselwirkung mit den bereits besetzten  $\pi$ -Zuständen zu höheren Energien verschoben werden.

Bemerkenswert ist, daß sich das C K-Spektrum des Graphits recht gut in die Reihe der Spektren der aromatischen Kohlenwasserstoffe einfügt. Dies deutet darauf hin, daß zum Verständnis des Graphitspektrums nicht unbedingt Bandstrukturrechnungen erforderlich sind. Es ist vielmehr denkbar, daß zur Interpretation der Röntgenspektren von Schichtkristallen MO-Berechnungen von Molekülclustern ausreichend sind, wie sie beispielsweise von Zunger (274) für das hexagonale Bornitrid durchgeführt wurden.

## 7. Phthalocyanine

Phthalocyanine sind organische Moleküle mit einem Gerüst aus vier in einer Ebene liegenden Benzolringen, an die zum Zentrum hin Pyrrolringe angehängt sind; die einzelnen Gruppen sind über Stickstoffatome miteinander verbunden. Die Strukturformel des freien Phthalocyanins  $H_2(C_8N_2H_4)_4$ , abgekürzt  $H_2PC$ , ist in Abb. 8 dargestellt. Die beiden Wasserstoffatome, die beim freien Phthalocyanin im Zentrum gebunden sind, können durch ein zweiwertiges oder zwei einwertige Metalle ersetzt werden.

Bei den Metallphthalocyaninen MePC ist die Umgebung des Metallatoms identisch mit der des Zentralatoms beim Hämoglobin oder Chlorophyll. Die Phthalocyanine bieten sich daher als Modellsubstanz für das Verständnis wichtiger organischer Moleküle an. Darüber hinaus spielen sie in der chemischen Industrie eine wichtige Rolle als Farbstoffe. In letzter Zeit interessiert man sich besonders für die katalytischen Eigenschaften dieser Stoffklasse. Das zentrale Metallatom kann in gewisser Beziehung als freies Atom betrachtet werden (IEKK78). Die Bindung zum organischen Gerüst erfolgt nur in der Molekülebene, die nicht in dieser Ebene liegenden Orbitale  $a_{1g}(d_{z^2})$  und  $e_g(d_{xz}, d_{xy})$  sind die Ursache für die Katalysatorwirkung.

Auf Anregung von Dr. E.E. Koch wurde in der DESY-Gruppe F41 die Elektronenstruktur der Phthalocyanine mit Hilfe der Photoelektronen- und der Röntgenemissionsspektroskopie untersucht. Die hier dargestellten Röntgenmessungen sollen einen Beitrag zur Klärung des Einflusses des Zentralatoms auf die Elektronenstruktur des organischen Molekülgerüsts leisten. Zu diesem Zweck wurden von  $H_2PC$ , MgPC, MnPC und PtPC jeweils das Kohlenstoff- und das Stickstoff K-Emissionsspektrum aufgenommen. Im folgenden werden zunächst die Röntgenspektren der einzelnen Phthalocyanine miteinander verglichen, anschließend wird auf die Elektronenstruktur der einzelnen Stoffe unter Hinzuziehung von Photoemissionsmessungen näher

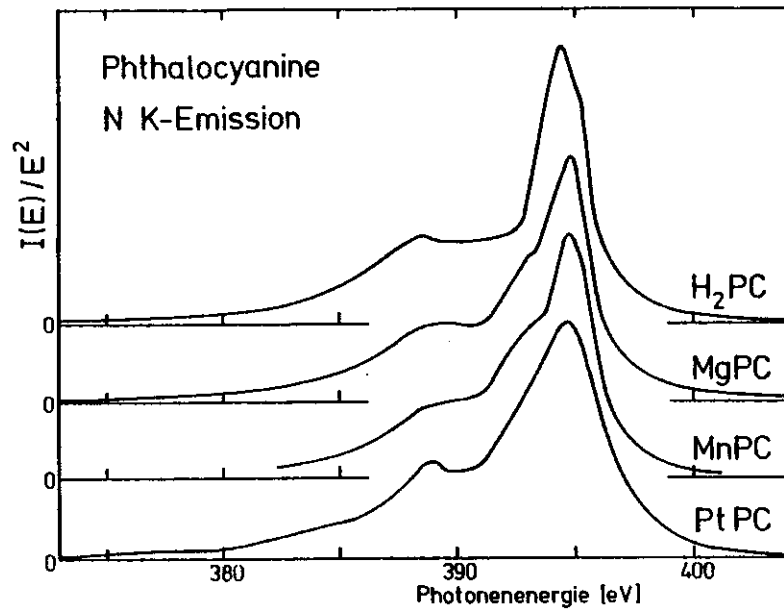


Abb. 25: N K-Emissionsspektren verschiedener Phthalocyanine

eingegangen.

Die N K-Emissionsspektren der vier untersuchten Phthalocyanine sind in Abb. 25 dargestellt. Die Halbwertsbreite der Strukturen ist nicht durch das Spektrometer bedingt: die Breite der Hauptstruktur beim  $H_2PC$  liegt bei 3,2 eV, die experimentelle Auflösung beträgt 0,7 eV. Die vier Stickstoffspektren haben zwar im wesentlichen die gleiche Form, jedoch ist eine deutliche Abhängigkeit vom Zentralatom zu erkennen. Das Hauptmaximum liegt beim freien Phthalocyanin bei  $394,4 \pm 0,3$  eV, bei den Metallphthalocyaninen bei  $394,8 \pm 0,3$  eV. Beim  $MgPC$  tritt auf der niederenergetischen Seite des Hauptmaximums eine schwache, beim  $MnPC$  eine deutlich ausgeprägte Schulter auf, und im Spektrum des  $PtPC$  ist das Hauptmaximum stark verbreitert.

Abb. 26 zeigt die Kohlenstoffspektren der Phthalocyanine. Die Spektren bestehen im wesentlichen aus drei intensiven, breiten Strukturen im hochenergetischen Teil

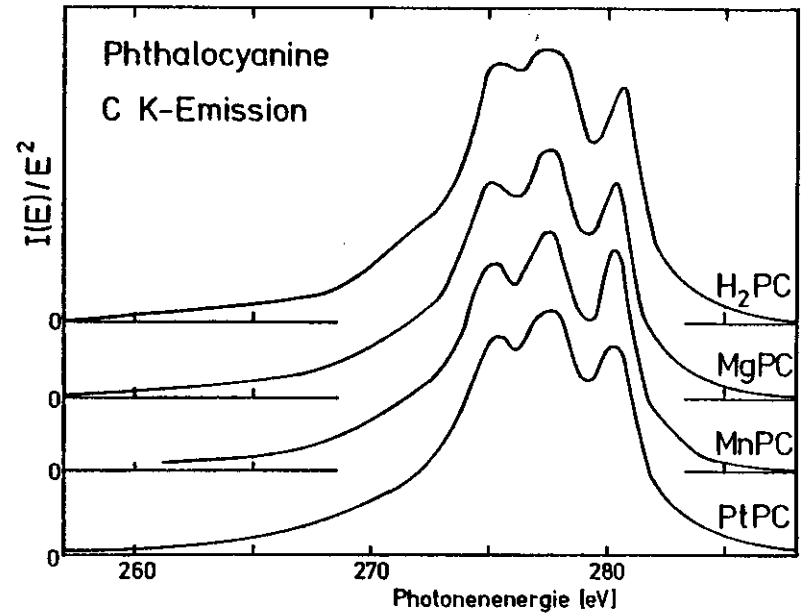


Abb. 26: C K-Emissionsspektren verschiedener Phthalocyanine

mit verschieden ausgeprägten Strukturen auf der niederenergetischen Seite. Das Intensitätsverhältnis der drei Hauptstrukturen zeigt eine deutliche Abhängigkeit vom Zentralatom.

Da bei den Phthalocyaninen die Zentralatome im wesentlichen an die Stickstoffatome gebunden sind, könnte man vermuten, daß nur die Stickstoffspektren durch das Zentralatom beeinflusst werden. Die Messungen ergeben aber auch bei den Kohlenstoffspektren deutliche Unterschiede. Die Ursache für die relativ geringen Unterschiede bei den Stickstoffspektren ist vermutlich, daß das Hauptmaximum der Stickstoffemission einsamen Elektronenpaaren des Stickstoffs in den Valenzzuständen entspricht. Solche Orbitale werden auch von der Theorie vorhergesagt (HS72). Die restlichen Strukturen des Stickstoffspektrums sind im Vergleich zum Hauptmaximum relativ schwach, deshalb beeinflussen Veränderungen in diesen Orbitalen die Form des Spektrums im ganzen nicht sehr stark. Die Messungen lassen aber darauf schließen, daß

die bindenden Orbitale des Stickstoffs mit dem Zentralatom den Strukturen auf der niederenergetischen Seite des Hauptmaximums des N K-Spektrums zuzuordnen sind. Das Kohlenstoffspektrum wird dagegen im wesentlichen durch die Beiträge bindender Orbitale bestimmt. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß auch in der Nähe der Kohlenstoffatome die Elektronenstruktur merklich durch das Zentralatom beeinflusst wird.

a) Freies Phthalocyanin

Für freies Phthalocyanin liegen Photoemissionsmessungen des Valenzbandes bei verschiedenen Photonenenergien (21,2 eV, 40,8 eV, 1487 eV) vor (KG77, HGHM76). Da aus XPS-Messungen Form und Lage des 1s-Niveaus von Stickstoff und Kohlenstoff bekannt sind (HGHM76, NKT74, KSMO76), können die Röntgenemissionsspektren den Photoemissionsspektren in eindeutiger Weise zugeordnet werden.

Die Zuordnung ist in Abb. 27 durchgeführt; zum Vergleich ist auch das C K-Spektrum des festen Benzols wiedergegeben. Die Ähnlichkeit der C K-Emissionsspektren von Benzol und Phthalocyanin ist augenfällig; bei der Zusammenstellung der C K-Emissionsspektren der aromatischen Kohlenwasserstoffe (Abb. 24) wäre das Spektrum des Phthalocyanins zwischen dem von Benzol und Naphthalin einzuordnen. Der Grund für die Ähnlichkeit wird aus der Strukturformel des Phthalocyanins klar: die Kohlenstoffatome sind im wesentlichen in den weitgehend voneinander isolierten Benzolringen lokalisiert.

Bei der Interpretation der Röntgenspektren ist zu beachten, daß sowohl für Stickstoff als auch für Kohlenstoff zwei verschiedene 1s-Niveaus in einem energetischen Abstand von etwa 1,5 eV nachgewiesen wurden; die XPS-Messung der Core-Niveaus von Höchst et al. (HGHM76) ist in Abb. 27 eingetragen. Die Röntgenspektren wurden über die Bindungsenergie der schwächer gebundenen 1s-Elektronen den Photo-

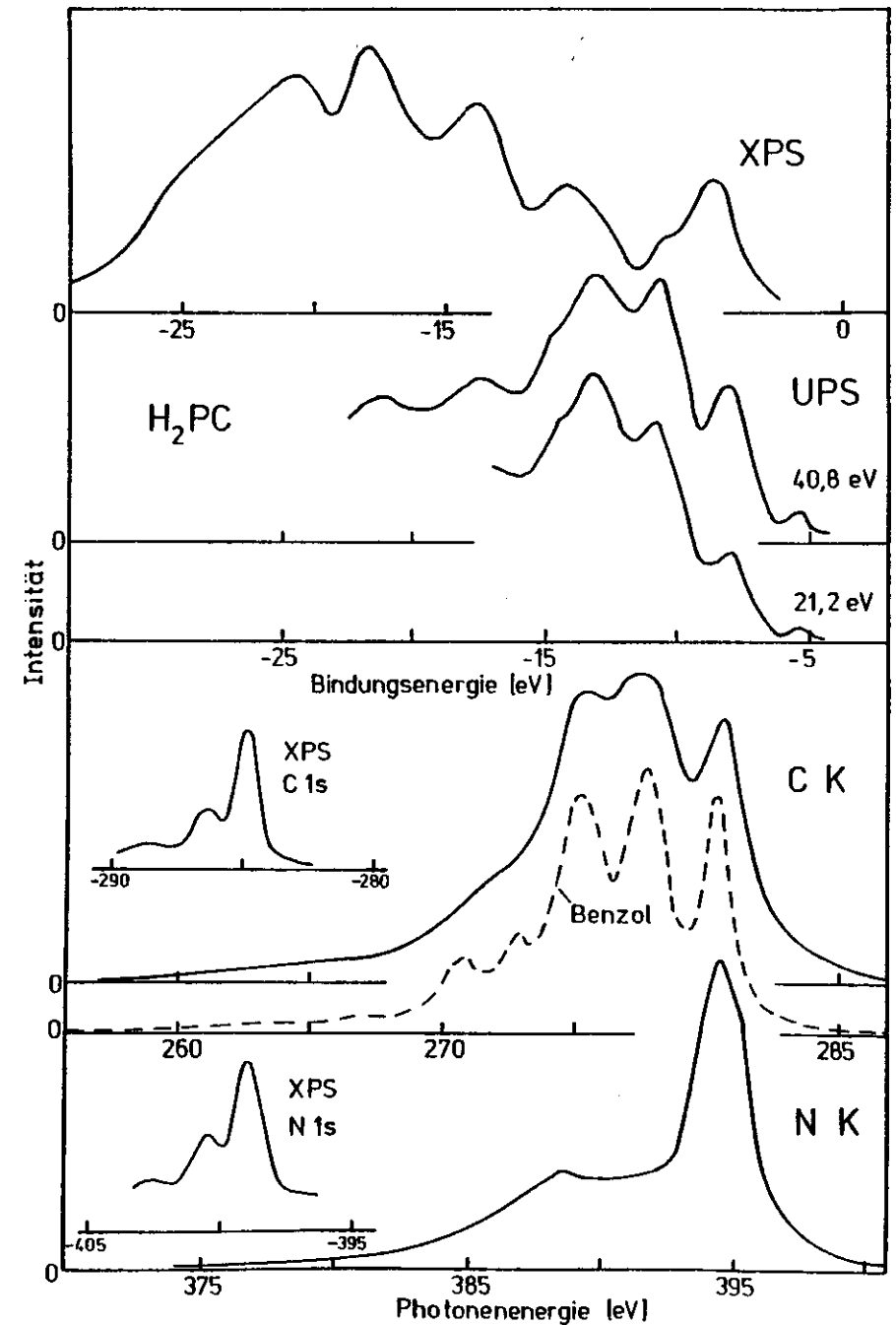


Abb. 27: C K- und N K-Spektrum von H<sub>2</sub>PC zusammen mit XPS-Messungen (HGHM76) und UPS-Messungen (KG77)

emissionsspektren zugeordnet. Durch den großen Abstand der beiden  $1s$ -Niveaus ist die Auflösung in den Röntgenspektren prinzipiell begrenzt. Allerdings finden sich auch in den Photoemissionsmessungen kaum schmalere Strukturen als in den Röntgenspektren. Die Schulter auf der hochenergetischen Seite der Hauptstruktur des N K-Spektrums hat vom Maximum einen energetischen Abstand von 1,2 eV und ist möglicherweise als Übergang aus denselben Orbitalen in das tiefere N  $1s$ -Niveau zu deuten. Eine ähnliche Beobachtung wurde bereits bei dem C K-Spektrum des Monofluorbenzols gemacht (Vergl. Kap. IV.3).

Die Zuordnung der Spektren findet eine Bestätigung in den Intensitätsverhältnissen bei den Photoelektronenspektren. Im XP-Spektrum ist das oberste Maximum relativ zu den übrigen Strukturen deutlich intensiver als in den UP-Spektren. Die unterschiedlichen Intensitätsverhältnisse werden durch die Röntgenspektren sofort klar: die betrachtete Struktur entspricht dem Hauptmaximum der N K-Emission, und es ist bekannt, daß in XPS-Messungen der Wirkungsquerschnitt für N 2p-Elektronen schon deutlich größer ist als für C 2p-Elektronen (NSBT73).

