

S. P. Marburger

## **Experimentelle Untersuchungen zum Interatomaren Coulomb Zerfall an Neon Clustern: Nachweis eines ultraschnellen nicht- lokalen Zerfallskanals**



Experimentelle Untersuchungen zum  
Interatomaren Coulomb Zerfall an Neon Clustern:  
Nachweis eines ultraschnellen nichtlokalen  
Zerfallskanals

vorgelegt von  
Simon Patrick Marburger, M.S. (USA)  
aus Herdecke/Ruhr

Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften  
der Technischen Universität Berlin  
zur Verleihung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften  
– Dr. rer. nat. –  
genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. R. Schomäcker

1. Bericht: Prof. Dr. G. H. Findenegg

2. Bericht: Prof. Dr. A. M. Bradshaw (IPP)

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 06.10.04

Berlin 2004

D 83



## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei denjenigen bedanken, ohne deren Unterstützung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Ich danke den Professoren Dr. G. H. Findenegg und Dr. A. M. Bradshaw für die Betreuung der Dissertation sowie Prof. Dr. R. Schomäcker für den Vorsitz meines Promotionsausschusses. Mein besonderer Dank gilt meinem Arbeitsgruppenleiter Dr. U. Hergenbahn für die vielfältigen Anregungen, auf die die erfolgreichen Ergebnisse dieser Arbeit zurückzuführen sind und der diese Dissertation in jeder Phase mit großem Engagement begleitet hat. Ich danke meinem Kollegen Dr. O. Kugeler für die immer gute Arbeitsatmosphäre sowie für seine Beteiligung an den Experimenten sowie den alten und neuen Mitgliedern meiner Arbeitsgruppe S. Barth, Dr. S. Joshi, Dr. E. Rennie und V. Ulrich für vielfältige Unterstützung. Ohne die Hilfe von Prof. Dr. T. Möller und den Mitgliedern seiner Arbeitsgruppe zu Anfang der Experimente wäre es nicht möglich gewesen, den ICD als erste Arbeitsgruppe experimentell nachzuweisen. Großer Dank gebührt auch den Mitarbeitern der Werkstätten des Fritz-Haber-Instituts, die in kurzer Zeit die von mir erstellten, nicht immer DIN-gerechten Pläne des experimentellen Aufbaus Realität werden ließen. Den Mitarbeitern von BESSY möchte ich für die Bereitstellung von exzellenten Forschungsbedingungen sowie Prof. Dr. L. S. Cederbaum, Dr. R. Santra, Dr. V. Averbukh und S. Scheit von der Universität Heidelberg für die Diskussion ihrer theoretischen Ergebnisse danken. Den Mitgliedern der Clustergruppe der Universität Uppsala insbesondere M. Lundwall, Prof. Dr. G. Öhrwall und Dr. M. Tchapyguine danke ich für den regen Austausch zur Clusterphysik und die gemeinsamen Experimente. Danken möchte ich auch allen Mitgliedern der alten OF- sowie neuen MP-Abteilung des Fritz-Haber-Instituts für das gute Arbeitsklima und die Unterstützung im gesamten Verlauf der Arbeit, insbesondere Prof. Dr. U. Becker, Dr. M. Braune, Dr. H. Conrad, I. v. Dölln, W. Erlebach, U. Friß, H. Haak, R. Hentges, C. Hermann, Dr. T. Kampen, Prof. Dr. K. Horn, S. Korica, W. Krauß, Dr. B. Langer, T. Lischke, Dr. W. Mahler, Dr. M. Polcik, Dr. G. Prümper, Dr. A. Reinköster, D. Rolles, Dr. W. Schöllkopf, Dr. J. Viehhaus sowie dem Max-Planck-Institut für Plasmaphysik für finanzielle Unterstützung.

Ich danke Prof. Dr. P. Zimmermann für seine Unterstützung mit Scienta-Teilen. Weiterer Dank für wertvolle Diskussion gebührt: Prof. Dr. D. Attwood, Prof. Dr. U. Buck, Prof. Dr. A. C.-Dreismann, Dr. R. Follath, Dr. A. Gaupp, A. Hixson, T. Jahnke, Dr. N. Mannella, Prof. Dr. G. Renger, Prof. Dr. E. Schöll, Dr. F. Scholze, J. Silbermann, Prof. Dr. M. Schoen, Dr. R. Wetzler, D. Woywod. A. Eichberg und M. Kappler danke ich für mentale Unterstützung.

Für ihre Unterstützung danke ich meiner Familie und insbesondere meiner Mutter.

## Kurzfassung

In dieser Arbeit werden zum ersten Mal experimentelle Befunde für die Existenz eines neuartigen, strahlungslosen Relaxationsprozesses elektronisch angeregter, innerschalen-ionisierter Systeme vorgestellt. Bei dem als Interatomarer Coulomb Zerfall (ICD) theoretisch vorhergesagten Mechanismus [Phys. Rev. Lett. 79, 4778 (1997)] nimmt neben dem Atom, an dem das ursprüngliche Elektronenloch lokalisiert war, noch ein weiteres Atom am Zerfall teil. So relaxieren Innervalenzvakanz in schwach gebundenen Systemen innerhalb von fs durch Rekombination mit einem Valenzelektron des eigenen Atoms in Verbindung mit einem Energietransfer an ein benachbartes Atom, das daraufhin ein Valenzelektron emittiert. In Elektronenspektren von photoangeregten Neon van-der-Waals Clustern tritt oberhalb der Energieschwelle für die Bildung von Ne-2s-Innervalenzvakanz ein Elektronensignal mit kleinen kinetischen Energien auf, das einer Ionisation eines Nachbaratoms durch ICD zugeordnet werden kann. Die experimentellen Daten zeigen, dass es sich bei ICD in Ne-Clustern um einen hocheffektiven Mechanismus handelt, über den ein großer Teil, wenn nicht alle Ne-2s-Vakanzen zerfallen. In Ne-Ar-Mischclustern kann zusätzlich zum homoatomaren ICD-Kanal, an dem zwei Ne-Atome beteiligt sind, auch ein heteroatomarer Ne-Ar-ICD beobachtet werden. Der experimentell eingesetzte Aufbau zur Elektronenspektroskopie mit Synchrotronstrahlung an einem freien Clusterstrahl ist detailliert dargestellt.

## Abstract

This work presents for the first time direct experimental evidence for the existence of a new kind of non-radiative relaxation process for electronic excited systems after inner shell ionization. In the theoretically predicted mechanism termed Interatomic Coulombic Decay (ICD) [Phys. Rev. Lett. 79, 4778 (1997)] a neighbouring atom in addition to the atom carrying the initial electron vacancy takes place in the decay. Inner valence vacancies in weakly bonded systems can relax within fs by recombination with a valence electron from the local atom in combination with an energy transfer to a neighbouring atom, resulting in the loss of an electron at that neighbouring atom. Electron spectra of photoexcited Neon van-der-Waals clusters show an electron signal at low kinetic energies above the threshold for the formation of a Ne2s vacancy. This signal can be attributed to the ionization of an electron from a neighbouring site by ICD. The experimental data reveals that for Ne clusters ICD is a highly effective mechanism by which a large proportion, if not all Ne2s electrons decay. In Ne-Ar mixed clusters in addition to the homoatomic Ne-Ne ICD involving two Ne atoms in the decay a heteroatomic Ne-Ar ICD channel could be detected. The experimental setup for electron spectroscopy using synchrotron radiation on a jet of free clusters is presented in detail.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>Theorie</b>	<b>13</b>
2.1	Elektronenspektren von van-der-Waals Clustern . . . . .	13
2.1.1	Atomare Prozesse bei und im Anschluss an die Photoionisation	14
2.1.2	Spektroskopische Besonderheiten bei van-der-Waals Clustern . .	18
2.1.3	ICD . . . . .	21
2.1.4	ICD und ETMD in gemischten Clustern . . . . .	24
2.1.5	Theoretische Beschreibung des ICD . . . . .	27
<b>3</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>29</b>
3.1	Die Synchrotronstrahlung . . . . .	31
3.2	Das Elektronenspektrometer . . . . .	38
3.3	Cluster . . . . .	40
3.3.1	Temperaturabnahme bei der adiabatischen Expansion . . . . .	41
3.3.2	Clusterentstehung und Skalierungsregeln . . . . .	42
3.3.3	Düsendesign . . . . .	44
3.3.4	Die Clusterquelle . . . . .	46
3.4	Weiteres Instrumentelles . . . . .	50
3.4.1	Vakuumsystem . . . . .	50

---

3.4.2	Skimmer . . . . .	52
3.4.3	Gesamtübersicht . . . . .	53
3.4.4	Elektronenspektren bei niedriger kinetischer Energie . . . . .	56
3.5	Grundsätzlicher Experimentablauf . . . . .	58
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>61</b>
4.1	ICD in Ne-Clustern . . . . .	61
4.2	Quantitative Korrekturen der Spektren . . . . .	66
4.2.1	Nichtlinearität des Elektronennachweises . . . . .	66
4.2.2	Energieachsenkorrektur . . . . .	68
4.2.3	Bestimmung der Transmission . . . . .	68
4.2.4	Bestimmung der Strahlungsintensität . . . . .	69
4.2.5	Auswirkung auf die Spektren . . . . .	71
4.3	Größenserie . . . . .	73
4.4	Quantitative Untersuchung des ICD . . . . .	76
4.4.1	Differenzenmethode . . . . .	76
4.4.2	Berechnung des Einflusses inelastischer Elektronenstreuung . . . . .	80
4.4.3	Fehlerbetrachtung . . . . .	82
4.4.4	Intensität des ICD . . . . .	84
4.4.5	Maximum und Breite des ICD-Signals . . . . .	85
4.5	Mischcluster . . . . .	85
4.6	Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse . . . . .	88
<b>5</b>	<b>Diskussion</b>	<b>89</b>
5.1	Vergleich mit den theoretischen Vorhersagen . . . . .	89
5.2	Vergleich mit anderen experimentellen Arbeiten . . . . .	90
5.3	Verwandte Phänomene . . . . .	93

---

5.3.1	Nichtlokaler Auger in ionischen Festkörpern . . . . .	93
5.3.2	MARPE und NACHT . . . . .	94
5.3.3	Penning Ionisation . . . . .	95
5.3.4	Förster Energietransfer . . . . .	96
5.3.5	Nichtlokaler Augerzerfall in Quantenpunkten . . . . .	96
5.4	Relevanz von ICD . . . . .	97
5.4.1	ICD als ein natürlicher Prozess . . . . .	97
5.4.2	ICD als Werkzeug in der Analytik . . . . .	98
5.4.3	ICD und FEL-Experimente . . . . .	99
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>103</b>
<b>7</b>	<b>Anhang</b>	<b>105</b>
7.1	Experimentelle Details . . . . .	105
7.2	Bestimmung von $\tilde{I}_{ICD}/\tilde{I}_{2sCl}$ <sup>c)</sup> . . . . .	110
7.3	Technische Zeichnungen . . . . .	112



# Kapitel 1

## Einleitung

Unser heutiges Wissen über den Aufbau von Atomen und Molekülen beruht weitestgehend auf experimentellen Arbeiten, die durch die Wechselwirkung von Energie mit Materie geprägt sind. Eben diese Wechselwirkung spielt auch in fast allen natürlichen und künstlichen Abläufen auf der Erde eine entscheidende Rolle und ermöglicht überhaupt erst die Entwicklung von Leben. Selbst hundert Jahre nach Erklärung des Photoeffekts durch Einstein [1] sind längst noch nicht alle Fragen zur Wechselwirkung von Energie und Materie geklärt. Die vorliegende Arbeit widmet sich einem kleinen Teilaspekt dieses großen Themenbereichs. Hier soll die Frage geklärt werden, wie Atome und Moleküle, die sich nach Innerschalenphotoionisation in einem elektronisch angeregten Zustand befinden, ihre überschüssige Energie wieder abgeben.

Generell unterteilt man mögliche Zerfallskanäle in zwei Kategorien. Bei der einen, als Fluoreszenz bezeichneten Kategorie verliert das angeregte Atom seine Energie durch Aussendung von Licht, bei der anderen geschieht der Zerfall strahlungslos. Beim Augerzerfall verliert das angeregte Atom seine Energie strahlungslos durch Emission eines weiteren Elektrons. Allgemein nimmt man an, dass der Augerzerfall ein lokaler Prozess ist, d.h. dass er auf das Atom der primären Anregung beschränkt ist.

In Abweichung von diesem gegenwärtigen Lehrbuchwissen haben Cederbaum et al. [2–14] in den vergangenen Jahren einen neuartigen, nichtlokalen, strahlungslosen Zerfallskanal theoretisch vorausgesagt. Dieser als Interatomarer Coulomb Zerfall (ICD) bezeichnete Mechanismus soll besonders für den Zerfall innervalenzangeregter, schwach gebundener Systeme mit Wasserstoffbrücken- oder van-der-Waals Bindungen, an denen Atome aus der zweiten Periode wie O, F oder Ne beteiligt sind, große Wichtigkeit besitzen. Im Gegensatz zum Augerzerfall, bei dem das angeregte Atom seine Energie durch Emission eines eigenen Elektrons verliert, wird bei ICD die Energie in einem ultraschnellen Prozess auf ein Nachbaratom übertragen und führt dort zur Emission

eines Valenzelektrons. Das Besondere an ICD ist, dass es sich um einen sehr schnellen Prozess handeln soll, der in Abhängigkeit vom untersuchten System zu einem Energietransfer über Entfernungen von mehreren Å in Zeitspannen von 1 bis 100 fs führen und damit über andere konkurrierende langsamere Zerfallsprozesse vollständig dominieren soll. Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist der experimentelle Nachweis dieses neuen Zerfallskanals.

Zu diesem Zweck wurden elektronenspektroskopische Untersuchungen an Neon van-der-Waals Clustern durchgeführt. Ne-Cluster sind sehr gut für erste Untersuchungen zum ICD geeignet, da einerseits eine detaillierte theoretische Beschreibung zum ICD in Ne-Clustern vorliegt [8, 13, 14] und andererseits die Elektronenspektren von Ne-Clustern so einfach sind, dass ein zweifelsfreier Nachweis von ICD hier vergleichsweise einfach möglich ist.

Meine Arbeit gliedert sich wie folgt: Zunächst gehe ich aus theoretischer Sicht auf die elektronenspektroskopischen Besonderheiten von van-der-Waals Clustern einschließlich dem ICD ein. Das folgende Kapitel beschreibt den für diese Arbeit neu erstellten experimentellen Aufbau zur elektronenspektroskopischen Untersuchung von van-der-Waals Clustern mit Synchrotronstrahlung sowie die damit durchgeführten Experimente. Im Kapitel Ergebnisse werden überzeugende experimentelle Belege für die Existenz des von Cederbaum et al. als ICD beschriebenen Zerfallskanals präsentiert. In der anschließenden Diskussion werden meine Ergebnisse zum ICD mit Arbeiten anderer Gruppen sowie mit verwandten Phänomenen verglichen. Abschließend gehe ich noch auf die Bedeutung der gefundenen Ergebnisse ein. Dabei diskutiere ich mögliche Anwendungen des ICD als Werkzeug in der Strukturbestimmung sowie Auswirkungen dieses ultraschnellen Zerfallskanals auf Experimente mit Röntgen-Freie-Elektronenlasern. Die abschließende Zusammenfassung enthält auch Vorschläge für zukünftige Experimente zur weiteren Untersuchung des ICD.

# Kapitel 2

## Theorie

### 2.1 Elektronenspektren von van-der-Waals Clustern

Im Vorgriff auf die Ausführungen im experimentellen Teil dieser Arbeit zeigt Abbildung 2.1 ein typisches Elektronenspektrum von Ne-Clustern. Die einzelnen Merkmale dieses Spektrums und deren Ursachen sollen im folgenden dargestellt werden. Das Spektrum wurde nach Anregung mit monochromatischer Synchrotronstrahlung der Energie 59,4 eV mit Hilfe eines energieauflösenden Elektronendetektors aufgezeichnet. Details werden in der experimentellen Sektion diskutiert. Die Photoelektronenlinien der Ne-2p-Elektronen treten bei kinetischer Energie zwischen 37 eV und 39 eV, die der Ne-2s-Ionisation zwischen 11 eV und 12 eV im Spektrum auf. In Ergänzung zu den scharfen atomaren Photoelektronenlinien, die durch unkondensiertes Ne im Clusterstrahl (Monomere) hervorgerufen werden, treten bei etwas höheren kinetischen Energien die Photoelektronensignale von kondensiertem Ne (Cluster) auf. Zusätzlich zur direkten Photoionisation sind noch weitere Prozesse im Spektrum zu beobachten. Zwischen 3 eV und 8 eV kinetischer Energie treten scharfe, der Ne-2p-Ionisation zuzurechnende Korrelationsatellitenlinien auf. Um 20 eV besteht ein schwaches, breit verteiltes Elektronensignal, welches zur Ne-2p-Ionisation in Verbindung mit einer Excitonen-Anregung im Cluster gehört. Die Untersuchungen dieser Arbeit beziehen sich auf das Elektronensignal zwischen 0 eV und 2 eV. Es kann, wie in den folgenden Kapiteln dargelegt wird, auf Sekundärelektronen, die durch den ICD-Prozess entstehen zurückgeführt werden.

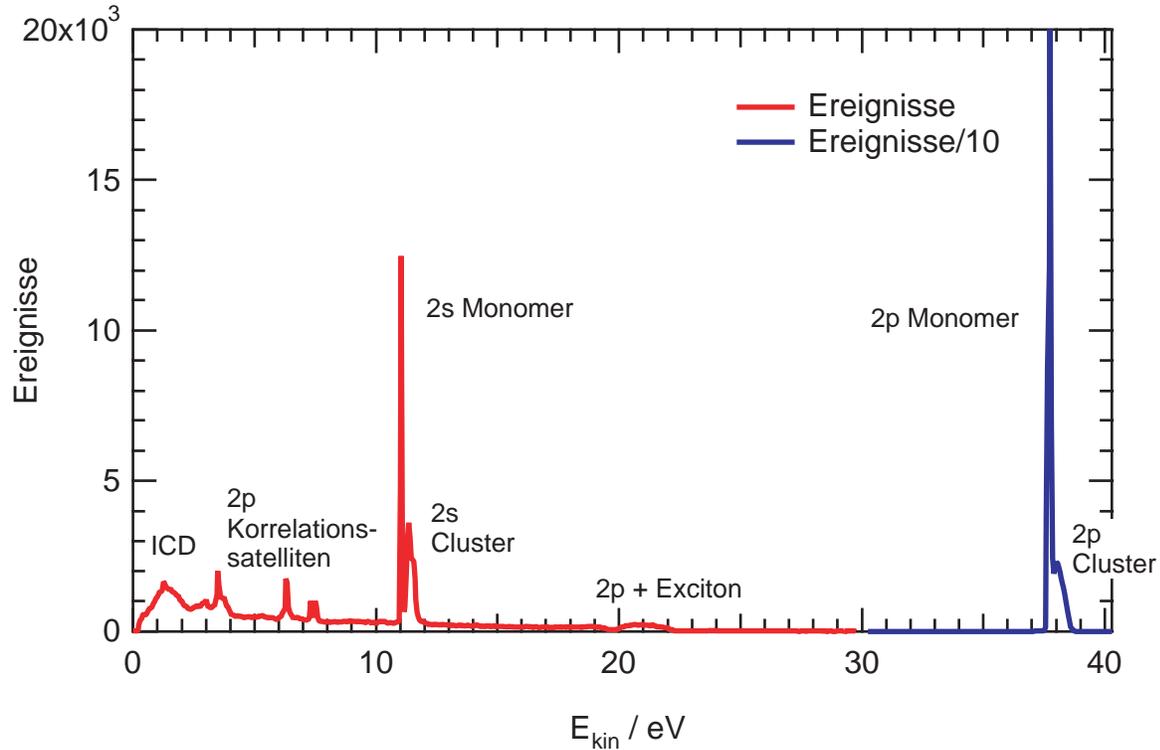


Abbildung 2.1: Elektronenspektren von Ne-Clustern von mittlerer Größe  $\overline{N}=15$ . Die Anregung erfolgte mit monochromatischer Strahlung von 59,4 eV.

### 2.1.1 Atomare Prozesse bei und im Anschluss an die Photoionisation

#### Simultane Einfachphotoionisation

Das Verständnis der Photoionisation geht zurück auf die experimentellen Arbeiten von Hertz, Hallwachs und Lenard zum Photoeffekt und dessen Interpretation durch Einstein [1, 15–18]. Wird ein freies Atom mit Licht der Energie  $h\nu$  bestrahlt, so ist es möglich, dass Elektronen aus der Hülle des Atoms emittiert werden. Die kinetische Energie der Elektronen beträgt:

$$E_{kin} = h\nu - IP. \quad (2.1)$$

Hierbei ist  $IP$  die gemessene Ionisierungsenergie des Elektrons. Nach dem Koopmans-Theorem [19] entspricht die Ionisierungsenergie  $IP$  in Hartree-Fock-Näherung dem negativen Energieeigenwert des Orbitals, aus dem ionisiert wurde. Unter dieser Annahme

besteht also ein direkter Zusammenhang zwischen den gemessenen Photoelektronenspektren und den atomaren Energieniveaus. Als Referenz gibt Tabelle 2.1 die Lage der ersten Ionisierungsenergie für die unterschiedlichen Niveaus in Ne an. Der Photoionisationsprozess ist schematisch in Abbildung 2.2 A dargestellt. Charakteristisch für Photoelektronen ist das lineare Ansteigen ihrer kinetischen Energie mit der Anregungsenergie  $h\nu$  gemäß Gleichung 2.1 nach Überschreiten der Ionisationsschwelle  $IP$ .

Röntgennotation	Orbital	Endzustand	Energie	Ref.
K	1s	$\text{Ne}(1s)^1(2s)^2(2p)^6$	870	[20, 21]
$L_1$	2s	$\text{Ne}(1s)^2(2s)^1(2p)^6$	48,475	[22]
$L_2$	$2p_{1/2}$	$\text{Ne}(1s)^2(2s)^2(2p)^5$	21,7	[23]
$L_3$	$2p_{3/2}$	$\text{Ne}(1s)^2(2s)^2(2p)^5$	21,6	[23]

Tabelle 2.1: Ionisierungsenergien von atomarem Neon.

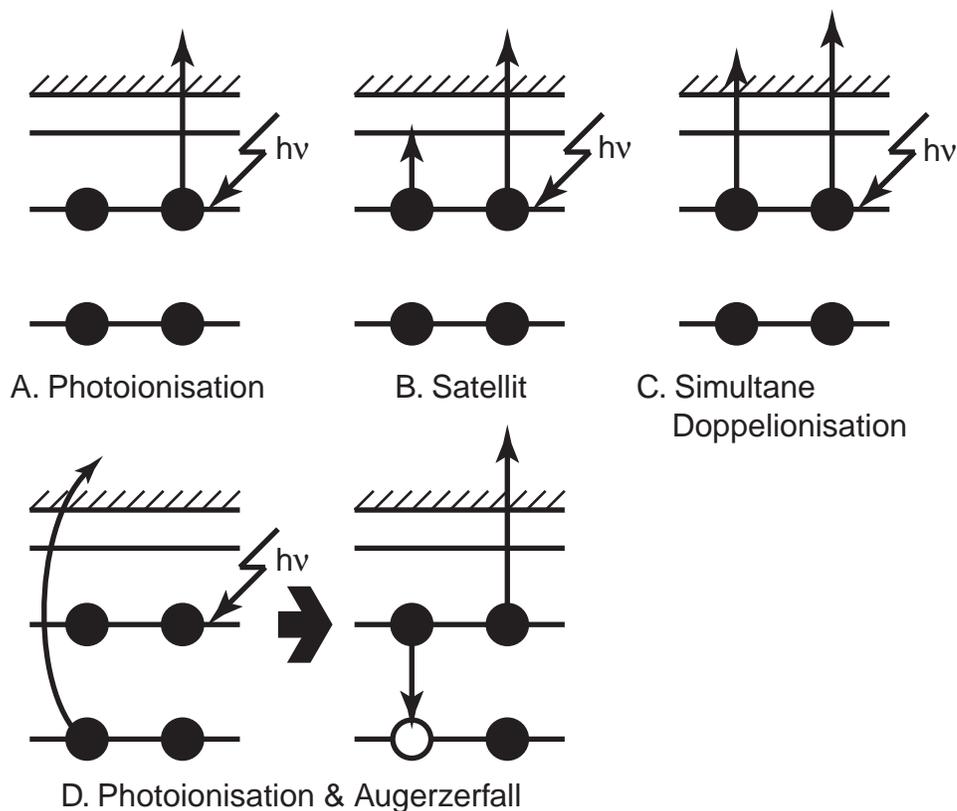


Abbildung 2.2: Atomare Prozesse bei und im Anschluss an die Photoionisation.

## Korrelationsatelliten

Durch unterschiedliche Korrelationseffekte [24] bei der Photoionisation ist es möglich, dass neben der Erzeugung eines Photoelektrons ein weiteres Elektron im Atom – wie in Abbildung 2.2 B dargestellt – in einen diskreten, gebundenen Zustand angeregt wird. Die Energie  $E_A$  für diese Anregung geht dem Photoelektron verloren. Für die kinetische Energie des Photoelektrons ergibt sich:

$$E_{kin} = h\nu - IP_{Satellit} \quad \text{mit} \quad IP_{Satellit} = IP_{Grundzustand} + E_A . \quad (2.2)$$

Da es sich bei der  $E_A$  zugrunde liegenden Anregung um einen Übergang zwischen diskreten Energieniveaus handelt, steigt die kinetische Energie des Photoelektronsatelliten wie die Hauptlinie linear mit der Photonenenergie an. Eine Übersicht über die bekannten Korrelationsatelliten in atomarem Ne findet sich bei [25–27].

## Simultane Doppelionisation

Reicht die Photonenenergie aus, um zwei Elektronen in das Kontinuum zu befördern, kann es zu der in Abbildung 2.2 C dargestellten simultanen Doppelionisation kommen. Dabei ist zu beachten, dass im atomaren Fall die Schwelle für eine Doppelionisation  $DIP$  erheblich höher liegt als der doppelte Wert der Schwelle für die Einfachionisation. Die Doppelionisationsschwelle für atomares Ne beträgt 62,53 eV [23, 28]. Für die Energien  $E_{kin}$  bzw.  $E'_{kin}$  der beiden auslaufenden Elektronen gilt:

$$E_{kin} + E'_{kin} = h\nu - DIP. \quad (2.3)$$

Wie aus Energiebilanz 2.3 ersichtlich, ist bei der Doppelionisation nur die Summe der kinetischen Energien der beiden emittierten Elektronen, nicht aber ihre Einzelwerte bei gegebener Photonenenergie konstant. Im Elektronenspektrum führt dies zum Auftreten breiter, wannenförmiger Strukturen, deren eines Maximum sich mit zunehmender Anregungsenergie zu größeren kinetischen Energien verschiebt.

## Augerzerfall

Wenn durch einen Anregungsprozess ein Elektron aus einer inneren Schale ionisiert wurde, ist das zurückbleibende Kation in einem energetisch angeregten Zustand. Dieser ist nicht stabil, sondern zerfällt durch Fluoreszenz oder durch Aussendung eines weiteren Elektrons. Der strahlungslose Zerfall ist nur möglich, wenn die Energie der primären Anregung groß genug ist, um die Aussendung dieses sekundären Elektrons

zu ermöglichen, d.h. wenn sie über der jeweiligen Doppelionisationsschwelle liegt. Der nach seinem Entdecker Pierre Auger [29] benannte Prozess ist in Abbildung 2.2 D dargestellt. Außer bei schweren Atomen, die regelmäßig durch Fluoreszenz ihre Energie verlieren, überwiegt im allgemeinen der strahlungslose Zerfall [30].

Der Augerzerfall kann in vielen Fällen im Zweistufenmodell beschrieben werden, d.h. dass die Beschreibung des Abregungsprozesses unabhängig von der Art der primären Anregung erfolgen kann. Der betrachtete Prozess reduziert sich auf:



In Darstellung 2.4 kommt die primäre Ionisation überhaupt nicht vor. Die kinetische Energie des Augerelektrons hängt nur von der Lage der am Zerfall beteiligten ionischen Energieniveaus ab. Diese Eigenheit macht Augerspektroskopie zu einem nützlichen, elementspezifischen Werkzeug in der Oberflächenanalyse [31]. An dieser Stelle möchte ich herausstellen, dass es sich beim Augerzerfall um einen lokalen, auf das primär angeregte Atom beschränkten Prozess handelt. Im Elektronenspektrum treten Augerelektronen als scharfe, begrenzte Linien auf. Durch Variation der Anregungsenergie können sie leicht von den anderen, zuvor beschriebenen Prozessen mit fester Bindungsenergie unterschieden werden. Bei Veränderung der Anregungsenergie verschieben sich die Signale mit fester Bindungsenergie im Spektrum, die Augerlinien hingegen besitzen eine feste kinetische Energie.

Bei atomarem Ne ist der Augerzerfall nur nach einer Ne-1s-Ionisation möglich [32]. Wie aus Tabelle 2.1 ersichtlich liegt der  $Ne(2s)^{-1}$  Zustand bei einer Energie von 48,475 eV [22]. Das Doppellionisationspotential, welches zum  $Ne(2p)^{-2}$  Zustand führt, liegt bei 62,53 eV [23, 28]. Der Augerzerfall des  $Ne(2s)^{-1}$  Zustands würde damit zusätzliche Energie benötigen und ist somit nicht möglich. Aus diesem Grunde zerfallen atomare  $Ne(2s)^{-1}$  Zustände durch Fluoreszenz und haben lange Lebensdauern im Bereich von ps [33].

### Richtungsabhängigkeit der Photoionisation

Die Richtungsverteilung der Elektronenemission von Photoionisationsprozessen ist nicht isotrop. Der Feldoperator des Vektorpotentials, der die Wechselwirkung von Strahlung mit Materie beschreibt, lässt sich in einen Dipolanteil sowie höhere Multipolanteile zerlegen. In der Ebene des E-Feldvektors entfallen die beiden ersten Korrekturterme höherer Ordnung zur Photoionisation. In der so aufgespannten Fläche senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der anregenden Strahlung, die auch als Dipolebene bezeichnet wird, bestimmt in guter Näherung nur der Dipoloperator die Intensität eines Übergangs.

Für einen bestimmten Ionisationsprozess  $i$  ergibt sich der partielle Wirkungsquerschnitt  $\sigma_i$  aus dem differentiellen Wirkungsquerschnitt  $d\sigma_i$  nach Integration über alle Raumrichtungen  $d\Omega$  als [32]:

$$\sigma_i = \int \frac{d\sigma_i}{d\Omega} d\Omega . \quad (2.5)$$

Bei nichtrelativistischer Betrachtung, d.h. unter Vernachlässigung der Rückstoßenergie des Ions und bei vollständig linear polarisierter Strahlung gilt in der Dipolebene [34, 35]:

$$\frac{d\sigma_i}{d\Omega} = \frac{\sigma_i}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos \theta)] . \quad (2.6)$$

Hierbei ist  $\theta$  der Winkel zwischen E-Feldvektor und Beobachtungsrichtung,  $\beta$  der Winkelverteilungsanisotropieparameter und  $P_2$  das zweite Legendre Polynom:

$$P_2(\cos \theta) = \frac{1}{2}(3(\cos^2 \theta) - 1) . \quad (2.7)$$

Für den Anisotropieparameter  $\beta$  sind nur Werte zwischen  $-1$  und  $2$  möglich, da ansonsten der differentielle Wirkungsquerschnitt in bestimmten Raumrichtungen negative Werte annehmen müsste. Im Falle einer Photoionisation aus einem reinen s-Orbital handelt es sich bei dem auslaufenden Photoelektron um eine p-Welle mit  $\beta=2$ . Die oben dargestellten Beziehungen gelten auch für den Augerzerfall. Hier ergibt sich die Winkelabhängigkeit aus einem möglichen Alignment des ionischen Ausgangszustands für den Zerfall. Ein solches Alignment kann durch einen zuvor stattgefundenen Photoionisationsprozess entstanden sein. Handelt es sich bei dem ionischen Grundzustand um eine reine s-Vakanz, kann durch die Photoionisation kein Alignment entstehen und die Augerelektronenverteilung wird isotrop sein. Bei einem Winkel  $\theta$  von  $54,7^\circ$  nimmt das zweite Legendre Polynom in Gleichung 2.7 den Wert Null an und der differentielle Wirkungsquerschnitt ist unabhängig vom Wert für  $\beta$  gleich dem partiellen Wirkungsquerschnitt. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen befand sich die Akzeptanztrajektorie des Elektronenspektrometers in der Dipolebene und im magischen Winkel im Bezug zur Horizontalen, die in guter Näherung mit der Polarisationsrichtung der Synchrotronstrahlung zusammenfällt [36]. Unter idealen Bedingungen (100 % linear polarisiertes Licht, alle Winkel beliebig genau eingestellt, punktförmiges Quellvolumen und keine Winkeldivergenz der Eintrittstrajektorie) dürfen unabhängig vom beobachteten Übergang keine Anisotropieeffekte auftreten.

### 2.1.2 Spektroskopische Besonderheiten bei van-der-Waals Clustern

In van-der-Waals Clustern sind die atomaren oder molekularen Bausteine mit schwachen Bindungen verbunden. In dieser Arbeit werden Ne-Cluster untersucht. Die Bin-

dungsenergien betragen hier einige hundert meV, typische Bindungslängen liegen bei mehreren Å. Weitere Angaben folgen im experimentellen Kapitel. Es ist nicht verwunderlich, dass in diesem Fall die Elektronenspektren gut mit den atomaren Spektren übereinstimmen. Die Ursachen der auftretenden Unterschiede können in zwei Kategorien eingeteilt werden. Erstens wirkt sich die Aggregation auf die elektronische Struktur der emittierenden Einheit aus. Diese Veränderung kann sich in einer Bindungsenergieverschiebung der Elektronenspektren (Oberfläche & Volumen) oder sogar im Hinzu kommen oder Wegfallen von Emissionskanälen (ICD) äußern. Zweitens durchläuft das bereits emittierte Elektron den Cluster. Dabei kann es mit den anderen Atomen im Cluster wechselwirken. Möglich sind hier unterschiedliche Arten von elastischen und inelastischen Streuprozessen. Ich möchte nun auf die einzelnen clusterspezifischen Besonderheiten eingehen.

### Oberflächen und Volumenanteil der Photoelektronenlinie

Abbildung 2.3 zeigt die 2s-Region von Ne-Clustern der mittleren Größe  $\bar{N}=39$  bei einer Anregungsenergie von 60,4 eV. Neben der scharfen Monomerlinie bei 12,08 eV kinetischer Energie, die aufgrund uncondensierten Gases im Strahl entsteht, tritt eine breite Struktur mit zwei Maxima bei 12,40 eV und 12,57 eV auf. Diese Struktur entsteht durch Ne-2s-Ionisation von Clusteratomen. Die Energieverschiebung zu höheren kinetischen bzw. kleineren Bindungsenergien kann auf einen gegenüber dem Atom abgesenkten ionischen Endzustand zurückgeführt werden [37–40]. Die zurückbleibende positive Ladung polarisiert die Atome der Umgebung. Dies führt zu einer teilweisen Abschirmung des Ions für das auslaufende Elektron und somit zur Verringerung seiner Bindungsenergien [41]. Diese Abschirmung fällt rasch mit zunehmendem Abstand. Im Festkörper tragen die Atome in unmittelbarer Nachbarschaft etwa zu  $\frac{2}{3}$  zur Abschirmung durch Polarisation bei [41]. In Clustern gibt es zwei Klassen von Positionen: Oberflächenpositionen und solche im Volumen des Clusters. Volumenpositionen haben mehr unmittelbare Nachbarn, bei ihnen ist die Abschirmung durch Polarisation größer. Damit ergeben sich die Positionen der einzelnen Beiträge zum Ne-2s-Signal nach fallender Bindungsenergie geordnet: Monomer, Oberfläche und Volumen. Diese Reihenfolge kann mit Ergebnissen dieser Arbeit bestätigt werden, steht aber im Widerspruch zu Untersuchungen an Ne-Oberflächen [42, 43].

Eine weite Clustergrößenverteilung sowie unterschiedliche Stoßprozesse verbreitern das Signal. Für eine gegebene Clustergrößenverteilung ist das Verhältnis aus Oberflächen- und Volumensignal von der Anregungsenergie abhängig. Allgemein wird davon ausgegangen, dass die Photoionisationswirkungsquerschnitte im Energiebereich dieser Arbeit für Oberflächen und Volumenatome gleich sind. Die Intensität der Elektronensignale

wird durch inelastische Streuung der emittierten Elektronen an anderen Clusteratomen verringert. Dabei ändert sich die mittlere freie Weglänge der Elektronen mit ihrer kinetischen Energie [44]. Daher kann in Abhängigkeit von der Größe des Clusters und der geometrischen Position der einzelnen Atome ein Teil der emittierten Elektronen den Cluster nicht verlassen. Dieser Effekt wirkt sich unterschiedlich auf Oberflächen- oder Volumensignal aus [40] und muss bei der Auswertung der Messdaten berücksichtigt werden.

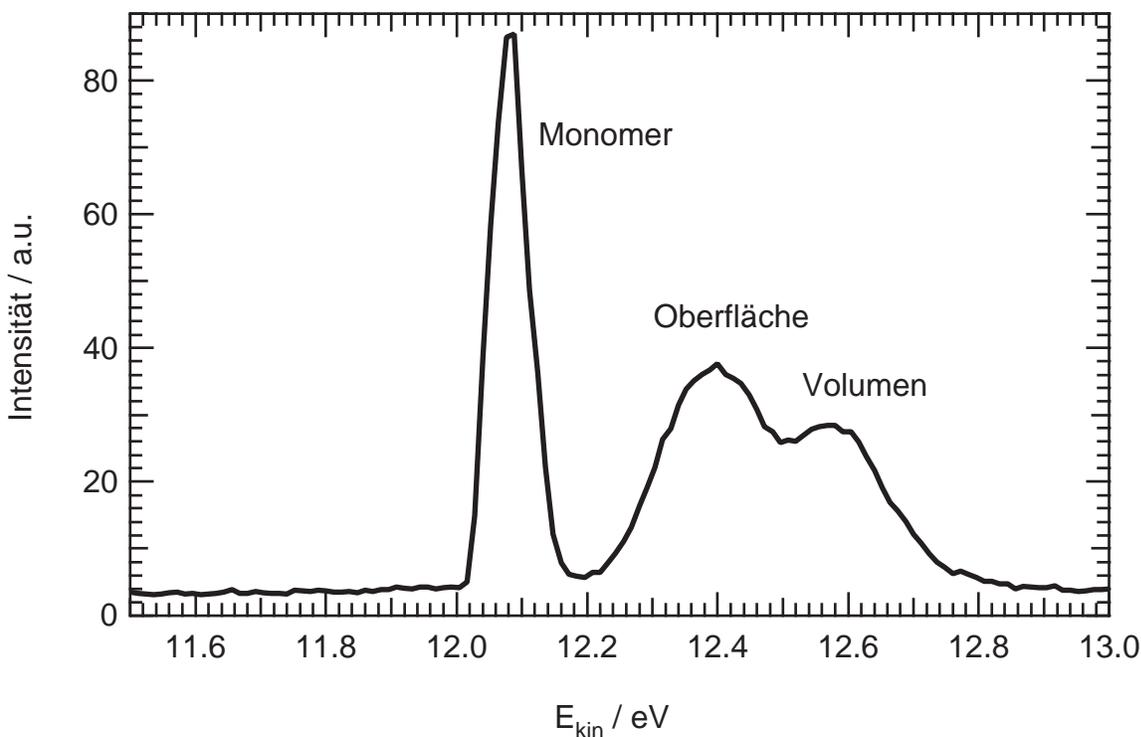


Abbildung 2.3: 2s-Linie von Ne-Clustern mit  $\bar{N}=39$ ,  $h\nu=60,4$  eV bei Expansionsbedingungen G.

## Excitonen

Obwohl die Bindung bei van-der-Waals Clustern sehr schwach ist, kann es insbesondere bei den weiter außen liegenden Schalen zur Ausbildung einer Bandstruktur kommen. Photoelektronen können vor Austritt aus dem Cluster durch inelastische Streuung an Clusteratomen Energie verlieren, indem sie Valenzelektronen in das unbesetzte Leitungsband anheben. Die Energie, die den Photoelektronen verloren geht, stellt ein Abbild der Bandstruktur des beobachteten Systems dar. Die beobachteten Strukturen

besitzen wie die Korrelationssatelliten im Atom eine feste, aber in diesem Fall breit verteilte Bindungsenergie. Das Elektronensignal in Abbildung 2.1 um 20 eV kinetische Energie ist 2p-Elektronen zuzurechnen, die durch Anregung von Excitonen Energie verloren haben [45]. Es verschiebt sich mit anwachsender Photonenenergie zu höheren kinetischen Energien.

### 2.1.3 ICD

Der Interatomare Coulomb Zerfall (ICD) gehört zu den Prozessen, die nur in Clustern oder anderen schwach gebundenen kondensierten Zuständen auftreten können, da in diesen Systemen die Coulombabstoßung im dikationischen Endzustand klein genug ist, um den Zerfall energetisch zu ermöglichen, wobei bereits die Dimerbildung für die Aktivierung dieses Zerfallskanals ausreichen kann [8]. In der Literatur wird bei Aggregaten aus Molekülen auch vom Intermolekularen Coulomb Zerfall gesprochen [3, 5, 9, 10]. Als schwache Bindung zwischen den Aggregaten kommen neben van-der-Waals Wechselwirkungen auch Wasserstoffbrückenbindungen in Frage, bei denen der Zerfallsprozess noch effektiver als bei van-der-Waals Bindungen ablaufen soll [9]. Der Wechselwirkungsmechanismus ist aber in allen Fällen derselbe: Zwischen schwach gebundenen Einheiten – seien es Atome oder Moleküle – tritt ein ultraschneller Energietransfer auf, der effektiv gesehen auch zu einem Ladungstransfer führt. In dieser Arbeit wird experimentell nur der Interatomare Coulomb Zerfall an van-der-Waals Clustern untersucht, es kann aber vermutet werden, dass sich die Ergebnisse auf andere Systeme übertragen lassen.

Grundvoraussetzung für den ICD ist eine Vakanz der inneren Valenz. Theoretisch wurde ICD für kationische  $2s^{-1}$  Zustände von Atomen oder Molekülen der zweiten Periode O, F, Ne vorhergesagt [11]. In Abbildung 2.4 ist der Mechanismus schematisch dargestellt. Die Abbildung zeigt ein Dimer, in größeren Aggregaten stehen für den Zerfall viele dieser Paare zur Verfügung. Anfangs kommt es zur Erzeugung einer Vakanz der inneren Valenz (IV), beispielsweise durch Photoionisation (Abbildung 2.4 oben). Diese kann durch Rekombination eines Valenzelektrons (VA) desselben Atoms zerfallen. Wie in Abbildung 2.4 mittig gezeigt, wird die hierbei freiwerdende Energie in einem ultraschnellen Prozess auf das benachbarte Atom übertragen, das hierauf seinerseits mit Emission eines Valenzelektrons reagiert. Im dikationischen Endzustand besteht bei beiden Atomen eine Vakanz in der Valenz (Abbildung 2.4 unten). Bei den o.g. Systemen ist ein Zerfall der inneren Valenz nicht durch den verwandten Augerzerfall möglich, da der dikationische Endzustand der Valenz des Augerprozesses energetisch höher liegt als die einfach kationische Vakanz der inneren Valenz. Daher stehen für den Zerfall einer Vakanz der inneren Valenz neben dem ICD nur Mechanismen unter Aussendung von Strahlung zur Verfügung. Dieser läuft in einer Zeitskala von Pikosekunden ab, wohin-

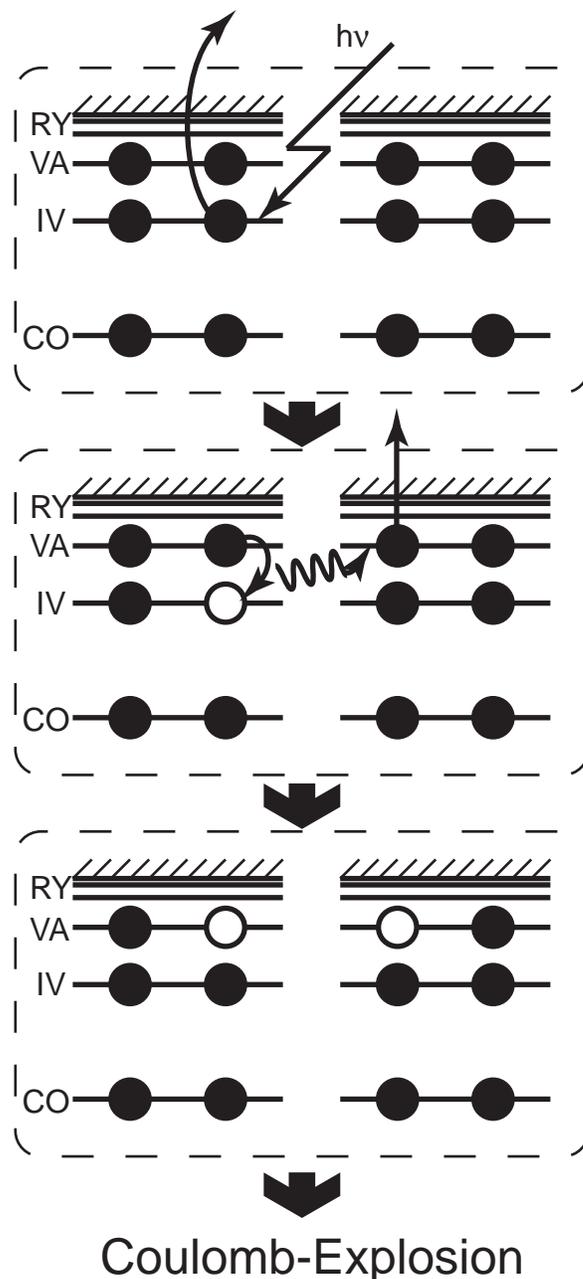


Abbildung 2.4: Der Interatomare Coulomb Zerfall: Oben: Erzeugung einer Vakanz der inneren Valenz. Mitte: Rekombination durch Valenzelektron desselben Atoms, ultraschneller Energietransfer zu benachbartem Atom und Emission eines Valenzelektrons dort. Unter: dikationischer Endzustand mit Vakanz an beiden Atomen.

gegen für den ICD Femtosekunden berechnet wurden [11]. Daher sollte der ICD der dominante Zerfallskanal für diese Systeme sein.

Nun möchte ich mich spezifisch dem in dieser Arbeit untersuchten Ne zuwenden. Abbildung 2.5 zeigt die Energien der neutralen sowie ionischen Zustände von monomerem sowie zu Clustern kondensiertem Ne. Wie in Abbildung 2.5 links ersichtlich, liegt der  $\text{Ne}(2p)^{-2}$  Zustand energetisch höher als der  $\text{Ne}(2s)^{-1}$  Zustand. Daher ist in atomarem Ne der Augerzerfall einer 2s-Vakanz nicht möglich. Dies ändert sich auch nicht bei der Betrachtung von Ne-Clustern in Abbildung 2.5. Hier wird das Dimer darge-

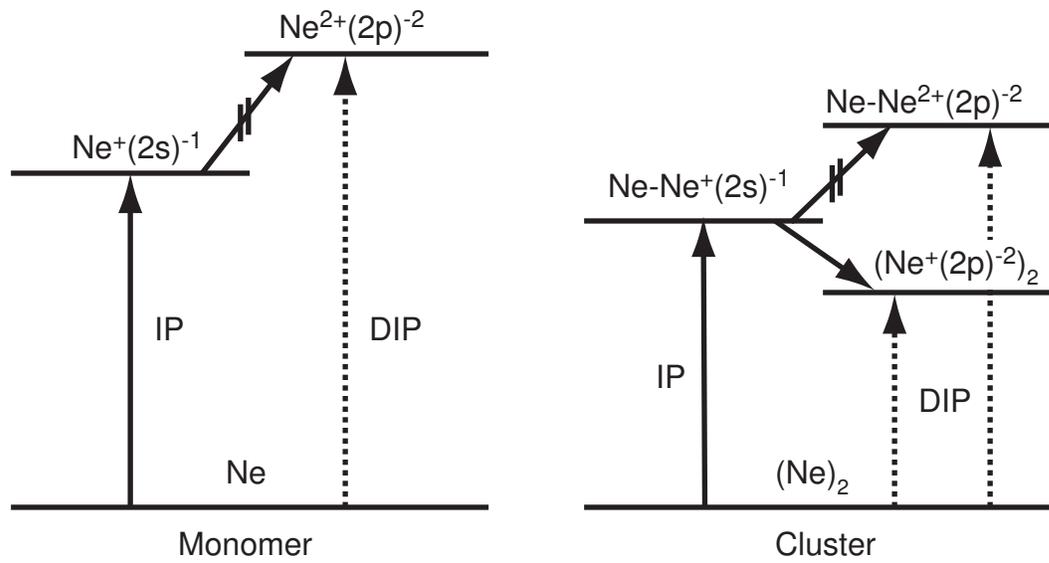
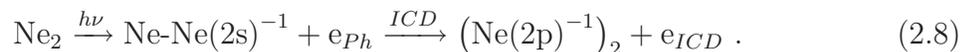


Abbildung 2.5: Wichtige Energieniveaus bei Ne und  $\text{Ne}_2$ . In atomarem Ne kann eine 2s-Vakanz nicht durch einen Augerprozess zerfallen, da der Endzustand  $\text{Ne}^{2+}(2p)^{-2}$  energetisch höher liegt als die ursprüngliche 2s-Vakanz. In einem Ne-Cluster besteht hingegen ein dikationischer Endzustand  $(\text{Ne}(2p)^{-1})_2$ , der energetisch tiefer liegt als die ursprüngliche 2s-Vakanz. Der zugehörige Zerfallsmechanismus heißt ICD. Die Ionisierungsenergie (IP) und die Doppelionisierungsschwellen (DIP) sind eingezeichnet.

stellt, da auch bei größeren Aggregaten immer zwei Atome am ICD beteiligt sind. Der  $\text{Ne-Ne}(2p)^{-2}$  Zustand liegt immer noch energetisch höher als der  $\text{Ne-Ne}(2s)^{-1}$  Zustand. Im Cluster gibt es zusätzlich einen dikationischen Zustand,  $(\text{Ne}(2p)^{-1})_2$ , bei dem die Ladung auf zwei Atome verteilt ist. Dies reduziert die Coulombabstoßung und damit die Gesamtenergie. Der  $(\text{Ne}(2p)^{-1})_2$  Endzustand des ICD liegt energetisch tiefer als der  $\text{Ne-Ne}(2s)^{-1}$  Zustand. Für Experimente mit Ne-Clustern bedeutet dies, dass bei Existenz des ICD-Prozesses mit Überschreiten der Ne-2s-Ionisationsschwelle ICD-Sekundärelektronen beobachtbar sein müssten. Der Gesamtprozess für das Dimer lautet:



Wenn die Photonenenergie  $h\nu$  die Schwelle der Ne-2s-Ionisation überschreitet, können im Elektronenspektrum die 2s-Photoelektronen  $e_{ph}$  beobachtet werden. Ihre Energie ergibt sich nach Gleichung 2.1 und steigt mit zunehmender Photonenenergie an. Die ICD Elektronen  $e_{ICD}$  zeichnen sich wie Augerelektronen durch eine feste kinetische Energie aus. Für Ne-Cluster ist eine breitere Energieverteilung um 1 eV vorhergesagt [14]. Für eine zweifelsfreie experimentelle Bestätigung des Intramolekularen Coulomb Zerfalls ist die Beobachtung eben dieser Elektronen unumgänglich. Im Anschluss an den ICD fragmentiert der Cluster durch Coulombabstoßung (Coulombexplosion).

