

Volker Ulrich

Untersuchung von Autoionisationsprozessen in kleinen Molekülen und Clustern mittels hochauflösender Elektronen-koinzidenzspektroskopie

Investigation of autoionization processes in small molecules and clusters by high-resolved electron-coincidence spectroscopy

**IPP 16/18
März 2008**

Untersuchung von Autoionisationsprozessen in
kleinen Molekülen und Clustern mittels
hochauflösender Elektronen-Koinzidenzspektroskopie

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Volker Ulrich
aus Weimar

Von der 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. Mario Dähne
1. Bericht: Prof. Dr. Thomas Möller
2. Bericht: PD Dr. Uwe Hergenahn

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 11.12.07

Berlin 2007
D 83

Kurzfassung

Das vorrangige Ziel dieser Arbeit war, zweifach geladene Endzustände von Molekülen in Abhängigkeit von der Kerndynamik des einfach geladenen Zwischenzustandes zu untersuchen. Mit der gewählten energieaufgelösten Auger-Photoelektron-Koinzidenzspektroskopie ist es auch im Multi-Bunch-Modus eines Elektronensynchrotrons möglich, derartige Messungen mit aussagekräftiger Statistik durchzuführen. Zu diesem Zwecke wurde der bestehende Experimentaufbau auf sechs Flugzeitspektrometer erweitert und die Gaszellegeometrie so konzipiert, dass auch Koinzidenzmessungen an Clustern vorgenommen werden konnten.

Wird in CO ein C1s-Elektron entfernt, so geht das Molekül in einen vibrierenden hochangeregten Zustand über, aus dem durch Auger-Zerfall verschiedene, zweifach geladene Endzustände erreicht werden. Mittels Koinzidenztechnik ließ sich das Auger-Elektron dem physikalisch entsprechenden Photoelektron zuordnen, so dass die Vibrationsenergien zweier Endzustände sowie einige Übergangsamplituden bestimmt werden konnten. Diese wurden mit simulierten Franck-Condon-Faktoren verglichen, wobei keine gravierenden Abweichungen auffielen. Somit ist das Zwei-Stufen-Modell des Auger-Zerfalls in Systemen mit gebundenem Zwischenzustand experimentell bestätigt worden. Darüber hinaus beobachteten wir Zerfälle in symmetrieverbotene Triplett-Zustände, die in nicht-koinzidenten Messungen bisher unbeachtet waren.

CF₄ weist nach F1s-Ionisation keine bindende Potenzialkurve und somit einen zeitlich veränderlichen Zwischenzustand auf, der möglicherweise einen Einfluss auf das Auger-Spektrum hat. Tatsächlich konnte eine Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Photoelektronen nachgewiesen werden, was als Hinweis auf Abweichungen vom Zwei-Stufen-Modell des Auger-Zerfalls in diesem System interpretiert werden kann.

In den hochaufgelösten O1s-KVV-Auger-Spektren von molekularem Sauerstoff waren die einzelnen Beiträge des Dublett- bzw. Quartett-Zustandes zum Auger-Spektrum klar voneinander unterscheidbar. Anhand der Struktur und Lage der Koinzidenzen ließ sich so die Vibrationsaufspaltung der Doublettlinie bestätigen.

Mit der hier verwendeten Koinzidenztechnik bestand die Möglichkeit, den interatomaren Coulomb-Zerfall (ICD) in Neonclustern zu beobachten. Im Gegensatz zu anderen Methoden konnte zudem ein durch Elektron-Elektron-Stoßionisation verursachtes Signal eindeutig identifiziert werden, das dem ICD überlagert ist. Für Wassercluster wurde ICD theoretisch ebenfalls vorhergesagt. Die Koinzidenzmessungen zeigen, dass sich der Elektron-Elektron-Stoßprozess einem eventuellen ICD-Signal in Wasserclustern sehr dominant überlagert, was eine wichtige Erkenntnis in Hinblick auf differenziertere Experimente ist. Weiterhin wurden koinzidente KVV-Auger-Spektren von Wasserdampf und -clustern aufgenommen. Das Elektronensignal der Cluster ist dem der Monomere überlagert, liefert aber auch zusätzliche Beiträge im Auger-Spektrum. Das war bereits durch nicht-koinzidente Messungen bekannt und konnte nun eindeutig gezeigt werden.

Abstract

The main goal of this thesis was the investigation of dicationic final states in molecules depending on the nuclear dynamic of their single charged intermediate state. The use of energy resolved Auger-photoelectron coincidence spectroscopy (APECS) enables such measurements with high count rate even during the multi-bunch operation mode of a synchrotron. For this purpose the existing experimental chamber was upgraded by six home-made time-of-flight spectrometers with respect to the feasibility for coincidence measurements on clusters.

Ionization of a core level $C1s$ -electron in CO leads to a vibrational excited state, reflected in the energy spectrum of the photoelectrons. Via subsequent Auger decay the molecule relaxes into several dicationic final states. With APECS the Auger electron will be assigned to its physical correlated photoelectron. From the disentangled Auger spectrum some vibrational energies of the final states and transition amplitudes have been determined. In comparison with simulated Franck-Condon factors no remarkable deviations strike, confirming the established two-step model of the Auger decay in bounded systems. However, transitions into a symmetry forbidden triplet state were observed, so far hidden in non-coincidence measurements.

In contrast to CO, CF_4 exhibits a dissociative intermediate state after core shell ionization. It rises the question, whether the time development of the wave packet of in the intermediate state has an influence on the Auger spectrum, depending on the preparation of the intermediate state. Indeed, the Auger spectra coincident with fast and slow photoelectrons differ. Due to the lack of calculated potential curves it is still hazard to presume the breakdown of the two-step model of the Auger decay in systems with a non-bounding intermediate state.

In energy resolved coincidence measurements on molecular oxygen one can distinct the different contributions of the quartet and doublet states to the Auger spectrum. The structure in the coincidence map confirms the existence of vibrational levels in the doublet line.

In the coincidence spectra of gaseous and clustered water after $O1s$ - KVV -Auger decay the signal from both conditions of aggregation were separated clearly. The data confirm the observations received with other experimental methods.

Ionization of an inner valence electron in neon clusters entails non-local autoionization, called interatomic Coulombic decay (ICD). Here we demonstrated that the performed coincidence spectroscopy is a suitable tool to observe this process. Moreover, an additional signal rose, identified as double ionization mediated by electron-electron impact. This signal is particularly overlapping the ICD signal. For water clusters the ICD was predicted as well. When the measurements were done on water clusters, the signal from electron-electron impact was quite pronounced and overlapped any conceivable ICD signal in a dominant way. However, this is an important finding regarding more sophisticated ICD seeking.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Theoretische Grundlagen	11
2.1	Photoionisation von Molekülen	11
2.1.1	Molekülschwingungen	13
2.1.2	Photodoppelionisation	14
2.2	Zerfallsprozesse nach Photoionisation	16
2.2.1	Der Auger-Zerfall	17
2.2.2	Berechnung von Auger-Spektren	19
2.2.3	Interatomarer Coulomb-Zerfall und ETMD	20
2.3	Potenzialkurven und Franck-Condon-Prinzip	22
2.4	Elektronen-Koinzidenzspektroskopie	24
2.4.1	APECS als Werkzeug	24
2.4.2	Winkelverteilungsaspekte	25
3	Experimentelle Ausstattung	27
3.1	Die Röntgenquelle	27
3.2	Die Experimentierkammer	33
3.3	Die Elektronen-Flugzeitspektrometer	37
3.3.1	Aufbau und Integration in die Experimentierkammer	37
3.3.2	Spannungsversorgung und Elektronik	40

3.3.3	Transmission und Energieauflösung der TOFs	42
3.4	Der hemisphärische Elektronenanalysator	46
3.4.1	Funktionsweise des Analysators	47
3.4.2	Der Elektronennachweis	47
3.4.3	Flugzeitdispersion und -aberration	49
3.5	Prinzipien der Koinzidenzmessungen	50
3.5.1	Koinzidenzmessungen im Single-Bunch-Modus	53
3.5.2	Koinzidenzmessungen im Multi-Bunch-Modus	54
3.5.3	Kalibrierung der TOFs und der Koinzidenzkarten	57
3.6	Durchführung einer Strahlzeit	58
4	Vibrationsaufgelöste Koinzidenzmessungen an CO	61
4.1	Elektronische Struktur von CO	61
4.2	C1s-Photoionisation von CO	65
4.2.1	Auger-Photoelektronen-Koinzidenzmessung an CO	65
4.2.2	Interpretation des Koinzidenzspektrums	67
4.2.3	Einfluss der Energieauflösung	74
5	Koinzidenzmessungen an CF₄	79
5.1	Elektronische Struktur von CF ₄	79
5.2	Das koinzidente F1s-Auger-Photoelektronen-Spektrum von CF ₄	81
6	Koinzidenzmessungen am Sauerstoffmolekül	89
7	Koinzidenzmessungen an Clustern	95
7.1	Beobachtungen an Neonclustern	96
7.2	Wassercluster	100
7.2.1	Suche nach ICD in Wasserclustern	101
7.2.2	Das koinzidente O1s-KVV-Auger-Spektrum von Wasser	105
8	Zusammenfassung und Ausblick	109
9	Anhang	113

Kapitel 1

Einleitung

Vor 120 Jahren beobachteten die beiden Physiker H. Hertz und W. Hallwachs, dass isolierte geladene Körper allein durch ultraviolettes Licht entladen werden [1, 2]. Noch verhaftet in der Denkweise der klassischen Physik, fanden sie dafür keine Erklärung, und erst A. Einstein stellte mit seiner nobelpreisgekrönten Interpretation des äußeren Photoeffekts die Verbindung zur Quantenmechanik her [3]. Nun wusste man, dass die Energie eines Photons bei geeigneter Wellenlänge vollständig auf ein einzelnes Elektron übertragen werden kann. Die von Hertz betrachteten Körper verloren also ihre Ladung durch Photoemission. Spätestens seit der Veröffentlichung von T. Koopmans im Jahre 1934 war auch klar, dass mit der Messung der Photoelektronenenergie ein direkter Zugang zu den Orbitalen der Elektronenhülle besteht [4]. Er erkannte, dass sich die Lage der Energieniveaus während der Ionisierung nicht groß ändert und somit die Bindungsenergie eines Elektrons bis auf kleine Abweichungen mit der Formel

$$E_{\text{Bindung}} = E_{\text{Photon}} - E_{\text{Elektron}} \quad (1.1)$$

berechnet werden kann. Es dauerte aber noch über 30 Jahre, ehe die Photoelektronenspektroskopie vor allem durch K. Siegbahn zur zentralen Methode für elektronische Strukturaufklärung etabliert wurde [5, 6].

Mit der Entwicklung leistungsstarker Strahlungsquellen im UV- und Röntgenbereich ließen sich neben der praktischen Anwendung, v. a. im Bereich der Festkörperphysik, zunehmend viele Probleme der Grundlagenforschung bearbeiten. Dazu gehören insbesondere Fragestellungen bezüglich der Elektronenkorrelation und Kerndynamik in zweiatomigen Molekülen, die wegen ihrer Einfachheit quantenmechanisch vergleichsweise leicht behandelbar sind. Aus dem Vergleich mit experimentellen Daten kann die Eignung der jeweiligen theoretischen Konzepte überprüft werden, was letztlich der verbesserten Interpretation unseres Mikrokosmos dient.

Da die Photoelektronenspektroskopie allein jedoch nur begrenzt Rückschlüsse auf die Konfiguration und die Dynamik des ionisierten Systems zulässt, konzentrieren sich tiefgehende Untersuchungen auf die der Ionisation folgenden Sekundärprozesse wie Fragmentation oder Auger-Zerfall. Die elementspezifischen Auger-Elektronen geben Auskunft über den zweifach geladenen Zustand, soweit die elektronische Struktur des einfach ionisierten Zustandes bekannt ist. Aus der Kombination von Auger- und Photoelektronenspektroskopie kann man demnach viel über korrelative Phänomene der Elektronen lernen. Um Energierelationen ausnutzen zu können, müssen beide Elektronen koinzident gemessen werden. Die Realisierung solcher Messungen soll ein Gegenstand dieser Arbeit sein.

Für die Untersuchung der Elektronenkorrelation eignen sich besonders kleine Moleküle in der Gasphase. Sie wechselwirken nicht mit der Umgebung und weisen eine relativ geringe Komplexität ihrer Orbitale auf. Kohlenmonoxid ist ein theoretisch bereits sehr gut beschriebenes Molekül, das nach Rumpfelektronenionisation in einen gebundenen Zustand übergeht und unter Abgabe eines Auger-Elektrons weiter zerfällt. Die Lage der beteiligten Potenzialkurven zueinander lässt dem Zwei-Stufen-Modell nach ein bestimmtes Zerfallsschema entsprechend dem Franck-Condon-Prinzip erwarten [7]. In Kapitel 4.2.2 wird das erstmals experimentell verifiziert.

Aufgrund des dissoziativen Verhaltens nach $F1s$ -Innerschalenionisation weist CF_4 keine Vibrationsstruktur im Photoelektronenspektrum auf. Der energetisch hoch angeregte Zwischenzustand kann sich also zeitlich und somit in Abhängigkeit vom Kernabstand entwickeln, bevor er durch Emission eines zweiten Elektrons in den zweifach geladenen Endzustand übergeht. Nach der Ionisation befindet sich das System in unterschiedlichen Ausgangskonfigurationen des Zwischenzustandes, die sich mit Hilfe der Elektronen-Koinzidenzspektroskopie separieren lassen und auf ihr Autoionisationsverhalten hin untersucht werden können. Gemäß dem Zwei-Stufen-Modell des Auger-Zerfalls sollte das Auger-Spektrum vom Ionisationsprozess unabhängig sein. Inwieweit diese Annahme für den Auger-Zerfall von CF_4 gilt, wird in Kapitel 5 überprüft.

Eine Anforderung an die Flugzeitspektrometer war, dass damit auch koinzidente Elektronenspektroskopie an Clustern durchgeführt werden kann. Bei diesen schwach gebundenen Systemen ist eine nicht-lokale Autoionisation vorhergesagt worden, die für Neoncluster mit anderen Methoden bereits nachgewiesen wurde. An Wasserclustern ließ sich ein solcher Zerfall bis heute nicht bestätigen. Ob sich die nicht-lokale Autoionisation mit der koinzidenten Elektronenspektroskopie beobachten lässt und welche Effekte außerdem zu sehen sind, steht in Kapitel 7. Vorher wird an Neonclustern sichergestellt, dass sich die gewählte Methode der Elektronen-Koinzidenzspektroskopie auch im Falle der sehr langsamen ICD-Elektronen bewährt. Zusätzlich ist das KVV -Koinzidenzspektrum von gasförmigem Wasser und Wasserclustern gemessen worden.

Im Kapitel 3.3 finden sich Untersuchungen an molekularem Sauerstoff nach Innerschalenionisation, wobei das Hauptaugenmerk der anomalen Breite der Doublett-Photolinie gilt.

Auf den nächsten Seiten folgt eine komprimierte Abhandlung von Ionisations- und Zerfallsprozessen, die für diese Arbeit relevant sind. Neben der Beschreibung des Elektronenspeicherrings soll in Kapitel 3 auf die Funktionsweise der verschiedenen Elektronenspektrometer sowie auf Aspekte der Koinzidenzspektroskopie eingegangen werden.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Photoionisation von Molekülen

Die Bestrahlung von Materie mit Licht genügend hoher Energie führt unter gegebenen Voraussetzungen zur Emission eines oder mehrerer Elektronen. Im Folgenden wird von der nichtrelativistischen Dipolnäherung ausgegangen. Sie gilt, wenn die Lichtwellenlänge groß gegenüber der Ausdehnung der Atom- oder Molekülorbitale ist, was für Photonenenergien unter 1 keV zutrifft. Dadurch kann die Rückstoßenergie des Ions vernachlässigt werden, so dass sich der Wechselwirkungsoperator für den Ionisationsvorgang deutlich vereinfacht. Der partielle Photoionisationsquerschnitt [8]

$$\sigma_{i,f}(h\nu) = \frac{4}{3}\pi\alpha a_0^2 h\nu |\langle \Psi_f | \sum_{\mu} \vec{r}_{\mu} | \Psi_i \rangle|^2 \quad (2.1)$$

dient der Beschreibung eines bestimmten Ionisationsprozesses und ist unabhängig von der Polarisation der einfallenden Strahlung [9]. Darin bedeuten α die Feinstrukturkonstante, a_0 den Bohr'schen Radius, \vec{r}_{μ} den Ortsoperator des μ -ten Elektrons und $\Psi_{i/f}$ die Wellenfunktion des Anfangs- und Endzustandes, ausgedrückt in atomaren Einheiten. Die Emission der Photoelektronen erfolgt i. a. nicht isotrop, sondern hängt von der Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes ab. Werden die Elektronen unter einem bestimmten Winkel θ bzgl. des Polarisationsvektors gemessen, so erhält man bei vollständig linear polarisiertem Licht durch Differentiation nach dem Raumwinkelement $d\Omega$ den differentiellen Wirkungsquerschnitt [10]

$$\frac{d\sigma_{if}(h\nu)}{d\Omega} = \frac{\sigma_{if}(h\nu)}{4\pi} \left[1 + \frac{\beta(h\nu)}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \right]. \quad (2.2)$$

Der Anisotropieparameter $\beta(h\nu)$ beschreibt den Drehimpulsübertrag vom Photon auf das Photoelektron und liegt zwischen -1 und 2 . Mit diesem Parameter beschreibt

man auch das Verteilungsmuster von Auger-Elektronen. Für $\beta = 2$ konzentriert sich die Emission entlang der Polarisationsrichtung, was bei s -Elektronen und hoher Ionisationsenergie der Fall ist. Eine isotrope Verteilung um $\beta = 0$ wird meist bei Auger-Elektronen aus Atomen beobachtet. Unter dem sogenannten „magischen Winkel“ $\theta_m = 54,7^\circ$ verschwinden bei vollständig polarisiertem Licht sämtliche winkelabhängigen Beiträge in Ausdruck 2.2, so dass in dieser Richtung der differentielle direkt proportional zum partiellen Wirkungsquerschnitt wird, was für die Messung relativer Wirkungsquerschnitte notwendig ist.

Für große Photonenenergien steigt σ_{if} mit der Kernladungszahl Z an und fällt oberhalb der jeweiligen Absorptionskante mit ungefähr $(h\nu)^{-3}$ ab [11]. Eine Ausnahme dieses Verhaltens bildet in Molekülen die sogenannte Formresonanz (engl. *shape resonance*), die bis zu einigen Elektronenvolt oberhalb der Ionisationsschwelle ein Ansteigen der Ionisationswahrscheinlichkeit verursacht [12, 13]. Eine Möglichkeit, sie zu erklären, ergibt sich aus der Betrachtung des auslaufenden Photoelektrons als Elektronenwellenfunktion mit einer Wellenlänge im Bereich des Kernabstandes. Der Bereich zwischen den Potenzialwällen der Kerne wirkt dann wie ein Resonator, der die Elektronenemission bei bestimmten Anregungsenergien begünstigt. Die Formresonanz hat einen starken Einfluss auf die Besetzungsverteilung der Vibrationsniveaus des ionisierten Zustandes.

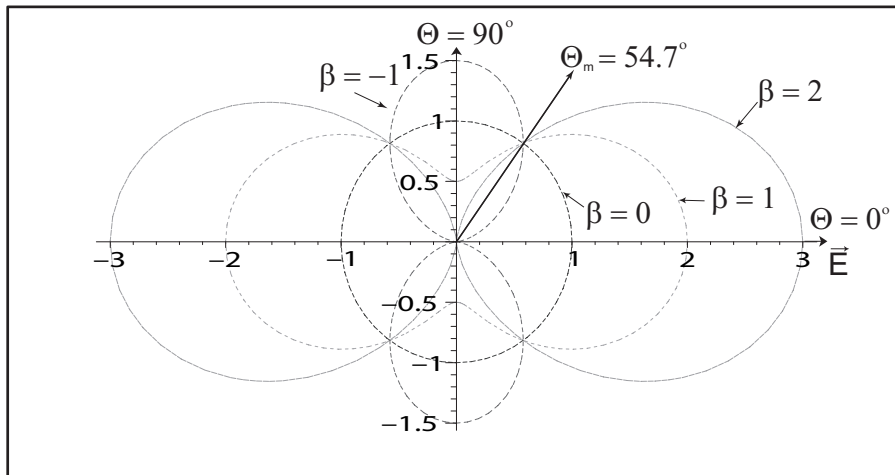


Abbildung 2.1: Die Winkelverteilung der Photoelektronen verschiedener β -Parameter aufgetragen in Polarkoordinaten. \vec{E} ist der Polarisationsvektor des senkrecht zur Zeichenebene einfallenden Lichtes.

2.1.1 Molekülschwingungen

Je nachdem wie die einzelnen Atome angeordnet sind, kann ein Molekül neben der Rotation verschiedene Arten von Schwingungen ausführen. Wegen ihrer Wichtigkeit in CO wird im Folgenden nur die in zweiatomigen Molekülen relevante Streckschwingung betrachtet. Für kleine Auslenkungen $R - R_0$ oszillieren die Kerne mit der Eigenfrequenz

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{M_r}} \quad (2.3)$$

um ihren Gleichgewichtsabstand R_0 , wobei $M_r = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$ die reduzierte Masse und k die Coulombisch koppelnde Kraftkonstante bedeuten. Da es bei chemischen Bindung aufgrund unterschiedlicher Elektronenaffinitäten der Atome oft zu einer Ladungsverschiebung kommt, liegt k in der Größenordnung von $k = 2e^2 / (4\pi\epsilon_0 R_0^3)$, mit der Elementarladung e und der Influenzkonstante ϵ_0 . Quantenmechanisch ergibt sich die Energie der verschiedenen Schwingungsniveaus $\nu = 0, 1, 2, \dots$ zu

$$E_{vib} = \hbar\omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right). \quad (2.4)$$

Im Gegensatz zum klassischen Oszillator befinden sich Moleküle also auch im Zustand niedrigster Energie nicht in Ruhe. Allerdings versagt insbesondere für große Auslenkungen die obige harmonische Näherung und muss durch das unsymmetrische Potenzial eines anharmonischen Oszillators ersetzt werden. Erfahrungsgemäß wird das Morse-Potenzial [14]

$$V(R) = D_0 \left\{ \left[1 - \exp \left(-\sqrt{\frac{M_r \omega^2}{2D_0}} (R - R_0) \right) \right]^2 - 1 \right\} \quad (2.5)$$

der Realität soweit gerecht, dass es für große Kernabstände den Wert der Dissoziationsenergie D_0 annimmt und sich die Kerne nicht gegenseitig durchdringen können. Die Kraftkonstante k in Formel (2.3) setzt sich aus abstoßenden und anziehenden Anteilen der elektronischen Bindung sowie aus einem Anteil der Ladungsabstoßung zusammen. Das Entfernen eines Innerschalenelektrons ändert die Kraftkonstante und den Gleichgewichtsabstand, da sich die verbleibenden Elektronen durch Relaxation in einer veränderten Konfiguration arrangieren. Oder anders formuliert, wirkt das Heraus schlagen eines Elektrons aus einem bindenden Orbital bindungslockernd, während bei einem betroffenen anti-bindenden Orbital die Kerne näher zusammenrücken. Ist die Änderung des Gleichgewichtsabstandes ungleich Null, so beginnt das Molekül zu schwingen, weil es um diese Differenz relativ zum neuen Gleichgewichtsabstand ausgelenkt ist. Nach der Ionisation befindet sich das Molekül also mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit in einem vibrationsangeregten höheren elektronischen Zustand. Wie stark

die Besetzung der einzelnen Vibrationsniveaus erfolgt, hängt vor allem von den relativen Gleichgewichtsabständen ab, was sich in den Franck-Condon-Faktoren ausdrückt (siehe Abschnitt 2.3).

2.1.2 Photodoppelionisation

Die Absorption eines *einzelnen* Photons kann bei ausreichender Energie auch zur Emission von zwei Elektronen führen. Dieser Prozess erzeugt bei Atomen, Molekülen und Clustern zweifach geladene Teilchen und zwei Kontinuumselektronen und wird deshalb als Photodoppelionisation bezeichnet. Man unterscheidet zwischen *direkter* und *sequentieller* Photodoppelionisation.

Bei der direkten Photodoppelionisation erfolgt zunächst eine Einfachionisation. Dadurch ändern sich die Eigenzustände im ionisierten System. Diese Änderung geschieht u. U. so schnell, dass sich ein Elektron, welches im Anfangszustand mit dem herausgeschlagenen Elektron korreliert war, nicht sofort auf den neuen Zustand einstellen kann. Dieses Elektron wird kurzzeitig vom bindenden Kernpotenzial befreit (engl. *shake-off*) und mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit ebenfalls in einen Kontinuumszustand übergehen [15]. Eine zweite Möglichkeit der direkten Photodoppelionisation besteht darin, dass ein Elektron das Photon absorbiert, danach aber in einen angeregten oder einen Kontinuumszustand übergeht. Anschließend wechselwirkt das Elektron über die Coulombkraft mit einem zweiten Elektron und stößt es aus dem Kernpotenzial heraus (engl. *knock-out*). Hierbei handelt es sich um eine Endzustandskorrelation. Beiden Mechanismen gemeinsam ist eine kontinuierliche Energieverteilung der Elektronen.

Im Gegensatz zur direkten Photodoppelionisation wird bei der sequentiellen Photodoppelionisation der Endzustand über einen wohldefinierten resonanten Zwischenzustand mit endlicher Lebensdauer erreicht. Die freiwerdende Energie aus dem nachfolgenden Zerfall dieses Zwischenzustandes führt zur Emission eines zweiten Elektrons. Im Falle eines großen Energieunterschiedes beider Elektronen können Effekte aufgrund der Ununterscheidbarkeit der Elektronen ausgeschlossen werden [9]. Die eingeschränkte Energie des Zwischenzustandes legt damit die Energie des zweiten Elektrons auf gewisse Grenzen fest, so dass sich die Energien der beiden Elektronen nicht kontinuierlich verteilen. Der normale Auger-Zerfall kann als sequentielle Photodoppelionisation betrachtet werden.