Über die Phthalocyanine liegen eine Reihe von MO-Berechnungen vor (T66, MSK71, HS72). Wegen der Vielzahl der Orbitale ist allerdings keine Zuordnung zu den stark verbreiterten Strukturen möglich. Als wesentliches Ergebnis der Röntgenmessungen ist jetzt aber zumindest die Lage der einsamen Elektronenpaare des Stickstoffs geklärt.

b) Metallphthalocyanine

Wie bereits erwähnt zeigen die Röntgenspektren der untersuchten Phthalocyanine im großen und ganzen einen recht ähnlichen Verlauf. Die Interpretation der Spektren des freien Phthalocyanins kann daher im wesentlichen auf die Spektren der Metallphthalocyanine übertragen werden. Durch die verschiedenen Zentralatome ändert sich

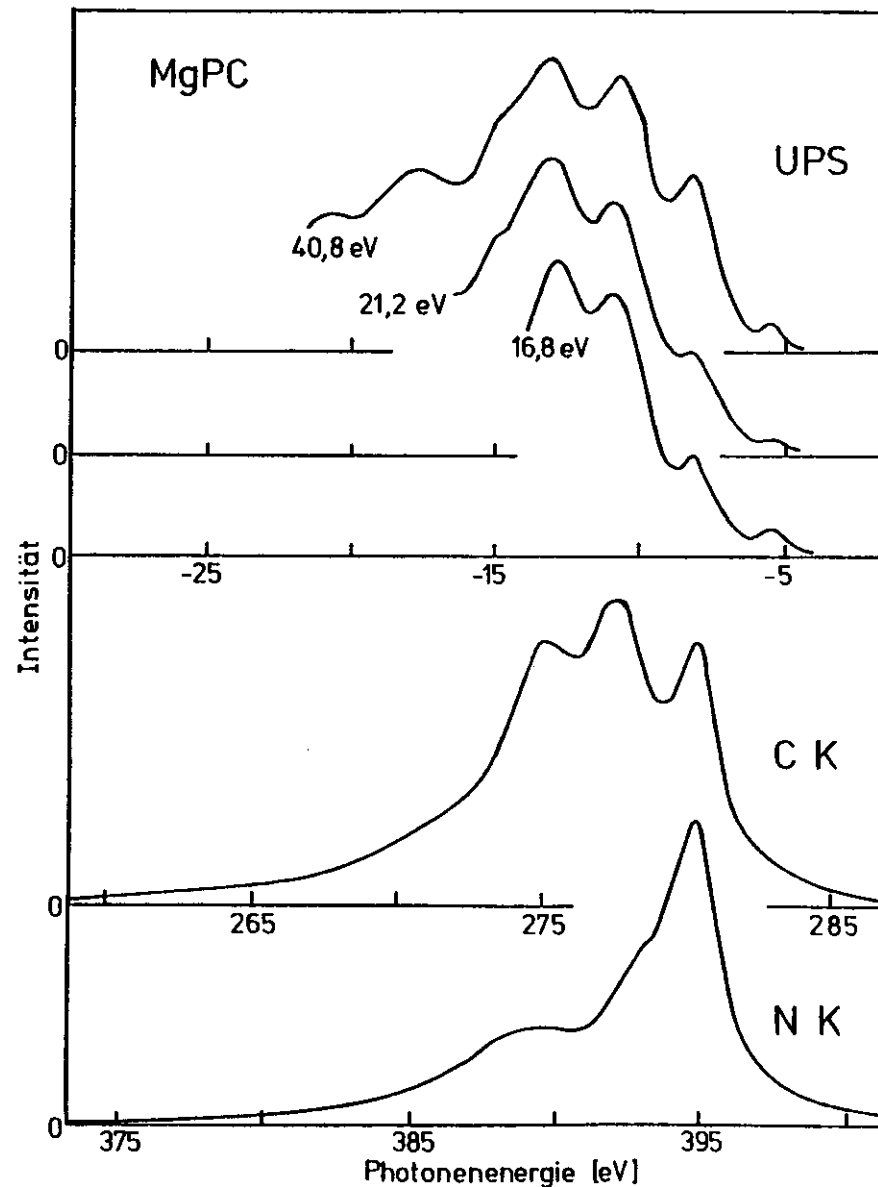


Abb. 28: C K- und N K-Spektrum von MgPC zusammen mit UPS-Messungen (KG77)

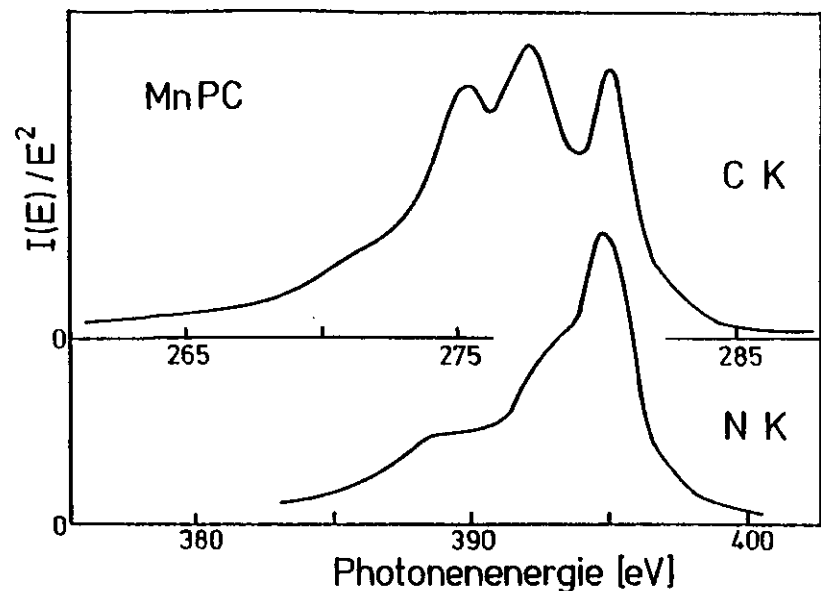


Abb. 29: C K- und N K-Emissionsspektrum von MnPC

allerdings die Aufspaltung des N 1s-Niveaus, das C 1s-Niveau wird praktisch nicht beeinflusst. Bei den hier untersuchten zweiwertigen Zentralatomen sind anders als beim H<sub>2</sub>PC vier Stickstoffatome an der Bindung beteiligt, und die Aufspaltung des N 1s-Niveaus kann praktisch vernachlässigt werden (NKT74, HGHM76). Die XPS-Messungen ergaben, daß die Bindungsenergie der 1s-Niveaus nahezu unabhängig vom Zentralatom ist. Die Zuordnung der Strukturen kann daher wie beim H<sub>2</sub>PC erfolgen.

In den Abb. 28 - 30 sind die Röntgenemissionsspektren von MgPC, MnPC und PtPC den aus der Literatur bekannten Photoemissionsspektren dieser Substanzen zugeordnet; die Autoren sind jeweils in der Bildunterschrift angegeben. Vom MnPC sind keine Photoemissionsmessungen bekannt.

Die Unterschiede in den UP-Spektren der einzelnen Phthalocyanine sind noch geringer als in den Röntgenspektren (KG77). Der Grund dafür dürfte sein, daß die Gesamtzahl der Elektronen in einem Valenzorbital durch das Zentralatom nicht geändert

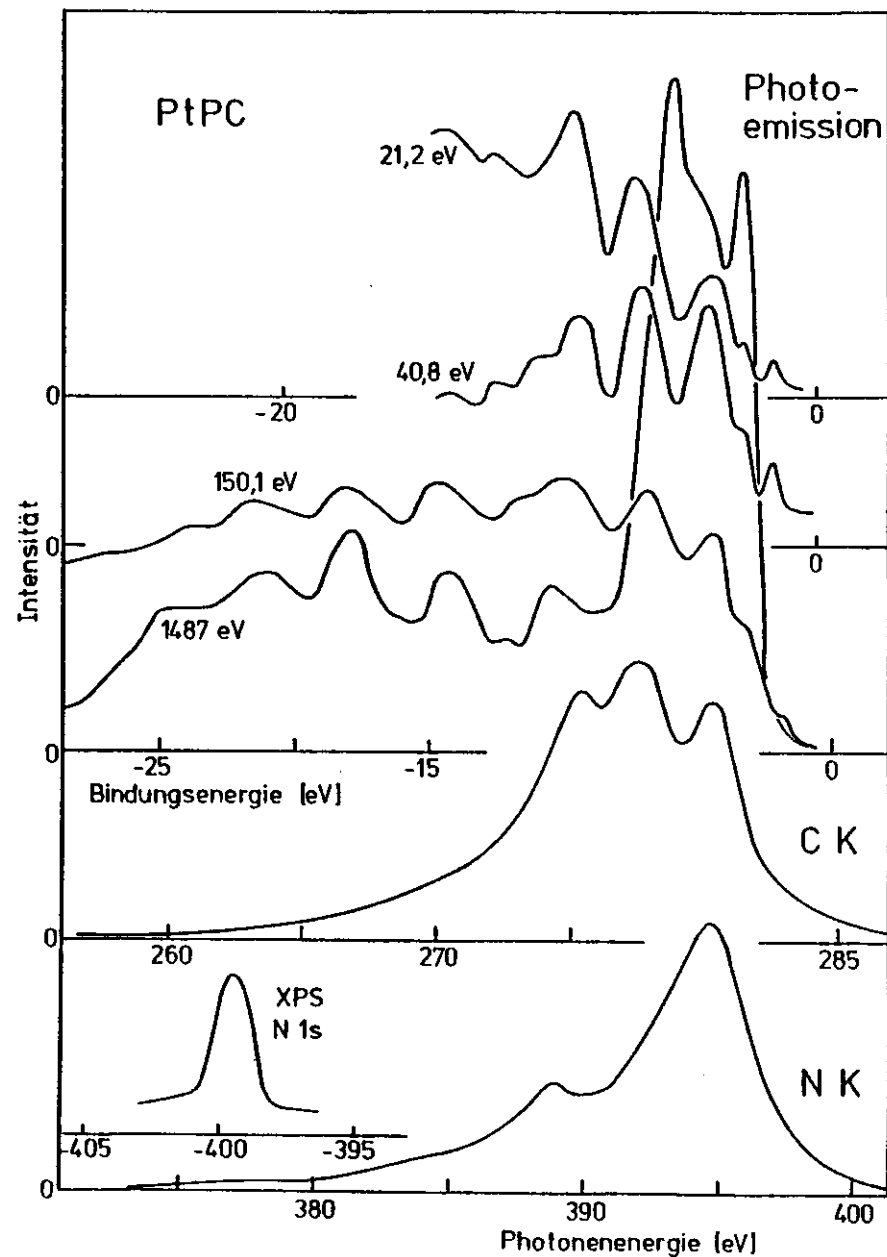


Abb. 30: C K- und N K-Spektrum von PtPC zusammen mit Photoemissionsmessungen bei Anregungsenergien von 21,2 eV und 40,8 eV (BGK77), 150,1 eV (IEEK78) und 1487 eV (HGHM76)

werden kann, wohl aber der atomare Charakter der einzelnen Elektronen.

In den XP-Spektren dagegen führen die d-Elektronen der Zentralatome zu neuen Strukturen. Das sehr intensive Maximum im XP-Spektrum des PtPC (Abb. 30) wird durch die Pt 5d-Elektronen hervorgerufen (HGIM76). Das beim PtPC stark verbreiterte Hauptmaximum der N K-Emission hat in etwa die gleiche Lage und Breite wie die d-Elektronenstrukturen im XP-Spektrum. Neben den einsamen Elektronenpaaren des Stickstoffs tragen also auch die mit den Pt 5d-Elektronen bindenden Orbitale zur N K-Emission bei.

Für das Verständnis der Bindung des Zentralatoms an das organische Molekülgerüst wäre die Untersuchung der Röntgenemission des Zentralatoms wünschenswert. Aus diesem Grund wurde versucht, die Mn  $L_{2,3}$ -Emission des MnPC bei etwa 640 eV aufzunehmen. Die Intensität der emittierten Strahlung reichte aber nicht aus, um Strukturen im Spektrum erkennen zu können.

#### V. Die Spektren des Kohlenstoffs und Sauerstoffs in Calcit

In den Salzen der Sauerstoffsäuren kann für die Untersuchung der Elektronenstruktur des Oxoanions dieses in recht guter Näherung als freies Ion behandelt werden (K77). In einer früheren Arbeit (KITW78) wurde durch die Untersuchung des C K- und des O K-Spektrums von polykristallinem  $Li_2CO_3$  eine weitgehende Klärung der Elektronenstruktur des  $CO_3^{2-}$ -Ions erreicht. Man findet drei energetisch klar voneinander getrennte Gruppen von Orbitalen. Innerhalb der beiden oberen Gruppen ist aber eine Trennung der einzelnen Orbitale nicht möglich (KITW78). Da jeweils eines dieser Orbitale  $\pi$ -Charakter hat, ergibt sich jedoch durch die Untersuchung der anisotropen Röntgenemission an einer einkristallinen Probe die Möglichkeit, eine Trennung der einzelnen Orbitale durchzuführen.

#### 1. Anisotropie der K-Strahlung des Kohlenstoffs und Sauerstoffs

Die Untersuchung der Anisotropie des O K- und C K-Spektrums des  $CO_3^{2-}$ -Ions wurde an Calcit-Einkristallen durchgeführt. Calcit gehört zur Gruppe der ditrigonal-skalaenoedrischen Kristalle (Raumgruppe  $(D_{3d}^6, R\bar{3}c)$ , die Kristallstruktur (J59) ist in Abb. 31 dargestellt. Alle  $CO_3^{2-}$ -Ionen sind parallel zueinander in Ebenen angeordnet, dazwischen befinden sich jeweils Ebenen mit Ca-Ionen. Die Achse senkrecht zu dieser Ebene wird als Hauptachse des Kristalls bezeichnet, sie ist identisch mit der optischen Achse des doppelbrechenden Calcits.

Die kleinsten "Spaltrhomboeder" sind doppelt primitiv, die Hauptachse ist eine Raumdiagonale. Bei den untersuchten Einkristallen mit natürlichen Spaltflächen ließ sich anhand der Winkel zwischen den einzelnen Kanten leicht die Lage der Hauptachse feststellen.

Wie man aus Abb. 31 erkennt, verläuft jeweils eine Diagonale der Spaltflächen (z.B.  $\overline{AB}$ ) parallel zu einer Molekülebene und steht damit senkrecht auf der Haupt-



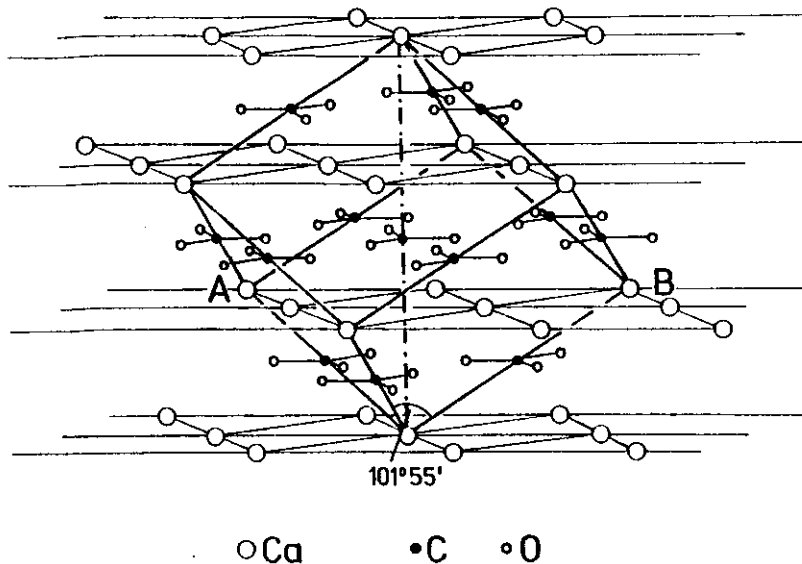


Abb. 31: Kristallstruktur von Calcit (nach J59)

achse. Die Spaltstücke wurden so auf den drehbaren Probenstab geklebt, daß diese Diagonale parallel zur vertikalen Drehachse lag. Die Hauptachse des Kristalls und damit die Senkrechte zur Ebene der Carbonat-Ionen lag also in der Spektrometerebene. Durch Drehen des Probenstabes konnte deshalb für jeden beliebigen Winkel zur Molekülebene die emittierte Strahlung untersucht werden. Ob Strahlung unter großen oder kleinen Winkeln zur Ebene des Ions registriert wird, hängt dabei davon ab, welcher der beiden Punkte A und B auf der vertikalen Drehachse oben liegt (vergl. Abb. 31).

Die Emissionsspektren wurden senkrecht und parallel zur Ebene des Ions aufgenommen. Die Abnahmewinkel der Strahlung in Bezug auf die Probenoberfläche betrugen dabei jeweils etwa  $45^\circ$  (genauer  $45,4^\circ$  und  $44,6^\circ$ ). Das Kohlenstoff- und das Sauerstoffspektrum des  $\text{CaCO}_3$  ist für die beiden Emissionsrichtungen in Abb. 32 dargestellt. Beide Spektren wurden mit einer Energieauflösung von  $0,7 \text{ eV}$  aufgenommen. Zur Verdeutlichung der erzielten Meßstatistik wurden für die Emission parallel zur Ebene

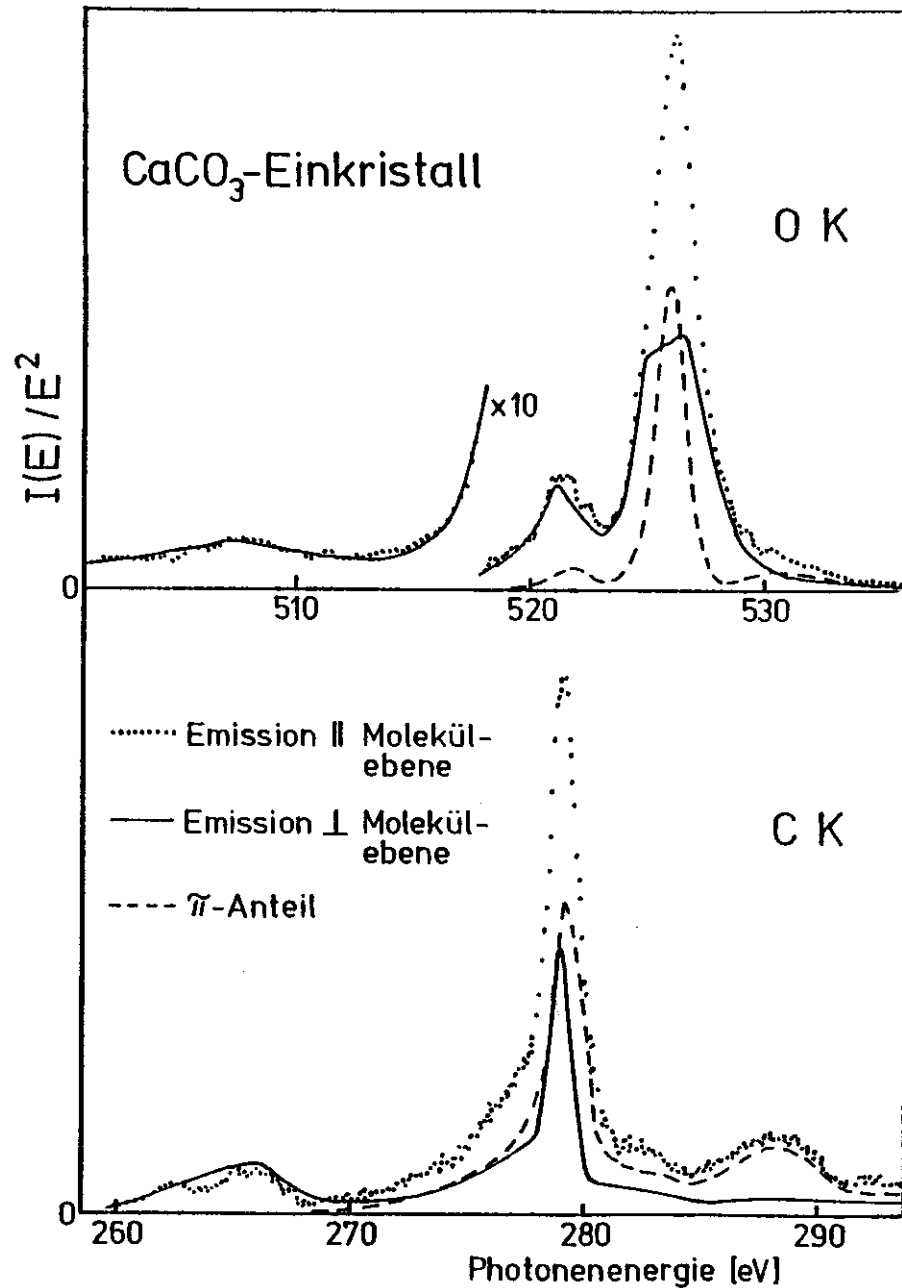


Abb. 32: Sauerstoff- und Kohlenstoffspektrum von Calcit-Einkristallen parallel und senkrecht zur Ebene des  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ions; gestrichelt gezeichnet ist der  $\pi$ -Anteil der Emission parallel zur Ebene des Ions

des Ions die Originalmeßpunkte eingetragen. Die Messungen erforderten einen relativ großen Zeitaufwand, da wegen des großen Abnahmewinkels von  $45^\circ$  und der starken Absorption durch das Calcium die Zählrate in den Maxima der Spektren nur bei 400 Impulsen/Minute lag (bei 160 mA Elektronenstrom im Speicherring). Außerdem ist der verwendete Abnahmewinkel von  $45^\circ$  gerade der Winkel, bei dem die an der Probe reflektierte Synchrotronstrahlung in den Eintrittsspalt des Spektrometers gelangt. Das hat zur Folge, daß auch bei leichtem Abweichen von der Reflexionsbedingung das Emissionsspektrum von einem relativ hohen Untergrund (etwa ein Zehntel der Intensität des Hauptmaximums) überlagert ist.