### 2.1.4 ICD und ETMD in gemischten Clustern

In heteroatomaren Systemen können zusätzlich zum homoatomaren ICD noch weitere strahlungslose nichtlokale Zerfallskanäle zur Verfügung stehen. Abbildung 2.6 oben zeigt einen heteroatomaren ICD-Prozess, bei dem unterschiedliche Elemente am Zerfall beteiligt sind. Dieser verläuft in Analogie zum homoatomaren ICD, wobei Intensitäten und Energien sich vom homoatomaren Fall unterscheiden können. In Abgrenzung hierzu kann im heteroatomaren Fall zusätzlich ein vom ICD verschiedener, in Abbildung 2.6 unten dargestellter Zerfallskanal an Bedeutung gewinnen [2]. Hierbei wird der Zerfall nicht wie beim ICD durch einen ultraschnellen Energietransfer an das Nachbaratom bestimmt, sondern es kommt zum Austausch eines Elektrons. Die ursprüngliche Vakanz wird durch ein Elektron aus der Valenz des Nachbaratoms gefüllt. Auch das Sekundärelektron stammt von diesem Atom. Nach dem Zerfall befindet sich das Nachbaratom in einem dikationischen Endzustand, während das Atom mit der ursprünglichen Vakanz neutral ist. Im Gegensatz zum ICD, der durch die Coulomb Abstoßung zwischen den Ladungen angetrieben wird, wird dieser Zerfall durch den Elektronentransfer bestimmt. Er erhält den Namen: Electron Transfer Mediated Decay (ETMD). Rechnungen für ein Dimer bestehend aus einem Ar- und einem Ne-Atom zeigen [2], dass für ein Ne-2s-Loch der in Abbildung 2.6 oben dargestellte heteroatomare ICD möglich ist. Die Auffüllung des Ne-2s-Lochs findet durch Rekombination eines Ne-2p-Elektrons statt. Die überschüssige Energie führt über einen ultraschnellen Prozess zur Emission eines Ar-3p-Elektrons in den Endzustand  $\text{Ne}(2p)^{-1}\text{-Ar}(3p)^{-1}$ . Die Rechnungen zeigen auch, dass in Ergänzung zum heteroatomaren ICD speziell bei kleinen interatomaren Abständen beim Ne-Ar-System der oben angesprochene ETMD (Abbildung 2.6 unten) an Bedeutung gewinnt. Die Rekombination des Ne-2s-Lochs erfolgt mit einem Ar-3p-Elektron. Die überschüssige Energie verlässt das System durch Emission eines weiteren Ar-3p-Elektrons. Es bildet sich der  $\text{Ne-Ar}(3p)^{-2}$  Endzustand. Für beide Zerfallskanäle

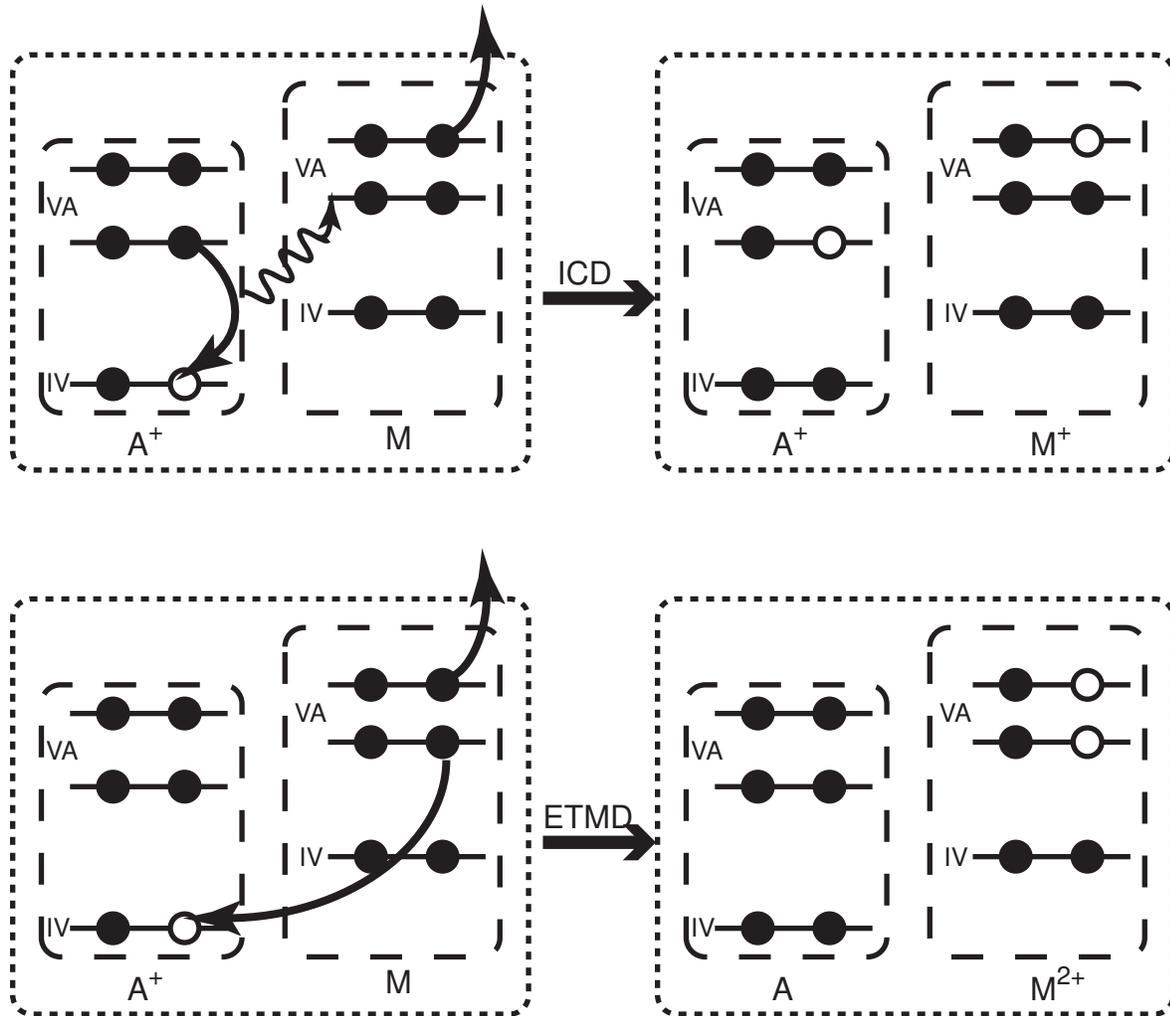
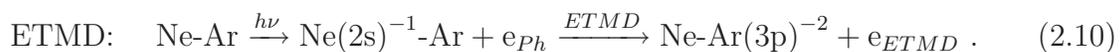


Abbildung 2.6: Strahlungslose Zerfälle in heteroatomaren Systemen. Oben: Heteroatomarer ICD, Unten ETMD: Im Gegensatz zum ICD kommt es beim ETMD zu einem Elektronentransfer zwischen den Atomen.

können folgende Reaktionsgleichungen erstellt werden:



Beim Gleichgewichtsabstand des innervalenzionisierten  $\text{Ne}(2p)^{-1}\text{-Ar}$  Zustands von  $2,9 \text{ \AA}$  läuft der  $\text{Ne-Ar-ICD}$  um fast drei Größenordnungen schneller ab als der  $\text{ETMD}$ . Die zu erwartende spektrale Intensität des  $\text{ETMD}$ -Prozesses ist dementsprechend gering. Wie in Abbildung 2.7 dargestellt verlaufen die Potentialflächen des  $\text{Ne}(2s)^{-1}\text{-Ar}$

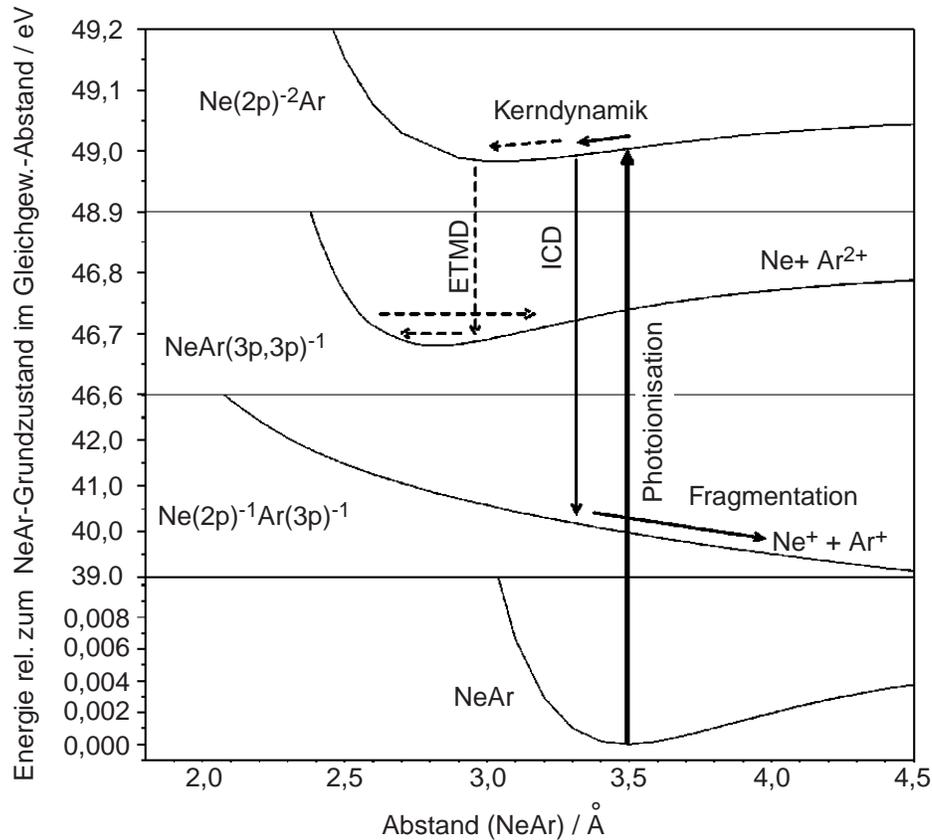


Abbildung 2.7: Potentialflächen der am ETMD und ICD beteiligten Zustände bei NeAr-Clustern [2]. Illustration mit freundlicher Genehmigung von Lorenz Cederbaum.

und der Ne-Ar(3p)<sup>-2</sup> Zustände anders als beim ICD Ne(2s)<sup>-1</sup>-Ar(3p)<sup>-1</sup> Zustand nahezu parallel [2]. Aus diesem Grund werden für den ICD Prozess sekundäre Elektronen mit einer breiten Energieverteilung (5-10 eV) vorhergesagt, wohingegen die zu beobachtenden Elektronensignale bei ETMD eine schmale Energieverteilung aufweisen sollten. Darüberhinaus kommt es beim ETMD im Gegensatz zum ICD nicht zu einer sofortigen Fragmentation des Systems, da die Ne-Ar(3p)<sup>-2</sup> Potentialkurve ein Energieminimum in einer bindenden Konfiguration besitzt. Der dikationische Ne-Ar(3p)<sup>-2</sup> Endzustand des ETMD ist aufgrund der möglichen Spinorientierungen der zwei fehlenden Elektronen in drei energetisch verschiedene Unterzustände aufgefächert. Damit ergeben sich für den ETMD drei mögliche Übergänge, die im Elektronenspektrum zu schmalen Linien bei 2, 4 und 6 eV führen sollen.

### 2.1.5 Theoretische Beschreibung des ICD

Beim Interatomaren Coulomb Zerfall handelt es sich um einen Mechanismus, der einen Ionisationsschritt enthält. Derartige Prozesse sind in quantenchemischen Rechnungen schwer zu beschreiben, da die Wellenfunktion, die das Elektron im Kontinuum beschreibt, weder quadratintegabel ist, noch durch einen endlichen Satz solcher Funktionen repräsentiert werden kann [46]. Damit stehen viele Standardmethoden der Quantenchemie nur eingeschränkt zur Verfügung [47].

Die theoretischen Untersuchungen zum ICD fanden in zwei Teilen statt. In einem ersten Schritt wurde mit Hilfe von Greens-Funktionen untersucht, ob der Zerfallskanal energetisch besteht [3]. Die Greens-Funktionen-Methode stellt eine alternative störungstheoretische Beschreibung von quantenmechanischen Problemen dar. Ihr Vorteil liegt in einer deutlich höheren Genauigkeit bei der Berechnung von spektralen Energien gegenüber konventionellen Verfahren. Bei der Greens-Funktionen-Methode wird das System zuerst durch Feynman-Diagramme beschrieben. Diese werden dann in Greens-Funktionen übersetzt. Im Endergebnis liefert die Fouriertransformierte der Greens-Funktion direkt die gesuchte Energie, ohne dass explizit Wellenfunktionen aufgestellt werden müssen. Es zeigt sich, dass ICD energetisch für Vakanzen der inneren Valenz möglich ist [3].

In einem zweiten Schritt wurde anschließend mit den Methoden der analytischen Fortsetzung berechnet, wie effektiv der zuvor gefundene ICD ist, d.h. es wurden die Lebensdauern der beteiligten Zustände bestimmt [7–10]. Um die Wellenfunktion des auslaufenden Elektrons mit einem Standard Gaussian-Basissatz zu beschreiben, wurde der Hamiltonoperator analytisch in die komplexe Ebene fortgesetzt. Es wird ein komplexes Absorberpotential [48] eingeführt, welches auf das auslaufende Elektron wirkt und die Quadratintegabilität der ehemals Kontinuumswellenfunktion erzwingt. Auf diese Weise konnten neben den Ionisationsenergien noch die Lebensdauern der am ICD beteiligten Zustände bestimmt werden. Es konnte gezeigt werden, dass der ICD für die untersuchten Systeme auf einer fs-Zeitskala abläuft.

Zusammenfassend können aus den theoretischen Arbeiten folgende Vorhersagen zum ICD gemacht werden:

- Voraussetzung für ICD ist bis jetzt ein System, an dem Atome der zweiten Periode wie O, F, Ne in schwach gebundener Form beteiligt sind [11].
- Als Bindungen kommen van-der-Waals [2, 8, 9, 13, 14, 49] oder Wasserstoffbrückenbindungen [3–5, 7, 10] in Frage.
- Ausgangspunkt für den ICD ist bis jetzt eine Vakanz der inneren Valenz, also ein  $2s^{-1}$  Zustand [11].

- ICD ist ein sehr schneller Prozess, der auf einer fs-Zeitskala abläuft [11]. Die genaue Geschwindigkeit hängt von der Art des Systems, insbesondere von der Anzahl der möglichen Zerfallskanäle ab. Die Wahrscheinlichkeit einer Beteiligung eines Nachbaratoms am Zerfall fällt mit der sechsten Potenz seines Abstandes [11]. Die Anzahl der direkten Nachbarn ist damit für den Zerfall entscheidend. Die Lebensdauer eines  $2s^{-1}$  Zustandes fällt etwa proportional zu der Anzahl an direkten Nachbaratomen ab [9]. Die Art der Bindung zwischen den beteiligten Atomen ist für die Geschwindigkeit des ICD wichtig. ICD in Systemen mit Wasserstoffbrückenbindungen ist mehrfach schneller als in van-der-Waals gebundenen Systemen, da hier die Bindungslängen etwas kleiner als bei van-der-Waals gebundenen Systemen bei gleichzeitig größerem Orbitalüberlapp sind [2, 5, 7–10, 13, 14].
- Die theoretisch erwarteten ICD Elektronensignale sind breite Strukturen. Die Potentialflächen des  $\text{Ne-Ne}(2s)^{-1}$  Zustandes und des  $(\text{Ne}(2p)^{-1})_2$  verlaufen nicht parallel. Dies führt durch die Kerndynamik zu einem breiten Signal im Elektronenspektrum. Beim Dimer hat das ICD Signal eine Linienbreite von ca. 1 eV (FWHM) mit Maximum um 0,6 eV [14].
- Im Anschluss an den ICD fragmentieren die Systeme aufgrund von Coulombabstoßung [3]. Der letzte Punkt ist wichtig für die Bedeutung von ICD.

# Kapitel 3

## Experimentelles

Wie bereits erwähnt, wurden die hier vorgestellten Untersuchungen an durch van-der-Waals Kräfte gebundenen Neon-Clustern durchgeführt. Diese gehören zu den ersten Systemen, für die ICD vorhergesagt wurde [8]. Obgleich Ne-Cluster keineswegs einfach herzustellen sind, haben sie eine Reihe von Vorteilen. So sind Elektronenspektren von atomarem Neon seit längerem in guter Qualität bekannt, durch die Edelgaseigenschaft muss nicht mit Reaktionsprodukten gerechnet werden, Neon ist ungiftig, unbrennbar und greift den experimentellen Aufbau nicht an.

Voraussetzung für den ICD in Ne-Clustern ist eine 2s-Vakanz. Dieser Zustand kann durch Photoionisation erzeugt werden. Die nötige Anregungsenergie liegt etwa bei 48 eV, also im extrem ultravioletten Bereich des elektromagnetischen Spektrums zwischen UV und weicher Röntgenstrahlung. In diesem Frequenzbereich stehen im Labormaßstab gegenwärtig keine Strahlungsquellen mit einstellbarer Frequenz und ausreichendem Photonenfluss zur Verfügung. Aktuelle Entwicklungen im Bereich der Laserphysik sowie das Interesse der Halbleiterindustrie an Plasmalichtquellen werden dies möglicherweise innerhalb der nächsten Jahrzehnte ändern [50, 51]. Das ‚Arbeitstier‘ in diesem Energiebereich stellt jedoch die Synchrotronstrahlung da. Die Daten der vorliegenden Arbeit wurden mit Synchrotronstrahlung bei BESSY<sup>1</sup> in Berlin-Adlershof gemessen.

Die zu dieser Arbeit gehörenden Experimente an Synchrotronstrahlungsquellen sind in der Tabelle 3.1 aufgelistet. Das erste Experiment zum Nachweis des ICD-Effektes fand bereits vor Beginn dieser Arbeit als Kooperation zwischen Thomas Möller und Uwe Hergenbahn am HASYLAB statt. In dieser Strahlzeit wurde erstmals die Erzeugung von excitonischen Anregungen durch inelastische Photoelektronenstreuung in van-der-Waals Clustern beobachtet [45], jedoch stellte sich bald heraus, dass der

---

<sup>1</sup>BESSY GmbH, Albert-Einstein-Str. 15, 12489 Berlin-Adlershof

verwendete experimentelle Aufbau sich nicht für den Nachweis der niederenergetischen ICD-Elektronen eignete. Ein für den Nachweis der niederenergetischen ICD-Elektronen entwickelter Neuaufbau fand, wie aus Tabelle 3.1 ersichtlich ist, in zwei Schritten statt. Für die ersten beiden Strahlzeiten wurde passend zu einer bereits existierenden

Jahr	Monat	Strahlrohr	Ergebnis	Verbesserungsbedarf
1999	Juni	BW3 HASYLAB	Excitonen in vdW Clustern	Neuaufbau für ICD-Nachweis nötig
2001	Dezember	U125/1-PGM	ZEKE Elektronen Unterdrückung entwickelt, Cluster o.k.	Aufbau einer eigenen Clusterquelle
2002	Mai	U125/1-PGM	<b>ICD gemessen</b>	Aufbau einer eigenen Clusterquelle
2003	Januar	U125/1-PGM	ICD mit eigener Quelle reproduziert	diverse Verbesserungen und Reparaturen an Quelle
2003	März	I411 Max-Lab	kaum Transmission unter 3 eV, Lebensdauerbreiterung bei Ne <sub>2s</sub>	
2003	August	U125/2-SGM	ICD in hoher Qualität in Ne und Ne/Ar	besserer Strahlmonitor

Tabelle 3.1: Strahlzeiten zum ICD: Die Tabelle dokumentiert die Messzeiten und Entwicklungsschritte zum Nachweis des ICD. Das erste Experiment am BW3 fand noch ohne mich statt. Im März 2003 habe ich an einer Strahlzeit der Gruppe Björneholm am Max Lab Lund, Schweden teilgenommen.

Vakuumkammer ein Expansionskammereinsatz für die Erzeugung der Cluster aufbaut. Die Cluster selbst wurden in den ersten beiden Strahlzeiten mit Quellen aus der Gruppe von Thomas Möller erzeugt [52–54]. Nachdem das Experiment soweit optimiert war, und auch schon die ersten ICD-Elektronen gemessen wurden, habe ich eine eigene Clusterquelle konstruiert und fertigen lassen. Diese wurde dann im Labor getestet und in der dritten und vierten Strahlzeit eingesetzt. Im März 2003 habe ich an einem Clusterexperiment der Gruppe Björneholm von der Universität Uppsala am Max-Lab teilgenommen. In begrenzter Zeit ist es uns dort jedoch nicht gelungen, die Detektortransmission so zu verbessern, dass eine direkte Messung von ICD-Elektronen

möglich gewesen wäre. Es konnten jedoch andere Hinweise für den ICD gefunden werden. Durch ICD wird die Lebensdauer der  $\text{Ne}(2s)^{-1}$  Zustände im Cluster stark verkürzt. Die resultierende spektrale Verbreiterung des Ne-2s-Photoelektronensignals konnte nachgewiesen werden. Auf diese Arbeit wird im Diskussionskapitel näher eingegangen. Darüber hinaus wurden in dieser Strahlzeit u.a. gemischte van-der-Waals Cluster durch Koexpansion zweier Gase erzeugt. Diese Technik wurde in der darauffolgenden Strahlzeit auch bei BESSY eingesetzt.

In diesem experimentellen Teil der Arbeit soll zuerst auf die Erzeugung der zur Anregung benötigten Synchrotronstrahlung eingegangen werden. Im Anschluss möchte ich mich, nachdem ich kurz das verwendete Elektronenspektrometer vorgestellt habe, dem Thema Clustererzeugung widmen. Hier stelle ich neben theoretischen Betrachtungen auch die für diese Arbeit gemachten Neuentwicklungen vor. Danach werde ich auf weitere instrumentelle Aspekte des Experimentes eingehen. Abschließend stelle ich noch den grundsätzlichen Ablauf der Messungen vor.

### 3.1 Die Synchrotronstrahlung

Beschleunigte Ladungen emittieren elektromagnetische Strahlung. Bewegen sich Ladungen mit Geschwindigkeiten nahe der Lichtgeschwindigkeit, so wird die Strahlung im Laborsystem aufgrund relativistischer Effekte zu kürzeren Wellenlängen verschoben sowie stark in Bewegungsrichtung gebündelt (s. Bild 3.1). An einem Teilchenbeschleuniger wurde die Strahlung erstmals 1947 am 70 MeV Synchrotron von General Electric visuell beobachtet, woraus die Bezeichnung Synchrotronstrahlung resultiert [55]. Synchrotronstrahlung hat heute eine große Bedeutung als Lichtquelle für ein weites



Abbildung 3.1: Synchrotronstrahlung im Ruhesystem des Elektrons (links) und im Laborsystem (rechts). Durch relativistische Effekte ist die Synchrotronstrahlung stark blauverschoben und in Vorwärtsrichtung gebündelt. Illustration mit freundlicher Genehmigung von David Attwood [50, 51].

Spektrum an wissenschaftlichen und technischen Anwendungen, da sich die Eigenschaften der Strahlung durch die Art der Beschleunigung der sie emittierenden Ladungen

direkt beeinflussen lassen. So ist etwa mit Synchrotronstrahlung ein Wellenlängenbereich lückenlos erfassbar, der sonst experimentell nicht zugänglich wäre. Sie kann mit hohen Intensitäten und starker räumlicher Bündelung erzeugt werden. Polarisation, Kohärenz und Zeitstruktur können experimentell beeinflusst sowie mathematisch beschrieben werden [56]. Abhängig vom angestrebten Parameterbereich, insbesondere der zu erzeugenden Photonenenergie, haben Synchrotronstrahlungsquellen unterschiedliche Ausmaße. Moderne Anlagen sind meist nationale oder international betriebene Großforschungseinrichtungen, die von vielen Forschungsgruppen unterschiedlicher Institutionen genutzt werden.

BESSY in Berlin-Adlershof ist eine solche Synchrotronstrahlungsquelle der neusten, dritten Generation. Bei BESSY wird, wie bei den meisten anderen Speicherringen für Synchrotronstrahlung, die Strahlung durch beschleunigte Elektronen erzeugt. Bild 3.2 zeigt den grundlegenden Aufbau einer Synchrotronstrahlungsquelle. Die Elektronen werden in einer Hochspannungskathode erzeugt und in einem Mikrotron vorbeschleunigt, bevor sie in das Booster Synchrotron injiziert werden. Dort werden sie auf 1,7 GeV, das entspricht 99,999995 % der Lichtgeschwindigkeit, beschleunigt und anschließend in den Speicherring injiziert. Diese und alle im folgenden angegebenen Daten sind die zum Zeitpunkt der Arbeit aktuellen Betriebsdaten des BESSY Speicherrings. Ein System aus Dipol-, Quadrupol- und Hexupolmagneten mit dazugehöriger Steuerelektronik hält die Elektronen auf ihrer Bahn durch das Ultrahochvakuumgefäß des Speicherrings. An allen Dipolmagneten werden die Elektronen stark abgelenkt und emittieren breitbandige, tangential vorwärts gebündelte Strahlung. Um diese zu nutzen, wird tangential zur Elektronenbahn das Ultrahochvakuumgefäß verzweigt und so die Strahlung über Beamlines, in die meist auch Monochromatoren eingebaut sind, zum jeweiligen Experiment geleitet.

Um die Energieverluste der Elektronen durch die von ihnen ausgesandte Strahlung zu kompensieren, befindet sich an einer Stelle des Speicherrings ein Hohlraumresonator (RF Cavity), der ein elektrisches Wechselfeld mit einer Frequenz von 500 MHz in Flugrichtung der Elektronen anlegt. Dies erzeugt in der Elektronenverteilung des Speicherrings eine diskrete Zeitstruktur, bei der die Elektronen nun in Paketen – Bunches oder Buckets genannt – konzentriert auftreten. Der Resonator wird so betrieben, dass Elektronen eines solchen Bunches abhängig von ihrer Ankunftszeit am Resonator, d.h. in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie, unterschiedlich stark beschleunigt, ggfs. sogar abgebremst werden. So ist es möglich, alle Elektronen im Speicherring über längere Zeit bei der oben angegebenen Betriebsenergie von 1,7 GeV zu halten.

Durch Stöße mit anderen Elektronen und Restgasatomen [57] gehen jedoch regelmäßig Elektronen verloren. Eine typische Halbwertszeit für den Ringstrom beträgt 8 bis 10 Stunden. Aus Effektivitätsgründen findet jedoch mehrmals täglich eine Neuinjekti-

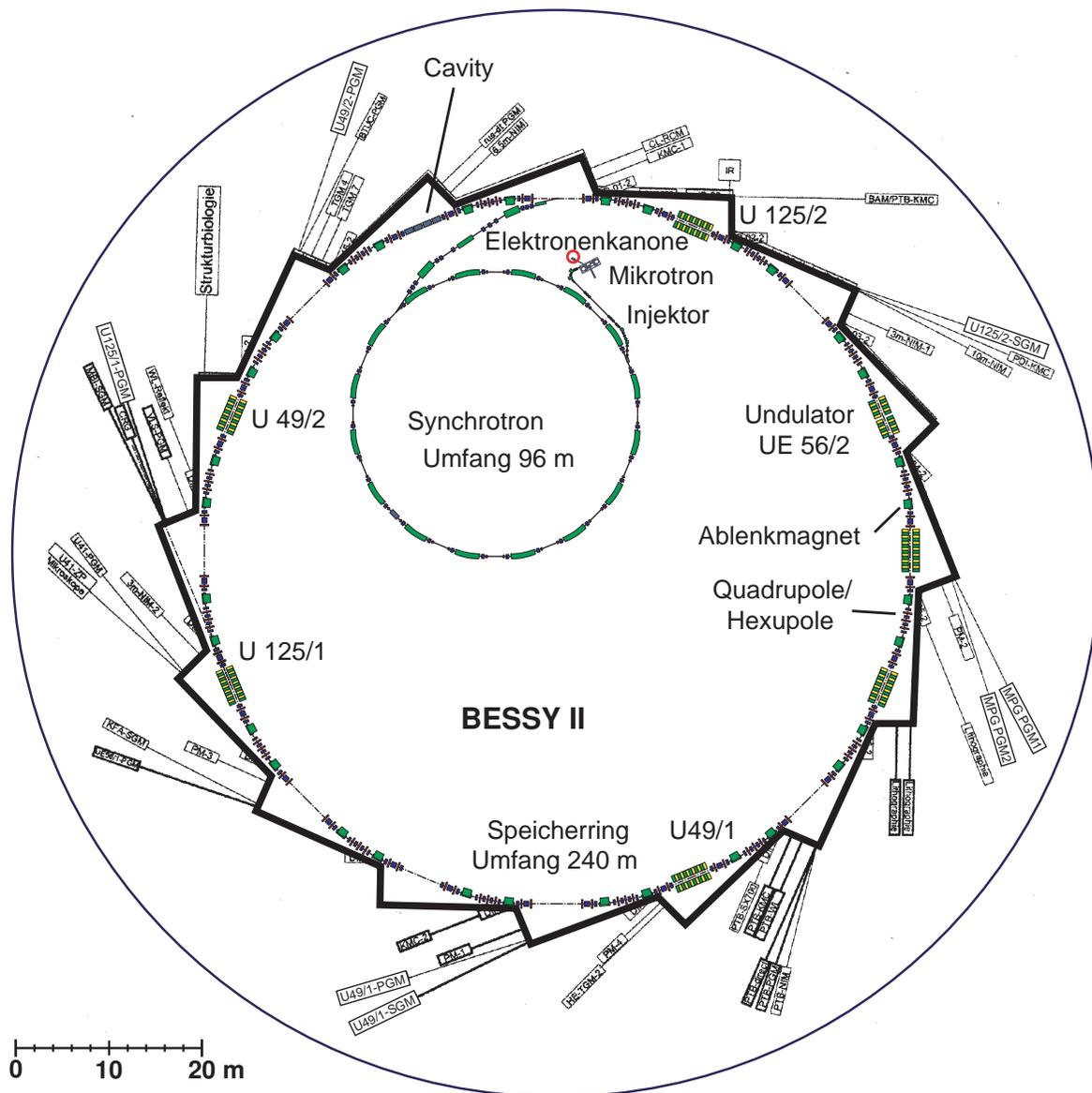


Abbildung 3.2: Synchrotronstrahlungsquelle: BESSY Die Strahlung wird im Speicherring an Dipolmagneten und s.g. Insertion Devices erzeugt.

on statt, bei der die alten Elektronen aus dem Speicherring entfernt und neue nach dem oben beschriebenen Muster injiziert werden. Typische Anfangsringströme liegen bei 230 mA. Aktuelle Anlagen besitzen neben den Dipolmagneten jedoch noch andere Strahlungsquellen, s.g. Insertion Devices, die sich in den geraden Abschnitten des Speicherrings befinden. Die modernsten von ihnen, Undulatoren, produzieren ein fast monochromatisches, exzellent fokussierbares Spektrum, wobei die Photonenenergie

vom Nutzer eingestellt werden kann. Auf die Funktionsweise eines Undulators soll im folgenden näher eingegangen werden. Die Darstellung folgt dabei Attwood [50, 51].

## Undulator

Undulatoren bestehen aus einer Abfolge alternierend angeordneter Magnetstrukturen mit  $N$  Perioden der Länge  $\lambda_U$ . Bild 3.3 zeigt den Aufbau eines gebräuchlichen Hybrid-Type-Undulators. Das Feld im Inneren wird bei diesem Aufbau durch Permanentmagnete erzeugt und durch Polschuhe aus Weicheisen im Zwischenraum konzentriert. Dieser Aufbau hat den Vorteil, dass sich auf kleinstem Raum ein Feld großer Stärke erzeugen und durch Veränderungen an den Polschuhen gut justieren lässt [58]. Die relativistischen Elektronen durchlaufen den Undulator auf einer sinusförmigen Bahn. Im Ruhesystem des Elektrons ist die Periodenlänge des Undulators und damit auch die Wellenlänge der emittierten Dipolstrahlung um den Lorentz-Kontraktionsfaktor  $\gamma = 1/\sqrt{1-v^2/c^2}$ , mit  $v$  als Elektronen- und  $c$  als Lichtgeschwindigkeit, verkürzt. Aus Sicht des Laborsystems wird diese Wellenlänge durch relativistische Dopplerverschiebung zu kürzeren Wellenlängen, d. h. höheren Energien verschoben sowie sehr stark in Vorwärtsrichtung gebündelt. Die abgestrahlte Wellenlänge eines Undulators ergibt sich zu:

$$\lambda = \frac{\lambda_U}{2\gamma^2} \left( 1 + \frac{K^2}{2} + \gamma^2\theta^2 \right), \quad (3.1)$$

wobei  $\theta$  den aus der Dopplerverschiebung stammenden Winkel im Bogenmaß zwischen Undulatorachse und Beobachtungsrichtung angibt. Der Wert  $K = 0,9337B_0\lambda_U$  stellt einen dimensionslosen, für Undulatoren typischen Parameter dar, mit  $B_0$  als Magnetfeld zwischen den Polen in Tesla und der Periodenlänge  $\lambda_U$  in cm.

Durch Verändern des Abstands der beiden Undulatorhälften und der dadurch hervorgerufenen Veränderung des Magnetfeldes im Zwischenraum lässt sich die Energie der erzeugten Strahlung stufenlos einstellen. Durch Zufahren des Undulatorgaps wird die Stärke des Magnetfeldes im Undulator vergrößert und die Elektronen werden stärker transversal ausgelenkt. Folglich nehmen die longitudinale Geschwindigkeit, mit der die Elektronen die  $N$  Perioden durchlaufen, sowie die Energie der emittierten Strahlung ab.

Tatsächlich ist die Veränderung der longitudinalen Elektronengeschwindigkeit aufgrund der transversalen Auslenkung zeitabhängig. In einem mitbewegten Referenzsystem führt das Elektron in longitudinaler Richtung eine Schwingung mit der doppelten Frequenz der transversalen Schwingung aus, insgesamt hat seine Bahn die Form einer ‚Acht‘. Dies führt zum Auftreten von Undulatorstrahlung 2. Ordnung mit doppelter

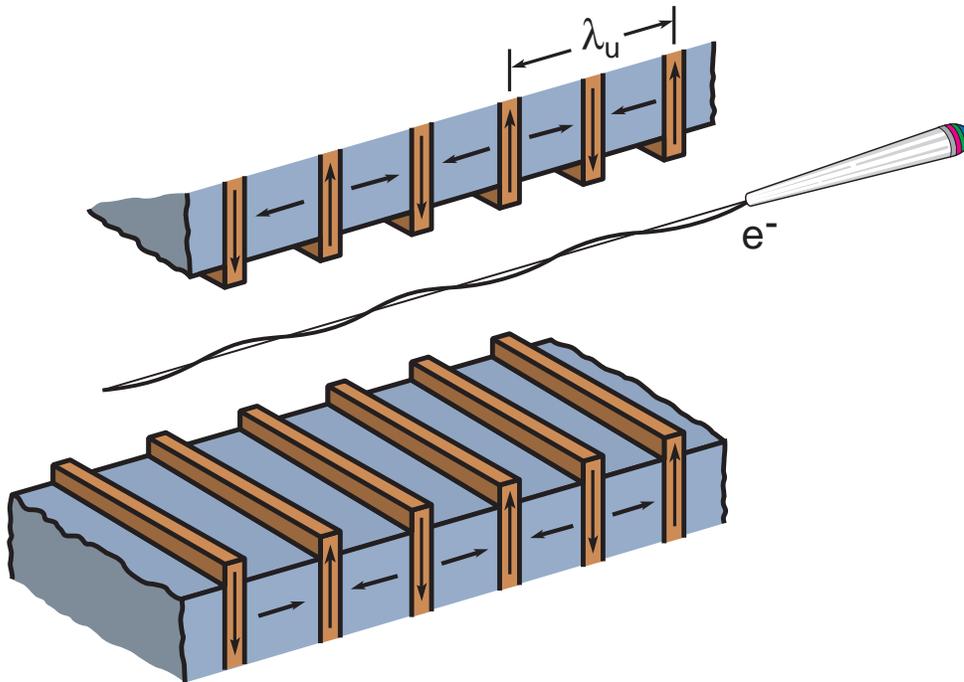


Abbildung 3.3: Ein Undulator besteht aus alternierend angeordneten Magnetstrukturen mit  $N$  Perioden der Länge  $\lambda_U$ . Die relativistischen Elektronen durchlaufen ihn auf einer sinusförmigen Bahn, was zu einer monochromatischen, in Bewegungsrichtung gebündelten Strahlungskeule führt. Illustration mit freundlicher Genehmigung von David Attwood [50, 51]

Photonenenergie der Fundamentalen. Diese hat jedoch in Longitudinalrichtung aufgrund der Richtungsabhängigkeit der Dipolstrahlung keine Intensität. Durch Überlagerungen der Elektronenbewegungen entstehen weitere Harmonische. Die Harmonischen ungerader Ordnung sind im Undulatorspektrum in Beobachtungsrichtung der Mittellachse des Undulators vorhanden, die geraden Ordnungen wegen der o.g. Richtungsabhängigkeit jedoch nicht. Die Bedeutung der Oberschwingungen nimmt mit steigendem  $K$ -Parameter auf Kosten der Fundamentale stark zu. Mit weiterem Ansteigen des  $K$ -Wertes verschieben sich die Fundamentale und die niedrigzahligen Harmonischen zu geringeren Photonenergien. Auf ihre Kosten gewinnen energetisch eng beieinanderliegende höherzahlige Harmonische an Bedeutung. Auf diese Weise entsteht eine quasikontinuierliche Emission bei höheren Photonenergien. Dieser Effekt wird dadurch verstärkt, dass bei größeren  $K$ -Werten die Elektronenbahn von einer annähernd sinusförmigen Bahn in eine an den jeweiligen Magnetpolen sprunghaft verlaufende Form übergeht. Dies wirkt sich in der Frequenzdomäne als eine Aufweitung der Linien aus. Eine solche Strahlungsquelle mit einem starken Magnetfeld und einer breiten Emission

wird Wiggler genannt. Bis zu einem  $K$ -Wert von 1,0 verhält sich ein Insertion Device als idealer Undulator, typische Wiggler haben  $K$ -Werte größer 10. Im Zwischenbereich besitzen die Emissionsspektren sowohl Ansätze von noch trennbaren niedrigzahligen Harmonischen als auch einen Kontinuumsbereich bei höheren Energien. Für viele Experimente ist Undulatorstrahlung besser geeignet, da sie gegenüber der Wigglerstrahlung bei gleicher Leistung eine sehr viel kleinere Strahldivergenz hat. Dies ergibt sich aus einer beim Undulator im Vergleich zum Wiggler viel kleineren Richtungsabweichung der Strahlung durch die Transversalbewegung der Elektronen.

## Undulatoren bei BESSY

Die Daten dieser Arbeit stammen von vier Messperioden von jeweils zwei Wochen an von BESSY bzw. dem Berliner Universitätsverbund für Synchrotronstrahlung (BUS) betriebenen Messplätzen an den Undulatoren U125/1 und U125/2 bei BESSY. Die meisten hier gezeigten Spektren stammen von unserer letzten Strahlzeit im Sommer 2003 am U125/2, die anderen Strahlzeiten fanden am U125/1 statt. Beide sind Hybrid-typeundulatoren (s. Bild 3.3) und haben 32 Perioden mit der Länge  $\lambda_U$  von 125 mm. Wenn sie maximal geschlossen sind, erzeugen beide Undulatoren ein Feld von etwas mehr als einem Tesla. Beim U125/1 ergibt sich ein maximaler  $K$  Wert von 13,6. Der U125/2 lässt sich etwas mehr zufahren, hier ist ein  $K$  Wert von 15,9 möglich. In diesem Bereich verhalten sich die Insertion Devices als Wiggler. Bei den Experimenten zum ICD Effekt lag der  $K$ -Wert bei maximal 3. In diesem Bereich hat die Fundamentale bereits an Energie verloren aber das Spektrum ist noch durch gut trennbare Harmonische geprägt.

Der Hauptunterschied zwischen dem U125/1 und U125/2 besteht im Aufbau der Magnetstrukturen. Beim U125/2 ist die Periodizität der Magnetstruktur geringfügig gestört. Dies führt gegenüber dem periodisch aufgebauten U125/1 bei einem geringen Intensitätsverlust der Fundamentalen zur leichten Photonenenergieverschiebung der höheren Ordnungen [59]. Dieser quasiperiodische Aufbau kann experimentell von großer Bedeutung sein, da viele Monochromatoren höhere Ordnungen, die bei ganzzahligen Vielfachen der zu monochromatisierenden Wellenlänge liegen, nicht vollständig aus dem Spektrum entfernen können. Für das hier vorgestellte Experiment ist die Unterdrückung von Strahlung höherer Ordnung von Bedeutung, da ihre Anwesenheit die photonenergieabhängige Zuordnung von Befunden erschwert. Bereits bei den Messungen am U125/1 wurde jedoch mit Hilfe eines Absorptionsfilters überprüft, ob die hier als vom ICD stammend nachgewiesenen Elektronen durch Photonen höherer Ordnung erzeugt worden sein könnten. Dies wurde jedoch verneint.

## Beamlines bei BESSY

Die Synchrotronstrahlung wird vom Undulator aus über ein auf Ultrahochvakuum evakuiertes Röhrensystem mit optischen Elementen, einer s.g. Beamline, zum Experiment des Nutzers geführt. Auch Beamlines an Undulatoren enthalten normalerweise einen Monochromator. Es ist aber auch möglich, mit Hilfe sehr enger Blenden nur einen engen spektralen Bereich aus der Strahlungskeule des Undulators zu selektieren und so die Strahlung zu monochromatisieren.

Die von uns genutzte Beamline am U125/1 [60, 61] ist mit einem Monochromator mit planem Gitter (PGM), die BUS-Beamline [62] am U125/2 mit einem Monochromator mit sphärischem Gitter (SGM) ausgestattet. Vorteil der SGM-Geometrie ist es, dass sie gegenüber der PGM-Geometrie ein optisches Element weniger besitzt [63]. Dies führt zu einem um den Faktor 2 höheren Photonenfluss beim SGM-Design. Da Undulatorstrahlung höherer Ordnung am U125/2 kein Problem darstellt, ist das Design der BUS-Beamline auf maximale Auflösung optimiert. Die PGM-Beamline besitzt anstatt eines Eintrittsspalt es wie beim SGM-Aufbau einen gebogenen Spiegel, der dafür sorgt, dass das plane Gitter mit kollimiertem Licht angestrahlt wird. Durch den damit verbundenen Freiheitsgrad ist die Beamline sehr variabel entsprechend den Bedürfnissen der Nutzergruppen einsetzbar. Durch Veränderung des Anstrahlwinkels des Gitters ist es möglich, die Beamline auf höchste Energieauflösung, maximalen Photonenfluss oder die Unterdrückung höherer Ordnungen zu optimieren [60, 63]. Bild 3.4 zeigt den Aufbau der Beamline U125/1 PGM. Mit dem horizontalen Ablenkspiegel M1 lässt sich zwischen weiteren am U125/1 gelegenen Beamlines umschalten. So ist es möglich, dass parallel an einem Undulator mehrere Experimente aufgebaut sind und die zur Verfügung stehende Strahlzeit zwischen den Experimenten geteilt wird. Der Spiegel M1 kollimiert das vom Undulator kommende Licht, welches vom Spiegel M2 auf das Gitter G projiziert wird horizontal und vertikal. Es stehen drei plane, goldbeschichtete Gitter mit 300, 600 und 1200 Linien pro mm zur Verfügung. Sie decken einen Energiebereich von 15 bis 600 eV ab. Der horizontale Spiegel M3 fokussiert das Licht horizontal auf den Austrittsspalt. Durch Verringerung der Größe des Austrittsspalts lässt sich die Bandbreite der akzeptierten Strahlung und damit die Energieauflösung einstellen. Die Spiegel M4 und M5 fokussieren das Licht auf einen 1,20 m nach dem letzten Beamlineventil gelegenen Punkt, auf den der Benutzer sein Experiment ausrichten kann. Alle undulatorseitig vom Gitter gelegenen optischen Komponenten und dieses selbst sind wassergekühlt.

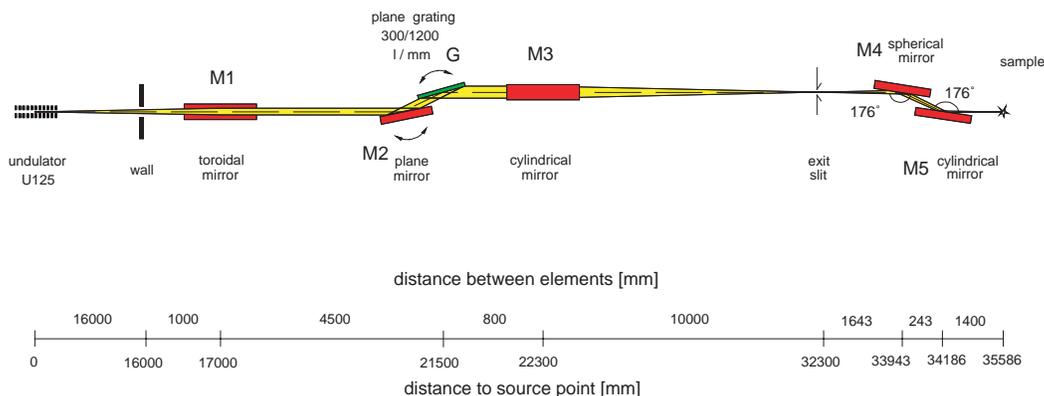


Abbildung 3.4: Beim Strahlrohr U125/1-PGM wird die Undulatorstrahlung vom Spiegel M1 auf das ebene Gitter G kollimiert, wo sie dann monochromatisiert wird. Illustration mit freundlicher Genehmigung von Rolf Follath.