Die sequentielle Photodoppelionisation tritt prinzipiell immer gemeinsam mit der direkten Photodoppelionisation als kohärente Summe auf, da beide Reaktionswege zu den selben Endzuständen führen und experimentell ununterscheidbar sind. In manchen Fällen, z. B. dem Auger-Zerfall, kann die Photodoppelionisation aber als reiner Zwei-Stufen-Prozess behandelt werden. Bei sehr hohen Photonenenergien jenseits der

Dipol-Näherung soll es noch einen dritten Mechanismus der Photodoppelionisation geben [16], wonach sich die abgegebene Energie gleichmäßig auf die beiden Elektronen verteilt (engl. *equal energy sharing mechanism*). Dieser Prozess beruht ebenfalls auf der Elektronenkorrelation im Anfangszustand und ist zudem sensitiv auf die Entfernung der Elektronen zum Kern.

In Clustern besteht die Möglichkeit, nach Photoionisation mit nachfolgendem Elektronenstoß zwei Kontinuumslektronen zu erhalten. Das Photoelektron gibt dabei einen Teil seiner kinetischen Energie in Form eines inelastischen Stoßes an ein zweites Elektron ab. Die Summe der kinetischen Energien beider emittierter Elektronen ist konstant. Das Resultat dieses sequentiellen Prozesses ist wieder ein zweifach geladener Endzustand mit zwei Kontinuumslektronen. Im Gegensatz zum Auger-Zerfall können die Elektronen ihre Energie beliebig untereinander aufteilen, da sie aufgrund der schwachen Bindungskräfte im Cluster weder im Anfangs- noch im Zwischenzustand korreliert sind.

Unter Vernachlässigung des Spins werden die ersten beiden Prozesse durch den dreifach-differenziellen Wirkungsquerschnitt

$$\frac{d^3\sigma}{d\Omega_1 d\Omega_2 dE_1} \quad (2.6)$$

beschrieben. $\Omega_{1/2}$ sind die jeweiligen Raumwinkelelemente, in die die beiden Elektronen emittiert werden, und dE_1 gibt das Intervall der kinetischen Energie E_1 des ersten Elektrons an. Sie addiert sich mit der Energie des zweiten Elektrons zu $E_1 + E_2 = h\nu - E_{\text{Endzustand}}$. Eine scharfe Energie des Endzustandes vorausgesetzt, liegt E_2 aufgrund der Energieerhaltung ebenfalls im Intervall dE_1 um E_2 , so dass es ausreicht, nur nach einer Energie zu differenzieren.

Die Untersuchung der Einphoton-Photodoppelionisation öffnet den Zugang zur Korrelation der Elektronen miteinander. Insbesondere lassen sich durch Experimente mit Photonenenergien nahe der Doppelionisationsschwelle gewisse Gesetzmäßigkeiten erkennen, ohne das Dreikörperproblem (zwei Elektronen, ein Ion) vollständig lösen zu müssen [9]. Die Photodoppelionisation von Helium stellt das einfachste Dreikörperproblem dar und wurde dementsprechend intensiv untersucht ([17] und darin enthaltene Referenzen).

Bei Lichtintensitäten oberhalb von etwa $10^{14}\text{W}/\text{cm}^2$ kommt es aufgrund nichtlinearer Effekte selbst dann zu Absorptions- und Ionisationsprozessen, wenn die Energie eines Photons dafür nicht ausreicht [18]. Bis vor wenigen Jahren waren derartig hohe Intensitäten nur mit Lasern im infraroten und sichtbaren Spektralbereich zugänglich. Die Verfügbarkeit von Freie-Elektronen-Lasern ermöglicht es nun, Mehrfachionisationsprozesse auch mit Vakuum-Ultraviolettlicht zu untersuchen. Bei diesen hohen Photonenenergien läuft die Mehrfachionisation durch sequentielle Multiphotonenprozesse ab [19]

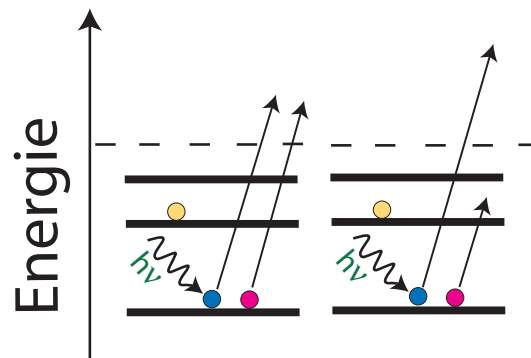


Abbildung 2.2: Simultane Photodoppelionisation (links) und *shake-up*-Prozess eines Korrelationsatelliten (rechts). Die gestrichelte Linie stellt die Ionisationsschwelle dar.

im Gegensatz zur Tunnelionisation durch Licht aus herkömmlichen Lasern [20]. Daraus erhofft man sich ebenfalls ein besseres Verständnis, beispielsweise des Ionisationsverhaltens oder der Elektron-Elektron-Korrelation.

Ein spezieller Aspekt der Elektron-Elektron-Korrelation ist der PCI-Effekt (engl. *post collision interaction*: nachträgliche Stoßwechselwirkung). Abhängig von der kinetischen Energie der Elektronen, erfährt das „zweite“ emittierte Elektron ein abgeschirmtes (einfach positives) Coulomb-Potenzial, und zwar dann, wenn das erste Elektron langsamer als das zweite ist. Die Stärke der Abschirmung ist grob durch die Entfernung des ersten Elektrons vom Ion gegeben. Aufgrund des PCI-Effekts verändern sich Form und Lage der Elektronenlinien, was insbesondere an Xenon und Neon vielfach untersucht worden ist [21–24].

Liegt die Photonenenergie unterhalb der Doppelionisationsschwelle, so kann ein zweites Elektron in einen höheres gebundenes Niveau angeregt werden. Diese Anregungsenergie geht dem auslaufenden Photoelektron verloren, und es erscheint bei kleineren diskreten kinetischen Energien. Weil Elektron-Elektron-Korrelationseffekte dafür verantwortlich sind, werden solche Elektronen als Korrelationsatelliten bezeichnet. Sie können mitunter in großer Zahl auftreten [25] und sind eng mit der Orbitalstruktur verknüpft [26].

2.2 Zerfallsprozesse nach Photoionisation

Befindet sich ein ionisiertes Atom, Molekül oder ein ionisierter Cluster in einem angeregten Zustand, so wird die überschüssige Energie über strahlende oder strahlungslose Prozesse abgegeben. Die strahlende Desaktivierung erfolgt je nach Auswahlregel als Phosphoreszenz oder als Fluoreszenz, soll hier aber nicht weiter betrachtet werden.

Gebundene Systeme können dissoziieren und so ihre elektronische Energie als kinetische Energie der Fragmente abgeben. Darüber hinaus kann die Energie in Form von Stößen mit der Umgebung übertragen werden. Ein wichtiger strahlungsloser Prozess ist die Autoionisation, bei der ein oder mehrere Elektronen das System verlassen, wenn der angeregte Zustand oberhalb der entsprechenden Ionisierungsenergie liegt. Der spezielle Fall von Autoionisation einfach ionisierter Zustände wird in der Literatur als Auger-Zerfall bezeichnet [27].

2.2.1 Der Auger-Zerfall

Insbesondere bei leichten Elementen ist die Auffüllung eines Innerschalenlochs durch ein Elektron aus einer höheren Schale mit der Aussendung mindestens eines Elektrons verbunden. Dieses Elektron entweicht als sogenanntes *Auger-Elektron* dem System, wenn die transferierte Energie größer als seine Bindungsenergie ist. Der Auger-Zerfall konkurriert mit der Emission von Röntgenlicht, stellt aber insbesondere bei leichten Elementen (bis Kernladungszahl $Z = 30$) den dominierenden Zerfallskanal dar [28]. Eine vereinfachte und anschauliche Vorstellung des Prozesses ist die Emission eines Röntgenquants mit sofortiger Absorption durch ein weiteres Elektron. Das Auffüllen der inneren Schale und die gleichzeitige Emission eines Auger-Elektrons erfolgen jedoch allein unter Wirkung der Coulomb-Kraft, so dass der Auger-Zerfall zu den strahlungslosen Prozessen zählt.

Das Auger-Elektron kann aus der gleichen oder einer anderen Schale wie das rekombinierende Elektron kommen. Je nachdem wie viele Lochzustände auf welchen Schalen entstehen, unterteilt man den Auger-Zerfall in verschiedene Kategorien, von denen einige bei Moddeman *et al.* [29] aufgelistet sind. Befindet sich der anfängliche Lochzustand auf der gleichen Schale wie eines der (oder *beide*) Löcher des Endzustandes, wird dieser Übergang als (*super*) Coster-Kronig-Zerfall bezeichnet [30].

Das emittierte Auger-Elektron hat einen Spin von $\pm\frac{1}{2}$, so dass sich der Spin des Gesamtsystems ändern darf. Darüber hinaus gibt es keine strengen Auswahlregeln für den Auger-Zerfall. Ebenso wie die Photoelektronen können auch die Auger-Elektronen einen Teil ihrer Energie an weitere Elektronen abgeben und als Auger-Satelliten gemessen werden. Beim normalen Auger-Effekt ist die Energie der Auger-Elektronen prinzipiell unabhängig von der Energie des ionisierenden Lichtes. Allerdings gilt das nicht, wenn sich beide Elektronen gegenseitig beeinflussen, wie dies insbesondere bei langsamen Photoelektronen der Fall ist. Durch diesen PCI-Effekt werden die Auger-Linien zu größeren Energien hin verschoben und verbreitert, die Photolinien zu kleineren Energien [31].

Bei Molekülen wird im Allgemeinen vom Auger-Zerfall im Sinne des Zwei-Stufen-Modells ausgegangen. Unter der begründeten Annahme, dass die Lichtabsorption viel

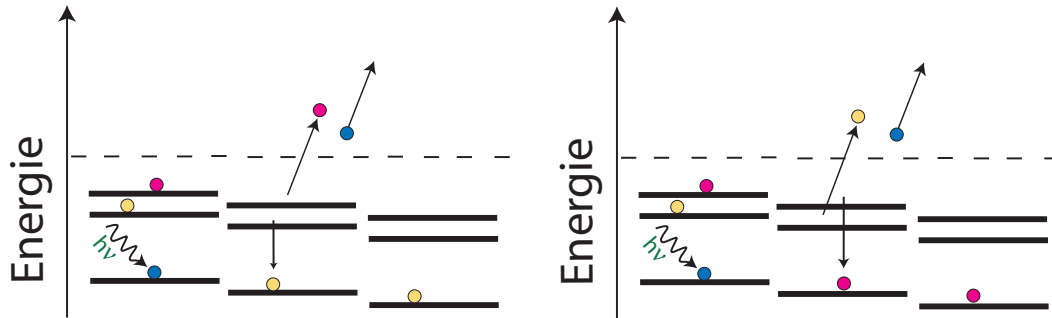


Abbildung 2.3: Schema des Auger-Zerfalls. Der normale Auger-Zerfall wird in einen direkten Prozess (links) und einen sogenannten Austauschprozess (rechts) unterteilt [33]. Aufgrund der jeweils gleichen Energie des Auger-Elektrons (links pink und rechts gelb gezeichnet) sind beide Prozesse experimentell voneinander nicht zu unterscheiden.

schneller abläuft als der Auger-Zerfall, kann die Übergangsamplitude des Prozesses in ein Produkt aus einem Dipolterm und einem Coulomb-Term zerlegt werden [32]. Bedeuten ψ_g , ψ_i und ψ_f die Wellenfunktionen des Grund-, Zwischen- bzw. Endzustands, so gilt

$$\langle \psi_f | d_l | \psi_g \rangle = \langle \psi_f | V | \psi_i \rangle \langle \psi_i | d_l | \psi_g \rangle \quad (2.7)$$

mit V als Coulomb-Potenzial und d_l als Ortsvektor der Projektion des Photon-Drehmoments auf die Molekülverbindungsachse. ψ_i ist das Produkt aus der Wellenfunktion eines einfach geladenen Molekülions und der Wellenfunktion des auslaufenden Elektrons. Durch die Faktorisierung können Photoionisation und Auger-Zerfall als voneinander unabhängig betrachtet werden.

Allerdings ist die Definition des Zwei-Stufen-Modells nicht ganz klar und einheitlich. Das Zwei-Stufen-Modell fordert unter anderem, dass die Ausbeute der Auger-Elektronen unabhängig vom partiellen Wirkungsquerschnitt der Photoelektronen ist [34]. Wenn der Auger-Zerfall erfolgt, hat das molekulare oder atomare System „vergessen“, wie das Innerschalenelektron entfernt worden ist. Der Auger-Zerfall läuft auch dann im Rahmen des Zwei-Stufen-Modelles ab, wenn das Auger-Spektrum über die Konfiguration des Zwischenzustands festgelegt ist, obwohl dessen Besetzungsstatistik vom Anregungsprozess abhängt. Dies betrifft beispielsweise solche Fälle, in denen die Winkelverteilung der Auger-Elektronen von der Ausrichtung und der Geometrie des Moleküls vorgegeben wird. Im Falle stark unterschiedlicher kinetischer Energien beider Elektronen ist das Zwei-Stufen-Modell im Allgemeinen gültig. Anderenfalls nicht, insbesondere wenn beide Elektronen aufgrund gleicher Energie ununterscheidbar sind.

PCI ist unvereinbar mit dem Zwei-Stufen-Modell, da sich beide Elektronen in ihrer Energie direkt beeinflussen. Auch anderweitige Wechselwirkungen der Endzustände untereinander sind ausgeschlossen, sowie eine Wechselwirkung der Matrixelemente der Ionisation mit denen des Auger-Zerfalls. Dazu gehört die sogenannte LVI (von *lifetime-vibrational interference*, engl. für Lebensdauer-Vibrations-Interferenz), bei der es zur Interferenz der Übergangsamplituden von Anregung und Zerfall kommt [35]. Infolgedessen kann sich die Art der Anregung (Energie, Bandbreite) auf das Auger-Spektrum auswirken.

2.2.2 Berechnung von Auger-Spektren

Um Mehrelektronensysteme theoretisch erfassen zu können, muss die gegenseitige Wechselwirkung aller Elektronen und Kerne bekannt sein. Da Mehrelektronensysteme jedoch mindestens ein Dreikörperproblem darstellen, lassen sich die quantenmechanischen Vorgänge in ihnen nicht analytisch exakt berechnen. Für die Behandlung des Auger-Zerfalls war man daher zunächst auf eine zeitabhängige Störungstheorie erster Ordnung angewiesen (*Wentzel-Ansatz*) [36]. Dabei wird der Lochzustand als kleine Störung des Hamiltonoperators des Systems aufgefasst. Ausgehend vom Grenzfall, dass das äußere Strahlungsfeld die Frequenz Null hat (strahlungsloser Zerfall), lassen sich mit Fermis Goldener Regel die Übergangs-Matrixelemente aus dem einfach ionisierten Zwischenzustand in den zweifach geladenen Endzustand berechnen. Voraussetzung für diese Vorgehensweise ist, dass der Auger-Zerfall ein Zwei-Stufen-Prozess ist, also eine Wechselwirkung mit dem Photoelektron oder anderen Kollisionspartnern ausgeschlossen wird.

In vielen Fällen stellte sich das dem *Wentzel-Ansatz* zugrunde liegende Einteilchenbild voneinander unabhängiger Elektronen und unbeweglicher Kerne als zu ungenau heraus. Schließlich werden Korrelationen des Anfangszustandes, Kontinuumswechselwirkung oder Interferenzeffekte außer Acht gelassen. Um die Zahl dieser Näherungen zu verringern, wurden in den *Wentzel-Ansatz* miteinander wechselwirkende Kontinuumskanäle [37] aufgenommen. Andere Verbesserungen bestehen in der Berechnung der Vielteilchen-Wellenfunktionen für Anfangs- und Endzustand [38], der Verwendung der Vielkörper-Störungstheorie [39] oder der Berechnung der Polstärke der Zweiteilchen-Greensfunktion [40]. Trotzdem bereitet die Berechnung der zweifach geladenen Endzustände große Schwierigkeiten und führt insbesondere bei elektronenreichen Molekülen zum Versagen des Orbitalbildes [41]. Oftmals stimmen die theoretischen Auger-Spektren nur qualitativ mit den experimentell gemessenen Spektren überein. Neben starken Intensitätsunterschieden weichen die berechneten Übergangsenergien mitunter um einige Elektronenvolt von den tatsächlichen Auger-Linien ab.

Die bisher genannten Möglichkeiten zur Berechnung des Auger-Zerfalls beschränken sich auf die Auswertung der Ein- und Zweilochzustände im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung. Deutlich realitätsnähere Spektren erhält man mit einem zeitabhängigen Formalismus zur Bestimmung der vibronischen Bandstruktur [42–45]. Dabei wird in die Propagation des Wellenpaketes im angeregten Zustand auch die Kernbewegung mit einbezogen. Während seiner Bewegung entlang der Potenzialfläche des angeregten Zwischenzustands zerfällt das Wellenpaket nach und nach in eine Mannigfaltigkeit von elektronischen Endzuständen. Die Wellenpakete der jeweiligen Endzustände verändern sich zeitlich durch neue Beiträge aus den Zerfallskanälen. Die Propagation dieser Wellenpakete enthält die Informationen zur Berechnung der Übergangintensitäten aus den Zwischenzuständen in die Endzustände [43]. Mit der Verfahrensweise lassen sich elektronische Interferenzeffekte zwischen mehreren zerfallenden Zwischenzuständen [46], wie sie bei mehratomaren Systemen vorkommen, erfassen. Denn liegen die Zwischenzustände energetisch sehr dicht beieinander, muss ihr gemeinsamer Beitrag zum Zerfall und damit wiederum zur Dynamik des Endzustandes betrachtet werden. Darüber hinaus kann die vibronische Kopplung [47, 48] zwischen den verschiedenen Endzuständen berücksichtigt werden, die mitunter ebenfalls einen bedeutenden Beitrag zum Auger-Spektrum liefert.

2.2.3 Interatomarer Coulomb-Zerfall und ETMD

Der interatomare (oder auch intermolekulare) Coulomb-Zerfall ICD (engl. *interatomic/intermolecular Coulombic decay*) stellt eine nicht-lokale Form der Autoionisation dar. In Systemen, die über van-der-Waals-Kräfte oder Wasserstoffbrücken nur schwach miteinander verbunden sind, ist die Emission von zwei Elektronen selbst dann möglich, wenn unterhalb der Doppelionisationsschwelle des Monomers angeregt wird.

Nach Entfernen eines Elektrons aus einer inneren Valenzschale rekombiniert im selben Molekül ein Elektron aus einer äußeren Valenzschale in diese Vakanz und transferiert die dabei freiwerdende Energie über die Coulomb-Kraft zu einem benachbarten Molekül (siehe Abbildung 2.4). Dort verlässt daraufhin ein Elektron auf einer äußeren Valenzschale das System; es ist das sogenannte ICD-Elektron. Das ist jedoch nur eine mögliche Sichtweise für den ICD-Prozess. Denn die Ionisation eines Innervalenzelektrons kann auch als gravierende Störung des Elektronenensembles innerhalb kürzester Zeit (\sim Attosekunden) aufgefasst werden. Infolge der Heisenbergschen Unschärferelation steht dem System dadurch soviel Energie zur Verfügung, dass bereits *während* der Ionisation das ICD-Elektron aus einem räumlich entfernten Nachbarn entfernt wird [49]. Für die Emission eines Elektrons aus dem gleichen (photoionisierten) Monomer reicht die transferierte Energie nicht aus, weil sie kleiner als die erforderliche zweite

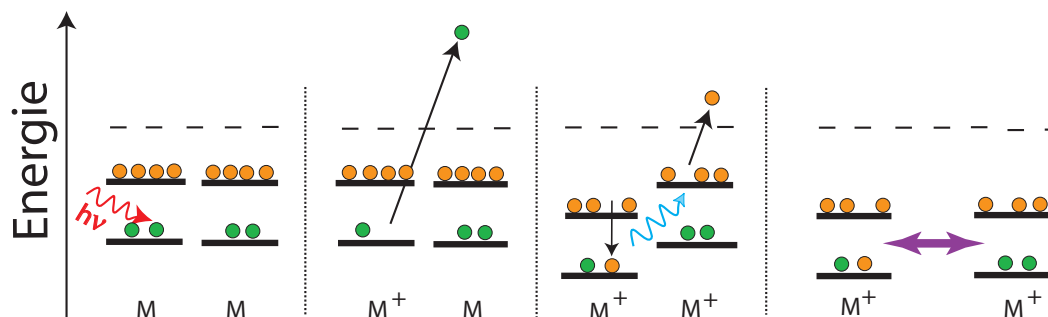


Abbildung 2.4: Schema des ICD-Prozesses in einem Dimer. Nach der Ionisation liegt die Energie des betroffenen Konstituenten unterhalb seiner Doppelionisationsschwelle. Die freiwerdende Energie aus der Rekombination mit dem Valenzloch reicht aber aus, um den Nachbarn einfach zu ionisieren, so dass insgesamt ein zweifach geladener Cluster entsteht. Bedingt durch die benachbarten positiven Ladungen kommt es im letzten Schritt zur Fragmentation durch Coulomb-Abstoßung.

Ionisationsenergie ist. Die Ladungen des Endzustandes müssen nämlich auf zwei Konstituenten verteilt sein, um über die Doppelionisationsschwelle zu gelangen. ICD kann demnach als nicht-lokale Autoionisation betrachtet werden. Sein Anwendungspotenzial liegt in der Strukturaufklärung von Clustern [50].

Ähnlich dem normalen Auger-Zerfall ist die Energie des ICD-Elektrons unabhängig von der Photonenenergie. Der ICD-Prozess hängt mit R^{-6} vom Abstand der Konstituenten ab und kann auf einer Zeitskala von 1 – 100 fs sehr effizient ablaufen [51]. Er lässt sich somit prinzipiell mit Koinzidenzmessungen nachweisen. Die Vermutung, dass es nicht-lokale Auger-Zerfälle gibt, ist nicht neu [52–54], allerdings konnten die Effizienz und der genaue Mechanismus erst in jüngerer Zeit von Cederbaum *et al.* gezeigt werden [55, 56]. Vor vier Jahren wurde in unserer Arbeitsgruppe der erste experimentelle Hinweis für ICD an Neonclustern gefunden [57]. Die Relaxation über ICD ist nicht nur auf homoatomare Cluster beschränkt, sondern kann auch in gemischten Clustern unter Beteiligung unterschiedlicher Atomsorten erfolgen [50]. Ganz analog zum resonanten Auger-Zerfall gibt es auch resonanten ICD [58, 59].

In speziellen heteroatomaren Systemen besteht nach der Erzeugung eines Innervalenzloches die Möglichkeit, dass sich die Anregungsenergie *mittels Elektronentransfer* so verteilt, dass ein sekundäres Elektron den Cluster verlässt [60]. Dieser Prozess, bis heute experimentell noch nicht nachgewiesen, wurde ETMD (engl. *electron-transfer mediated decay*) getauft. ETMD läuft in Konkurrenz zum Energietransfer des heteroatomaren ICD ab, sollte aber wegen der langen Lebenszeit des Zwischenzustands von bis zu 100 fs [61] nur bei relativ kurzen Kernabständen einen nennenswerten Beitrag liefern.

2.3 Potenzialkurven und Franck-Condon-Prinzip

Wie oben bereits erwähnt, lassen sich in zweiatomigen Molekülen die Potenzialkurven oft durch ein Morse-Potenzial beschreiben. Dazu müssen die Dissoziationsenergie, die Breite des Potenzials sowie der Gleichgewichtsabstand bekannt sein. Doch selbst wenn Literaturwerte herangezogen werden, weichen die mit Formel (2.5) berechneten Potenzialkurven von den mit Molekülorbitaltheorien erhaltenen Kurven der Form nach zum Teil erheblich ab. Die Wellenfunktionen der jeweiligen Vibrationszustände in reinen Morse-Potenzialen lassen sich über die folgenden Formeln errechnen [62]:

$$\Psi_n(R) = N_n e^{-\frac{\xi}{2}} \xi^{j-n} L_2^{2(j-n)}(\xi) \quad (2.8)$$

mit

$$\xi = (2j + 1)e^{-\beta(R-R_0)} \quad (2.9)$$

$$j = \frac{\sqrt{2M_{red}D_0}}{\beta\hbar} - \frac{1}{2} \quad (2.10)$$

$$N_n = \sqrt{\frac{\beta n! 2^{j-n}}{\Gamma(2j-n+1)}}. \quad (2.11)$$

$L_n^\alpha(\xi)$ sind die assoziierten Laguerre-Polynome und haben die Darstellung:

$$L_n^\alpha(\xi) = \sum_{k=0}^n (-1)^k \frac{\Gamma(n+\alpha+1)}{k!(n-k)!\Gamma(k+\alpha+1)} \xi^k. \quad (2.12)$$

D_0 ist wieder die Dissoziationsenergie des Morse-Potenzials, R_0 der internukleare Gleichgewichtsabstand, Γ die Gammafunktion, und β beschreibt die (inverse) Breite des Potenzials. Die Energien der Schwingungsniveaus verteilen sich nach der Vorschrift

$$E(n) = -D_0 + \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right) - \hbar\omega x \left(n + \frac{1}{2}\right)^2. \quad (2.13)$$

Der zweite Summand in (2.13) gibt den harmonischen und der dritte Summand den anharmonischen Anteil des Potenzials wieder:

$$\hbar\omega = \hbar\beta \sqrt{\frac{2D_0}{M_{red}}} \quad (2.14)$$

$$\hbar\omega x = \frac{\hbar^2 \beta^2}{2M_{red}}. \quad (2.15)$$

Abweichungen vom harmonischen Verhalten machen sich also vor allem bei höheren Vibrationsniveaus bemerkbar.

Nun soll auf die Berechnung der Übergangsamplituden innerhalb der Born-Oppenheimer-Näherung eingegangen werden. Die Elektronen besitzen eine um mehr als drei Größenordnungen kleinere Masse als die Kerne und können deshalb der Kernbewegung unmittelbar folgen. Umgekehrt erfolgt ein elektronischer Übergang so schnell, dass sich die Lage und Geschwindigkeit der Kerne und somit die Positionen der Potenzialkurven während eines Übergangs zueinander nur unmerklich ändern. Die Übergänge finden also vor allem senkrecht, d.h. bei unveränderlichem Kernabstand, statt. Abweichungen von dieser Näherung ergeben sich im Fall vibronischer Kopplung, die bei energetisch sehr nahe liegenden Endzuständen auftreten kann.

