

Threshold- und CIS-Photoelektronenspektren von SO₂.

K. Hottmann und H. Baumgärtel.

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Freie Universität Berlin, Takustraße 3, 1000 Berlin 33.

R. Loch.

Département de Chimie Générale et de Chimie Physique, Université de Liège, Sart-Tilman par 4000 Liège 1, Belgium.

Die Untersuchung der Photoionisation kleiner Moleküle in der Gasphase mittels VUV-Photoelektronenspektroskopie am Monochromator 3m—NIM-1 wurde 1992 mit Messungen am Azethylen und Schwefeldioxyd fortgeführt. Das Spektrometer und die Meßmethode wurde früher ausführlich beschrieben /1/. Wir berichten über erste Ergebnisse am SO₂. Die Ionisation dieses für die Atmosphärenchemie wichtigen Moleküls wurde mittels Photoabsorption (PA) /2/, Photoelektronenspektroskopie (PES) /3,4/, Photoionenmassenspektroskopie (PIMS) /5-7/ und auch mit Koinzidenzmethoden (8,9) untersucht.

Das He I-PES (Abb. 1(a)) besteht im wesentlichen aus drei Banden mit den ersten 6 Zuständen des Ions. Die Zuordnung der Ionenzustände und markierten Schwingungsniveaus des Ions wurde aus der Literatur übernommen /4/. Die dort erstmals gefundene Satellitenbande kommt auch in unserem Spektrum gut heraus.

Es gibt kaum Erkenntnisse über die relative Bedeutung der Autoionisation. Im Gegensatz zu anderen dreiatomigen Molekülen wie CO₂ oder N₂O /1/ findet man bei diesem komplizierteren Molekül mit 18 Valenzelektronen keine dominierenden, die direkte Ionisation deutlich überragenden Rydbergserien. Das Absorptionsspektrum /2/ ist relativ glatt. Die Photoionenausbeute (PIA) /6/ des SO₂⁺ zeigt eine breite Kurve mit vier Hügeln, denen eine Unzahl winziger Strukturen überlagert ist. Daraus konnten 7 Progressionen /6/ ermittelt, und zum Teil bestimmten Rydberg-zuständen zugeordnet werden /7/, die zu den zahlreichen Schwingungsniveaus der drei Ionenzustände der 3. Bande konvergieren. Nach unserer Kenntnis gibt es abgesehen vom Bereich der 3. Bande /8,9/ kein vollständiges Threshold-PES.

Ein unmittelbarer Vergleich des THR-PES in Abb. 1. mit dem He I-Spektrum ist möglich, da beide Spektren mit der gleichen resultierenden Auflösung von ca. 30 meV (FWHM) aufgenommen wurden (s. Peaks von Kr⁺, ²P_{1/2}). Die dritte Bande ist in beiden Spektren im gleichen Maßstab geplottet. Die bekannten autoionisierenden Progressionen /6,7/ sind markiert. Die Schwingungsstruktur ist bei allen drei Banden im Vergleich zum He I-Spektrum mehr oder weniger verwaschen, also von Autoionisation betroffen. Die 3. Bande ist nahezu identisch mit dem Spektrum in /9/. Das Tal zwischen der 1. und 2. Bande geht in Abb.1(a) fast bis auf die Grundlinie herunter, in Abb. 1 (b) nur auf 50% des Maximums der ersten Bande; die Progression des $\tilde{X}$ —Zustande wird zu höheren Schwingungszahlen erweitert. Wahrscheinlich kann man davon ausgehen, daß die Intensität der ersten und dritten Bande quantitativ nur wenig durch Autoionisation beeinflusst ist. Drastisch ist jedoch die relative Zunahme der Intensität der zweiten Bande im Vergleich zur ersten auf über das doppelte. Sie wird ebenfalls zu höheren Schwingungszahlen gegenüber der direkten Ionisation erweitert. Die intensivsten Progressionen der PIA-Kurve /7/ zwischen 14.4 und 15.3 eV und die erste ab 12.9 eV korrelieren deutlich mit den Strukturen im THR-PES. Nicht alle Strukturen des Spektrums können durch die bisher bekannten Progressionen erklärt werden. Die Satellitenbande ist ebenfalls im THR-PES zu sehen. Zwei weitere Banden werden zwischen 18.5 und 21 eV gefunden (Abb. 2.) und nach einer Schulter erfolgt bei ca. 23eV erneut ein schwacher Anstieg. Ein höherer Zustand (F) wurde bisher nur von Lloyd and Roberts /3/ beobachtet. Er stimmt etwa mit der Bande bei 20.6 eV überein.