## 3.2 Das Elektronenspektrometer

Zum Nachweis der Elektronen wurde ein dispersives Spektrometer Scienta ES 200<sup>2</sup> [64–67] eingesetzt. Bild 3.5 zeigt den prinzipiellen Aufbau. Die Selektion der Elektronen nach ihrer kinetischen Energie erfolgt hierbei durch ein elektrisches Zentralfeld, welches durch zwei konzentrische Hemisphären auf unterschiedlichen elektrischen Potentialen erzeugt wird. Elektronen hoher kinetischer Energie werden durch das elektrische Feld weniger stark abgelenkt als solche mit geringerer Energie. Innerhalb gewisser Grenzen werden unabhängig von ihrem Eintrittswinkel Elektronen mit gleicher kinetischer Energie nach Durchlauf der Hemisphären in der dispersiven Richtung auf dieselbe Koordinate abgebildet. Zu einer gegebenen Potentialdifferenz gehört eine Elektronenenergie, mit welcher Elektronen den Analysator auf einer zentralen Trajektorie passieren. Diese wird als Passenergie bezeichnet. Auf die Mikrokanalplatten werden Elektronentrajektorien, die in einem Energieintervall von  $\pm 5\%$  der Passenergie liegen, abgebildet. Damit kann das Scienta ES 200 ein Energiefenster von  $10\%$  der Passenergie gleichzeitig

<sup>2</sup>Gammadata, P.O. Box 15120, SE-750 15 UPPSALA

messen. Um bei fester Passenergie Elektronenspektren in einem weiten Energiebereich messen zu können, ist dem Analysator ein rechnergesteuertes elektrisches Linsensystem vorgeschaltet, mit dem die zu messenden Elektronen abgebremst oder beschleunigt werden können, bevor sie in die dispersive Hemisphärensektion eintreten. Der maximale

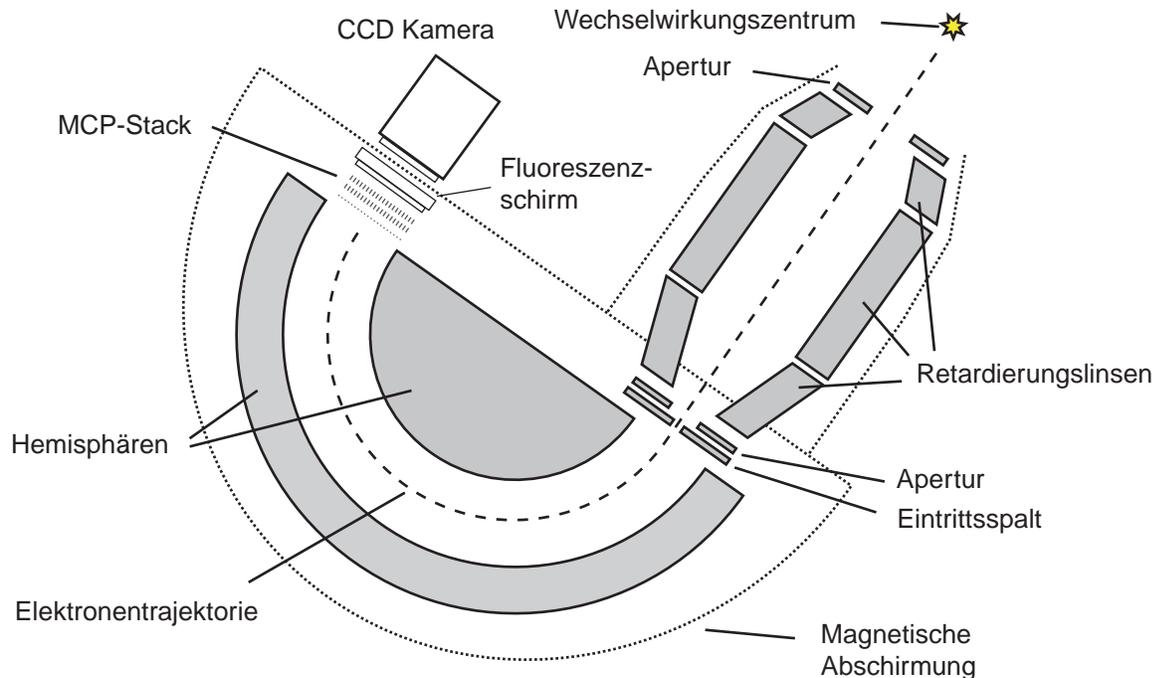


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des hemisphärischen Elektronenanalysators Scienta ES200. Elektronen, die in das elektrostatische Linsensystem eintreten, werden dort abgebremst oder beschleunigt. In den Hemisphären werden die Elektronentrajektorien energetisch aufgefächert und im Detektor ortsaufgelöst nachgewiesen.

Akzeptanzwinkel des SES 200 in dispersiver Richtung hängt von der Wahl des Eintrittspaltes sowie der Elektronen- und Passenergie ab. Er ist jedoch kleiner als  $\pm 8,3$  Grad. Senkrecht zur dispersiven Richtung beträgt der Akzeptanzwinkel  $\pm 8,3$  Grad. Es weist damit nur einen kleinen Anteil der vom Wechselwirkungszentrum stammenden Elektronen nach. Dieser lässt sich durch Schließen des Eintrittspaltes in die Hemisphären verringern. Dies setzt zwar die gemessene Intensität herab, verbessert aber die spektrale Auflösung. Die maximale Auflösung beträgt 10 meV. In nichtdispersiver Richtung bildet das SES 200 die Elektronenverteilung des Wechselwirkungszentrums ab.

Nachgewiesen werden die Elektronen nach Durchlauf der Hemisphären von einer positionssensitiven Anode mit Fluoreszenzschirm. Zunächst treffen die Elektronen auf einen Sekundärelektronenvervielfacher aus zwei runden Mikrokanalplatten mit 50 mm Durchmesser, an denen eine Hochspannung anliegt. Multikanalplatten (MCPs) sind

dünne, an der Ober- und Unterseite elektrisch leitend beschichtete Glasplättchen mit mikroskopischen Durchgangskanälen. Gerät ein Elektron in einen dieser Kanäle, wird es durch die Hochspannung stark in Richtung des Fluoreszenzschirms beschleunigt. Sehr wahrscheinlich trifft es jedoch gegen die Wand des dünnen Kanals und löst dort mehrere Sekundärelektronen aus. Diese werden ihrerseits wieder beschleunigt und treffen zum größten Teil auch auf die Wand, aus der jedes einzelne mehrere Elektronen heraus schlägt. Nach Durchlauf durch zwei dieser Mikrokanalplatten wird ein einzelnes Elektron etwa um den Faktor  $10^4 - 10^6$  verstärkt. Diese Elektronenwolke erzeugt auf dem Fluoreszenzschirm einen Lichtblitz, der mit einer CCD-Kamera erfasst und über eine Ausleseelektronik vom Messrechner aufgenommen wird. Von der Ausleseelektronik existieren zwei Versionen. Bei der einen, als Schwarz-weiß-Version bezeichneten Elektronik lässt sich über eine Triggerschwelle lediglich zwischen Signal und kein Signal unterscheiden, bei der anderen steht eine Graustufenauswertung zur Verfügung. Die in dieser Arbeit quantitativ ausgewerteten Daten wurden mit der Schwarz-weiß-Ausleseelektronik gemessen. Zur Aufnahme von Elektronenspektren stehen zwei Messmodi zur Verfügung: Im fixed Modus werden die Spannungen am Linsensystem des Analysators fest eingestellt. Das Elektronenspektrum ergibt sich einfach durch Addition der Lichtblitze in allen zu einer Energie gehörigen Bildpunkte der CCD-Kamera. Damit steht, wie oben angeführt, in diesem Modus nur ein spektraler Bereich von 10% der Passenergie zur Verfügung. Im scanning Modus hingegen bestehen diese Limitationen nicht. Hier wird für eine einstellbare Zeit bei einer festen Energie gemessen und dann durch Absenken der in der Regel am Linsensystem angelegten Retardierungsspannung der Messbereich zu höheren Energien verschoben. Die Energieverschiebung wird dabei durch die Messsoftware bei der Erstellung der Spektren berücksichtigt. Im scanning Modus wird die Schrittweite dieser Energieverschiebung regelmäßig deutlich kleiner als die gleichzeitig messbaren 10% der Passenergie gewählt. Auf diese Weise überlappen die Messbereiche und mögliche Inhomogenitäten des Nachweissystems fallen durch Mittelung der Spektren heraus. Die Hemisphärenspannung wird in beiden Modi fest eingestellt und nicht verändert, da das Auflösungsverhalten entscheidend von ihr bestimmt wird. Die in dieser Arbeit gezeigten Spektren wurden mit dem scanning Modus gemessen. Der fixed Modus ist insbesondere zum Justieren des Experiments eingesetzt worden.

### 3.3 Cluster

In der Atom- und Molekülphysik versteht man unter Clustern einzelne Aggregate, die aus einer beschränkten Anzahl von Atomen oder Molekülen aufgebaut sind. So unterschiedlich wie die Clustermaterialien und deren Bindung sind auch ihre Herstellungs-

techniken. Je nach Konstituenten kommen van-der-Waals, Wasserstoffbrücken-, metallische, ionische oder kovalente Bindungen in Betracht [68]. Die Wahl des Verfahrens zur Clustererzeugung hängt von Aggregatzustand und Beschaffenheit der Ausgangsstoffe ab. Reines Neon kann nur van-der-Waals Cluster bilden. Da die Bindungsenergien hier sehr niedrig sind (einige hundert meV), sind Ne Cluster nur bei sehr tiefen Temperaturen stabil. Die Atome müssen zusammengefroren werden. Die bei weitem verbreitetste Methode zur Erzeugung von van-der-Waals Clustern ist die adiabatische Abkühlung im Überschalldüsenstrahl. Dabei strömt das Gas, aus dem Cluster gemacht werden sollen, durch eine Düse aus einem Reservoir hohen Drucks ins Vakuum. Um zu verstehen, warum und unter welchen Umständen es dabei zur Clusterbildung kommt, muss man sich mit zwei Fragen beschäftigen: Warum kommt es zur Abkühlung und wie bilden sich die Cluster?

### 3.3.1 Temperaturabnahme bei der adiabatischen Expansion

Voraussetzung für eine Abkühlung bei Ausströmen des Gases aus einer Düse ist, dass es hierbei zu vielen Stößen zwischen den Gasteilchen kommt. Die mittlere freie Weglänge der Teilchen muss deutlich kleiner als der Durchmesser  $d$  der Düse sein. Für ein ideales Gas beträgt die mittlere freie Weglänge  $L = kT_0/\sqrt{2}p_0\sigma$ , mit der Boltzmann Konstante  $k$ , der Gas- oder Düsentemperatur  $T_0$ , dem Stagnationsdruck  $p_0$  sowie dem Stoßquerschnitt  $\sigma$ . Der Stoßquerschnitt von Neon beträgt  $0,24 \text{ nm}^2$  [69]. Wichtig ist außerdem, dass im Verlauf der Expansion die Flussgeschwindigkeit größer wird als die lokale Schallgeschwindigkeit  $c_s$ . Für ideale Gase gilt  $c_s = \sqrt{\frac{5}{3}kT/m_t}$  mit der lokalen Temperatur  $T$  und der Teilchenmasse  $m_t$ . Unter diesen Bedingungen ‚weiß‘ das einzelne Teilchen nichts von stromabwärts gelegenen Randbedingungen. Kommt es gleichzeitig zwischen den Teilchen zu sehr vielen Stößen, so führt dies zu einer statistischen Bevorzugung der Bewegungskomponente entlang der Mittelachse der Düse. Nach vielen Stößen haben sich Geschwindigkeit und Richtung angeglichen. Dann fliegen alle Teilchen mit derselben Geschwindigkeit in Strahlrichtung. Ihre Relativgeschwindigkeiten zueinander sind sehr klein, der Strahl ist kalt.

Die Abkühlung lässt sich anhand der reversiblen, adiabatischen Expansion eines idealen Gases abschätzen [70, 71]. Hierbei wird innere Energie in Bewegungsenergie umgewandelt. Für die Enthalpie pro Mol gilt  $\Delta H = -\frac{1}{2}mv^2$ , wobei  $v$  die Strahlgeschwindigkeit und  $m$  die molare Masse der Teilchen darstellt. Für ein ideales Gas gilt aber auch  $\Delta H = C_p\Delta T$ , mit  $C_p$  der molaren Wärmekapazität und  $\Delta T$  der Temperaturänderung. Hieraus ergibt sich, wenn  $C_p$  wie beim idealen Gas temperaturunabhängig ist,

die Strahlgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur als:

$$v = \sqrt{\frac{2C_p}{m}(T_0 - T)}. \quad (3.2)$$

In realistischen Gasexpansionsaufbauten sind Endtemperaturen von Bruchteilen von einem Kelvin üblich. Damit ist  $T \ll T_0$ . Unter Ausnutzung von  $C_p = \frac{5}{2}R$  ergibt sich für die Endgeschwindigkeit bei der Expansion eines idealen Gases

$$v_{max} = \sqrt{\frac{5R}{m}T_0}. \quad (3.3)$$

Im Fall der Kondensation liegen die Endtemperaturen leicht höher, da hier noch Clusterbindungsenergie zu einem Zeitpunkt frei wird, zu dem nicht mehr genug Stöße stattfinden, um diese in kinetische Energie umzuwandeln. Im Cluster gibt es jedoch über die Clusterbindungsenergie noch einen zweiten Mechanismus, der zur Temperaturerniedrigung beiträgt. Der Cluster kann nämlich auch gekühlt werden, indem Teilchen unter Aufbringung der Bindungsenergie von seiner Oberfläche abdampfen.

### 3.3.2 Clusterentstehung und Skalierungsregeln

Obleich die Bildung von Edelgasclustern in einer Überschallexpansion bereits vor etwa 50 Jahren entdeckt wurde [72], besteht bis heute zu ihrer Beschreibung keine geschlossene Theorie. Die theoretische Beschreibung erschwert insbesondere, dass sich bei der Expansion auf engstem Raum die Größen Druck, Temperatur und Dichte um viele Größenordnungen ändern [73]. Thermodynamisch kann es nur zur Kondensation kommen, wenn die Strahltemperatur so weit abgesunken ist, dass sich das Gas im übersättigten Bereich des Phasendiagramms befindet. Allgemein geht man dann davon aus, dass sich die Cluster durch Dreiteilchenstöße bilden. Dabei formen zwei Teilchen ein Aggregat, das dritte Teilchen wird benötigt, um die Energie- und Impulsbilanz auszugleichen. Am Anfang des Kondensationsprozesses wachsen die Cluster durch Anlagerungen von Monomeren, ab einer mittleren Clustergröße von  $\bar{N} = 10$  überwiegen Cluster-Cluster Reaktionen [58, 70].

Grundsätzlich stellt sich bei jedem Experiment mit Clustern die Frage, wie groß die untersuchten Cluster sind und welche Form sie haben. Bei durch Überschallexpansion hergestellten, schwach gebundenen, neutralen van-der-Waals Clustern gibt es entgegen Beobachtungen bei geladenen oder stärker gebundenen Systemen (magische Zahlen) keine Häufung von besonderen Clustergrößen, da die Clusterbildung weit ab vom Gleichgewicht erfolgt. Dennoch nimmt man für die Struktur von Edelgasclustern entweder einen flächenzentriert kubischen oder ikosaederförmigen Aufbau an [74]. Aus massenspektrometrischen Untersuchungen und einer Reihe von Streuexperimenten weiß

man, dass Überschalldüsenstrahlen eine breite Verteilung von Clustergrößen liefern [68, 75–77]. Bei großen Clustern mit mittlerer Clustergröße  $\bar{N} \gg 100$  ist diese Verteilung symmetrisch und hat eine Halbwertsbreite, die in der Größenordnung der mittleren Clustergröße liegt. Bei kleinen Clustern hat die Verteilung jedoch einen exponentiellen Verlauf, d.h., es gibt erhebliche Anteile von Monomeren, Dimeren, Trimeren usw. im Strahl.  $\bar{N}$  entspricht dann nicht mehr der häufigsten Clustergröße [68]. Die genaue Verteilung ist vom experimentellen Aufbau, insbesondere von der Düse und den Expansionsbedingungen, abhängig. Trotzdem ist die Angabe von  $\bar{N}$  sehr sinnvoll, da so Ergebnisse von Clusterexperimenten miteinander verglichen werden können.

Um nicht immer auf ein separates Experiment zur Bestimmung der Clustergrößenverteilung angewiesen zu sein, sind von Hagen [78, 79] Skalierungsregeln entwickelt worden, um die mittlere Clustergröße zumindest näherungsweise aus den thermodynamischen Parametern der Expansion zu bestimmen. Dabei wählte Hagen einen semiempirischen Ansatz, der die Expansions- und Kondensationsprozesse stark vereinfacht. Dieser hat sich als nützlich erwiesen, da er zu Skalierungsregeln führt, die von vielen Gruppen, die die Clustergrößenverteilung experimentell bestimmen können, aufgegriffen und mit Hilfe intrinsischer empirischer Parameter an die jeweils gemessenen Größenverteilungen angepasst wurden. Die so bestimmten Formeln zur Errechnung der Clustergröße von durch Überschallexpansion entstandenen van-der-Waals Clustern stimmen mit recht guter Genauigkeit überein. Im einzelnen gibt es jedoch Abweichungen bei der mittleren Clustergröße bis zu 500%, welche zumindest teilweise auf Artefakte der verwendeten Messmethode zurückzuführen sind. Trotzdem hat sich die so angegebene mittlere Clustergröße zu einem de facto Standard entwickelt. Allerdings ist die Verteilung, wie oben erwähnt, generell sehr breit und somit stellt die Angabe einer Clustergröße immer eine Vereinfachung dar.

Hagen führt in seinen Arbeiten [78, 79] einen Strahlparameter  $\Gamma$  ein, der für eine gegebene Gasart in Abhängigkeit von verschiedenen Düsendurchmessern, -temperaturen und Quelldichten dann den gleichen Wert annehmen soll, wenn das Strömungsfeld der Düse gleich ist. Dieser Parameter enthält eine empirisch zu bestimmende Größe. Um Expansionen und Clusterbildungen von unterschiedlichen Gasen mit einer Formel beschreiben zu können, wird  $\Gamma$  mit thermodynamischen Daten des jeweiligen Gases zu einem dimensionslosen Parameter  $\Gamma^*$  reduziert. Es hat sich experimentell gezeigt, dass sich die Clusterbildung bei der Expansion von verschiedenen Edelgasen mit dieser Reduktion durch eine Formel beschreiben lässt:

$$\Gamma^* = \frac{p_0[\text{mbar}]d_{eq}[\mu\text{m}]^{0,85}}{T_0[\text{K}]^{2,2875}}K_{ch} . \quad (3.4)$$

Dabei ist  $p_0$  der Druck, der an der Düse anliegt in mbar,  $T_0$  die Düsentemperatur in K und  $d_{eq}$  der Düsendurchmesser in  $\mu\text{m}$  für Lochdüsen.  $K_{ch}$  ist der gasabhängige

Reduktionsparameter mit Werten von 185 [ $K^{2,2875} \text{mbar}^{-1} \mu\text{m}^{-1}$ ] für Neon und 1646 [ $K^{2,2875} \text{mbar}^{-1} \mu\text{m}^{-1}$ ] für Argon.

Für die so ermittelten Werte von  $\Gamma^*$  wurden empirische Formeln für die Clustergröße abgeleitet [52, 75–77]. Für Edelgascluster gilt [75]:

$$\bar{N} = a_0 + a_1 \Gamma^* + a_2 \Gamma^{*2} + a_3 \Gamma^{*3} \quad \forall \Gamma^* \leq 350 \quad (3.5)$$

$$\bar{N} = 38,4 \left( \frac{\Gamma^*}{1000} \right)^{1,64} \quad \forall 350 \leq \Gamma^* \leq 1800 \quad (3.6)$$

$$\bar{N} = 33 \left( \frac{\Gamma^*}{1000} \right)^{2,35} \quad \forall \Gamma^* \geq 1800 \text{ Lochdüsen} \quad (3.7)$$

$$\bar{N} = \exp [a_{0'} + a_{1'} (\ln \Gamma^*)^{0,8}] \quad \forall \Gamma^* \geq 1800 \text{ konische Düsen} . \quad (3.8)$$

Wobei  $a_0 = 2,23$ ,  $a_1 = 7,00 \cdot 10^{-3}$ ,  $a_2 = 8,30 \cdot 10^{-5}$ ,  $a_3 = 2,24 \cdot 10^{-7}$ ,  $a_{0'} = -12,83$  und  $a_{1'} = 3,51$  ist. Werden in der Expansion konische Düsen verwendet, verändert sich der Dichteverlauf während der Expansion und der einzusetzende Wert für  $d_{eq}$  vergrößert sich. Wird die Expansion bis zu einer Temperatur, bei der es kaum noch Stöße gibt, im Konus der Düse geführt, so gilt für Edelgase [80]:

$$d_{eq} = 0,736 \frac{d^*}{\tan \alpha} . \quad (3.9)$$

Hier ist  $\alpha$  der halbe Öffnungswinkel des Konusses und  $d^*$  der kleinste Düsendurchmesser. Damit der Expansionsprozess in der Düse weitgehend abgeschlossen wird, muss die Düsenlänge bei einem Mehrfachen des Äquivalentdurchmessers  $d_{eq}$  liegen. Ist die Düse zu lang, kommt es zur Ausbildung einer stehenden Gasgrenzschicht und die voranstehenden Beziehungen verlieren ihre Gültigkeit. Der enorme Vorteil beim Einsatz einer konischen Düse gegenüber einer Lochdüse, die die gleiche Größenverteilung von Clustern erzeugt, liegt in einem um den Faktor  $(d_{eq}/d^*)^2$  verringerten Massefluss [76]. Dies ist für das vorliegende Experiment von besonderem Interesse, da hier aus geometrischen Gründen die Pumpleistung an der Expansionskammer sehr begrenzt ist. Weiterhin senkt der Einsatz von konischen Düsen auch die Betriebskosten erheblich, da die gleichen Cluster mit einer viel kleineren Menge Ausgangsgas erzeugt werden können, der Kühlmittelbedarf geringer ist und wie schon erwähnt eine viel kleinere Pumpleistung benötigt wird.

### 3.3.3 Düsendesign

Für die ersten zwei Messungen bei BESSY II wurde eine Düse der Gruppe Möller verwendet, die im Anhang als Düse A genauer beschrieben ist. Die meisten in dieser Arbeit

gezeigten Spektren wurden jedoch mit einer neuentwickelten Düse erzielt. Abbildung 3.6 zeigt die Öffnungsgeometrie. Weitere Zeichnungen sind im Anhang zu finden.

Das Problem bei der Fertigung derartiger Düsen mit Lochdurchmessern  $d^* \ll 1$  mm

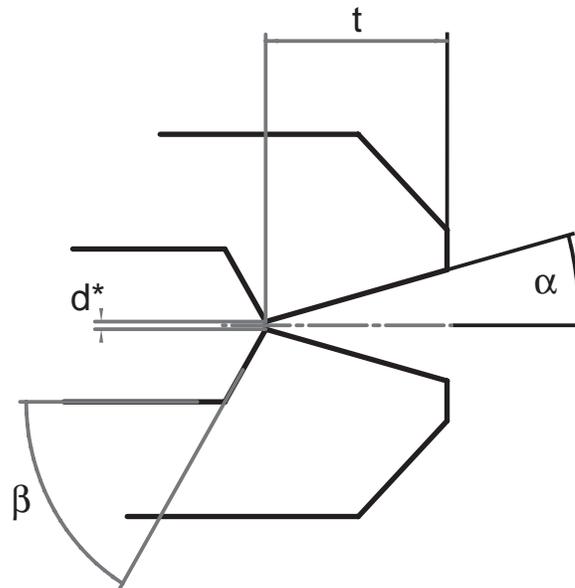


Abbildung 3.6: Geometrie der für diese Arbeit angefertigten Düsen.

liegt in der Erstellung einer sauberen Anrisskante. Mehrere Versuche der Institutswerkstatt des Fritz-Haber-Instituts lieferten keine brauchbaren Düsen. Die eingesetzten Düsen wurden von der Firma Frey<sup>3</sup> nach einem nicht offengelegten Verfahren, vermutlich einer Kombination aus mechanischer Bearbeitung und Elektronenstrahlschneiden gefertigt. Fertigungsbedingt waren in dieser Geometrie nur sehr kurze Konuslängen möglich. Am häufigsten wurde die Düse III eingesetzt. Sie wurde wie alle Düsen aus sauerstofffreiem Kupfer gefertigt, der Lochdurchmesser  $d^*$  beträgt  $100 \mu\text{m}$ , der halbe Öffnungswinkel  $\alpha=15^\circ$ ,  $\beta=45^\circ$  und die Konuslänge  $t=275 \mu\text{m}$ . Die Daten der anderen Düsen finden sich im Anhang. Bei derartig kurzen Konuslängen ist die Expansion am Ende des Konus noch nicht abgeschlossen und Gleichung 3.9 verliert ihre Gültigkeit. Bei Düse VIII ist die Konuslänge im geforderten Bereich [81]. Durch Vergleich von Oberflächen- und Volumenanteil von mit Düse VIII und Düse III gemessenen Clusterphotoelektronenlinien wurde für Düse III der Equivalentdurchmesser als  $d_{eq}=164 \mu\text{m}$  abgeschätzt. Er liegt zwischen dem Durchmesser  $d_{eq} = d^*=100 \mu\text{m}$  für die Lochdüse und dem nach Gleichung 3.9 als  $275 \mu\text{m}$  berechneten Wert. Dies ist eine grobe Nähe-

<sup>3</sup>Werkstätten für Präzisionsmechanik, Günther Frey GmbH und Co. KG, Walkenriederstraße 19, 12347 Berlin

rung. Sie wird jedoch im weiteren verwendet. Es wurden auch Düsen mit längerem Konus gefertigt, aber nicht mehr im Experiment eingesetzt (s. Anhang).

### 3.3.4 Die Clusterquelle

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Quelle zur Erzeugung von van-der-Waals Clustern neu aufgebaut. Dabei sollten Düsentemperaturen deutlich kleiner 77 K, der Temperatur von flüssigem Stickstoff, erreichbar sein. Dies ist nur mit einer aufwendigen Kühlung mit verflüssigtem Helium zu realisieren. Die tiefen Temperaturen ermöglichen lt. Formel 3.4 den Aufbau eines kompakten Designs der Expansionskammer bei vergleichsweise geringer Pumpleistung. In den ersten beiden Strahlzeiten bei BESSY wurde mit zwei verschiedenen Clusterquellen aus der Gruppe von Thomas Möller experimentiert. Die dabei gesammelten Erfahrungen sowie die starken und schwachen Punkte dieser Quellen wurden in die Neuentwicklung einbezogen. Als positiv fielen bei diesen Quellen insbesondere die kompakten Abmessungen, die Austauschbarkeit der Düse, ein axial angebrachter, durch die Düse scheinender Justierlaser sowie ein aktiver Temperaturcontroller auf.

Negativ auf den Versuchsablauf wirkte sich bei beiden Quellen die recht einfache mechanische Konstruktion aus. Diese äußerte sich insbesondere darin, dass die mechanische Einstellung der Düsenposition nicht gänzlich reproduzierbar war und sich bei Evakuieren der Kammer und Herunterkühlen der Quelle verschob. Ein weiteres häufiges Problem ist das Einfrieren der Düse bei tiefen Temperaturen.

Zusätzlich zu diesen generellen Überlegungen soll die Clusterquelle keine Magnetfelder erzeugen, da diese sich negativ auf den Nachweis der niederenergetischen Elektronen auswirken. Dies wird durch die Auswahl von nichtmagnetischen Materialien sowie einer geeigneten Anordnung der Heizdrähte für die aktive Temperaturkontrolle erreicht.

Der Cryostat (s. Bild 3.7) der Clusterquelle besteht aus einem zylinderförmigen Stück sauerstofffreien Kupfer, in das schneckenförmig auf der Außenseite eine Einfräsung für das Kühlmittel eingebracht ist. Zum Abschluss dieses Kanals gegen das Vakuum wurde eine passgenaue Hülse aus sauerstofffreiem Kupfer aufgeschoben und heliumdicht verlötet. So entsteht ein mit einem Dimrothkühler vergleichbarer Cryoaufbau. In diesen Block sind Zu- und Abführungsleitungen für das Kühlmittel sowie axial eine Leitung für das Clustergas eingelötet. Alle Leitungen sind aus amagnetischem Edelstahl. Das Innere des Cryostaten ist mit Teflon ausgekleidet, um ein Festfrieren von Clustergas im Inneren des Cryostaten so weit wie möglich zu verhindern. Der Cryostat ist mit einem speziellen Düsenwechselsystem ausgestattet. Die Abdichtung und die thermische An-

kopplung erfolgen mittels eines 1,5 mm dicken Ringes aus Indiumfolie<sup>4</sup> (s. Anhang), der in eine Ausbuchtung zwischen Düse und Cryostat gepresst wird. Das Design ermöglicht es, durch ungleichmäßiges Anziehen der Düsenbefestigungsbolzen Winkelfehler bis zu einigen Grad auszugleichen, ohne dass dabei die Dichtungs- und Ankopplungseigenschaften verloren gehen.

Um die thermische Stabilität während der Experimente zu verbessern, ist ein optional

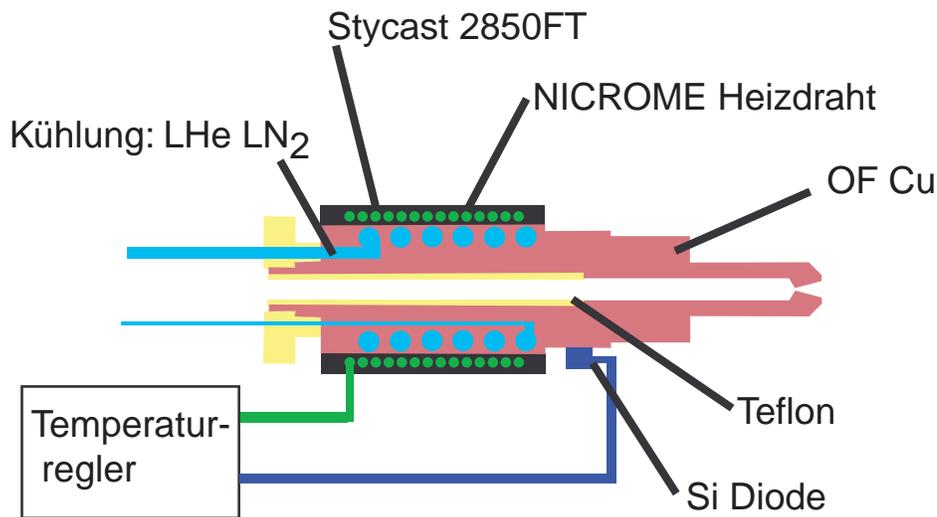


Abbildung 3.7: Cryostat der Clusterquelle: Die Kühlung erfolgt durch flüssiges Helium. Ein aktiver Temperaturcontroller gleicht kleine Temperaturschwankungen durch Gegenheizen aus.

einsetzbarer aktiver Temperaturregler vom Typ SI 9600<sup>5</sup> anschließbar. Die Temperatur wird dabei mit einer an die Spitze des Cryostaten geschraubten, kalibrierten Siliziumdiode in einem nichtmagnetischen hochvakuumtauglichen Container Type SI-410NN bestimmt. Für eine genaue Temperaturmessung hat es sich als nötig erwiesen, zwischen die Diode und den Cryostaten eine dünne Zwischenschicht aus Indiumfolie zu klemmen. Vergleichsmessungen haben ergeben, dass die Düsentemperatur mit der in Diodenposition gemessenen Temperatur innerhalb der Messgenauigkeit übereinstimmt, wenn sich die Diodentemperatur stabilisiert hat. Um die Temperatur durch geregeltes Gegenheizen bei einem festen Wert zu halten, wurde ein mit Kapton beschichteter Nichrome AWG 32 Heizdraht<sup>6</sup> eingesetzt. Um durch das Heizen keine magnetischen Störfelder zu induzieren, wurde der Heizdraht bifilar um den Cryostat gewickelt. Der

<sup>4</sup>TRADIUM GmbH, Niederräder Landstraße 2, 60598 Frankfurt

<sup>5</sup>Scientific Instruments, Inc. 4400 West Tiffany Drive West Palm Beach, FL 33407, USA

<sup>6</sup>Lake Shore Cryotronics Inc., 575 McCorkle Blvd, Westerville, OH 43082, USA

Versorgungsstrom fließt durch ein Koaxialkabel durch den Leiter hin und über den Mantel zurück. Der Heizleiter wurde mit einem temperaturleitenden, elektrisch isolierenden, hochvakuumtauglichen Epoxydharz Stycast 2850FT Cat. 9<sup>7</sup> eingeklebt. Die maximale zur Verfügung stehende Heizleistung beträgt 10 Watt. Mit diesem System ist es möglich, die Düsentemperatur auf  $\pm 0,2$  K zu stabilisieren. Die absolute Genauigkeit der Diodenmessung ist besser als  $\pm 1$  K.

Bild 3.8 zeigt ein Photo der montierten Quelle. Der Cryostat sitzt auf einem hochpräzise gedrehten, polierten Trägerrohr vom Durchmesser 28 mm aus amagnetischem Edelstahl. Alle Versorgungsleitungen und Anschlüsse laufen im Inneren. Kälteführende Teile sind vom Trägerrohr durch Distanzhülsen aus Kapton thermisch entkoppelt. Die genaue, reproduzierbare, verwindungsfreie Positionierung der Düse wird über einen zweistufigen XYZ-Ultrahochvakuummanipulator gewährleistet. Bei diesem handelt es sich um eine modifizierte Standardkonstruktion der Firma VAb<sup>8</sup>. Der zweibalgige Manipulator besteht aus einem XY-Verschiebetisch mit aufgesetzter Z-Lineareinheit. Diese Konstruktion macht es möglich, vakuumseitig eine kugelgelagerte Abstützung für das Trägerrohr auf dem XY-Tisch ortsfest zur Z-Lineareinheit anzubringen. Damit wird sowohl Durchhängen als auch Schwingen des Trägerrohrs verhindert. Damit nicht das volle Gewicht des Manipulators an der für die Horizontalbewegung nötigen Mikrometerschraube anliegt, ist der Manipulator durch eine kugelgelagerte Federbox abgestützt. In die Kühlmittelzu- und -ableitungen sind winzige Edelstahlbalgen eingebaut, um thermische Spannungen auszugleichen. Als Ergebnis dieser Anstrengungen ergibt sich eine Winkelgenauigkeit der Strahlrichtung von 0,1 Grad. Zur Unterstützung der Quellenjustierung sowie um das Einfrieren der Düse zu erkennen, ist ein schwacher Laserstrahl, der durch die Düse scheint, über einen Fensterflansch ins Vakuum geführt.

Die Clusterquelle ist für den Betrieb mit flüssigem Helium ausgelegt. Ein Betrieb mit flüssigem Stickstoff bei höheren Temperaturen ist jedoch auch möglich. Der Hauptunterschied liegt in der Art des verwendeten Zuleitungssystems. Beim Heliumbetrieb wird ein für den geometrischen Aufbau dieses Experimentes angefertigter Heber eingesetzt. Er besteht aus einem doppelwandigen Edelstahlleitungssystem (innen Kapillare), welches auf der einen Seite in die Vorratskanne (Type Stratos<sup>9</sup> 100, 50 l passt auch) und auf der anderen Seite in die Ankupplung an der Clusterquelle gesteckt wird. Der Heliumdurchfluss lässt sich mit einem Nadelventil am Heber regeln. Die Kapillare sowie der gesinterte Verstopfungsschutz im Heliumheber sind zu eng für den Stickstoffbetrieb. Deshalb wird hierfür ein doppelwandiger Stickstoffheber mit Nadelventil benötigt. Für den Stickstoffbetrieb lässt sich ein solcher allerdings durch einen Kunststoffschlauch mit

---

<sup>7</sup>Emerson & Cumings, 46 Manning Road, Billerica, MA 01821, USA

<sup>8</sup>VAb Vakuum Anlagenbau GmbH, Marie-Curie-Str. 8, 25337 Elmshorn

<sup>9</sup>Messer Griesheim GmbH, Industriegase Deutschland, 47805 Krefeld



Abbildung 3.8: Die Clusterquelle: Am CF63 Flansch sind Ankopplungen für die LHe Kühlung, das Clustergas, die Temperaturmessung und -regelung sowie ein durch die Düse scheinender Laser vorhanden.

einem Metallventil aus der Drucklufttechnik ersetzen. Die Regelbarkeit des Kühlmitteldurchflusses und damit der Temperatur ist unter diesen Bedingungen jedoch stark eingeschränkt. Die genauen Spezifikationen, insbesondere die Querschnitte der verwendeten Leitungen, können dem Anhang entnommen werden. Sie beruhen teilweise auf Erfahrungswerten und sind für die Tieftemperaturtechnik mitunter entscheidend. Eine falsche Auslegung der Cryoleitungen kann zu einer Art Siedeverzug des Kühlmittels in der Leitung führen. Dieser äußert sich in einem ‚Blubbern‘ in der Cryoleitung sowie instabilen Temperaturen.

Abbildung 3.9 zeigt den Cryokreislauf bei LHe Kühlung. Zur Clusterherstellung sollte bereits vor dem Herunterkühlen Clustergas durch die Düse fließen. Zur Abkühlung wird das flüssige Helium dem Dewar über den Heber entnommen und mit der Membranpumpe MP1 Type MPC601E<sup>10</sup> durch den Cryostaten des Experimentes gesaugt. Um stabile Bedingungen zu erhalten und insbesondere ein Einfrieren der Düse zu verhindern, sollte der Heliumdurchfluss am in den Heber eingebauten Nadelventil VK1 auf das für die zu erreichende Temperatur notwendige Minimum begrenzt werden. Der Kühlmitteldurchfluss und damit die Temperatur werden am Dosierventil VK2 und am Grobventil VK3 eingestellt. Der Kühlmitteldurchfluss kann gut über das Rohrfedermanometer in der Saugleitung überwacht werden. Nur unter gleichzeitiger Benutzung der Ventile in der Saugleitung und im Heber sowie mit gelegentlicher Nachjustage ist die o.g. Temperaturstabilität zu erreichen. Das Ventil VK4 am He-Dewar ist bei den Experimenten geschlossen, muss aber vor Entnahme des Hebers oder bei Aufbau von zu großem Überdruck geöffnet werden.

<sup>10</sup>ILMVAC GmbH, Am Vogelherd 20, 98693 Ilmenau

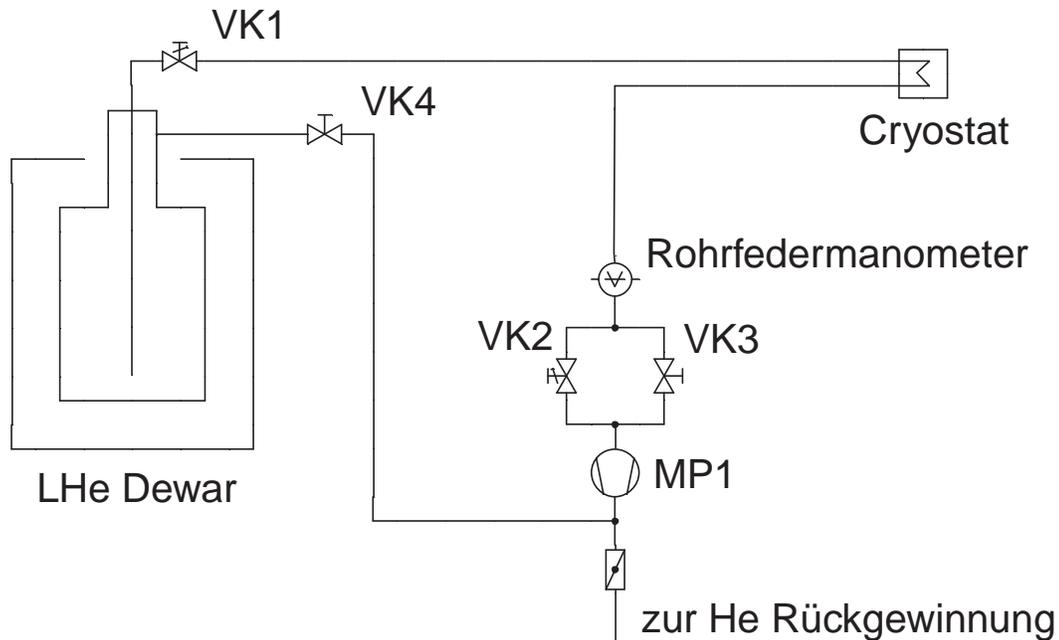


Abbildung 3.9: Heliumkreislauf: Der Kühlmitteldurchsatz wird über die Ventile VK1 bis VK3 gesteuert. VK4 dient zum Druckausgleich in der Heliumkanne.

## 3.4 Weiteres Instrumentelles

### 3.4.1 Vakuumsystem

Ein einwandfrei arbeitendes, richtig dimensioniertes Vakuumsystem ist für die vorliegende Arbeit unerlässlich. Die Überschallexpansion, das Elektronenspektrometer und der Anschluss an das Synchrotron stellen hohe Anforderungen an einen niedrigen Hintergrunddruck. Die Anforderungen im einzelnen sind jedoch unterschiedlich. Das beamlineseitige Vakuum muss sehr gut sein, ein Hintergrunddruck von  $3 \times 10^{-8}$  mbar darf an dieser Stelle nicht überschritten werden. In der Hauptkammer darf der Druck aufgrund der am Detektor des Elektronenspektrometers anliegenden Hochspannung nicht über  $1 \times 10^{-5}$  mbar liegen. Der Expansionsprozess stellt hingegen ganz andere Anforderungen. Hier ist ein Hintergrunddruck im Bereich  $10^{-3}$  mbar normal, allerdings wird eine hohe Pumpleistung benötigt. Um diese Anforderungen zu erfüllen, wird das System differentiell gepumpt. Abbildung 3.10 zeigt das komplette Vakuumsystem. Nähere Angaben zu den einzelnen Komponenten befinden sich im Anhang. Der Druckgradient zwischen Haupt-(HK) und Expansionskammer (EX) wird mit Hilfe eines Skimmers, der weiter unten im Text behandelt ist, aufrechterhalten. Zwischen Hauptkammer und

Beamline (BL) wird der Druckgradient mit langen Kapillaren und den Turbomolekularpumpen P3 und P4 in der differentiellen Pumpstufe (DP) erzeugt. Zum Aufbau des benötigten Vakuums wird immer zweistufig gepumpt, experimentseitig sitzt eine Turbomolekularpumpe, atmosphärenseitig eine Vorpumpe. In die Pumpstrecken sind Ventile (V) und Vakuummessköpfe (M) eingesetzt. Die Abluft aller Vorpumpen wird an den am Messplatz angebrachten Abgasanschluss geleitet. V1 ist das letzte Ventil der Beamline. Um das beamlineseitige Vakuum zu verbessern, wurde ein CF T-Stück mit einer zusätzlichen Pumpstrecke an V2 in den Strahlengang eingesetzt. Das Clu-

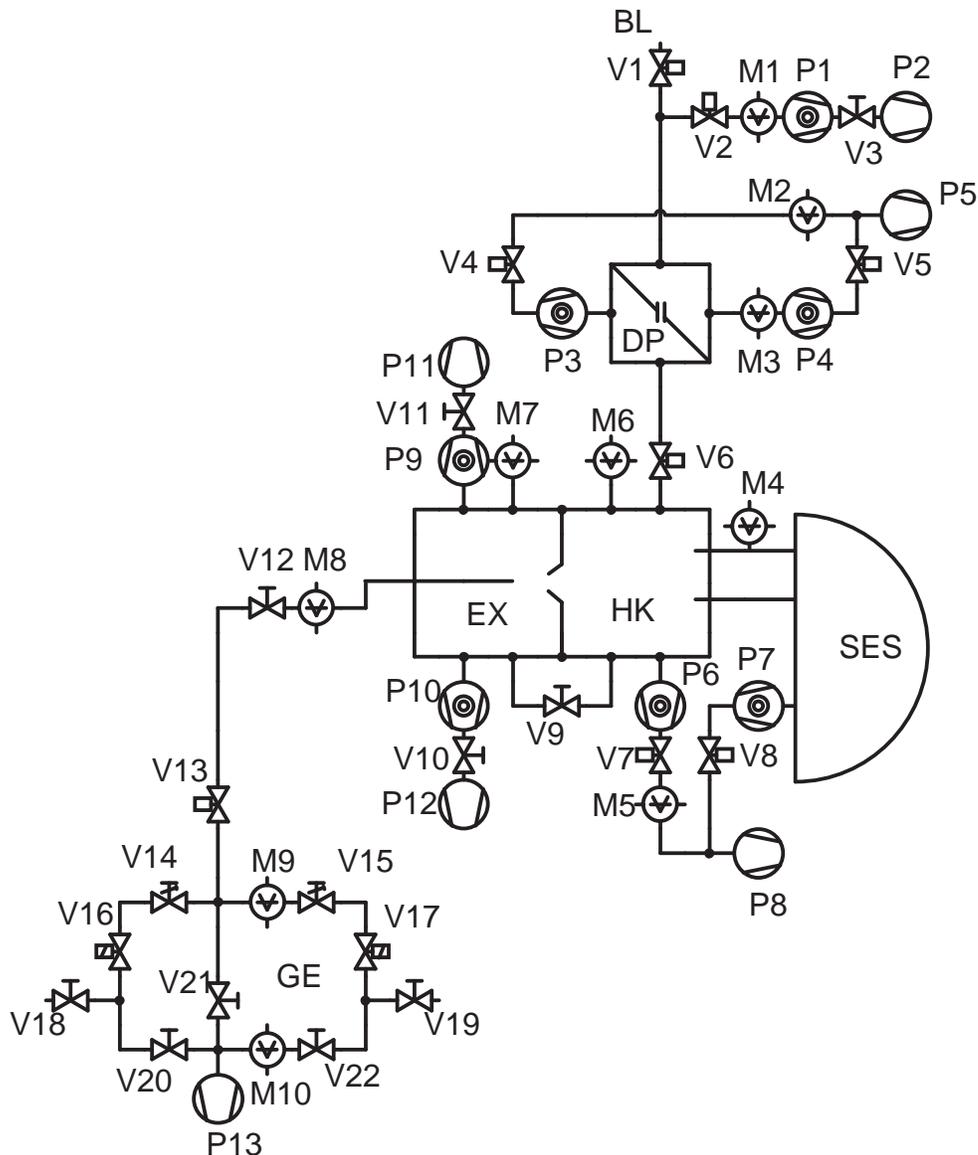


Abbildung 3.10: Vakuumtechnischer Aufbau.

stergas kann am Gaseinlasssystem (GE) aus zwei Komponenten gemischt werden. Die Druckregler der Gasflaschen werden über Metallleitungen an die Ventile V18 und V19 angeschlossen. Um ein Festfrieren von Restgas in der Düse zu verhindern, sollten alle Zuleitungen vor dem ersten Gebrauch mehrfach mit Clustergas gespült und evakuiert werden. Diesem Zweck dient das Ventilsystem am Gaseinlass. An das Ventil V12 ist die Clusterquelle angeschlossen. Entgegen der Darstellung in Abbildung 3.10 verläuft der Clusterstrahl nicht in das Linsensystem des Spektrometers, sondern steht senkrecht dazu. Erwähnenswert ist auch Ventil V9. Es stellt einen Bypass zwischen Haupt- und Expansionskammer dar und muss beim Evakuieren und Belüften des Experimentes geöffnet, bei den Experimenten selbst geschlossen sein. Wird die Apparatur bei geschlossenem Ventil V9 belüftet oder evakuiert, so können durch einen Druckgradienten zwischen Haupt- und Expansionskammer irreparable Schäden an Skimmer oder anderen Teilen auftreten. Im Betrieb ist das Experiment teilweise durch ein automatisches Interlocksystem geschützt. Dabei werden bei einem unnatürlich hohen Druckanstieg oder Ausfall einiger Pumpen automatisch Ventile geschlossen, die Synchrotronstrahlung abgeschattet und die Hochspannung des Analysators abgeschaltet. Typische Druckwerte sind in Tabelle 3.2 aufgeführt.

Position	M8	EX M7	HK M6	SES M4
$p_0/\text{mbar}$	430	$1,4 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-6}$	$1,5 \times 10^{-6}$

Tabelle 3.2: Druck bei Clusterbedingungen: Typische Druckwerte an den jeweiligen Messröhren in mbar bei der Produktion von Ne-Clustern. Die Werte geben nur die Größenordnung wieder. Verwendet wurde Düse III, Skimmeröffnung 1 mm, bei  $T_0=41$  K.

### 3.4.2 Skimmer

Die Hauptkammer ist von der Expansionskammer mit Hilfe eines Skimmers abgetrennt. Nur der zentrale Teil des Clusterstrahls gelangt so in die Hauptkammer. Der Skimmer erfüllt mehrere Aufgaben. Einerseits verringert sein Einsatz den Druck in der Hauptkammer. Andererseits sorgt er auch für gute Bedingungen für Experimente an Clustern, indem er nur den zentralen Teil des Molekülstrahls, in dem die Teilchen wirklich kalt und der Clusteranteil hoch ist, selektiert. Aufgrund des Restdrucks und der endlichen Kammerdimensionen kann sich der Clusterstrahl nicht unendlich weit mit Überschallgeschwindigkeit bewegen. Die Anpassung an die Randbedingungen erfolgt abrupt und

es kommt zur Ausbildung von Schockwellen, wie sie vom Überschallknall eines Düsenflugzeugs bekannt sind. In einem solchen Regime würden die Cluster zerstört werden. Deshalb ist es nötig, den zentralen Teil des Stahls vorher herauszuschneiden und in eine Kammer mit wesentlich kleinerem Hintergrunddruck zu führen [71]. Das genaue Design von Skimmern ist schwierig. Wir haben einen Entwurf der Gruppe Möller, der in Bild 3.11 gezeigt ist, aus (3.3206) Aluminium nachgebaut. Es wurden Modelle mit 500 und 1000  $\mu$  Lochdurchmesser gefertigt. In Messungen mit Synchrotronstrahlung wurden aber nur Skimmer mit 1000  $\mu$  Loch eingesetzt, da dann das Experiment einfacher zu justieren ist und es sich gezeigt hat, dass der Druck in der Hauptkammer trotzdem kein Problem darstellt. Der Skimmer wurde als Drehteil gefertigt. Für ein gutes Funktionieren ist insbesondere eine scharfe, optisch perfekte Spitze nötig.