Die Born-Oppenheimer-Näherung erlaubt es, Elektronenbewegung von Kernbewegung zu trennen. Somit kann die Wellenfunktion $\Psi_g(\mathbf{r}, \mathbf{K})$ des Gesamtsystems als Produkt aus einer Wellenfunktion der Elektronen $\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{K})$ und einer Wellenfunktion der Kerne $\Psi_k(\mathbf{K})$ gemäß

$$\Psi_g(\mathbf{r}, \mathbf{K}) = \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{K})\Psi_k(\mathbf{K}) \quad (2.16)$$

formuliert werden. Die Elektronenkoordinaten \mathbf{r} und die Kernkoordinaten \mathbf{K} beinhalten die Koordinaten jedes einzelnen Teilchens. Wird daraus ein Übergangsmatrixelement zwischen zwei Zuständen Ψ_{g1} und Ψ_{g2} berechnet, ergibt sich ein Produkt aus einer räumlich wenig veränderlichen Funktion der Elektronen und einer räumlich stark veränderlichen Funktion der Kerne. Letztere spielt bei einem elektronischen Übergang die entscheidende Rolle. Die Übergangsamplitude F zwischen den beteiligten Zuständen reduziert sich somit auf das Franck-Condon-Integral

$$F = \int \Psi_{\nu'}(\mathbf{K})\Psi_{\nu''}(\mathbf{K})d\mathbf{V}_{Kerne}. \quad (2.17)$$

Dabei bedeuten Ψ die Wellenfunktionen der Kernschwingung von Anfangszustand $\Psi_{\nu'}$ und Endzustand $\Psi_{\nu''}$ mit den Schwingungsquantenzahlen ν' und ν'' . Das Differential $d\mathbf{V}_{Kerne}$ symbolisiert die Integration über alle Koordinaten, von denen $\Psi(\mathbf{K})$ abhängt, in diesem Falle von den Kernkoordinaten \mathbf{K} . Ziehen wir die oben berechneten nicht-komplexen Wellenfunktionen (2.8) heran und berücksichtigen, dass sie nur vom Kernabstand R abhängen, vereinfacht sich (2.17) zu

$$F = \int \Psi_{\nu'}(R)\Psi_{\nu''}(R)dR. \quad (2.18)$$

Dieser Ausdruck gibt an, wie gut sich Ausgangszustand und Endzustand eines Übergangs überlappen. Aus dem Quadrat des Überlappungsintegrals (2.18) von Anfangs- und Endzustand errechnen sich die Franck-Condon-Faktoren. Sie geben die Intensität für die jeweiligen Übergänge an. Quantenmechanisch lässt sich zudem zeigen, dass bei

einem elektronischen Übergang Schwingungsquanten erzeugt oder vernichtet werden können, also keine strengen Auswahlregeln für die Änderung der Schwingungsquantenzahl existieren [11].

2.4 Elektronen-Koinzidenzspektroskopie

Seit vielen Jahren wird die Photoelektronenspektroskopie als wichtiges Werkzeug bei der Untersuchung der Struktur von Valenzorbitalen genutzt [63]. Bei der Festkörperanalyse ist es dabei aber oft schwierig, die einzelnen spektralen Beiträge der verschiedenen chemischen Bestandteile eindeutig voneinander zu trennen. Die Ionisation von inneren Schalen kann herangezogen werden, um die Signale der Konstituenten elementspezifisch zu identifizieren und darüber hinaus Informationen über ihre Umgebung zu erhalten (Beispiel chemische Verschiebung).

Die Messung von Auger-Elektronen gibt prinzipiell Auskunft über die elementspezifische Valenzstruktur. Aufgrund verschiedener Zwischenzustände sowie der Lebensdauerverbreiterung überlagern sich in vielen Fällen die Elektronenspektren nahe beieinander liegender Konstituenten. Um nun die Vorteile der elementspezifischen Innerschalen-Photoionisation zusammen mit der Information über die Valenzorbitale nutzen zu können, ist die Methode der koinzidenten Detektion beider, bei Photoionisation mit nachfolgendem Auger-Zerfall emittierten Elektronen, entwickelt worden [64–67].

2.4.1 APECS als Werkzeug

Ihren Anfang nahm die Koinzidententechnik in der Hochenergiephysik bei der Untersuchung von Zerfallsprozessen. Später wurde diese Art der Spektroskopie auf niederenergetische Photonen, Elektronen, Ionen und Fragmente ausgedehnt. In der Auger-Photoelektronen-Koinzidenzspektroskopie (engl. *Auger-photoelectron coincidence spectroscopy*) APECS werden nur Elektronenpaare betrachtet, die zum gleichen physikalischen Ereignis gehören. Dabei wird zunächst mit weicher Röntgenstrahlung ein Innerschalenelektron entfernt und dadurch der Auger-Zerfall initiiert. Bestimmte messtechnische Kriterien ermöglichen dann die gegenseitige Zuordnung der jeweiligen Elektronenpaare. Die koinzidente Detektion der Elektronen muss nicht notwendigerweise energieaufgelöst erfolgen, sondern kann auch über die Elektronenausbeute bei veränderlicher Photonenenergie wertvolle Informationen, beispielsweise über Doppelionisationsschwellen, liefern. Für die Untersuchung von Auger-Spektren mit einem breiten Energiebereich ist diese Methode aber nicht performant genug, weshalb für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systeme die Wahl auf APECS mit Energieauflösung beider Elektronen fiel.

Aus den Elektronenenergien und deren Winkelverteilung (siehe nächster Abschnitt) lässt sich viel über die elektronischen Eigenschaften des Materials lernen [68]. Durch die Korrelation von Innerschalenlochzustand mit dem assoziierten Auger-Spektrum können überlappende Auger-Linien voneinander getrennt werden [69], die lokale elektronische Struktur in Festkörpern elementspezifisch zugeordnet werden [70], die Linienbreite von Zuständen unterhalb der natürlichen Lebensdauer verbreiterung der Photoelektronenlinie beobachtet werden [71] oder die elektronische Bandstruktur in Oberflächen mit hoher Sensitivität untersucht werden [72].

2.4.2 Winkelverteilungsaspekte

Nach Formel (2.2) wird das Verteilungsmuster der Photoelektronen durch den Polarisationsvektor des Lichtes festgelegt. Bei Molekülen kann diese Winkelverteilung sehr anisotrop ausfallen, zumal ihr β -Parameter in den meisten Fällen ungleich Null ist. Im häufigen Falle einer anisotropen Winkelverteilung im molekularen Bezugssystem, werden Moleküle mit einer bestimmten Orientierung bezüglich des Polarisationsvektors des Lichtes stärker ionisiert als solche mit anderer Achsenlage [73]. Dadurch entstehen bei linear polarisiertem Licht ausgerichtete Ionen [74]. Zwar geht die bevorzugte Orientierung dieses Ensembles aufgrund der Molekülrotation innerhalb von Pikosekunden wieder verloren, doch bleibt bis dahin genügend Zeit für den Auger-Zerfall.

Der Zerfall eines Innerschalenlochs erfolgt auf einer Zeitskala von Femtosekunden und kann deshalb unbeeinflusst von der Rotation betrachtet werden. Aus der Korrelation von Auger- und Photoelektron lässt sich der zweifach differentielle Wirkungsquerschnitt messen und daraus die Dipol-Matrixelemente für den Auger-Übergang sowie die Phasenverschiebung der auslaufenden Elektronenwellen bestimmen [9, 75]. Derartige Experimente sind an Atomen durchgeführt worden [76, 77]. Dabei beobachtete man beim *NOO*-Auger-Zerfall in Xenon mehrere interessante Korrelationseffekte.

Auffallend war beispielsweise, dass die Winkelverteilung der Auger-Elektronen nur dann rotationssymmetrisch bzgl. der Emissionsrichtung des Photoelektrons ist, wenn letzteres in Polarisationsrichtung des Synchrotronlichts gemessen wird. Wird andererseits das Auger-Elektron unter einem bestimmten Winkel bzgl. des Polarisationsvektors gemessen, so ergibt sich ein noch facettenreicheres Winkelverteilungsmuster der Photoelektronen, welches weder Rotationssymmetrie entlang der Ausbreitungsrichtung des Auger-Elektrons noch entlang des Polarisationsvektors zeigt. Darüber hinaus unterscheiden sich die korrelierten Winkelverteilungsmuster des Auger-Zerfalls deutlich von denen der direkten Photodoppelionisation [78, 79]. Dies gilt insbesondere für in entgegengesetzte Richtung emittierte Elektronen. Aufgrund des Zwei-Stufen-Prozesses unterliegt die Emission der Elektronen beim Auger-Zerfall weniger Einschränkungen als bei der direkten Photodoppelionisation. Nur im Falle gleicher kinetischer Energie

geht die Unterscheidbarkeit zwischen den Elektronen verloren und das Verteilungsmuster ähnelt dem der direkten Photodoppelionisation [34, 80].

Auch molekulare Auger-Elektronen verteilen sich nachgewiesenermaßen anisotrop [81], wird ihre Emission doch durch Streuung an den (ionischen) Molekülorbitalen beeinflusst. Durch eine gleichzeitige orts aufgelöste Messung der Ionenfragmente kann die Lage der Molekülachse während des Auger-Zerfalls rekonstruiert werden [82]. Die Kenntnis der Winkelverteilung der Auger-Elektronen bezüglich des molekülfesten Systems ermöglicht ein tieferes Verständnis des molekularen Auger-Zerfalls [83], da man so ein Beugungsmuster der Auger-Elektronen erhält, das vom molekularen Potenzial verursacht wird.

In Festkörpern lassen sich aufgrund der Beugung der auslaufenden Elektronenwellen am Kristallgitter winkelabhängige Unterschiede bezüglich der Gitterausrichtung beobachten, was in der herkömmlichen Photo- und Auger-Elektronenbeugung ausgenutzt wird [84]. Mit winkelaufgelöster APECS wurde zudem festgestellt, dass auch die Photoionisation einen Einfluss auf die Winkelverteilung der Auger-Elektronen hat [85, 86]. Diese Technik erlaubt die Detektion koinzidenter Elektronenspektren unter verschiedenen Winkeln zwischen den korrelierten Elektronen sowie bzgl. der Lichtpolarisation und Gitterausrichtung [87, 88]. In einigen Materialien konnten so beispielsweise die Beiträge verschiedener Magnetquantenzahlen m_l zum Auger-Elektronen-Beugungsspektrum identifiziert werden [89].

Bisher sind winkelaufgelöste Elektron-Elektron-Koinzidenzmessungen vor allem an Atomen, an Festkörpern und an Molekülen im molekülfesten System durchgeführt worden. Für den allgemeinen Fall der Winkelverteilung koinzidenter Photoelektronen, also auch im *nicht*-molekülfesten Bezugssystem, gibt es theoretische Rechnungen von Scheit und Cederbaum [90]. Sie haben gezeigt, dass sich ein koinzident gemessenes von einem nicht-koinzident gemessenen Photoelektronenspektrum qualitativ unterscheiden kann. Schlussfolgerungen auf analoge Effekte in der korrelierten Winkelverteilung der Auger-Elektronen wurden nicht gezogen. In winkelaufgelösten APECS-Experimenten an CO wurden für verschiedene Endzustände unterschiedliche, anisotrope Winkelverteilungen bzgl. Polarisationsvektor und Richtung des Photoelektrons gemessen [91], allerdings mit schlechter Energieauflösung.

Die korrelierte Winkelverteilung nach Photodoppelionisation von molekularem Wasserstoff wurde sowohl theoretisch [92] als auch experimentell untersucht [93, 94]. Ähnlich wie bei Atomen weist dieses einfache Molekül ebenfalls sehr anisotrope Winkelverteilungen auf. Doch die direkte Photodoppelionisation unterliegt strengeren Auswahlregeln als die sequentielle Photodoppelionisation, so dass sich die Ergebnisse nicht ohne Weiteres auf den Auger-Zerfall übertragen lassen. Inwieweit deshalb die aus Auger-Photoelektronen-Koinzidenzmessungen gezogenen Rückschlüsse ohne Berücksichtigung der Emissionsrichtung allgemeingültig sind, kann mit dem derzeitigen Wissensstand nicht genau beurteilt werden.

Kapitel 3

Experimentelle Ausstattung

Um Elektron-Elektron-Koinzidenzspektren nach Photoionisation innerer Schalen energieaufgelöst messen zu können, bedarf es einer schmalbandigen Röntgenquelle, spezieller Elektronendetektoren und einer Vakuumkammer. Auf diese Punkte sowie auf das dahinter stehende experimentelle Konzept soll in den folgenden Abschnitten eingegangen werden.

3.1 Die Röntgenquelle

Beschleunigte elektrische Ladungen emittieren elektromagnetische Wellen. Aufgrund der Lorentz-Transformation verkleinert sich bei relativistischen Geschwindigkeiten im Laborsystem die Wellenlänge des abgestrahlten Lichts [95], so dass es gegenüber einem Beobachter im mitbewegten System stark blau verschoben erscheint. Darüber hinaus ändert sich auch die Abstrahlcharakteristik. Je schneller das geladene Teilchen wird, desto stärker bündelt sich die Strahlung entlang der Bewegungsrichtung, so wie in Abbildung 3.1 dargestellt.

Erstmals ist diese Art der Strahlung im Jahre 1947 an beschleunigten Elektronen in einem Synchrotron beobachtet worden [96]; daher auch die Bezeichnung *Synchrotronstrahlung*. Man befand die Synchrotronstrahlung anfangs als parasitär, führte sie doch zu einem unerwünscht starken Energieverlust der beschleunigten Teilchen. Bald wurde aber erkannt, dass mit dieser Form der Bremsstrahlung eine sehr intensive Röntgenquelle zur Verfügung stand, deren Intensität die der bis dahin verwendeten Röntgenröhren bei weitem übertraf. In den folgenden Jahren konnte die Brillanz der Strahlung, also die Intensität pro Raumwinkel und Energieintervall, durch den Bau eigens dafür dedizierter Speicherringe um mehrere Größenordnungen erhöht werden. In solchen Synchrotrons

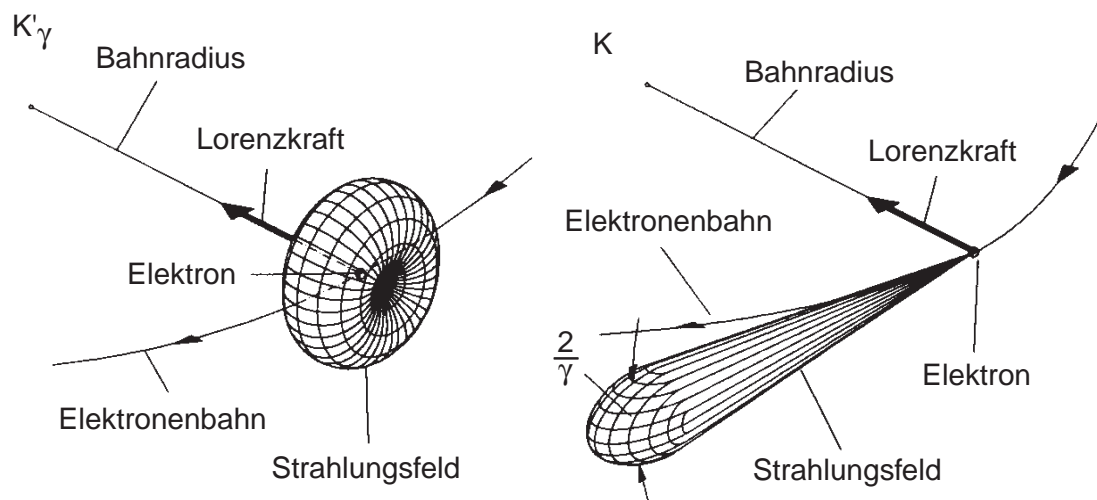


Abbildung 3.1: Abstrahlverhalten eines relativistisch schnellen Elektrons im mitbewegten Bezugssystem (links) und im Laborsystem (rechts) (aus [97]).

der 2. und 3. Generation erfolgt die Erzeugung der Strahlung in speziellen Magnetstrukturen wie Wiggler und Undulatoren und nicht mehr allein an den Ablenkmagneten für den Elektronenstrahl.

BESSY¹ gehört zur 3. Generation. Es besteht aus einem Synchrotron zur Beschleunigung der Elektronen sowie einem Speicherring mit 240 m Umfang zur Erzeugung der Röntgenstrahlung. Die benötigten Elektronen werden am Anfang in einer Glühkathoden-Elektronenquelle ausgelöst und auf 100 keV beschleunigt, bevor sie im Hochfrequenz-Linearbeschleuniger eines Mikrotrons eine Energie von 50 MeV erreichen. Die letzte Beschleunigung auf die Endenergie von 1,7 GeV, was 99,999995% der Lichtgeschwindigkeit entspricht, geschieht im Synchrotron mit 96 m Umfang. Anschließend gelangen die Elektronen über einen speziellen Magneten in den Speicherring.

Wie in Abbildung 3.2 zu sehen ist, setzt sich der Speicherring aus 16 geraden Segmenten zusammen, in denen die verschiedenen lichtgenerierenden Geräte (sogen. *insertion devices*) eingebaut sind. Um die Elektronen auf ihrer gemeinsamen Umlaufbahn zu halten, befinden sich außer Dipolmagneten noch fokussierende Quadrupol- und Sextupolmagnete im Ring. Die Elektronenpakete zirkulieren gut eine Million Mal pro Sekunde mehrere Stunden lang im Speicherring, wobei sie ständig durch Strahlungsverluste Energie verlieren. Dieser Verlust wird in vier Hohlraumresonatoren durch die Beschleunigung

¹Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung mbH, Albert-Einstein-Str. 15, 12489 Berlin

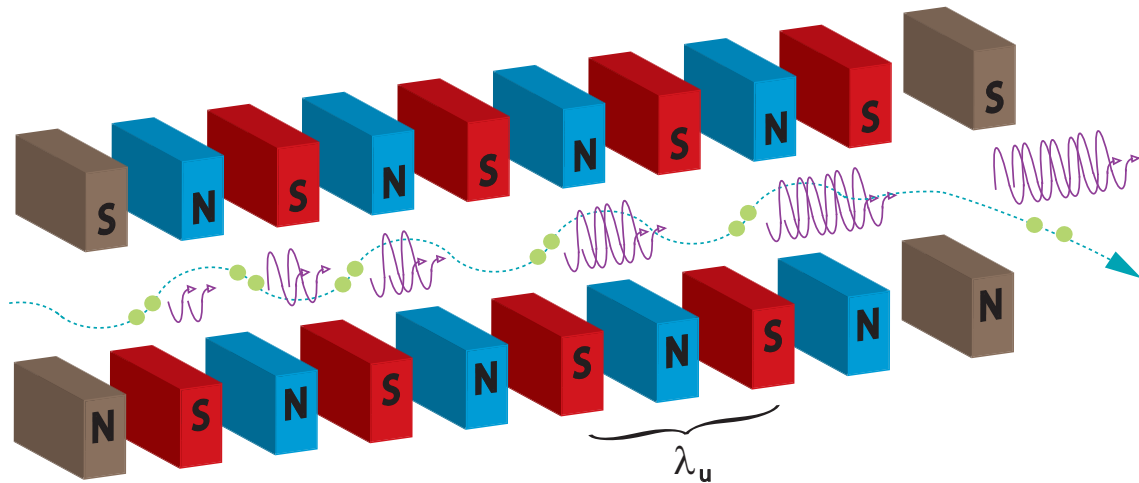


Abbildung 3.3: Funktionsweise eines Undulators, der in Wirklichkeit bis zu 100 Perioden λ_u lang ist. Die Elektronen (grün) werden durch die Felder der abwechselnd gepolten Magnete auf eine mäanderförmige Bahn gezwungen (türkis), auf der sie in jeder Kurve Röntgenstrahlung (violett) emittieren. Dabei fügt sich das von jedem Elektron erzeugte Licht kohärent zusammen, hier angedeutet als immer länger werdende Wellenzüge. Allerdings verhalten sich die Wellenzüge untereinander nicht kohärent, solange das Elektronenpaket longitudinal zu weit ausgedehnt ist (hier als Abstand der beiden Elektronen gezeichnet). Erst mit den nur einige Femtosekunden langen Elektronenpaketen im Freien-Elektronen-Laser (FEL) addieren sich auch alle einzelnen Wellenzüge phasenrichtig zu einem Riesepuls.

dagegen auf *jede* Schwingung des Hohlraumresonators ein Elektronenpaket, so dass der Speicherring mit über 300 Elektronenpaketen im Abstand von je 2 ns gefüllt ist. Aus technischen Gründen werden hierbei über einen Zeitraum von ca. 150 ns hinweg keine Elektronenpakete erzeugt. Diese Lücke (engl. *bunch gap*) wird lediglich mit einem einzelnen, relativ intensiven „Hybrid-Bunch“ gefüllt. Die $10^{11} - 10^{12}$ gespeicherten Elektronen stellen einen elektrischen Strom von typischerweise 200 – 300 mA im Multi-Bunch-Modus bzw. 10 – 20 mA im Single-Bunch-Modus dar.

Die Undulatoren und Wiggler bestehen über mehrere Meter hinweg aus periodisch aneinander gereihten Magneten mit wechselnden Vorzeichen. In ihnen werden die Elektronen auf eine schlangenförmige Bahn gezwungen, die im mitbewegten System wie eine quer zur Ausbreitungsrichtung gelegte „8“ aussieht. Zur Charakterisierung des abgestrahlten Lichts bedient man sich des K-Parameters

$$K = e\lambda_u B / (2\pi m_e c) = \gamma \Theta_e, \quad (3.1)$$

in den die Periode λ_u der Magnetstruktur, die magnetische Flussdichte B , sowie die Lichtgeschwindigkeit c , die Elektronenmasse m_e und die Elementarladung e eingehen. Er steht in direkter Relation mit dem Bahnwinkel der Elektronen Θ_e bzgl. der Strahlrichtung sowie mit dem Öffnungswinkel des Lichtkegels $1/\gamma = 1/\sqrt{1 - v^2/c^2}$, wobei v die Elektronengeschwindigkeit und c die Lichtgeschwindigkeit darstellt. In Undulatoren ist das resultierende Magnetfeld so klein, dass $K \leq 1$ gilt. Die Elektronen führen also nur eine leichte Schängelbewegung aus, so dass sich im Bezugssystem die 8-förmige Bewegung zu einer einfachen Oszillation zusammenschnürt. Dies führt im Laborsystem zu einer monochromatischen *Undulatorstrahlung*, die um ein Vielfaches brillanter ist als die konventionelle Synchrotronstrahlung aus Dipolmagneten. Über die relativistische Dopplerverschiebung ins Laborsystem transformiert, wird innerhalb des Öffnungswinkels θ_0 hinter dem Undulator im Wesentlichen Strahlung der Energie

$$E = \frac{2hc\gamma^2}{\lambda_u(1 + K^2/2 + \gamma^2\theta_0^2)} \quad (3.2)$$

und höhere Harmonische davon beobachtet. Mit zunehmendem Abstrahlungswinkel kommt es zu einer Rotverschiebung. Die Intensität der Strahlung nimmt mit der Zahl der Undulatorperioden N_u quadratisch zu, da sich die von einem einzelnen Elektronen erzeugten Wellenzüge phasenrichtig addieren. Aufgrund des räumlichen Abstandes der einzelnen Elektronen zueinander und der damit verbundenen Unkorreliertheit des ganzen Elektronenpakets ist das erzeugte Licht allerdings nicht kohärent (siehe Abbildung 3.3).

Die spektrale Bandbreite verhält sich invers zu N_u . Durch Veränderung des Dipolabstandes (und damit des Magnetfeldes bzw. des K-Parameters) kann das Maximum der abgestrahlten Leistung über einen großen Energiebereich durchgestimmt werden. Im Gegensatz zum Undulator generiert ein Wiggler (und erst recht ein Dipol) zwar intensive, aber quasikontinuierliche Strahlung, deren Brillanz letztendlich viel kleiner ist als die der Undulatorstrahlung. Gemeinhin schließt der Begriff „Synchrotronstrahlung“ auch das Licht aus Undulatoren mit ein, so dass im Folgenden zwischen den Quellen nicht weiter unterschieden werden soll.