Die Spektren in Abb. 32 sind so normiert, daß der  $\sigma$ -Anteil der Röntgenemission für beide Emissionsrichtungen gleiche Intensität hat. Diese Normierung ist mit einem relativ großen Fehler behaftet, da nur die niederenergetischen Ausläufer keine  $\pi$ -Anteile enthalten. Bei der Kohlenstoffemission tritt noch erschwerend hinzu, daß der niederenergetische Ausläufer von der zweiten Ordnung des Sauerstoffspektrums überlagert ist; dieser Beitrag ist vor der Anpassung der Spektren abgetrennt worden.

Die Emissionsspektren senkrecht zur Ebene des Ions (in Abb. 32 durchgezogen gezeichnet) enthalten nur  $\sigma$ -Anteile, die Spektren parallel zu dieser Ebene maximalen  $\pi$ -Anteil. Die Differenz beider Spektren ergibt daher bei der vorgenommenen Normierung den Beitrag der  $\pi$ -Orbitale. Dieser Beitrag ist in Abb. 32 gestrichelt gezeichnet. Bei einem Polykristall mit isotroper Verteilung der Kristallite wäre der  $\pi$ -Beitrag relativ zum  $\sigma$ -Beitrag um einen Faktor zwei schwächer (Vergl. Kap. VI.2). In der Tat ergeben sich bei Addition des  $\sigma$ -Anteils und des halben  $\pi$ -Anteils sowohl für Kohlenstoff als auch für Sauerstoff Spektren, die den bereits früher an polykristallinem  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  aufgenommenen entsprechen (KTWF78). Zur Prüfung der vorgenommenen Zerlegung wurden noch Emissionsspektren unter verschiedenen Winkeln zur Hauptachse verwendet, die aber nur mit geringer Zählstatistik aufgenommen wurden und deshalb hier nicht dargestellt sind.

## 2. Elektronenstruktur des $\text{CO}_3^{2-}$ -Ions

Bei der Behandlung der Elektronenstruktur des  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ions soll nur auf die Punkte eingegangen werden, die sich durch die weitergehenden Untersuchungen gegenüber der Arbeit von Kosuch et al. (KTWF78, K77) neu ergeben haben. In Abb. 33 sind die  $\pi$ - und  $\sigma$ -Anteile der Röntgenspektren eines Polykristalls zusammen mit der Literatur entnommenen Photoemissionsmessungen (UPS (CCH78) und XPS (CH75)) sowie Berechnungen der Bindungsenergien der Orbitale und deren Zusammensetzung (CHSB72, T76) dargestellt. Auf die Zuordnung der Spektren wurde bereits von Kosuch et al. eingegangen.

Von den Valenzorbitalen im  $\text{CO}_3^{2-}$  haben nur die Orbitale  $1a_2''$  und  $1e''$   $\pi$ -Charakter. Die Strukturen der  $\pi$ -Anteile der Röntgenspektren lassen sich diesen Orbitalen zuordnen, ebenso ist die Zuordnung der  $\sigma$ -Anteile zu den  $\sigma$ -Orbitalen in eindeutiger Weise möglich. Durch die Bestimmung der  $\pi$ - und  $\sigma$ -Anteile der Röntgenemission ist nun auch die bisher umstrittene Reihenfolge der Orbitale  $3e'$  und  $1a_2''$  geklärt, das  $1a_2''$ -Orbital ist das schwächer gebundene. Die experimentell bestimmten Bindungsenergien der einzelnen Orbitale sind in Tab. 5 zusammengefaßt, der Nullpunkt der Energieskala wurde dabei der XPS-Messung von Calabrese und Hayes (CH75) entnommen. Wie man sieht, können durch die Untersuchung der anisotropen Emission trotz relativ schlechter Auflösung von 0,7 eV noch Orbitale klar voneinander getrennt werden, die einen Abstand von nur 0,4 eV haben.

In den Röntgenspektren fällt auf, daß die Intensität der  $\pi$ -Anteile schwächer ist, als es den berechneten Populationen entspricht. Ein ähnlicher Effekt wird auch bei den Röntgenspektren des hexagonalen Bornitrids beobachtet (Vergl. Kap. VI.5). Zum Verständnis der Intensitätsverhältnisse in den Röntgenspektren reichen offenbar Populationsanalysen der Valenzorbitale nicht aus; es muß zumindest noch die Überlappung der einzelnen Atomorbitale berücksichtigt werden.

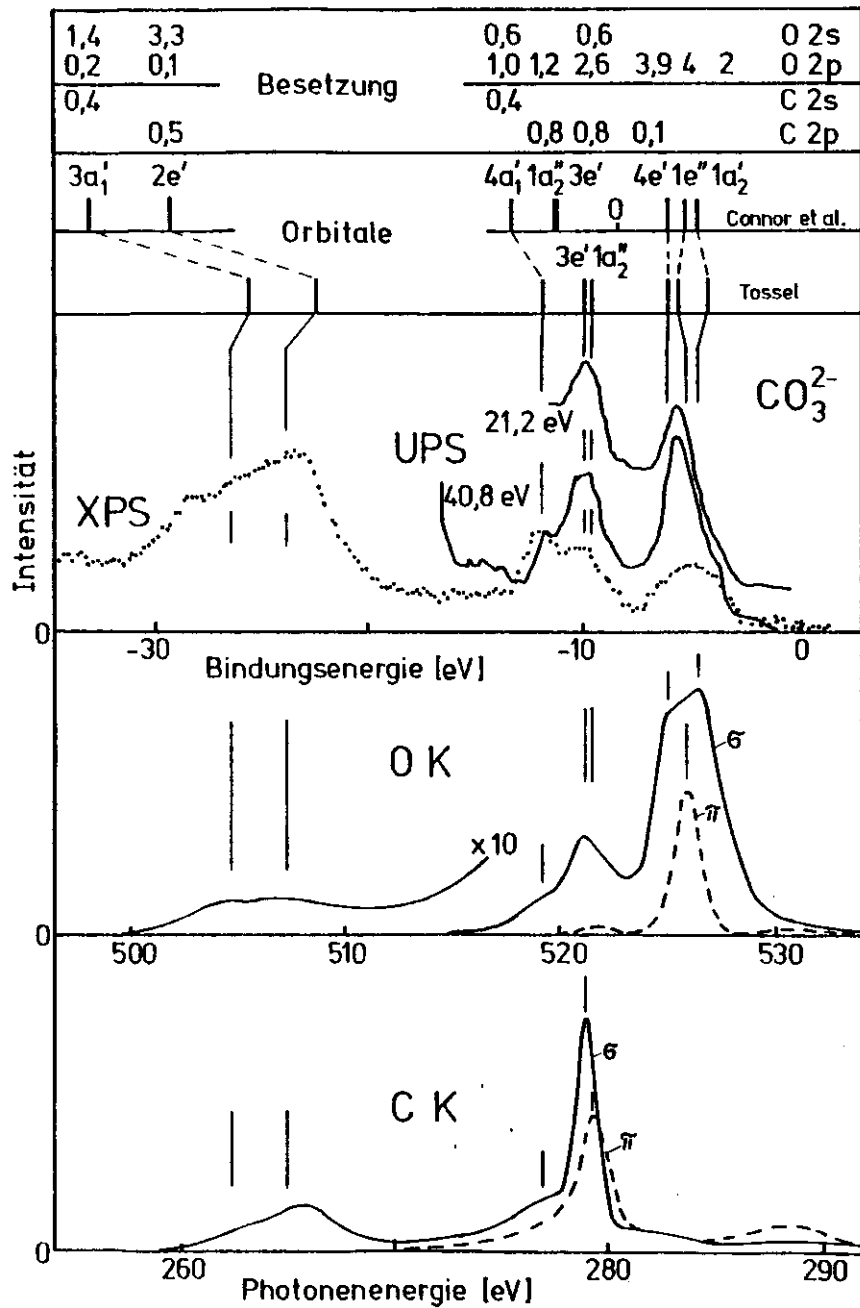


Abb. 33:  $\pi$ - und  $\sigma$ -Anteile des Sauerstoff- und Kohlenstoffspektrums von  $\text{CO}_3^{2-}$  zusammen mit UPS- und XPS-Messungen (CCH78, CH75) und der berechneten elektronischen Struktur (CNSB72, T76)

Tab. 5: Experimentell bestimmte Bindungsenergien der Valenzorbitale des  $\text{CO}_3^{2-}$

Orbital	Bindungsenergie (in eV)
$1a_2'$	$-4,7 \pm 0,2$
$1e''$	$-5,2 \pm 0,2$
$4e'$	$-6,2 \pm 0,2$
$1a_2''$	$-9,6 \pm 0,2$
$3e'$	$-10,0 \pm 0,2$
$4a_1'$	$-12,0 \pm 0,2$
$2e'$	$-24,0 \pm 1,0$
$3a_1'$	$-26,6 \pm 1,0$

Bei dem  $\sigma$ -Anteil der O K-Emission ist die große Intensität der obersten Struktur ( $1a_2'$ -Orbital) überraschend, insbesondere im Vergleich zum UP-Spektrum. Möglicherweise ist diesem Orbital schon ein leicht antibindender Charakter zuzuschreiben.

VI. Das Spektrum des Stickstoffs in hexagonalem Bornitrid

Hexagonales Bornitrid ist ein Schichtkristall (Raumgruppe  $D_{3h}^1$ ,  $P\bar{6}m2$ ) mit einer dem Graphit sehr ähnlichen Kristallstruktur. Sein Kristallaufbau ist in Abb. 34 zusammen mit einem groben Bild der räumlichen Verteilung der  $\pi$ - und  $\sigma$ -Elektronen jeweils an einem Stickstoffatom dargestellt. Der Abstand zwischen einem Bor- und einem Stickstoffatom beträgt in der Schichtebene 1,45 Å, senkrecht dazu 3,33 Å. Die Bindungsenergie zwischen den Schichten beträgt 17 kJ/Mol, die Bindungsenergie der BN-Bindung in der Schicht beträgt 636 kJ/Mol, so daß man das Bornitrid in erster Näherung als zweidimensionales System behandeln kann.

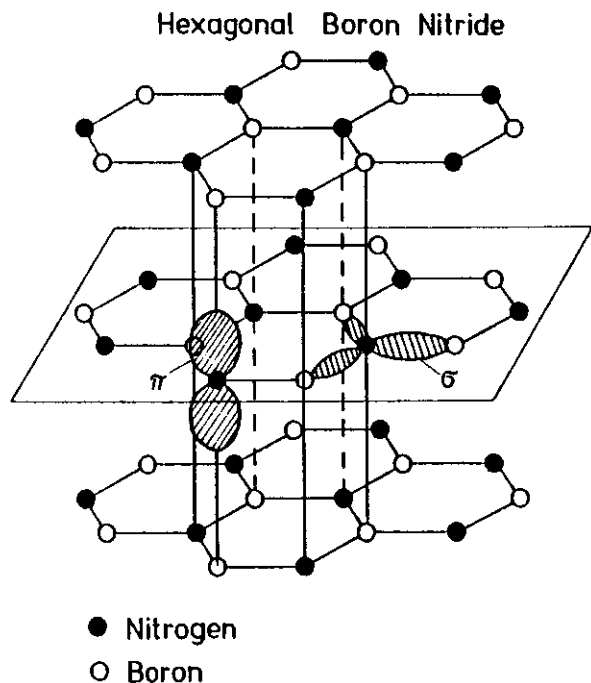


Abb. 34: Kristallstruktur von hexagonalem Bornitrid BN; die räumliche Verteilung der  $\pi$ - und  $\sigma$ -Valenzelektronen ist jeweils an einem Stickstoffatom angedeutet

1. Anisotropie der N K-Strahlung und Zerlegung des Spektrums in Teilbanden

Die Untersuchung der Anisotropie der N K-Emission wurde an polykristallinen Proben durchgeführt, da Einkristalle ausreichender Größe nicht erhältlich waren. In Analogie zum Graphit kann man aber davon ausgehen, daß durch Aufreiben auf ein aufgerautes Blech die einzelnen Kristallite weitgehend mit ihrer Schichtebene parallel zur Oberfläche ausgerichtet werden (BHW75); die im folgenden behandelten Messungen haben das auch bestätigt.

Ähnlich wie die C K-Bande des Graphits zeigen auch die K-Emissionsbanden des Bors und des Stickstoffs beim hexagonalen BN eine starke Anisotropie. Die Anisotropie des Borspektrums wurde von Beyreuther et al. (BHW75) und von Borovskii et al. (BSR75) untersucht. Die letztgenannten Autoren haben auch eine Anisotropie der N K-Bande beobachtet. Borovskii und Mitarbeiter haben die Emissionsbanden nahezu parallel und senkrecht zur Probenoberfläche gemessen; die von ihnen aufgenommenen N K-Emissionsbanden sind in Abb. 35 dargestellt. Frühere Messungen (T40, BS40, H67, FR65, H68, FR68) zeigen jedoch ein wesentlich stärker struktu-

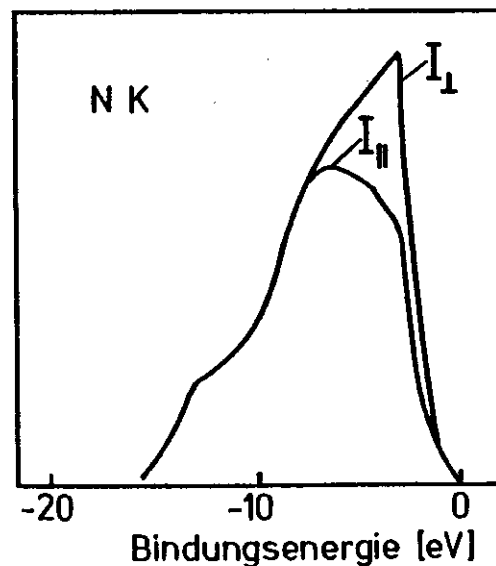


Abb. 35  
N K-Emission von hexagonalem BN nach Borovskii et al. (BSR75)  
 $I_{\perp}$ : Emission senkrecht zur Probennormalen  
 $I_{\parallel}$ : Emission parallel zur Probennormalen

riertes N K-Emissionsspektrum von BN, so daß hier eine Neumessung, insbesondere unter mehreren Abnahmewinkel, notwendig erschien.

Die Messungen wurden an aufgeriebenem Pulver (weiß, mehlfein, Reinheitsgrad >98%) der Fa. Merck durchgeführt, und zwar für Abnahmewinkel zwischen  $10^\circ$  und  $80^\circ$  bei einer Schrittweite von  $10^\circ$ . Die Ergebnisse sind in Abb. 36 dargestellt; der untere Teil dieser Abbildung zeigt den intensitätsschwachen Ausläufer der Emissionsbande in einem überhöhten Maßstab. Dieser Teil wurde mit einer Auflösung von 2,0 eV gemessen, der Hauptteil der Emissionsbande mit einer Auflösung von 0,7 eV.

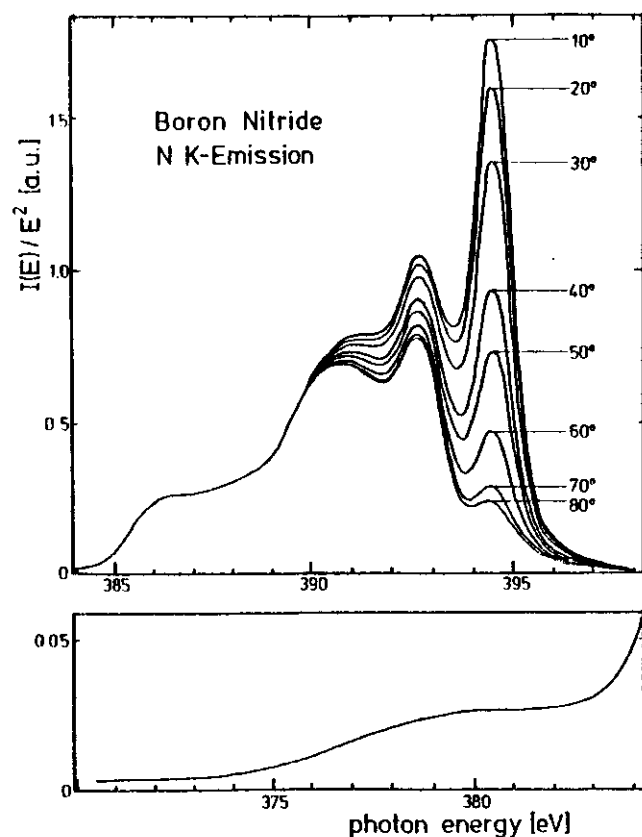


Abb. 36: N K-Emissionsbande von hexagonalem BN für verschiedene Abnahmewinkel

Die Emissionsbanden wurden im niederenergetischen Teil intensitätsmäßig einander angepaßt, es ergibt sich ein identischer Intensitätsverlauf für den gesamten Bereich von 372 - 390 eV. Wie man aus der Abbildung sieht, zeigt der hochenergetische Teil der Emissionsbande jedoch eine drastische Winkelabhängigkeit. Dies gilt insbesondere für das Maximum bei 394,5 eV, das bei einem Abnahmewinkel von  $10^\circ$  dominiert und bei  $80^\circ$  nahezu verschwunden ist.