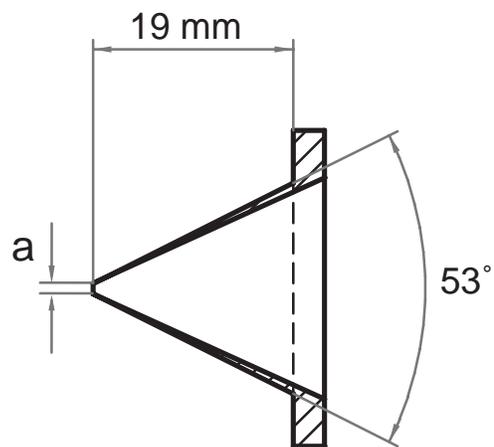


Abbildung 3.11: Schnitt durch den von uns eingesetzten Skimmer, Material Aluminium, Lochdurchmesser  $a=500$  oder  $1000 \mu$ .

### 3.4.3 Gesamtübersicht

Bild 3.12 zeigt einen Schnitt durch das Experiment senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Strahlung aus Sicht der Beamline. Die Darstellung der Experimentierkammer ist stark vereinfacht. In der Realität (vgl. Bild 3.13) verfügt die Kammer über mehr als 250 Flanschpositionen des Typ DN-CF-40 zur Aufnahme kleiner Flugzeitelektronenspektrometer. Wie bei Kugeler [82] beschrieben, sind durch Austausch des Detektionssystems des hemisphärischen Analysators und durch den Einbau mehrerer Flugzeitelektronen- oder -ionenspektrometer Koinzidenzexperimente möglich. Diese Experimente bieten einen enormen Informationsgewinn, da hier von einem elementa-

ren Prozess mehrere Fragmente gleichzeitig nachgewiesen werden können. Das Clusterexperiment wurde so aufgebaut, dass in einem weiteren Ausbauschritt solche Koinzidenzexperimente an Clustern möglich sind. Elektronenspektrometer und Clusterquelle

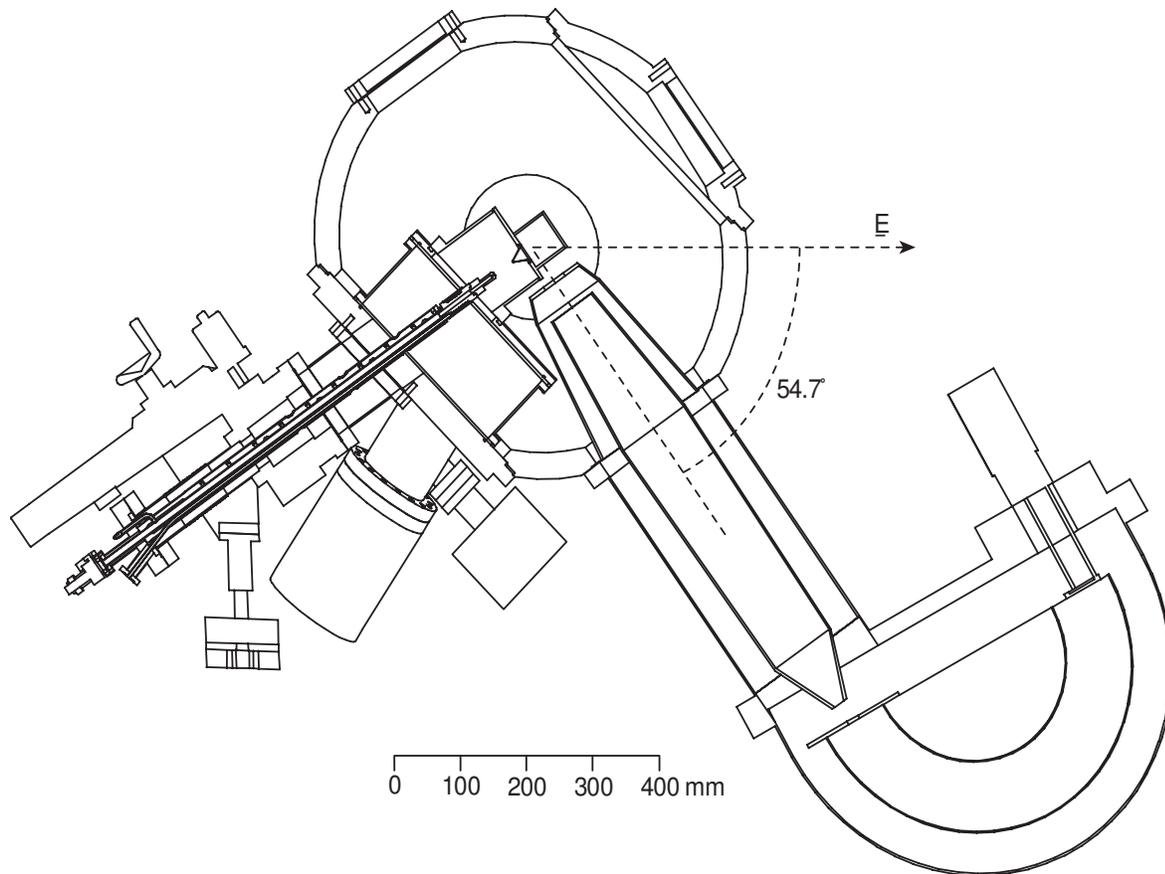


Abbildung 3.12: Zeichnung der Experimentierkammer mit Detektor, Expansionskammer und Clusterstrahl. Die Synchrotronstrahlung geht in die Papierebene hinein.

sind so angebracht, dass Eintrittstrajektorie des Spektrometers, Ausbreitungsrichtung der elektromagnetischen Strahlung und Expansionsrichtung der Clusterquelle senkrecht aufeinander stehen. Die Eintrittstrajektorie des Spektrometers steht zum elektrischen Feldvektor der Synchrotronstrahlung in einem Winkel von  $54,7^\circ$ . Die Expansionskammer folgt dem ISO KF 250 Standard und ragt in die Kugelkammer. An ihrem Ende befindet sich ein quaderförmiges Segment, an dessen Oberkante eine verschiebbare Platte mit Vertiefung für den Einbau eines Skimmers verschraubt ist. Das Wechselwirkungszentrum wird von einer Abschirmung umschlossen, die weiter unten beschrieben ist. In den Trägerflansch für die Expansionskammer sind neben der Ankupplung für den Manipulator der Clusterquelle auch noch zwei DN-CF-100 Stützen für die Turbomo-

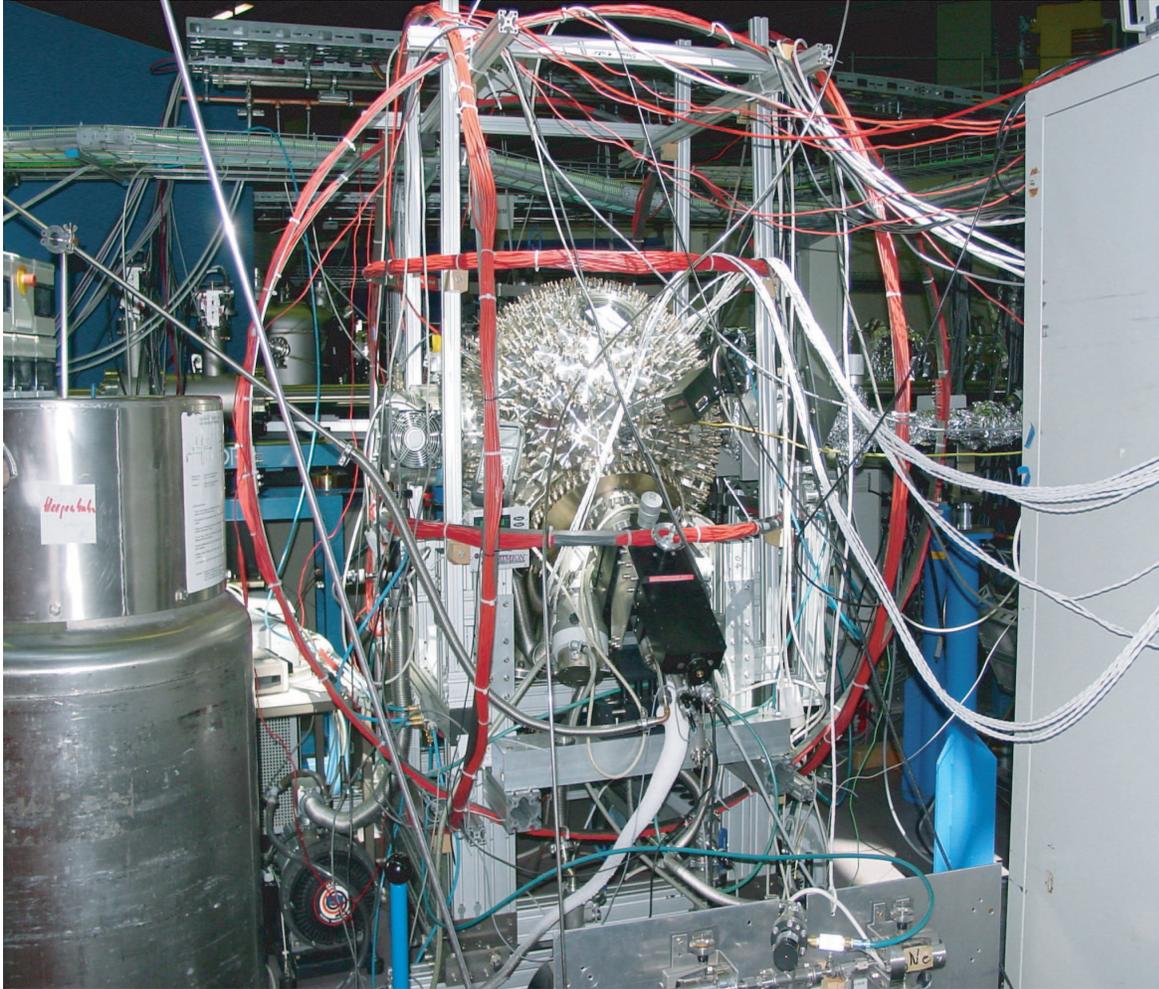


Abbildung 3.13: Photo des aufgebauten Experiments an der Beamline: Die Experimentierkammer mit Manipulator für die Clusterquelle und die Helmholtzspulen sind gut zu erkennen. Im Vordergrund befindet sich das Gaseinlasssystem sowie links eine LHe-Kanne.

lekularpumpen P9 und P10 angebracht. Druckmesskopf M7 sitzt an einem derartigen Stutzen. Der Sitz der Druckmessröhre M6 in der Hauptkammer befindet sich auf der in Clusterstrahlrichtung entgegengesetzten Seite und ist in Bild 3.13 als kleine schwarze Kiste leicht oberhalb einer gedachten Äquatorialebene der Experimentierkammer zu sehen. Pumpe P6 sitzt genau auf der Lichtachse gegenüber der differentiellen Pumpstufe. Zeichnungen und Montagepläne zu den einzelnen Komponenten befinden sich im Anhang.

### 3.4.4 Elektronenspektren bei niedriger kinetischer Energie

Der Nachweis von niederenergetischen Elektronen ist, wie schon erwähnt, schwierig. Insbesondere ist eine gute Abschirmung des Erdmagnetfeldes sowie anderer magnetischer Störfelder unumgänglich. Das SES 200 ist vom Hersteller für den Nachweis niederenergetischer Elektronen ausgelegt und ist zur Magnetfeldabschirmung mit einem hochpermeablen Material ( $\mu$ -Metall) ausgekleidet. Lediglich in einem Bereich von 10 cm Länge zwischen Wechselwirkungszentrum, wo die Elektronen durch Zusammentreffen der Synchrotronstrahlung mit dem Clusterstrahl erzeugt werden, und Eintrittsblende des Elektronenspektrometers sind die Elektronen dem äußeren Magnetfeld ausgesetzt. Wie von Oliver Kugeler abgeschätzt [82], würde bereits eine magnetische Feldstärke von 10% des Erdmagnetfeldes drastische Auswirkungen auf die Nachweisbarkeit von Elektronen einiger Elektronenvolt kinetischer Energie haben. Dabei würden sich neben der Transmission auch andere für die Detektorkalibration wichtige Eigenschaften wie Energiekalibrierung und Auflösungsvermögen so verändern, dass ein verlässlicher Nachweis langsamer Elektronen nicht mehr möglich wäre.

Zur Abschirmung der Strecke zwischen Wechselwirkungszentrum und Analysatoreintritt haben wir uns gegen eine  $\mu$ -Metallabschirmung entschieden, da diese im Hinblick auf negative Eigenschaften für die Clusterbildung und mögliche Erweiterungen zu einem Koinzidenzexperiment zu unflexibel erschien. So müssen die meisten  $\mu$ -Metalllegierungen nach mechanischen Veränderungen gegläht werden, um ihre feldkompensierende Wirkung wieder zu erhalten. Stattdessen wurden die bei Oliver Kugeler beschriebenen [82] Helmholtzspulen eingesetzt. Es stehen 3 Paare mit 23 Wicklungen pro Spule mit Durchmessern von 1,10 m, 1,75 m und 1,85 m zur Verfügung. Diese wurden in Helmholtzgeometrie (Paarabstand = Radius) so um die Experimentierkammer positioniert, dass die Felder der Spulen senkrecht aufeinander stehen und sich ihre Normalen im Wechselwirkungszentrum schneiden (s. Bild 3.13). Das Magnetfeld um das Wechselwirkungszentrum wurde nach dem jeweiligen vollständigen Aufbau des Experiments mit einer Fluxgatesonde Typ FL3-100<sup>11</sup> gemessen und durch Anlegen entsprechender Gleichströme an die Spulen kompensiert. Oliver Kugeler gibt für diese Art der Kompensation ein Restmagnetfeld von maximal 2% des Erdmagnetfeldes an. Jedoch bleiben bei dieser Abschätzung Auswirkungen von inhomogenen Feldern, die durch Bauteile mit Restmagnetismus, die sich in der Nähe des Wechselwirkungszentrums befinden und von zeitlich veränderlichen Feldern unberücksichtigt. Um deren Auswirkungen zu vermeiden, wurden möglichst unmagnetische Bauteile eingesetzt. Unsere Vakuumkammer und die meisten Bauteile bestehen aus speziellem austenitischen Edelstahl (1.4429) [83], im Inneren wurde möglichst Aluminium (3.3206) verwendet.

<sup>11</sup>Stefan Mayer Instruments, Gartenstr. 2, 46535 Dinslaken

Ein besonderes Augenmerk ist auf die in unmittelbarer Nähe des Wechselwirkungszentrums verbauten Schrauben zu richten. Durch den Herstellungsprozess haben sogar kleine Edelstahlschrauben, auch aus A4, mitunter große Restmagnetfelder. Daher wurden hier Titanschrauben eingesetzt<sup>12 13</sup>.

Die dem Wechselwirkungszentrum nahen Teile der Clusterquelle wurden aus besonders amagnetischen Teilen gefertigt, da die Clusterquelle während der Experimente bewegt werden kann, und sich somit die zu kompensierenden Felder ändern würden. Aus Beobachtung der Form einer bekannten Photoelektronenlinie bei kleinen Energien sowie dem dazugehörigen zweidimensionalen Analysatorbild des Fluoreszenzschirms konnte abgeschätzt werden, dass der vorliegende Aufbau durch magnetische Störfelder keine erheblichen Beeinträchtigungen erfährt.

Neben magnetischen Feldern können sich auch elektrische Felder sowie clusterinterne Prozesse negativ auf die Nachweisempfindlichkeit von langsamen Elektronen auswirken. Insbesondere weist die Region unterhalb von 5 eV im Elektronenspektrum ein Untergrundsignal aus. Einerseits entstehen viele langsame Elektronen durch inelastische Streuung von Photoelektronen im Cluster. Dieser Prozess liegt in der Natur von Clusterexperimenten und muss in der Datenauswertung berücksichtigt werden, lässt sich aber bei nicht koinzidenten Experimenten nicht unterdrücken. Ein niederenergetischer Untergrund kann aber auch erzeugt werden, wenn Synchrotronstrahlung auf Flächen in der Experimentierkammer trifft und dort Elektronen auslöst. Damit diese Elektronen nicht ins Spektrometer gelangen können und außerdem das Wechselwirkungszentrum auf einem festen elektrischen Potential liegt, wurde das Wechselwirkungszentrum mit der in Abbildung 3.14 gezeigten Konstruktion abgeschirmt. Die Abschirmung besteht aus Aluminium, ist in der Lichtrichtung offen und hat Aussparungen für den Clusterstrahl und die Eintrittstrajektorie des Elektronenspektrometers. Gegenüber der Eintrittstrajektorie des Elektronenspektrometers ist eine Kupferplatte elektrisch isoliert angebracht, mit der die Elektronen in Richtung des Analysators vorbeschleunigt werden können. Unter bestimmten Umständen lässt sich so die Transmission im niederenergetischen Bereich verbessern. Bei den hier gezeigten Spektren war diese Platte geerdet. Alle Oberflächen der Abschirmung sind mit Graphit beschichtet.

Als Strahlmonitor wurde das in Bild 3.15 gezeigte, vergoldete Kupferblech 20 cm hinter dem Wechselwirkungszentrum elektrisch isoliert angebracht. Der an ihm anfallende Photostrom sollte zu Normalisierungszwecken benutzt werden. Die hier emittierten Photoelektronen sollten von einem auf Hochspannung gelegten Zylinder abgesaugt werden. Dies funktionierte nicht in der angestrebten Qualität und aus der Goldoberfläche

---

<sup>12</sup>Gustoc Titanbau, Straucher Straße 14-16, 42719 Solingen

<sup>13</sup>Anmerkung für zukünftige Doktoranden: Titanschrauben sind optisch von den A4 Schrauben nicht zu unterscheiden, sie sind aber wesentlich leichter.

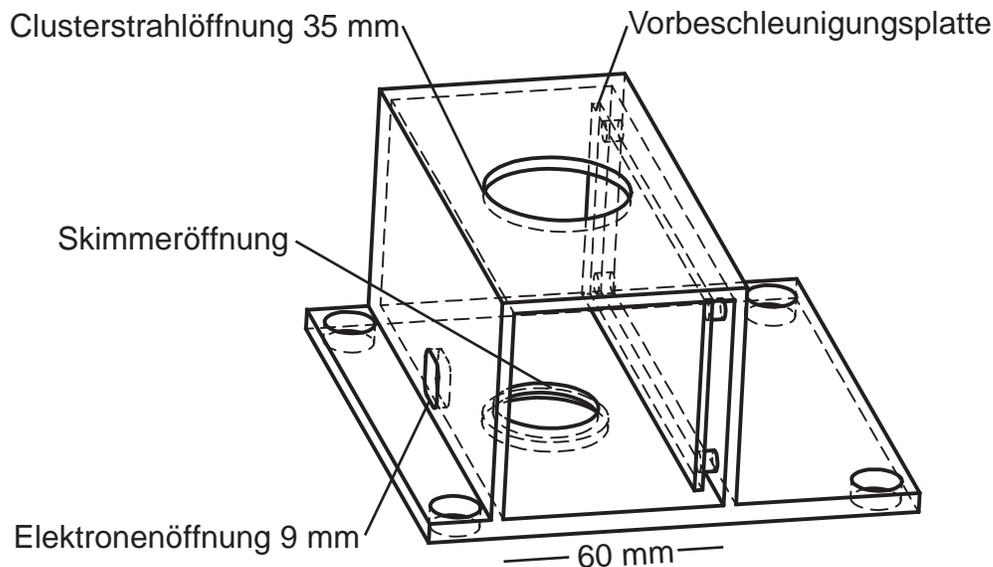


Abbildung 3.14: Abschirmung: Die hier gezeigte Abschirmung umschließt das Wechselwirkungszentrum, ohne einen negativen Einfluss auf die Clusterbildung zu haben. Durch Abschirmung von Streuelektronen verringert sie den Untergrund bei kleinen kinetischen Energien erheblich.

herausgeschlagene Elektronen erzeugten ein starkes Untergrundsignal bei kleinen kinetischen Energien. Um dies zu unterdrücken, wurde eine mit Zinksulfid beschichtete Blende vor die Goldoberfläche geschwenkt. Dies verringerte den bei leerer Kammer gemessenen Untergrund ganz erheblich. Als Strahlmonitor wurde ein vor dem letzten Beamlineventil V1 sitzendes, in den Strahlengang geschobenes Goldnetz verwendet.

### 3.5 Grundsätzlicher Experimentablauf

Die hier gezeigten Elektronenspektren wurden in Experimentierabschnitten von mehreren Stunden gemessen. Während dieser Zeit wurden die die Clusterbildung beeinflussenden Parameter, also Temperatur auf  $\pm 0,1$  K und Druck auf  $\pm 2$  % an der Düse konstant gehalten. Es wurden Spektren bei verschiedenen Photonenergien gemessen. Eine Messung dauerte abhängig von abgedecktem spektralen Bereich, der Schrittweite und der Messzeit pro Punkt wenige Minuten bis zu einer Stunde. Vor und bei langen Messungen auch nach jedem Spektrum wurden die Clusterbedingungen, der Goldnetz- und der Synchrotronringstrom notiert. Es wurden Spektren von Neon- und Argon-Clustern, sowie Spektren aus Neon-Argon-Mischclustern aufgezeichnet. Die Mischclu-

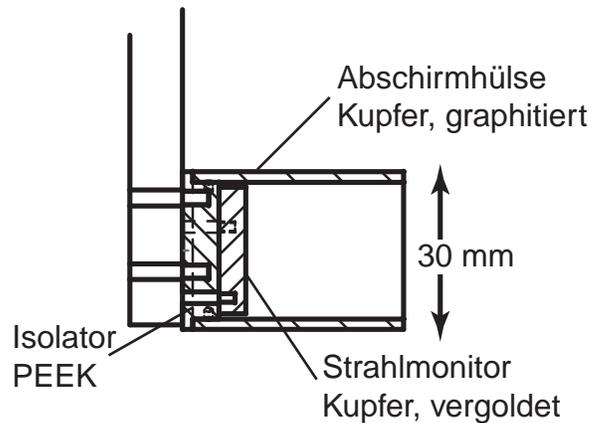


Abbildung 3.15: Strahlmonitor: Vergoldetes Kupferblech für Messung des Photostroms mit elektrisch isoliertem, auf Hochspannung legbarem Elektronenabzug. Die Konstruktion verursacht ein starkes Signal von 0-Volt-Elektronen und muss bei Messungen abgedeckt werden.

ster wurden durch Koexpansion von Neon und Argon erzeugt. Dies stellt hohe Ansprüche an die Regelbarkeit und Stabilität der Düsentemperatur, da die Temperatur für die Clusterbildung bei Neon deutlich tiefer ist als bei Argon. Um Mischcluster und nicht nur mit Ne gekühlte Ar-Cluster zu erzeugen, sind Düsentemperaturen nötig, bei denen reines Ar in der Düse einfriert. Allerdings fungiert Ar als Kondensationskeim für die Clusterbildung und eine Bildung von Mischclustern ist bereits bei höheren Temperaturen als die Bildung von Clustern aus reinem Ne möglich. Dennoch ist nur eine kleine Ar-Beimischung von maximal 10% möglich. Bei höheren Anteilen kommt es zum Einfrieren der Düse. Genaue Angaben sind dem Anhang zu entnehmen. Zur Kalibration wurden noch weitere Messungen durchgeführt, die im Kapitel Ergebnisse angesprochen werden.



# Kapitel 4

## Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die im Rahmen der Arbeit gewonnenen experimentellen Ergebnisse zum ICD-Effekt vorgestellt. Die eigentliche Diskussion findet im nächsten Abschnitt statt. Um dem Leser einen Überblick über den ICD in Ne-Clustern zu verschaffen, wird das Auftreten von ICD-Elektronen zuerst phänomenologisch untersucht. Dazu werden Spektren von Ne-Clustern ober- und unterhalb der Ne-2s-Schwelle gezeigt. Bei Photonenenergien, die für eine Ne-2s-Ionisation, die notwendige Voraussetzung für den ICD, ausreichen, tritt ein zusätzliches Elektronensignal auf. Dieses kann dem ICD-Prozess zugerechnet werden. Die hierfür gezeigten Spektren sind nicht so genau normiert, wie es für eine quantitative Auswertung nötig wäre. Im anschließenden Teil findet eine derartige Normierung und quantitative Auswertung statt. Die so gewonnenen Daten beschreiben die Abhängigkeit des ICD von der Anregungsenergie. Anschließend werden experimentelle Daten zum ICD in Ne-Ar-Mischclustern gezeigt.

### 4.1 ICD in Ne-Clustern

Abbildung 4.1 zeigt Elektronenspektren von Ne-Clustern aus der Messperiode Januar 2003 bei Expansionsbedingung M<sup>1</sup>, der mittleren Clustergröße  $\bar{N}=15$  mit vier verschiedenen Anregungsenergien zwischen 46 eV und 52 eV. Die Achse der kinetischen Energie wurde kalibriert (s.u.) und die Intensität der Spektren mit Hilfe des Ringstroms und einer universellen Flusskurve der Beamline [84] normiert. Weitere Korrekturen fanden nicht statt. Bei 48 eV, 49 eV und 52 eV tritt zwischen

---

<sup>1</sup>Um die Lesbarkeit des Textes zu erleichtern sind die genauen Zahlenwerte der Expansionsbedingungen im Anhang abgedruckt. Der Verweis erfolgt mittels großer römischer Buchstaben.

1,0 eV und 2,5 eV kinetischer Energie ein Elektronensignal auf, das im Spektrum bei 46 eV nicht auftritt. Die Angaben der unteren und oberen Grenze des Signals sind von der Detektortransmission beeinflusst. Genaue Angaben befinden sich in der quantitativen Sektion. Zusätzlich zum breiten niederenergetischen Signal sind bei 49 eV und 52 eV noch die Ne-2s-Linie mit Monomer- und Clusteranteil im gezeigten Energieausschnitt zu sehen. Zur genauen Analyse der Herkunft des Signals

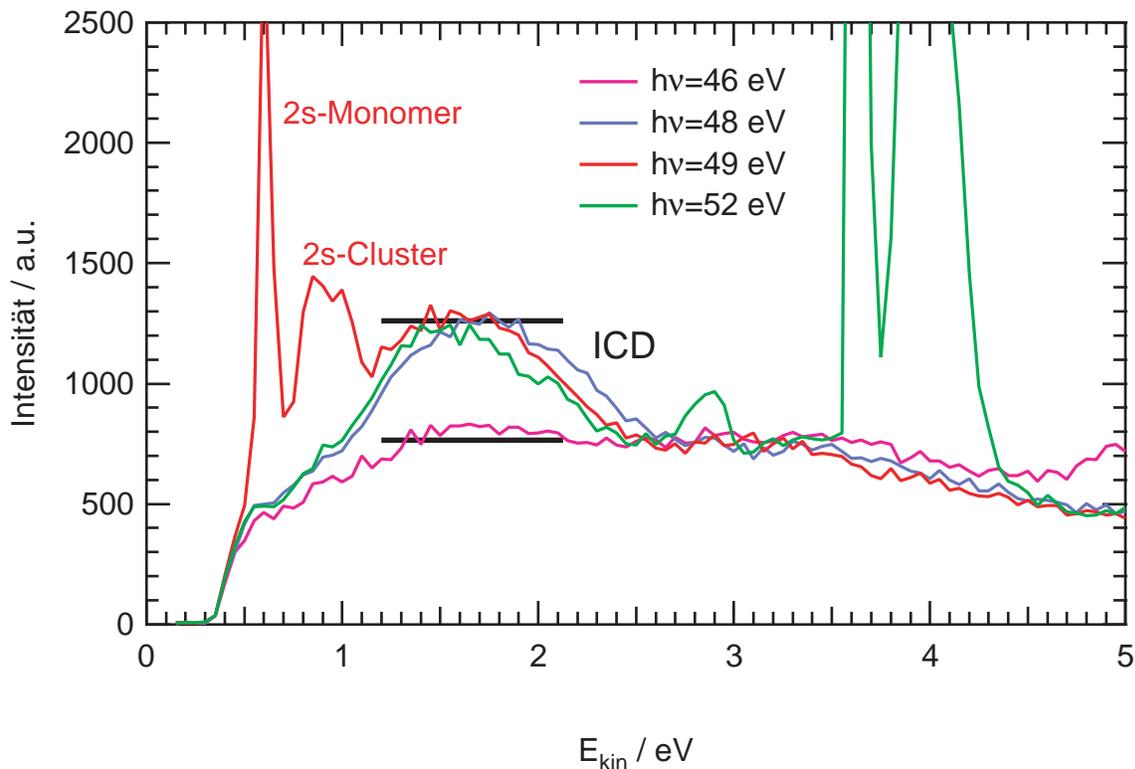


Abbildung 4.1: Elektronenspektren von Ne-Clustern von mittlerer Größe  $\bar{N}=15$ , Expansionsbedingung M bei Anregungsenergien von 46-52 eV. Zusätzlich zur Ne-2s-Cluster- und Monomerlinie tritt ab  $h\nu=48$  eV ein ICD-Elektronensignal zwischen 1,0 eV und 2,5 eV auf.

zwischen 1,0 eV und 2,5 eV dient Bild 4.2. Die Clusterbedingungen und Normierungen entsprechen dem vorherigen Bild. Das Bild zeigt eine Serie von Elektronenspektren bei verschiedenen Anregungsenergien von 37 eV bis 89 eV. Zusätzlich zur kinetischen Energie und Intensität wie in Abbildung 4.1 bildet der Wert der Photonenenergieachse die jeweilige Anregungsenergie des Spektrums ab. Spektrale Features mit konstanten Bindungsenergien, wie beispielsweise Photoelektronenlinien, liegen in dieser Darstellung auf Diagonalen der Energieebene. Auf einer solchen Diagonalen befindet sich die Ne-2s-Gruppe mit Monomer- und Clusteranteil (in der Abbildung nicht getrennt

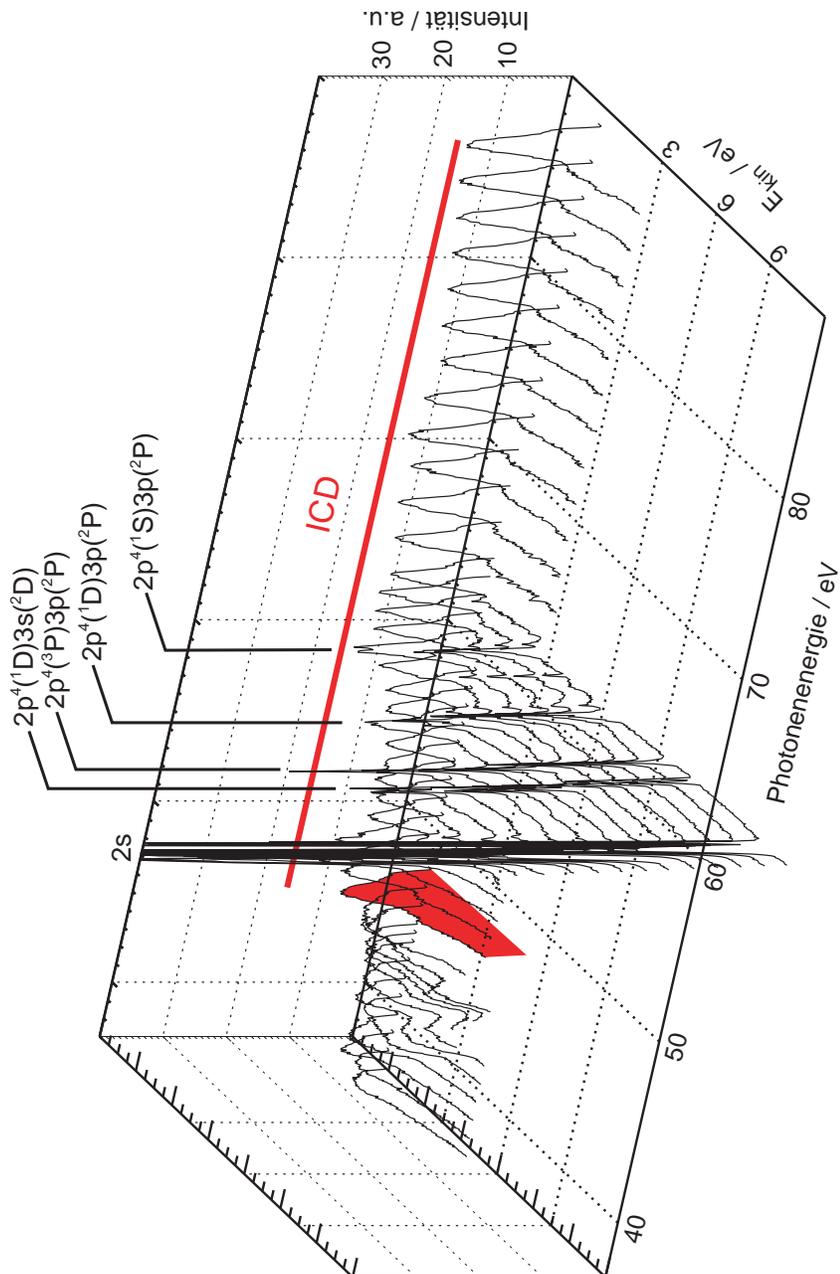


Abbildung 4.2: Elektronenspektren von Ne-Clustern von mittlerer Größe  $\bar{N}=15$ , Expansionsbedingung M bei Photonenenergien von 37 eV bis 89 eV. Ab einer Photonenenergie von 48 eV (unterlegtes Spektrum) setzt der ICD ein, Zuordnung der Korrelationsatelliten nach [25].

zu erkennen). Auch die Ne-2p-Korrelationsatelliten haben eine feste Bindungsenergie und treten in Abbildung 4.2 auf Diagonalen auf.

In den Spektren, die bei Photonenenergien unterhalb der Schwelle für die 2s-Ionisation liegen, können im Bereich von 0 bis 5 eV kinetischer Energie diskrete Strukturen ausgemacht werden. Bei genauerer Analyse lässt sich feststellen, dass diese Strukturen eine feste Bindungsenergie besitzen und im Gegensatz zum ICD in Abbildung 4.1 auf Diagonalen auftreten. Sie können der 2p-Ionisation mit nachträglicher Anregung eines excitonischen Zustands zugerechnet werden [45]. Anders verhält sich das Signal zwischen 1,0 eV und 2,5 eV kinetischer Energie. Es tritt ab einer Abregungsenergie von 48 eV (farbig hinterlegt) auf und hat eine feste kinetische Energie, wie sie auch ein Auger-Elektron zeigen würde. Die Energieabhängigkeit der Intensität des Signals wird im nächsten Abschnitt der Arbeit untersucht.

Die Ionisierungsenergie für ein Ne-2s-Elektron beträgt in atomarem Ne 48,475 eV [22]. Wie aus der Energieverschiebung des Ne-2s-Clustersignals zu kleineren Bindungsenergien in Abbildung 4.2 ersichtlich, kann es bereits bei einer Photonenenergie von 48,0 eV bei einem Teil der Clusteratome zur Bildung eines Ne-2s-Loches kommen. Vermutlich reicht aber bereits die Anregung eines 2s-Elektrons in einen Rydberg-Zustand aus, um die Voraussetzungen für den ICD zu bilden [85]. Daher ist in der in Abbildung 4.2 dargestellten Messreihe ab einer Anregungsenergie von 48 eV mit ICD-Elektronen zu rechnen. Bei dem in Bild 4.2 dargestellten Signal zwischen 1,0 eV und 2,5 eV kinetischer Energie kann es sich um ICD-Elektronen handeln.

Um dieser Interpretation des niederenergetischen Ne-Signals mehr Gewicht zu verleihen, wurden auch Elektronenspektren von Ar-Clustern aufgezeichnet. Aus energetischen Gründen kann der Innervalenzlochzustand  $\text{Ar}(3s)^{-1}$  nicht durch ICD zerfallen. Aus den Elektronenspektren der weiter unten beschriebenen Ar-Cluster wurde die Ar-3s-Bindungsenergie als 28,7 eV für an der Oberfläche und 28,4 eV für im Volumen sitzende Ar-Atome bestimmt. Das Doppelionisationspotential liegt bei Ar-Clustern in Abhängigkeit von der Clustergröße bei 32 eV und höher [86]. Der Innervalenzlochzerfall von  $\text{Ar}(3s)^{-1}$  würde damit zusätzliche Energie benötigen. Abbildung 4.3 zeigt die niederenergetische Region von Ne- und Ar-Spektren bei einer Anregungsenergie von 60,4 eV. Die Anregungsenergie wurde so gewählt, dass sie noch unterhalb der atomaren Doppelionisationsschwelle für Ne [23, 28] sowie unterhalb der Schwelle für die von Wehlitz beobachteten Augerzerfälle von Ne-2p-Satelliten liegt [87]. Die Druckverhältnisse im Wechselwirkungszentrum bei Aufnahme der beiden Spektren waren ähnlich. Die Bedingungen des Ne-Spektrums entsprechen denen der vorangezeigten Spektren, die Ar-Cluster haben eine mittlere Größe von  $\bar{N}=50$  bei Expansionsbedingungen N. Beide Spektren wurden mit Hilfe des Ringstroms auf gleiche Photonenzahl normiert. Durch die höhere Clustergröße bei Ar sollte ein möglicher Effekt in den Elektronenspektren bei Ar stärker auftreten als bei Ne. Das Ar-Spektrum in Abbildung 4.3 ist grau unterlegt. Im dargestellten Bereich zeigt es im

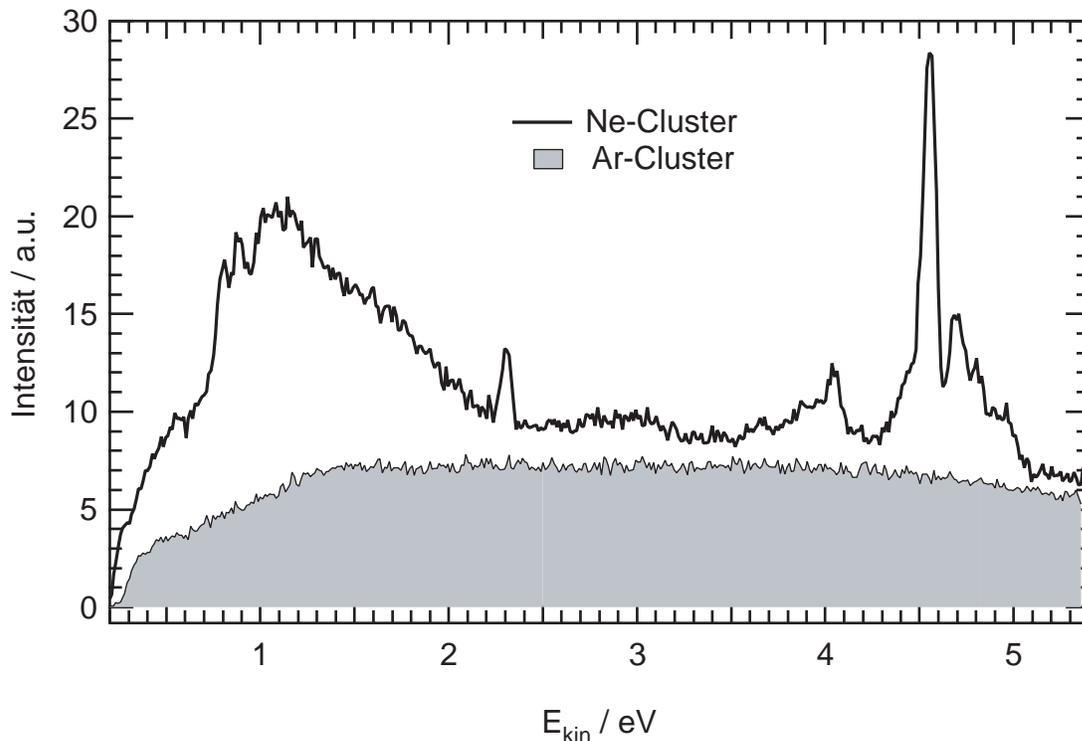


Abbildung 4.3: Spektren von Ne- und Ar-Clustern bei einer Anregungsenergie von 60,4 eV. Ne-Cluster bei Bedingungen M und  $\bar{N}=15$ , Ar- bei Bedingungen  $\bar{N}=50$ . Bei Argon (grau unterlegt) ist ICD aus energetischen Gründen nicht möglich.

Gegensatz zum Ne-Spektrum überhaupt keine ausgeprägten Strukturen. Dieser Befund belegt zwar nicht, dass es sich beim niederenergetischen Signal der Ne-Cluster um ICD-Elektronen handelt, mit ihm lassen sich aber eine ganze Reihe anderer denkbarer Ursachen für ein derartiges Signal ausschließen. So lässt sich auf diese Weise zeigen, dass kein instrumenteller oder für Clusterexperimente spezifischer Artefakt vorliegt, der zufällig oberhalb von 48 eV ein niederenergetisches Elektronensignal erzeugt. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass im Elektronenspektrum von Ne-Clustern bei Anregungsenergien, die die Bildung eines  $\text{Ne}(2s)^{-1}$  Zustandes ermöglichen, ein breites Signal zwischen 1,0 eV und 2,3 eV kinetischer Energie auftritt. Das Signal ist clusterspezifisch und besitzt eine feste von der Anregungsenergie unabhängige kinetische Energie. Damit besitzt das Signal alle für den vorhergesagten ICD charakteristischen Eigenschaften. Ich interpretiere daher die beobachteten niederenergetischen Elektronen als ICD-Elektronen.

## 4.2 Quantitative Korrekturen der Spektren

Für eine quantitative Auswertung der Messdaten muss berücksichtigt werden, dass Messungen nicht unter vollkommenen Bedingungen stattfinden, sondern dass die an der Messung beteiligten Elemente nichtideales Verhalten zeigen. Insbesondere muss bei der Datenaufbereitung beachtet werden, dass das Nachweissystem des Analysators die Elektronenintensitäten nicht proportional zur Elektronenanzahl erfasst, die Energieachse in den Rohspektren nicht genau mit der kinetischen Elektronenenergie übereinstimmt, die Transmission des Analysators von der kinetischen Energie der Elektronen abhängt sowie dass sich die Synchrotronstrahlungsintensität sowohl mit der gewählten Photonenenergie als auch mit der Zeit ändert. Auf diese Punkte möchte ich in diesem Kapitel näher eingehen.

### 4.2.1 Nichtlinearität des Elektronennachweises

Die Zählraten in den mit dem SES 200 aufgenommenen Elektronenspektren sind nicht proportional zur Zahl der an den Multikanalplatten ankommenden Elektronen. Vielmehr steigen die dargestellten Zählraten überproportional zu den wahren Zählraten an. Dieser Artefakt entspricht nicht der Intuition – man würde bei hohen Zählraten eigentlich einen Sättigungseffekt erwarten – und führte bereits zur Fehlinterpretation eines mit dem SES 200 gemessenen Effektes [88–93]. Aus neueren Untersuchungen ist bekannt, dass diese Nichtlinearität sowohl bei Einsatz der Schwarz-weiß- als auch der Graustufenauswertungsbox auftritt [94, 95]. Durch Veränderung interner Einstellungen, wie der Triggerschwelle bei der Schwarz-weiß-Auswertungsbox, kann das Nachweisverhalten zwar beeinflusst werden, es ist jedoch keine Einstellung bekannt, bei der die Zählraten der mit dem SES 200 aufgenommenen Elektronenspektren proportional zur Zahl der an den Multikanalplatten ankommenden Elektronen sind. Daher müssen die Spektren für eine quantitative Auswertung entsprechend korrigiert werden.

Zur Bestimmung der entsprechenden Skalierungsfunktion wurde eine Kalibrierungsmessung durchgeführt. Die aufgrund der Elektronenverstärkung an den Mikrokanalplatten auftretenden elektrischen Pulse wurden mit Hilfe eines Kondensators ausgekuppelt und mit einem Pulszähler ausgewertet. Gleichzeitig wurde mit dem SES 200 die Zählrate einer bekannten Photoelektronenlinie bei fester Photonenenergie im fixed Modus gemessen. Zu Anfang der Messung wurden die experimentellen Parameter so eingestellt, dass auf den Mikrokanalplatten eine möglichst hohe Intensität auftrat. Durch leichtes Verfahren des Undulatorgaps bei unveränderter Einstellung des Monochromators wurde die Intensität schrittweise verringert und jeweils die Zählrate im Elektronenspektrum sowie am Pulszähler erfasst. Es wurden zwei verschiedene Pulszähler eingesetzt:

Ortec 9349 Ratemeter<sup>2</sup> und Hameg Universalzähler HM 8021-3<sup>3</sup>. Ihre Zählraten verhalten sich zueinander proportional. Die Zählraten wurden auch mit dem Photostrom des in der Experimentierkammer eingebauten Strahlmonitors verglichen. Auch hier ergibt sich ein grob proportionaler Zusammenhang. Für die Berechnung der Nichtlinearität des Elektronennachweises wird davon ausgegangen, dass die mit den Pulszählern gemessene Zählrate die wahre Zählrate ist. In nichtdispersiver Richtung besteht das Bild der CCD-Kamera, die den Fluoreszenzschirm des Elektronendetektors ausliest, aus 240 Pixeln. Da der Clusterstahl räumlich stark begrenzt ist, wurde das ausgelesene Bild in nichtdispersiver Richtung auf 60 % (144 Pixel) verkleinert. Auf diese Weise ist es möglich, Elektronensignale, die nicht aus dem Clusterstrahl stammen zu unterdrücken und so das Signal zu Rauschen Verhältnis zu verbessern.

Da aufgrund der Verstärkungswirkung der Multikanalplatten ein am Detektionssystem ankommendes Elektron einen Lichtblitz auf dem Fluoreszenzschirm auslöst, der mehrere Kamerapixel erleuchtet, ist die softwaremäßig erfasste Zählrate größer als die Anzahl der tatsächlich nachgewiesenen Elektronen. Der Wert für die Umrechnung zwischen wahrer und gemessener Intensität (Multiple Counting Factor) liegt im gesamten untersuchten Zählratenbereich unabhängig von Softwareeinstellungen zwischen 2 und 3. Bild 4.4 zeigt die aus der Kalibrierungsmessung erhaltene Abweichung zwischen Intensität in den Rohspektren und wahrer Intensität. Numerisch lässt sich die gemessene Intensität  $Int_{gem}$  in Hz/Pixel gut in quadratischer Form in Abhängigkeit der wahren Intensität  $Int_{real}$  in Hz/Pixel ausdrücken:

$$Int_{gem} = A Int_{real} + B Int_{real}^2, \quad (4.1)$$

wobei  $A=0,862$  und  $B=0,116$  bestimmt wurden. Die Rohspektren wurden mit dem Inversen der Beziehung in Formel 4.1 für die quantitative Auswertung in wahre Intensitäten umgerechnet. Bei kleinen Intensitäten würde die Anwendung der quadratischen Korrektur die Zählraten vergrößern. Für eine derartige Korrektur besteht aufgrund der Daten der Kalibrierungsmessung kein Anlass. Daher wurde Beziehung 4.1 nur angewandt, wenn dies zu einer Verkleinerung der Zählraten führt. Es wird davon ausgegangen, dass sich das Nachweissystem bei kleinen Zählraten linear verhält. Aus der Streuung der Kalibrierungsdaten der Detektornichtlinearitätskompensation wird die Genauigkeit der mit Funktion 4.1 errechneten Intensitäten als 5 % abgeschätzt. Der relative Fehler beim Vergleich nah beieinanderliegender Zählraten ist sehr viel kleiner.

<sup>2</sup>Ortec, 801 South Illinois Avenue, Oak Ridge TN 37830, USA

<sup>3</sup>Hameg GmbH, Industriestraße 6, 63533 Mainhausen

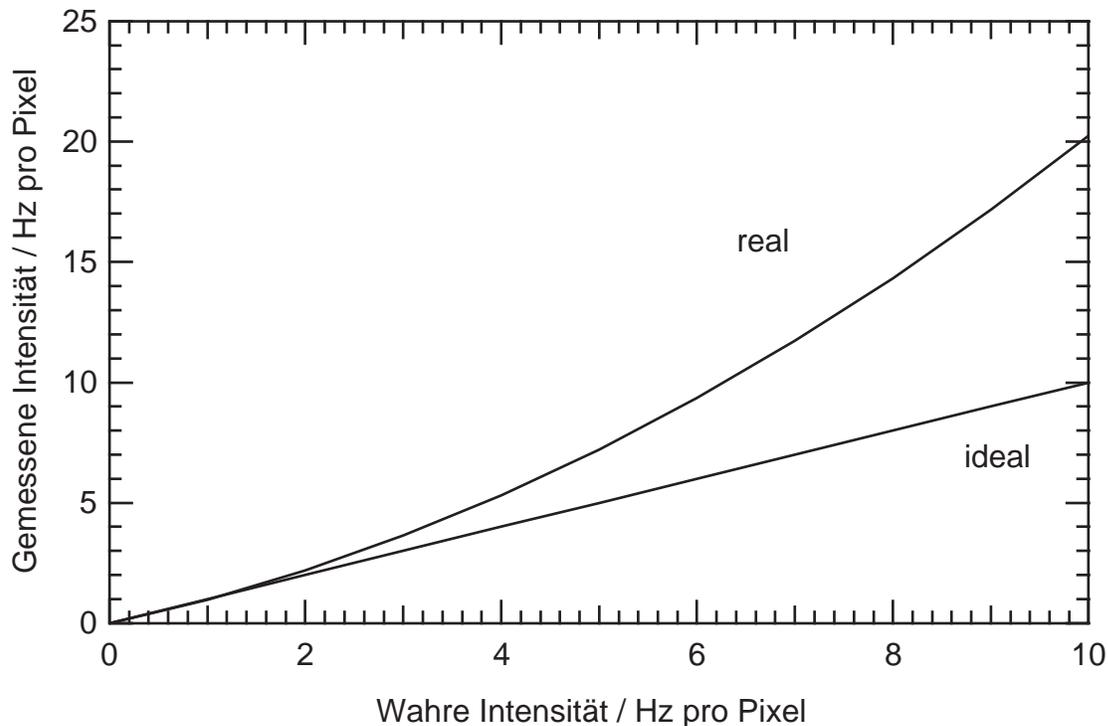


Abbildung 4.4: Nichtlinearität des Elektronennachweises: In den Rohspektren ist die Zählrate bei hohen Intensitäten zu groß.