Die Synchrotronstrahlung verlässt den Speicherring tangential und propagiert durch über 30 m lange Strahlrohre zur Experimentierkammer. Mit Hilfe des Austritts- bzw. Eingangsspalts und anderer optischer Elemente wird das Licht von unerwünschten höheren Harmonischen gesäubert, kollimiert und auf die Probe fokussiert. Da sämtliche Materialien im Röntgenbereich einen Brechungsindex um 1 besitzen, müssen die Röntgenspiegel unter einem sehr flachen Winkel getroffen werden, um eine akzeptable Reflektivität zu erzielen. Den Hauptbestandteil eines Strahlrohres für weiche Röntgenstrahlung (bis 1,5 keV) bildet ein Gittermonochromator, bei höheren Energien kommen Kristallmonochromatoren zum Einsatz. Der Monochromator besteht aus einem Beu-

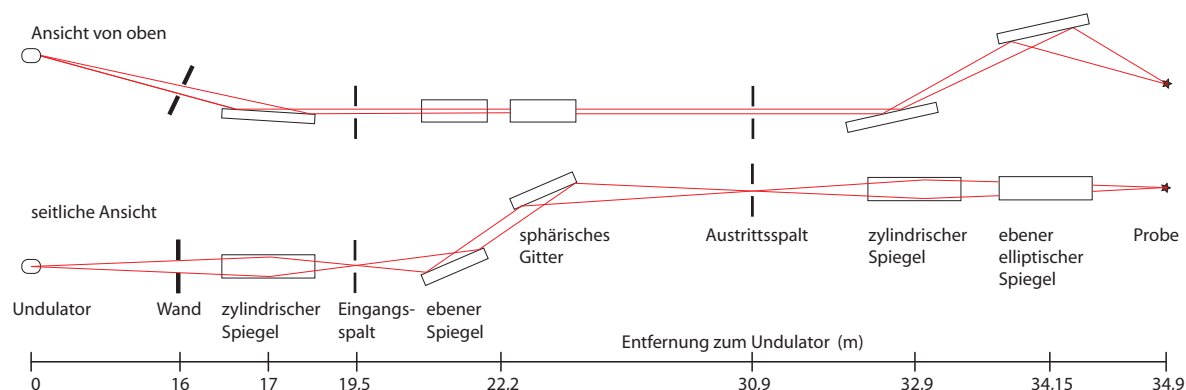


Abbildung 3.4: Strahlengang im Strahlrohr UE52-SGM. Hinter dem Beugungsgitter mit 900, 1200 oder 1500 l/mm breiten sich die spektralen Anteile des Lichts in verschiedene Richtungen aus. Im Zusammenspiel mit dem Undulator wird nun der Monochromator so eingestellt, dass das Maximum der Undulatorstrahlung den Austrittsspalt trifft. Durch das Verkleinern dieses Spaltes kann die Monochromasie im Wechselwirkungszentrum weiter erhöht werden.

gungsgitter, mit dem nur *eine* Harmonische des Undulators herausgefiltert wird. Die Form des Beugungsgitters kann sphärisch (SGM für engl. *spherical grating monochromator*), eben (PGM für engl. *planar grating monochromator*) oder toroidal (TGM für engl. *toroidal grating monochromator*) sein. Das erzielbare Auflösungsvermögen eines Undulator-Strahlrohres bei BESSY liegt in einem Bereich von $\frac{E}{\Delta E} = 5000 - 100000$. In der Abbildung 3.4 ist der Strahlengang des Strahlrohres UE52-SGM skizziert worden, an welchem auch die wichtigsten Messungen stattfanden. Im Allgemeinen ist Synchrotron- bzw. Undulatorstrahlung horizontal polarisiert. Die magnetischen Polschuhe im Undulator UE52 (*APPLE-type* [100]) lassen sich aber derart gegeneinander verfahren, dass auch vertikal polarisiertes Licht erzeugt werden kann. Aufgrund der konstruktionsbedingten senkrechten Positionierung der Flugzeitspektrometer (Abschnitt 3.3) und der positiven β -Verteilung (bevorzugte Emission in Polarisationsrichtung) kann mit vertikaler Polarisation eine höhere Nachweiseffizienz für Photoelektronen erzielt werden als mit horizontaler Polarisation. Meist werden Photonenflüsse in der Größenordnung von $10^{12}/(\text{sec.} \times 0,1\% \text{ spektrale Bandbreite})$ eingestellt; der Anteil höherer Ordnungen beträgt weniger als 1%. Der Fokus hat eine horizontale Breite von ca. $17 \mu\text{m}$ und eine vertikale Ausdehnung von der Größe des Austrittsspalt.

3.2 Die Experimentierkammer

Für die Messungen stand eine kugelförmige Vakuumkammer² aus gut 3 cm dickem unmagnetischem Edelstahl (1.4429) zur Verfügung [101]. Auf einem beweglichen Gestell montiert, lässt sie sich in alle drei Raumrichtungen verfahren und so bezüglich des Synchrotronstrahls justieren. Das erforderliche Hochvakuum wird mit mehreren Turbomolekularpumpen sowie vorgeschalteten Vorvakuumpumpen erzeugt. Um bei Gasphasenexperimenten Drücke im Bereich 10^{-6} mbar zu erreichen, genügt ein Saugvermögen von ungefähr 350 l/s. Wenn mit Clustern gearbeitet wird, müssen zusätzlich eine Kryopumpe oder weitere Turbomolekularpumpen hinzugenommen werden. Die sogenannte Expansionskammer für die Clusterherstellung befindet sich innerhalb der Hauptkammer, ist strömungstechnisch mit dieser allerdings nur über die knapp 1 mm² große Öffnung eines Skimmers verbunden.

Für eine große freie Weglänge der Elektronen (ca. 10^6 m) im Speicherring ist dort ein Ultrahochvakuum von 10^{-10} mbar notwendig. Dadurch reduzieren sich die Streuverluste mit dem Restgas, so dass die Elektronen über mehrere Stunden gespeichert werden können. In den Strahlrohren herrscht ein ähnlich guter Druck kleiner als 2×10^{-9} mbar, einerseits, um eine direkte Verbindung zum Speicherring zu ermöglichen, zum anderen, um die Adsorption von Teilchen auf den optischen Elementen und damit verbundene Reflexionsverluste zu vermeiden. Für die Aufrechterhaltung des Druckgradienten zwischen Strahlrohr und Hauptkammer befindet sich zwischen beiden Sektionen noch eine differentielle Pumpstufe mit ca. 700 l/s Pumpleistung. Zusätzlich behindert eine im Durchmesser ca. 5 mm große Kapillare, die coaxial zum Synchrotronstrahl ausgerichtet ist, den Gasfluss in Richtung Strahlrohr. Alle Pumpen, Ventile und Messröhren sind in Abbildung 3.5 eingezeichnet.

Beim Betrachten des linken Fotos in Abbildung 3.6, wo der Experimentalaufbau am Strahlrohr zu sehen ist, fallen sechs rote Objekte mit ca. 1 – 2 m Durchmesser auf. Dabei handelt es sich um Magnetspulen, mit denen die Kompensation des erdmagnetischen Feldes in der Vakuumkammer erfolgt [102]. Ein Spulenpaar hat zueinander einen Abstand, der dem Radius dieser jeweiligen Spulen entspricht, so dass die Helmholtz-Bedingung erfüllt ist, wodurch bei gleichsinnigem Stromfluss in einem relativ großen Volumen ein homogenes Magnetfeld erzeugt wird. Das Magnetfeld lässt sich mit einer beliebig platzierbaren Förstersonde³ auf $0,5\% \pm 5$ nT genau messen. Im zentralen Bereich der Kammer betrug die Stärke des Restmagnetfeldes nur ungefähr 1% vom Erdmagnetfeld, am Rande bei gleichen Einstellungen ca. 10%. Diese verbleibende Inhomogenität hat vor allem ihre Ursache in dem magnetischen Einfluss des experimen-

²Pink GmbH Vakuumtechnik, Am Kessler 6, 97877 Wertheim-Bestenheid

³FL3-100, Stefan Mayer Instruments, Gartenstraße 2, 46535 Dinslaken

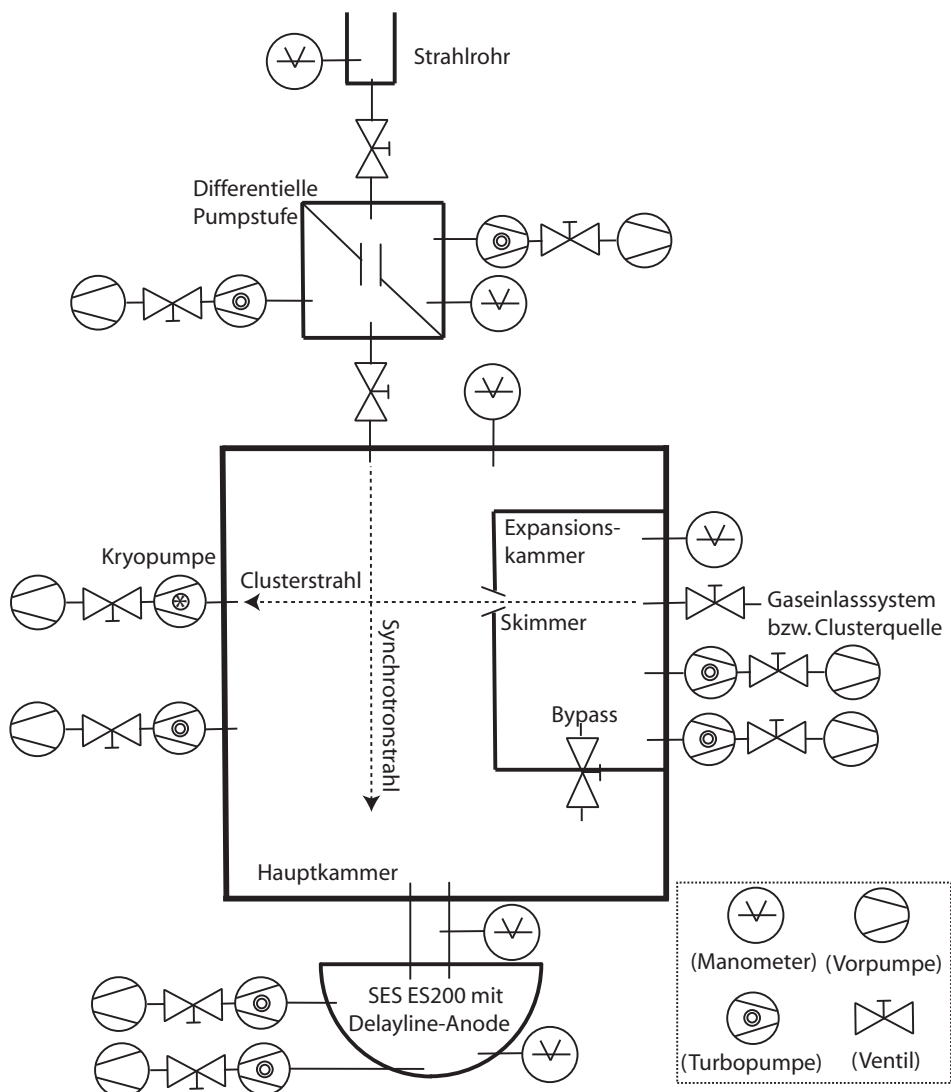


Abbildung 3.5: Schema der Vakuumerzeugung und -messung in den verschiedenen Rezipienten.

tellen Equipments sowie der dadurch entstehenden Verzerrung des Erdmagnetfeldes. Um ihre Auswirkung auf extrem langsame Elektronen (~ 1 eV) zu minimieren, können die Magnetfelder während des Experiments entsprechend auf maximales Elektronensignal optimiert werden, oder aber die Elektronen werden durch positive Retardierungsspannungen der Flugzeitspektrometer (Abschnitt 3.3) auf höhere Geschwindigkeiten gebracht. Anfängliche Versuche, die Flugzeitspektrometer mit magnetfeldabschirmender μ -Metallfolie zu umkleiden, stellten sich als sehr unhandlich und kaum wirksam heraus.

Das zu untersuchende Gas strömt durch eine Kupferkanüle mit 0,8 mm Innendurchmesser ein. Die Kanüle kann mit einem xyz-Manipulator beliebig nahe an das Wechselwirkungszentrum herangefahren werden. Dadurch wird ein lokaler Gasdruck erreicht, der um ein Vielfaches über dem Hauptkammerdruck liegt und dabei trotzdem den Gasdruck im Strahlrohr kaum erhöht. Die Kanüle ist geerdet, um ein elektrisches Aufladen mit Elektronen, die während der Experimente aus dem Gas emittiert werden, zu verhindern. Oberflächliche Aufladungen in den Oxidationsschichten können aber nicht vollständig ausgeschlossen werden. Da jedoch jeglicher Einfluss durch elektrische Felder auf die zu detektierenden Elektronen unbedingt verhindert werden muss, befindet sich die Spitze der Kanüle immer mindestens 2 mm vom Wechselwirkungszentrum entfernt. Vergleichsmessungen, bei denen die Kanüle über 50 mm weit herausgefahren wurde, haben gezeigt, dass 2 mm Abstand ausreichend sind.

Die Clusterquelle befindet sich innerhalb der Expansionskammer. Sie besteht aus einer Gaszuleitung (Edelgascluster [103]) bzw. einem heizbaren Reservoir (Wassercluster [104]) und einer sich konisch aufweitenden Düse mit regelbarer Temperatur. Weil Cluster sehr geringe Bindungsenergien von nur wenigen meV besitzen, sind für ihre Herstellung Temperaturen nahe des Siedepunktes erforderlich. In den hier durchgeführten Experimenten wurden die Cluster nach dem Prinzip der adiabatischen Überschallexpansion [105] erzeugt. Zu diesem Zwecke strömen die Teilchen⁴ mit einem Stagnationsdruck von über 1 bar durch die Düse ins Vakuum der Expansionskammer. Wenn die freie Weglänge der Teilchen kleiner ist als der Düsendurchmesser, dann kollidieren sie während der Expansion nicht nur mit der Düsenwand, sondern vor allem auch untereinander. Da die Teilchen in eine Vorzugsrichtung entlang der Düsenachse fliegen, kann sich die kinetische Energie über Stöße so verteilen, dass langsame Teilchen von schnelleren Energie aufnehmen und schnelle Teilchen von langsameren abgebremst werden. Die Relativgeschwindigkeit der Teilchen zueinander wird dadurch stark herabgesetzt – entlang der Düsenachse ist der Teilchenstrahl jetzt kalt – und die Teilchen können miteinander aggregieren.

Die Düse hat zum Vakuum hin eine konisch aufgeweitete Form, wodurch die Transversalbewegung des Teilchenstrahls begrenzt wird. Das erhöht die Stoßwahrscheinlichkeit der Teilchen untereinander, was zu einem besseren Kondensationsgrad⁵ führt. Wenige Millimeter hinter der Düse befindet sich ein Skimmer, an dem der zentrale Teil des Teilchenstrahls separiert wird und weiter zum Wechselwirkungszentrum gelangen kann. Im äußeren Bereich des Teilchenstrahls ist der Kondensationsgrad niedriger, weil sich dort mehr Teilchen mit transversaler Bewegungskomponente befinden. Die Clusterquelle lässt sich in alle drei Raumrichtungen verschieben, was die flexible Optimierung des Kondensationsgrades im Wechselwirkungszentrum ermöglicht.

⁴Mit Teilchen sind hier sowohl isolierte Moleküle als auch isolierte Atome gemeint.

⁵Der Kondensationsgrad ist der relative Massenanteil der Cluster im gesamten Teilchenstrahl.

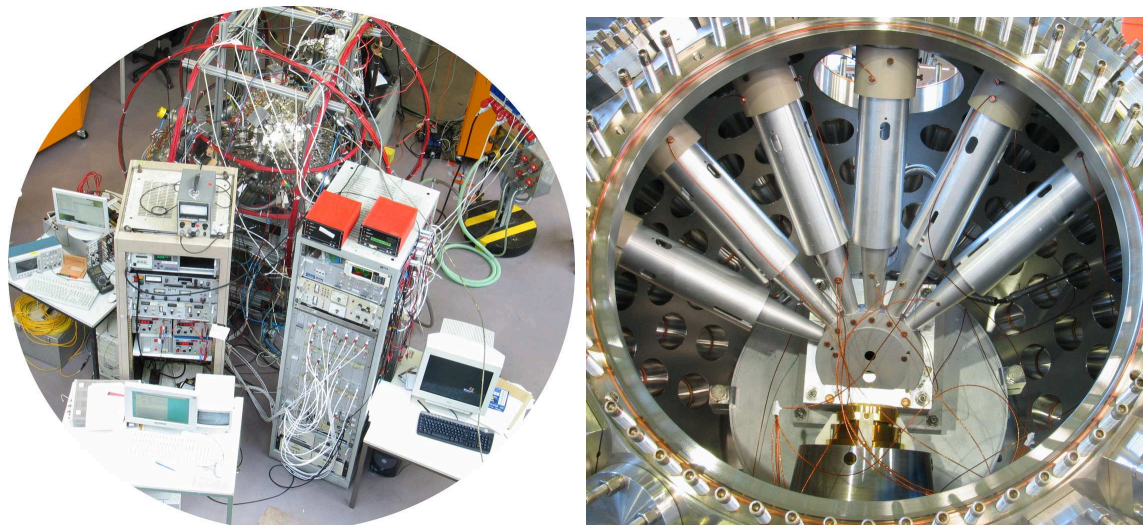


Abbildung 3.6: Linkes Bild: Die Vakuummehrung (von roten Spulen umgeben) ist an das Strahlrohr angeschlossen. Außerdem sind verschiedene Peripheriegeräte wie Messrechner, Pumpensteuerungen, Strom- und Spannungsversorgungen zu erkennen. Rechtes Bild: Die sechs TOFs eingebaut in die Vakuummehrung. Ein in Richtung TOF fliegendes Elektron durchläuft also erst 30 mm feldfreie Gaszelle, bevor es ab der 4 mm dicken konisch geweiteten Blende das vordere Retardierungspotenzial spürt. Nach 110 mm in der konischen Retardierungsröhre kommen weitere 85 mm hintere Retardierungsstrecke sowie 3 mm Beschleunigungsstrecke zum MCP hinzu.

Die richtige Wahl der Düsenparameter ist für jedes Gas verschieden. Sowohl Kondensationsgrad als auch Clustergröße hängen von Länge, Form, Durchmesser und Temperatur der Düse sowie vom Stagnationsdruck ab [106, 107]. Die hier verwendeten Clusterquellen sind in den Dissertationen von Marburger und Barth [103, 104] charakterisiert worden.

Experimente mit Clustern führen aufgrund des für die Ultraschallexpansion notwendigen hohen Staudruckes zu einem Teilchenfluss ins Vakuum, der deutlich höher ist als bei normalen Gasphase-Experimenten. Deshalb wurde für die Messungen an Clustern zusätzlich eine Kryopumpe mit einer Pumpleistung von 900 l/s montiert. In der Kryopumpe, die sich in einer Linie mit der Clusterquelle befindet, frieren die Cluster, nachdem sie das Wechselwirkungszentrum durchlaufen haben, sofort fest und haben somit keinen verschlechternden Einfluss auf den Kammerdruck.

3.3 Die Elektronen-Flugzeitspektrometer

In diesem Unterkapitel soll auf die Konstruktion und Charakterisierung der Elektronen-Flugzeitspektrometer (TOFs) eingegangen werden. Sie wurden im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut und stellen eine Weiterentwicklung der von Kugler konstruierten TOFs dar [102]. Mit diesen verbesserten Detektoren konnten in verhältnismäßig kurzer Experimentierzeit energieaufgelöste Koinzidenzspektren sowohl von Molekülen als auch von Clustern gemessen werden.

3.3.1 Aufbau und Integration in die Experimentierkammer

In einem Elektronen-Flugzeitdetektor wird die Zeit gemessen, die ein einzelnes Elektron braucht, um vom Wechselwirkungszentrum aus eine definierte Wegstrecke zurückzulegen. Aus der bekannten Zeit-Energie-Beziehung $E_{kin} \propto 1/t^2$ oder aus Kalibrationsmessungen lassen sich dann die kinetischen Energien der Elektronen bestimmen. Der Vorteil eines TOFs liegt darin, dass gleichzeitig das komplette Energiespektrum der Elektronen gemessen werden kann. Allerdings, und darin liegt wiederum der Nachteil verglichen mit anderen Detektoren, geschieht dies vor allem bei schnellen Elektronen mit relativ schlechter Energieauflösung. Die Energieauflösung kann jedoch beträchtlich erhöht werden, wenn die Elektronen auf ihrem Weg bremsende Potenziale durchlaufen, die sogenannten Retardierungsspannungen. Dadurch werden die Flugzeit und somit auch die Flugzeitdifferenzen zwischen Elektronen leicht unterschiedlicher Energie um ein Vielfaches verlängert, das Flugzeitspektrum wird gewissermaßen gestreckt, und nahe beieinander liegende Linien lassen sich voneinander trennen.

Für die Koinzidenzexperimente wurden sechs baugleiche TOFs konstruiert und von der Firma BBPT⁶ gebaut. Wie in Abbildung 3.7 dargestellt, besteht jedes TOF-Spektrometer im Wesentlichen aus einem konischen Aluminiumrohr (vordere Retardierungsstrecke), das in einen größeren Aluminiumzylinder eingepasst ist (hintere Retardierungsstrecke). Die konische Geometrie wurde gewählt, um bei begrenztem Platz die TOFs möglichst nahe an das Wechselwirkungszentrum heranzubringen und somit die Länge der Retardierungsstrecke zu maximieren. Eine 4 mm große runde Eintrittsblende vermindert den Feldeingriff der vorderen Retardierungsspannung ins Wechselwirkungszentrum und begrenzt zudem den Akzeptanzwinkel, was für die Energieauflösung vorteilhaft ist. Am Ende der Flugstrecke treffen die Elektronen auf einen Dreifachstapel aus Mikrokanalplatten (MCP für engl. *micro channel plates*) mit 34 mm Durchmesser. Drei Millimeter vor den MCP passieren die Elektronen ein dünnes Kupfernetz (Transmission $> 90\%$), mit dem das hintere Retardierungspotenzial vor einem Eingriff der Beschleunigungsspannung zum MCP hin abgeschirmt wird.

⁶Albert-Einstein-Str. 5, 12489 Berlin

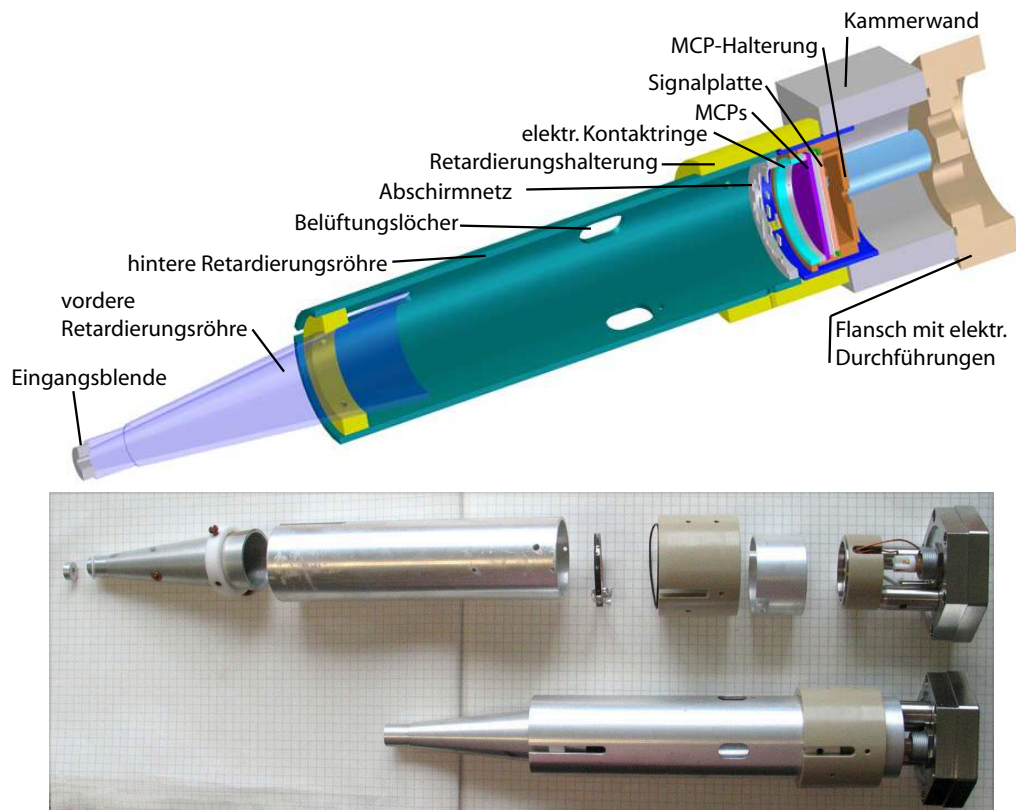


Abbildung 3.7: Oben: Geschnittene Ansicht eines TOF-Spektrometers. Unten: TOF-Spektrometer in seine Einzelteile zerlegt.

Bei unserem Aufbau besteht vor dem Einbau der TOFs die Möglichkeit, die Länge der Flugstrecke durch die hintere Retardierungsröhre auf 85 mm oder 125 mm festzulegen. Je länger diese nämlich ist, desto stärker dispergieren die Elektronen und umso besser ist die Auflösung. Allerdings fällt bei langen Flugstrecken die Transmission ab, weil nicht alle Elektronen parallel zur optischen Achse in die hintere Retardierungsröhre eintreten und folglich bei längeren Strecken eine höhere Kollisionswahrscheinlichkeit mit der Innenwand besteht. Zudem wirken evtl. vorhandene Magnetfelder zunehmend störend auf langsame Elektronen und verringern die Transmission, indem sie einige Elektronentrajektorien so stark verbiegen, dass diese nicht mehr auf dem MCP enden. Deshalb haben wir uns für die kürzere Flugstrecke entschieden, die für die erforderlichen Auflösungen ausreichend war. Außerdem harmonisiert die aktive Fläche der MCPs bei dieser Entfernung mit dem Akzeptanzwinkel bei einem Blendendurchmesser von 4 mm.

Im Folgenden soll beschrieben werden, wie die TOFs in die Kugelkammer eingebaut wurden, was am besten in der Abbildung 3.8 zu sehen ist. Alle TOFs stecken äqui-

distant auf einem geerdeten sichelförmigen Haltebogen (techn. Zeichnung im Anhang, Abbildung 9.3), der mit zwei beidseitigen Abdeckplatten als Gaszelle fungiert. Die sechs TOFs schließen also mit dem Lot zum Synchrotronstrahl die Winkel $66,6^\circ$, $44,4^\circ$, $22,2^\circ$, 0° , $-22,2^\circ$ und $-44,4^\circ$ ein. Die optischen Achsen der TOFs schneiden sich genau im Mittelpunkt des Haltebogens. Um diesen geometrischen Punkt mit dem Wechselwirkungszentrum in Übereinstimmung zu bringen, ist die Grundplatte mit dem Haltebogen samt TOFs senkrecht zum Lichtstrahl verschiebbar (Explosionsdarstellung 9.1 im Anhang). Das Verschieben geschieht mit Hilfe einer biegsamen Welle und kann unter Vakuumbedingungen während des Betriebs vorgenommen werden. Die vordere Retardierungsröhre ist deshalb beweglich mit der hinteren verbunden, um während der Verschiebung mechanische Spannungen in den TOFs zu vermeiden.

In den Flanschöffnungen der Kammerwand sind die TOFs mit einem Bajonettverschluss fixiert. Die Halterung der MCPs kann unabhängig von den Retardierungsröhren gehandhabt werden, was eine große Erleichterung bei Reparaturen an den MCPs oder der Elektronik bedeutet. Auf eine elektrische Abschirmung der Retardierungspotenziale wurde im Sinne der einfacheren Handhabbarkeit der TOFs verzichtet, zumal das Wechselwirkungszentrum selbst abgeschirmt ist. Alle Innenflächen der Gaszelle und der Blenden sind graphitisiert worden, um eine gleichmäßige (geerdete) Feldverteilung sowie eine geringere Sekundärelektronenerzeugung zu erzielen.