Das N K-Spektrum kann in der in Kap. III.4b diskutierten Weise in seine  $\pi$ - und  $\sigma$ -Anteile zerlegt werden. Abb. 37 zeigt für drei Abnahmewinkel die Teilbanden, die Summe der Teilbanden und die jeweiligen Originalmeßpunkte. Die Summenkurve stimmt auch für die hier nicht wiedergegebenen Emissionsbanden für andere Abnahmewinkel ähnlich gut mit den Meßpunkten überein, so daß die Zerlegung in sich konsistent ist.

Der Hauptteil der  $\sigma$ -Bande erstreckt sich von 385 eV bis 396 eV. Man kann hier vier deutliche Strukturen unterscheiden: ein zu höheren Energien leicht ansteigendes Plateau von 386 - 389 eV, ein mehr als doppelt so intensives Maximum bei 390,8 eV und ein weiteres, kaum intensitätsstärkeres, aber schärferes Maximum bei 392,6 eV, dem sich ein intensitätsschwacher Ausläufer zu höheren Energien anschließt. Der hochenergetische Ausläufer ergibt sich zwangsläufig aus der Zerlegung. Zur  $\sigma$ -Bande gehört auch die Struktur bei 379,5 eV, die in Abb. 38 nicht mehr berücksichtigt wurde.

Die  $\pi$ -Bande erstreckt sich von 390 eV bis 397 eV und ist kaum strukturiert: es findet sich nur ein Maximum bei 395,5 eV mit einem Ausläufer zu kleineren Energien.

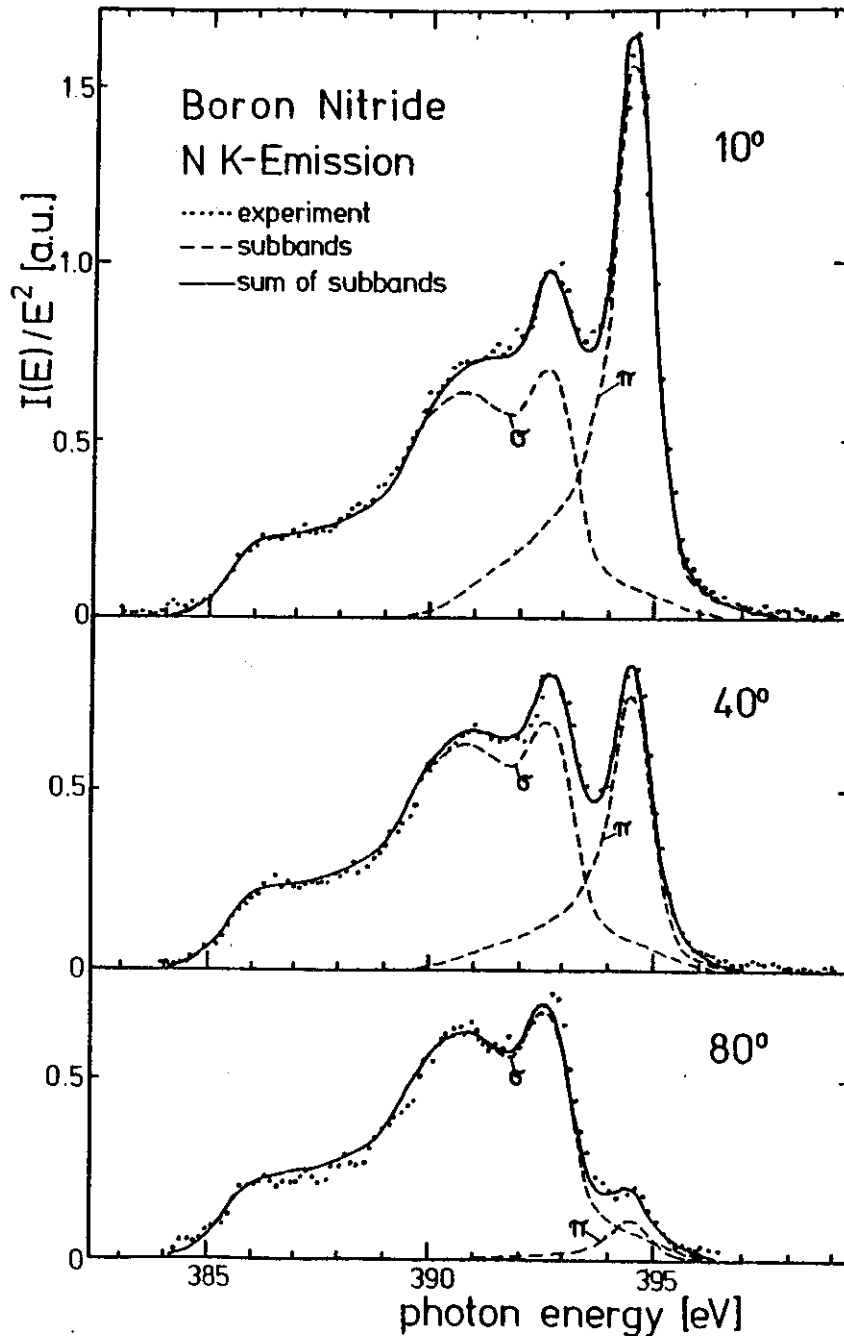


Abb. 37: Zerlegung der N K-Emissionsbande von BN in  $\pi$ - und  $\sigma$ -Anteile

2. Winkelabhängigkeit der Intensität der Teilbanden und Orientierungsgrad  
der Kristallite in den Proben

a) Theoretische Überlegungen

Wie bereits in Kap. III.4b ausgeführt wurde, kann die unter dem Abnahmewinkel  $\delta$  gemessene Emissionsbande  $I(\delta, E)$  durch die  $\pi$ - und  $\sigma$ -Teilbanden dargestellt werden:

$$I(\delta, E) = f_{\sigma}(\delta) \cdot I_{\sigma}^0(E) + f_{\pi}(\delta) \cdot I_{\pi}^0(E) \quad (III.14)$$

Für einen Einkristall können die Faktoren  $f_{\sigma}(\delta)$  und  $f_{\pi}(\delta)$  in einfacher Weise berechnet werden. Bei teilweise orientierten Proben wie dem aufgeriebenen BN ist die Berechnung von  $f_{\sigma}(\delta)$  und  $f_{\pi}(\delta)$  etwas schwieriger. Bei einer solchen Probe sind die einzelnen Kristallite entsprechend einer Verteilungsfunktion  $\rho(\theta, \phi)$  um einen Winkel  $\theta$  gegen die Normale der Probenoberfläche verkippt und um einen Winkel  $\phi$  gegen die Probennormale verdreht. Falls alle Richtungen in der Probenoberfläche gleichwertig sind, ist die Verteilungsfunktion unabhängig von Winkel  $\phi$ . Nun erscheint es möglich, daß durch den Aufreibprozeß eine Vorzugsrichtung in der Probenoberfläche erzeugt wird. Testmessungen ergaben jedoch, daß die Winkelabhängigkeit der Intensität der Teilbanden unabhängig von der Aufreibrichtung der Substanz ist. Man kann deshalb von einer Verteilungsfunktion  $\rho(\theta)$  ausgehen, die unabhängig von  $\phi$  ist. Diese Funktion sei so normiert, daß gilt:

$$\int \rho(\theta) d\Omega = 2\pi \int_0^{\pi/2} \rho(\theta) \sin\theta d\theta = 1, \quad (V.1)$$

wobei das Raumwinkelintegral über die obere Halbkugel zu erstrecken ist.

Auch für eine teilweise orientierte Probe berechnet sich die Emissionsbande nach Formel (III.14). Zur Berechnung der Intensitätsfaktoren  $f_{\sigma}(\delta)$  und  $f_{\pi}(\delta)$  muß nun allerdings über die Beiträge der einzelnen Dipole, die entsprechend der Verteilungsfunktion  $\rho(\theta)$  verteilt sind, integriert werden. Die Intensitätsfaktoren nehmen dann folgende Form an:

$$f_{\sigma}(\delta) = \frac{1}{2} \left( \int \rho(\theta) \cdot \sin^2 z_{\sigma 1} d\Omega + \int \rho(\theta) \cdot \sin^2 z_{\sigma 2} d\Omega \right) \quad (V.2)$$

$$f_{\pi}(\delta) = \int \rho(\theta) \cdot \sin^2 z_{\pi} d\Omega ;$$

$z_{\sigma_1}$ ,  $z_{\sigma_2}$  und  $z_{\pi}$  sind dabei die Winkel zwischen den Schwingungsrichtungen der entsprechenden Dipole in einem Kristallit und der Richtung der emittierten Strahlung.

Diese Winkel lassen sich unter Anwendung einfacher Sätze der sphärischen Trigonometrie ausdrücken durch den Abnahmwinkel  $\delta$ , den Verkippungswinkel  $\theta$  und den "Verdrehungswinkel"  $\phi$ . Die Rechnung ist im Anhang 1 ausführlich dargestellt.

Als Ergebnis findet man:

$$\sin^2 z_{\sigma_1} = 1 - \cos^2 \delta \cdot \sin^2 \phi \quad (V.3)$$

$$\sin^2 z_{\sigma_2} = 1 - \sin^2 \theta \cdot \sin^2 \delta - \cos^2 \theta \cdot \cos^2 \delta \cdot \cos^2 \phi + 2 \sin \theta \cdot \cos \theta \cdot \sin \delta \cdot \cos \delta \cdot \cos \phi$$

$$\sin^2 z_{\pi} = 1 - \cos^2 \theta \cdot \sin^2 \delta - \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \delta \cdot \cos^2 \phi - 2 \sin \theta \cdot \cos \theta \cdot \sin \delta \cdot \cos \delta \cdot \cos \phi .$$

Da  $\int_0^{2\pi} \cos \phi \, d\phi = 0$  gilt, fällt bei der Integration der letzte Term für  $\sin^2 z_{\sigma_2}$  und  $\sin^2 z_{\pi}$  in (V.3) weg. Mit der Normierungsbedingung (V.1) erhält man dann:

$$\int \rho(\theta) \cdot \sin^2 z_{\sigma_1} \, d\Omega = 1 - \cos^2 \delta \cdot \int \rho(\theta) \cdot \sin^2 \phi \, d\Omega \quad (V.4)$$

$$\int \rho(\theta) \cdot \sin^2 z_{\sigma_2} \, d\Omega = 1 - \sin^2 \delta \cdot \int \rho(\theta) \cdot \sin^2 \theta \, d\Omega + \cos^2 \delta \cdot \int \rho(\theta) \cdot \cos^2 \theta \cdot \cos^2 \phi \, d\Omega$$

$$\int \rho(\theta) \cdot \sin^2 z_{\pi} \, d\Omega = 1 - \sin^2 \delta \cdot \int \rho(\theta) \cdot \cos^2 \theta \, d\Omega - \cos^2 \delta \cdot \int \rho(\theta) \cdot \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \phi \, d\Omega .$$

Zur Berechnung der Integrale führen wir nach Borovskii et al. (BSR75) den Orientierungsparameter  $\alpha$  ein, der folgendermaßen definiert ist:

$$\alpha = \int \rho(\theta) \cdot \cos^2 \theta \, d\Omega = 2\pi \cdot \int_0^{\pi/2} \rho(\theta) \cdot \cos^2 \theta \cdot \sin \theta \, d\theta \quad (V.5)$$

Auf die physikalische Bedeutung des Parameters  $\alpha$  wird im Anhang 2 eingegangen. Es sei hier nur erwähnt, daß  $\alpha$  auf Werte zwischen  $\frac{1}{3}$  (polykristalline Probe mit isotroper Verteilung der Kristallite) und 1 (Einkristall) beschränkt ist.

Unter Berücksichtigung der Identitäten  $\int_0^{2\pi} \cos^2 \phi \, d\phi = \int_0^{2\pi} \sin^2 \phi \, d\phi = \frac{1}{2} \cdot 2\pi$  sowie der Normierungsbedingung (V.1) folgen damit die Beziehungen

$$\int \rho(\theta) \cdot \sin^2 \phi \, d\Omega = \frac{1}{2}$$

$$\int \rho(\theta) \cdot \cos^2 \theta \cdot \cos^2 \phi \, d\Omega = \frac{1}{2} \cdot \alpha \quad (V.6)$$

$$\int \rho(\theta) \cdot \sin^2 \theta \, d\Omega = 1 - \alpha$$

$$\int \rho(\theta) \cdot \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \phi \, d\Omega = \frac{1}{2} (1 - \alpha) .$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (V.6) und (V.5) in (V.2) folgt schließlich:

$$f_{\sigma}(\delta) = \frac{1}{4} \{ (3 - \alpha) + (3\alpha - 1) \cdot \sin^2 \delta \} \quad (V.7)$$

$$f_{\pi}(\delta) = \frac{1}{2} \{ (1 + \alpha) + (1 - 3\alpha) \cdot \sin^2 \delta \} .$$

Wie man sofort sieht, gilt  $0 \leq f_{\pi}(\delta) < 1$ ,  $\frac{1}{2} \leq f_{\sigma}(\delta) \leq 1$ . Für einen Einkristall ( $\alpha = 1$ ) erhält man wieder die Ausdrücke (III.15) und für einen Polykristall mit isotroper Verteilung der Kristallite ( $\alpha = \frac{1}{3}$ ) wird  $f_{\sigma}(\delta) = f_{\pi}(\delta) = \frac{2}{3}$ , d.h. die Teilbanden tragen unabhängig vom Abnahmwinkel mit zwei Drittel der Maximalintensität zum Röntgenspektrum bei. Für  $\sin^2 \delta = \frac{1}{3}$  oder  $\delta = 35,3^\circ$  nehmen sowohl  $f_{\sigma}(\delta)$  als auch  $f_{\pi}(\delta)$  unabhängig von  $\delta$  den Wert  $f_{\sigma}(35,3^\circ) = f_{\pi}(35,3^\circ) = \frac{2}{3}$  an. Für diesen Winkel hat der Orientierungsgrad der Probe also keinen Einfluß auf das Emissionsspektrum.

Die Intensitätsfaktoren  $f_{\sigma}(\delta)$  und  $f_{\pi}(\delta)$  sind experimentell nicht ohne weiteres zugänglich; zu bestimmen ist aber das Verhältnis

$$\frac{f_{\pi}(\delta)}{f_{\sigma}(\delta)} = 2 \frac{(1 + \alpha) + (1 - 3\alpha) \cdot \sin^2 \delta}{(3 - \alpha) + (3\alpha - 1) \cdot \sin^2 \delta} \quad (V.8)$$

Dieses Verhältnis ist für verschiedene Parameter  $\alpha$  in Abb. 38 dargestellt. Normiert man die Emissionsspektren für verschiedene Abnahmwinkel auf gleiche Intensität der  $\sigma$ -Bande, so zeigen diese Kurven die Intensität der  $\pi$ -Bande. Für  $\sin^2 \delta = \frac{1}{3}$  hat dann die  $\pi$ -Bande relativ zur  $\sigma$ -Bande den Intensitätsfaktor 1, d.h. die Teilbanden haben die durch die Valenzelektronenzahl bestimmte Intensität. Die  $\pi$ -Bande ist relativ zur  $\sigma$ -Bande für einen Einkristall bei Abnahme der Strahlung parallel zu den Schichten doppelt so groß wie für einen Polykristall mit isotroper Verteilung der Kristallite.

b) Orientierungsgrad der Kristallite

In Abb. 38 sind auch die für die BN-Proben gemessenen Intensitätsverhältnisse  $f_{\pi}(\delta)/f_{\sigma}(\delta)$  eingetragen. Bei der vorgenommenen Normierung der Röntgenemissionsbanden auf gleiche  $\sigma$ -Anteile ist die Höhe der  $\pi$ -Bande diesem Verhältnis direkt proportional. Das Intensitätsverhältnis nimmt für einen Abnahmewinkel von  $35,3^{\circ}$  den Wert 1 an. Durch Normierung des nahe diesem Winkel gemessenen Intensitätsverhältnisses der  $\pi$ - und  $\sigma$ -Banden können die beobachteten Intensitätsverhältnisse direkt mit den für  $f_{\pi}(\delta)/f_{\sigma}(\delta)$  berechneten Kurven verglichen werden.

Wie man aus Abb. 38 sieht, stimmen die experimentellen Werte innerhalb der Fehlergrenzen mit der für den Orientierungsparameter  $\alpha = 0,9$  berechneten Kurve überein. Die Übereinstimmung ist erstaunlich gut, wenn man bedenkt, daß die Messungen an verschiedenen Proben mit nicht notwendig gleichem  $\alpha$  durchgeführt wurden. Außerdem wurde wegen der unterschiedlichen Abnahmewinkel Strahlung aus verschiedenen Proben-

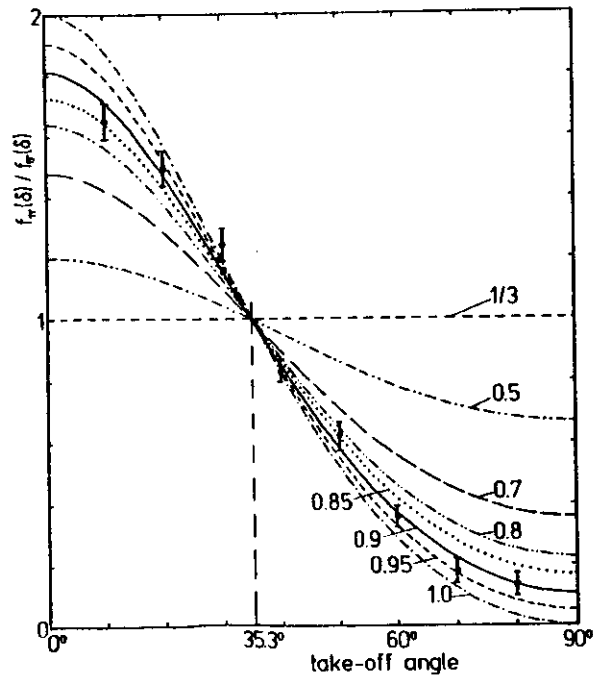


Abb. 38  
Intensitätsverhältnis  $f_{\pi}(\delta)/f_{\sigma}(\delta)$  als Funktion des Abnahmewinkels für Proben mit verschiedenem Orientierungsgrad  $\alpha$  und Vergleich mit experimentellen Ergebnissen

tiefen gemessen, und der Orientierungsparameter  $\alpha$  wird auch von der Probentiefe abhängen. Andererseits ist aber verständlich, daß sich die Tiefenabhängigkeit des Orientierungsgrades nicht in den Messungen widerspiegelt, denn die emittierte Strahlung kann nur in einer Tiefe von höchstens  $1 \mu\text{m}$  entstehen, während die Aufreißschicht eine Dicke von  $\approx 100 \mu\text{m}$  hatte. Es bleibt aber festzustellen, daß man durch Aufreißern recht gut reproduzierbar eine Schicht mit festem Orientierungsgrad herstellen kann. Der dabei erreichbare Orientierungsgrad ist jedenfalls beim Bornitrid im Vergleich zu anderen Präparationsmethoden recht groß. Borovskii et al. (BSR75) geben für die von ihnen untersuchte Probe  $\alpha = 0,45$  an, und auch ein Stück sogenanntes Sinterbornitrid\* zeigte eine wesentlich schwächere Anisotropie der Emissionsbande als die in dieser Arbeit untersuchten aufgeriebenen Proben.