### 4.2.2 Energieachsenkorrektur

Zur Kalibrierung der kinetischen Energieachse wurde eine Referenzmessung mit Xe durchgeführt. Die Lage der Energieachse wurde dabei anhand der Position [96] der Xe-N<sub>4,5</sub>OO-Auger-Linien Nr. 8,13 und 63 in der Benennung von Aksela [97] bestimmt. Es ergab sich eine konstante Korrektur von  $0,3 \text{ eV} \pm 0,03\text{eV}$  zu größeren Energien. Diese Korrektur betrifft den Bereich von 0 bis 40 eV kinetischer Energie. Bei höheren Energien kann es zu Abweichungen kommen.

Zusätzlich wurde die Lage der Energieachse in den Neonspektren noch anhand der Position der Ne-2s-Monomerlinie sowie der 2p-Korrelationssatelliten, die mit den Literaturwerten aus [25] verglichen wurden, bestätigt.

### 4.2.3 Bestimmung der Transmission

Die Transmission des SES 200 hat ein Maximum im Bereich der Passenergie. Sowohl zu kleineren als auch zu größeren Energien fällt die Transmission stark ab. Für

die hier vorgestellten Messungen betrug die Passenergie 5 eV. Zur Bestimmung der Transmissionsfunktion wird ein Verfahren angewendet, das ohne die Kenntnis externer Messgrößen wie Photonenfluss der Beamline oder Photoionisationswirkungsquerschnitte auskommt. Der Vorteil liegt hierbei in einer erheblich kleineren Unsicherheit in der Transmissionsfunktion. Zur Bestimmung der Transmission wurde eine Serie von Spektren mit einer Auger- und der dazugehörigen Photoelektronenlinie aufgenommen. Dabei wurde die Photonenenergie so variiert, dass die Photoelektronenlinie den Bereich kinetischer Energien der zu bestimmenden Transmissionsfunktion in kleinen Schritten abdeckt. Die Augerlinie ändert dabei ihre energetische Position nicht. Das Verhältnis aus Photoelektronen- und zugehöriger Augerlinie ist unter Annahme des Zweistufenmodells des Augerzerfalls ein Maß für die Transmission. Bild 4.5 stellt die so bestimmte Transmissionsfunktion dar. Die Transmissionsfunktion wurde mit den Xe  $4d_{3/2}$  und  $4d_{5/2}$  Photolinien und den  $N_{4,5}OO$  Augerlinien Nr. 8, 13 und 63 [97] bestimmt. Die so gewonnene Transmissionsfunktion wurde auch mit einer Serie von Spektren der Ne-2s-Photoelektronenlinie bei unterschiedlichen Energien verglichen. Hierbei mussten allerdings Literaturdaten für den Ne 2s Wirkungsquerschnitt [98] sowie Annahmen über den Photonenfluss (s.u.) getroffen werden. Dennoch bestätigen die so gewonnenen Messungen gut die aus den Xe-Messungen gewonnene Transmissionsfunktion. Aus der Streuung der für die Transmissionsbestimmung aufgenommenen Xe-Daten kann die Güte der Transmissionsfunktion im gesamten Bereich als  $\pm 10\%$  abgeschätzt werden.

#### 4.2.4 Bestimmung der Strahlungsintensität

Die Messung der Strahlungsintensität bei unterschiedlichen Energien im extrem ultravioletten Bereich des Spektrums stellt auch schon in geringer Genauigkeit ein großes experimentelles Problem dar [99, 100]. Daher wird in dieser Arbeit möglichst oft auf interne Standards zurückgegriffen, die ohne die Kenntnis des Photonenflusses auskommen. Dennoch wurde der Versuch unternommen, die Rohspektren auf den Photonenfluss zu normalisieren. Bei den hier ausgewerteten Messungen im Juni 2003 befand sich ein Goldnetz permanent im Strahlengang der Synchrotronstrahlung (s.o.). Zu Beginn jeder Messung wurde der anfallende Photostrom abgelesen. Grundsätzlich ist es möglich, aus diesem Wert und dem totalen Wirkungsquerschnitt von Gold die Strahlungsintensität während der Messung zu bestimmen. Der benötigte Wirkungsquerschnitt ist jedoch nur für eine saubere, einkristalline Oberfläche bekannt. Rechnungen mit diesen Wirkungsquerschnitten aus [99, 100] ergaben für Photoelektronenlinien von atomarem Ne ein Verhalten, welches drastisch von den Literaturwirkungsquerschnitten von Neon [98] abweicht. Henneken [99, 100] gibt für eine nicht speziell gereinigte Goldoberfläche im Bereich von 0 bis 100 eV Abweichungen vom Wirkungsquerschnitt einer idealen Gold-

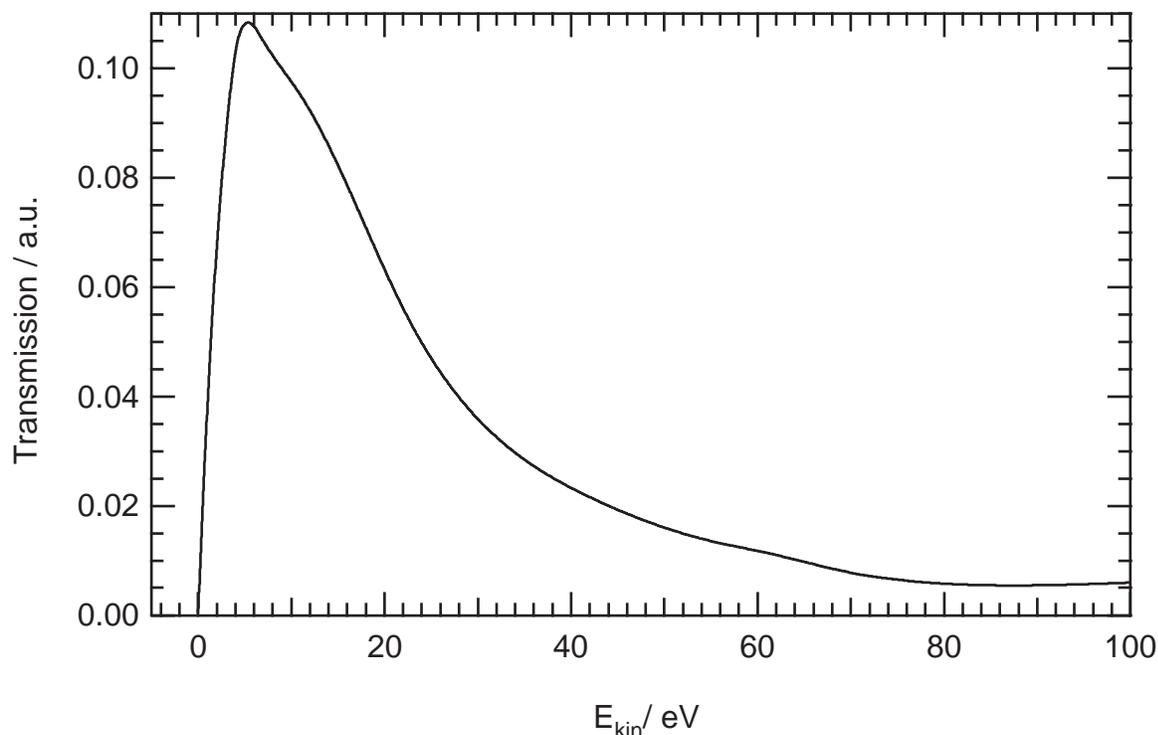


Abbildung 4.5: Transmission des Elektronenspektrometers: Die Transmission hat ein Maximum in der Nähe von 5 eV und fällt bei kleinen Energien rasch ab.

oberfläche von bis zu 100 % an. Obgleich sich das betreffende Goldnetz bereits über Monate vor unserem Experiment unter Ultrahochvakuumbedingungen in der Beamline befand, sind Verunreinigungen insbesondere mit Kohlenwasserstoffen sehr wahrscheinlich. Zusätzlich hängt die Elektronenausbeute einer Oberfläche noch vom Einfallswinkel der Strahlung ab. Bei einem Netz ergibt sich damit eine zusätzliche Abweichung vom Literaturwert [99, 100]. Daher wurde eine für das Goldnetz spezielle Quantenausbeutekurve bestimmt. Dazu wurde im kurzen zeitlichen Abstand je ein Energiescan von 30 eV bis 125 eV in 1 eV Schritten mit zwei verschiedenen Detektoren durchgeführt. Bei der ersten Messung wurde der Photostrom am Goldnetz in Abhängigkeit der Photonenenergie gemessen, bei der zweiten Messung wurde anstatt des Goldnetzes mit einer Si-Photodiode vom Typ XUV-100C<sup>4,5</sup> gemessen. Um die Intensitätsverringering während der Messung zu kompensieren, wurden alle Datenpunkte auf den jeweiligen Ringstrom normalisiert. Da für die XUV-100C-Diode keine Quantenausbeutekurve in ausreichender Qualität bekannt ist und gleichzeitig die eingesetzte Diode Ansätze

<sup>4</sup>Passivierungsschicht  $50 \text{ \AA} \pm 10 \text{ \AA}$  Siliziumdioxid

<sup>5</sup>UDT Sensors Inc., 12525 Chadron Avenue, Hawthorne, CA 90250, USA

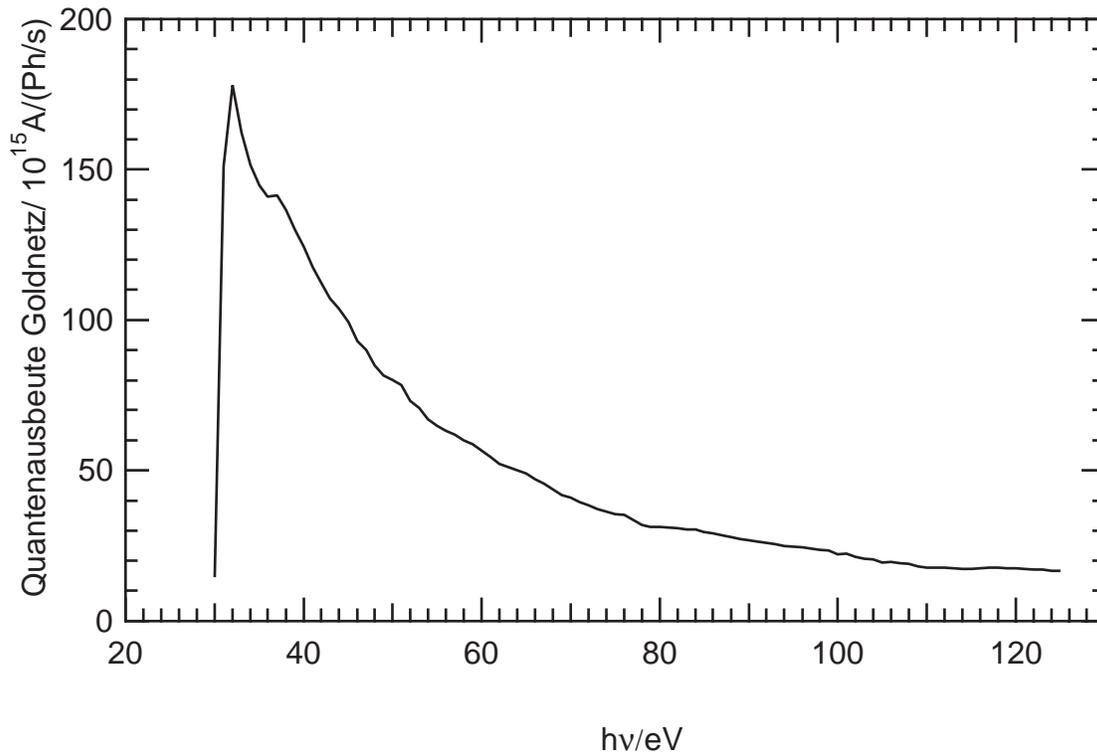


Abbildung 4.6: Berechnete Quantenausbeute des Goldnetzes s. Text.

von Strahlenschäden zeigte, wurde für diese Messungen aus bekannten Diodenkennlinien eine Quantenausbeutekurve interpoliert [101]. Mit dieser Quantenausbeutekurve der Diode lässt sich aus der Vergleichsmessung die in Bild 4.6 gezeigte Quantenausbeutekurve des Goldnetzes bestimmen. Die Genauigkeit kann als  $\pm 10\%$  abgeschätzt werden. Die in dieser Arbeit für verschiedene Photonenenergien gemachten quantitativen Aussagen sind auf interne Standards bezogen. Deshalb geht die hier berechnete Quantenausbeutekurve nicht direkt in die Ergebnisse ein. Sie ist dennoch von großer Bedeutung, da sie vielfach während der Datenauswertung eingesetzt wurde, um die Qualität der Messwerte zu überprüfen.

#### 4.2.5 Auswirkung auf die Spektren

Abbildung 4.7 zeigt ein typisches Elektronenspektrum von Ne-Clustern vor und nach der quantitativen Nichtlinearitäts-, Energie- und Transmissionskorrektur. Die Nicht-

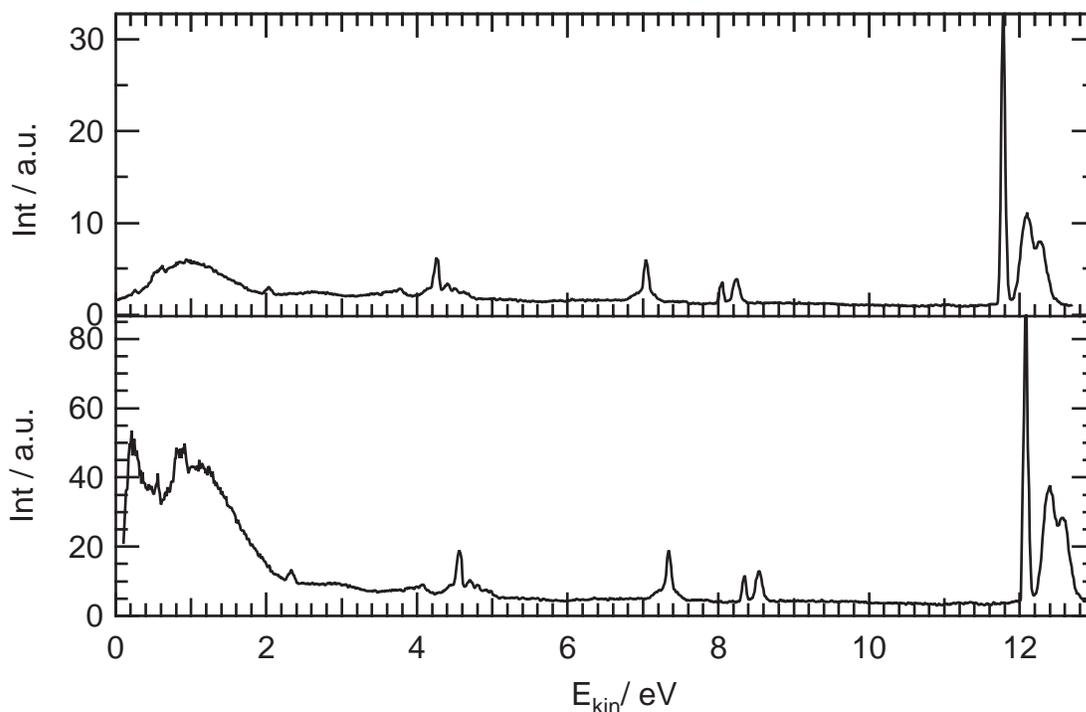


Abbildung 4.7: Einfluss der quantitativen Korrekturen auf ein typisches Spektrum von Ne-Clustern mit  $\bar{N}=39$ ,  $h\nu=60,4$  eV, Expansionsbedingungen G. Oben: Rohspektrum Unten: nach Nichtlinearitäts-, Energie- und Transmissionskorrektur.

linearitätskorrektur wirkt sich besonders stark auf die hohen Zählraten der Ne-2s-Monomerlinie aus, aber auch im Intensitätsverhältnis der Ne-2s-Clusterdoppellinie ist die Wirkung der Nichtlinearitätskorrektur bereits sichtbar. Da es sich bei der Nichtlinearität um ein Artefakt des Detektionssystems handelt, muss die Nichtlinearitätskorrektur vor der Transmissionskorrektur erfolgen. Somit ist das ICD-Signal im Wesentlichen nicht von Nichtlinearitätseffekten betroffen, obgleich es in den transmissionsbereinigten Spektren erheblich an Intensität gewinnt.

Bei niedrigen kinetischen Energien ist das korrigierte Spektrum durch den Verlauf der Transmissionsfunktion geprägt. Da bei kleinen Elektronenenergien die Transmission des Spektrometers sehr rasch abfällt, werden bereits kleine Zählraten in diesem Bereich durch die Transmissionskorrektur zu großen Werten verstärkt. Aus Vergleich des Untergrundes der korrigierten Spektren mit dem Inversen der Transmissionsfunktion ergibt sich, dass das Untergrundsignal in den korrigierten Spektren aus einem annähernd konstanten Elektronensignal besteht, welches durch die Anwendung der Transmissionsfunktion bei kleinen Energien stark verstärkt wird. Für eine quantitative Untergrundkorrektur ist dieser Zusammenhang jedoch nicht geeignet, da er bei kleinen kinetischen

Energien nicht hinreichend genau genug erfüllt ist. Für eine quantitative Auswertung der ICD-Intensität wird eine genaue Kenntnis des Untergrundsignals benötigt.

### 4.3 Größenserie

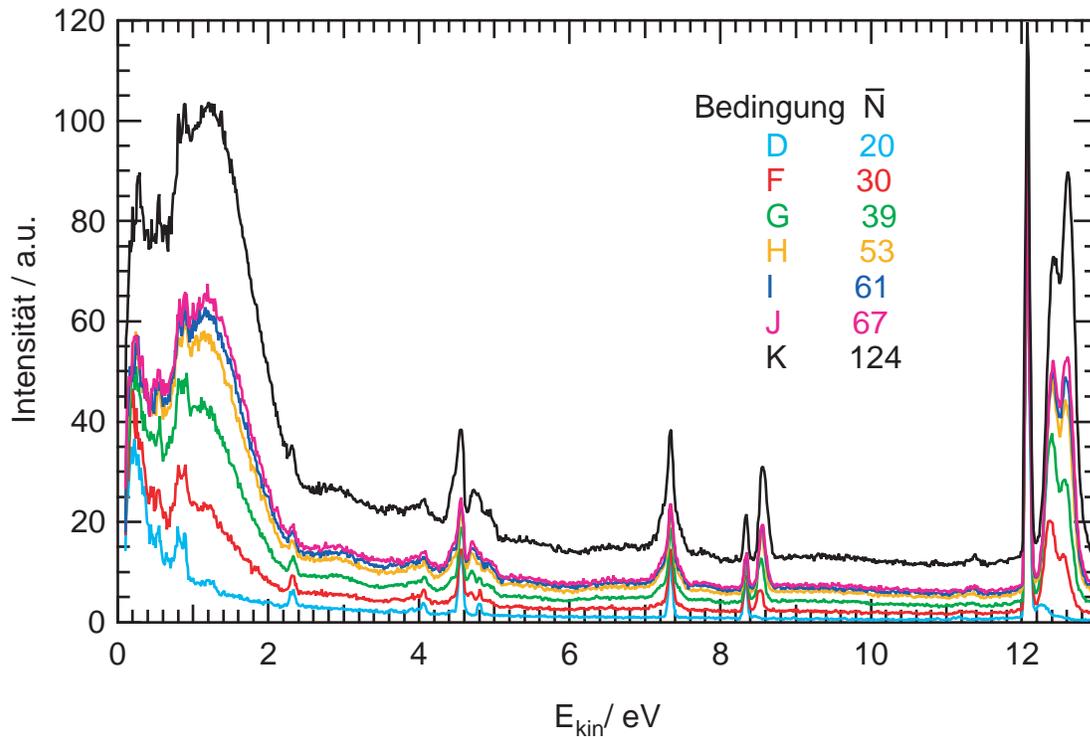


Abbildung 4.8: Spektren von Ne Clustern unterschiedlicher Größe bei  $h\nu=60,4\text{eV}$ . Die Spektren sind auf gleiche Photonenzahl normalisiert. Zu jedem Spektrum sind die Expansionsbedingung lt. Anhang sowie die mittlere Clustergröße  $\bar{N}$  angegeben. Mit wachsender Clustergröße steigen sowohl Kondensationsgrad, Ne-2s-Volumenanteil, Untergrund als auch die ICD-Intensität an.

Bild 4.8 zeigt eine Spektrenserie von Ne-Clustern unterschiedlicher Größe bei einer Photonenenergie von  $60,4\text{ eV}$ , wobei die unterschiedlichen Clustergrößen durch Variation von Düsentemperatur und Druck erzeugt wurden. Die mittlere Clustergröße  $\bar{N}$  liegt in einem Bereich von 30 bis 124. Die Expansionsbedingungen sind im Anhang verzeichnet. Bei den gezeigten Spektren ist Nichtlinearität, Energieachse und Transmission auf o.g. Weise korrigiert. Im Hinblick auf den Photonfluss sind die Spektren auf den Photostrom am Goldnetz normalisiert. Hier ist die Normalisierung

sehr verlässlich, da alle Spektren bei derselben Photonenenergie gemessen wurden. Wie aus dem Verhältnis Monomer- zu Clusteranteil der Ne-2s-Linie ersichtlich (s.a. Tabelle 4.1), nimmt mit Verringerung der Düsentemperatur und Vergrößerung des Gasdrucks an der Düse der Kondensationsgrad im Strahl zu. Gleichzeitig lässt sich

Bedingung	$p_0/\text{mbar}$	$T_0/\text{K}$	$\bar{N}$	Kondensationsgrad	Volumen / Oberfläche
D	526	58,3	20	$0,16 \pm 0,05$	$0,20 \pm 0,05$
F	490	51,1	30	$0,81 \pm 0,05$	$0,55 \pm 0,05$
G	464	46,4	39	$1,77 \pm 0,05$	$0,67 \pm 0,05$
H	431	41,3	53	$2,52 \pm 0,05$	$0,85 \pm 0,05$
I	419	39,4	61	$2,78 \pm 0,05$	$1,06 \pm 0,05$
J	412	38,2	67	$2,93 \pm 0,05$	$1,02 \pm 0,05$
K	701	40,8	148	$3,45 \pm 0,05$	$1,34 \pm 0,05$

Tabelle 4.1: Größenserie: Expansionsbedingungen lt. Anhang, der Kondensationsgrad stellt das Verhältnis aus Cluster- zu Monomeranteil des Ne-2s-Signals dar. Volumen/Oberflächen ist das Verhältnis aus Volumen- und Oberflächenanteil des Ne-2s-Clustersignals.

aus dem Verhältnis Ne-2s-Clusteroberfläche- zu Clustervolumenanteil beobachten, wie auch die mittlere Clustergröße in Übereinstimmung mit den Vorhersagen aus den Skalierungsregeln zunimmt. Mit ansteigender Clustergröße steigt die Intensität des ICD-Elektronensignals. Zu beobachten ist auch eine Auswirkung der Clustergröße auf die Intensitäten der Satellitenlinien. Die Linie zwischen 4 und 5 eV erhält mit ansteigendem Kondensationsgrad und Clustergröße eine breite, zu höherer kinetischer Energie verschobene Nebenlinie. Bei der Linie zwischen 8 und 9 eV ist dieser Effekt noch stärker ausgeprägt, wohingegen die Linie zwischen 7 und 8 eV keine derartige Aufspaltung zeigt. Aus Zeitgründen wird das Verhalten der Satellitenlinien in dieser Arbeit nicht weiter untersucht. Die Intensität des Untergrundes steigt mit Kondensationsgrad und Clustergröße. Im Spektrum bei Bedingung D mit  $\bar{N}=20$  ist nur ein kleiner Anteil des Strahles kondensiert. Das Untergrundsignal ist weitestgehend durch die Verhältnisse des Monomerstrahls sowie apparative Eigenheiten geprägt. In Bild 4.9 wurde bei den oben gezeigten Spektren jeweils das Spektrum bei Bedingung D abgezogen sowie auf die verbleibende Ne-2s-Clusterintensität normiert. Diese Bild ist ein wichtiges Ergebnis meiner Arbeit. Die Spektren haben einen sehr ähnlichen Verlauf. Dies gilt sowohl für den Untergrund als auch für das ICD-Signal. Selbst beim Spektrum mit Bedingungen K, für das Clustergröße und Kondensationsgrad erheblich größer sind als bei dem Rest der Spektren, ist die Abweichung gering.

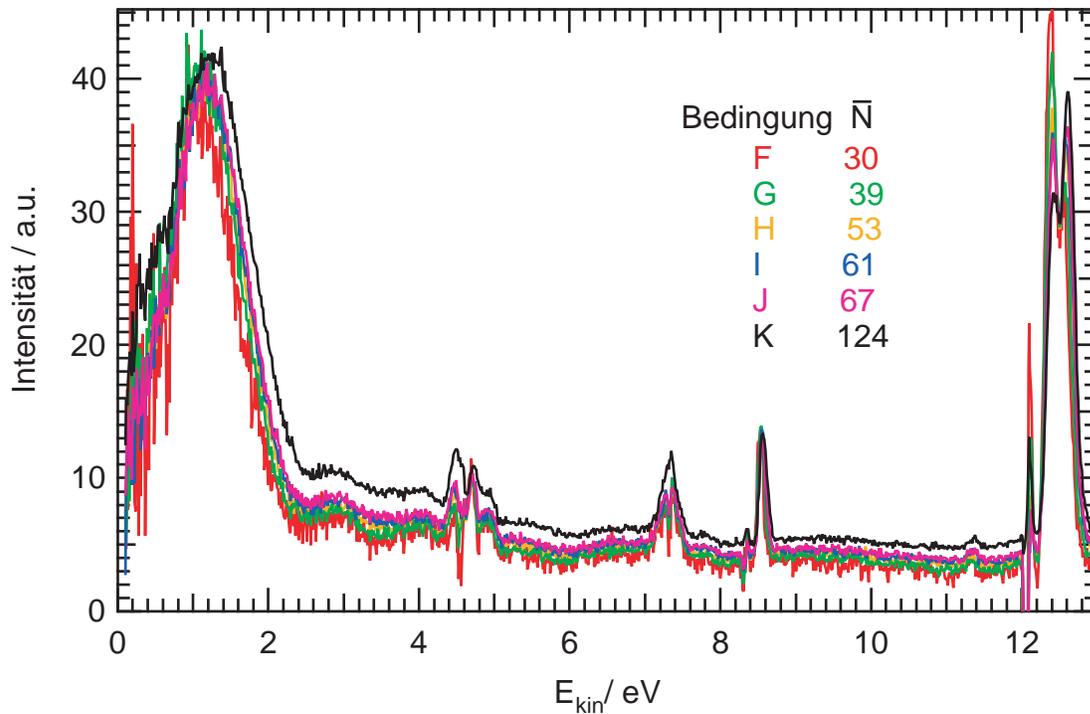


Abbildung 4.9: Spektren von Ne Clustern unterschiedlicher Größe bei  $h\nu=60,4\text{eV}$ . Von jedem Spektrum ist das selbe Ne Clusterspektrum mit  $h\nu=60,4\text{eV}$  und Expansionsbedingungen D abgezogen. Die Spektren sind auf verbleibende Ne 2s Clusterintensität normiert. Zu jedem Spektrum sind die Expansionsbedingung lt. Anhang sowie die mittlere Clustergröße  $\bar{N}$  angegeben. Deutung s. Text.

Aus dieser Beobachtung lassen sich zwei wichtige Punkte folgern:

- Der Untergrund in den Spektren setzt sich zusammen aus einem konstanten apparativ geprägten Anteil sowie aus einem mit der Clustergröße anwachsenden Anteil. Dieser wächst mit der Teilchendichte im Wechselwirkungszentrum.
- Die Effektivität des ICD ist in dem hier untersuchten Parameterbereich weitgehend unabhängig von der Clustergröße.

Der letzte Punkt ist ein wichtiges Ergebnis dieser Arbeit.

## 4.4 Quantitative Untersuchung des ICD

Ziel der folgenden Auswertung ist es, den Interatomaren Coulomb Zerfall in Ne-Clustern quantitativ zu untersuchen. Dabei werden in dieser Arbeit insbesondere zwei Fragestellungen verfolgt:

- Wie effektiv ist der Interatomare Coulomb Zerfall, d.h. welcher Anteil der Ne-2s-Löcher zerfällt durch ICD?
- Ist es möglich, die Abhängigkeit des Interatomaren Coulomb Zerfalls von der Photonenenergie zu bestimmen, und wenn ja, wie sieht diese aus?

### 4.4.1 Differenzenmethode

Für eine derartige Untersuchung ist es notwendig, die Flächen der ICD-Signale ohne den darunterliegenden Untergrund zu bestimmen. Wie sich der Leser anhand der oberen Abbildung in Bild 4.10 verdeutlichen kann, ist eine Bestimmung des Untergrundes bei kinetischen Energien zwischen 0 und 2 eV keine Trivialität. Da das Untergrundsignal sowohl von den Expansionsbedingungen als auch von der Anregungsenergie abhängt, ist es nicht möglich, ein reines Untergrundspektrum zu messen und zu subtrahieren. Mit einer theorieunterstützten Modellierung des Untergrundsignals könnte es möglich sein, eine entsprechende Untergrundfunktion zu erstellen. In dieser Arbeit wird jedoch eine andere Methode zur Behandlung des Untergrundes angewendet: Es werden Differenzen von Spektren, die bei unterschiedlichen Expansionsbedingungen aufgenommen wurden, untersucht. Es wurden zwei Spektrenserien von Ne-Clustern aufgezeichnet. Die Serie bei Bedingung A, im folgenden Serie A, ist bei  $p_0=275$  mbar und einer Düsentemperatur von  $T_0=38,5$  K aufgenommen, bei der Serie bei Bedingung B, im folgenden Serie B, beträgt  $p_0=790$  mbar und  $T_0=58,0$  K. Für Serie A ergibt sich eine mittlere Clustergröße  $\bar{N}$  von 33 bei Serie B von 40. Obwohl die mittleren Clustergrößen sehr ähnlich sind, ist der Kondensationsgrad bei Bedingung A sehr viel höher. Die Teilchenzahldichte im Wechselwirkungszentrum war bei beiden Serien ähnlich. Bei allen Spektren sind Nichtlinearität, Energieachse und Transmission korrigiert. Die Spektren sind auf den Photostrom am Goldnetz normalisiert. Abbildung 4.10 oben zeigt ein Paar von Spektren bei Bedingung A und B bei gleicher Photonenenergie von 60,4 eV. Im unteren Teil der Abbildung 4.10 ist die Differenz der beiden oben dargestellten Spektren gezeigt. Durch Subtraktion des Spektrums mit geringerem von dem mit höherem Kondensationsgrad entfällt der Anstieg des Elektronensignals zu 0 eV kinetischer Energie. Die

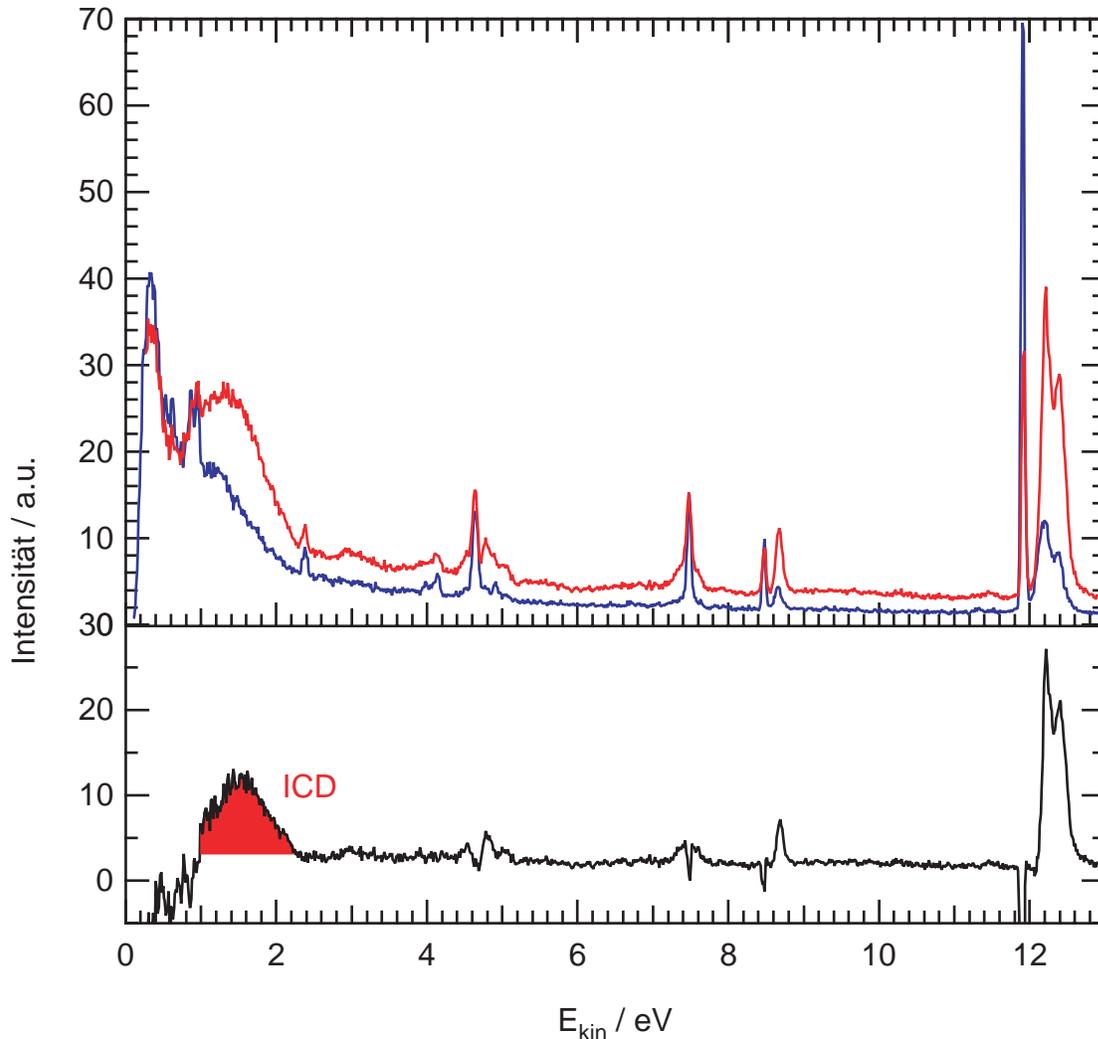


Abbildung 4.10: Oben: Spektren von Ne-Clustern bei  $h\nu=60,4$  eV, auf Photostrom am Goldnetz normalisiert. Nichtlinearität, Energieachse und Transmission sind korrigiert. Rotes Spektrum bei Expansionsbedingung A lt. Anhang und  $\bar{N}=33$ , blaues Spektrum bei Expansionsbedingung B und  $\bar{N}=40$  mit geringerem Kondensationsgrad. Unten: Differenz der beiden oben gezeigten Spektren. Das rot unterlegte Signal ist ein Maß für den ICD.

Form des ICD-Signals ist symmetrisch, das Maximum liegt bei 1,5 eV. Die Fläche des ICD-Signals (Abbildung 4.10 unten, rot unterlegt) wird als proportional zur Gesamtausbeute an ICD-Elektronen bei der jeweiligen Photonenenergie angesetzt.

Die Methode, Clusterspektren mit Hilfe einer solchen Differenzenbildung auszuwerten, kann folgendermaßen begründet werden: Ein in dieser Arbeit gezeigtes Elektronenspek-

trum besteht aus einer Summe an Signalen von van-der-Waals Clustern unterschiedlicher Größe, gewichtet mit den jeweiligen durch die Expansionsbedingungen vorgegebenen Größenverteilungen. Wenn man die Elektronensignale der einzelnen Cluster als voneinander unabhängig annimmt, ist es möglich durch Subtraktion von Elektronenspektren verschiedener Größenverteilung das Elektronensignal einer neuen hypothetischen Größenverteilung zu erzeugen. Diese Größenverteilung entspricht genau der Differenz der beiden Ausgangsgrößenverteilungen. Durch Subtraktion von Elektronenspektren mit unterschiedlichem Kondensationsgrad bei ansonsten vergleichbaren Bedingungen, insbesondere gleicher Teilchendichte im Wechselwirkungszentrum, kann das Untergrundsignal wirkungsvoll entfernt werden. Durch die Subtraktion ist neben dem Untergrund sowohl das ICD-Signal als auch das Ne-2s-Clustersignal betroffen. Es wird jedoch angenommen, dass sich das Verhältnis aus ICD- und Ne-2s-Clusterfläche durch Subtraktion nicht ändert. Dass ein derartiges Vorgehen zumindest in Bezug auf den ICD möglich ist, belegen die Ergebnisse der Auswertung der Größenserie in Abbildung 4.9. Hier zeigte sich, dass nach Abzug eines Spektrums mit geringem Kondensationsgrad, welches durch den Monomeranteil im Strahl sowie einen apparativ bedingten Untergrund dominiert ist, das Verhältnis aus ICD-Fläche und Ne-2s-Clusteranteil unabhängig von Clustergröße und Expansionsbedingungen ist. Das Verhältnis aus ICD- und Ne-2s-Fläche ist in Abbildung 4.9 in einem weiten Clustergrößenbereich relativ konstant. Abbildung 4.11 zeigt die durch Differenzenbildung von Serie A und B gewonnenen ICD-Flächen bei unterschiedlichen Photonenenergien. Die Flächen sind auf die Differenz der Ne-2s-Clusterflächen von Serie A und B normiert. Die Werte bei 55,8 eV, 59 eV und 80 eV liegen sehr nah bei 1,0 und entsprechen damit vollständig den theoretischen Erwartungen für einen dominanten Zerfallskanal. Abweichend fallen der Intensitätsanstieg bei Anregungsenergien oberhalb 80 eV sowie der hohe Intensitätswert bei 58,4 eV auf. Bei letzterem ist die Ursache für den hohen Wert im ICD-Kanal unklar. Möglicherweise handelt es sich hierbei um einen resonanten Prozess, der zufällig zu einer Verstärkung im Energiebereich des ICD führt. Dieser Verlauf sollte in zukünftigen Messperioden genauer untersucht werden. Der Anstieg oberhalb von 80 eV kann zumindest teilweise auf eine Energieabhängigkeit von Elektronenstreuprozessen im Cluster zurückgeführt werden, wie im folgenden dargestellt wird.

Für die Reichweite von freien Elektronen im Festkörper besteht ein allgemeingültiger, im wesentlichen nur von der Elektronenenergie abhängiger Zusammenhang. Bei Elektronenenergie kleiner 10 eV und größer 2 keV beträgt sie mehr als 20 Å [44]. Dazwischen fällt sie auf wenige Å ab. Das Minimum liegt bei kinetischen Elektronenenergien zwischen 50 und 100 eV. Bei Nichtleitern, wie kondensierten Edelgasen, ist die Elektronenreichweite in der Regel größer [102]. Genaue Daten für Ne van-der-Waals Cluster liegen allerdings nicht vor. Es kann abgeschätzt werden, dass die mittlere freie

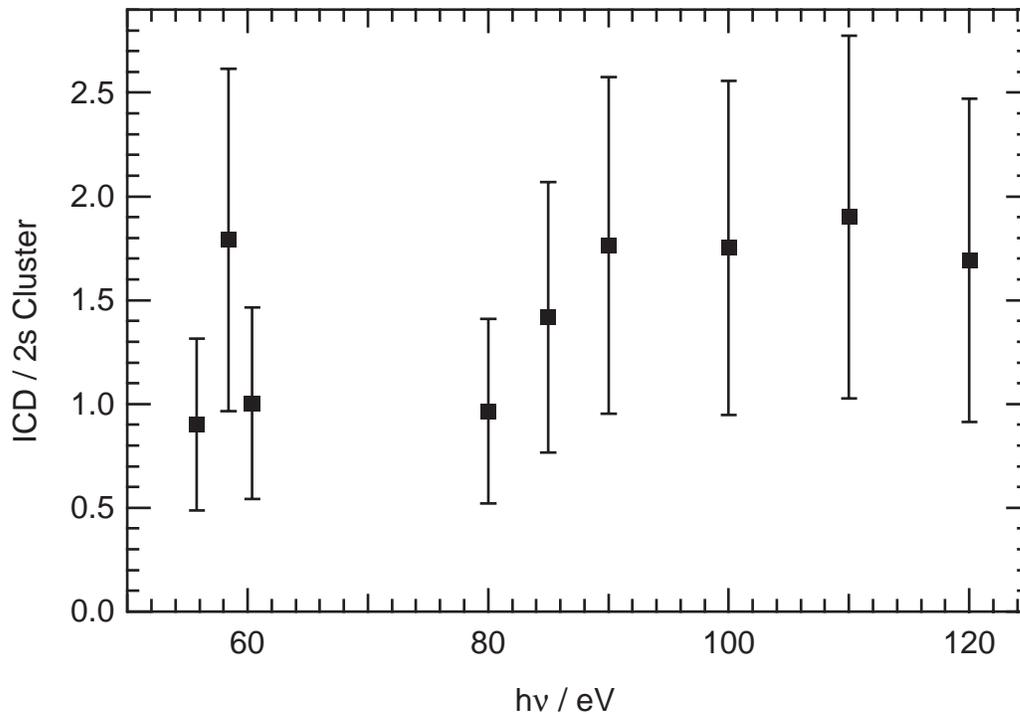


Abbildung 4.11: ICD-Flächen der Differenzen von Ne-Clusterspektren bei Bedingungen A und B normiert auf die Differenzen der Ne-2s-Clusterflächen der Serie A und B. Die Fehlerbalken geben den experimentellen Maximalfehler an, aber berücksichtigen keine Signalverluste durch inelastische Elektronenstreuung im Cluster.

Weglänge für Elektronen mit einer kinetischen Energie größer als 20 eV so klein ist, dass bereits für Cluster mit ca. 50 Atomen einige der Elektronen nicht mehr austreten können. Dies könnte bei Anregungsenergien oberhalb von 80 eV dazu führen, dass erhebliche Teile der 2s-Elektronen den Cluster nicht verlassen und somit auch nicht zur Normalisierung des ICD beitragen. Mit weiterem Anstieg der kinetischen Elektronenenergie nimmt die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Cluster wieder zu. Mit Überschreiten einer bestimmten, von der Clustergröße abhängigen Energie können alle freien Elektronen aus dem Cluster austreten. Tchapyguine et al. [40] nutzen diesen Effekt zur Bestimmung der Clustergröße aus dem Verhältnis Oberfläche- zu Volumensignal bei Ar, Kr und Xe Clustern. Die so bestimmte mittlere Clustergröße entspricht nicht völlig den von Hagena et al. angegebenen Werten.

#### 4.4.2 Berechnung des Einflusses inelastischer Elektronenstreuung

Die Auswirkung der inelastischen Streuung auf die Intensität der Elektronensignale hängt im wesentlichen von zwei Parametern ab: erstens von der kinetischen Energie der Elektronen und zweitens von der Weglänge, die die Elektronen durch den Cluster zurücklegen müssen. Weder die mittleren freien Elektronenweglängen mit ihrer Energieabhängigkeit noch die Clustergrößenverteilung sind für die hier untersuchten Ne van-der-Waals Cluster genau bekannt. Daher muß die Auswirkung der inelastischen Streuung auf die Elektronensignale ausschließlich aus den gemessenen Spektren bestimmt werden. Geht man davon aus, dass 2s-Elektronen aus dem Monomeranteil des Strahles so gut wie nicht an anderen Atomen gestreut werden und dass die Expansionsbedingungen im Clusterstrahl bei den Messungen konstant waren, bietet sich das Ne-2s-Monomersignal zur Normierung an. In Tabelle 4.2 Spalte  $\tilde{I}_{ICD}/\tilde{I}_{2sMo}$  sind die durch Differenzenbildung gewonnenen ICD-Flächen auf die Ne-2s-Monomerfläche der Serie A normiert<sup>6</sup> aufgetragen. Für die Interpretation muss man davon ausgehen, dass das ICD-Signal auch von Intensitätsverlusten durch inelastische Streuung betroffen sein könnte. Aufgrund der niedrigen kinetischen Energie der emittierten Elektronen sollten hier jedoch die Effekte deutlich kleiner sein als für das Ne-2s-Signal bei größeren Anregungsenergien oder überhaupt nicht auftreten. Da das ICD-Signal eine feste kinetische Energie besitzt, wird es bei einer gegebenen Clustergrößenverteilung um einen festen Bruchteil unabhängig von der Anregungsenergie durch Streuprozesse verringert. Unter der weiteren Annahme, dass der Photoionisationswirkungsquerschnitt unabhängig davon ist, ob es sich um ein freies oder ein im Cluster befindliches Atom handelt, ist die in Spalte  $\tilde{I}_{ICD}/\tilde{I}_{2sMo}$  dargestellte Intensität proportional zum Verhältnis aus entstandenen ICD-Elektronen und entstandenen Ne-2s-Löchern an Clusteratomen. Der Werteverlauf von  $\tilde{I}_{ICD}/\tilde{I}_{2sMo}$  ist ähnlich wie in Abbildung 4.11 (Spalte  $\tilde{I}_{ICD}/\tilde{I}_{2sCl}$  <sup>a)</sup> in Tabelle 4.2), doch der Anstieg oberhalb von 80 eV fällt erwartungsgemäß nicht so stark aus.

Im weiteren soll der Proportionalitätsfaktor zwischen den Werten in Spalte  $\tilde{I}_{ICD}/\tilde{I}_{2sMo}$  in Tabelle 4.2 und dem Verhältnis aus ICD-Intensität und Ne-2s-Clusterelektronen unter Berücksichtigung der Signalabnahme durch inelastische Streuung ermittelt werden. Dazu stehen zwei Methoden zur Verfügung.

Für die erste Methode wird angenommen, dass die Signale bei 55,8 eV, 58,4 eV und 59 eV nicht oder nur ganz unwesentlich von inelastischer Elektronenstreuung beeinflusst sind. Die maximale kinetische Energie der in die Auswertung einbezogenen Da-

<sup>6</sup>Eigentlich wäre es naheliegender auf die Differenz der Ne-2s-Monomerfläche der Serie A und B zu normieren. Da diese aber sehr kleine oder sogar teilweise negative Werte annimmt, würde dies den experimentellen Fehler stark vergrößern.

$h\nu / \text{eV}$	Relative ICD-Intensität			
	$\tilde{I}_{ICD}/\tilde{I}_{2sMo}$	$\tilde{I}_{ICD}/\tilde{I}_{2sCl}^a)$	$\tilde{I}_{ICD}/\tilde{I}_{2sCl}^b)$	$\tilde{I}_{ICD}/\tilde{I}_{2sCl}^c)$
55,8	1,19	0,90	0,83	0,67
58,4	2,70	1,79	1,89	1,51
59	1,34	0,90	0,94	0,75
80	1,07	0,96	0,75	0,60
85	1,76	1,42	1,23	0,99
90	1,94	1,76	1,36	1,09
100	2,00	1,75	1,40	1,12
110	2,00	1,90	1,40	1,12
120	1,65	1,69	1,16	0,93
maximaler Fehler		$\pm 46\%$	$\pm 56\%$	$+60\%/-75\%$

Tabelle 4.2: ICD-Normierung:  $\tilde{I}_{ICD}/\tilde{I}_{2sCl}$  stellt das Verhältnis aus durch Differenzbildung bestimmter ICD-Intensität normiert auf 2s-Clusterfläche in Abhängigkeit der Anregungsenergie dar. <sup>a)</sup> keine Berücksichtigung der inelastischen Elektronenstreuung (entspricht Intensität in Abbildung 4.11), <sup>b)</sup> und <sup>c)</sup> Korrektur des Einflusses von inelastischer Elektronenstreuung nach unterschiedlichen Methoden.  $\tilde{I}_{ICD}/\tilde{I}_{2sMo}$  wird als Zwischenergebnis benötigt.

ten beträgt 11,2 eV (hochenergetischer Teil des Ne-2s-Clustersignal bei 59 eV). Unter Berücksichtigung der o.g. Abschätzung zur inelastischen Elektronenstreuung scheint diese Annahme vernünftig. Für diese Vorgehensweise spricht auch, dass die von Hergenahn et al. [45] beobachtete excitonische Anregung in Ne-Clustern erst ab einem minimalen Energieverlust des 2p-Signals von 17,6 eV einsetzt. Man kann vermuten, dass es auch für 2s-Elektronen erst ab dieser Schwelle zu größeren Signalverlusten durch inelastische Elektronenstreuung kommt. Damit wären die ersten drei Datenpunkte völlig unbeeinflusst von inelastischer Elektronenstreuung. Folgt man dieser Annahme, sind die in Abbildung 4.11 bzw. in Tabelle 4.2 Spalte  $\tilde{I}_{ICD}/\tilde{I}_{2sCl}^a)$  gezeigten Intensitäten bei den drei genannten Energien nicht von inelastischer Elektronenstreuung beeinflusst und können für die Normierung von  $\tilde{I}_{ICD}/\tilde{I}_{2sMo}$  eingesetzt werden. Nach Bildung des arithmetischen Mittels über die Intensitäten bei den drei Energien ergibt sich ein Umrechnungsfaktor von  $0,70 \pm 0,05$ . Die so ermittelten Intensitäten sind in Spalte  $\tilde{I}_{ICD}/\tilde{I}_{2sCl}^b)$  dargestellt.