Eine zusätzliche Neuerung gegenüber vorherigen Aufbauten findet sich in der Montage eines Skimmers unterhalb der TOF-Grundplatte. Dadurch sind wir in die Lage versetzt, auch Elektron-Elektron-Koinzidenzen von Clustern zu messen. Zusätzlich ist auf die zentrale Bohrung der oberen Abdeckplatte ein knapp 10 cm hoher offener Trichter montiert worden, dessen Aufgabe es ist, dem Clusterstrahl einen Weg in Richtung Kryopumpe zu ermöglichen und trotzdem das Wechselwirkungszentrum vor elektrischen Feldern zu schirmen. Die Abmessungen des Trichters und der Bohrung sind ausreichend groß gewählt worden, dass sie die Strömungsdynamik des Clusterstrahles nicht beeinträchtigen. Zudem ist alternativ genügend Platz, um mit einer Gaskanüle bis ins Wechselwirkungszentrum zu kommen. Damit kann ohne komplizierte Umbauarbeiten flexibel zwischen Cluster- und Gasmessung gewechselt werden.

Am unteren Rand der oberen Abdeckplatte befindet sich eine weitere Öffnung für Elektronen, die in Richtung des hemisphärischen Elektronendetektors fliegen. Um diese Strecke frei von magnetischen und elektrischen Feldern zu halten, ist zwischen Öffnung und Detektorlinse ein geerdeter Zylinder aus μ -Metall befestigt worden (in Abbildung 3.6 nicht abgebildet). Ohne diese Abschirmung würden die Elektronen durch die Retardierungsspannungen der TOFs sowohl in ihrer kinetischen Energie als auch in ihrem Abbildungsverhalten im Scienta beeinflusst.

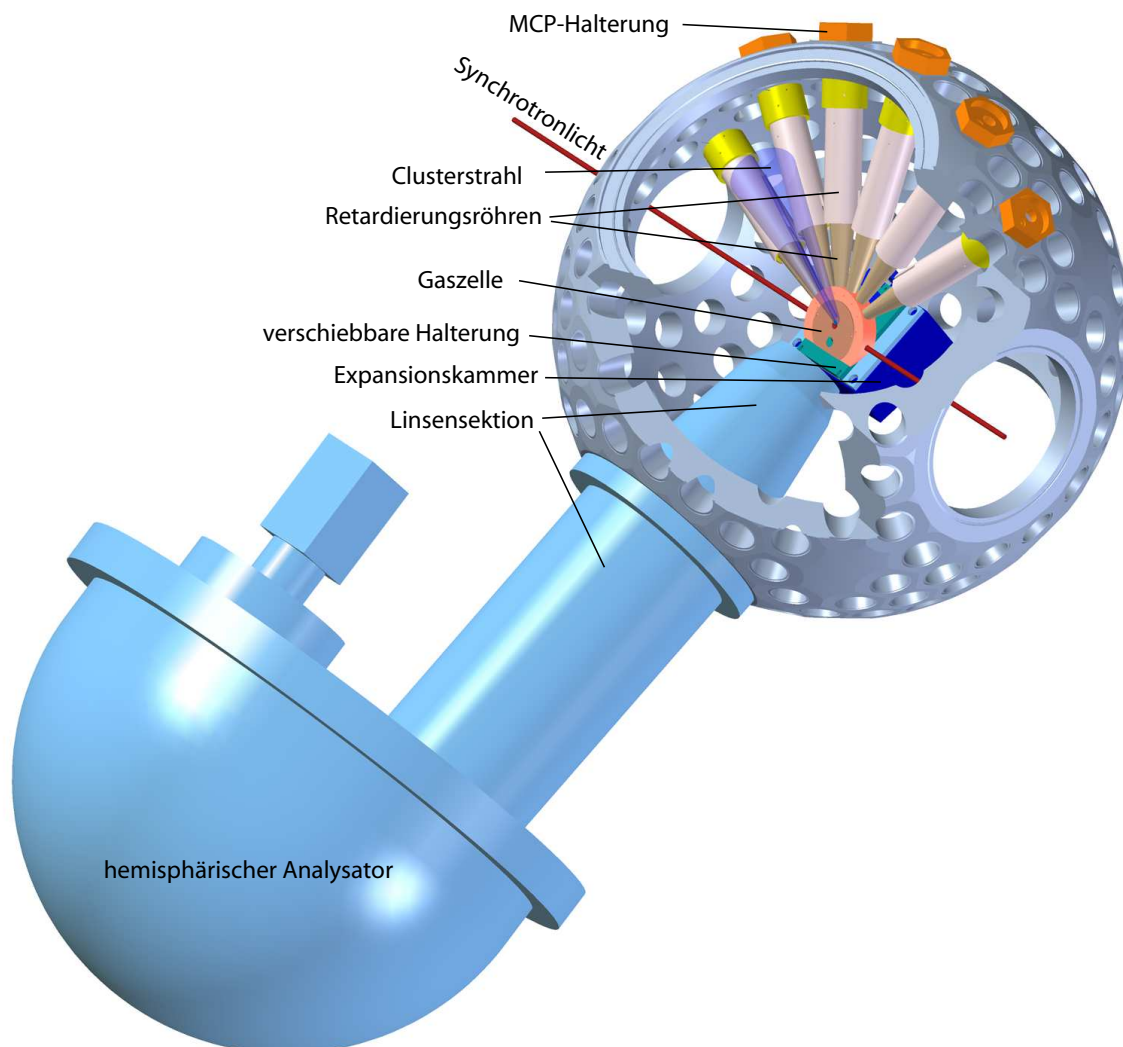


Abbildung 3.8: Konstruktionszeichnung der (angeschnittenen) Vakuumkammer mit dem hemisphärischen Analysator und den Flugzeitspektrometern.

3.3.2 Spannungsversorgung und Elektronik

Für die MCPs der TOFs sind Betriebsspannungen bis zu 3,5 kV notwendig, die von Präzisionshochspannungsquellen⁷ zur Verfügung gestellt wurden. Um eine vom eingestellten Wert der MCP Betriebsspannung unabhängige Beschleunigung der Elektronen auf die MCP Vorderseite sicherzustellen, wird der Spannungsabfall zwischen MCP Vorderseite und Netz am Ende des Retardierungszyinders nicht über Widerstände einge-

⁷Tennelec TC950 sowie NHQ 235M, iseg Spezialelektronik GmbH, Bautzner Landstr. 23, 01454 Radeberg

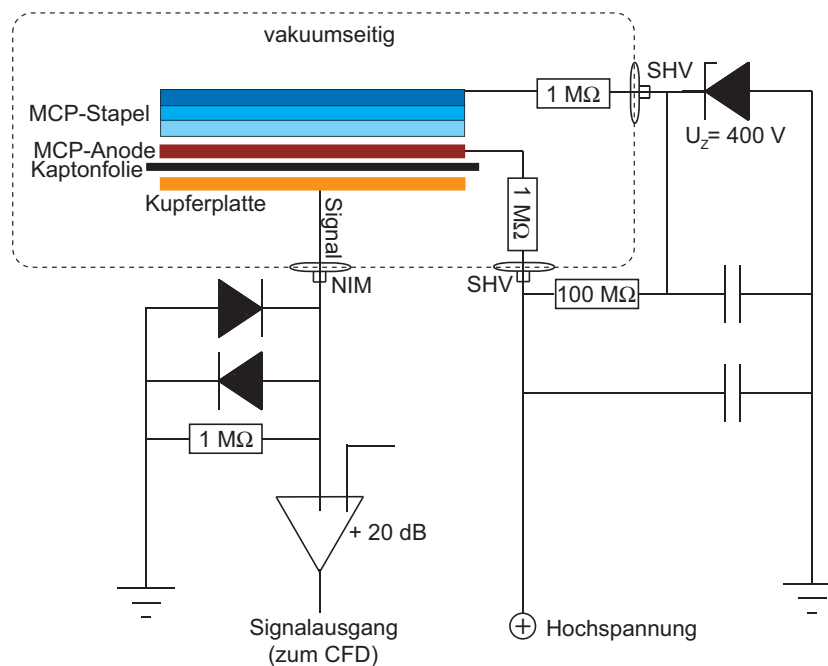


Abbildung 3.9: Elektrische Anschlüsse in einem TOF. Die Hochspannungs- und Signalleitungen werden über Multipol-Durchführungen (SHV) bzw. über NIM-Flanschdosen (NIM) an die vakuumseitigen Verbindungen angeschlossen. Die technische Herausforderung besteht vor allem darin, auf engstem Raum jeglichen Einfluss der Hochspannungen auf die nur wenige Millivolt großen Signale zu verhindern.

stellt, sondern mit Hilfe zweier Zenerdioden⁸. Beide Dioden (in Abbildung 3.9 als *ein* Bauteil eingezeichnet) werden in Sperrichtung gegen Masse betrieben und leiten oberhalb +400 V. Die als Hochpassfilter wirkenden Kondensatoren koppeln hochfrequente Störsignale aus, und über den hochohmigen Widerstand 100 MΩ wird MCP_{vorn} mit Spannung versorgt. Die MCP-Stapel hatten sehr unterschiedliche Gesamtwiderstände zwischen 200 und 1400 MΩ, die Widerstände der einzelnen MCPs waren aber untereinander bis auf 10% abgeglichen („gematched“).

Die vorderseitige MCP-Spannung von +400 V beschleunigt die Elektronen auf die MCPs und erhöht dadurch die Nachweisempfindlichkeit. Sobald ein Elektron auf dem ersten MCP auftrifft, erzeugt es eine Vielzahl Sekundärelektronen, die aufgrund der entlang der MCPs anliegenden Spannung von 2,8 kV beschleunigt werden und weitere Elektronenlawinen auslösen. Dieser Ladungsfluss führt zu einem kurzzeitigen Zusammenbruch der Hochspannung, der kapazitiv ausgekoppelt werden kann. Als Kondensator dient eine 100 μm dicke Kaptonfolie, die sich zwischen der MCP-Anode und einer

⁸ZY200, Vishay Intertechnology, Inc., 63 Lancaster Avenue, Malvern, PA 19355-2143

gleichgroßen Kupferscheibe (in der Abbildung 3.7 als *Signalplatte* bezeichnet) befindet. Über diese Kaptonfolie wird der Anodenpuls kapazitiv ausgekoppelt, ohne dass MCP-Anode und Kupferscheibe elektrischen Kontakt haben. Der auf der Kupferscheibe generierte Spannungspuls wird anschließend verstärkt und als Signal verarbeitet.

Der Zusammenbruch der Hochspannung bei Elektronennachweis wirkt sich umso deutlicher aus, je länger die Hochspannung über die MCPs nicht wieder aufgebaut wird. Deshalb sind vakuumseitig zwei Megaohm-Widerstände vorgeschaltet. Das kapazitiv ausgekoppelte Signal hat eine Höhe zwischen 5 und 50 mV und muss, um es in der folgenden Signalelektronik weiterverarbeiten zu können, verstärkt werden. Dies geschieht außerhalb des Vakuums mit zwei hintereinander geschalteten, invertierenden Breitbandverstärkern⁹, deren Frequenzbereich sich von 20 bis 6000 bzw. 7000 MHz erstreckt. Damit können also Signale im sub-Nanosekundenbereich ohne Verlust an zeitlicher Auflösung übertragen werden. Der Verstärkungsfaktor liegt je nach Signalfrequenz und Typ zwischen 7,5 dB und 16,2 dB, was in Zweierkombination eine gesamte Spannungsverstärkung von ca. 5 – 13 ergibt. Um die Verstärker vor evtl. positiven oder negativen Hochspannungsüberschlägen zu schützen, haben wir vor den ersten Verstärkereingang zwei schnelle Dioden¹⁰ gegen Masse gelötet. Die Erfahrung lehrte außerdem, dass zusätzlich ein Widerstand (1 M Ω) zwischen Signalleitung und Masse notwendig ist, der kapazitive Aufladungen abführt.

Die Versorgung für die Retardierungsspannungen ist ebenfalls mit Kondensatoren geglättet worden.

3.3.3 Transmission und Energieauflösung der TOFs

Die Gesamt-Energie-Auflösung eines TOFs setzt sich aus einer elektronenoptischen und einer elektronischen Auflösung zusammen. Die elektronische Auflösung ist im Wesentlichen durch die Steilheit der Anstiegsflanke des ausgekoppelten und verstärkten Signals gegeben und beträgt ca. 0,1 ns. Sie ist meist besser als die elektronenoptische Auflösung, die ihre Ursache in den verschiedenen langen Wegstrecken für isoenergetische Elektronen auf ihrem Weg zum MCP-Detektor hat. Wie so oft verhalten sich (elektronenoptische) Auflösung und Transmission antiproportional zueinander. Es gilt, einen Kompromiss zu finden, der den Erfordernissen des jeweiligen Experimentes gerecht wird. Eine kleine Eintrittsblende, eine lange Flugstrecke und die Verwendung hoher Retardierungsspannungen erhöhen die Auflösung. Für eine gute Transmission muss das Verhältnis vom ersten zum zweiten Retardierungspotenzial bei entsprechender kinetischer Energie der Elektronen abgestimmt sein.

⁹ZJL-7G oder ZX60-6013E, Mini-Circuits, P.O. Box 350166, Brooklyn, NY 11235, USA

¹⁰BAV 99, Philips



Abbildung 3.10: Simulation der Trajektorien in einem Flugzeitspektrometer mit 125 mm langer hinterer Retardierungsstrecke zur Veranschaulichung der elektrostatischen Linseneffekte. Bei den tatsächlichen Messungen wurde diese Strecke um 40 mm verkürzt. Oben: Punktquelle mit Retardierungsspannungen $U_{vorn}/U_{hinten} = -9\text{ V} / -15\text{ V}$. Mitte: gleiche Retardierungsspannungen für ein linienförmiges (realistisches) Wechselwirkungszentrum unter einem Sichtwinkel von 66° (zu erkennen an der Neigung des linken Endes der Trajektorien). Unten: Linseneffekt bei $U_{vorn}/U_{hinten} = -9\text{ V} / +15\text{ V}$ für ein linienförmiges Wechselwirkungszentrum unter 66° .

Die Simulationen mit SimIon¹¹ vermitteln ein anschauliches Bild der Elektronentrajektorien und geben zudem näherungsweise Werte für die Retardierungsspannungen vor. Immerhin gibt es elektrostatische Linseneffekte [108], wie in Abbildung 3.10 erkennbar ist, die zwecks höherer Transmission ausgenutzt werden sollten. Die endgültige Feinabstimmung der Retardierungseinstellung muss aber *in situ* geschehen. Es hat sich gezeigt, dass selbst bei gleichen Einstellungen die einzelnen TOF-Spektren unterschiedliche Auflösung aufwiesen. Das liegt natürlich zum einen am Sichtwinkel auf das linienförmige Wechselwirkungszentrum: Ein TOF, dessen optische Achse einen spitzen Winkel mit dem Synchrotronstrahl bildet, erfasst Elektronen aus einem ausgedehnteren Tiefenbereich als ein senkrecht zum Synchrotronstrahl eingebautes Flugzeitspektrometer (Abbildung 3.11). Andererseits lässt sich das Magnetfeld nicht in allen Punkten der

¹¹Scientific Instrument Services, 1027 Old York Road, Ringoes, NJ 08551, USA

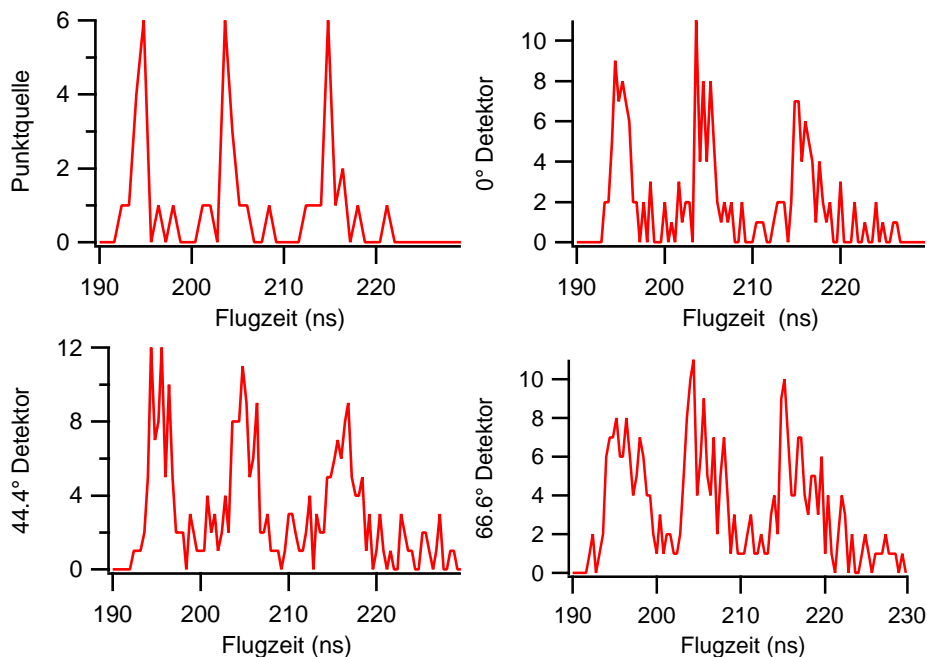


Abbildung 3.11: Simulation der Zeitauflösung für verschiedene TOF-Einbautagen. Die angegebenen Winkel an den Ordinaten beziehen sich auf das Lot zum Synchrotronstrahl bzw. linienförmigen Wechselwirkungszentrum. Ausgehend von Elektronen mit scharfen kinetischen Energien von 13 eV, 12,7 eV und 12,4 eV wurde mit $U_{vorn}/U_{hinten} = -9 \text{ V} / -11 \text{ V}$ retardiert. Anhand der Grobstruktur der jeweiligen Kurven ist zu erkennen, wie sich mit zunehmendem Winkel die Maxima der detektierten Elektronen verbreitern. Die scharfkantige Substruktur rührt von der diskreten Verteilung der Simulationsparameter (Emissionswinkel, Emissionsort) her, die aufgrund begrenzter Rechnerleistung nicht dichter gewählt werden konnte.

Vakuumkammer gleich gut kompensieren, so dass insbesondere langsame Elektronen je nach Einbaulage des TOFs verschieden abgelenkt werden, was wiederum zu einer unterschiedlich starken Verbreiterung der Flugzeitverteilung führt.

Für die vibrationsaufgelösten Messungen an CO konnte die erforderliche Energieauflösung von ca. 200 meV für 10 eV schnelle Elektronen problemlos eingestellt werden. Natürlich verläuft dann die Transmissionskurve nicht bei allen kinetischen Energien flach und bricht unterhalb einer Energie, die der höchsten Retardierungsspannung entspricht, ab. Soll hingegen die Transmission auch für sehr langsame Elektronen gut sein, werden diese zunächst mit einer positiven vorderen Retardierungsspannung beschleunigt und dispergieren erst auf der hinteren Retardierungsstrecke. Den Effekt auf die Transmission zeigt Abbildung 3.12. Allerdings wird durch die Beschleunigung der Elektronen die Energieauflösung schlechter.

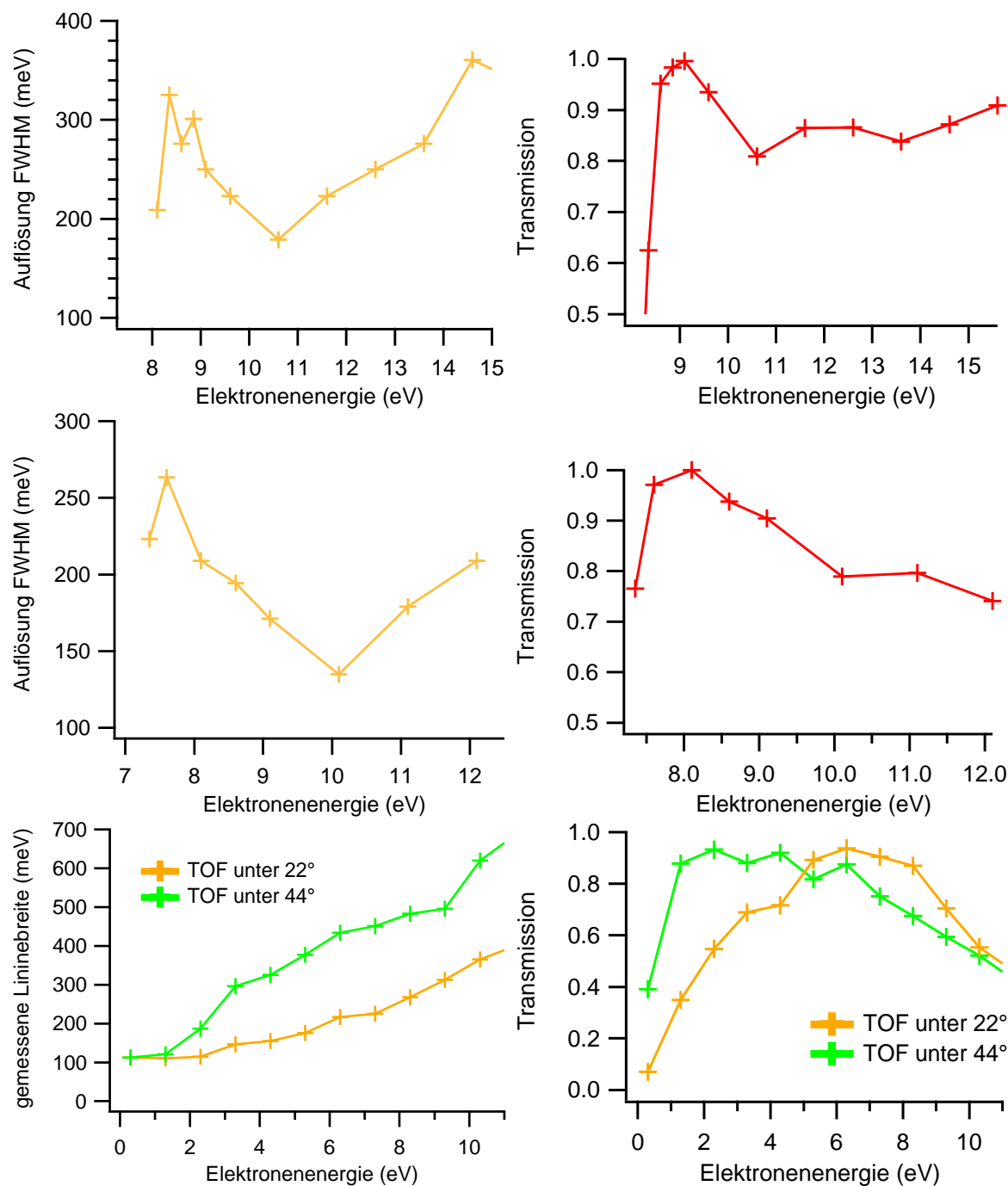


Abbildung 3.12: Gemessene Auflösung und relative Transmission der TOFs, gemessen an Ar $2p_{3/2}$. Oben: Einstellungen der Retardierungsspannungen wie für die Experimente an CO und O₂ verwendet. Mitte: Einstellungen der Retardierungsspannungen wie für die Experimente an CF₄. Unten: Einstellungen der Retardierungsspannungen wie für die Experimente zum ICD-Nachweis an Neon- und Wasserclustern, gemessen an Ar $3p$ -Photoelektronen.

Die Messung der Transmission und Energieauflösung für die Einstellungen bei der Untersuchung von CO, CF₄ bzw. O₂ erfolgte während des Single-Bunch-Modus. Dazu wurden bei verschiedenen Photonenenergien die 2*p*-Elektronen von Argon detektiert. Deren Bindungsenergien sind bekannt [109], so dass sich daraus die kinetische Energie der Photoelektronen herleiten lässt und die Flugzeit in eine Energie umgerechnet werden kann. Aus der Intensität der jeweiligen Photolinie ergibt sich unter Berücksichtigung der eingestrahlten Lichtintensität die Transmissionskurve. Die Auflösung wurde über die Formel

$$\Delta E_{TOF} = \sqrt{(\Delta E_{Messung})^2 - (\Delta E_{Licht})^2 - (\Delta E_{Linie})^2} \quad (3.3)$$

bestimmt, wobei die Bandbreite des Lichtes mit $\Delta E_{Licht} = 180$ meV und die natürliche Linienbreite mit $\Delta E_{Linie} = 118$ meV [110] bekannt waren. Die Verbreiterung durch PCI, die vor allem bei den langsamen Photoelektronen der dominierende Faktor ist, wurde hier nicht mit berücksichtigt. Aufgrund der Eigenschaften des Strahlrohres (niedrigste Photonenenergie ca. 90 eV) standen für diese Messungen keine PCI-freien Photolinien zur Verfügung. Wie spätere Regressionen an koinzident gemessenen Photoelektronen unter Beachtung des PCI-Effektes zeigen, haben die TOFs tatsächlich eine Energieauflösung deutlich unter 200 meV.

Die Transmission und Energieauflösung der Einstellungen für Cluster wurden am Dipolstrahlrohr TGM-4 vorgenommen, zu dem es leider keine dokumentierte Auflösungskurve gab. Deshalb ist in Abbildung 3.12 nur die gemessene Linienbreite der Ar 3*p*-Photoelektronen angegeben. Dennoch zeigt der Kurvenverlauf, dass die Energieauflösung der TOFs selbst bei positiver Retardierungsspannung besser als ein halbes Elektronenvolt ist.

3.4 Der hemisphärische Elektronenanalysator

Für die Messung der Elektronenenergie steht ein kommerzieller hemisphärischer Analysator vom Typ Scienta ES200¹² zur Verfügung. Dieses Instrument besteht aus zwei konzentrischen Halbkugeln mit ungleichem Radius. Auf einer Seite der Halbkugeln ist ein System aus Elektronenlinsen montiert, gegenüber davon eine Vorrichtung zum Elektrennachweis. Durch das Zusammenspiel aller Komponenten ist es möglich, Elektronen aus einem Bereich vor den Linsen in einer Raumdimension fokussiert und gleichzeitig energieaufgelöst zu detektieren.