Wie in Anhang 2 ausgeführt wird, sagt der Parameter  $\alpha = 0,9$  nichts aus über die Form der Verteilungsfunktion  $\rho(\theta)$ , nach der die Kristallite gegen die Probennormale verkippt sind.  $\alpha = 0,9$  bedeutet aber, daß etwa die Hälfte der Kristallite um weniger als  $17^{\circ}$  gegen die Probennormale verkippt sind.

c) Konstruktion des N K-Spektrums für beliebigen Orientierungsgrad der Kristallite

Nachdem die  $\pi$ - und  $\sigma$ -Teilbanden und ihre relativen Intensitäten bestimmt wurden, kann man nun auch umgekehrt vorgehen und die Emissionsbanden für beliebigen Abnahmewinkel der Strahlung und beliebigen Orientierungsgrad der Probe bestimmen. Dazu müssen nur der Orientierungsparameter  $\alpha$  und der Abnahmewinkel  $\delta$  entsprechend

\* Das Sinterbornitrid wurde freundlicherweise von Herrn Prof. Chun, Institut für Phys. Chemie der Universität Frankfurt, zur Verfügung gestellt.



gewählt und  $f_w(\delta)$  und  $f_\sigma(\delta)$  nach Formel (V,7) berechnet werden. Die Addition der mit den entsprechenden Intensitätsfaktoren versehenen Teilbanden führt dann zum gesuchten Emissionsspektrum.

So ist es beispielsweise möglich, die Emissionsbande eines BN-Einkristalls für die Beobachtung senkrecht zur  $\vec{c}$ -Achse zu berechnen (Abb. 39, durchgezogene Linie). Die Einheiten auf der Intensitätsskala wurden hier wie auch in den übrigen Darstellungen der N K-Emission von BN so gewählt, daß die Spitze des Maximums der  $w$ -Emission den Wert für  $\frac{f_w(\delta)}{f_\sigma(\delta)}$  angibt. Die in der Figur dargestellte  $\sigma$ -Bande alleine entspricht der Emissionsbande, die man in Richtung der  $c$ -Achse beobachten würde. Von Selbstabsorptionseffekten abgesehen wäre die Intensität der  $\sigma$ -Bande in diesem Fall allerdings doppelt so groß.

Als weiteres Beispiel zeigt Abb. 40 die (winkelunabhängige) Emissionsbande eines BN-Polykristalls mit isotroper Verteilung der Kristallite und die Zerlegung in die Teilbanden. Hier ergibt sich die Möglichkeit einer experimentellen Überprüfung der in Kap. VI.2a dargestellten Überlegungen zur Winkelabhängigkeit der Röntgenemission, da ein solches Spektrum auch direkt gemessen werden kann. Eine polykristalline Probe mit isotroper Verteilung der Kristallite kann hergestellt werden, indem man das sehr feinpulvrige BN-Pulver aufwirbelt und in die mit Schwebepartikeln angereicherte Luft ein mit Klebstoff bestrichenes Plättchen hält. Diese Schichten, die nur wenig Bornitrid enthalten, zeigen für Abnahmewinkel von  $10^\circ$  und  $60^\circ$  im Rahmen der (wegen des geringen BN-Anteils schlechten) Meßgenauigkeit gleiche Emissionsspektren. Die Messung für  $10^\circ$  ist in Abb. 40 eingetragen. Sie stimmt mit der berechneten Emissionsbande eines BN-Polykristalls mit isotroper Verteilung der Kristallite überein.

Im Zusammenhang mit diesem Meßergebnis läßt sich auch die Frage klären, ob die Reflektivität des Gitters und/oder die Quantenausbeute des Multipliers eine Ab-

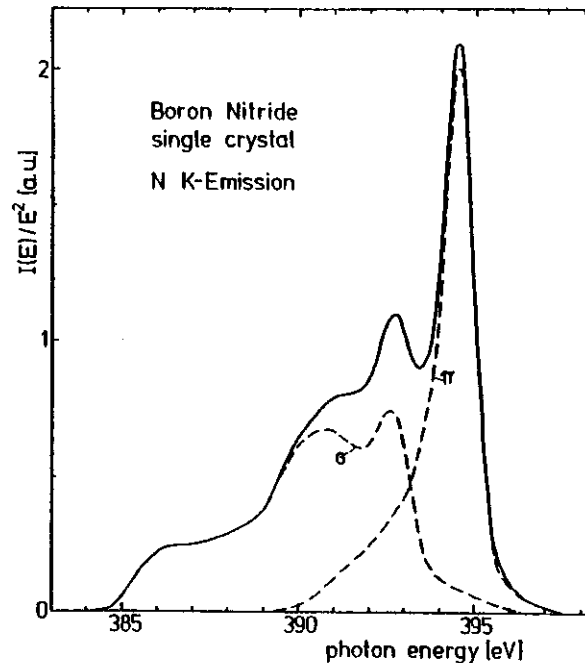


Abb. 39  
N K-Emissionsbande eines BN-Einkristalls parallel zur Schichtebene mit Teilbanden

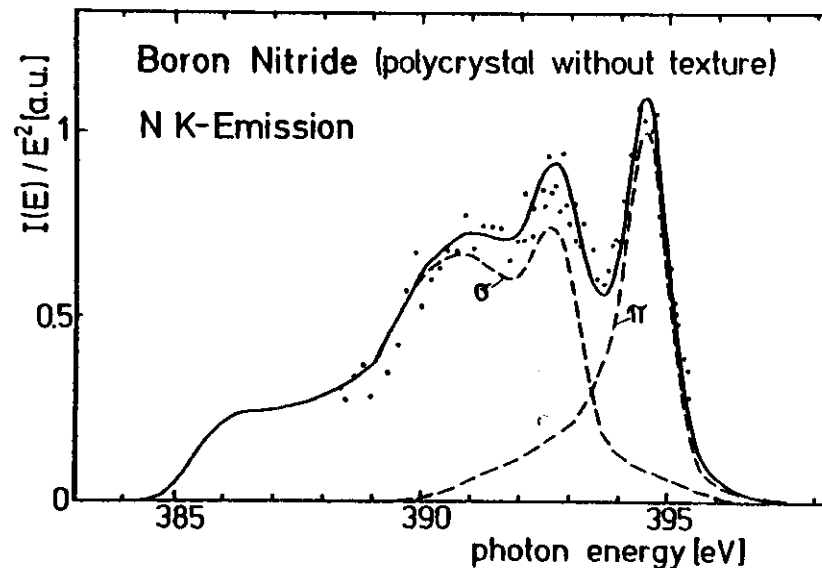


Abb. 40: N K-Emissionsbande eines BN-Polykristalls mit isotrop verteilten Kristalliten; ---- Teilbanden, — Summe der Teilbanden, .... Meßpunkte

hängigkeit von der Polarisationsrichtung der Röntgenstrahlung zeigen und dadurch das Intensitätsverhältnis der  $\pi$ - und  $\sigma$ -Bande verfälschen können. Es ist unmittelbar einleuchtend, daß das Emissionsspektrum einer unorientierten Probe von diesen Effekten nicht beeinflusst wird. Da auch für die nicht orientierten Proben gute Übereinstimmung zwischen gemessenem und berechnetem Intensitätsverhältnis der Teilbanden gefunden wurde (siehe Abb. 40), kann man davon ausgehen, daß im Rahmen der erreichten Genauigkeit die oben genannten Effekte vernachlässigt werden können. Übrigens folgt auch aus den Fresnel'schen Gleichungen, daß bei streifendem Einfall, wie er bei der verwendeten Gittermontierung vorliegt (Einfallswinkel  $86,7^\circ$ ), der Reflexionskoeffizient praktisch unabhängig von der Polarisation der Strahlung ist.

Abb. 40 zeigt die  $\pi$ - und  $\sigma$ -Emissionsbanden in dem Intensitätsverhältnis, wie es durch die Anzahl der  $\alpha$ - und  $\sigma$ -Elektronen im Valenzband bestimmt wird. Für einen Vergleich mit theoretischen Berechnungen wird weiteres spektroskopisches Material herangezogen.

### 3. Interpretation des Spektrums in Verbindung mit früheren Messungen

Von Beyreuther et al. (BHW75) wurde bereits früher die Anisotropie der B K-Emissionsbande des hexagonalen Bornitrids untersucht. Die Messungen sind in ähnlicher Weise durchgeführt worden wie die hier beschriebene Messung der N K-Bande, allerdings wurde die primär angeregte B K-Bande bei einer Auflösung von 0,2 eV aufgenommen. Die  $\pi$ - und  $\sigma$ -Anteile des Borspektrums für einen Polykristall mit isotroper Verteilung der Kristallite, die aus den veröffentlichten Spektren nach der in dieser Arbeit beschriebenen Methode bestimmt wurden, sind in Abb. 41 dargestellt. Eine weitere Messung der Anisotropie dieser Bande liegt von Borovskii et al. (BSR75) vor; diese Messung zeigt einen ähnlichen Verlauf der Bande, wurde aber mit geringerer Auflösung durchgeführt.

Von Wiech (TKWF78) wurde das Röntgen-Photoelektronenspektrum von BN mit Anregung durch Al K $\alpha$ -Strahlung aufgenommen. Anregung mit Mg K $\alpha$ -Strahlung führt zu einem ähnlichen Ergebnis (HJGN70). Die von Wiech durchgeführte Messung ist nach Abzug des Untergrundes und der durch die Al K $\alpha_{3,4}$ -Satelliten bedingten Photoelektronen in Abb. 41 dargestellt. Die Bindungsenergien der Rumpfniveaus wurden bei dieser Messung ebenfalls bestimmt; man findet  $-190,4 \pm 0,2$  eV für das B 1s-Niveau und  $-397,9 \pm 0,2$  eV für das N 1s-Niveau (bezogen auf das Au  $f_{7/2}$ -Niveau bei  $-83,6$  eV).

Mit Hilfe der Bindungsenergien der 1s-Niveaus von Bor und Stickstoff lassen sich die beiden Röntgenemissionsspektren und das Photoemissionsspektrum einander zuordnen (Fo71). Diese Zuordnung ist in Abb. 41 durchgeführt. Um die einander entsprechenden Strukturen in eine bessere Übereinstimmung zu bringen, wurde das B K-Emissionsspektrum um 0,2 eV zur Oberkante des Valenzbandes und das N K-Emissionsspektrum um 0,5 eV in die Gegenrichtung verschoben. Diese Verschiebungen bewegen sich innerhalb der Fehlergrenzen, die durch die Bestimmung der energetischen Lagen der 1s-Niveaus und der Energieeichung für das N K-Spektrum gegeben sind.

Die drei Emissionsspektren geben ein konsistentes Bild bezüglich der Lage und Breite der einzelnen Energiebänder. Es lassen sich deutlich drei Bereiche unterscheiden: das  $\pi$ -Band bei kleinen Bindungsenergien, mit diesem überlappend das  $\sigma$ -Band und davon getrennt das sogenannte s-Band. Die Lage des  $\pi$ -Bandes ( $-2,3 \pm 0,5$  eV bis  $-10,2 \pm 0,5$  eV) und des  $\sigma$ -Bandes ( $-2,7 \pm 0,5$  bis  $-14,0 \pm 0,5$  eV) läßt sich aus den Röntgenspektren recht genau bestimmen. Die experimentellen Werte für das s-Band ( $-17,2 \pm 0,5$  eV bis  $-23,0 \pm 1,0$  eV) spiegeln allerdings nicht unbedingt die wirkliche Breite des Bandes wider, da die Bande stark Auger-verbreitert ist. Die experimentell bestimmte Breite kann daher um bis zu 3 eV größer sein als die wirkliche Breite des Energiebandes.

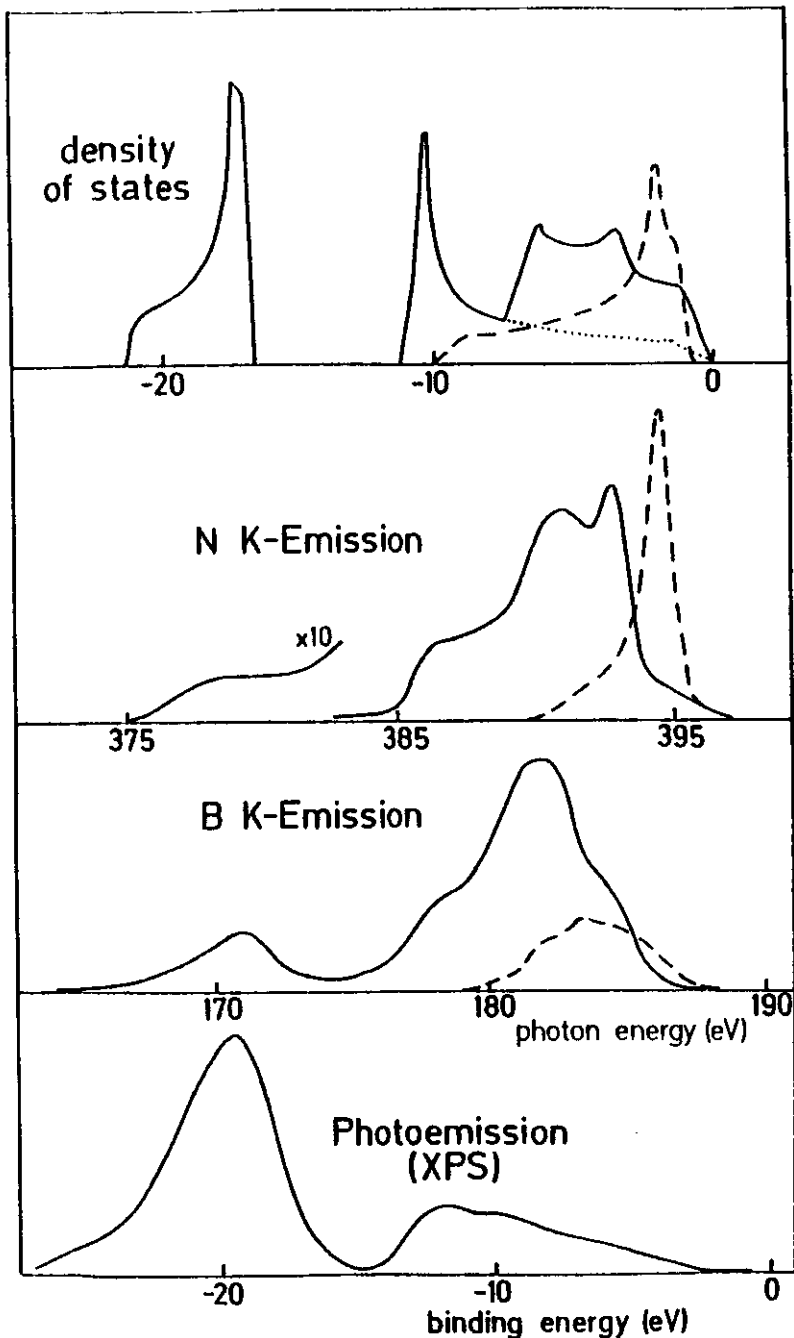


Abb. 41:  $\pi$ - und  $\sigma$ -Banden der N K- und B K-Emission von hexagonalem BN, XP-Spektrum (TKWF78) und Zustandsdichteberechnung (nach NS72, Bänder gegeneinander verschoben);  $\pi$ -Anteile sind gestrichelt,  $\sigma$ -Anteile durchgezogen gezeichnet

Das  $s$ -Band weist neben der dominierenden  $s$ -Komponente auch einen B 2p-Anteil auf, während der N 2p-Anteil praktisch vernachlässigbar ist. Die  $s$ -Bande zeigt keine Strukturen. Am stärksten strukturiert ist die  $\sigma$ -Bande, die nach Bandstrukturberechnungen aus zwei überlappenden Bändern besteht. Wir finden hier drei in den Röntgenspektren deutliche, im XP-Spektrum angedeutete Strukturen, deren Lage mit Ausnahme der mittleren Struktur in den drei Spektren übereinstimmt. Das  $\sigma$ -Band hat an seiner Unterkante noch relativ starke  $s$ -Anteile, im oberen Teil aber überwiegend  $p$ -Charakter.

Das  $\pi$ -Band hat ausschließlich  $p$ -Charakter und trägt deshalb kaum zum XP-Spektrum bei. Es gibt praktisch keine Ähnlichkeiten zwischen der Bor- und der Stickstoff  $\pi$ -Bande. Vergleicht man die beiden Röntgenspektren miteinander, so sieht man, daß bei der  $\pi$ -Bande des Stickstoffs anders als bei der des Bors die Intensität im wesentlichen im hochenergetischen Teil konzentriert ist. Ähnlich ist es bei der  $\sigma$ -Bande: auch hier findet man im Stickstoffspektrum einen im Vergleich zum Borspektrum relativ größeren Anteil der Gesamtintensität im oberen Energiebereich. Dies zeigt, daß die schwach gebundenen Elektronen hauptsächlich beim Stickstoff lokalisiert sind. Diese Elektronen tragen also kaum zur chemischen Bindung im Bornitrid bei.