Bei einer weiteren Möglichkeit zur Bestimmung des Proportionalitätsfaktors zwischen den Werten in Spalte  $\tilde{I}_{ICD}/\tilde{I}_{2sMo}$  in Tabelle 4.2 und dem Verhältnis aus ICD-Intensität und Ne-2s-Clusterelektronensignal wird der Effekt der inelastischen Elektronenstreu-

ung anhand seiner Auswirkung auf das Ne-2s-Photoelektronensignal ermittelt. Dabei geht man davon aus, dass bei einer festen Clustergrößenverteilung die Intensitätsverluste, die ein von Clusteratomen stammendes Elektronensignal erfährt, nur von der kinetischen Elektronenenergie abhängen und ansonsten eine über die Positionen im Cluster gemittelte Größe sind. Es spielt dabei keine Rolle, ob es sich um ein Photoelektronen- oder ICD-Signal handelt. Solange beide Signale dieselbe kinetische Energie haben, werden sie um den gleichen Faktor geschwächt. Daher kann aus Betrachtung des Cluster- zu-Monomer-Signalverhältnisses der Ne-2s-Photoelektronenlinien bei einer Anregungsenergie, bei der die Ne-2s-Photoelektronenregion die gleiche kinetische Energie wie das ICD-Signal besitzt, der gesuchte Proportionalitätsfaktor bestimmt werden. Der Umrechnungsfaktor zwischen  $\tilde{I}_{ICD}/\tilde{I}_{2sMo}$  und  $\tilde{I}_{ICD}/\tilde{I}_{2sCl}$  <sup>e)</sup> in Tabelle 4.2 ergibt sich als  $0,56^{+0,12}_{-0,06}$ . Eine detaillierte Herleitung zur Bestimmung dieses Proportionalitätsfaktors findet sich im Anhang. Das asymmetrische Fehlerintervall ist bedingt durch das Fehlen von Spektren, bei denen die Ne-2s-Photoelektronenregion genau die gleiche kinetische Energie wie das ICD Signal hat. Innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen der Endergebnisse liefern beide Methoden übereinstimmende Werte. Grundsätzlich ist jedoch diese Bestimmung des Proportionalitätsfaktors genauer, da sie nicht auf die Annahme angewiesen ist, dass unterhalb einer bestimmten Schwelle gar keine Intensitätsverluste vorliegen. Sie ist somit universell auch für große Cluster einsetzbar.

### 4.4.3 Fehlerbetrachtung

In der vorliegenden experimentellen Arbeit werden Messergebnisse in roher und aufgearbeiteter Form präsentiert. Die Angabe quantitativer Daten ergibt nur dann eine sinnvolle Aussage, wenn sie mit einem im- oder explizierten Hinweis in Bezug auf die Unsicherheit dieser geschieht. Die Ursache für die Unsicherheit kann sowohl in den Messdaten selber begründet liegen, als auch erst in der Auswertung entstehen. Systematisch werden drei Quellen für die Entstehung von Messfehlern unterschieden: Irrtum, systematische sowie statistische Fehler [103, 104]. Beim Irrtum kommt es auf außerordentliche Weise, wie z.B. durch Fehlablesung eines Instrumentes zu einem falschen Messwert. Zu dieser Klasse von Fehlern gehören auch Messfehler, die durch meist temporäre Fehlfunktion experimenteller Geräte erzeugt wurden. Ein systematischer Fehler liegt vor, wenn die Messdaten auf reproduzierbare Weise etwa durch ein falsch kalibriertes Messinstrument von einem Fehler betroffen sind. Statistische oder zufällige Messfehler treten auf, wenn die Messdaten natürlichen Schwankungen unterworfen sind. Systematische und Irrtumsfehler können auch bei der Auswertung der Messdaten auftreten. So können beispielsweise beim Übertragen oder Konvertieren von Daten Fehler unterlaufen. Die Daten können auch technisch fehlerfrei verarbeitet werden, jedoch

ohne dabei die zugrunde liegenden physikalischen Zusammenhänge richtig zu erfassen. Darüber hinaus könnten auch noch die aus den ausgewerteten Daten gewonnenen Schlüsse falsch sein. Alle die zuvor angesprochenen Fehlertypen sind für diese Arbeit relevant und werden im folgenden diskutiert.

Um Irrtumsfehler durch falsches Übertragen von Daten oder durch technische Störungen bei der Datenaufnahme zu verhindern, wurden bei der Datenauswertung vielfach sowohl qualitative als auch quantitative Plausibilitätsprüfungen vorgenommen. Darüber hinaus wurde der größte Teil der Daten elektronisch erfasst. In beiden Strahlzeiten im Jahr 2003 lag eine Funktionsstörung einer Hochspannungsquelle des Elektronenspektrometers vor. Diese führte zu Energiefehlern in den Elektronenspektren (maximal 200 meV). Für die quantitative Auswertung wurden alle Spektren, bei denen Hinweise auf derartige Fehler vorlagen aussortiert und verworfen. Es wird davon ausgegangen, dass keine Elektronenspektren für die quantitative Auswertung eingesetzt wurden, bei denen in der ICD- oder 2s-Region Energieungenauigkeiten größer als 50 meV vorlagen. Ein derartiger Energiefehler würde sich auf die Endergebnisse, die durch Auswertung von Signalfächern bestimmt worden sind, im wesentlichen durch den Einsatz einer falschen Transmissionskurve auswirken. Dies betrifft hauptsächlich die ICD-Region, in deren Energiebereich die Transmissionskurve steil verläuft. Bei den nach der in Abbildung 4.10 dargestellten Methode bestimmten ICD-Intensitäten führt dies für eine Ungenauigkeit von  $\pm 7\%$ . Die Fehler für die 2s-Signale sind wesentlich kleiner.

Bei den Zählraten der Elektronenspektren handelt es sich um einen statistischen Prozess, der sich durch eine Poisson-Verteilung beschreiben lässt. Der mittlere statistische Fehler beträgt bei  $n$  gemessenen Ereignissen  $\frac{1}{\sqrt{n}}$ . Damit wirkt sich der statistische Fehler bei besonders kleinen Zählraten am stärksten aus. Die kleinsten in dieser Auswertung herangezogenen Zählraten traten bei der Ne-Clusterserie B in der ICD-Region auf. Hier betrug die Anzahl pro Kanal ohne den Untergrund einige hundert Ereignisse. Die beobachtete ICD-Region umfasst ca. 100 Kanäle. Damit liegt selbst hier unter Berücksichtigung des Multiple Counting Factors der statistische Fehler unter 2%. Unter allen anderen Bedingungen sind die Zählraten höher. Auf die Endergebnisse der quantitativen Auswertung nach Differenzenbildung wirkt sich der statistische Fehler mit deutlich weniger als 1% aus. In Anbetracht der anderen Fehler bei der Datenaufbereitung wird der statistische Fehler vernachlässigt. Die bekannten Quellen für systematische Fehler bei der Datenaufnahme wurden bereits angesprochen und in der Auswertung berücksichtigt: Nichtlinearität des Detektionssystems, Verschiebungen der Energieachsen, Energieabhängigkeit der Analysatortransmission und Unbestimmtheit der Strahlungsintensität.

Eine Abweichung des Winkels zwischen der Spektrometereintrittstrajektorie und Pola-

risationsrichtung der Synchrotronstrahlung von  $54,7^\circ$  verfälscht die Ergebnisse, da dann die partiellen nicht mehr den differentiellen Wirkungsquerschnitten entsprechen. Im Rahmen der mechanischen Aufbaugenauigkeit des Experimentes kann im untersuchten Energiebereich davon ausgegangen werden, dass die Synchrotronstrahlung vollständig linear polarisiert ist und die Polarisationsrichtung mit der Horizontalen zusammenfällt [36]. Der mechanische Winkelfehler des experimentellen Aufbaus ist kleiner als  $1^\circ$ . Für die auf die 2s-Signal normierten ICD-Intensitäten ergibt sich ein Fehler von maximal 3 % nach Gleichung 2.7 mit  $\beta=2$  für das s-Elektron.

Aus Abbildung 4.9 kann abgeschätzt werden, dass der Fehler des Verhältnisses ICD zu 2s-Clusterfläche der bei Auswertung durch Differenzenbildung entsteht auf  $\pm 15\%$  nach oben begrenzt ist. Für die in Abbildung 4.11 bzw. Tabelle 4.2 Spalte  $\tilde{I}_{ICD}/\tilde{I}_{2sCl}$  <sup>a)</sup> dargestellte Intensität ergibt sich nach Berücksichtigung der Fehler von Nichtlinearitätskorrektur, Transmissionsfunktion, Auswirkung möglicher Energieschwankungen der Hochspannungsquelle, Winkelfehler in der mechanischen Ausrichtung und der Differenzenbildung ein Fehler von  $\pm 46\%$ . Ich möchte betonen, dass dieser Wert eine Abschätzung des maximalen experimentellen Fehlers darstellt und in Abbildung 4.11 als Fehlerbalken dargestellt ist. Fehler durch inelastische Streuung bleiben unberücksichtigt. Der Fehler von  $\tilde{I}_{ICD}/\tilde{I}_{2sCl}$  <sup>b)</sup> entspricht dem Fehler von  $\tilde{I}_{ICD}/\tilde{I}_{2sCl}$  <sup>a)</sup>, wobei die Streuung im Normierungsfaktor mitberücksichtigt werden muss. Für  $\tilde{I}_{ICD}/\tilde{I}_{2sCl}$  <sup>b)</sup> ergibt sich ein Fehler von  $\pm 56\%$ . Das gleiche gilt für  $\tilde{I}_{ICD}/\tilde{I}_{2sCl}$  <sup>c)</sup>. Hier muss der Fehler des Umrechnungsfaktors zwischen  $\tilde{I}_{ICD}/\tilde{I}_{2sMo}$  und  $\tilde{I}_{ICD}/\tilde{I}_{2sCl}$  <sup>c)</sup> in Tabelle 4.2 von  $0,56^{+0,12}_{-0,06}$  beachtet werden. Damit ergibt sich für  $\tilde{I}_{ICD}/\tilde{I}_{2sCl}$  <sup>c)</sup> ein asymmetrisches Maximalfehlerintervall von  $+60\%/ -75\%$ .

#### 4.4.4 Intensität des ICD

Unter Berücksichtigung der Auswirkungen der inelastischen Elektronenstreuung nimmt das Verhältnis der Signalintensitäten von ICD-Elektronen und 2s-Elektronen von Clustertomen ( $\tilde{I}_{ICD}/\tilde{I}_{2sCl}$  <sup>b)</sup> und <sup>c)</sup> in Tabelle 4.2) mit Ausnahme des bereits angesprochenen Datenpunktes bei 58,4 eV bei allen untersuchten Energien Werte an, die innerhalb der Fehlergrenzen mit dem theoretisch erwarteten Wert von 1,0 für einen dominanten Zerfallskanal in Übereinstimmung gebracht werden können. In jedem Fall liegen aber die beobachteten Intensitäten des ICD-Kanals und des Ne-2s-Clustersignals in der gleichen Größenordnung. Mit den hier gezeigten Daten kann belegt werden, dass ein großer Teil, wenn nicht alle der  $Ne(2s)^{-1}$  Zustände durch ICD zerfallen. In Ne-Clustern ist ICD ein hocheffektiver Zerfallskanal.

### 4.4.5 Maximum und Breite des ICD-Signals

Das Maximum der ICD-Signale der in Abbildung 4.8 gezeigten Spektren liegt für Clustergrößen mit  $\bar{N} > 50$  bei  $1,20 \text{ eV} \pm 0,03 \text{ eV}$ . Bei kleineren Clustergrößen ist die Lage des Maximums sowie die Breite der ICD-Signale aller Spektren nicht genau zu bestimmen. Bei den in Abbildung 4.9 dargestellten Differenzspektren aus Spektrum D und den anderen in Abbildung 4.8 dargestellten Spektren kann das Maximum und die Breite des ICD-Signals besser bestimmt werden. Das Maximum verschiebt sich mit Ansteigen der Clustergröße von  $1,13 \text{ eV} \pm 0,05 \text{ eV}$  bei Bedingung F mit  $\bar{N}=30$  zu  $1,25 \text{ eV} \pm 0,05 \text{ eV}$  bei Bedingung K mit  $\bar{N}=124$ . Die FWHM-Breite steigt dabei von  $0,95 \text{ eV} \pm 0,10 \text{ eV}$  auf  $1,35 \text{ eV} \pm 0,10 \text{ eV}$  an. Für die in Abbildung 4.10 und 4.11 dargestellten Differenzen von Serie A und B liegt das Maximum des ICD Signals zwischen  $1,50 \text{ eV} \pm 0,05 \text{ eV}$  und  $1,40 \pm 0,05 \text{ eV}$ . Die FWHM-Breite schwankt mit der Photonenenergie zwischen  $0,75 \text{ eV} \pm 0,10 \text{ eV}$  und  $0,95 \text{ eV} \pm 0,10 \text{ eV}$ .

Die oben gemachten Genauigkeitsangaben beziehen sich auf die Bestimmbarkeit der entsprechenden Größen in den Spektren. Sie beziehen sich nicht auf das vom Untergrund isolierte ICD-Signal. Der aus Abbildung 4.8 bestimmte Wert für das Maximum des ICD-Signals kann vom Wert des isolierten Signals abweichen, wenn der Untergrund im Bereich des Maximums eine größere Steigung als die relevante Signalflanke hat. Das Resultat wäre eine Verschiebung des Maximums des idealen Signals zu kleineren kinetischen Energien. Im Falle der Differenzspektren wird dieser Effekt durch Subtraktion eines Spektrums einschließlich des enthaltenen Untergrundsignals kompensiert. In diesem Fall wird aber auch das ICD-Signal des subtrahierten Spektrums mitabgezogen. Damit verlieren allerdings Maximum und Breite des Signals an Aussagekraft. Zusätzlich reagieren im Gegensatz zur ICD-Fläche, die gegenüber dieser Subtraktion robust ist, das Signalmaximum und die FWHM-Breite auf zufällige und systematische Fehler viel empfindlicher. Dies trifft insbesondere für die in Abbildung 4.10 und 4.11 dargestellten Differenzen von Serie A und B zu. Im Gegensatz dazu ist bei den in Abbildung 4.9 dargestellten Spektren ein Spektrum mit sehr kleinem Clusteranteil (D) subtrahiert worden. Dies entfernt einerseits den Untergrund, modifiziert aber andererseits die Form des ICD-Signals nur wenig. Die Angaben für Maximum und Breite des Signals entsprechen daher einem vom Untergrund isolierten ICD-Signal.

## 4.5 Mischcluster

Abbildung 4.12 zeigt Elektronenspektren von Ne-Clustern (oben) und Ne-Ar-Mischclustern (unten) bei einer Photonenenergie von  $62,1 \text{ eV}$ . Bei beiden Spektren

wurde die Achse der kinetischen Energie kalibriert (s.o.) und die Intensität mit Hilfe des Photostroms am Goldnetz auf gleichen Photonenfluss normiert. Weitere Korrekturen fanden nicht statt. Die Ne-Cluster wurden bei Expansionsbedingung L bei einer Düsentemperatur  $T_0$  von 59 K und einem Gasdruck  $p_0$  von 700 mbar hergestellt. Dies entspricht einer mittleren Clustergröße von  $\overline{N}=31$ . Das in Abbildung 4.12 unten gezeigte Spektrum ist bei identischen Bedingungen wie das obere aufgenommen, der einzige Unterschied besteht in der Beimischung von 10 % Argon in das Gas zur Clustererzeugung. Es wurden Elektronenspektren von Ne-Ar-Mischclustern bei 13 verschiedenen Photonenenergien von 40 eV bis 69 eV aufgenommen. Die Ergebnisse können wie folgt zusammengefasst werden: Nach Zugabe von Ar vergrößert sich der Kondensationsgrad, gemessen als Verhältnis Ne-2s-Monomer- zu Ne-2s-Clusterfläche in den Spektren, um den Faktor 2. Die Form des Ne-2s-Clustersignals ändert sich nach Beimischung von Ar nicht, daher kann man davon ausgehen, dass sich die mittlere Clustergröße nicht wesentlich ändert. Das Maximum des Ne-2s-Clustersignals in Bezug auf die Ne-2s-Monomerlinie verschiebt sich bei Zugabe von Ar von 0,24 eV auf 0,30 eV zu kleineren Bindungsenergien. Das Ar-3p-Signal (nicht dargestellt) zeigt einen breiten Clusteranteil, eine scharfe Monomerlinie wird nicht beobachtet. Das heißt, dass der beigemischte Ar-Anteil in vollständig kondensierter Form vorliegt.

Alle Spektren von Ne-Ar-Mischclustern zeigen oberhalb einer Anregungsenergie von 48 eV zusätzlich zum Ne-ICD-Signal ein zwischen 6,5 eV und 8,3 eV auch in Abbildung 4.12 unten sichtbares, breites Elektronensignal. Dieses Signal tritt weder in Spektren von reinen Ne- noch von reinen Ar-Clustern auf. Bei vielen Energien ist das Signal mit denen auch in Abbildung 4.12 sichtbaren Ne-2p-Korrelationssatelliten [25, 26] überlagert. Im Gegensatz zu diesen ändert das breite Signal seine kinetische Energie mit Änderung der Photonenenergie nicht, wie in anderen, hier nicht dargestellten Spektren beobachtet werden kann. Das Signal hat eine FWHM-Breite von 0,8 eV und ein Maximum bei 7,75 eV.

Bei der Herstellung von Mischclustern durch Koexpansion stellt sich immer die Frage, ob tatsächlich Mischcluster gebildet wurden. Grundsätzlich besteht auch die Möglichkeit, dass das schwerer zu kondensierende Gas das leichter zu kondensierende Gas durch seine Verdampfung kühlt, d.h. dass sich hier Ne gekühlte Ar-Cluster bilden [37, 38, 41]. Auch die parallele Bildung von reinen Ne- und Ar-Clustern könnte möglich sein. Für die Bildung von Mischclustern spricht, dass sowohl Ar als auch Ne im Clusterstrahl in kondensierter Form vorliegt. Der Anstieg des Kondensationsgrades bei Zumischung von Ar kann durch die Bildung von Mischclustern erklärt werden. Das leichter zu kondensierende Ar bildet primäre Cluster aus, die für Ne als Kondensationskeime wirken. Auch die Verschiebung des Maximums des Ne-2s-Clustersignals zu höheren kinetischen Energien ist ein Indiz für eine Mischclusterbildung [37, 38, 41]. In reinem Ar ist die

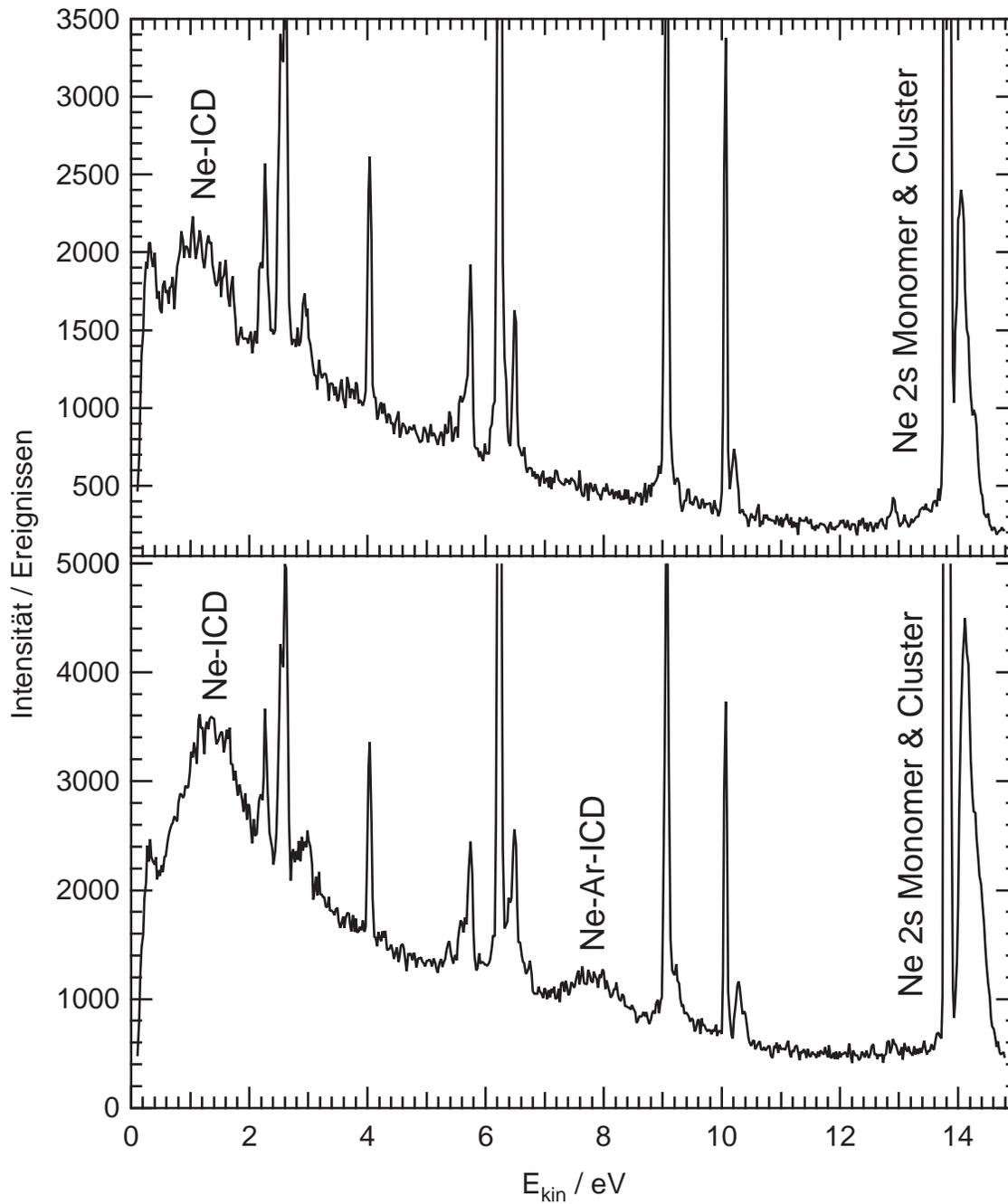


Abbildung 4.12: Oben: Ne-Cluster bei  $h\nu=62,1$  eV, Expansionsbedingung  $L \bar{N}=31$ . Unten: Ne-Ar-Mischcluster, Bedingungen wie oben, aber 10 % Ar im Strahl. Kinetische Energie korrigiert, auf gleichen Photonenfluss normiert.

Verschiebung zwischen Innervalenzlinien des Monomers und des Clusters größer als bei

Ne. Dies liegt an der besseren Polarisierbarkeit von Ar gegenüber Ne. Kommt es zur Ionisation in unmittelbarer Nähe eines Ar-Atoms, so schirmt Ar die zurückbleibende Ladung gegenüber dem auslaufenden Elektron besser ab als Ne. Aus diesem Grund kommt es bei Ar-Ne-Mischclustern zu einer größeren effektiven Verschiebung des Maximums des Ne-2s-Clustersignals als in reinem Ne. Daher kann gefolgert werden, dass Ne-Ar-Mischcluster gebildet wurden.

Das Auftreten des breiten Signals zwischen 6,5 eV und 8,3 eV kinetischer Energie oberhalb der Ne-2s-Schwelle kann nach der theoretischen Vorhersage von Zobeley et al. [2] als heteroatomarer Ne-Ar-ICD gedeutet werden. Die Energie liegt mittig in der vorhergesagten Spanne (5-10 eV). Hinweise auf den ETMD-Prozess, also linienartige Strukturen mit fester kinetischer Energie um 2, 4 und 6 eV wurden nicht gefunden. Dies widerspricht jedoch nicht der Vorhersage aus Referenz [2], da diese Strukturen eine um mindestens zwei Größenordnungen kleinere Intensität als der heteroatomare ICD haben sollen. Damit würden sie im vorliegenden Fall wahrscheinlich vom statistischen Rauschen des Untergrundes überdeckt.

## 4.6 Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse

In Ne-Clustern wurde bei Anregungsenergien, die die Bildung eines  $\text{Ne}(2s)^{-1}$  Zustandes ermöglichen, ein breites, niederenergetisches Elektronensignal mit fester kinetischer Energie beobachtet. Dieses Elektronensignal, das ICD-Elektronen zugeordnet werden kann, verschwindet sowohl wenn die Anregungsenergien unter der Schwelle für die Bildung des  $\text{Ne}(2s)^{-1}$  Zustandes liegen, als auch wenn die Bedingungen für die Bildung von Clustern nicht mehr erfüllt sind. Bei Clustergrößen mit 30 bis 120 Atomen hängt der Anteil der 2s-Vakanzen, der durch ICD zerfällt, nicht von der Clustergröße ab. Bei Anregungsenergien von 56 bis 120 eV liegen die beobachteten Intensitäten des ICD-Kanals und des Ne-2s-Clustersignals in der gleichen Größenordnung, d.h. dass ein großer Teil, wenn nicht alle der Ne-2s-Vakanzen durch ICD zerfallen. In Ne-Ar-Mischclustern konnte neben einem homoatomaren ICD-Signal ein zusätzliches breites Elektronensignal mit fester kinetischer Energie identifiziert werden. Es kann einem ICD-Prozess zugeordnet werden, an dem ein Ne- und ein Ar-Atom beteiligt sind.

# Kapitel 5

## Diskussion

Zu Beginn des Diskussionskapitels möchte ich meine experimentellen Ergebnisse noch einmal zusammenfassend mit den theoretischen Vorhersagen der Gruppe Cederbaum vergleichen. Im Anschluss gehe ich auf andere experimentelle Arbeiten zum ICD ein und vergleiche dann den ICD mit verwandten Phänomenen. Abschließend möchte ich allgemein auf die Relevanz des ICD eingehen.

### 5.1 Vergleich mit den theoretischen Vorhersagen

Die in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse bestätigen voll die von der Gruppe Cederbaum gemachten theoretischen Vorhersagen zum ICD. Das als von ICD-Elektronen stammend identifizierte Elektronensignal besitzt alle Eigenschaften, die aus dem von Cederbaum et al. für ICD vorgeschlagenen Mechanismus abzuleiten sind. Das Signal tritt in Ne-Clustern nach Überschreiten der Ne-2s-Schwelle auf und besitzt eine feste kinetische Energie. In einem Ne-Monomerstrahl tritt es nicht auf. Oberhalb einer Anregungsenergie von 48 eV setzt das ICD Signal mit erheblicher Intensität ein. Dies ist in Erweiterung der Vorhersagen zum ICD ein Indiz dafür, dass bereits Zustände vom Typ  $\text{Ne}_{N-1} \text{Ne}2s^{-1}nl$ , wobei  $nl$  ein Rydbergorbital bezeichnet, durch ICD zerfallen können [85]. Das Maximum des in dieser Arbeit für die Differenzenverteilung bestimmten ICD-Signals liegt zwischen  $1,50 \text{ eV} \pm 0,05 \text{ eV}$  und  $1,40 \pm 0,05 \text{ eV}$ . Damit hat es eine höhere kinetische Energie als die für Ne-Dimere errechneten 1 eV [14]. Die Abweichung zwischen dem Wert für das Ne-Dimer und der hier gemachten Angabe für die Differenzenverteilung von größeren Clustern der Serie A und B kann in Analogie zur bereits erläuterten Verschiebung der Oberflächen- und Volumenanteile der Photoelektronenlinien im Cluster erklärt werden. Polarisierungseffekte in größeren Clustern schirmen die

zurückbleibende Ladung besser ab, somit gewinnt das emittierte Elektron gegenüber dem atomaren Fall an kinetischer Energie. Auch das in Abbildung 4.9 dargestellte, näherungsweise konstante Verhältnis aus Intensität im ICD-Kanal und 2s-Clusterfläche stimmt gut mit den theoretischen Vorhersagen überein. Da am ICD hauptsächlich Atome in direkter Nachbarschaft zum ursprünglich angeregten Atom beteiligt sein sollen [9], sollte sich das Verhältnis von ICD-Intensität und 2s-Clustersignal ab einer gewissen Clustergröße nahezu konstant verhalten. Das in Abbildung 4.9 abweichend zu diesem generellen Trend leichte Ansteigen der ICD-Fläche mit zunehmender Clustergröße kann durch den anwachsenden Volumenanteil der Cluster und die damit ansteigende durchschnittliche Koordinationszahl begründet werden. Die Effizienz des ICD wird dadurch belegt, dass die Intensität im ICD-Kanal und des Ne-2s-Clustersignals von gleicher Größenordnung sind. Dies ergibt sich auch aus dem theoretisch entwickelten Modell, woraus sich für durch ICD zerfallende Zustände Lebensdauern im fs Bereich vorhersagen lassen. Damit wäre ICD für  $\text{Ne}(2s)^{-1}$  Clusterzustände der dominante Zerfallskanal, durch den alle Anregungen zerfallen. Auch der Nachweis des zusätzlichen Elektronensignals mit fester kinetischer Energie zwischen 6,5 eV und 8,3 eV bei Ne-Ar-Mischclustern stimmt vollständig mit den Vorhersagen für einen heteroatomaren ICD-Kanal für dieses System überein. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass zwischen den experimentellen Ergebnissen diese Arbeit und den theoretischen Vorhersagen zum ICD keine unerklärten Abweichungen bestehen und die Ergebnisse dieser Arbeit die Existenz des ICD in vorhergesagter Form voll bestätigen.

## 5.2 Vergleich mit anderen experimentellen Arbeiten

Nach Erscheinen der ersten Veröffentlichung [105] der von mir oben dargestellten Ergebnisse zum ICD wurden zwei andere experimentelle Arbeiten zum ICD durchgeführt. Beide, bisher noch nicht veröffentlichten Arbeiten, untersuchen ICD in Ne-Clustern mit Hilfe von Synchrotronstrahlung. Für die Arbeit von Öhrwall et al. [33], an der ich während meines Aufenthalts am Max-Lab beteiligt war, fanden Experimente statt, die mit denen dieser Arbeit vergleichbar sind. Im Gegensatz zu meiner Arbeit werden bei Öhrwall et al. aber nicht direkt die ICD-Elektronen nachgewiesen, sondern es wird die Lebensdauer verbreiterung des Ne-2s-Clustersignals bestimmt. Aus dieser kann dann auf einen hocheffizienten Zerfallskanal für den  $\text{Ne}(2s)^{-1}$  Zerfall in Clustern rückgeschlossen werden. Bei Jahnke et al. [106] wird ICD hingegen durch ein Koinzidenzexperiment an Ne-Dimeren untersucht. Durch den gleichzeitigen Nachweis von Elektronen und ionischen Fragmenten kann neben den ICD-Elektronen auch noch

die im Anschluss an den ICD stattfindende Coulombexplosion beobachtet werden. Wie bereits erwähnt, ähnelt der experimentelle Aufbau bei Öhrwall et al. dem in dieser Arbeit beschriebenen Experiment. In beiden Fällen wurde ein baugleiches Elektronenspektrometer der Firma Scienta eingesetzt und die Cluster mit einem Überschalldüsenstrahl hergestellt. In den aufgezeichneten Ne-Clusterspektren wurden die einzelnen Teile der Ne-2s-Region, also Monomer-, Oberflächen- und Volumenanteil durch reine Gaußprofile sowie durch Voigtprofile (Faltung aus Gauß- und Lorentzprofil) angepasst. Die spektralen Auswirkungen von Lebensdauererweiterungen werden durch Lorentzkurven beschrieben. Der Ne-2s-Anteil von Monomer und Oberfläche konnte in guter Übereinstimmung zwischen Fit- und Messdaten mit reinen Gaußprofilen beschrieben werden. Für Anpassung des Ne-2s-Volumenanteils hingegen wurde ein Voigtprofil mit erheblichem Lorentzanteil benötigt. Photoelektronensignale von Ar-Clustern, bei denen ICD energetisch nicht möglich ist, können gut durch reine Gaußprofile beschrieben werden. Aus dem Lorentzanteil der Anpassung für das Ne-2s-Volumensignal kann auf eine Lebensdauer von  $6 \pm 1$  fs für  $\text{Ne}(2s)^{-1}$  Zustände in Volumenpositionen geschlossen werden. Die durchschnittliche Lebensdauer derartiger Vakanzen in Clusteroberflächenpositionen wird größer als 30 fs abgeschätzt.

Die Ergebnisse von Öhrwall et al. sind vollständig komplementär zu denen in meiner Arbeit und bestätigen das bereits dargestellte Bild von ICD. In dieser Arbeit werden die ICD-Elektronen untersucht, d.h. ein Signal von dem Atom, zu dem ein Energietransfer stattgefunden hat. Öhrwall et al. untersuchen dagegen Signale, die vom Atom der ursprünglichen Vakanz stammen. In beiden Fällen werden Spuren des ICD gefunden. Möchte man über potentielle Anwendbarkeit von ICD in der Strukturaufklärung spekulieren, ist dies ein sehr wichtiger Befund. Unter Einbeziehung der theoretischen Ergebnisse zum ICD kann nämlich gefolgert werden, dass die Atome, von denen die Signale stammen, sich in räumlicher Nähe zueinander befinden und eine schwache Bindung ausbilden.

Jahnke et al. [106] haben ein Koinzidenzexperiment zum ICD an Ne-Dimeren durchgeführt. Dabei wurden in Koinzidenz sowohl die Elektronen als auch die ionischen Fragmente energieaufgelöst nachgewiesen. Der experimentelle Aufbau besteht aus einer Kombination eines Ionen- und eines Elektronenflugzeitspektrometers, die mit positionssensitiven Detektoren ausgestattet sind. Aus der Auftreffposition eines Teilchens auf dem Detektor und dem dazugehörigen Zeitpunkt kann der Impuls des Teilchens vollständig bestimmt werden. Durch geeignete Aufbereitung der Messdaten ist es möglich, Signale zu bestimmen, die auf ein und den selben Elementarprozess zurückzuführen sind. So konnten Jahnke et al. zeigen, dass  $\text{Ne}_2$  nach Zusammenreffen mit Synchrotronstrahlung, deren Energie über der Ne-2s-Schwelle liegt, in zwei  $\text{Ne}^+$  Ionen zerfällt. Dies stellt ein klares Anzeichen für die Fragmentation des

Ne<sup>+</sup>-Ne<sup>+</sup> ICD-Endzustandes dar. Die Messungen erfolgten an Ne-Dimeren bei einer Anregungsenergie von 58,8 eV. Es konnten niederenergetische Elektronen mit Ne<sup>+</sup> Fragmenten in Koinzidenz nachgewiesen werden. Die Summe der kinetischen Ionen- und Elektronenenergie war bei den so gemessenen Signalen konstant und entsprach der für den ICD vom Ne-Dimeren zu erwartenden Signatur. Das Maximum des ICD-Sekundärelektronensignals liegt bei Jahnke et al. bei 0,5 eV, der Signalverlauf stimmt gut mit der für das Dimer [14] berechneten Form überein.

Im Vergleich der Daten von Jahnke et al. mit den Ergebnissen dieser Arbeit fällt auf, dass das Maximum des ICD-Signals bei Jahnke et al. bei kleineren Elektronenenergien liegt. Dies kann in der Natur der untersuchten Cluster liegen. Jahnke et al. untersuchen in ihrer Arbeit Ne-Dimere, in dieser Arbeit wurden größere Cluster untersucht. Durch Polarisierungseffekte im Cluster ist eine derartige Verschiebung zu größeren Energien zu erklären. Das Experiment von Jahnke et al. bestätigt nicht nur die Ergebnisse dieser Arbeit, sondern zeigt auch, dass der Mechanismus, der zum Auftreten des niederenergetischen Elektronensignals führt, in einer Coulombexplosion mit zwei Ne<sup>+</sup> Ionen endet. Damit weisen Jahnke et al. nach, dass es zu dem für den ICD charakteristischen Ladungstransfer kommt. Dies ist ein sehr starkes zusätzliches Argument für den ICD-Mechanismus.

Bei der für das Koinzidenzexperiment erforderlichen Datenreduktion verlieren Jahnke et al. auch Informationen. Da nur solche Datensätze für die spätere Auswertung aufgezeichnet wurden, bei denen zwei Ionen und mindestens ein Elektron gleichzeitig auftraten, können überhaupt keine Aussagen über den Anteil der durch ICD zerfallenden Ne-2s-Löcher gemacht werden.

Anzeichen für nichtlokale, strahlungslose Zerfälle wurden auch in molekularen Systemen gefunden. Thomas et al. untersuchen in ihrer Arbeit [107] die Lebensdauer- verbreiterungen der 2p-Photoelektronenlinie von SiH<sub>4</sub>, SiCl<sub>4</sub> und SiF<sub>4</sub>. Dabei stellen sie fest, dass der Si(2p)<sup>-1</sup> Zustand in SiF<sub>4</sub> eine erheblich kürzere Lebensdauer als in SiH<sub>4</sub> und SiCl<sub>4</sub> besitzt. Dies entspricht nicht dem Trend den man für einen lokalen LVV-Augerzerfall erwarten würde. Bei einem lokalen Augerzerfall würde man annehmen, dass mit zunehmender Elektronegativität der Liganden die Zerfallsrate eines Augerkanals, an dem Valenzelektronen beteiligt sind, abnimmt. Damit müsste SiF<sub>4</sub> die längste Lebensdauer der untersuchten Serie haben. Die abweichenden experimentellen Ergebnisse können durch das Vorhandensein eines nichtlokalen Zerfallskanals begründet werden. SiF<sub>4</sub> zeichnet sich gegenüber SiH<sub>4</sub> und SiCl<sub>4</sub> durch eine Kombination aus einer kurzen Bindungslänge (1,5 Å) und einem effektiven Wirkungsquerschnitt für die Ionisation der Liganden aus. Damit ist der Zerfall für einen interatomaren Prozess der Si(2p)<sup>-1</sup> Vakanz in SiF<sub>4</sub> gegenüber SiH<sub>4</sub> und SiCl<sub>4</sub> bevorzugt.

Ähnlich sind die Befunde von Cutler et al.[108] zur Lebensdauer- verbreiterung der

Xe-4d-Photoelektronenlinien in Xenonfluoriden zu beurteilen. Bei einer Studie von XeF<sub>2</sub>, XeF<sub>4</sub> und XeF<sub>6</sub> wurde ein Abfallen der Xe-4d-Lebensdauer mit Anstieg der Substituentenanzahl beobachtet. Bei einem rein lokalen Augerzerfall einer Xe-4d-Vakanz würde mit zunehmender Anzahl an elektronegativen Substituenten die Lebensdauer hingegen zunehmen. Buth et al. [109, 110] zeigen, dass die Lebensdauerverkürzung der Xe-4d-Vakanzen auf nichtlokale, strahlungslose Zerfälle zurückzuführen sein könnte. Ihre Rechnungen belegen, dass in Xenonfluoriden neben ICD auch ETMD-Kanäle zur Verfügung stehen können.

Im Gegensatz zu den in dieser Arbeit untersuchten van-der-Waals gebundenen Systemen ist bei molekularen Systemen aufgrund der kürzeren Bindungslänge wahrscheinlich häufig ETMD am Zerfall beteiligt [2]. Eine entsprechende Bestimmung der Zerfallskanäle über den experimentellen Nachweis der beim Zerfall freiwerdenden Sekundärelektronen steht für molekulare Systeme jedoch noch aus. Damit kann die Existenz von ICD bei Silizium- und Xenonfluoriden als noch nicht gesichert angesehen werden. Hingegen wird durch die Experimente dieser Arbeit und die Ergebnisse von Öhrwall et al. und Jahnke et al. ICD in Ne-Clustern sehr gut beschrieben. Die Daten der Experimente ergänzen sich gut zu einem Gesamtbild des ICD und bestätigen sich gegenseitig.

## 5.3 Verwandte Phänomene

### 5.3.1 Nichtlokaler Auger in ionischen Festkörpern

Die Idee eines nichtlokalen Augerzerfalls ist nicht neu. Bereits 1970 stellten Matthew et al. Überlegungen zum interatomaren Auger an ionischen Festkörpern an [111, 112]. Sie fanden Anzeichen für einen augerartigen Zerfall innerschalenangeregter Fluoridionen. Matthew et al. argumentieren, dass Lithium in LiF einfach positiv geladen vorliege und damit nach einer weiteren Ionisation nur noch ein Elektron besitze. Ein Augerzerfall von Li<sup>2+</sup> könne deshalb nur von interatomarer Natur sein. Diese Argumentationskette ist insofern nicht haltbar, weil sie voraussetzt, dass der doppelkationische Zwischenzustand Li<sup>2+</sup> genau noch ein Elektron besitzt. Bereits ein kleiner Anteil verbleibender zusätzlicher negativer Ladung am Lithium ermöglicht den atomaren Augerzerfall [113]. Da es sich hierbei um einen sehr schnellen Zerfallskanal handelt, würde dieser auch bei kleiner Wahrscheinlichkeit dominieren. Insofern können die Arbeiten von Matthew et al. nicht als Nachweis eines interatomaren Augerzerfalls gedeutet werden.

Ähnlich sind Arbeiten von Citrin et al. zu beurteilen, die ebenfalls nichtlokale Au-

gerzerfälle an ionischen Festkörpern untersuchen [114, 115]. In einer neueren Arbeit finden Citrin et al. [116] eine signifikante Lebensdauererweiterung der Na-2s-Photoelektronenlinie in Natriumhalogeniden, die sie auf nichtlokale ICD-Kanäle zurückführen. Der zuvor erhobene Einwand gilt auch hier, es könnte durch Zustandsmischung auch ein lokaler Auger vorliegen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es zwar gut möglich ist, dass Matthew et al. und Citrin et al. Anzeichen von nichtlokalem Augerzerfall gefunden haben, dass es ihnen jedoch nicht gelungen ist, einen nichtlokalen Prozess zweifelsfrei nachzuweisen.

### 5.3.2 MARPE und NACHT

Kay et al. [88, 89] haben in einer Reihe von kristallinen Metalloxiden und Legierungen einen dem ICD verwandten nichtlokalen Ionisationsprozess entdeckt. Abbildung 5.1 zeigt schematisch die Abläufe bei dem als MARPE – für Multi Atom Resonant PhotoEmission - bezeichneten Prozess für Mangan(II)oxid. Das Oxid wird mit monochromatischer Röntgenstrahlung, die in der Frequenz variiert wird, angeregt. Dabei wird das Photoelektronensignal der O-1s-Linie gemessen. Wenn die Wellenlänge der Strahlung der resonanten Anregung eines Mn-2p-Elektrons in einem unbesetzten 3d-Zustand entspricht, wird eine erhebliche Verstärkung des O-1s-Signals beobachtet. Erklärt wird

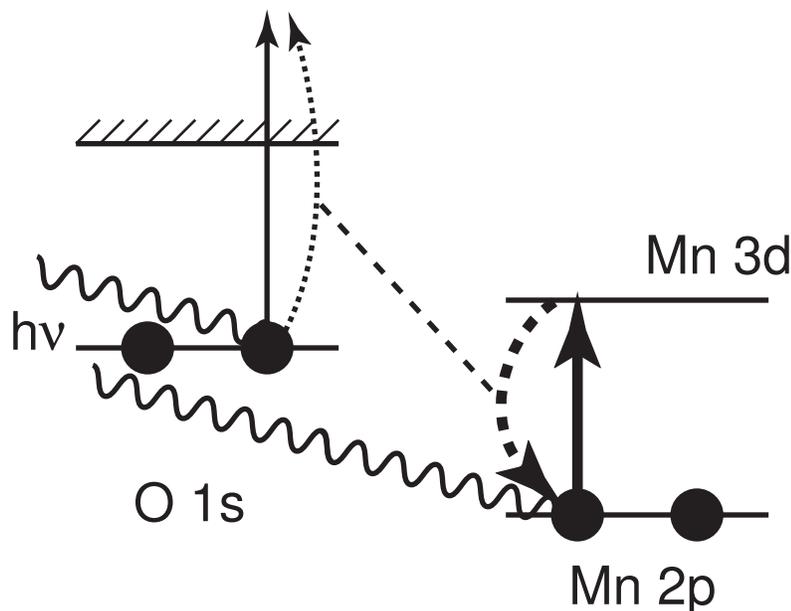


Abbildung 5.1: Multi Atom Resonant PhotoEmission bei Mangan(II)oxid: Im O-1s-Signal wird bei Resonanz im Mn-2p/3d-Kanal eine Verstärkung beobachtet.

das vorliegende Phänomen durch Elektron-Elektron-Wechselwirkung des Zerfalls des angeregten Mn-3d-Zustandes mit dem O-1s-Kanal. In späteren Arbeiten stellte sich allerdings heraus, dass die Größenangabe des Effektes durch Nichtlinearitätsartefakte des eingesetzten Spektrometers falsch interpretiert worden war und die wirkliche, reproduzierbare Verstärkung des O-1s-Signals nur wenige Prozent beträgt [92, 93, 117, 118]. Guillemin et al. [119] beobachten einen MARPE verwandten Effekt, den sie NACHT, für Nearest-neighbour-Atom Core-Hole Transfer nennen, an N<sub>2</sub>O in der Gasphase. Bei NACHT kommt es wie bei MARPE zu einer Variation des Photoionisationswirkungsquerschnittes bei resonanter Anregung eines Nachbaratoms. Im Gegensatz zu MARPE ist diese jedoch nur im differentiellen Wirkungsquerschnitt messbar.

Genauso wie ICD stellen MARPE und NACHT Effekte dar, bei denen Corelevel-Prozesse durch Atome der Umgebung beeinflusst werden. In Abgrenzung zu diesen beiden resonanten Prozessen ist beim ICD der Zerfallskanal nach Überschreiten der primären Ionisationschwelle geöffnet. Im Gegensatz zu MARPE und NACHT, bei denen die primäre Anregung auch durch lokalen resonanten Auger zerfallen kann, besteht bei den in dieser Arbeit untersuchten Systemen kein Zerfallskanal, der zu ähnlich kurzer Lebensdauer der Ne-2s-Vakanz wie der ICD-Prozess führen kann. Aus diesem Grund ist es nicht verwunderlich, dass die Intensitätsvariationen bei MARPE und NACHT gering sind, wohingegen beim ICD die Intensität des beobachteten Signals in der Größenordnung der primären Anregung liegt.

Mit MARPE wurde primär die Hoffnung verbunden, die Resonanzverstärkung als analytisches Werkzeug in der Strukturaufklärung einzusetzen [88]. Die tatsächliche Intensität dürfte dies erschweren. Da bei NACHT der Effekt nur im differentiellen Wirkungsquerschnitt beobachtet werden kann, ist die Eignung als analytisches Werkzeug begrenzt. Bei ICD ist dies anders. ICD ist bei den in dieser Arbeit beobachteten Systemen ein hocheffektiver Prozess, der grundsätzlich mit Standardinstrumenten zu beobachten ist.

### 5.3.3 Penning Ionisation

In inhaltlicher Nähe zum ICD steht auch die Penning Ionisation. Der 1927 von F. M. Penning entdeckte Effekt [120, 121] beschreibt eine besondere Art der Stoßionisation in der Gasphase. Dabei überträgt ein Atom in einem metastabilen angeregten Zustand A\* seine Energie auf einen Stoßpartner B, der daraufhin ein Elektron emittiert:



Der genaue Mechanismus der Penningionisation ist nicht vollständig geklärt [122], es wird aber angenommen, dass sich ein quasimolekularer Zwischenzustand AB\* bildet, der anschließend durch einen Ionisationsschritt zerfällt [123].

Genauso wie ICD als ein nichtlokaler Spezialfall des Augerzerfalls betrachtet werden

kann, kann er auch als ein Sonderfall der Penning Ionisation angesehen werden [113]. Dabei kommt es nicht zu einer Stoßwechselwirkung zwischen dem angeregten Atom und dem Atom, auf das die Energie übertragen wird, sondern der Prozess findet in einem geschlossenen, schwach gebundenen System statt. Wichtig ist außerdem, dass für ICD anstatt der speziellen Anregung des neutralen metastabilen Zwischenzustandes bei der Penning Ionisation eine Innerschalenphotoionisation stattfinden muss. Insofern stellt ICD einen entfernten Sonderfall zur Penning Ionisation dar.

### 5.3.4 Förster Energietransfer

Der Förster Energietransfer [124], oder auch Fluorescence Resonance Energy Transfer (FRET), ist ein für die Strukturaufklärung von Biomolekülen häufig eingesetzter photophysikalischer Mechanismus [125]. Dabei kommt es zum strahlungslosen Energieaustausch zwischen zwei räumlich benachbarten Fluorophoren, der in einem Fluoreszenzspektrum als Intensitätsvariation beobachtet werden kann. Auf diese Weise können molekulare Abstände im Bereich 20 bis 100 Å mit einem Fehler von ca. 50 Å bestimmt werden [126]. Die Wahrscheinlichkeit für den Energietransfer nimmt wie bei ICD mit der sechsten Potenz des Abstandes der beteiligten Zentren ab. Im Gegensatz zum ICD handelt es sich beim Förster Energietransfer um einen resonanten Mechanismus der keinen Ionisationsschritt enthält. Dies führt zur Einbeziehung der Kerndynamik des Donor- und Akzeptorfluorophors in die Dynamik des Mechanismus [127]. Der Förster Energietransfer ist damit immer um Größenordnungen langsamer als ICD. Darüber hinaus ist der Förster Energietransfer ein sehr spezieller Energietransfermechanismus, der nur in wenigen Fällen zugänglich ist. ICD hingegen ist unter der Voraussetzung der primären Innerschalenionisation von viel generellerer Natur.