¹²VG Scienta AB, P.O. Box 15120, SE-750 15 Uppsala, Schweden

3.4.1 Funktionsweise des Analysators

Der Bereich außerhalb der Linsen ist feldfrei. Tritt ein Elektron durch die Apertur (siehe Abbildung 3.13), so wird es mit den Elektronenlinsen auf den Eintrittsspalt in die Hemisphären fokussiert. Dabei wird es außerdem beschleunigt oder abgebremst, je nachdem ob seine Energie kleiner oder größer als die sogenannte Passenergie ist. Die Passenergie entspricht der Geschwindigkeit, die ein Elektron hat, das den nachfolgenden Analysator auf einer zentralen und halbkreisförmigen Trajektorie durchläuft. Sie wird mittels der Potenzialdifferenz zwischen den beiden Hemisphären eingestellt. Ein Elektron mit Passenergie durchläuft eine Keplerbahn um den Mittelpunkt der Hemisphären, von der etwas schnellere oder langsamere Elektronen entsprechend nach außen bzw. innen abweichen. Auf dem Detektor wird diese radiale Dispersion als Ortsinformation registriert. Elektronen mit mehr als $\pm 4\%$ Abweichung von der Passenergie erreichen nicht den Detektor.

Wie bereits angedeutet, erzeugen die Linsen auf dem Eintrittsspalt ein Abbild des Wechselwirkungszentrums. Am Detektor werden die Elektronen ebenfalls fokussiert, allerdings nur noch entlang der Achse senkrecht zur Bewegungsebene der Elektronen im Analysator (also senkrecht zur Zeichnungsebene des unteren Teils in Abbildung 3.13). Im Folgenden wird diese Richtung als die *nicht-dispersive* Koordinate bezeichnet. Die Energieauflösung erfolgt in der senkrecht dazu liegenden radialen Richtung, der *dispersiven* Koordinate. Sie hängt von der Größe des Eintrittspaltes ab und kann auf Werte zwischen $1,5 - 0,2\%$ der Passenergie eingestellt werden.

3.4.2 Der Elektronennachweis

Der Detektor für den Elektronennachweis setzt sich aus zwei aufeinandergelegten abgestimmten MCPs mit 50 mm Durchmesser und je 1 mm Dicke zusammen. Sie werden dicht hinter einem feinen Kupfernetz angebracht, das die positive Hochspannung der MCP-Vorderseite gegen den hemisphärischen Bereich des Analysators abschirmt, aber Elektronen passieren lässt. Trifft ein Elektron auf den ersten MCP, so wird eine Elektronenlawine erzeugt, die mit hoher Geschwindigkeit die Rückseite des hinteren MCP verlässt. Im konventionellen Aufbau des Scienta-Analysators erzeugt diese Elektronenwolke auf einem dahinter befindlichen Fluoreszenzschirm einen Leuchtpunkt, der mit einer CCD-Kamera erfasst und mit einer Software ausgewertet wird. Allerdings beträgt die Auslesefrequenz der Kamera nur 15 Hz, was für ein Koinzidenzexperiment zu langsam ist. Deshalb kann optional der Aufbau aus MCP und Fluoreszenzschirm durch einen schnellen Detektor ersetzt werden, der auf dem Delayline-Prinzip (engl. für *Verzögerungsleitung*) basiert. Diese Option wurde bereits in früheren Arbeiten ausführlich beschrieben [111].

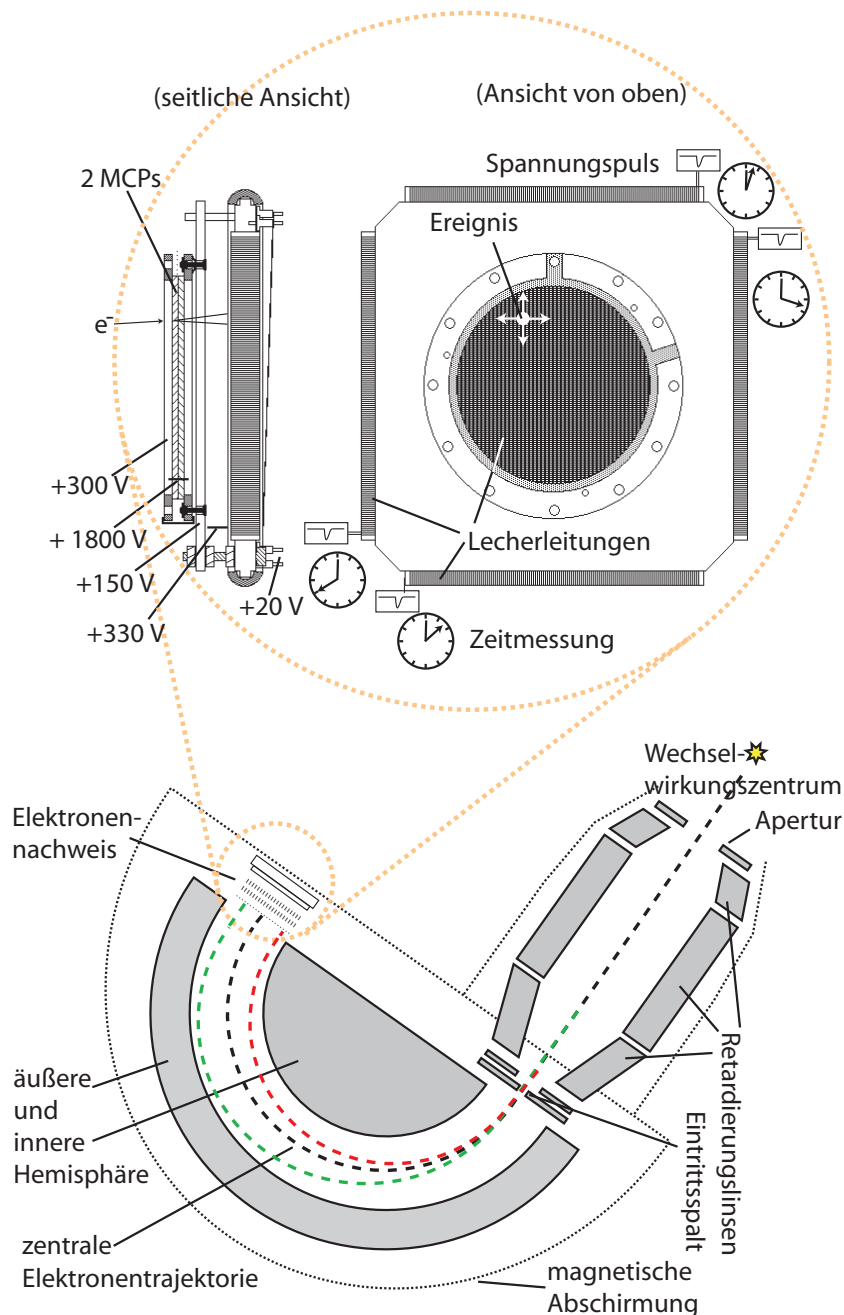


Abbildung 3.13: Im unteren Teil der Zeichnung ist der Analysator (Scienta ES200) mit den wichtigsten elektronenoptischen Elementen im Querschnitt dargestellt. Zur Verdeutlichung des dispersiven Effektes sind außerdem die Flugbahnen von senkrecht einfallenden Elektronen eingezeichnet, die im Analysator eine kinetische Energie größer (grün), gleich (schwarz) oder kleiner (rot) der Passenergie haben. Für den schnellen Elektronennachweis ist der hemisphärische Elektronenanalysator mit einer Delayline-Anode (im orangenen Kreis) ausgerüstet worden. Nach dem Auftreffen eines Elektrons tritt aus der Rückseite der MCPs eine Elektronenwolke, trifft auf einen kleinen Bereich der Lecherleitungen und erzeugt in alle vier Richtungen laufende elektrische Pulse.

Die Delayline-Anode¹³ besteht aus einem Raster zweier eng nebeneinander gewickelter Lecherleitungen, auf denen die Elektronenwolke Spannungspulse erzeugt, die sich in alle vier Richtungen ausbreiten. Aus der Laufzeit dieser Spannungspulse lässt sich sehr genau auf den gemeinsamen Entstehungsort schließen. Die in Abbildung 3.13 eingetragenen Spannungen beziehen sich auf das der Passenergie entsprechende Potenzial des Analysators. Auf diese Weise werden die Spannungen der Delayline-Anode erdungsfrei gehalten, so dass die Elektronenwolken sowohl beim Austritt aus dem Analysator (+300 V) als auch in Richtung Lecherleitung (+330 V) eine Beschleunigung unabhängig von der Passenergie erfahren. Dies ist erforderlich, um für verschiedene Passenergien eine konstante Detektortransmission zu gewährleisten.

3.4.3 Flugzeitdispersion und -aberration

Für die Koinzidenzmessungen ist es notwendig, dass der Detektionszeitpunkt unabhängig vom Auftreffort der Elektronen auf der Delayline-Anode gemessen wird. Denn abhängig von der Energie bzw. Position der Elektronen laufen die Spannungspulse in unterschiedlich langen Zeiten durch die Lecherleitungen. In der nachfolgenden Signalelektronik suggeriert dies scheinbar unterschiedliche Auftreffzeitpunkte, selbst wenn alle Elektronen gleichzeitig entstünden bzw. gleichzeitig den Detektor erreichten. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Spannungspulse ist mit ca. 1 ns/mm angegeben, was bei einem Durchmesser von 50 mm eine Unsicherheit von 50 ns für den Elektronennachweis bedeuten würde. Für energetisch hochaufgelöste Messungen sind aber Genauigkeiten im Sub-Nanosekundenbereich notwendig. Deshalb erweiterten wir vakuumseitig die Versorgungsleitung zur MCP-Anode mit einem parallel geschalteten Kondensator. Auf diese Weise lässt sich der kurze Zusammenbruch der Hochspannung bei Elektronendetektion kapazitiv auskoppeln. Dieses MCP-Scienta-Signal definiert unabhängig von der Delayline-Anode den Zeitpunkt des Elektronennachweises.

In Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie benötigen die Elektronen unterschiedlich lange Zeiten, um vom Wechselwirkungszentrum bis zum Detektor zu gelangen. Schnellere Elektronen erreichen die Linsensektion des Scienta-Analysators in kürzerer Zeit als zum gleichen Zeitpunkt emittierte langsamere Elektronen und haben längere (äußere) Bahnen in den Hemisphären des Analysators zurückzulegen. Folglich geht in die Messung des Nachweiszeitpunktes die Energie mit ein, was hier als Flugzeitdispersion bezeichnet wird. Für die Koinzidenzmessungen möchte man jedoch den Nachweiszeitpunkt mit dem Entstehungszeitpunkt korrelieren und nicht mit der kinetischen Energie. Diese Flugzeitdispersion lässt sich bei der Signalauswertung korrigieren, indem die energieabhängige Zeitdifferenz des MCP-Scienta-Signals bezüglich des BESSY-internen Taktsignals (Bunchmarker) berücksichtigt wird.

¹³RoentDek Handels GmbH, Im Vogelshaag 8, 65779 Kelkheim-Ruppertshain

Darüber hinaus hängt die Flugzeit der Elektronen vom Eintrittswinkel in den Scienta ab. Selbst *isoenergetische* Elektronen beschreiben, je nach Emissionsrichtung, verschiedene Trajektorien mit *verschiedenen* Flugzeiten, so dass auch ihre Ankunftszeiten nicht alle gleich sind. Diese Flugzeitaberration ist unvermeidbar, hängen die eingeschlagenen Trajektorien doch von keinem kontrollierbaren Parameter ab. Ihr Wert kann aber mit einem kleinen Eintrittsspalt und einer hohen Passenergie klein gehalten werden. In seiner Dissertation hat O. Kugeler die Werte für die Flugzeitverbreiterung sämtlicher Kombinationen aus Eintrittsspalt und Passenergie analytisch berechnet [102].

3.5 Prinzipien der Koinzidenzmessungen

Als Koinzidenz wird das Zusammentreffen von Ereignissen innerhalb eines bestimmten Zeitintervalls bezeichnet. Bei den hier vorgestellten Experimenten wird der Nachweiszeitpunkt eines Elektrons in den Flugzeitspektrometern mit dem eines zweiten Elektrons im hemisphärischen Analysator verglichen. Ein koinzidentes Ereignis liegt dann vor, wenn beide Elektronen innerhalb eines physikalisch sinnvollen Zeitintervalls, in dem es also zur Doppelionisation kommen kann, erfasst werden. Häufen sich zu bestimmten Zeitpunkten die koinzidenten Ereignisse, so kann auf einen gemeinsamen Entstehungsort (Atom, Molekül, Cluster) geschlossen werden. Die Messung dieses Nachweiszeitpunktes muss entsprechend genau erfolgen. Da die Energie der Elektronen in den TOFs über die Flugzeiten bzw. über die Nachweiszeitpunkte bestimmt wird, typischerweise in der Größenordnung von 10^{-7} s, würden Messungenauigkeiten von wenigen Nanosekunden zu Ungenauigkeiten bei der Energiebestimmung führen. Deshalb verlangen die für diese Arbeit durchgeführten energieaufgelösten Elektron-Elektron-Koinzidenzmessungen eine schnelle Elektronik im Sub-Nanosekundenbereich.

Die verstärkten Signale aus den TOFs und aus der Delayline-Anode werden jeweils in einen CFD (engl. *constant fraction discriminator*¹⁴) geschickt (siehe Abbildung 3.14). Dadurch lässt sich die Ankunftszeit unabhängig von der von Puls zu Puls variierenden Pulshöhe auf 50 – 200 ps genau bestimmen. Die TOF-Signale werden anschließend disjunktiv verknüpft (ODER-Schaltung) und an die TDC-Einheit¹⁵ (engl. *time-to-digital converter*) mit einer Zeitauflösung von 60 ps weitergegeben. Die ODER-Verknüpfung geschieht allein deshalb, weil nicht mehr als vier TDC-Kanäle verfügbar sind. Allerdings verschlechtert sich durch diese Zusammenschaltung der TOFs die Zeit- und damit die Energieauflösung, da der zeitliche Abgleich aller TOFs nur bis auf ca. 1 ns gelingt. Darüber hinaus funktioniert der Abgleich nur für einen gewissen Bereich der kineti-

¹⁴CF 4000 quad 100 MHz CFD, EG&G Ortec sowie DLA-TR6, RoentDek Handels GmbH

¹⁵GPTA mbH, Dülmener Pfad 5, 13507 Berlin

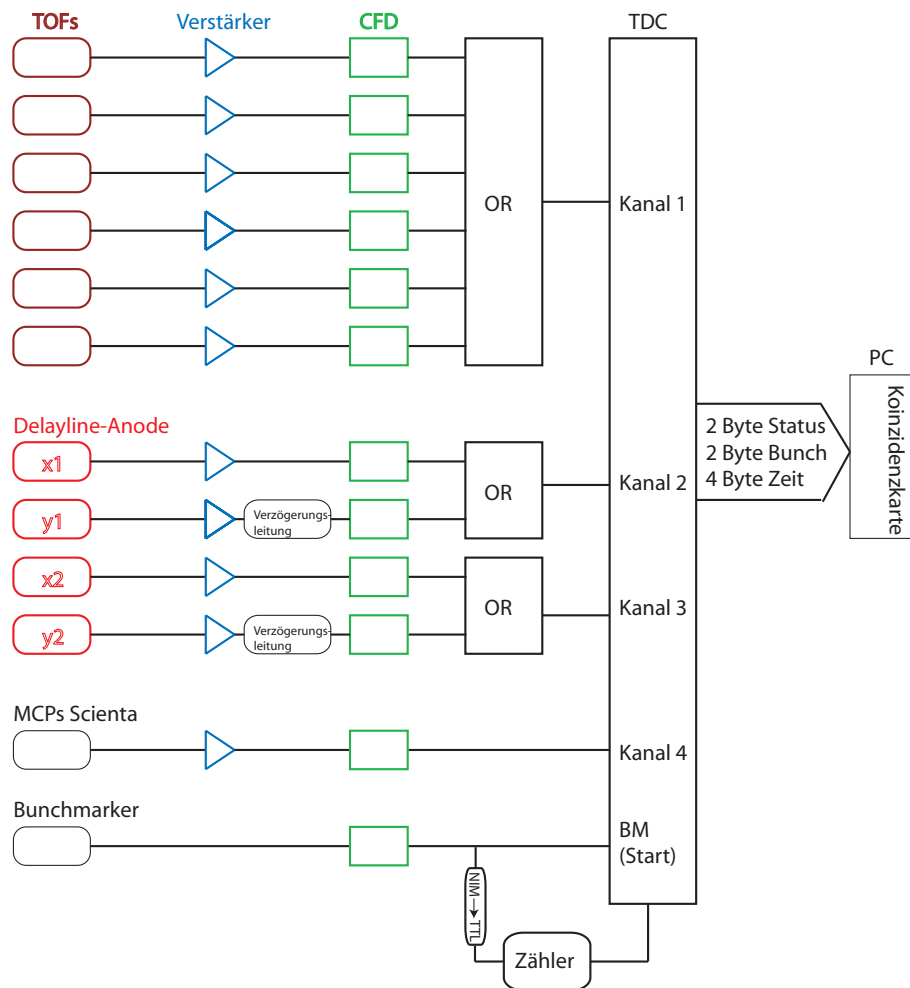


Abbildung 3.14: Schema der Signalführung für Elektron-Elektron-Koinzidenzmessungen an einem Synchrotron. Während es im Single-Bunch-Modus ausreichend ist, alle Signale bezüglich des Bunchmarkers zu messen, muss im Multi-Bunch-Modus die Zeitkorrelation zwischen zwei Elektronen ausgenutzt werden. Deshalb wird zusätzlich die genaue Eintreffzeit eines Elektrons im Scienta registriert. Die Verzögerungsleitungen sind notwendig, um auch nach der Veroderung die jeweils beiden Enden der Delayline eindeutig zuzuordnen zu können.

schen Energie der Elektronen und muss für andere Energien abermals vorgenommen werden. Der Grund dafür liegt in den selbst für isoenergetische Elektronen ungleichen Flugzeiten von TOF zu TOF, wahrscheinlich verursacht durch das kleine Restmagnetfeld in der Vakuumkammer.

Wie in Abbildung 3.14 gezeigt, werden die ODER-verknüpfte Signale aus der Delayline-Anode jeweils auf einen TDC-Kanal gegeben. Daraus kann später das Ano-

denbild rekonstruiert werden. Voraussetzung für diese Vorgehensweise ist die Fähigkeit der TDC-Einheit, auf einem Kanal pro Messzyklus mehrere Ereignisse detektieren zu können (Multihitfähigkeit). Der vierte TDC-Kanal wird mit dem MCP-Signal des Scienta-Analysators belegt und dient, wie unten begründet, als Referenzzeitpunkt für ein Scienta-Elektron, was essentiell für Messungen im Multi-Bunch-Modus ist.

Zur Steuerung der Auswerteelektronik ist die Verwendung eines Taktsignals notwendig. Dafür bietet sich der Bunchmarker aus dem HF-Hohlraumresonator des Speicherrings an. Dieses Signal wird alle 800 ns gesendet, was genau der Umlaufzeit der Elektronen entspricht. In der TDC-Einheit dient das Bunchmarker-Signal als Startsignal für einen Messzyklus. Den Eingangssignalen auf den Kanälen 1 bis 4 wird innerhalb eines Messzyklus ein Zeitwert zugeordnet. Um auch über längere Zeitspannen als über wenige Mikrosekunden hinweg die Ereigniszeiten messen zu können, muss jedes einzelne Bunchmarker-Signal mit einer zeitlichen Signatur versehen werden. Dazu wird mit dem Bunchmarker ein Zähler getriggert, der alle Bunchmarker registriert und als Bunchmarker-Signatur an die TDC-Einheit übergibt. Durch die Kombination von Zyklusnummer und Bunchmarker kann eine fast beliebig lange Messdauer erreicht werden.

Der Bunchmarker startet bei Zykluswechsel im TDC-Modul abwechselnd einen von zwei TDC-F1-Chips¹⁶ (Zeitauflösung: 60 ps), so dass keine Totzeit existiert. Die Signale in den jeweiligen TDC-Kanälen dienen als separate Stop-Pulse. Welcher TDC-Kanal gestoppt hat, steht in der Statusinformation geschrieben. Schließlich werden aus dem TDC-Modul 4 Byte Zeitinformation, 2 Byte Bunchmarker-Information und 2 Byte Statusinformation an den Daten-PC übergeben. Mit dem Programm IDL¹⁷ lassen sich die Signale nach gewissen Kriterien so ordnen, dass zweidimensionale Koinzidenzkarten erstellt werden können. Eine Koinzidenzkarte ist eine zweidimensionale Darstellung des Flugzeitspektrums in Abhängigkeit von der Energie der im Scienta-Analysator koinzident gemessenen Elektronen.

Die gemessenen Elektronenpaare setzen sich aus echten und zufälligen Koinzidenzen zusammen. Eine echte Koinzidenz gehört zu *einem* Ionisationsereignis, während die Elektronen einer zufälligen Koinzidenz durch *zwei verschiedene* Ionisationsereignisse erzeugt worden sind (Abbildung 3.15). Da bei den hier betrachteten physikalischen Vorgängen nur die echten Koinzidenzen von Interesse sind, muss eine Methode gefunden werden, mit der die Anzahl und die spektrale Verteilung der zufälligen Koinzidenzen abgeschätzt werden kann. Wenn dies gelingt, lassen sich die Spektren der zufälligen Koinzidenzen von den gemessenen Koinzidenzspektren abziehen; es bleiben dann Schätzwerte für die Spektren der echten Koinzidenzen. Das Auftreten zufälliger

¹⁶acam-messelectronic gmbh, Am Hasenbiel 27, 76297 Stutensee-Blankenloch

¹⁷ITT Visual Information Solutions, 4990 Pearl East Circle Boulder, CO 80301, USA

Koinzidenzen kann prinzipiell bei sehr kleinen Ereignisraten vermieden werden, mit unserer Apparatur würden sich dann jedoch inakzeptabel lange Messzeiten ergeben. Die verwendeten Methoden für die Abschätzung der zufälligen Koinzidenzen unterscheiden sich je nachdem, ob die Messungen im Single- oder Multi-Bunch-Modus von BESSY durchgeführt wurden. Tatsächlich erhält man mit der hier verwendeten Apparatur ein akzeptables Verhältnis von zufälligen zu echten Koinzidenzen nur im Multi-Bunch-Modus, was erst im Verlauf der Messungen erkannt wurde und im Folgenden näher begründet wird. Zunächst soll die Methode zur Ermittlung der zufälligen Koinzidenzen im Single-Bunch-Modus vorgestellt werden.

3.5.1 Koinzidenzmessungen im Single-Bunch-Modus

Im Single-Bunch-Modus bei BESSY beträgt die Zeitdauer zwischen zwei Lichtblitzen 800 ns. Dieser zeitliche Abstand ist, verglichen mit den typischen Flugzeiten der Elektronen (einige 100 ns), groß genug, um die detektierten Elektronen den Lichtblitzen eindeutig zuordnen zu können. Voraussetzung dafür ist allerdings, dass die Zeitdifferenz zwischen der Emission beider zu einem Doppelionisationsprozess gehörenden Elektronen höchstens einige Hundert Nanosekunden beträgt. Diese Bedingung wird bei den von uns untersuchten Auger- und ICD-Prozessen sehr gut erfüllt, da sie auf Zeitskalen von Femtosekunden ablaufen.

Die Messung der Ankunftszeiten kann nun bezüglich des Taktsignals der Lichtblitze (Bunchmarker) erfolgen. Mit Hilfe der Datenverarbeitung lässt sich nun gezielt nach einer bestimmten Anzahl von Elektronen innerhalb eines vom Bunchmarker gestarteten Messintervalls suchen. Die Detektion von genau zwei Elektronen, einem in den TOFs und einem im Scienta-Analyator, wird als Koinzidenz gewertet. Es kann auch nach TOF-TOF-Elektronenkoinzidenzen gesucht werden, was aber aus verschiedenen Gründen der Zweckmäßigkeit hier nicht weiter verfolgt wird.

Die Menge der gemessenen Elektronenpaare enthält sowohl echte als auch zufällige Koinzidenzen. Die Elektronen einer zufälligen Koinzidenz stammen aus zwei voneinander unabhängigen Ionisationsprozessen innerhalb des gleichen Messintervalls. Um ein Maß für die Anzahl und spektrale Verteilung der zufälligen Koinzidenzen zu finden, lässt sich diese Unabhängigkeit der Ionisationsprozesse ausnutzen. Als zufällige Koinzidenz kann deshalb auch ein Elektronenpaar angesehen werden, dessen Elektronen in unterschiedlichen Messintervallen erzeugt wurden. Solche Elektronenpaare müssen aufgrund der Quasi-Gleichzeitigkeit eines Doppelionisationsprozesses aus unterschiedlichen Ionisationsprozessen kommen und sind somit allesamt zufällige Koinzidenzen. Die Wahrscheinlichkeit für eine zufällige Koinzidenz aus unterschiedlichen Messintervallen ist genauso groß wie die für zufällige Koinzidenzen aus dem gleichen Messintervall,

da die Emission beider Elektronen unabhängig voneinander erfolgt. Die so ermittelten rein zufälligen Koinzidenzen können von der Menge der (innerhalb eines Messintervalls) aufgenommenen gesamten Koinzidenzen abgezogen werden. Übrig bleiben die Elektronenpaare, die in jeweils einem korrelierten Doppelsonisationsprozess entstanden sind. Um zu erläutern, warum sich überhaupt eine spektrale Verteilung echter Koinzidenzen ausbildet, werden der Einfachheit halber ausschließlich Doppelsonisationsereignisse angenommen. Zudem soll das Messintervall deutlich länger sein als die zeitliche Auflösung, so dass jede echte Koinzidenz erfasst wird. Die Wahrscheinlichkeiten für die Detektion echter und zufälliger Koinzidenzen, P_{echt} und P_{zuf} , berechnen sich aus Nachweiseffizienz P_{det} und der Ionisationswahrscheinlichkeit eines Moleküls je Photon P_{ion} zu

$$\begin{aligned} P_{echt} &= P_{det}(a) \cdot P_{det}(a) \cdot P_{ion}(a) \cdot N_{Ph} \cdot N_{Mol} \\ P_{zuf} &= P_{det}(a) \cdot P_{det}(b) \cdot P_{ion}(a) \cdot N_{Ph} \cdot N_{Mol} \cdot P_{ion}(b) \cdot N_{Ph} \cdot N_{Mol}, \end{aligned} \quad (3.4)$$

wobei N_{Ph} die Anzahl der Photonen und N_{Mol} die Anzahl der Moleküle im Wechselwirkungsvolumen sind. Die Buchstaben in den runden Klammern bezeichnen die Ionisationsereignisse. Da bei Gasphasenexperimenten mit Synchrotronlicht die Ereignisrate pro Messintervall (~ 800 ns) immer viel kleiner als Eins ist, werden echte Koinzidenzen mit einer höheren Wahrscheinlichkeit registriert als zufällige. Schließlich erfordert eine zufällige Koinzidenz die Ionisation von zwei Emittenten, im Gegensatz zur echten Koinzidenz, wo beide Elektronen den gleichen Ursprungsort haben. Deshalb ergibt die Differenz zwischen Koinzidenzen des gleichen Messintervalls und Koinzidenzen aus verschiedenen Messintervallen einen Wert größer Null.