#### 4. Überprüfung der Bandstrukturrechnungen mit Hilfe der spektroskopischen

##### Ergebnisse

Die in der neueren Literatur vorliegenden Bandstrukturberechnungen gehen z. T. von einer zweidimensionalen Näherung für den Schichtkristall Bornitrid aus (DP69, ZKN76). Die hierfür benutzte Elementarzelle enthält ein Bor- und ein Stickstoffatom. Es ergeben sich dann vier Valenzbänder, von denen die untersten drei Bänder  $\sigma$ -Charakter haben, während das oberste  $\pi$ -Charakter hat. Das unterste

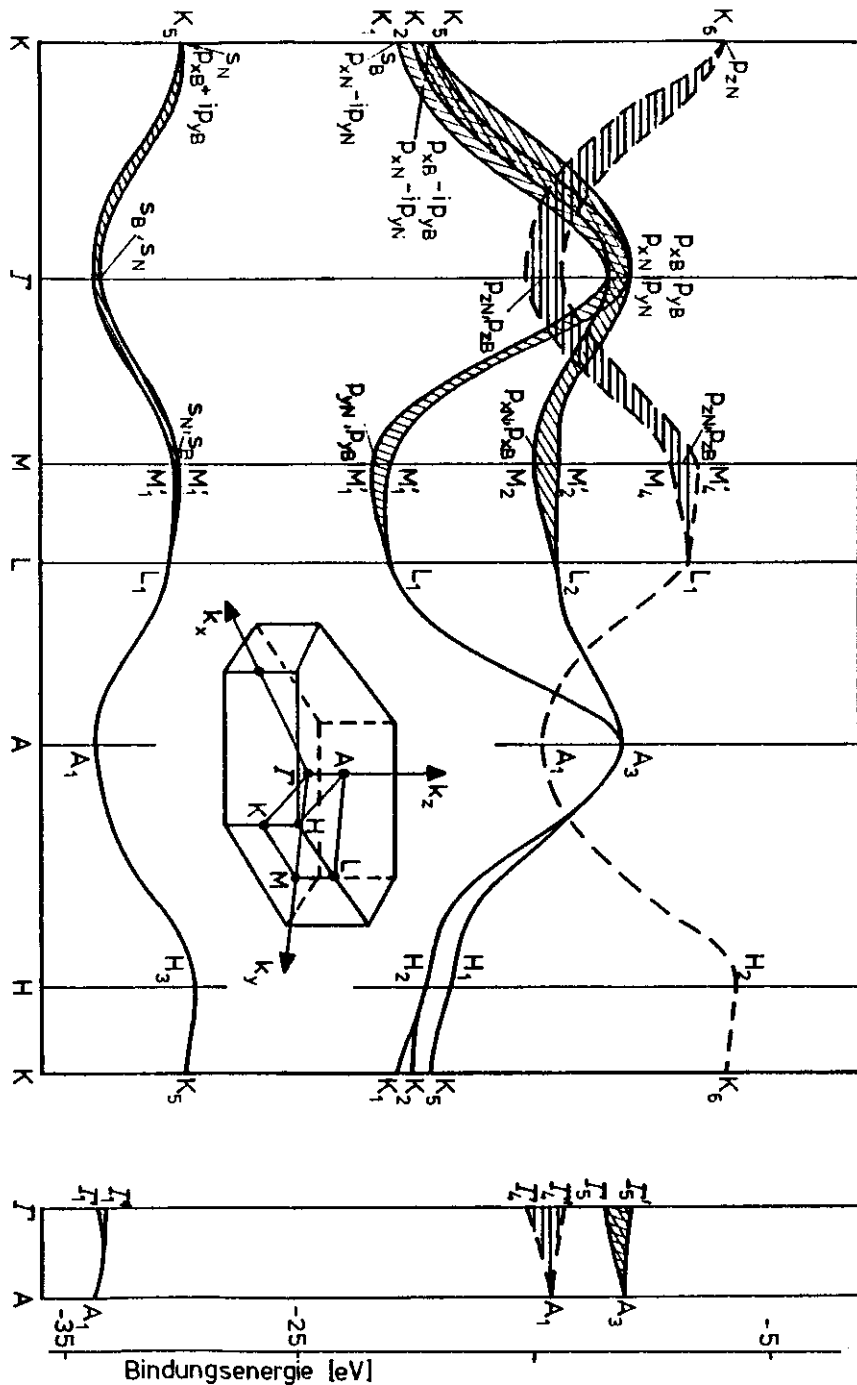


Abb. 42: Bandstruktur der Valenzbänder von hexagonalem Boritrid (NS72) und Symmetrie der Blochzustände an einigen hochsymmetrischen Punkten (DP69)

$\sigma$ -Band wird allgemein als s-Band bezeichnet. Die dreidimensionale Elementarzelle mit je zwei Bor- und zwei Stickstoffatomen führt zu einer Aufspaltung dieser Bänder, die am stärksten beim  $\pi$ -Band ausgeprägt ist (Z72, NS72). Hier ergibt sich eine maximale Aufspaltung von etwa 1,6 eV (NS72).

Die von Nakhmanson und Smirnov (NS72, gruppentheoretische Grundlagen in SN71) berechnete Bandstruktur ist in Abb. 42 dargestellt. Bänder, die in der zweidimensionalen Rechnung zusammenfallen, sind durch Schraffur zwischen den Einzelbändern gekennzeichnet; in der folgenden Behandlung werden die beiden Teilbänder jeweils als ein Band bezeichnet. Das  $\pi$ -Band ist gestrichelt, die  $\sigma$ -Bänder sind durchgezogen gezeichnet. Für einige hochsymmetrische Punkte ist in Abb. 42 die Zusammensetzung der Bänder, entnommen der zweidimensionalen Rechnung von Doni und Pastori Parravicini (DP69), angegeben. Die Berechnungen der anderen Autoren zeigen für die einzelnen Bänder einen ähnlichen Verlauf.

In einer älteren Arbeit von Bassani und Pastori Parravicini (BP67) sind die Auswahlregeln für Dipolübergänge für die hochsymmetrischen Punkte der zweidimensionalen Brillouinzone ( $\Gamma, K$  und  $M$ ) angegeben. Es ergibt sich, daß das Übergangsmoment für Übergänge aus dem  $\pi$ -Band in das B 1s- oder N 1s-Band parallel zur z-Richtung des Kristalls und für Übergänge aus den  $\sigma$ -Bändern senkrecht zur z-Richtung polarisiert ist. Übergänge in das N 1s-Band sind an allen Punkten aus dem  $\pi$ -Band und den beiden oberen  $\sigma$ -Bändern erlaubt, Übergänge aus dem s-Band in das N 1s-Band sind verboten. Bei den Punkten  $\Gamma$  und  $M$  gilt dieses auch für Übergänge in das B 1s-Band. Beim Punkt  $K$  sind Übergänge aus dem s- und dem obersten  $\sigma$ -Band erlaubt, während Übergänge aus dem mittleren  $\sigma$ - und dem  $\pi$ -Band in das B 1s-Band verboten sind.

Die Symmetrieverhältnisse im Punkt  $K$  sind von besonderer Bedeutung für das Verständnis der Elektronenstruktur des BN. Der einzige qualitative Unterschied in

der Elektronenstruktur von Bornitrid und Graphit ist durch die unterschiedliche Symmetrie in diesem Punkt bedingt (DP69, Z72). Die irreduzible Darstellung der Gruppe  $D_{3h}^1$  am Punkt K erlaubt keine Mischung der Blochzustände mit jeweils s- oder  $p_z$ -Charakter für die Bor- und Stickstoff-Untergitter (DP69). Es ist daher keine Entartung der Blochzustände mit B  $p_z$ - und N  $p_z$ -Charakter bzw. B s- und N s-Charakter möglich. Die dadurch bedingte Bandlücke in den  $\pi$ -Zuständen (das unbesetzte Leitungsband ist in Abb. 42 nicht dargestellt) ist der Grund dafür, daß hexagonales Bornitrid im Gegensatz zu Graphit ein Isolator ist (DP69, Z72, ZKH76).

Ein Vergleich mit der Symmetrie der Blochzustände an den hochsymmetrischen Punkten zeigt, daß die oben aufgeführten Auswahlregeln identisch sind mit den atomaren Dipolauswahlregeln. Der experimentelle Befund, daß das s-Band zur B K-Emission, aber nicht zur N K-Emission beiträgt und daß die hochenergetischen  $\pi$ -Elektronen hauptsächlich zur N K-Emission beitragen, wird durch die Bandberechnungen richtig wiedergegeben.

Das oberste  $\sigma$ -Band hat in allen vorliegenden Rechnungen die gleiche hochenergetische Grenze ( $\Gamma$ -Punkt) wie das zweite  $\sigma$ -Band und überlappt vollständig mit diesem. Da aus den vorliegenden Messungen eine Trennung der beiden  $\sigma$ -Bänder nicht möglich ist, wird im folgenden die aus beiden Energiebändern resultierende Bande als  $\sigma$ -Bande bezeichnet. Die Breite und relative energetische Lage der einzelnen Bänder nach den verschiedenen Autoren sind in Tab. 6 zusammen mit den experimentellen Werten angegeben. Die Daten für die Rechnungen wurden i.a. aus den in den einzelnen Arbeiten abgebildeten Bandstrukturen entnommen und können daher geringfügig von den tatsächlich berechneten Werten abweichen.

Alle theoretischen Berechnungen liefern zu kleine Werte für die Breiten der einzelnen Bänder, ausgenommen die Rechnung von Nakhmanson und Smirnov (NS72). Die drei Rechnungen von Zunger et al. (ZKH76) sind derselben Arbeit entnommen und

Tab. 6: Breite des  $\pi$ -,  $\sigma$ - und s-Bandes von BN und deren relative energetische Lage (alle Werte in eV)

Autor	Breite des $\pi$ -Bandes	Breite des $\sigma$ -Bandes	Breite des s-Bandes	Überlappung zwischen $\pi$ - und $\sigma$ -Band	Bandlücke zwischen $\sigma$ - und s-Band
Doni and Pastori Parravicini (DP69)	1,2	3,3	0,9	0,2	8,5
Zupan (Z72)	3,6	6,3	0,5	3,0	7,4
Nakhmanson and Smirnov (NS72)	9,3	11,2	4,7	5,8	8,0
Zunger, Katzir, and Halperin (ZKH76)					
EXH-Methode	2,0	5,1	4,3	2,0	8,0
SIEXH-Methode	2,0	2,6	1,8	0,6 eV Bandlücke	11,4
MIEXH-Methode	4,6	4,4	3,3	2,6	7,4
Experiment	$7,9 \pm 0,7$	$11,3 \pm 0,7$	$5,8 \pm 1,5$	$7,5 \pm 0,4$	$3,2 \pm 0,7$

wurden nach verschiedenen Näherungsverfahren durchgeführt. Es ist bemerkenswert, daß die extended Hückel Methode (EXH) besser mit dem Experiment übereinstimmende Werte liefert als die simple iterative extended Hückel Methode (SIEXH) und kaum schlechtere als die modified iterated extended Hückel Methode (MIEXH).

Bei der Rechnung von Nakhmanson und Smirnov stimmen die Breiten des  $\sigma$ - und des  $s$ -Bandes innerhalb der Fehlergrenzen mit den experimentellen Werten überein, für die  $\pi$ -Bande ergibt die Theorie eine etwas zu große Breite. Allerdings liefert auch diese Rechnung im Vergleich zum Experiment eine zu kleine Überlappung zwischen der  $\sigma$ - und der  $\pi$ -Bande und eine zu große Bandlücke zwischen  $\sigma$ - und  $s$ -Bande.

Während für die experimentelle Überprüfung der Breite und Lage der Energiebänder ein Vergleich mit der Bandstrukturberechnung  $E(\vec{k})$  ausreichend ist, benötigt man zur Interpretation der in den Messungen auftretenden Strukturen die Zustandsdichte  $Z(E)$ . Eine Berechnung von  $Z(E)$  wurde von Nakhmanson und Smirnov (NS72) basierend auf der oben diskutierten Bandstrukturberechnung durchgeführt. Die beiden anderen vorliegenden Zustandsdichteberechnungen sind wegen zu großer Schrittweite des Histogramms (Z72) bzw. nicht vorgenommener Trennung der  $\pi$ - und  $\sigma$ -Anteile (ZKH76) für einen Vergleich mit den spektroskopischen Daten nicht sonderlich geeignet.

Die von Nakhmanson und Smirnov berechnete Zustandsdichte ist im oberen Teil der Abb. 41 dargestellt. Für die Zuordnung der Spektren zu den theoretischen Ergebnissen wurden die Spitzen der  $\pi$ -Bande des Stickstoffs und der  $\pi$ -Zustandsdichte übereinander angeordnet. Um auch die anderen einander offensichtlich entsprechenden Strukturen aus Theorie und Experiment einander zuzuordnen, wurden relativ zur  $\pi$ -Bande die  $\sigma$ - und die  $s$ -Bande um 4,5 eV bzw. 7,2 eV zur Oberkante des Valenzbandes hin verschoben. Dadurch liegt nun die Oberkante des  $\sigma$ -Bandes über der des  $\pi$ -Bandes, was allerdings nicht dem experimentellen Befund entspricht.

Als Nullpunkt der Energieskala wurde willkürlich der obere Rand des Valenzbandes gewählt.

Ein analoges Verfahren wurde bereits bei der Interpretation der C K-Emissionsbande von Graphit angewandt (KM74, BDB76). Semochkin und Borovskii (SB75) weisen darauf hin, daß beim hexagonalen Bornitrid die  $\pi$ - und die  $\sigma$ -Bande unabhängig voneinander berechnet werden können. Da wie oben ausgeführt die Breiten der einzelnen Bänder im Gegensatz zu den Abständen in guter Übereinstimmung mit dem Experiment berechnet wurden, erscheint eine unabhängige Wahl des Energienullpunktes für die einzelnen Bänder gerechtfertigt. Auf diese Weise wird eine grobe Übereinstimmung zwischen spektroskopischen Daten und Zustandsdichteberechnung erreicht.

##### 5. Diskussion der Intensitätsverhältnisse der Teilbanden

Die B K- und N K-Emissionsbanden von BN stehen in enger Beziehung zur lokalen partiellen Zustandsdichte in der jeweiligen Umgebung der Bor- und Stickstoffatome. Macht man die Annahme, daß die Übergangswahrscheinlichkeit für die Röntgenübergänge unabhängig vom Wellenzahlvektor  $\vec{k}$  ist, so sind die Röntgenemissionsbanden direkt den entsprechenden lokalen partiellen Zustandsdichten proportional (Vergleiche Kap. III.1).

##### $\pi$ -Bande

Das  $\pi$ -Band enthält nur  $p_z$ -Elektronen, also keine Elektronen mit  $s$ -Symmetrie. Deshalb müßte in diesem Fall die Summe der  $\pi$ -Banden aus den beiden Röntgenemissionsspektren der  $\pi$ -Zustandsdichte proportional sein. Dazu muß zunächst geklärt werden, in welchem Intensitätsverhältnis die  $\pi$ -Banden des N K- und B K-Emissionsspektrums addiert werden müssen. Man braucht also Informationen darüber, in welchem Verhält-

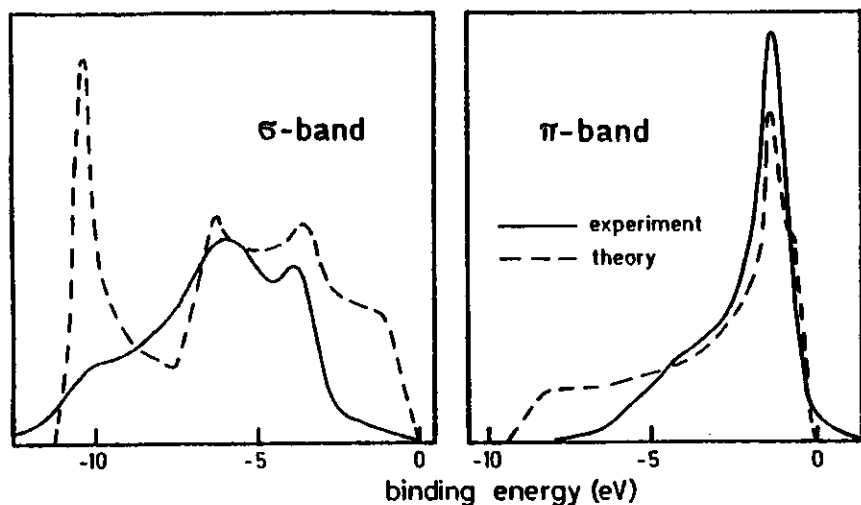


Abb. 43 Berechnete Zustandsdichte von BN und Summe der  $\pi$ - bzw.  $\sigma$ -Anteile der B K- und N K-Emission

nis die integralen  $\pi$ -Zustandsdichten der lokalen Bor- und Stickstoffanteile zueinander stehen. Diese Frage läßt sich durch die vorliegenden Röntgendaten nicht klären.

Zunger (774) hat in Rechnungen zur Elektronenstruktur von BN-Molekülclustern auch die Bor- und Stickstoffanteile der  $\pi$ -Elektronen bestimmt. Die zwei Elektronen pro Elementarzelle des  $\pi$ -Bandes sollten danach den Bor- und Stickstoffatomen etwa im Verhältnis 0,5 : 1,5 zugeordnet werden. Diese Werte werden gestützt durch Kernresonanzmessungen von Silver und Bray (SB60), die eine  $\pi$ -Ladung der Boratome von  $0,45 \pm 0,015$  Elektronen ergeben.

Zur Addition der beiden  $\pi$ -Banden wurden daher die integrale Intensität der  $\pi$ -Bande des Bors ( $I_{\pi,B}$ ) und des Stickstoffs ( $I_{\pi,N}$ ) im Verhältnis  $I_{\pi,B} : I_{\pi,N}$

= 0,5 : 1,5 normiert. Der rechte Teil der Abb. 43 zeigt den Vergleich dieser Summenkurve mit der berechneten  $\pi$ -Zustandsdichte; Zustandsdichte- und Summenkurve wurden dabei auf gleiche Flächen unter der Kurve normiert.

Der Verlauf der berechneten Zustandsdichte wird im oberen Teil des  $\pi$ -Bandes durch die Summenkurve im wesentlichen richtig wiedergegeben. Die untere Grenze der berechneten  $\pi$ -Zustandsdichte liegt allerdings bei zu großen Bindungsenergien; die Theorie liefert hier auch einen zu steilen Anstieg der Zustandsdichte. Dies bedeutet, daß in der Nähe des  $\Gamma$ -Punktes das  $\pi$ -Band etwas höher verlaufen sollte und einen steileren Verlauf haben müßte, als dies aus der Berechnung folgt.