### 5.3.5 Nichtlokaler Augerzerfall in Quantenpunkten

Wetzler et al. [128, 129] beschreiben in theoretischen Arbeiten einen als nichtlokalen Augereffekt bezeichneten Energietransfermechanismus, der bei Quantenpunkten von Bedeutung sein soll. Quantenpunkte sind Aggregate mit Abmessungen von einigen nm, bei denen sich aufgrund eingeschränkter Elektronenbewegung diskrete Energieniveaus ausbilden, die sehr an atomare Energiezustände erinnern. Die von Wetzler et al. theoretisch untersuchten Quantenpunkte haben typische Größen von 10 bis 20 nm und sind elektrisch isoliert von einem sie umgebenden Halbleitersubstrat. Bei dem als nichtlokalen Augereffekt bezeichneten Mechanismus soll ein Energieaustausch über bis zu 50 nm Distanz zwischen den Elektronen des Quantenpunktes und den

Leitungselektronen des Substrates auf Zeitskalen von ns möglich sein. Gezielte experimentelle Untersuchungen zu diesem Effekt liegen nicht vor, es gibt jedoch eine Arbeit zu Feldeffekttransistoren mit Quantenpunktstrukturen, die auf eine Wechselwirkung der Elektronen der Quantenpunkte mit den Kontinuumelektronen hinweisen [130].

Die Natur der von Wetzler et al. untersuchten nichtlokalen Zerfallsprozesse ist sehr verschieden von ICD. Bei Wetzler et al. treten im Gegensatz zum ICD keine Ionisationen auf, sondern bei den Elektronen im Quantenpunkt verändert sich das energetische Niveau, indem sich gleichzeitig der Impuls der Kontinuumelektronen im sie umgebenden Halbleitersubstrat verändert. Die Zeitskalen und Abstände der Prozesse sind darüber hinaus noch völlig verschieden. Da sie diskrete Energieniveaus ausbilden, werden Quantenpunkte auch als „künstliche Atome“ bezeichnet [131]. Wenn man dieser Analogie folgt, könnte man den von Wetzler et al. beschriebenen Effekt als ein Abbild des ICD in einer Quantenpunktwelt ansehen.

ICD besitzt viele Gemeinsamkeiten mit anderen Prozessen aus ganz unterschiedlichen Bereichen der Physik. Dennoch stellt ICD ein eigenständiges, neuartiges Phänomen dar, welches sich insbesondere durch seine kurzen Zeitskalen im fs Bereich auszeichnet. Damit dominiert ICD über viele konkurrierende Prozesse.

## 5.4 Relevanz von ICD

### 5.4.1 ICD als ein natürlicher Prozess

Eine der Fragen, die sich bei der Entdeckung eines neuen Phänomens stellt ist, ob und wo es in der Natur auftritt. Für das Stattfinden von ICD müssen zwei Voraussetzungen erfüllt sein: Erstens muss ein System vorliegen, bei dem ICD möglich ist und zweitens muss es zu einer Innervalenzionisation kommen. ICD ist für eine Vielzahl von Systemen vorhergesagt worden, sodass die Innervalenzionisation den limitierenden Faktor für die Präsenz von ICD darstellt. Für die Photoionisation von Innervalenzelektronen werden in jedem Fall Anregungsenergien größer 10 eV ( $\lambda < 124$  nm) benötigt [113]. Das Spektrum der Sonne hat in diesem Energiebereich eine geringe, allerdings vorhandene Intensität [132]. Die Erdatmosphäre absorbiert indes derart kurzweilige Strahlung sehr gut, sodass Sonnenlicht als Anregungsquelle für ICD-Prozesse auf der Erde ausscheidet. Es könnte jedoch sein, dass ICD im Weltraum eine Rolle spielt. Auf der Erde kommt für die Anregung noch natürlich vorkommende radioaktive Strahlung in Frage. Die Interaktion von  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  Strahlen mit Materie kann dabei zur Entstehung von

Innervalenzvakanz führen. Tatsächlich spielen Innerschalenionisationsprozesse durch radioaktive Strahlung für das Auftreten von Erbgutschäden an lebendigem Gewebe eine große Rolle [133]. Seit kurzem wird vermutet, dass auch niederenergetische Sekundärelektronen, wie sie beispielsweise durch den Augerzerfall entstehen, erhebliche Schäden im Erbgut erzeugen können [134, 135]. Man geht davon aus, dass etwa  $2/3$  der Strahlenschäden in lebendigem Gewebe durch sekundäre Prozesse ausgelöst werden [136]. Neben dem Augerzerfall könnte auch ICD eine wichtige Rolle für die Entstehung von Erbgutschäden nach Interaktion mit hochenergetischer Strahlung einnehmen. Diese Vermutung wird insbesondere dadurch motiviert, dass ICD in wasserstoffbrücken- gebundenen Systeme besonders effektiv ablaufen soll [12]. Ob ICD überhaupt in wasserstoffbrückengebundenen Systeme auftritt und ob ICD-Elektronen tatsächlich eine signifikant erbgutschädigende Wirkung aufweisen, ist jedoch noch unerforscht.

Die Bedeutung von ICD in natürlichen Prozessen ist begrenzt, da die nötigen Anregungsenergien auf der Erde höchstens bei radioaktiven Zerfällen frei werden. Dort könnte ICD aber eine wichtige Rolle für die Radiotoxizität besitzen.

### 5.4.2 ICD als Werkzeug in der Analytik

Für die Strukturbestimmung in kondensierter Materie stehen je nach Anwendungszweck eine Reihe experimenteller Techniken, wie beispielsweise Röntgenbeugung, EXAFS, LEED, Photoelektronenbeugung oder ESCA zur Verfügung. Einige dieser Methoden können zwar elementspezifisch eingesetzt werden, eine Aussage über die chemische Umgebung des untersuchten Atoms ist jedoch nur begrenzt möglich. Die Art und Anzahl der benachbarten Atome und ihre Bindungen sind jedoch für die Strukturaufklärung wichtige Informationen. Die Ergebnisse dieser Arbeit in Verbindung mit der Arbeit von Öhrwall et al. belegen, dass derartige Informationen in ICD-Elektronenspektren enthalten sind. So führt ICD beim Atom mit der primären Vakanz zu einer Lebensdauererweiterung der Photoelektronenlinie. Aus der Elektronenhülle der Nachbaratome, auf die der Energietransfer stattgefunden hat, können die in dieser Arbeit nachgewiesenen sekundären ICD-Elektronen beobachtet werden. Die Studie an Ne-Ar-Mischclustern konnte auch zeigen, dass ICD, wenn er für ein System energetisch möglich ist, elementspezifische Informationen liefert. ICD-Elektronen des heteroatomaren Ne-Ar-Zerfalls besitzen kinetische Energien zwischen 6,5 eV und 8,3 eV, wohingegen beim homoatomaren Ne-Ne-Zerfall die Elektronenenergien um 1,5 eV liegen. Aufgrund der Abstandsabhängigkeit der Effizienz des ICD-Zerfalls tragen vorwiegend Atome in direkter Nachbarschaft zum ICD bei.

Die Informationen, die sich schon heute mit ICD aus einem Elektronenspektrum entnehmen lassen, möchte ich an einem kleinen Beispiel erläutern: Angenommen es

beständen keine Hinweise, ob die in Abbildung 4.12 gezeigten Spektren tatsächlich von Ne-Ar-Mischclustern oder nur von einer Koexistenz reiner homoatomarer Cluster stammen. Andererseits wäre aber der ICD-Effekt und seine Auswirkungen auf Elektronenspektren völlig bekannt. Aus dem in Abbildung 4.12 identifizierten heteroatomaren Ne-Ar-ICD-Signal zwischen 6,5 eV und 8,3 eV könnte man dann zweifelsfrei folgern, dass es sich um Mischcluster handeln muss. Mit etwas Erfahrung könnte es aus einer Analyse des durch Polarisationsabschirmung energetisch beeinflussten ICD-Signals sogar möglich sein, die geometrische Position der beteiligten Atome im Cluster zu bestimmen. Aus diesem Beispiel lässt sich folgern, dass bereits heute wichtige Strukturinformationen mit Hilfe des ICD-Effekts gewonnen werden könnten. Da der Energietransfer bei ICD besonders effizient über Wasserstoffbrückenbindungen verlaufen soll [12], könnte sich ICD auch als ein nützliches Werkzeug zur Bestimmung von Wasserstoffbrückenbindungen in Biomolekülen erweisen. In Bezug auf alle hier präsentierten Ergebnisse möchte ich betonen, dass diese mit einem Standardelektronenspektrometer (SES-200) gemessen wurden, wie es hundertfach in Forschung und Industrie vorhanden ist. Daher glaube ich, dass ICD ein großes Potential für einen möglichen Einsatz in der Strukturaufklärung hat.

Für einen systematischen Einsatz von ICD ergeben sich aber auch Nachteile. Für eine Anregung der für ICD notwendigen Innervalenzvakanz mit variabler Photonenenergie stehen gegenwärtig nur Synchrotronlabore als Strahlungsquellen zur Verfügung. Dies macht derartige Untersuchungen aufwendig und teuer. Möglicherweise ändert dies sich jedoch in der nächsten Zeit durch Fortschritte in der Laser- und Plasmaphysik. Darüber hinaus ist es gegenwärtig nicht möglich, nur gezielt Atome mit gleicher chemischer Umgebung anzuregen oder ihre Signale auf andere Weise zu separieren. Daher besteht das ICD-Elektronensignal immer aus einer Überlagerung aller aus der Probe stammenden Elektronensignale. Dies erschwert die Interpretation von ICD-Spektren insbesondere für komplexe Moleküle erheblich.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich ICD nach dem gegenwärtigen Informationsstand für einen Einsatz als Werkzeug in der Strukturaufklärung eignen könnte. Insbesondere die Tatsache, dass sich ICD mit Standardelektronenspektrometern, wie sie in vielen Laboren bereits vorhanden sind, messbar ist, lässt es höchst sinnvoll erscheinen, eine mögliche Anwendbarkeit des ICD in der Analytik genauer zu untersuchen.

### 5.4.3 ICD und FEL-Experimente

Die Auflösung bei vielen Beugungsmethoden und anderen bildgebenden Techniken für die Untersuchung einzelner Biomoleküle oder ganzer Zellen ist heutzutage weit-

gehend durch die Strahlenschäden, die durch die dabei eingesetzte Röntgenstrahlung verursacht werden, begrenzt. Große Erwartungen für die Umgehung dieser Probleme werden dabei an die Entwicklung einer neuen Generation von undulatorbasierten Strahlungsquellen gesetzt [137, 138]. Diese als Freie Elektronen-Laser (FEL) bezeichneten Strahlungsquellen zeichnen sich u.a. durch besonders kurze Mikropulse (fs) und eine sehr große Photonenanzahl pro Puls aus. Neutze et al. [139] berechnen für die Strahlung eines Röntgen-FEL in Abhängigkeit der Pulslänge die Flussdichte, der eine biologisch relevante Probe während eines Pulses ausgesetzt werden darf, ohne dass sich dabei das Beugungsbild signifikant durch Strahlenschäden verändert. Da alle Mechanismen für Strahlungsschäden, die auf einer größeren Zeitskala als die Pulsdauer ablaufen, keinen Einfluss auf das Beugungsbild haben, darf mit kleiner werdender Pulsdauer die Flussdichte ansteigen. Bei Pulsdauern  $\ll 100$  fs sind Flußdichten von erheblicher Größe möglich, die es erlauben sollten, hochaufgelöste Beugungsbilder zu erzeugen. In ihrer Berechnung identifizieren Neutze et al. die direkte Photoionisation, den Augerzerfall und die anschließende Coulombexplosion als Hauptursache für die von ihnen betrachteten Strahlenschäden. Nichtlokale Kanäle werden nicht berücksichtigt. Für ICD via Wasserstoffbrückenbindungen sind Lebensdauern von einigen fs vorhergesagt worden [12]. Für die untersuchten Systeme hat ICD ähnliche Lebensdauern wie der Augerzerfall. Unter Betrachtung der ICD-Kanäle könnte sich die zulässige Pulsdauer unter die von Neutze et al. berechneten Werte verkürzen. Eine besondere Beachtung muss dabei die Tatsache erhalten, dass bei ICD im Gegensatz zu dem von Neutze et al. betrachteten Augerzerfällen die Ladung auf unterschiedliche Atome verteilt wird. Damit setzt die Coulombexplosion möglicherweise zu einem früheren Zeitpunkt als berechnet ein. Inwieweit ICD tatsächlich einen Einfluss auf die Dynamik von Strahlenschäden in Biomaterialien bei Beschuss mit Röntgenstrahlung eines FEL hat, müssten erneute Rechnungen sowie Versuche ergeben.

ICD kann möglicherweise auch einen besonderen Einfluss auf FEL-Experimente mit weicher Röntgen-/extremer UV-Strahlung haben. Hier sind viele Augerkanäle noch nicht geöffnet, ICD ist aber schon möglich. Daher könnte bei FEL-Untersuchungen mit weicher Röntgen-/EUV-Strahlung ICD neben der direkten Photoionisation als dominante Ursache für Strahlenschäden in Frage kommen.

Inwieweit ICD eine wichtige Quelle für Strahlenschäden in biologisch relevanten Materialien bei FEL-Untersuchungen darstellt, ist noch völlig unerforscht. Möglicherweise erschwert ICD unter bestimmten Umständen einige Untersuchungen.

In der Natur tritt ICD möglicherweise nach Innerschalenionisation durch radioaktive Strahlung auf. Dabei könnten die niederenergetischen ICD-Elektronen in lebendigem Gewebe erbgutschädigend wirken. Aus experimenteller Sicht hat ICD gegebenenfalls Auswirkungen auf Experimente zur Strukturbestimmung. Einerseits könnte sich ICD als limitierender Faktor für geplante FEL-Experimente herausstellen, da ICD die Coulombexplosion der untersuchten Probe auf sehr kurzer Zeitskala begünstigt. Andererseits bietet ICD auch ein Potential für eine mögliche Anwendung in der Strukturaufklärung, da ICD in Elektronenspektren Hinweise auf atomare Nachbarschafts- und Bindungsverhältnisse bietet.



# Kapitel 6

## Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde zum ersten Mal ein nichtlokaler Zerfallskanal, der zuvor theoretisch vorhergesagt wurde, experimentell nachgewiesen. Beim Interatomaren Coulomb Zerfall (ICD) zerfällt ein innervalenzionisierter Zustand im Bereich von fs durch Rekombination mit einem Valenzelektron desselben Atoms. Die dabei freiwerdende Energie wird in einem ultraschnellen Prozess auf ein Nachbaratom übertragen und führt dort zur Emission eines Valenzelektrons. Eben dieses Elektron konnte in der vorliegenden Arbeit an Ne van-der-Waals Clustern zweifelsfrei experimentell nachgewiesen werden. Es konnte gezeigt werden, dass es sich bei ICD in Übereinstimmung mit der Theorie um einen hocheffektiven Zerfallskanal handelt, über den mindestens ein großer Teil, wenn nicht alle primären Innervalenzvakanzen zerfallen. Neben Ne-Clustern wurden auch noch Experimente mit Ar-Clustern und Ne-Ar-Mischclustern durchgeführt. Während bei reinen Ar-Clustern in Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen keine Anzeichen für ICD gefunden wurden, konnte bei Ne-Ar-Mischclustern neben dem homoatomaren Ne-ICD-Signal ein heteroatomares Ne-Ar-ICD-Signal identifiziert werden. Die experimentellen Befunde dieser Arbeit lassen vermuten, dass ICD, entsprechend der theoretischen Vorhersagen, von genereller Natur ist und in einer Vielzahl von Systemen auftritt. ICD könnte Bedeutung für die erbgutschädigende Wirkung hochenergetischer Strahlung haben, möglicherweise als Werkzeug in der Strukturaufklärung schwach gebundener Systeme einsetzbar sein, sowie ggf. einen limitierenden Faktor für FEL-Experimente darstellen. Die letzten drei Punkte sind jedoch zum gegenwärtigen Zeitpunkt reine Spekulation und sollten daher in weiteren Arbeiten genauer experimentell untersucht werden.

Abschließend möchte ich drei mögliche Experimente vorschlagen, die inhaltlich unmittelbar an die in dieser Arbeit untersuchte Fragestellung anknüpfen und gleichzeitig gut realisierbar erscheinen:

Im für die Bedeutung von ICD wohl wichtigsten Experiment wird untersucht, ob ICD auch in wasserstoffbrückengebundenen Systemen auftritt. Experimentell bietet sich dabei die Untersuchung von Clustern aus Wassermolekülen an. Bei den auf einen nichtlokalen Zerfall einer O-2s-Vakanz zurückzuführenden ICD-Elektronen werden kinetische Energien zwischen 2 und 5 eV erwartet [3, 5]. Wassercluster können in einen Überschalldüsenstrahl aus Wasserdampf oder durch Koexpansion bzw. mit einer Pickup-Technik aus Wasser mit einem Edelgas hergestellt werden [68, 81, 140, 141]. Mit dem in dieser Arbeit beschriebenen experimentellen Aufbau sollte es nach kleineren Modifikationen möglich sein, ein Experiment zum Nachweis von ICD in Wasserclustern durchzuführen, das ganz ähnlich abläuft wie die Experimente mit Ne-Clustern.

Das zweite Experiment zielt auf einen möglichen Nachweis von ETMD ab. Wie in Abbildung 4.12 dargestellt, kommt es bei ETMD im Gegensatz zu ICD zum Austausch eines Elektrons zwischen benachbarten Atomen. Damit besitzt ETMD große Nähe zu den Abläufen bei chemischen Reaktionen. Wie bereits dargestellt, wurde in den Elektronenspektren von Ne-Ar-Mischclustern in dieser Arbeit ein breites, heteroatomares ICD-Signal entdeckt. Anzeichen für scharfe, dem ETMD-Prozess zuzuordnende Signale wurden hingegen nicht gefunden. Möglicherweise liegt das jedoch an der nicht ausreichenden Statistik der untersuchten Spektren. Die Intensität der ETMD-Signale in Ne-Ar-Mischclustern soll um etwa zwei Größenordnungen geringer ausfallen als das heteroatomare ICD-Signal. Aus diesem Grund schlage ich vor, die Messungen an Ne-Ar-Mischclustern zur Erreichung eines um Größenordnungen besseren Signal-zu-Rauschen-Verhältnisses zu wiederholen. Die Signalstärke eines möglichen Ne-Ar-ETMD-Signals könnte auch durch Erhöhung des Ar-Anteils in den Mischclustern vergrößert werden. Dies ist jedoch mit dem in dieser Arbeit eingesetzten Clusterexperiment mit LHe-Kühlung nur begrenzt möglich, da bei deutlicher Vergrößerung des Ar-Anteils mit einem Zufrieren der Düse zu rechnen ist. Beim Clusterexperiment am Strahlrohr I411 am Max-Lab ist dies anders. Das Experiment arbeitet bei deutlich höherem Expansionsdruck und nur mit LN<sub>2</sub> Kühlung. Daher schlage ich vor, ein solches Experiment in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von O. Björneholm am I411 durchzuführen.

Das dritte Experiment beschäftigt sich ebenfalls mit der Untersuchung von Ne-Ar-Mischclustern. Durch geeignete Variation der Expansionsbedingungen und des Anteils von Ne und Ar im Clusterstrahl sowie ggf. durch Beimischung einer weiteren Komponente sollte es möglich sein, Regime zu erzeugen, bei denen sich Mischcluster bilden, und solche, bei denen es zur Koexistenz von homoatomaren Clustern kommt. Dabei könnte das Auftreten des heteroatomaren Ne-Ar-ICD-Signals untersucht werden. Aus einem intensiven Ne-Ar-ICD-Signal könnte auf die Bildung von Mischclustern geschlossen werden. Die so erzielten Ergebnisse könnten als Demonstrationsexperiment für die Machbarkeit des Einsatzes von ICD-Spektren als Werkzeug in der Strukturaufklärung dienen.

# Kapitel 7

## Anhang

### 7.1 Experimentelle Details

Nr.	Prinzip	Typ	Hersteller	Saugvermögen l/s
P1	Turbo	TMU064	Pfeiffer	53
P2	Membran	TVP055	Pfeiffer	55
P3	Turbo	V300HT	Varian	250
P4	Turbo	V300HT	Varian	250
P5	Scroll	XDS10	BOC Edwards	170
P6	Turbo	V1000HT	Varian	1000
P7	Turbo	TPU 170	Pfeiffer	170
P8	Scroll	600DS	Varian	500
P9	Turbo	TPU240	Pfeiffer	230
P10	Turbo	TPU240	Pfeiffer	230
P11	Scroll	300DS	Varian	250
P12	Scroll	300TS	Varian	250
P13	Membran	MPC301V	Ilmvac	0,7
MP1	Membran	MPC601E	Ilmvac	1,1

Tabelle 7.1: Eingesetzte Pumpen

Nr.	Antrieb	Dichtung	Anschluss
V1	Druckluft	Viton	CF35
V2	Druckluft	Viton	CF63
V3	Hand	Viton	KF25
V4	Druckluft	Viton	KF25
V5	Druckluft	Viton	KF25
V6	Druckluft	Viton	CF35
V7	Druckluft	Viton	KF40
V8	Druckluft	Viton	KF25
V9	Hand	Viton	CF35
V10	Hand	Kugel	KF25
V11	Hand	Kugel	KF25
V12	Hand	Metall	CF16
V13	Druckluft	Viton	CF16
V14	Hand	Metall	4VCR
V15	Hand	Metall	4VCR
V16	Elektro	Viton	4VCR
V17	Elektro	Viton	4VCR
V18	Hand	Kugel	4VCR
V19	Hand	Kugel	4VCR
V20	Hand	Viton	KF25
V21	Hand	Viton	KF25
V22	Hand	Viton	KF25
VK2	Hand	Viton	KF16
VK3	Hand	Viton	KF16
VK4	Hand	Kugel	KF25

Tabelle 7.2: Eingesetzte Ventile

Nr.	Prinzip	Hersteller
M1	Ion Gauge	Pfeiffer
M2	Pirani	Varian
M3	Ion Gauge	Varian
M4	Ion Gauge	VG
M5	Pirani	Varian
M6	Pirani & Ion Gauge	Vacom Atmion
M7	Pirani & Ion Gauge	Vacom Atmion
M8	Piezo PAA33	Keller
M9	Baratron	MKS
M10	Pirani	Pfeiffer

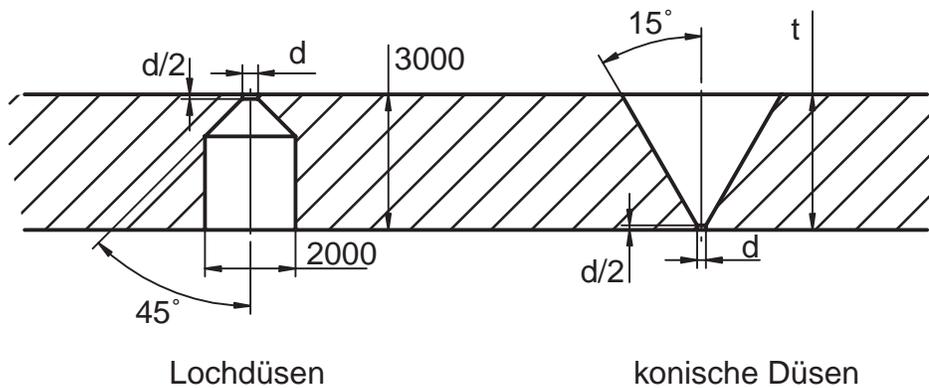
Tabelle 7.3: Eingesetzte Druckmessköpfe

Nr.	$d^*/\mu\text{m}$	$\alpha/^\circ$	$t/\mu\text{m}$	$\beta/^\circ$
I	80	15	220	45
II	80	15	220	45
III	100	15	275	45
IV	200	15	550	45
V	200	15	550	45
VI	80	15	1000	90
VII	200	15	5000	59
VIII	200	15		

Tabelle 7.4: Eingesetzte Düsen

$d^*/\mu\text{m}$	$t/\mu\text{m}$
Konische Düsen	
50	700
80	1100
150	2150
100	1400
200	2750
250	3450
300	4100
Lochdüsen	
50	
80	
100	
150	
200	

Tabelle 7.5: Neue Düsen: Die hier aufgeführten Düsen wurden im Rahmen dieser Arbeit gefertigt, aber nicht mehr zu Messungen eingesetzt. Aus Dokumentationszwecken seien sie hier aufgeführt.



Bedingung	Düse	Gas	$p_0/\text{mbar}$	$T_0/\text{K}$	$\Gamma^*$	$\bar{N}$
A	III	Ne	275	38,5	917,0	33
B	III	Ne	790	58	1031,7	40
C	III	Ne	700	40	2138,8	160
D	III	Ne	526	58,3	678,9	20
E	III	Ne	510	55,3	742,8	24
F	III	Ne	490	51,1	855,0	30
G	III	Ne	464	46,4	1009,6	39
H	III	Ne	431	41,3	1224,0	53
I	III	Ne	419	39,4	1325,3	61
J	III	Ne	412	38,2	1398,7	67
K	III	Ne	701	40,8	2047,0	148
L	III	Ne	700	59	879,1	31
M	III	Ne	225	44	552,8	15
N	III	Ar	334	98	1169	50

Tabelle 7.6: Clusterbedingungen

## 7.2 Bestimmung von $\tilde{I}_{ICD}/\tilde{I}_{2sCl}$ <sup>c)</sup>

Das Verhältnis aus ICD-Intensität zu 2s-Clustersignal  $\tilde{I}_{ICD}/\tilde{I}_{2sCl}$  <sup>c)</sup> in Tabelle 4.2 wurde aus dem Verhältnis ICD-Intensität zu 2s-Monomersignal bestimmt, indem man die Auswirkungen der inelastischen Elektronenstreuung auf das Ne-2s-Photoelektronensignal der Clusteratome beobachtet. Hierzu wird die Funktion  $f(E_k)$  definiert, die für eine gegebene Clusterverteilung den Anteil von den im Cluster in das Kontinuum übergehende Elektronen angibt, die den Cluster ungestreut verlassen.  $f(E_k)$  hängt dabei von der kinetischen Energie der Elektronen ab und ist ein über alle Clustergrößen im Strahl mit ihrer relativen Häufigkeit gemittelter Parameter. Er kann Werte im Intervall  $[0,1]$  annehmen. Für ein einzelnes, isoliertes Atom würde sich für  $f(E_k)$  der Wert 1 ergeben; für ein Atom, das so tief im Cluster sitzt, dass von ihm emittierte Elektronen nicht aus dem Cluster austreten können, würde  $f(E_k)$  einen Wert von 0 annehmen. Im vorliegenden Fall bezieht sich  $f(E_k, \Delta)$  auf eine hypothetische Größenverteilung, die rechnerisch durch Subtraktion der Größenverteilungen bei den Bedingungen A und B entsteht. Die Variable  $\Delta$  gibt an, dass es sich um die Größenverteilungen aus Subtraktion der Serie A und B handelt. Die Intensität in Tabelle 4.2 Spalte  $\tilde{I}_{ICD}/\tilde{I}_{2sMo}$  wird bezeichnet als:

$$\tilde{I}_{ICD}/\tilde{I}_{2sMo} = \frac{f(1.5 \text{ eV}, \Delta) I_{ICD}(h\nu, \Delta)}{I_{2sMo}(h\nu, A)}. \quad (7.1)$$

Sowohl die ICD-Intensität der Differenzspektren von Serie A und B  $f(1.5 \text{ eV}, \Delta) I_{ICD}(h\nu, \Delta)$  als auch die Intensität der Ne-2s-Monomerlinie der Serie A,  $I_{2sMo}(h\nu, A)$  hängen von der Photonenenergie ab. Die Intensität der Ne-2s-Monomerlinie ist hierbei annahmegemäß nicht von Streueffekten beeinflusst. Das ICD-Signal liegt unabhängig von der Photonenenergie bei einer kinetischen Energie um die 1,5 eV. Damit ist unabhängig von der Photonenenergie seine Intensität von einer konstanten Funktion  $f(1.5 \text{ eV}, \Delta)$  beeinflusst. Gesucht ist die ICD-Intensität  $\tilde{I}_{ICD}/\tilde{I}_{2sCl}$  <sup>b)</sup> normiert auf 2s-Löcher in Clusteratomen der Differenzen von Serie A und B. Sie kann berechnet werden als:

$$\tilde{I}_{ICD}/\tilde{I}_{2sCl} \text{ <sup>c)</sup>} = \frac{I_{ICD}(h\nu, \Delta)}{I_{2sCl}(h\nu, \Delta)} = \frac{I_{2sMo}(E_b + 1.5 \text{ eV}, A)}{f(1.5 \text{ eV}, \Delta) I_{2sCl}(E_b + 1.5 \text{ eV}, \Delta)} \frac{f(1.5 \text{ eV}, \Delta) I_{ICD}(h\nu, \Delta)}{I_{2sMo}(h\nu, A)} \quad (7.2)$$

Hier ist  $I_{2sMo}(E_b + 1.5 \text{ eV}, A)$  die Intensität der Ne-2s-Monomerlinie der Serie A und  $f(1.5 \text{ eV}, \Delta) I_{2sCl}(E_b + 1.5 \text{ eV}, \Delta)$  die Intensität des Ne-2s-Clustersignals der Differenzen von Serie A und B jeweils bei einer Photonenenergie, die zu einem Photoelektronensignal mit einer kinetischen Energie um 1,5 eV führt. Unter dieser Bedingung hat der durch  $f(1.5 \text{ eV}, \Delta)$  wiedergegebene Signalverlust durch Intra-Cluster Streuung denselben Wert für Photoelektronen wie für die ICD Elektronen. Der Faktor  $f(1.5 \text{ eV}, \Delta)$

hat damit die gleiche Auswirkung auf  $I_{ICD}(h\nu, \Delta)$  und  $I_{2sCl}(E_b + 1.5 \text{ eV}, \Delta)$ .

Für die Bestimmung der Ne-2s-Intensitäten bei 1,5 eV kinetischer Energie liegen experimentelle Daten in ausreichender Qualität nur bei Anregungsenergien von 49,25 eV und 51,80 eV vor. Die resultierende Energie für die Ne-2s-Monomerlinie liegt bei 0,48 eV bzw. 3,12 eV. Das Clustersignal liegt in einem von 0,1 eV bis 0,6 eV zu höheren kinetischen Energien verschobenen Bereich. Das Flächenverhältnis Monomer- zu Clusteranteil bei Serie A bei einer Photonenenergie von 49,25 eV beträgt 0,36, bei 51,80 eV beträgt es 0,45. Eine lineare Interpolation für eine kinetische Energie um 1,5 eV liefert ein Gewichtungsverhältnis der Werte bei 49,25 eV und 51,80 eV von 7:3. Damit ergibt sich ein Flächenverhältnis Monomer- zu Clusteranteil bei Serie A von 0,39. Eine genaue Studie des schwelennahen Verhaltens der Ne-2s-Gruppe mit mehr Energieschritten könnte die Genauigkeit dieses Wertes erhöhen.

Die Gesamtfläche des Clusteranteils der Serie A ist im gemessenen Energiebereich  $3,26 \pm 0,3$  mal so groß wie bei der Serie B. Hiermit lässt sich das Monomer- zu Clusteranteilverhältnis der Serie A von 0,39 umrechnen zu  $\frac{I_{2sMo}(E_b+1.5 \text{ eV}, A)}{f(1.5 \text{ eV}, \Delta)I_{2sCl}(E_b+1.5 \text{ eV}, \Delta)}=0,56$ . Dies ist der Multiplikator für die Umrechnung von  $\tilde{I}_{ICD}/\tilde{I}_{2sMo}$  auf  $\tilde{I}_{ICD}/\tilde{I}_{2sCl}$  <sup>c)</sup> in Tabelle 4.2. Für die Bestimmung des Proportionalitätsfaktors muss beachtet werden, dass keine Spektren mit der Ne-2s-Gruppe genau bei 1,5 eV kinetischer Energie vorlagen. Zusätzlich kann es insbesondere im schwelennahen Bereich erhebliche Unterschiede im Photoionisationswirkungsquerschnitt durch die Energieverschiebung der Monomer- und Clusterlinie geben. Der Fehler des Flächenverhältnis Monomer- zu Clusteranteil bei Serie A kann durch die Werte bei 49,25 eV und 51,80 eV begrenzt angesehen werden. Damit liegt der Wert im Intervall [0,36; 0,45]. Unter Berücksichtigung des Fehlers des Verhältnisses der Clusterflächen der Serie A und B von  $\pm 0,3$  ergibt sich für den Proportionalitätsfaktor  $\frac{ICD_{(h\nu)}^{\Delta}}{2sCl_{(h\nu)}^{\Delta}}$  ein Intervall von [0,50; 0,68].

### 7.3 Technische Zeichnungen

Die nachfolgenden Seiten enthalten Reproduktionen eines Teils der Originalfertigungszeichnungen des für diese Arbeit neu aufgebauten Clusterexperiments. Einerseits sollen sie zukünftigen Arbeitsgruppenmitgliedern als dauerhafte Referenz bei Betrieb und insbesondere Weiterentwicklung des experimentellen Aufbaus dienen, andererseits geben sie externen Lesern, die an einem eigenen Aufbau eines derartigen Experiments interessiert sind, mögliche Anregungen und bestimmen alle für die Reproduzierbarkeit des Experiments wichtigen geometrischen Dimensionen. Einige der nachfolgenden Seiten sind im Format der Dissertation schwer zu erkennen. Die elektronische PDF-Datei enthält aber genügend Informationen, um alle Zeichnungen in noch ausreichender Qualität im Originalformat zu reproduzieren. Dabei empfiehlt sich der Einsatz eines Programms, das den skalierten Ausdruck von PDF-Dateien unterstützt. Zur Bestimmung des entsprechenden Skalierungsfaktors ist die Orientierung am Zeichnungsrahmen hilfreich.

Bezeichnung	Zeichnungsrahmen	Papier
A0	821 mm x 1159 mm	841 mm x 1189 mm
A1	574 mm x 811 mm	594 mm x 841 mm
A2	400 mm x 564 mm	420 mm x 594 mm
A3	277 mm x 390 mm	297 mm x 420 mm
A4	180 mm x 277 mm	210 mm x 270 mm

Tabelle 7.7: Formate der ISO A Reihe aus [142]

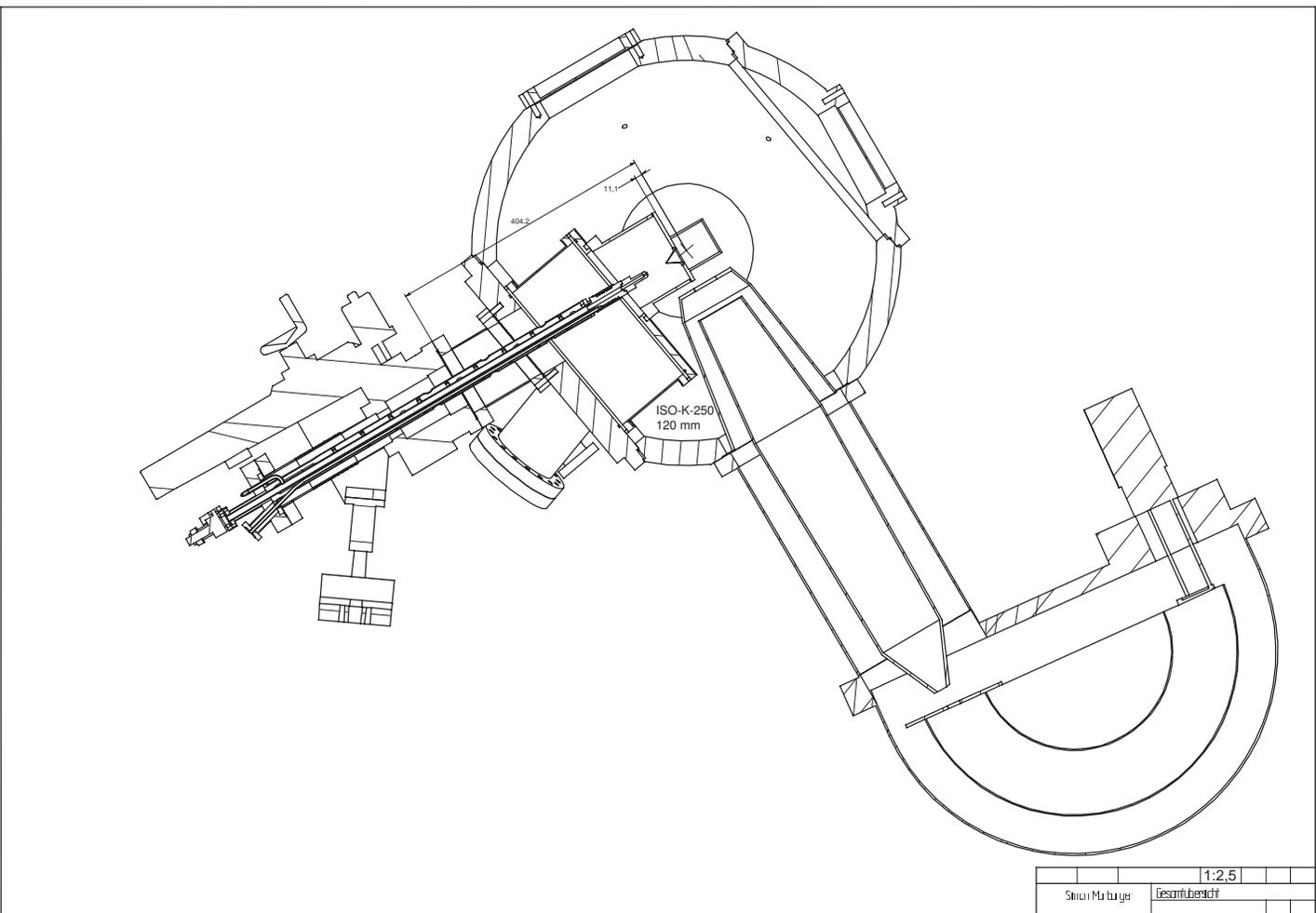
Zeichnungsbenennung	Format	enthaltene Maßstäbe
Deckel Gesamtansicht	A1	1:1 (1:5)
Deckel Zusatzzeichnung	A1	1:1 (1:5)
Deckelteil Einzelteil	A0	1:1 (2:1)
Gesamtübersicht	A1	1:2,5
ExTopf	A2	1:1 (1:2)
Zwischenstück	A3	1:1 (1:5)
ISO-K 250 Deckel	A1	1:1 (1:2)
Übersicht	A0	1:1 (1:2) (2:1)
Trägerrohr	A0	1:1 (1:2)(2:1)
Rohre	A1	1:1
CF 63 komplett	A2	1:1
Isolatorspacer	A4	5:1
Mantel	A4	2:1
Kühler Haupt	A3	2:1 (1:1)
In Scheibe	A4	10:1 (5:1)
Abstandhalter	A4	2:1
LHe Kupplung	A3	1:1 (2:1)
Düserohteil	A4	2:1 (1:1)
Düse	A4	10:1
Lager Ring	A4	2:1 (1:1)
Übersicht Lager	A4	2:1
Kugellagerhalter	A4	5:1 (2:1)
Heliumheber	A2	1:5 (1:20)

Tabelle 7.8: Technische Zeichnungen





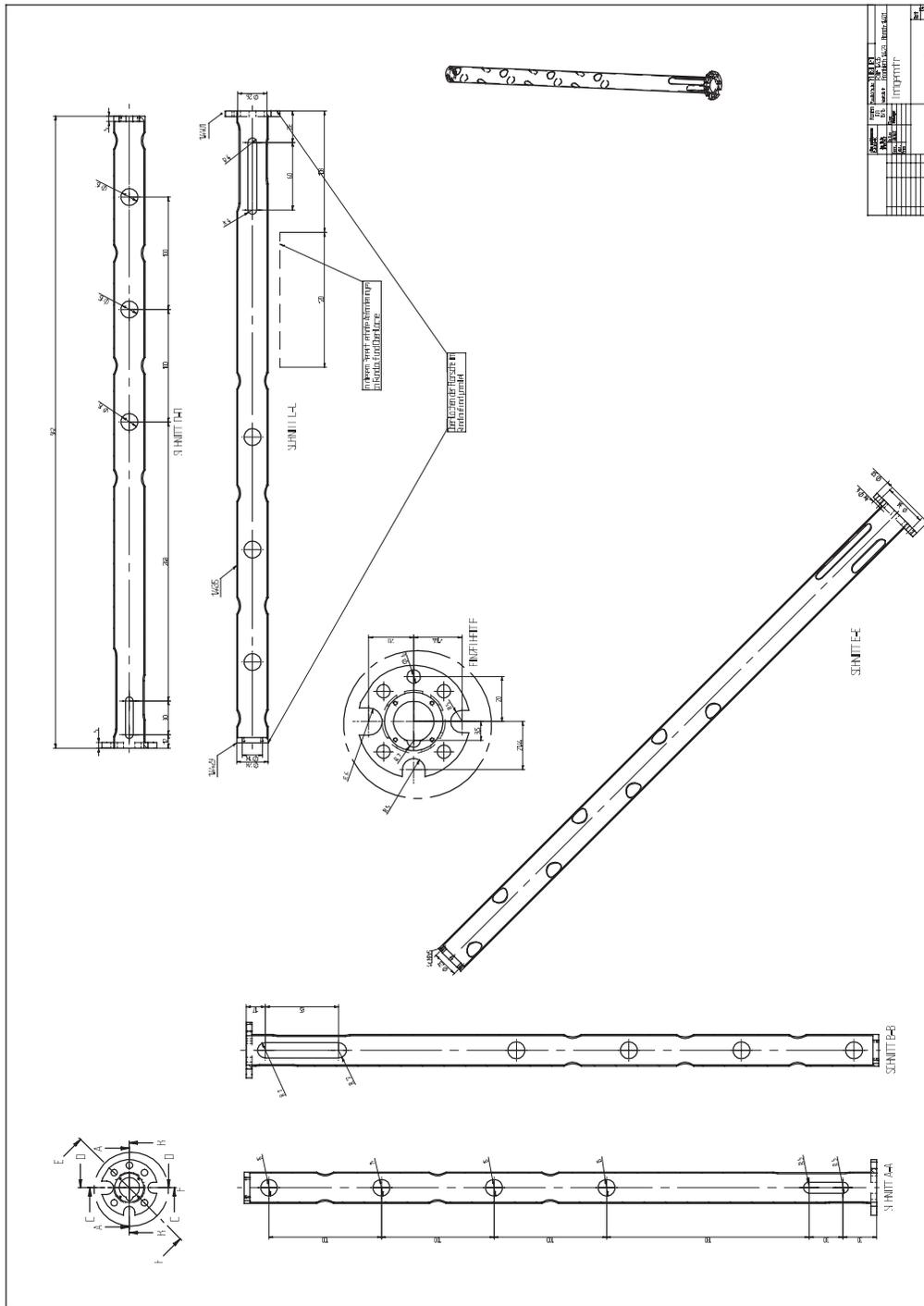


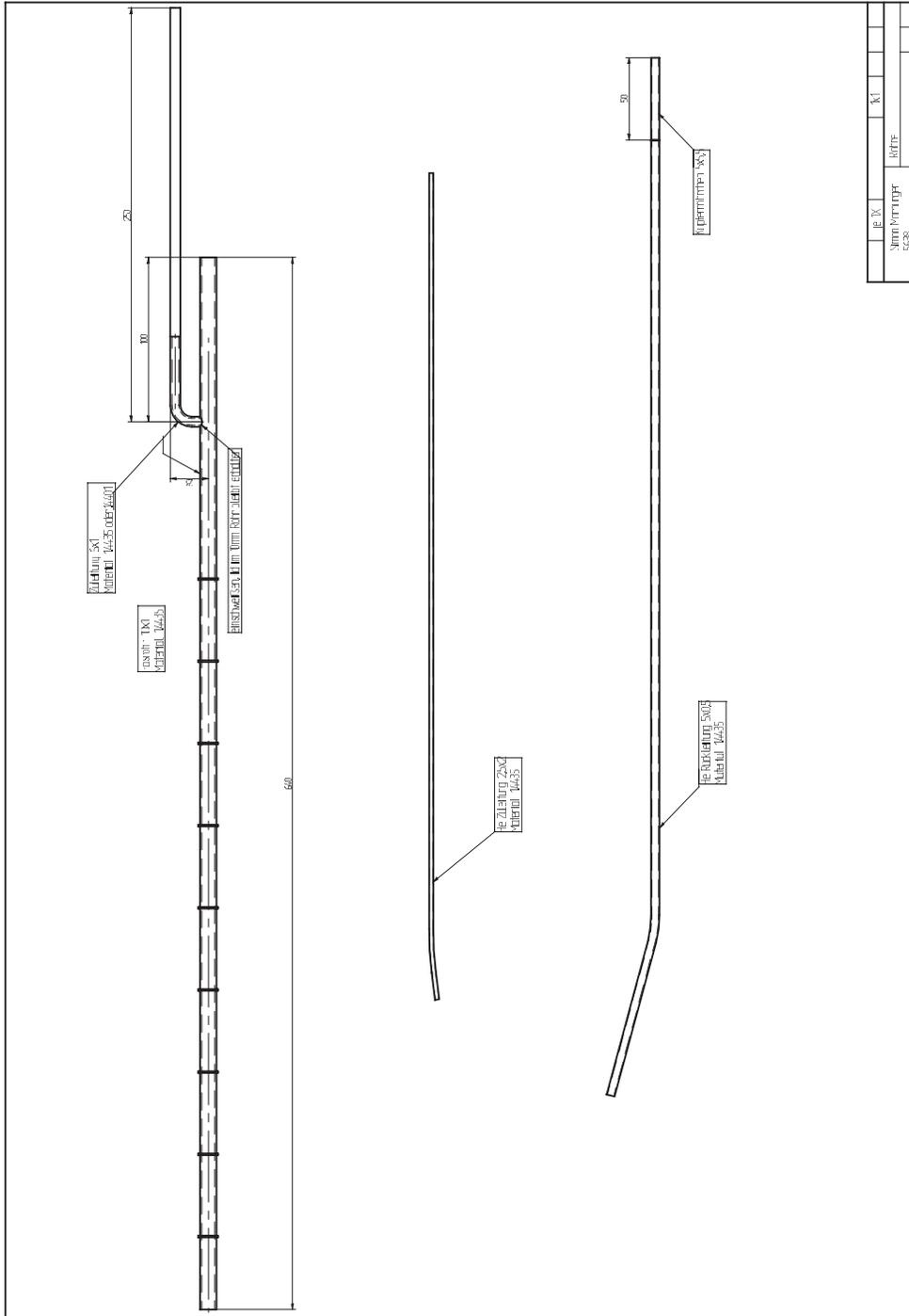




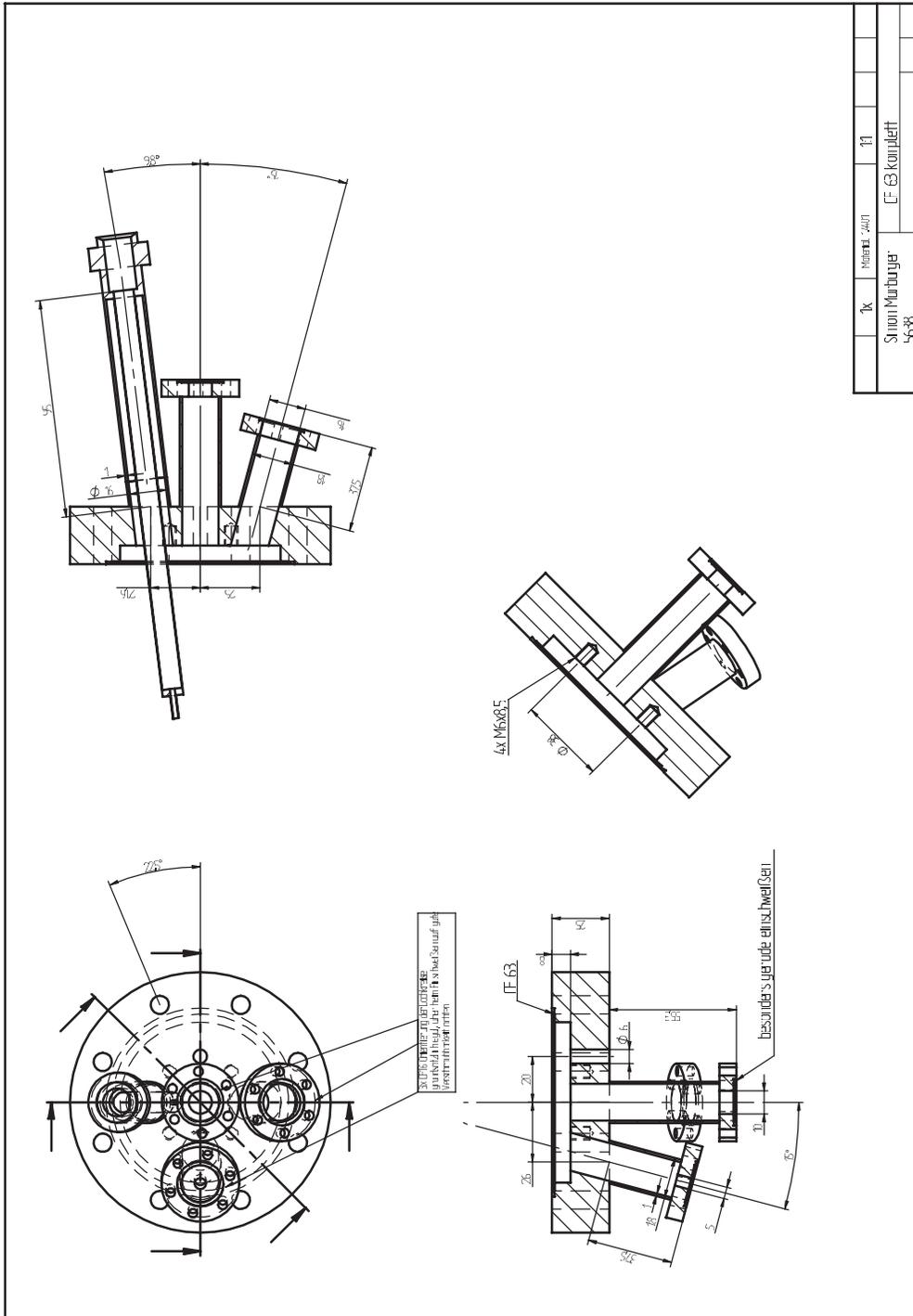




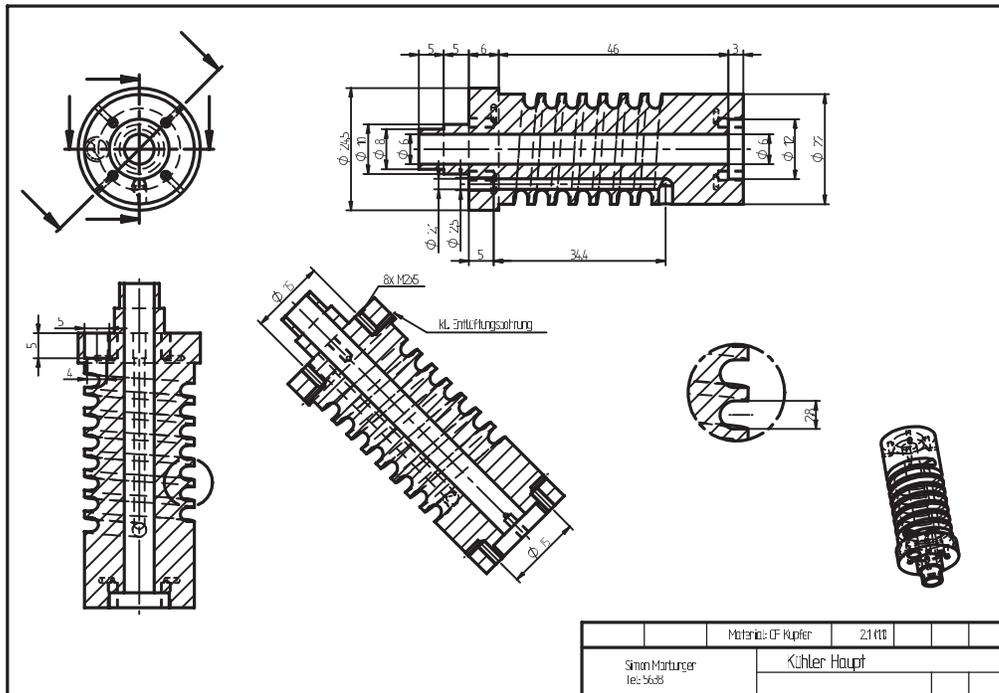
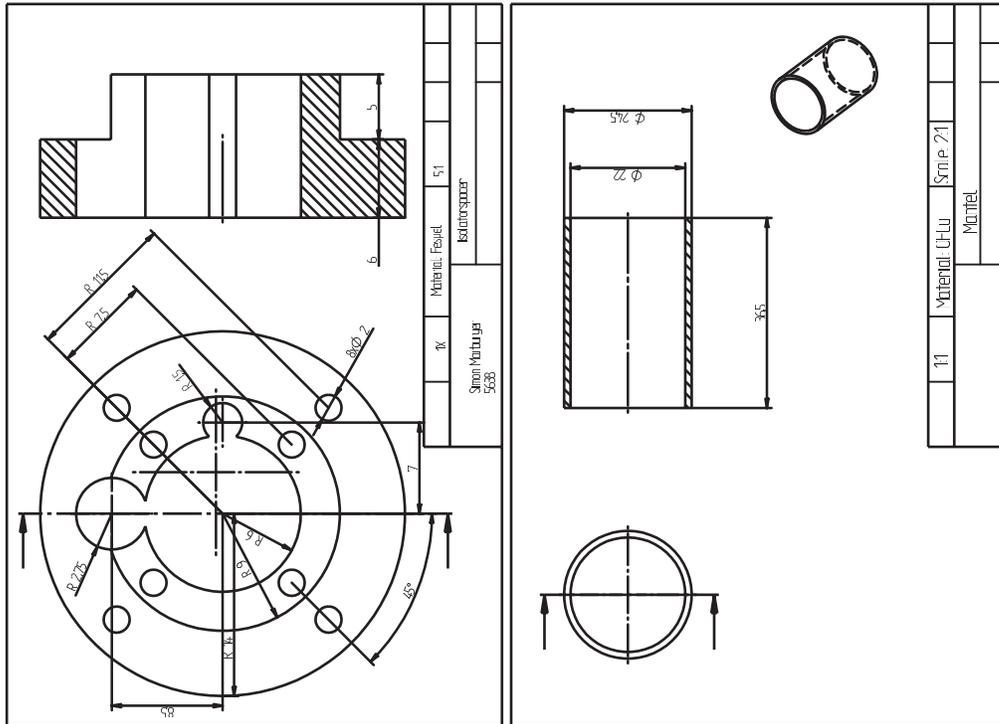