Aber selbst im Falle vergleichbarer Wahrscheinlichkeiten heben sich die echten Koinzidenzen heraus, sobald mindestens eine Elektronengruppe (z. B. Photoelektronen) eine nicht-kontinuierliche spektrale Verteilung aufweist. Dann erscheinen bei bestimmten Energiekoordinaten mehr Koinzidenzen als in anderen Energiebereichen. Die Koinzidenzintensität in diesen zweitgenannten Bereichen kann, nicht-kontinuierliche spektrale Verteilung vorausgesetzt, als Untergrund subtrahiert werden.

3.5.2 Koinzidenzmessungen im Multi-Bunch-Modus

Im Multi-Bunch-Modus beträgt der Abstand zwischen zwei Elektronenpaketen statt 800 ns nur 2 ns, so dass die echten von den zufälligen Koinzidenzen mit einer anderen Methode als im Single-Bunch-Modus unterschieden werden müssen. Dabei wird in Relation (3.4) ausgenutzt, dass die Verteilung der echten Koinzidenzen nur von einem Ionisationsereignis bzw. Zeitpunkt abhängt, die der zufälligen Koinzidenzen von zwei

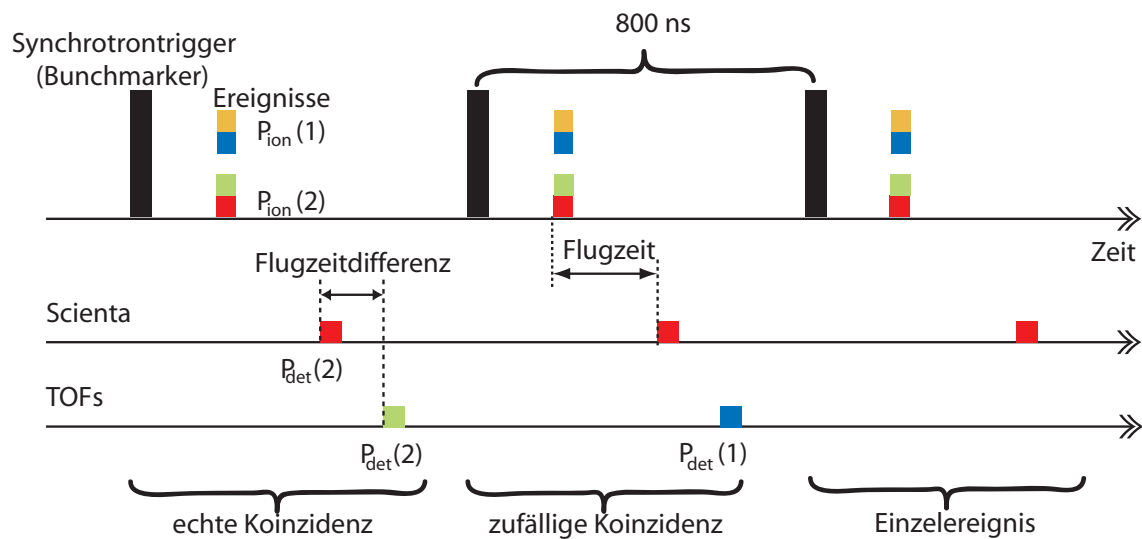


Abbildung 3.15: Die Möglichkeiten einer Elektronenmessung im Single-Bunch-Modus (von links nach rechts): beide Elektronen (farbige Quadrate) kommen vom *selben* Emittent (echte Koinz.), beide kommen von verschiedenen Emittenten (zufällige Koinz.), nur ein bzw. kein Elektron erreicht den Detektor (keine Koinz.). Die letzten beiden Möglichkeiten sind aufgrund der kleinen Raumwinkel unserer Detektoren um mehrere Größenordnungen wahrscheinlicher als die ersten beiden. Die Ereignisse werden durch Röntgenblitze erzeugt, der Bunchmarker (hier schwarz gezeichnet) ist das im gleichen Takt gelieferte elektronische Signal. Beide stehen in einem festen Zeitabstand zueinander, so dass sich mit dem Bunchmarker der Zeitpunkt der Ereigniserzeugung determinieren lässt.

Ionisationsereignissen. Ist erst einmal ein Elektron bei bekannter Energie registriert worden, so ist die Detektionswahrscheinlichkeit des zugehörigen *echten* (zweiten) Elektrons nur eine Frage seiner Energie (bzw. Flugzeit). Im Gegensatz dazu würde die Detektionswahrscheinlichkeit für ein *zufälliges* (zweites) Elektron vom Zeitpunkt des zweiten Ionisationsereignis abhängen, doch der ist quasi kontinuierlich gegeben (alle 2 ns). Bezüglich eines gemessenen Ereignis verteilen sich die zufälligen Ereignisse also unstrukturiert und die echten Ereignisse aufgrund der begrenzten Energieverteilung der beteiligten Elektronen strukturiert.

Für unsere Messungen wählten wir deshalb die gemessenen Elektronen im Scienta als Referenzzeitpunkt. Alle weiteren Ereignisse werden bezüglich dieser Referenz als Flugzeitdifferenz zwischen TOF-Elektron und Scienta-Elektron in der Koinzidenzkarte aufgetragen. Durch Kalibrierung kann die Flugzeitdifferenz mit einer Energiedimension versehen werden. Mit dieser Methode lassen sich selbst mit einer kontinuierlichen

Lichtquelle Koinzidenzen messen, was für Experimente mit Flugzeitspektrometern bemerkenswert ist.

Notwendigerweise muss der Referenzzeitpunkt unabhängig von der Energie sein. Von daher konnten nicht die Signale der Delayline-Anode verwendet werden, statt dessen wurde der kapazitiv ausgekoppelte Spannungszusammenbruch der Scienta-MCPs genutzt. Wie in Abschnitt 3.4.3 erklärt, schwankt auch dieses Signal aufgrund von Flugzeitdispersion und -aberration im Scienta-Analysator. Die Stärke der Flugzeitdispersion kann mithilfe von Kalibrationsmessungen bestimmt und in der Auswertung korrigiert werden. Die Flugzeitaberration ist unvermeidbar und lässt sich nur mit kleinen Scienta-Eintrittsspalten und hohen Passenergien verbessern [111]. Bei den Koinzidenzmessungen wird die Flugzeit und somit die Energie der TOF-Elektronen bezüglich des Detektionszeitpunktes eines koinzidenten Scienta-Elektrons gemessen. Die zeitliche Unsicherheit bei der Bestimmung dieses Referenzzeitpunktes wirkt sich somit auf die Flugzeitbestimmung in den TOFs aus, was gleichbedeutend mit einer Verschlechterung der Energieauflösung ist. Deshalb muss die Zeitauflösung der Flugzeitspektrometer so groß sein, dass zusätzlich zu den apparativen Verbreiterungen der TOFs auch die Flugzeitaberration im Scienta-Analysator überwunden wird.

Wie in Formel (3.4) angeführt, hängt die Anzahl echter Koinzidenzen N_{echt} linear von der Ionisationswahrscheinlichkeit, von der Anzahl der Moleküle N_{Mol} und von der Photonenzahl N_{Ph} ab. Dagegen steigt die Anzahl der zufälligen Koinzidenzen N_{zuf} mit diesen Größen *quadratisch* an. Ein Ergebnis ist umso aussagekräftiger, je kleiner der relative Fehler wird. Folgen die Ereigniszahlen der Koinzidenzen einer Poisson-Verteilung, so ergibt sich der relative Fehler zu

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{\sqrt{N_{zuf}}}{N_{echt}} = \frac{\sqrt{(P_{ion} \cdot N_{Ph} \cdot N_{Mol})^2}}{P_{ion} \cdot N_{Ph} \cdot N_{Mol}}, \quad (3.5)$$

er ist also unabhängig von der Ereignisrate. Durch höheren Gasdruck (großes N_{Mol}) oder mehr Licht lassen sich zwar höhere Koinzidenzzählraten erzielen, dadurch verändert sich aber nicht die statistische Signifikanz der Signale. Einzig und allein lange Messzeit und gute Nachweiswahrscheinlichkeit der Detektoren verbessern letztere.

Sucht man nach dem Verhältnis der Koinzidenzintensitäten G (Koinzidenzen pro Zeitfenster), dann geht in Anlehnung an [9] außerdem die zeitliche Auflösung $\Delta\tau$ mit ein:

$$\frac{G_{echt}}{G_{zuf}} \approx \frac{N_{echt}}{N_{zuf} \Delta\tau}. \quad (3.6)$$

Das heißt, je länger die Korrelationszeit für die Erfassung echter Koinzidenzen ist, desto mehr zufällige Koinzidenzen werden gemessen. Eine detaillierte Behandlung des

Untergrundes zufälliger Koinzidenzen bei APECS unter Berücksichtigung der Zeitstruktur der Synchrotronstrahlung und der Detektorauflösung findet sich in [112]. Die darin empfohlene Koinzidenzzählrate ist allerdings viel zu klein für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Koinzidenzexperimente, in denen ein Kompromiss gefunden werden musste zwischen Koinzidenzrate und statistischer Signifikanz.

3.5.3 Kalibrierung der TOFs und der Koinzidenzkarten

Aus Flugzeitmessungen lässt sich die kinetische Energie prinzipiell direkt bestimmen. Da die TOFs jedoch immer mit Retardierungsspannungen betrieben und dadurch die Elektronen in ihrer Geschwindigkeit willkürlich beeinflusst werden, versagt die einfache Zeit-Energie-Relation $E_{kin} = \frac{1}{at^2}$ oft und muss durch Terme wie

$$E_{kin} = \frac{1}{at^2 + bt} + const. \quad (3.7)$$

ersetzt werden. Die zusätzliche Konstante entspricht dann ungefähr der höchsten Retardierungsspannung, treffen doch Elektronen mit einer Energie entsprechend dieser Spannung erst nach unendlicher Zeit t ein. Im Single-Bunch-Modus können die Parameter a und b durch eine Messreihe bekannter Photolinien bei verschiedenen Photonenenergien gefunden werden.

In den meisten Fällen ist für die Diskussion der Koinzidenzkarten nicht die absolute kinetische Energie der Elektronen notwendig, sondern die relative Energie. Man möchte wissen, welchem Flugzeitintervall wieviel Energiedifferenz entspricht. Das ist auch wichtig, um bei der Zeit-zu-Energie-Transformation die spektrale Intensität zu erhalten. Fehler seitens der Photonenenergie können ausgeschlossen werden, wenn eine bekannte Feinstruktur-Doppellinie bei verschiedenen Photonenenergien gemessen wird. Aus beiden simultan aufgenommenen Flugzeitserien kürzen sich dann die absoluten Photonenenergien heraus. Die relative Verschiebung der Photonenenergie geht zwar mit ein, kann aber im Vergleich zur absoluten Photonenenergie wesentlich genauer angegeben werden. Stellen t_1 und t_2 die Flugzeiten der beiden Photolinien m und n bei verschiedenen Photonenenergien (hier als Indizes 1 und 2 angegeben) dar, so kann das Gleichungssystem

$$E_{FS} = \frac{1}{at_1(m)^2 + bt_1(m)} - \frac{1}{at_1(n)^2 + bt_1(n)} \quad (3.8)$$

$$E_{FS} = \frac{1}{at_2(m)^2 + bt_2(m)} - \frac{1}{at_2(n)^2 + bt_2(n)} \quad (3.9)$$

leicht nach den unbekanntenen Parametern a und b aufgelöst werden. Der Wert für die Feinstrukturaufspaltung E_{FS} ist für viele Gase aus der Literatur bekannt. Somit lässt

sich die Flugzeitachse in eine Energieachse transformieren, auf der die relativen Energien der Elektronen zueinander genau bestimmt werden kann.

Wenn im Multi-Bunch-Modus gemessen wird, werden die koinzidenten TOFs-Elektronen mit einer Flugzeitdifferenz zu einem Elektron im Scienta-Analysator erfasst, und man muss mit weiteren Messungen und Rechnungen die genaue kinetische Energie bestimmen. Deshalb ist es eine bequeme Methode, die Koinzidenzkarte direkt zu kalibrieren, und zwar gleich beide Energieachsen. Wenn alle Spektrometer die für das Experiment gewünschten Einstellungen haben, wird ein Gas mit bekannten Auger- und Ionisationsenergien, zum Beispiel Argon, eingelassen, und es wird bei verschiedenen Photonenenergien dessen Koinzidenzspektrum aufgenommen. Weist das Auger-Spektrum dabei mehr als eine Linie auf, so lässt sich damit außerdem die Flugzeitdispersion im Scienta-Analysator korrigieren. Abschließend muss noch in einer (nicht-koinzidenten) Messung der totalen Elektronenausbeute die genaue Photonenenergie bestimmt werden. Dazu wird die Photonenenergie über einen Bereich mit bekannten resonanten Auger-Linien gefahren und gleichzeitig die Elektronenausbeute gemessen. Solche Scans sind für viele Gase in der Literatur dokumentiert und können als Referenz herangezogen werden.

Um die spektrale Intensität zu erhalten, muss nach der Umrechnung der Flugzeitachse in eine Energieachse auch eine entsprechende Transformation des Flugzeitspektrums in ein Energiespektrum erfolgen. Ist S_t das Flugzeitspektrum dargestellt über der Zeit und S_E jenes über der Energie, so lautet die Vorschrift für das Energiespektrum

$$S_E = -S_t \frac{dt}{dE}. \quad (3.10)$$

Als Resultat erhält man eine zweidimensionale Karte von Koinzidenzereignissen pro Energieintervall der Auger-Elektronen und pro Energieintervall der Photoelektronen.

3.6 Durchführung einer Strahlzeit

Um dem interessierten Leser eine Vorstellung vom experimentellen Ablauf zu vermitteln, seien hier einige unerlässliche Schritte aufgezählt, die oft unter erheblichem Zeitdruck durchgeführt werden. Zunächst erfolgt der Transport der Vakuumkammer samt Equipment zum Strahlrohr (3 Std.). Anschließend wird mit Hilfe des sichtbaren Anteils der Synchrotronstrahlung die Vakuumkammer so ausgerichtet, dass das Licht ungehindert passieren kann und der Fokus in ihrem Mittelpunkt liegt (1 – 5 Std.). Wenn dies geschehen ist, kann die Kompensation des Magnetfeldes erfolgen, sämtliche Peripheriegeräte (Pumpen, Elektrik, Kühlwasser- und Druckluftversorgung etc.) werden angeschlossen (6 Std.), die Kammer wird evakuiert und zwecks Verbesserung des Vakuums

Tabelle 3.1: Strahlzeiten unter Beteiligung des Autors. Abkürzungen: Multi-Bunch-Modus (MBM), Single-Bunch-Modus (SBM), Undulator (UE), Plain grating mirror (PGM), Spherical grating mirror (SGM), toroidal grating mirror (TGM), time-of-flight spectrometer (TOFs), interatomic Coulombic decay (ICD), electron transfer mediated decay (ETMD), Auger-photoelectron coincidence spectroscopy (APECS), circular dichroism in the photoelectron angular distribution (CDAD), Arbeitsgruppe Olle Björneholm (AGOB), Arbeitsgruppe Ivan Powis (AGIP), Axel Reinköster (AR), Oliver Kugeler (OK), Silko Barth (SB), Sanjeev Joshi (SJ), Simon Marburger (SM), Toralf Lischke (TL), Uwe Hergenhahn (UH)

Datum	Strahlrohr	Experimentatoren	Messung
07/08 2004	UE125-PGM MBM	UH, SB, SM, SJ AGOB	Resonanter ICD in Clustern
09/10 2004	UE52/2-SGM SBM	UH, SB, SJ, OK	alte TOFs, Misch-ICD in Ne-Ar-Clustern
01/02 2005	UE56/2-PGM MBM	UH, SB, SJ AGIP	CDAD von Carvon
05 2005	UE52/2-SGM SBM	UH, SB, SJ	APECS mit alten TOFs, Flugzeitverbreiterung im Scienta
06 2005	UE125-PGM MBM	UH, SB, SJ, AGOB	Wirkungsquerschnitte in Argon-Clustern
07 2005	TGM 7 SBM	UH, SB, SJ	Testen der neuen TOFs
10 2005	TGM 4 MBM	UH, SB, SJ, AR	Ionen-TOF an Clustern
12 2005	UE52-SGM SBM	UH, SB, SJ, AR	Suche nach ICD, Ionen- Koinzidenzen an H ₂ O-Clustern
01/02 2006	UE52-SGM MBM	UH, SB, SJ	APECS an CO
02/03 2006	UE56/-PGM MBM	UH, SB, SJ AGIP	CDAD von Fenchon und Alanin
05 2006	UE56/2-PGM MBM, SBM	UH, SB, SJ,	APECS an CO und CF ₄ , Koinzidenzen an H ₂ O-Clustern
08/09 2006	UE112-PGM MBM	UH, SB, TL,	Suche nach ICD und ETMD in H ₂ O-Clustern
11/12 2006	UE52-SGM SBM, MBM	UH, SB, SM, TL	APECS an CO, CF ₄ , O ₂ und H ₂ O-Clustern, Suche nach ICD- Koinzidenzen an H ₂ O-Clustern
04 2007	TGM 4 SBM, MBM	UH, SB, TL,	ICD in Ne-Clustern ICD in H ₂ O-Clustern

wird die differentielle Druckstufe zum Strahlrohr hin ausgeheizt (12–16 Std.). Generell muss nach jedem Belüften mindestens ein halber Tag vergehen, bevor die Hochspannungen der Detektoren hochgefahren werden dürfen, da es ansonsten zu elektrischen Überschlägen bzw. zu Zerstörungen der MCPs kommt.

Sobald das Vakuum gut genug ist, beginnt man mit der Feinjustage der Kammer, bis der Scienta-Analysator ein adäquates Elektronensignal detektiert, beispielsweise von Argon (1–2 Tage). Anschließend erfolgt die Inbetriebnahme der TOFs und die Kamera des Scientas wird durch die Delayline-Anode ersetzt. Nun müssen verschiedene Variationen der Photonenenergie, der Retardierungsspannungen oder der Strahlrohrparameter vorgenommen werden, um Koinzidenzen mit der gewünschten Zählrate bei akzeptabler Energieauflösung mit statistischer Signifikanz zu erhalten (1–3 Tage). Die eigentliche Koinzidenzmessung dauert dann 12 bis 36 Stunden. Des Weiteren ist eine Kalibration der Photonenenergie und Detektortransmission unerlässlich, bevor die ganze Anordnung meist nach zwei Wochen innerhalb weniger Stunden wieder abgebaut wird, um dem nachfolgenden Nutzer Platz zu schaffen. Zu all dem chronischen Zeitmangel kommt erschwerend hinzu, dass man sich das Licht meist zur Hälfte der Zeit mit dem Nachbarstrahlrohr teilen muss. In der Tabelle 3.1 sind alle Messzeiten der vergangenen drei Jahre aufgeführt.

Kapitel 4

Vibrationsaufgelöste Koinzidenzmessungen an CO

4.1 Elektronische Struktur von CO

Kohlenmonoxid ist ein giftiges Gas mit der Grundzustandskonfiguration $1s^2_O 1s^2_C 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2$ [113]. Zwischen beiden Atomen bildet sich eine 0,11283 nm lange Dreifachbindung aus [114]. Die Bestrahlung mit Röntgenlicht oberhalb der C1s-Ionisationsenergie von 296,08 eV [115] entfernt vor allem ein C1s-Elektron und überführt das Molekül in den hochangeregten einfach geladenen Zwischenzustand $1s^2_O 1s^1_C 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2$. Es kommt zu einer Verkleinerung des Gleichgewichtsabstandes auf $R_e = 0,1079$ nm [116], da das C1s-Orbital leicht anti-bindend wirkt [117]. Die Vibrationsenergie zum ersten Schwingungszustand beträgt 304 meV [118]. Verschiedene experimentelle und theoretische Arbeitsgruppen geben davon leicht abweichende Werte an, die von Hergenbahn [119] kritisch diskutiert werden.

Im nachfolgenden Auger-Zerfall kann die Anregungsenergie in Form eines Auger-Elektrons abgegeben werden, und das Molekül erreicht einen der vielen zweifach geladenen Endzustände. Zweifach positiv geladene Moleküle kennt man seit 1921 [120], und Vaughan [121] bestimmte zehn Jahre später erstmals ein Doppelionisationspotenzial, und zwar das von Kohlenmonoxid. In CO^{2+} gibt es allein 140 Endzustände mit einer Ionisationsenergie unter 100 eV [42]. Die Berechnung der Energien dieser zweifach geladenen Endzustände stellt bis heute eine Herausforderung für die Theoretiker dar [122–127]. Wie in allen zweifach positiv geladenen Molekülen sind auch die Zustände von CO^{2+} dissoziativ oder metastabil, so dass dieses Ion schließlich in die Fragmente C^+ und O^+ zerfällt [128].

Tabelle 4.1: Zusammengeordnete molekulare Konstanten für die in dieser Arbeit relevanten Zustände von Kohlenmonoxid bezüglich des $C1s$ - KVV -Prozesses. Außer den Werten für den Zwischenzustand ([‡] [118], ^ᵇ [119], [§] [115]) sind alle anderen theoretischen Arbeiten entnommen ([†] [126], [#] [132]).

Bezeichnung	Zustand	Energie (eV)	Internuklearer Abstand (Å)	Vibrationsenergie (cm^{-1}) bzw. (meV)
<i>a</i>	$a^1\Sigma^+$ ($5\sigma^{-2}$)	41,37 [†]	1,159 [#]	1920,1 (238) [#]
<i>b</i>	$b^1\Pi$ ($5\sigma^{-1}1\pi^{-1}$)	41,75 [†]	1,252 [#]	1487,7 (184) [#]
<i>d</i>	$d^1\Sigma^+$ ($5\sigma^{-1}4\sigma^{-1}$)	45,34 [†]	1,081 [#]	2251,5 (279) [#]
<i>A</i>	$A^3\Sigma^+$	43,72 [†]	1,136 [#]	2043,8 (253) [#]
Zwischenzust.	CO^{+*} ($\nu' = 0$)	296,07 [§]	1,079 ^ᵇ	2451,8 (304) [‡]

In unseren Messungen haben wir uns auf die Betrachtung der energetisch tiefsten Endzustände mit Bindungsenergien zwischen 41 und 47 eV beschränkt. Diese wurden bereits von anderen Arbeitsgruppen mit unterschiedlichen Methoden erforscht, vor allem mit koinzidenter Nullvolt-Elektronenspektroskopie (TPEsCO für engl. *threshold photoelectrons coincidence*) [129, 130], koinzidenter Flugzeit-Spektroskopie beider Photoelektronen (TOF-PEPECO für engl. *time-of-flight photoelectron-photoelectron coincidence*) [127, 131, 132], Photoion-Photoion-Koinzidenzspektroskopie (PIPICO) [133], Ladungs-Transfer-Spektroskopie (DCT für engl. *doubly charged transfer*) [134, 135], Messung der Fragmentationsenergie (DFKER für engl. *Doppler-free kinetic energy release*) [136, 137], TPEsCO kombiniert mit Messung der Fragmente [128]. Im Allgemeinen wurden bisher nur Auger-Übergänge in Singulett-Zustände beobachtet, was mit Symmetriebetrachtungen der Coulomb- und Austauschwechselwirkung begründet wird [138]. Die berechneten Konstanten dieser zweifach geladenen Singulett-Endzustände sind in Tabelle 4.1 angegeben. Aus Gründen der Vollständigkeit werden zusätzlich der Zwischenzustand sowie ein Triplett-Zustand eingetragen.

Aus den tabellarischen Werten ließen sich die Potenzialkurven des Anfangs- und Zwischenzustandes sowie der Endzustände konstruieren, wenn diese die Form eines reinen Morse-Potenzials hätten. Das trifft allerdings für weite Bereiche *nicht* zu. Beispielsweise bildet der *d*-Zustand 2 Minima aus, was natürlich mit *einem* Morse-Potenzial nicht erfasst werden kann. Andererseits sind für die beobachteten Übergänge nur die Bereiche der Kurven wichtig, die in bzw. nahe der Franck-Condon-Zone (FC-Zone) des Zwischenzustandes liegen. Für die Dissoziationsenergien sollen im Folgenden der Einfachheit halber Werte herangezogen werden, mit denen die zentralen Bereiche der hier berechneten einfachen Potenzialkurven zu exakteren Kurven aus theoretischen Arbeiten (z. B. [126]) kongruent sind.