#### $\sigma$ -Bande

Aus der Zerlegung der Röntgenemissionspektren in  $\pi$ - und  $\sigma$ -Banden sind auch die Verhältnisse der integralen Intensitäten  $I_{\pi,B} : I_{\sigma,B}$  und  $I_{\pi,N} : I_{\sigma,N}$  bekannt. Mit dem Verhältnis  $I_{\pi,B} : I_{\pi,N} = 0,5 : 1,5$  kann auch das Verhältnis  $I_{\sigma,B} : I_{\sigma,N} = 2,3 : 3,4$  berechnet werden, so daß auch die Summenkurve der Bor und Stickstoff  $\sigma$ -Emissionsbanden bestimmt werden kann. Der linke Teil der Abb. 43 zeigt den Vergleich dieser Summenkurve mit der berechneten Zustandsdichte.

Bei diesem Vergleich ist zu beachten, daß im Gegensatz zur  $\pi$ -Zustandsdichte die  $\sigma$ -Zustandsdichte auch s-Anteile enthält. Diese sollten allerdings im wesentlichen im unteren Teil des Bandes konzentriert sein. Man erwartet daher im oberen Teil der Bande eine Übereinstimmung zwischen Zustandsdichte- und Summenkurve, während im unteren Teil die Summenkurve unter der Zustandsdichtekurve verlaufen sollte.

Bezüglich Lage und Breite der einzelnen Strukturen findet man eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Im mittleren Teil des Bandes zeigt auch der Verlauf der beiden Kurven eine zufriedenstellende Übereinstimmung. Im oberen Teil der  $\sigma$ -Bande ergibt die Rechnung allerdings erheblich zu große Werte für die

Zustandsdichte. Der untere Teil der Zustandsdichte wird auch unter Berücksichtigung der  $s$ -Anteile (XP-Spektrum, Abb. 41) in der Rechnung zu schmal und zu hoch wiedergegeben.

Es fällt auf, daß an der Unterkante des  $\pi$ - und der Oberkante des  $\sigma$ -Bandes die Rechnung zu große Werte für die Zustandsdichte ergibt. Hier besteht möglicherweise ein Zusammenhang mit der in der Rechnung zu geringen Überlappung dieser beiden Bänder.

#### $s$ -Bande

Bei der  $s$ -Bande ist wegen der starken Auger-Verbreiterung der Spektren nur eine qualitative Überprüfung der Zustandsdichte möglich. Sowohl Theorie als auch Experiment zeigen ein einzelnes Maximum, das asymmetrisch zur unteren Seite verbreitert ist.

#### Relative Intensitäten der $\pi$ - und $\sigma$ -Banden

Wenn die Übergangswahrscheinlichkeit für Übergänge aus den verschiedenen Teilbändern gleich ist, sind die integralen Intensitäten der Emissionsbanden proportional zur Anzahl der Elektronen mit entsprechender Symmetrie in der Elementarzelle. Unter dieser Annahme ergeben sich aus den Röntgenspektren einer polykristallinen Probe mit isotroper Verteilung der Kristallite für die zweidimensionale Einheitszelle 2,3 Bor  $p\sigma$ - und 3,4 Stickstoff  $p\sigma$ -Elektronen zusätzlich zu den beiden  $\pi$ -Elektronen; von den 8 Elektronen könnten also nur 0,3 Elektronen  $s$ -Charakter haben.

Da dies ein offensichtlich unvernünftiges Ergebnis ist, muß man davon ausgehen, daß die Übergangswahrscheinlichkeit für  $p\sigma$ -Elektronen größer ist als für  $p\pi$ -Elektronen. Nimmt man die Übergangswahrscheinlichkeit für  $p\sigma$ -Elektronen als doppelt so groß an wie für  $p\pi$ -Elektronen, so erhält man 1,2 Bor  $p\sigma$ - und 1,7 Stick-

stoff  $p\sigma$ -Elektronen, so daß pro Elementarzelle noch 3,1 Elektronen mit  $s$ -Charakter zur Verfügung stehen. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit dem Wert, den man in Analogie zum Graphit erwartet (Ki77).

Da die Lagen der Strukturen in der Zustandsdichteberechnung recht gut mit denen in der Summenkurve übereinstimmen, kann man davon ausgehen, daß die Energieabhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit einen glatten Verlauf hat. Es wurde deshalb angenommen, daß die Übergangswahrscheinlichkeit innerhalb der einzelnen Teilbanden konstant, aber für die  $\pi$ -Bande nur halb so groß wie für die  $\sigma$ -Bande ist. In Abb. 43 verhalten sich die Flächen unter den berechneten  $\sigma$ - und  $\pi$ -Zustandsdichten wie 2:1. Das Verhältnis der Flächen unter den beiden Summenkurven ist allerdings nicht das, das man für einen Polykristall mit isotroper Verteilung der Kristallite findet: um eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit der Rechnung zu erhalten, wurde die  $\sigma$ -Bande um einen Faktor zwei abgeschwächt gezeichnet.

Schon bei der C K-Emission des Graphits wurde gefunden, daß die  $\pi$ -Bande in der Röntgenemission schwächer auftritt als erwartet. Kieser (Ki77) findet im Bereich der  $\pi$ -Bande eine relativ große Diskrepanz zwischen Zustandsdichteberechnung und gemessener Röntgenemission. Berg et al. (BDB76) benutzen für einen Vergleich mit der Theorie ein Röntgenemissionsspektrum, wie es sich für einen Einkristall bei Abnahme der Strahlung unter kleinen Winkeln zu den Schichten ergibt, wodurch die  $\pi$ -Bande zu stark bewertet wird.

Der Unterschied in den Übergangswahrscheinlichkeiten für  $\pi$ - und  $\sigma$ -Elektronen um etwa einen Faktor zwei wird also sowohl für Graphit als auch für Bornitrid beobachtet. Wegen der unterschiedlichen räumlichen Verteilung der  $\pi$ - und  $\sigma$ -Elektronen sind Unterschiede in den Matrixelementen für diese beiden Symmetrietypen auch durchaus zu erwarten.



Eine weitergehende Klärung der Elektronenstruktur von hexagonalem Bornitrid wäre anhand von berechneten Röntgenemissionsspektren möglich. Ansätze dazu sind von Semochkin und Borovskii (SB75) gemacht worden, die die Bor und Stickstoff  $\sigma$ -Emissionsbanden nach der "method of equivalent orbitals" berechnet haben. In dieser Rechnung wurde das Matrixelement als konstant angenommen. Ein Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen zeigt, daß diese Rechnung die relativen Intensitäten der einzelnen Strukturen nicht richtig wiedergibt. Insbesondere im niederenergetischen Teil der Emissionsbande sind die Strukturen stark überhöht.

Zu einer Klärung der Situation sind verbesserte Bandstruktur- und Zustandsdichteberechnungen erforderlich. Anhand des in dieser Arbeit zusammengefaßten spektroskopischen Materials ist eine Überprüfung bzgl. der Breite und Lage der Bänder unmittelbar durchführbar. Zusätzlich wäre eine Berechnung der lokalen partiellen Zustandsdichten oder besser der Röntgenspektren wünschenswert.

Anhang 1: Winkel zwischen den Dipolachsen und der Beobachtungsrichtung bei teilweise orientierten Kristalliten

Die zur Berechnung der Winkel  $z_{\sigma_1}$ ,  $z_{\sigma_2}$  und  $z_{\pi}$  zwischen den Achsen der  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  und  $\pi$ -Dipole und der Beobachtungsrichtung erforderlichen Hilfsgrößen sind in der Einheitskugel in Abb. 44 eingetragen. Die Probenoberfläche bildet die Äquatorebene (schraffiert). Die rechtwinklig zueinander stehenden Achsen der Dipole eines richtig orientierten Kristallites (gestrichelt) durchstoßen die Einheitskugel in den Punkten  $S_1$ ,  $S_2$  und P. Die Achsen eines Kristallites, der um den Winkel  $\theta$  verkippt und den Winkel  $\phi$  verdreht ist (durchgezogen gezeichnet), durchstoßen die Einheitskugel in den Punkten  $S'_1$ ,  $S'_2$  und P'. Der Punkt  $S'_1$  kann dabei immer so gewählt werden, daß er auf dem Äquator liegt. Die Beobachtungs-

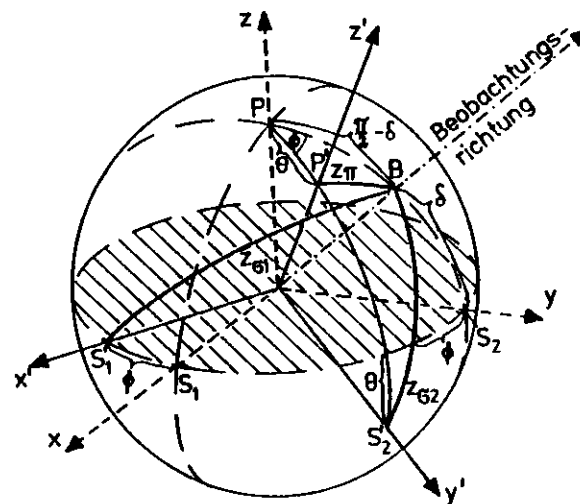


Abb. 44: Kugelkoordinatensystem zur Berechnung der Winkel zwischen verkippten Dipolachsen und Beobachtungsrichtung

richtung steht unter dem Winkel  $\delta$  zur Probenoberfläche und wurde so gewählt, daß der Durchstoßpunkt B durch die Einheitskugel mit P und  $S_2$  auf einem Großkreis liegt. Die Winkel  $z_{\sigma_1}$ ,  $z_{\sigma_2}$  und  $z_{\pi}$  können jetzt in einfacher Weise mit Hilfe der sphärischen Trigonometrie berechnet werden.

Für  $z_{\sigma_1}$  erhält man aus dem rechtwinkligen sphärischen Dreieck  $BS_2S'_1$  (rechter Winkel bei  $S_2$ ) sofort:

$$\begin{aligned}\cos z_{\sigma_1} &= \cos\delta \cdot \cos\left(\frac{\pi}{2} + \phi\right) \\ \cos z_{\sigma_2} &= -\cos\delta \cdot \sin\phi.\end{aligned}$$

Aus dem sphärischen Dreieck  $PBS_2$  läßt sich mit Hilfe des Seitenkosinussatzes

$z_{\sigma_2}$  berechnen:

$$\begin{aligned}\cos z_{\sigma_2} &= \cos\left(\frac{\pi}{2} + \theta\right) \cdot \cos\left(\frac{\pi}{2} - \delta\right) + \sin\left(\frac{\pi}{2} + \theta\right) \cdot \sin\left(\frac{\pi}{2} - \delta\right) \cos\phi \\ \cos z_{\sigma_2} &= -\sin\theta \cdot \sin\delta + \cos\theta \cdot \cos\delta \cdot \cos\phi.\end{aligned}$$

Ebenfalls über den Seitenkosinussatz erhält man aus dem sphärischen Dreieck

$PP'B$ :

$$\begin{aligned}\cos z_{\pi} &= \cos\theta \cdot \cos\left(\frac{\pi}{2} - \delta\right) + \sin\theta \cdot \sin\left(\frac{\pi}{2} - \delta\right) \cdot \cos\phi \\ \cos z_{\pi} &= \cos\theta \cdot \sin\delta + \sin\theta \cdot \cos\delta \cdot \cos\phi.\end{aligned}$$

Über die Beziehung  $\sin^2\alpha = 1 - \cos^2\alpha$  erhält man für  $z_{\sigma_1}$ ,  $z_{\sigma_2}$  und  $z_{\pi}$  Ausdrücke, wie sie für die weitere Rechnung benötigt werden:

$$\begin{aligned}\sin^2 z_{\sigma_1} &= 1 - \cos^2\delta \cdot \sin^2\phi \\ \sin^2 z_{\sigma_2} &= 1 - \sin^2\theta \cdot \sin^2\delta - \cos^2\theta \cdot \cos^2\delta \cdot \cos^2\phi + 2 \sin\theta \cdot \cos\theta \cdot \sin\delta \cdot \cos\delta \cdot \cos\phi \\ \sin^2 z_{\pi} &= 1 - \cos^2\theta \cdot \sin^2\delta - \sin^2\theta \cdot \cos^2\delta \cdot \cos^2\phi - 2 \sin\theta \cdot \cos\theta \cdot \sin\delta \cdot \cos\delta \cdot \cos\phi.\end{aligned}$$

## Anhang 2: Der Orientierungsparameter $\alpha$

Der Orientierungsparameter  $\alpha$  einer texturbefahenen Probe wird nach Borovskii et al. (BSR75) definiert als

$$\alpha = \int_{\substack{\text{obere} \\ \text{Halbkugel}}} \rho(\theta) \cdot \cos^2\theta \, d\Omega$$

mit der Normierungsbedingung  $\int \rho(\theta) \cdot d\Omega = 1$ .  $\rho(\theta)$  ist dabei die Verteilungsfunktion, nach der die einzelnen Kristallite gegen die Vorzugsrichtung um den Winkel  $\theta$  verkippt sind.

Man sieht unmittelbar, daß  $\alpha$  um so größer ist, je größer  $\rho(\theta)$  für kleine Winkel  $\theta$  ist, d.h. je besser die Probe orientiert ist. Für einen Einkristall findet man durch Einsetzen einer  $\delta$ -Funktion sofort  $\alpha = 1$ . Für einen Polykristall mit isotroper Verteilung der Kristallite ist  $\rho(\theta) = \frac{1}{2\pi}$  und damit  $\alpha = \frac{1}{3}$ .

Es lassen sich auch Funktionen  $\rho(\theta)$  ausdenken, für die  $\alpha$  kleiner als  $\frac{1}{3}$  wird, z. B. wenn alle Kristallite um  $90^\circ$  verkippt sind, die c-Achsen der Kristallite also in der Probenoberfläche radial nach außen zeigen ( $\alpha = 0$ ). Unter der physikalisch sinnvollen Zusatzbedingung, daß  $\rho(\theta)$  monoton fallend ist, scheiden diese Möglichkeiten aber aus, so daß  $\alpha$  auf Werte zwischen  $\frac{1}{3}$  und 1 beschränkt ist.

Der Parameter  $\alpha$  sagt nichts aus über die Form der Verteilungsfunktion  $\rho(\theta)$ , gibt aber für physikalisch vernünftige Verteilungsfunktionen eine Breite der Verteilungsfunktion an, die in erster Näherung unabhängig von der genauen Form der Funktion ist. In Abb. 45 sind außer den Verteilungsfunktionen für einen Einkristall und einen Polykristall mit isotroper Verteilung der Kristallite auch verschiedene Verteilungsfunktionen für den experimentell für die BN-Schichten gefunden Parameter  $\alpha = 0,9$  berücksichtigt. Aufgetragen ist hier jeweils, welcher Prozentsatz der Dipole um einen Winkel  $\leq \theta$  gegen die Probennormale ver-

kippt ist. Für  $\alpha = 0,9$  wurde für  $\rho(\theta)$  eine Rechteckfunktion, eine Dreieckfunktion und eine Gaußfunktion angenommen. Die Gaußfunktion gibt die in der aufgegebenen Probe vorliegenden Verhältnisse vermutlich in recht guter Näherung wieder. Die Rechteck- und die Dreieckfunktion zeigen, daß auch sehr unwahrscheinliche Verteilungen zu dem gleichen Ergebnis führen, daß etwa die Hälfte der Dipole um weniger als  $17^\circ$  gegen die Vorzugsrichtung verkippt sind.

Der Orientierungsparameter  $\alpha$  erweist sich damit als geeignet zur Beschreibung des Orientierungsgrades von schichtkristallähnlichen Substanzen. Auf Grund der hier angegebenen Methode ist es daher möglich, den Orientierungsgrad von solchen Proben zu bestimmen. Die Methode ist insbesondere dann geeignet, wenn die Kristallite sehr klein sind, so daß eine Auszählung unter dem Mikroskop nicht möglich ist.

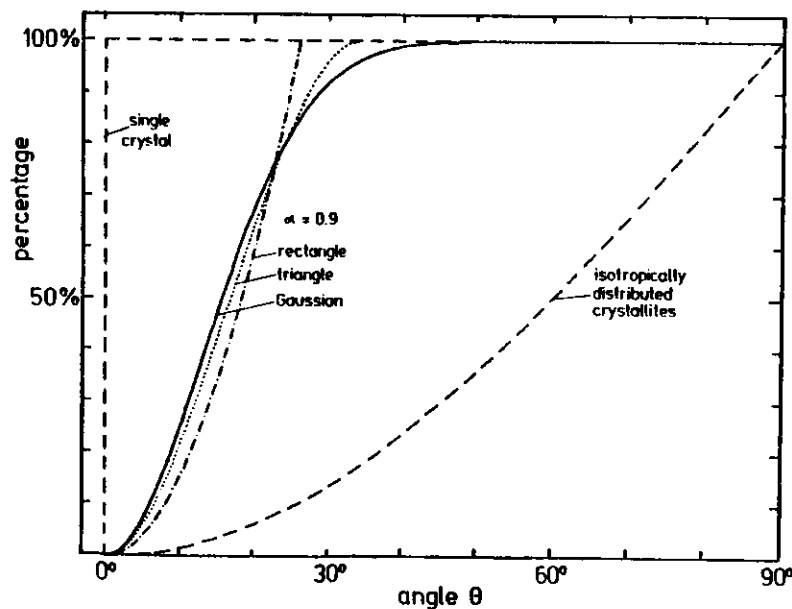


Abb. 45: Prozentsatz der Kristallite, deren Verkipfungswinkel kleiner als  $\theta$  ist, für Proben mit verschiedenen Verteilungsfunktionen  $\rho(\theta)$  der Kristallite

### Zusammenfassung

Ein Konkavgitterspektrometer für die Untersuchung von Emissionsspektren im Bereich der ultraweichen Röntgenstrahlen (50 - 600 eV) mit Anregung durch Synchrotronstrahlung wurde am Speicherring DORIS aufgestellt, nachdem es sich gezeigt hatte, daß die Messungen mit der Synchrotronstrahlung des Beschleunigers DESY zu langwierig waren. Zur Anpassung an die Bedingungen des Speicherringes wurde das Vakuumsystem des Gerätes durch eine UHV-Probenkammer ergänzt. Die Vorrichtungen zur Einführung und Halterung der Proben erfuhren eine wesentliche Verbesserung. Ferner wurde ein Filterrad eingebaut, das zur Ausblendung des UV-Anteils der Synchrotronstrahlung und gleichzeitig als Druckstufe gegen das Strahlrohrsystem dient. Ein fokussierender Vorspiegel trägt zur Intensitätssteigerung bei und verhindert die Belastung der Probe durch hochenergetische Strahlung. Der Anschluß an das Datenverarbeitungssystem des Speicherringlabors verlangte eine weitgehende Neugestaltung der Zähl- und Steuerelektronik.