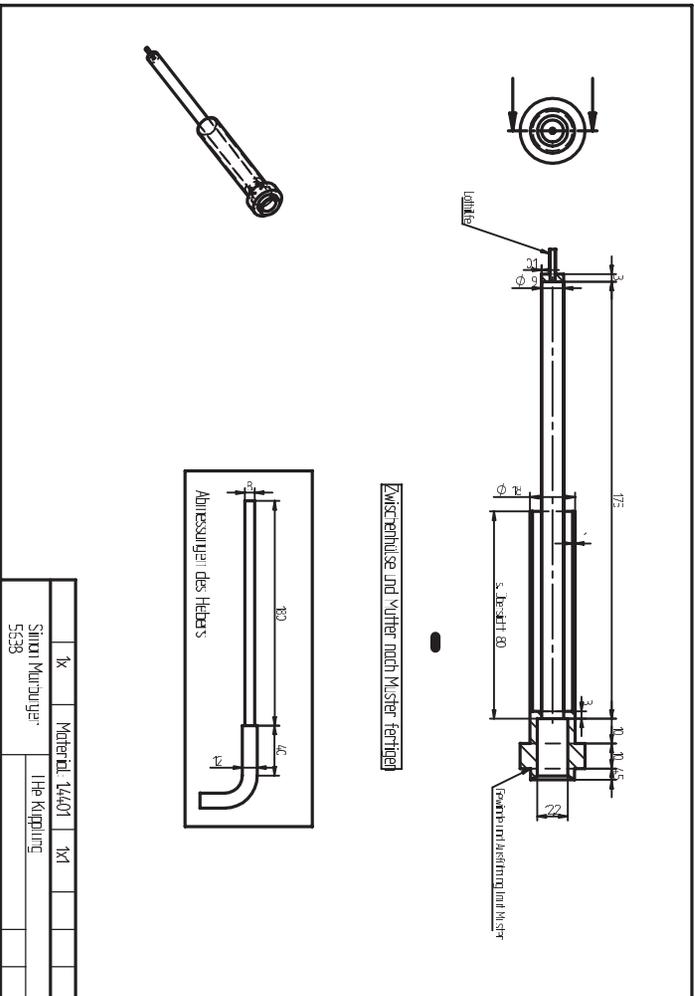
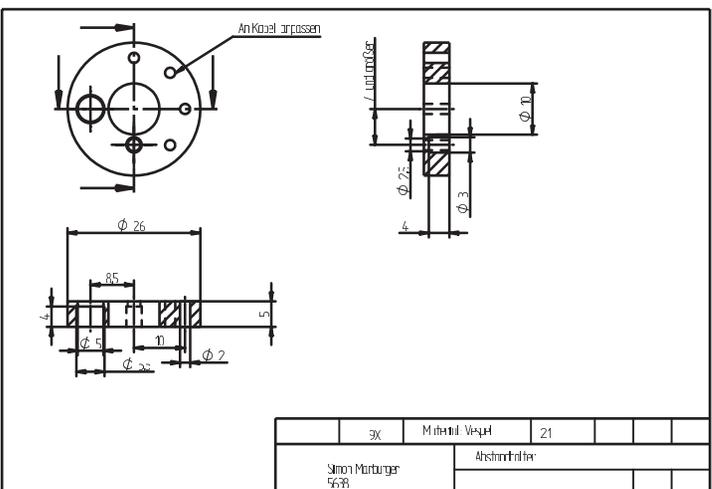
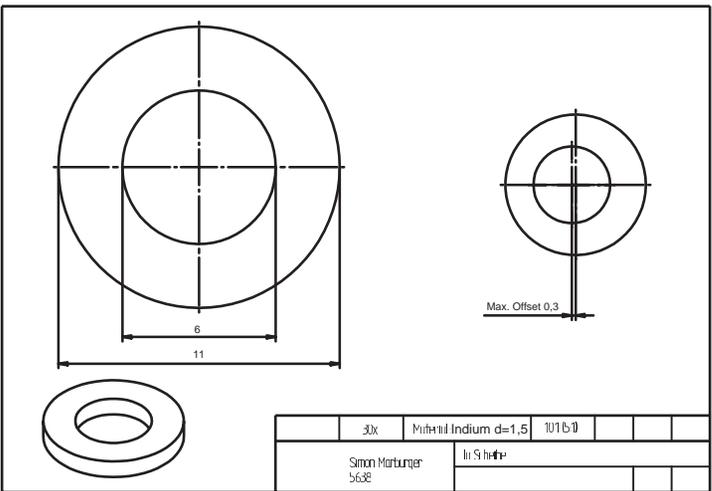


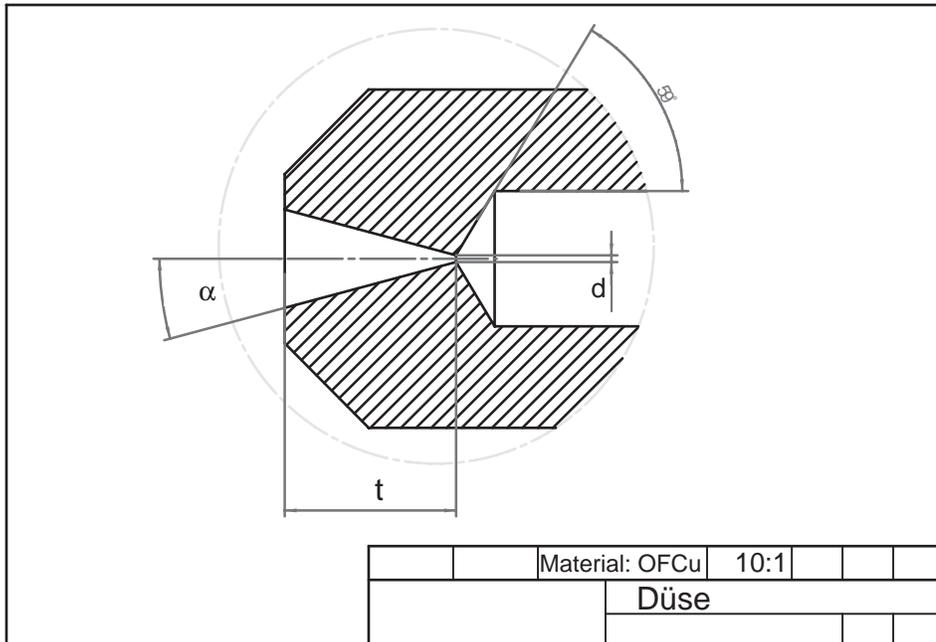
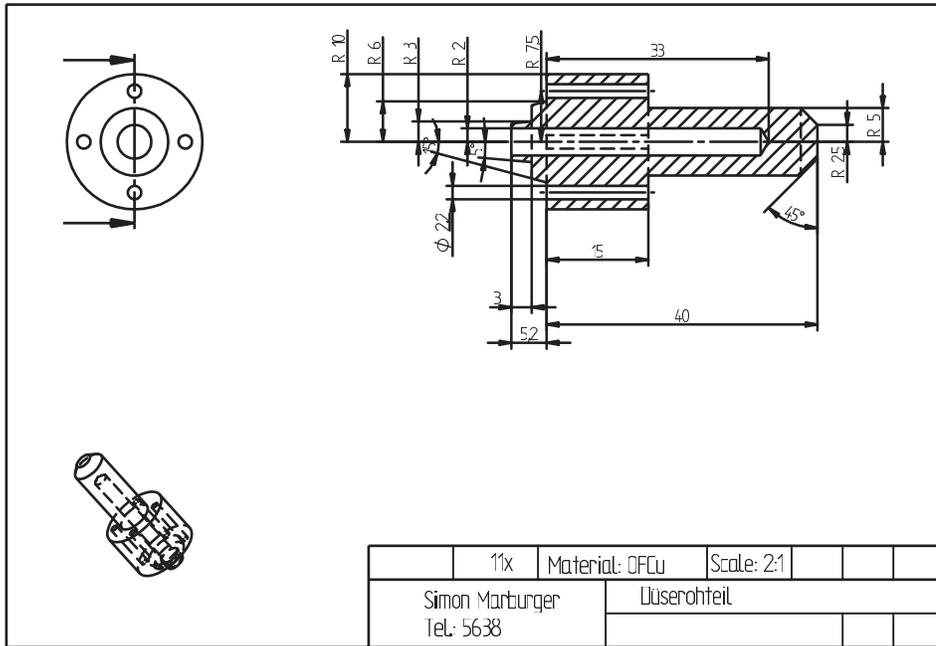
Proj. Nr.	101
Stamm-Partikelnr.	10101
5638	

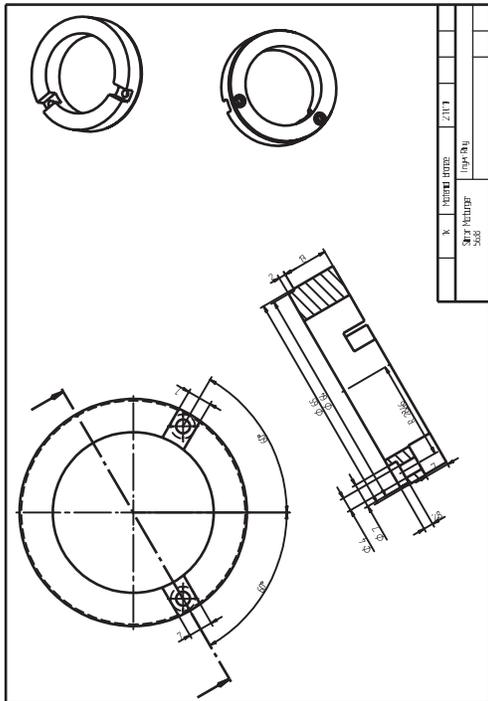
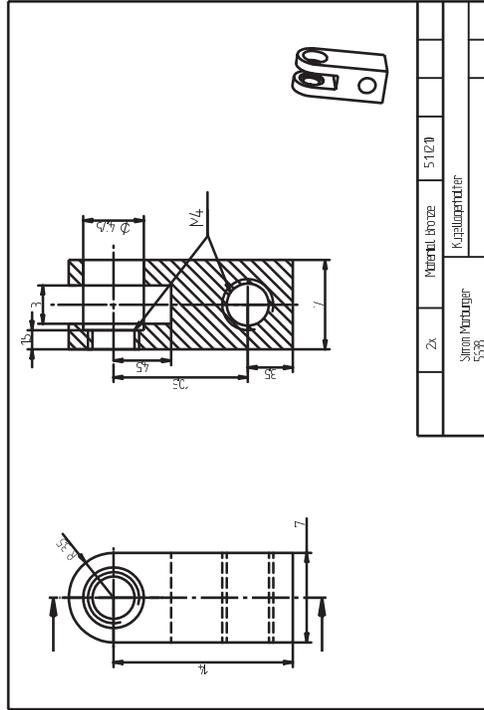
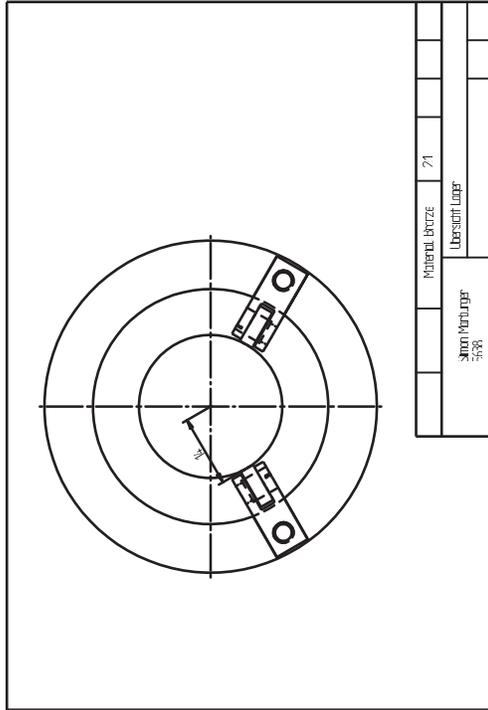


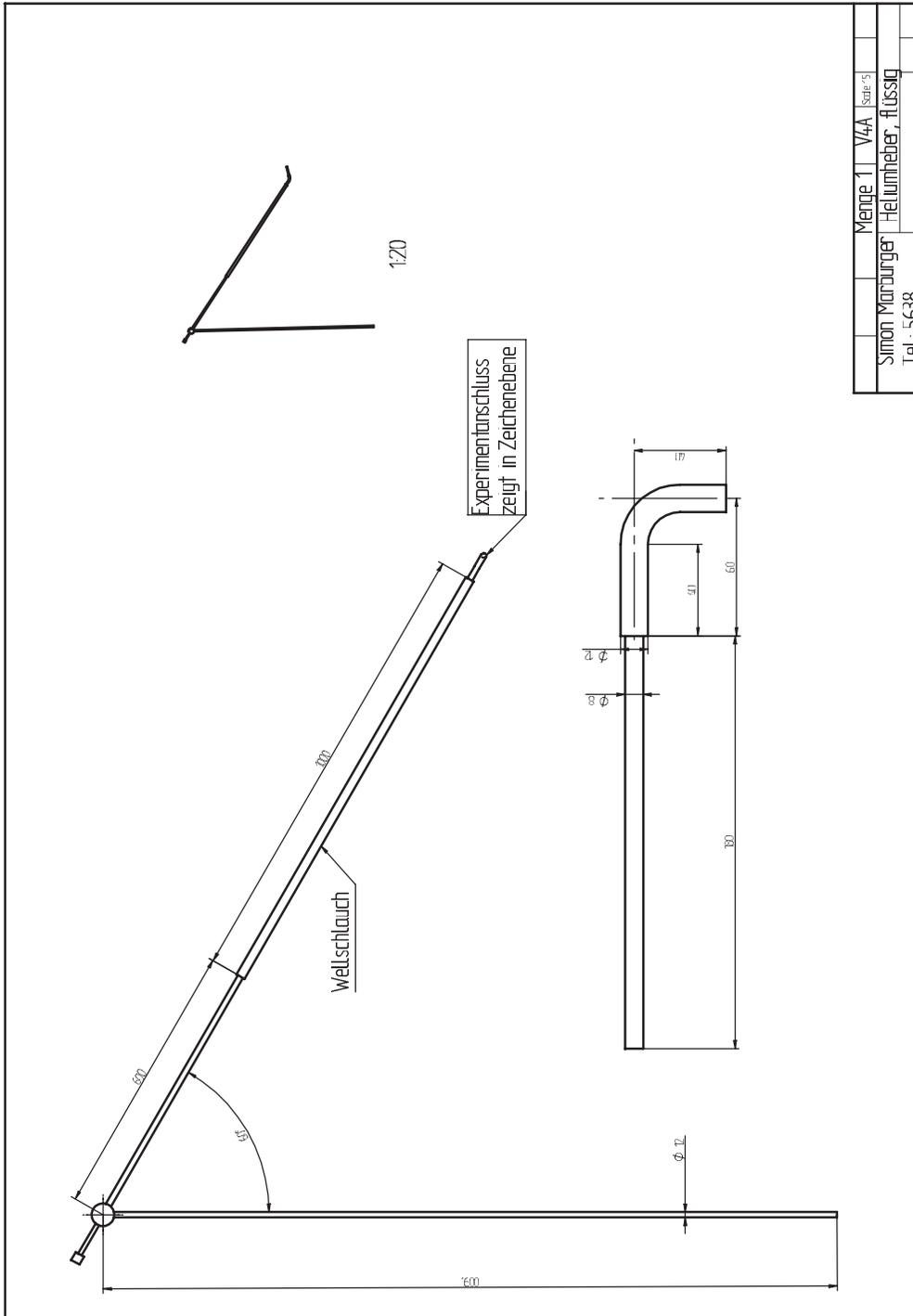
1x	Menge	11
Simon Murbayer		CF-63 komplett
5688		











Menge 1	V44	Seite 5
Simon Marburger Heliumheber, flüssig		
Tel.: 5638		

# Literaturverzeichnis

- [1] A. Einstein. *Ueber einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*, Ann. Phys. **4**, 132–148 (1905).
- [2] J. Zobeley, R. Santra und L. S. Cederbaum. *Electronic Decay in Weakly Bound Heteroclusters: Energy Transfer Versus Electron Transfer*, J. Chem. Phys. **115**, 5076–5088 (2001).
- [3] L. S. Cederbaum, J. Zobeley und F. Tarantelli. *Giant Intermolecular Decay and Fragmentation of Clusters*, Phys. Rev. Lett. **79**, 4778–4781 (1997).
- [4] J. Zobeley, L. S. Cederbaum und F. Tarantelli. *Highly Excited Electronic States of Molecular Clusters and their Decay*, J. Chem. Phys. **108**, 9737–9750 (1998).
- [5] J. Zobeley, L. S. Cederbaum und F. Tarantelli. *Intermolecular Coulombic Decay of Molecular Clusters: Identification of the Decay Mechanism Using a New Hole-population Analysis*, J. Phys. Chem. A **103**, 11145–11160 (1999).
- [6] L. S. Cederbaum und J. Zobeley. *Ultrafast Charge Migration by Electron Correlation*, Chem. Phys. Lett. **307**, 205–210 (1999).
- [7] R. Santra, L. S. Cederbaum und H. D. Meyer. *Electronic Decay of Molecular Clusters: Non-stationary States Computed by Standard Quantum Chemistry Methods*, Chem. Phys. Lett. **303**, 413–419 (1999).
- [8] R. Santra, J. Zobeley, L. S. Cederbaum und N. Moiseyev. *Interatomic Coulombic Decay in van der Waals Clusters and Impact of Nuclear Motion*, Phys. Rev. Lett. **85**, 4490–4493 (2000).
- [9] R. Santra, J. Zobeley und L. S. Cederbaum. *Electronic Decay of Valence Holes in Clusters and Condensed Matter*, Phys. Rev. B **64**, 245104 (2001).
- [10] R. Santra, J. Zobeley, L. S. Cederbaum und F. Tarantelli. *Intermolecular Coulombic Decay of Clusters*, J. Electron. Spectrosc. **114**, 41–47 (2001).

- [11] R. Santra und L. Cederbaum. *Non-Hermitian Electronic Theory and Application to Clusters*, Phys. Rep. **368**, 1–117 (2002).
- [12] R. Santra und L. S. Cederbaum. *Coulombic Energy Transfer and Triple Ionization in Clusters*, Phys. Rev. Lett. **90**, 153401 (2003).
- [13] S. Scheit, L. S. Cederbaum und H.-D. Meyer. *Time-dependent Interplay Between Electron Emission and Fragmentation in the Interatomic Coulombic Decay*, J. Chem. Phys. **118**, 2092–2107 (2003).
- [14] S. Scheit, V. Averbukh, H. D. Meyer, N. Moiseyev, R. Santra, T. Sommerfeld, J. Zobeley und L. S. Cederbaum. *On the Interatomic Coulombic Decay in the Ne Dimer*, unveröffentlicht.
- [15] H. Hertz. *Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung*, Wien. Ann. **31**, 983–1000 (1887).
- [16] W. Hallwachs. *Ueber den Einfluss des Lichtes auf electrostatisch geladene Körper*, Ann. Phys. **33**, 301–312 (1888).
- [17] P. Lenard. *Ueber Wirkung des ultravioletten Lichtes auf gasförmige Körper*, Ann. Phys. **1**, 486–507 (1900).
- [18] P. Lenard. *Ueber die Elektrizitätszerstreuung in ultraviolett durchstrahlter Luft*, Ann. Phys. **3**, 298 (1900).
- [19] T. Koopmanns. *Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms*, Physica **1**, 104–113 (1934).
- [20] T. D. Thomas und R. W. Shaw. *Accurate Core Ionization Potentials and Photoelectron Kinetic Energies for Light Elements*, J. Electr. Spectr. **5**, 1081–1094 (1974).
- [21] A. P. Hitchcock und C. E. Brion. *Neon K-Shell excitation Studies by Electron Energy-loss Spectroscopy*, J. Phys. B **13**, 3269–3273 (1980).
- [22] S. Bashkin und J. O. Stoner. *Atomic Energy-level and Grotrian Diagrams*. (North-Holland, Amsterdam, 1978).
- [23] K. Harth, M. Raab und H. Hotop. *Odd Rydberg Spectrum of  $^{20}\text{NeI}$ : High Resolution Laser Spectroscopy and Multichannel Quantum Defect Theory Analysis*, Z. Phys. D **7**, 213–225 (1987).

- [24] B. Langer. *Anregungsenergieabhängigkeit von Photoelektronensatelliten unter spezieller Berücksichtigung des Schwellenbereiches*. Doktorarbeit, Technische Universität Berlin, Berlin, 1992.
- [25] A. Kikas, S. J. Osborne, A. Ausmees, S. Svensson, O. P. Sairanen und S. Aksela. *High-resolution Study of the Correlation Satellites in Photoelectron Spectra of the Rare Gases*, J. Electron Spectrosc. **77**, 241–266 (1996).
- [26] G. Kutluk, T. Takaku, M. Kanno, T. Nagata, E. Shigemasa, A. Yagishita und F. Koike. *Ne Valence Correlation Satellites in the Photon Energy Region 80-220 eV*, J. Phys. B **27**, 5637–5646 (1994).
- [27] P. Bolognesi, L. Avaldi, D. R. Cooper, M. Coreno, R. Camilloni und G. C. King. *High-Resolution Threshold Photoelectron Measurements of the  $Ne^+ 2p^4nl$  Satellite States*, J. Phys. B **35**, 2927–2948 (2002).
- [28] W. Persson. *The Spectrum of Singly Ionized Neon, NeII*, Phys. Scr. **3**, 133–156 (1971).
- [29] M. P. Auger. *Sur l'effet Photoélectrique Composé*, J. Phys. Radium **6**, 205–208 (1925).
- [30] W. Mehlhorn. *Das Coster-Kroning- und Auger-Spektrum der  $L_1$ -Schahle von Argon*, Z. Phys. **208**, 1–27 (1968).
- [31] J. R. Christman. *Festkörperphysik*. (Oldenbourg, München, 1992).
- [32] V. Schmidt. *Electron Spectrometry of Atoms Using Synchrotron Radiation*. (Cambridge University Press, Cambridge, 1997).
- [33] G. Öhrwall, M. Tchapyguine, M. Lundwall, R. Feifel, H. Bergersen, T. Rader, A. Lindblad, J. Schulze, S. Peredkov, S. Bath, S. Marburger, U. Hergenahh, S. Svensson und O. Björneholm. *Femtosecond Interatomic Coulombic Decay in Free Neon Clusters: Large Lifetime Differences Between Surface and Bulk*, unveröffentlicht.
- [34] C. N. Yang. *On the Angular Distribution in Nuclear Reactions and Coincidence Measurements*, Phys. Rev. **74**, 764–772 (1948).
- [35] J. W. Cooper. *Multipole Correction to the Angular Distribution of Photoelectrons at Low Energies*, Phys. Rev. A **42**, 6942–6945 (1990).
- [36] A. Gaupp BESSY. private Korrespondenz.

- [37] M. Lundwall, M. Tchapyguine, G. Öhrwall, R. Feifel, A. Lindblad, A. Lindgren, S. Sörensen, S. Svensson und O. Björneholm. *Radial Surface Segregation in Free Heterogeneous Argon/Krypton Clusters*, Chem. Phys. Lett. **392**, 433–438 (2004).
- [38] M. Tchapyguine, R. Feifel, R. R. T. Marinho, M. Gisselbrecht, S. L. Sorensen, A. Naves de Brito, N. Mårtensson, O. Björneholm und S. Svensson. *Selective Probing of the Electronic Structure of Free Clusters Using Resonant Core-level Spectroscopy*, Chem. Phys. **289**, 3–13 (2003).
- [39] M. Tchapyguine, M. Lundwall, M. Gisselbrecht, G. Öhrwall und R. Feifel, S. L. Sorensen, S. Svensson, N. Mårtensson und O. Björneholm. *Selective Probing of the Electronic Structure of Free Clusters Using Resonant Core-level Spectroscopy*, Phys. Rev. A **69**, 031201(R) (2004).
- [40] M. Tchapyguine, R. R. T. Marinho, M. Gisselbrecht, J. Schulz, N. Mårtensson, S. L. Sorensen, A. Naves de Brito, R. Feifel, G. Öhrwall, M. Lundwall, S. Svensson und O. Björneholm. *The Size of Neutral Free Clusters as Manifested in the Relative Bulk-to-Surface Intensity in Core Level Photoelectron Spectroscopy*, J. Chem. Phys. **120**, 345–355 (2004).
- [41] O. Björneholm, F. Federmann, F. Fössing, T. Möller und P. Stanpfl. *Core level binding energy shifts and polarization screening: A combined experimental and theoretical study of argon clusters*, J. Chem. Phys. **104**, 1846–1854 (1996).
- [42] B. Kassühlke. *Elektronische Strukturen von Adsorbaten und Kondensaten untersucht mit zweidimensionaler Elektronen-Flugzeitspektroskopie*. (Utz Verlag, München, 1998).
- [43] P. Wiethoff, H.-U. Ehrke, D. Menzel und P. Feulner. *Double Excited Rydberg Series in Solid Neon Studied by Electron and Photodesorption Spectroscopy*, Phys. Rev. Lett. **74**, 3792–3795 (1995).
- [44] M. P. Seah und W. A. Dech. *Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids*, Surf. Interface Anal. **1**, 2–11 (1979).
- [45] U. Hergenhan, A. Kolmakov, M. Riedler, A.R.B. de Casto, O. Löffken und T. Möller. *Observation of Excitonic Satellites in the Photoelectron Spectra of Ne and Ar Clusters*, Chem. Phys. Lett. **351**, 235–241 (2002).
- [46] V. I. Kukulin, V. M. Krasnopolsky und J. Horacek. *Theory of Resonances*. (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1989).

- [47] D. R. Yarkony. *Modern Electronic Structure Theory Part III*. (World Scientific, Singapore, 1995).
- [48] U. V. Riss und H. D. Meyer. *Calculation of Resonance Energies and Widths Using the Complex Adsorbing Potential Method*, J. Phys. B **26**, 4503–4535 (1993).
- [49] N. Moiseyev, R. Santra, J. Zobeley und L. S. Cederbaum. *Fingerprints of the Nodal Structure of Autoionizing Vibrational Wave Functions in Clusters: Interatomic Coulombic Decay in Ne Dimer*, J. Chem. Phys. **114**, 7351–7360 (2001).
- [50] D. Attwood. *Soft X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation*. (Cambridge University Press, Cambridge, 2000).
- [51] D. Attwood. *Soft X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation Internetvorlesung an der UC Berkeley*. (Internetvorlesung an der UC Berkeley, USA, 2003).
- [52] R. Karnbach, M. Joppin, J. Stapelfeldt, J. Wörmer und T. Möller. *CLULU: An Experimental Setup for Luminescence Measurements on van der Waals Clusters with Synchrotron Radiation*, Rev. Sci. Instrum. **64**, 2838–2849 (1993).
- [53] M. Riedler. *Innerschalen Photoabsorption und Photoemission von Alkalihalogenid Clustern und Halbleiter Nanokristallen*. Doktorarbeit, DESY, Notkestrasse 85, 22603 Hamburg, 2000.
- [54] C. Rienecker. *Massenspektroskopie und Innerschalenphotoionisation an Alkalihalogenidclustern*. Doktorarbeit, DESY, Notkestrasse 85, 22603 Hamburg, 1998.
- [55] F. R. Elder, A. M. Gurewitsch, R. V. Langmuir und H. C. Pollock. *Radiation from Electrons in a Synchrotron*, Phys. Rev. **71**, 829 (1947).
- [56] H. Wiedemann. *Synchrotron Radiation*. (Springer, Heidelberg, 2003).
- [57] H. Winick. Introduction and Overview. In *Synchrotron Radiation Sources*, Hrsg.: H. Winick. World Scientific, Singapore, 1994.
- [58] R.D. Schlueter. Wiggler and Undulator Insertion Devices. In *Synchrotron Radiation Sources*, Hrsg.: H. Winick. World Scientific, Singapore, 1994.
- [59] J. Bahrtdt, W. Frentrup, A. Gaupp, M. Scheer, W. Gudat, G. Ingold und S. Sasaki. *A Quasi-periodic Hybrid Undulator at BESSY II*, Nuc. Inst. Meth. **467-468**, 130–133 (2001).
- [60] R. Follath und F. Senf. *New Plane-grating Monochromators for Third Generation Synchrotron Radiation Light Sources*, Nuc. Inst. Meth. **390**, 388–394 (1997).

- [61] R. Follath, F. Senf und W. Gudat. *Plane-grating Monochromator at BESSY II Using Collimated Light*, J. Synchrotron Rad., 769–771 (1998).
- [62] M. Martins, G. Kaindl und N. Schwentner. *Design of the High-resolution BUS XUV-beamline for BESSY II*, J. Electron. Spectrosc. **101-103**, 965–969 (1999).
- [63] H. Petersen, C. Jung, C. Hellwig, W. B. Peatman und W. Gudat. *Review of Plane Grating Focusing for Soft X-ray Monochromators*, Rev. Sci. Instrum. **66**, 1–14 (1995).
- [64] P. Baltzer, L. Karlsson und B. Wannberg. *Rotation Line Profiles in the HeI-excited Photoelectron Spectrum of the N<sub>2</sub> Molecule*, Phys. Rev. A **46**, 315–317 (1992).
- [65] P. Baltzer, M. Larsson, L. Karlsson, B. Wannberg und M. Carlsson Göthe. *Inner-valence states of N<sub>2</sub><sup>+</sup> Studies by UV Photoelectron Spectroscopy and Configuration-Interaction Calculations*, Phys. Rev. A **46**, 5545–5553 (1992).
- [66] P. Baltzer, L. Karlsson, M. Lundquist und B. Wannberg. *Resolution and Signal-to-background Enhancement in Gas-phase Electron Spectroscopy*, Rev. Sci. Instrum. **64**, 2179 (1993).
- [67] N. Mårtensson, P. Baltzer, P.A. Brühwiler, J.-O. Forsell, A. Nilsson, A. Stenborg und B. Wannberg. *A Very High Resolution Electron Spectrometer*, J. Electron. Spectrosc. **70**, 117–128 (1994).
- [68] H. Pauli. *Atom Molecule and Cluster Beams I und II*. (Springer, Heidelberg, 2000).
- [69] P. W. Atkins. *Physikalische Chemie*. (VCH, Heidelberg, 1996).
- [70] L. W. Bruch, W. Schöllkopf und J. P. Toennies. *The Formation of Dimers and Trimers in Free Jet <sup>4</sup>He Cryogenic Expansions*, J. Chem. Phys. **117**, 1544–1566 (2002).
- [71] D. R. Miller. Free Jet Sources. In *Atomic and Molecular Beam Methods*, Hrsg.: G. Scoles, Band 1. Oxford University Press, Oxford, 1988.
- [72] E. W. Becker, K. Bier und W. Henkes. *Strahlen aus kondensierten Atomen und Molekeln im Hochvakuum*, Z. Physik **146**, 333–338 (1956).
- [73] M. Kappes und S. Leutwyler. Molecular Beams of Clusters. In *Atomic and Molecular Beam Methods*, Hrsg.: G. Scoles, Band 1. Oxford University Press, Oxford, 1988.

- [74] M. R. Hoare. Structure and Dynamics of Simple Microclusters. In *Advances in Chemical Physics*, Hrsg.: A. Rice, Band 40. Interscience, New York, 1979.
- [75] U. Buck und R. Krohne. *Cluster Size Determination from Diffractive He Atom Scattering*, J. Chem. Phys. **105**, 5408–5415 (1996).
- [76] R. Krohne. *He-Atom-Streuung zur Größenbestimmung und Schwingungsanregung großer Cluster*. Doktorarbeit, Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Göttingen, 1993.
- [77] S. Schütte. *Mehrphotonen- und Elektronenstoßprozesse in Clustern*. Doktorarbeit, Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Göttingen, 1996.
- [78] O. F. Hagen. *Nucleation and Growth of Clusters in Expanding Nozzle Flows*, Sur. Sci. **106**, 101–116 (1981).
- [79] O. F. Hagen. *Condensation in Free Jets: Comparison of Rare Gases and Metals*, Z. Phys. D, 291–299 (1987).
- [80] O. F. Hagen. *Condensation in Supersonic Free Jets*, Rarefied Gas Dynamics **6**, 1465–1469 (1968).
- [81] T. Möller. private Korrespondenz.
- [82] O. Kugeler. *Elektronenkoinzidenzmessungen an kleinen Molekülen mit hoher Energieauflösung*. (Wissenschaft & Technik Verlag, Berlin, 2003).
- [83] Technical Specification 1001 Ed. 3. Forged Blanks for Vacuum Applications Stainless Steel TYPE X2CrNiMoN17-13-3. Internal report, Cern.
- [84] R. Follath. private Korrespondenz.
- [85] R. Santra. private Korrespondenz.
- [86] E. Rühl, C. Schmale, H. C. Schmelz und H. Baumgärtle. *The Double Ionization Potentials of Argon Clusters*, Chem. Phys. Lett. **191**, 430–434 (1992).
- [87] R. Wehlitz. *Winkelaufgeloeste Elektronenspektrometrie von Mehrelektronenprozessen bei der Photoionisation*. Doktorarbeit, Technische Universität Berlin, Berlin, 1991.
- [88] A. Kay, E. Arenholz, S. Mun, F. J. Gracia de Abajo, C. S. Fadley, R. Denecke, Z. Hussani und M. A. Van Hoven. *Multi-Atom Resonant Photoemission: A Method for Determining Nearest Neighbor Atomic Identities and Bonding*, Science **281**, 679–683 (1998).

- [89] F. J. Garcia de Abajo, C. S. Fadley und M. A. Van Hoven. *Multi Resonant Photoemission: Theory and Systematics*, PRL **82**, 4126–4129 (1999).
- [90] A. Kay. *Multi-Atom Resonant Photoemission and the Development of Next-Generation Software and High-Speed Detectors for Electron Spectroscopy*. Doktorarbeit, UC Davis, Davis CA USA, 2000.
- [91] A. Kikas, Nõmmiste, R. Ruus, A. Saar und I. Martinson. *Multi-atom Resonant Photoemission in Transition Metal Chlorides*, Solid State Commun. **115**, 275–279 (2000).
- [92] A. Kay, F. J. Garcia de Abajo, S.-H. Yang, E. Arenholz, B. S. Mun, N. Mannella, Z. Hussain, M. A. Van Hoven und C. S. Fadley. *Multi-atom resonant photoemission*, J. **114-116**, 1179–1189 (2001).
- [93] A. Kay, F. J. Garcia de Abajo, S.-H. Yang, E. Arenholz, B. S. Mun, N. Mannella, Z. Hussain, M. A. Van Hoven und C. S. Fadley. *Multi-Atom Resonant Photoemission: A Method for Determining Near-Neighbor Atomic Identities and Bonding*, Phys. Rev. B **63**, 115119 (2001).
- [94] N. Mannella. private Korrespondenz.
- [95] N. Mannella, S. Marchesini, A. W. Kay, A. Nambu, T. Gresch, S. H. Yang, B. S. Mun, A. Rosenhahn und C. S. Fadley. *Corrections of Non-Linearity Effects in Detectors for Electron Spectroscopy*, unveröffentlicht.
- [96] T. X. Carroll, J. D. Bozek, E. Kukk, V. Myrseth, L. J. Sæthre, Thomas T. D und Karoline Wiesner. *Xenon  $N(4,5)OO$  Auger Spectrum- a Useful Calibration Source*, J. Electron Spectrosc. **125**, 127–132 (2002).
- [97] H. Aksela, S. Aksela und H. Pulkkinen. *Auger-electron Study of Correlation Effects in  $5^0 5p^6$  and  $5s^1 5p^5$  Configurations of Xenon*, Phys. Rev. A **30**, 865–871 (1984).
- [98] G. V. Marr und J. B. West. *Absolute Photoionization Cross-Section Tables for Helium, Neon, Argon and Krypton in the VUV Spectral Region*, Atomic Data Nucl. Data Tables **18**, 497 (1976).
- [99] H. Henneken. *Totale Elektronenausbeute von Gold und Kupfer im Bereich weicher Röntgenstrahlung*. (Dr. Köster, Berlin, 1999).
- [100] H. Henneken, F. Scholze und G. Ulm. *Lack of Proportionality of Total Electron Yield and Soft X-ray Adsorption Coefficient*, J. Appl. Phys. **87**, 257–268 (2000).

- [101] F. Scholze PTB. private Korrespondenz.
- [102] N. Schwentner. *Mean-Free Path of Electrons in Rare-Gas Solids Derived from Vacuum-UV Photoemission Data*, Phys. Rev. B. **14**, 5490–5497.
- [103] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, G. Musiol und H. Mühlig. *Taschenbuch der Mathematik*. (Harri Deutsch, Frankfurt a. M., 1997).
- [104] W. Lichten. *Skriptum Fehlerrechnung*. (Springer, Berlin, 1988).
- [105] S. Marburger, O. Kugeler, U. Hergenhahn und T. Möller. *Experimental Evidence for Interatomic Coulombic Decay in Ne Clusters*, Phys. Rev. Lett **90**, 203401 (2003).
- [106] T. Jahnke, A. Czasch, M. S. Schöffler, S. Schössler, A. Knapp, M. Käsz, J. Titze, C. Wimmer, K. Kreidi, R. E. Grisenti, A. Staude, O. Jagutzki, U. Hergenhahn, H. Schmidt-Böcking und R. Dörner. *Experimental Proof of a Novel Interatomic Deexcitation Mechanism*, unveröffentlicht.
- [107] D. Thomas, C. Miron, K. Wiesner, P. Morin, T. X. Charoll und L. J. Sæthre. *Anomalous Natural Linewidth in the 2p Photoelectron Spectrum of SiF<sub>4</sub>*, Phys. Rev. Lett. **89**, 223001 (2002).
- [108] J. N. Cutler, G. M. Bancroft, J. D. Bozek, K. H. Tan und G. J. Schrobilgen. *Ligand Field Splitting on the Xe 4d Core Levels in XeF<sub>x</sub> (x=2, 4, 6) Compounds from High-Resolution Gas-Phase Photoelectron Spectra: The Structure of XeF<sub>6</sub>*, J. Am. Chem. Soc. **113**, 9125–9131 (1991).
- [109] Ch. Buth, R. Santra und L. S. Cederbaum. *Impact of Interatomic Electronic Decay Processes on Xe4d Hole Decay in the Xenon Fluorides*, J. Chem. Phys. **119**, 10575–10584 (2003).
- [110] Ch. Buth, R. Santra und L. S. Cederbaum. *Ionization of Xenon Fluorides*, J. Chem. Phys. **119**, 7763–7771 (2003).
- [111] T. E. Gallon und J. A. D. Matthew. *Low Energy Emission from Lithium Fluoride*, Phys. Stat. Sol. **41**, 343–351 (1970).
- [112] J. A. D. Matthew und Y. Komnikos. *Transition Rates for Interatomic Auger Processes*, Surf. Sci. **53**, 716–725 (1975).
- [113] V. Averbukh. private Korrespondenz.

- [114] P. H. Citrin. *Interatomic Auger Processes: Effects on Lifetimes of Core Hole States*, J. Electron. Spectrosc. **31**, 1164–1167 (1973).
- [115] P. H. Citrin. *Interatomic Auger Transitions: A Survey*, J. Electron. Spectrosc., 273–287 (1974).
- [116] G. K. Wertheim, J. E. Rowe, D. N. E. Buachanan und P. H. Citrin. *Experimental Interatomic Auger Rates in Sodium Halides*, Phys. Rev. B **51**, 13669–13674 (1995).
- [117] A. Moeves, E. Z. Kurmaev, D. L. Elderer und T. A. Callcott. *No Multiatom Resonance Observed in X-Ray Fluorescence*, Phys. Rev. B **62**, 15427–15430 (2000).
- [118] D. Nordlund, M. G. Garnier, N. Witkowski, R. Denecke, A. Nilsson, N. Nagasono, N. Mårtensson und A. Fröhlich. *Limits to the Quantitative Analysis of Multiatom Resonant Photoemission: The Case of  $c(2 \times 2)O/Ni(100)$* , Phys. Rev. B **63**, 121402 (2001).
- [119] R. Guillemin, O. Hemmers, D. Rolles, S. W. Yu, A. Wolska, I. Tran, A. Hudson, J. Baker und D. W. Lindle. *Nearest-Neighbor-Atom Core-Hole Transfer in Isolated Molecules*, Phys. Rev. Lett. **92**, 223002 (2004).
- [120] F. M. Penning. *Über Ionisation durch metastabile Atome*, Naturwissenschaften **40**, 818 (1927).
- [121] F. M. Penning. *Ionisation Door Metastabile Atomen*, Physika **7e**, 321–324 (1927).
- [122] G. Musiol und S. Reball. *Effekte der Physik und ihre Anwendung*. (VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1988).
- [123] M. J. Shaw. *Penning-Ionization*, Contemp. Phys., 445–464 (1974).
- [124] T. Förster. *Zwischenmolekulare Energiewandlung und Fluoreszenz*, Annal. Phys. **6**, 55–75 (1948).
- [125] W. Hoppe, W. Lohmann, H. Markl und H. Ziegler. *Biophysik*. (Springer, Berlin, 1977).
- [126] R. Winter und F. Noll. *Methoden der biophysikalischen Chemie*. (B. G. Teubner, Stuttgart, 1998).
- [127] G. D. Scholes. *Long-Range Resonance Energy Transfer in Molecular Systems*, Annu. Rev. Phys. Chem. **54**, 57–87 (2003).

- [128] R. Wetzler, A. Wacker und E. Schöll. *Coulomb Scattering with Remote Continuum States in Quantum Dot Devices*, J. Appl. Phys. **95**, 7966–7970 (2004).
- [129] R. Wetzler, A. Wacker und E. Schöll. *Non-local Auger Effect in Quantum Dot Devices*, Semicond. Sci. Technol. **19**, 43–44 (2004).
- [130] A. J. Schields, M. P. O’Sullivan, I. Farrer, D. A. Ritchie, K. Cooper, C. L. Foden und M. Pepper. *Optically Induced Bistability in the Mobility of a Two-Dimensional Electron Gas Coupled to a Layer of Quantum Dots*, Appl. Phys. Lett. **74**, 735–737 (1999).
- [131] D. Bertram und H. Weller. *Zwischen Molekül und Festkörper*, Physik Journal **1**, 47–52 (2002).
- [132] Courtesy of SOHO/SUMER SOHO/CDS. *SOHO is a project of international cooperation between ESA and NASA*. 1996).
- [133] C. von Sonntag. *The Chemical Basis for Radiation Biology*. (Taylor and Francis, London, 1987).
- [134] B. Bodaïffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels und L. Sanche. *Resonant Formation of DNA Strand Breaks by Low-Energy (3 to 20 eV) Electrons*, Science **287**, 1658–1660 (2000).
- [135] G. Hanel, B. Gstir, S. Denifl, P. Scheier, M. Pobst, B. Farizon, M. Farizon, E. Illenberger und T. D. Märk. *Electron Attachment to Uracil: Effective Destruction at Subexciton Energies*, Phys. Rev. Lett. **90**, 188104 (2003).
- [136] B. D. Michael und P. A. O’Neill. *A Sting in the Tail of Electron Tracks*, Science **287**, 1603–1604 (2000).
- [137] G. Materlik und T. Tschentscher. TESLA Technical Design Report, Part V, The X-Ray Free Electron Laser. Internal report, DESY, 2001.
- [138] BESSY SASE-FEL Workshop Holzau. Visions of Science: The BESSY SASE-FEL in Berlin Adlershof. Internal report, BESSY, 2001.
- [139] R. Neutze, R. Wouts, D. van der Spoel, E. Weckert und J. Hajdu. *Potential for Biomolecular Imaging with Femtosecond X-Ray Pulses*, Nature **406**, 752–757 (2000).
- [140] C. Bobbert, S. Schütte, C. Steinbach und U. Buck. *Fragmentation and Reliable Size Distribution of Large Ammonia and Water Clusters*, Eur. Phys. J. D **19**, 183–192 (2002).

- [141] M. Ahmed, C. J. Apps, C. Hughes, N. E. Watt und J. C. Whitehead. *Adsorption of Organic Molecules on Large Water Clusters*, J. Phys. Chem. A. **101**, 1250–1253 (1997).
- [142] H. Hoischen. *Technisches Zeichnen 28. Auflage*. (Cornelsen Scriptor, Berlin, 2000).