Die Thresholdbereiche der CIS-Spektren (Abb. 1. (c)) sind sehr ungenau und müssen mit größerer Punktdichte nachgemessen werden. Das CIS-Spektrum aus der 1. Bande ist nahezu glatt. Das Spektrum aus dem Bereich der 2. Bande reflektiert dagegen die bisher bekannten Resonanzen. Die intensivsten Progressionen /7/ führen zu einer deutlichen Anhebung durch Autoionisation mit einem Faktor von ca. 1.5 gegenüber dem Untergrund der direkten Ionisation (14.5-15.5 eV) - der Vorteil dieser selektiven Methode gegenüber den integralen Methoden der PA und PIMS.

Abb.1. HeI-, Threshold- und CIS-Photoelektronenspektren von SO_2^+

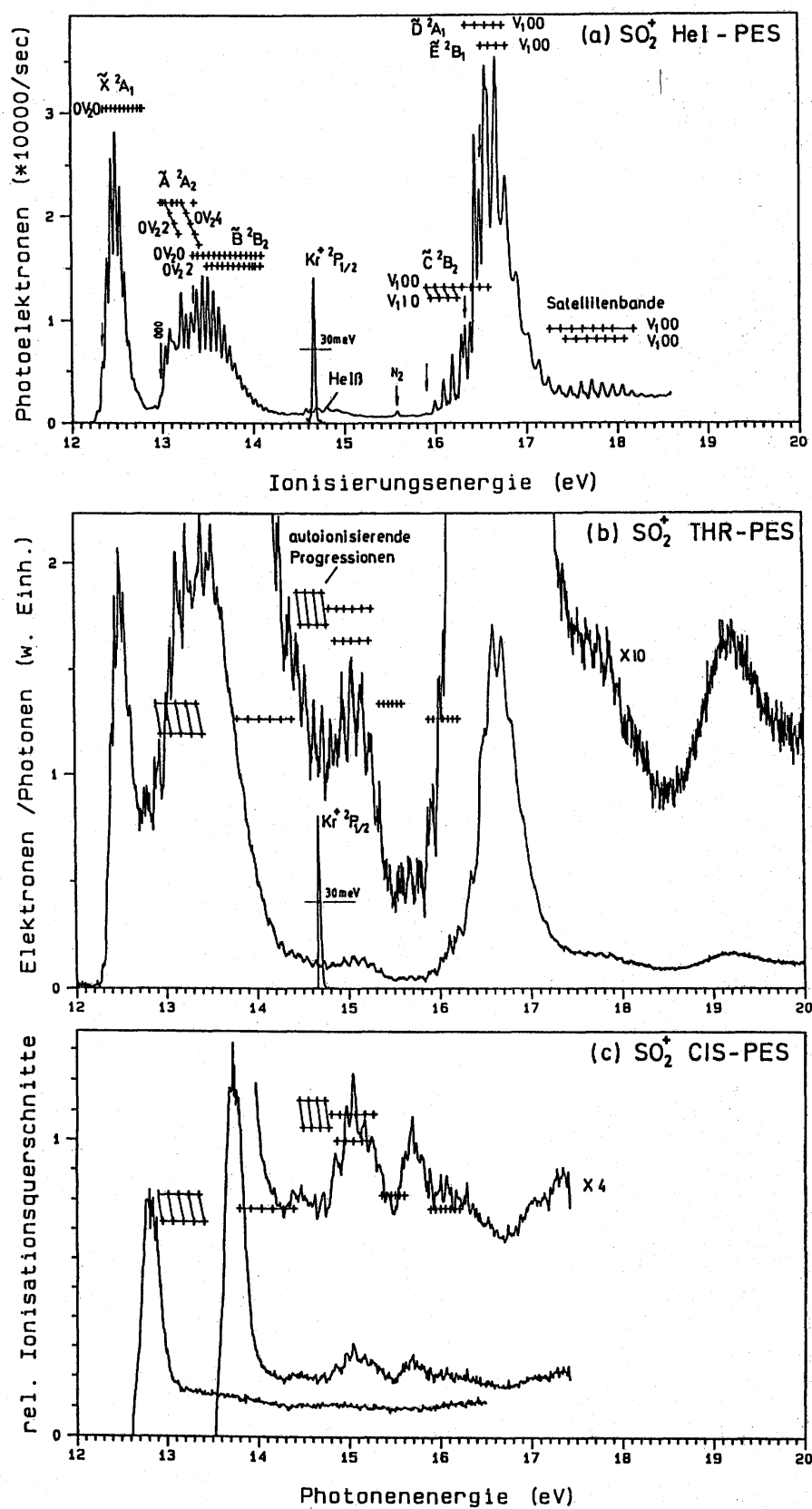
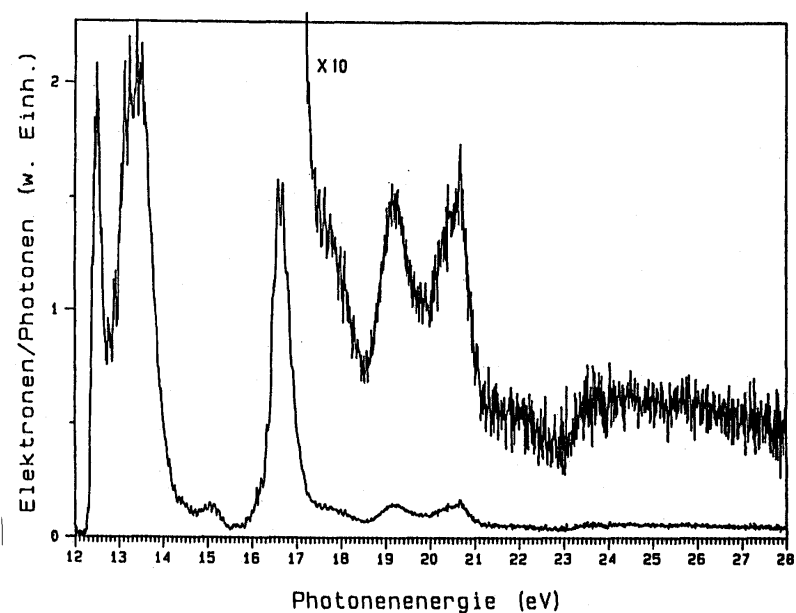


Abb. 2. Threshold-Photoelektronenspektrum von SO_2^+ zwischen 12 und 28 eV.



Referenzen.

- /1/ BESSY Jahresbericht 1987 (S. 398), 1990 (S. 106), 1991 (S. 127).
- /2/ C.Y.R. Wu and D.L. Judke, J. Chem. Phys. 74, 3804 (1981).
- /3/ D.R. Lloyd and P.J. Roberts, Mol. Phys. 26, 225 (1973).
- /4/ L.Wang, Y.T.Lee and D.A. Shirley, J. Chem. Phys. 87, 2489 (1987).
- /5/ V.H. Dibeler and S.K. Liston, J. Chem. Phys. 49, 482 (1968).
- /6/ J. Erickson and C.Y. Ng, J. Chem. Phys. 75, 1650 (1981).
- /7/ C.Y.R. Wu and C.Y. Ng, J. Chem. Phys. 76, 4406 (1982).
- /8/ M.J. Weiss, T.C. Hsieh and G.G. Meisels, J. Chem. Phys. 71, 567 (1979).
- /9/ K. Norwood and C.Y. Ng, J. Chem. Phys. 93, 6440 (1990).