Mit der so verbesserten Apparatur und der intensiven Synchrotronstrahlung von DORIS konnten erstmals die C K-Emissionsspektren von einigen aromatischen Kohlenwasserstoffen mit guter Auflösung (0,5 eV) erhalten werden. Die Spektren wurden mit UPS-Messungen verglichen und auf der Basis der MO-Theorie interpretiert. Beim Benzol konnten die Beiträge der einzelnen Valenzorbitale zum Kohlenstoffspektrum bestimmt werden; es ergibt sich eine weitgehende Übereinstimmung der Intensitäten mit den theoretisch vorhergesagten Beiträgen der Kohlenstoff 2p-Komponenten zu den Orbitalen.

Die Kohlenstoffspektren des Monochlorbenzols und Monofluorbenzols zeigen eine große Ähnlichkeit mit dem Benzolspektrum, allerdings sind die Hauptstrukturen schwächer ausgeprägt. Die Zuordnung der Halogenspektren trägt zum Verständnis der chemischen Bindung der Halogenatome an das Benzol bei. Die Spektren der höheren aromatischen Kohlenwasserstoffe Naphthalin und Anthracen stehen bezüglich der Lage

der Strukturen in Übereinstimmung mit vorliegenden UPS-Messungen. Ein Vergleich mit den Ergebnissen von MO-Berechnungen stößt auf Schwierigkeiten, da wegen der großen Anzahl der besetzten Valenzorbitale keine eindeutige Zuordnung zu den beobachteten Strukturen möglich war. Mit zunehmender Molekülgröße zeigen die Spektren der aromatischen Kohlenstoffverbindungen eine Annäherung an das Kohlenstoffspektrum des Graphits.

Beim Naphthalin konnten durch winkelabhängige Messungen an Einkristallen die Beiträge der  $\pi$ - und  $\sigma$ -Orbitale zum Röntgenspektrum voneinander getrennt werden. Dadurch wurden erstmals die energetischen Lagen der unteren  $\pi$ -Orbitale experimentell bestimmt.

Die C K-Spektren der Phthalocyanine ähneln ebenfalls dem Benzolspektrum, die N K-Spektren zeigen eine deutliche Abhängigkeit der Strukturen auf der niederenergetischen Seite des Hauptmaximums vom Zentralatom. Die Zuordnung der beiden Röntgenspektren ergibt zusammen mit vorliegenden Photoemissionsmessungen ein weitgehend konsistentes Bild der Elektronenstruktur dieser Substanzen.

Durch winkelabhängige Messungen an Calcit-Einkristallen konnten für das Sauerstoff- und das Kohlenstoffspektrum die  $\pi$ - und  $\sigma$ -Anteile voneinander getrennt werden. Dadurch war es möglich, die bisher umstrittene Reihenfolge der besetzten Valenzorbitale im Carbonat-Ion zu klären: das  $3e'$ -Orbital ist stärker gebunden als das  $1a_2''$ -Orbital.

Beim hexagonalen Bornitrid BN wurde die Anisotropie der Stickstoffemission eingehend untersucht. Da von dieser Substanz keine Einkristalle ausreichender Größe erhältlich sind, wurden die Messungen an teilweise orientierten Kristalliten von aufgeriebenem Pulver durchgeführt. Es wurde eine Methode angegeben, die es erlaubt, durch die quantitative Analyse der Winkelabhängigkeit der Teilbanden

den Orientierungsgrad der Probe zu bestimmen. Nach dieser Methode kann außerdem das Emissionsspektrum für beliebigen Orientierungsgrad der Probe und beliebigen Abnahmewinkel der Strahlung konstruiert werden.

Die  $\pi$ - und  $\sigma$ -Anteile der Röntgenspektren des Bors und Stickstoffs ergeben zusammen mit dem XP-Spektrum ein einheitliches Bild der Elektronenstruktur des BN. Alle vorliegenden Bandstrukturberechnungen zeigen zwar einen ähnlichen Verlauf der einzelnen Valenzbänder, weisen aber bezüglich deren Breite und relativen Lage erhebliche Unterschiede auf. Eine weitgehende Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ergibt sich für die Breite der Bänder bei der Rechnung von Nakhmanson und Smirnov (NS72). Ebenso zeigt die von diesen Autoren berechnete Zustandsdichte einen Verlauf, wie man ihn, abgesehen von einigen Unstimmigkeiten an der Oberkante der  $\sigma$ - und der Unterkante der  $\pi$ -Bande, aus der Intensitätsverteilung der Röntgenspektren erwartet.

## Literaturverzeichnis

- AHKS73 J. Almlöf, A. Hendriksson-Enflo, J. Kowalewski, and M. Sundbom, Chem. Phys. Lett. 21, 560 (1973)
- ALE70 L. Åsbrink, E. Lindholm, and E. Edqvist, Chem. Phys. Lett. 5, 609 (1970)
- B57 M.A. Blochin, Physik der Röntgenstrahlen, VEB-Verlag Technik, Berlin 1957
- B77 R.W. Bigelow, J. Chem. Phys. 66, 4241 (1977)
- BDB76 U. Berg, G. Dräger, and O. Brümmer, phys. stat. sol.(b) 74, 341 (1976)
- BGK77 F.L. Battye, A. Goldmann, and L. Kasper, phys. stat. sol. (b) 80, 425 (1977)
- BHB77 A. Bianconi, S.B.M. Hagström, and R.Z. Bachrach, Phys. Rev. B16, 5543 (1977)
- BHW75 C. Beyreuther, R. Hierl und G. Wiech, Ber. Bunsenges. phys. Chemie 79, 1081 (1975)
- BP67 F. Bassani and G. Pastori Parravicini, Nuovo Cim. B50, 95 (1967)
- BP69 R.J. Buenker and S.D. Peyerimhoff, Chem. Phys. Lett. 3, 37 (1969)
- BRK72 C.R. Brundle, M.B. Robin, and N.A. Kuebler, J. Am. Chem. Soc. 94, 1466 (1972)
- BS40 H.M. O'Bryan and H.W.B. Skinner, Proc. Roy. Soc. 176, 229 (1940)
- BSR75 I.B. Borovskii, P.N. Semochkin, and M. Rzaeva, Fiz. met. metalloved. (SSSR) 40, 537 (1975)
- BW74 C. Beyreuther and G. Wiech, Physica Fennica 9, Suppl. S1, 176 (1974)
- BWP68 R.J. Buenker, J.L. Whitten, and J.D. Petke, J. Chem. Phys. 49, 2261 (1968)
- CCH78 J.A. Connor, M. Considine, and I.H. Hillier, wird veröffentlicht in J. Chem. Soc. Faraday Trans. II
- CH75 A. Calabrese and R.G. Hayes, J. Electron Spectr. 6, 1 (1975)
- CHSB72 J.A. Connor, I.H. Hillier, V.R. Saunders, and M. Barber, Mol. Phys. 23, 81 (1972)
- CKAM72 D.T. Clark, D. Kilcast, D.B. Adams, and W.K.R. Musgrave, J. Electron Spectr. 1, 227 (1972)
- CKAM75 D.T. Clark, D. Kilcast, D.B. Adams, and W.K.R. Musgrave, J. Electron Spectr. 6, 117 (1975)
- CKAS72 D.T. Clark, D. Kilcast, D.B. Adams, and I. Scanlan, J. Electron Spectrosc. 1, 153 (1972)
- CKMV71 Yu.V. Chizkov, V.I. Kleimenov, G.S. Medynskii, and F.I. Vilesov, Opt. Spectr. 33, 365 (1971)
- CRC72 Handbook of Chemistry and Physics, The Chemical Rubber Company, 1972
- DE74 J.E. Demuth and D.E. Eastman, Phys. Rev. Lett. 32, 1123 (1974)
- DL75 C.B. Duke and N.O. Lipari, Chem. Phys. Lett. 36, 51 (1975)
- DP69 E. Doni and G. PastoriParravicini, Nuov. Cim. B64, 117 (1969)
- DR72 T.P. Debies and J.W. Rabalais, J. Electron Spectr. 1, 355 (1972)
- DYCP77 C.B. Duke, K.L. Yip, G.P. Ceasar, A.W. Potts, and D.G. Streets, J. Chem. Phys. 66, 256 (1977)
- EK73 W.C. Ermler and C.W. Kern, J. Chem. Phys. 58, 3458 (1973)
- EMC76 W.C. Ermler, R.S. Mulliken, and E. Clementi, J. Am. Chem. Soc. 98, 388 (1976)
- F61 P.P. Feofilov: The Physical Basis of Polarized Emission, Consultants Bureau, New York 1961
- F71 K. Feser, Dissertation Universität München 1971; Interner Bericht DESY F41-71/3
- Fo71 V.A. Fomichev, Sov. Phys. - Solid State 13, 754 (1971)
- FB65 D.W. Fischer and W.L. Baun, J. Chem. Phys. 43, 2075 (1965)
- FR68 V.A. Fomichev and M.A. Rumsh, J. Phys. Chem. Solids 29, 1015 (1968)
- FS73 I. Fischer Hjalmar and P. Siegbahn, Theoret. Chim. Acta 31, 1 (1973)
- G69 E. Gilberg, Dissertation Universität München 1969
- G70 E. Gilberg, Z. Physik 236, 21 (1970)
- G75 U. Gelius, J. Electron Spectr. 5, 985 (1975)
- GBSB74 U. Gelius, E. Basilier, S. Svensson, T. Bergmark, and K. Siegbahn, J. Electron Spectr. 2, 405 (1974)
- GK78 W.D. Grobman and E.E. Koch, in "Topics of Applied Physics", ed. M. Cardona and L. Ley, Springer, Berlin, wird veröffentlicht
- H63 R. Hoffmann, J. Chem. Phys. 39, 1397 (1963)

- H66 G. Herzberg: Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 3, van Nostrand Reinhold Co., New York 1966
- H67 J. E. Holliday, in "The Handbook of X-Rays, ed. E.F. Kaelble, McGraw Hill Book Co., New York 1967
- H68 Y. Hayasi, Sci. Rep. Tohoku Univ. Ser. I, 51, 43 (1968)
- H75 J.M. Hollas: Die Symmetrie von Molekülen, de Gruyter, Berlin, New York 1975
- H77 A. Hinchliffe, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 73, 1627 (1977)
- HGHM76 A. Höchst, A. Goldmann, S. Hüfner, and H. Malter, phys. stat. sol. (b) 76, 559 (1976)
- HJCN70 K. Hamrin, G. Johansson, U. Gelius, C. Nordling, and K. Siegbahn, Phys. Scr. 1, 277 (1970)
- HN75 T. Hayashi and T. Nakajima, Bull. Chem. Soc. Jpn. 48, 980 (1975)
- HNS72 A. Henriksson and M. Sundbom, Theoret. Chim. Acta 27, 213 (1972)
- IEKK78 M. Iwan, W. Eberhardt, G. Kalkoffen, E.E. Koch, and C. Kunz, eingereicht bei Chem. Phys. Lett.; DESY SR-78/04
- J59 W.F. de Jong: Kompendium der Kristallkunde, Springer, Wien 1959
- JL68 B.O. Jonsson and E. Lindholm, Arkiv Fysik 39, 65 (1968)
- J073 H.H. Jaffé and M. Orchin: Symmetrie in der Chemie, Hüthig, Heidelberg 1973
- K61 A.J. Kitaigorodski: Organic Chemical Crystallography, Consultants Bureau, New York 1961
- K77 N. Kosuch, Dissertation Universität München 1977
- Ki77 J. Kieser, Z. Physik B26, 1 (1977)
- KG77 E.E. Koch and W.D. Grobman, J. Chem. Phys. 67, 837 (1977)
- KM71 G. Karlsson and R. Manne, Phys. Scr. 4, 119 (1971)
- KM74 E.K. Kortela and R. Manne, J. Phys. C7, 1749 (1974)
- KMJB76 L. Karlsson, L. Mattson, R. Jadrny, T. Bergmark, and K. Siegbahn, Phys. Scr. 14, 230 (1976)
- KNM76 B.Y. Khel'mer, V.I. Nefedov, and L.N. Mazalov, Iz. Akad. Nauk. (SSSR) Ser. Fiz. 40, 329 (1976)

- KSM076 T. Kawai, M. Soma, Y. Matsumoto, T. Onishi, and K. Tamaru, Chem. Phys. Lett. 37, 378 (1976)
- KTWF78 N. Kosuch, E. Tegeler, G. Wiech, and A. Faessler, J. Electron Spectr. 13, 263 (1978)
- LD75 N.O. Lipari and C.B. Duke, J. Chem. Phys. 63, 1768 (1975)
- LDP76 N.O. Lipari, C.B. Duke, and L. Pietronero, J. Chem. Phys. 65, 1165 (1976)
- M70 R. Manne, J. Chem. Phys. 52, 5733 (1970)
- M73 J. Müller, Dissertation Universität München 1973; Interner Bericht DESY F41-74/1
- ME68 R.A. Mattson and R.C. Ehlert, J. Chem. Phys. 48, 5465 (1968)
- MFW73 J. Müller, K. Feser, G. Wiech, and A. Faessler, Phys. Lett. A44, 263 (1973)
- MLS77 A. Meisel, G. Leonhardt und R. Szargan: Röntgenspektren und chemische Bindung, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1977
- MS72 J.N. Murrell and R.J. Suffolk, J. Electron Spectrosc. 1, 471 (1972)
- MSK71 S.C. Mathur, J. Singh, and B. Kumar, phys. stat. sol. (b) 48, 843 (1971)
- N74 U. Nielsen, Interner Bericht DESY F41-74/3
- NCK76 W. v.Niessen, L.S. Cederbaum, and W.P. Kraemer, J. Chem. Phys. 65, 1378 (1976)
- NKT74 Y. Niwa, H. Kobayashi, and T. Tsuchiya, J. Chem Phys. 60, 799 (1974)
- NS72 M.S. Nakhmanson and V.P. Smirnov, Sov. Phys. - Solid State 13, 2763 (1972)
- NSBT73 V.I. Nefedov, N.P. Sergushin, I.N. Band, and M.B. Trzhaskorskaja, J. Electron Spectr. 2, 383 (1973)
- OHHI73 K. Ohno, T. Hirooka, Y. Harada, and H. Inokuchi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 46, 2353 (1973)
- P75 H.O. Pierson, J. Composite Materials 9, 228 (1975)
- PB70 S.D. Peyerimhoff and R.J. Buenker, Theoret. Chim. Acta 19, 1 (1970)
- PPSW72 A.W. Potts, W.C. Price, D.G. Streets, and T.A. Williams, Faraday Disc. Chem. Soc. 54, 168 (1972)

- RPV77 J. Riga, J.J. Pireaux, and J.J. Verbist, *Mol. Phys.* 34, 131 (1977)
- S73 J. Spanget-Larsen, *J. Electron Spectr.* 2, 33 (1973)
- S76 J.H. Scofield, *Phys. Rev.* A14, 1418 (1976)
- S78 W.R. Salaneck, *Phys. Rev. Lett.* 40, 60 (1978)
- SB60 A.H. Silver and P.J. Bray, *J. Chem. Phys.* 32, 288 (1960)
- SB75 P.N. Semochkin and I.B. Borovskii, *Fiz. met. metalloved. (SSSR)* 39, 497 (1975)
- SN65 J.M. Schulman and J.W. Moskowitz, *J. Chem. Phys.* 43, 3287 (1965)
- SN67 J.M. Schulman and J.W. Moskowitz, *J. Chem. Phys.* 47, 3491 (1967)
- SN71 V.P. Smirnov and M.S. Nakhmanson, *Vestn. Leningr. Univ. Ser. Fiz.* 2 No. 10, 39 (1971)
- SN73 C. Sluse-Goffard and P. Natalis, *J. Electron Spectr.* 2, 215 (1973)
- SNFN67 ESCA - Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy; ed. K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S.E. Karlsson, I. Lindgren, and B. Lindberg, Uppsala 1967
- SSL171 R.M. Stevens, E. Switkes, E.A. Laws, and W.N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 2603 (1971)
- SW77 W. Schnell und G. Wiech, *Mikrochimica Acta Suppl.* 7, 323 (1977)
- T40 F. Tyren, *Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis* 12, 7 (1940)
- T57 D.H. Tomboulion, in "Handbuch der Physik", ed. S. Flügge, Springer 1957
- T66 R. Taube, *Z. Chem.* 6, 8 (1966)
- T76 J.A. Tossel, *J. Phys. Chem. Solids* 37, 1043 (1976)
- TBBB70 D.W. Turner, C. Baker, A.D. Baker, and C.R. Brundle: Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley, New York 1970
- TKWF78 E. Tegeler, N. Kosuch, G. Wiech, and A. Faessler, eingereicht bei phys. stat. sol. (b); DESY SR-78/05
- W56 P.G. Wilkinson, *Can. J. Phys.* 34, 643 (1956)
- W64 G. Wiech, Dissertation Universität München 1964

- WCNN73 L.O. Werme, B. Grenberg, J. Nordgren, C. Nordling, and K. Siegbahn, *J. Electron Spectr.* 2, 435 (1973)
- YMR73 J.S. Yadav, P.C. Mishra, and D.K. Rai, *Indian J. pure appl. Phys.* 11, 167 (1973); *Mol. Phys.* 26, 193 (1973)
- Z72 J. Zupan, *Phys. Rev.* B6, 2477 (1972)
- Z74 A. Zunger, *J. Phys.* C7, 76 und 96 (1974)
- ZKH76 A. Zunger, A. Katzir, and A. Halperin, *Phys. Rev.* B13, 5560 (1976)