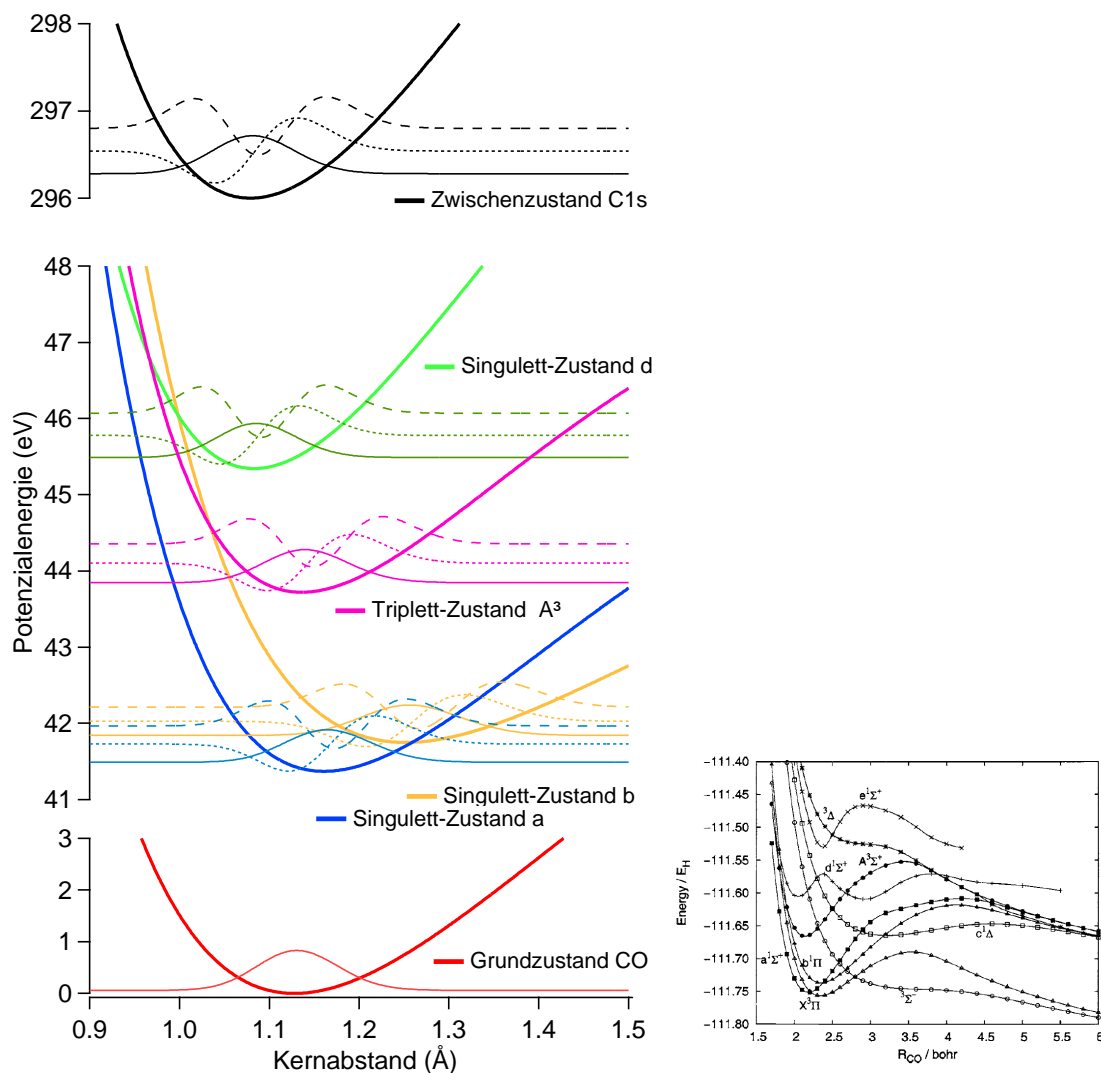


Abbildung 4.1: Berechnete Potenzialkurven und Wellenfunktionen von CO, CO⁺ und CO⁺⁺. Der Übersichtlichkeit halber sind jeweils nur die ersten drei Vibrationszustände eingezeichnet. Im kleinen Bild sind die theoretischen Potenzialkurven aus Referenz [126] über Bohrschem Radius ($r_{bohr} = 0,53 \text{ \AA}$) und Hartree-Energie ($1E_H = 27,2 \text{ eV}$) aufgetragen.

In Abbildung 4.1 sind die für diese Arbeit berechneten Potenzialkurven und Wellenfunktionen der wichtigsten beteiligten Zustände nach C1s-Ionisation in Abhängigkeit vom Kernabstand aufgetragen. Sie wurden mit Hilfe der Formeln (2.5) und (2.8)–(2.13) in Abschnitt 2.3 durch Einsetzen der Werte aus Tabelle 4.1 ausgerechnet. Dadurch erhält man eine anschauliche Vorstellung davon, wie intensiv die einzelnen Übergänge zu erwarten sind.

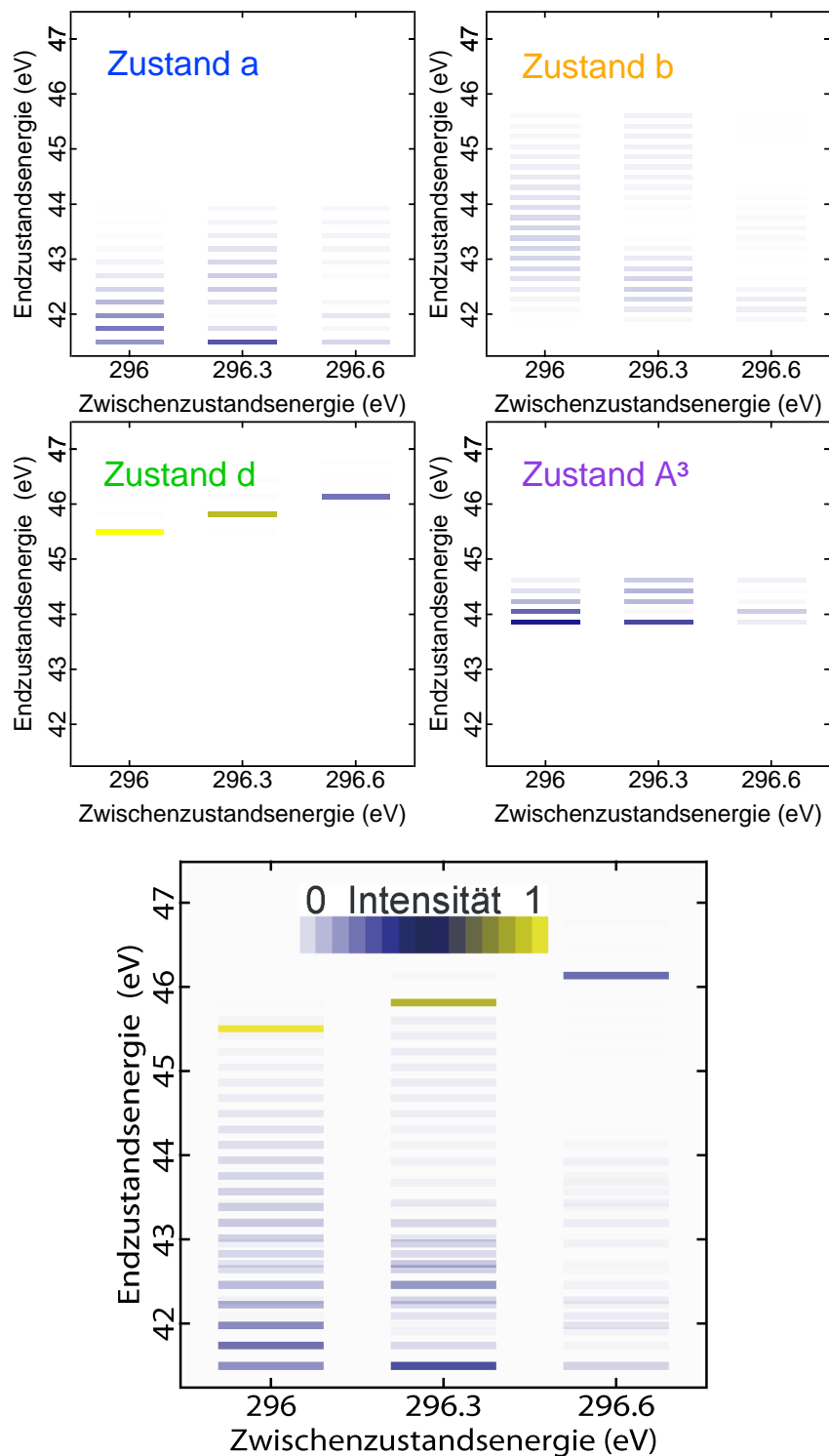


Abbildung 4.2: Großes Bild: Simuliertes Koinzidenzspektrum von CO nach $C1s$ -Photoionisation und KVV -Auger-Zerfall ohne Beiträge des Triplett-Zustands A^3 . Die Auger-Übergangsamplituden wurden entsprechend der Besetzungswahrscheinlichkeit der jeweiligen Zwischenzustände normiert. In den kleinen Karten sind die Beiträge der einzelnen Endzustände dargestellt. Die Intensitäten des Triplett-Zustandes A^3 sind so angegeben, wie sie sich aus den Franck-Condon-Faktoren errechnen.

Mit der Formel (2.18) lassen sich die zu erwartenden Übergangsintensitäten bestimmen. Die errechneten Franck-Condon-Faktoren (FC-Faktoren) sind in den Balkendiagrammen 9.4 im Anhang angegeben. Bei der Berechnung der Übergänge vom Grundzustand in den angeregten Zwischenzustand konnte der Einfluss der Shape-Resonanz (siehe Abschnitt 2.1) analytisch nicht berücksichtigt werden. Aufgrund der Shape-Resonanz wird die Besetzung der Vibrationsniveaus im Zwischenzustand nämlich nicht allein durch das Franck-Condon-Integral bestimmt, sondern ist auch abhängig von der Photonenenergie. Weil sich der Effekt der Shape-Resonanz bei der C1s-Ionisation in CO nicht für alle Vibrationsniveaus genau berechnen lässt [12, 139], musste auf die bei 305 eV Photonenenergie gemessenen Übergangsintensitäten von Köppe *et al.* [13] zurückgegriffen werden. Mit dieser Besetzungsverteilung des Zwischenzustandes wurden die Übergangsintensitäten des Auger-Zerfalls normiert.

Um einen Vergleich mit dem Ergebnis der Koinzidenzmessung zu erlauben, ist aus den normierten Übergangsintensitäten eine simulierte Koinzidenzkarte (Abbildung 4.2) erstellt worden. Sie vermittelt einen groben Eindruck davon, was im Experiment zu erwarten ist. Bedingt durch die Anharmonizität haben besonders die berechneten Intensitäten der Übergänge, an denen höhere Schwingungsniveaus ($\nu \geq 3$) beteiligt sind, lediglich eine schwache Aussagekraft. Schließlich stellt die analytische Berechnung von Franck-Condon-Faktoren bei Übergängen zwischen Zuständen, die durch zueinander verschobene Morse-Potenziale mit unterschiedlichen Parametern beschrieben werden, nach wie vor ein ungelöstes Problem dar.

4.2 C1s-Photoionisation von CO

4.2.1 Auger-Photoelektronen-Koinzidenzmessung an CO

Die hier vorgestellten Messungen sind am Strahlrohr UE52-SGM [140] während des Multi-Bunch-Modus innerhalb von 27 Stunden durchgeführt worden. Es wurde mit senkrecht polarisiertem Licht der 1. Beugungsordnung eines Gitter-Monochromators mit $1200 \frac{\text{Å}}{\text{mm}}$ gearbeitet. Die Energie betrug nominell 305 eV, woraus sich bei einer Strahlrohrapertur von 100 μm eine Bandbreite der Synchrotronstrahlung von $\Delta E = 90 \text{ meV}$ ergibt [98].

Der intensivste und hochenergetischste Teil des (normalen) KVV-Auger-Elektronenspektrums ließ sich mit einer Passenergie von 75 eV und einer zentralen kinetischen Energie von 255 eV im Scienta-Analysator ausreichend aufgelöst detektieren. In Kombination mit der Breite des Eintrittsspalts ergibt sich aus elektronenoptischen Betrachtungen eine apparative Energieauflösung von 300 meV,

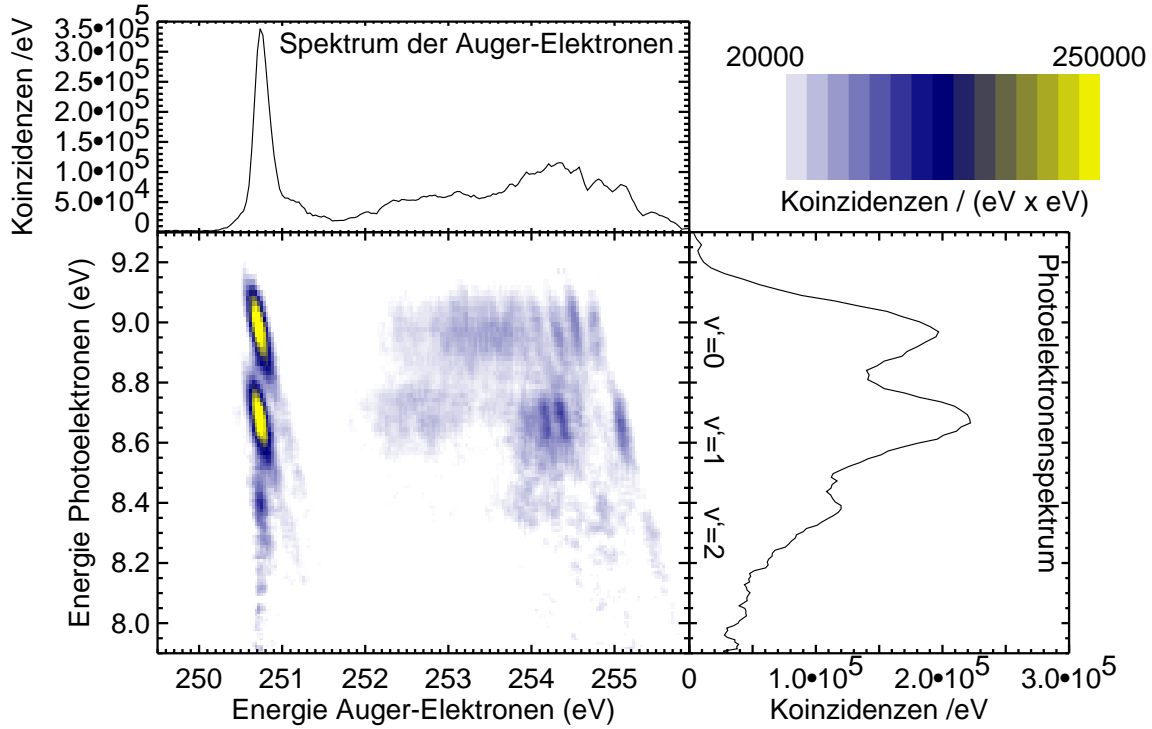


Abbildung 4.3: Zweidimensionales Koinzidenzspektrum von Kohlenmonoxid nach $C1s$ -Photoionisation mit 305 eV und nachfolgendem KVV -Auger-Zerfall. Rechts ist die Summe aller koinzidenten Photoelektronen abgebildet, oben das Histogramm der Auger-Elektronen. In der farbkodierten Karte selbst sind die physikalisch korrelierten Elektronenpaare normiert auf Energieeinheiten eingetragen.

wobei dieser Wert eine sehr konservative Obergrenze darstellt. Eine Regression von Argon- KVV -Auger-Linien, aufgenommen bei gleichen Einstellungen, ergibt eine Analysatorauflösung von 200 meV.

Die TOFs wurden mit den Retardierungsspannungen $U_{vorn}/U_{hinten} = -4,5 \text{ V} / -7,6 \text{ V}$ betrieben, was eine apparative Auflösung zwischen $\Delta E_{TOFs} = 200 - 300 \text{ meV}$ erlaubt. Zieht man die Bandbreite ΔE_{Licht} der Synchrotronstrahlung hinzu, so ergibt sich nach

$$\Delta E_{total} = \sqrt{(\Delta E_{Licht})^2 + (\Delta E_{TOFs})^2} \quad (4.1)$$

eine totale Energieauflösung im ähnlichen Energiebereich. Eine Regression der CO $C1s$ -Linien unter Berücksichtigung der PCI-Verbreiterung ergibt sogar eine totale Auflösung der TOFs unter 200 meV. Diese Auflösung ist also hoch genug, um die $C1s$ -Photoelektronen mit akzeptabler Zählrate vibrationsaufgelöst messen zu können und um die Flugzeitverbreiterung des Scienta-Analysators zu übertreffen. Wie in Abschnitt 3.5.2 begründet wurde, bezieht sich im Multi-Bunch-Modus die koinzidente

Flugzeitmessung in den TOFs auf den Zeitpunkt des Elektronennachweises im Scienta. Da dieser Referenzzeitpunkt elektronenoptischen Schwankungen unterworfen ist, muss die Flugzeitauflösung der TOFs entsprechend groß sein.

Nach C1s-Ionisation mit Röntgenlicht der Energie 305 eV geht das Molekül in metastabile hochangeregte einfach geladene vibronische Zwischenzustände von CO^{+*} über. Die Energie dieser Zustände ergibt sich nach Formel (1.1) aus der Energiedifferenz von Röntgenlicht und Photoelektron zu

$$E_{\text{Zwischenzustand}} = E_{\text{Photon}} - E_{\text{Photoelektron}}. \quad (4.2)$$

Da sich die Röntgenenergie auf dem Maximum der Formresonanz befindet, werden die höheren vibronischen Zustände des C1s-Zwischenzustandes verhältnismäßig stark besetzt. Gemäß Köppe *et al.* sollte das Intensitätsverhältnis für die Vibrationsniveaus $\nu' = 0/1/2$ wie 0,57/0,5/0,16 sein [13]. Nach einer Regression der nicht-koinzidenten Photoelektronenlinien unter Berücksichtigung der PCI-Verbreiterung verhalten sich unsere experimentellen Werte $\nu' = 0/1/2$ wie 0,57/0,53/0,19 zueinander. In Abbildung 4.3 sind sowohl das histogrammisierte Photoelektronenspektrum als auch das Auger-Spektrum mit eingetragen. Die Maxima des Photoelektronenspektrums repräsentieren die Vibrationsanregungen des einfach ionisierten Moleküls. Die Überhöhung der Zustände $\nu' = 1$ und $\nu' = 2$ kommt durch PCI-Verbreiterung zustande; tatsächlich wird $\nu' = 0$ am stärksten angeregt.

Das KVV-Auger-Spektrum gleicht dem nicht-koinzidenten Spektrum aus den Referenzen [124, 141]. Es stellt den intensivsten und hochenergetischsten Ausschnitt des gesamten Spektrums dar, das sich in seiner vollen Breite beispielsweise in Referenz [29] findet.

4.2.2 Interpretation des Koinzidenzspektrums

Die schnellsten Auger-Elektronen werden bei Übergängen in die energetisch am tiefsten liegenden Endzustände emittiert. Entsprechend den Ausführungen in Kapitel 2.3 überdecken jenen Energiebereich nacheinander die Endzustände $X^3\Pi$, $a^1\Sigma^+$, $b^1\Pi$, $A^3\Sigma^+$ und $d^1\Sigma^+$, die auch in dem kleinen Bild der Abbildung 4.1 eingezeichnet sind. Um die Ergebnisse besser interpretieren zu können, ist es sinnvoll, die Koinzidenzen über Zwischen- und Endzustandsenergie aufzutragen (wie in Abbildung 4.4), anstatt sie im direkt gemessenen Erscheinungsbild über Auger- und Photoelektronenenergie darzustellen (wie in Abbildung 4.3). Zu diesem Zweck muss die Achse der Photoelektronenenergie entsprechend der Formel (4.2) in die Zwischenzustandsenergie bzw. Bindungsenergie transformiert werden. Mit der Achse der Auger-Elektronenenergie wird nach der Vorschrift

$$E_{\text{Endzustand}} = E_{\text{Photon}} - E_{\text{Photoelektron}} - E_{\text{Auger-Elektron}} \quad (4.3)$$

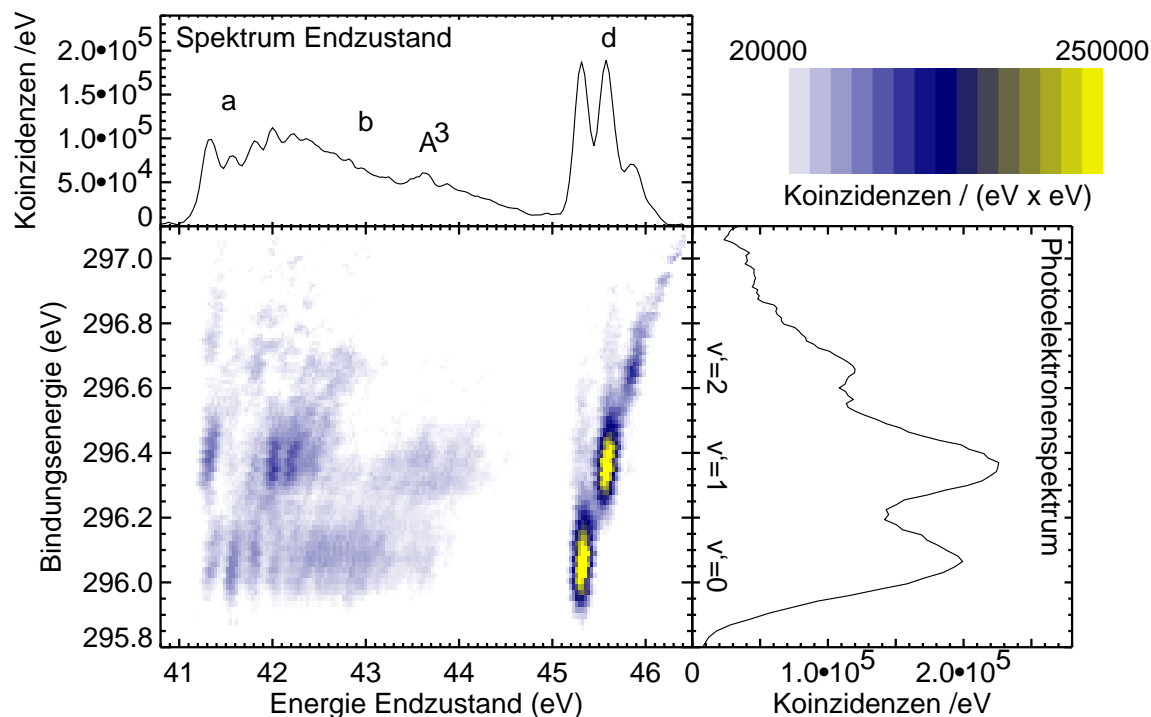


Abbildung 4.4: Zweidimensionales Koinzidenzspektrum von CO aufgetragen über Bindungsenergie und Energie des Endzustands. Diese Karte ist durch Scherung des Spektrums in Abb. 4.3 erzeugt worden. Aus ihr lässt sich die Korrelation zwischen den einfach ionisierten Zwischenzuständen (CO^+) (entspricht der Bindungsenergie) und den assoziierten zweifach ionisierten Endzuständen (CO^{2+}) ersehen. Die Bezeichnung der Endzustände erfolgt wie in Ref. [126].

ähnlich verfahren. Analog zu den Achsen, kann die Transformation der Koinzidenzkarte durchgeführt werden. Dazu wird zunächst der Verlauf der Linien mit gleicher abgegebener Gesamtenergie ($E_{\text{Photoelektron}} + E_{\text{Auger-Elektron}} = \text{const.}$) berechnet. Anschließend erfolgt eine Scherung der Koinzidenzkarte in der Art, dass die Linien gleicher Gesamtenergie parallel zur Photoelektronen- bzw. Bindungsenergie liegen. Die Richtung senkrecht dazu entspricht der abgegebenen Gesamtenergie, da sie orthogonal zu den Linien gleicher Gesamtenergie steht. Die abgegebene Gesamtenergie kann nun von der in den neutralen Grundzustand des Moleküls eingetragenen Photonenenergie gemäß Formel (4.3) abgezogen werden. Man erhält somit die Energiedifferenz zwischen dem neutralen Grundzustand und dem zweifach ionisierten Endzustand. Konventionell wird die Energie des Grundzustandes auf Null festgelegt, so dass diese Energiedifferenz der Energie des Endzustandes entspricht. Als Resultat der Transformation liegt eine Koinzidenzkarte vor, deren Energiefläche von der Endzustandesenergie und der Bindungsenergie aufgespannt wird.

Die beschriebene Prozedur der Scherung ist natürlich nur im Falle von gebundenen bzw. metastabilen Zwischenzuständen zulässig, bei denen Energieerhaltung gilt. Die Existenz metastabiler C1s-Zwischenzustände kann aber von theoretischen und experimentellen Betrachtungen her als gesichert angesehen werden [126].

Die Scherung kann auch in die andere Richtung vorgenommen werden, so dass die Linien gleicher Energie parallel zur Auger-Energie verlaufen. Dann bleibt die Energieachse der Auger-Elektronen unbeeinflusst, aber die Achse der Photoelektronen transformiert sich in analoger Vorgehensweise wie oben beschrieben in eine Achse mit Endzustandsenergie. Letztendlich erhält man die Auger-Elektronen, korreliert mit ihrem jeweiligen Endzustand, dargestellt. Weil dadurch jedoch die Information über den Zwischenzustand verloren geht, hat dieses Bild für uns wenig Aussagekraft.

Da es in diesem Experiment weniger auf die absoluten Energien ankommt, sondern darauf, welche vibronischen Zustände miteinander assoziiert sind, wurden zur Bestimmung der Endzustands- und Bindungsenergie Literaturwerte herangezogen. Die Achse der Endzustandsenergie ist mit Hilfe der theoretischen Daten aus Referenz [126] und die des Zwischenzustandes aus den Referenzen [115, 118] skaliert worden. Die Kalibration der Auger-Energie in Abbildung 4.3 erfolgte nach Referenz [141].

Im Gegensatz zu nicht-koinzidenten Messungen können nun die jeweiligen Beiträge der Zwischenzustände zum Auger-Spektrum untersucht werden. Wie in Abbildung 4.4 deutlich zu erkennen ist, bildet sich im Bereich $E_{end} = 41,4$ eV eine Struktur von drei Koinzidenzinseln gleicher Endzustandsenergie heraus. Sie setzt sich aus den Beiträgen der verschiedenen vibronischen Zwischenzustände zum gleichen Endzustand zusammen. Beim zugehörigen Endzustand handelt es sich um das niedrigste Vibrationsniveau des a -Zustandes. Es muss der niedrigste Schwingungszustand sein, weil ansonsten aufgrund der Poisson-Verteilung elektronischer Übergänge weitere Koinzidenzstrukturen bei niedrigerer Endzustandsenergie zu erwarten wären. Das ist aber nicht der Fall. Desweiteren kann ausgeschlossen werden, dass derart intensive Übergänge in den Endzustand X stattfinden, da die Besetzung von Triplett-Zuständen erfahrungsgemäß viel unwahrscheinlicher ist als die von Singulett-Zuständen [138, 142]. Zudem liegt der gleiche Energiebereich von X weniger gut in der FC-Zone (siehe Abbildung 4.1), was zu einer vergleichbaren Besetzung benachbarter Vibrationsniveaus führen sollte. Im Gegensatz dazu erscheint die Struktur zumindest bei $\nu' = 1$ und $\nu' = 2$ sehr abgegrenzt und ausgeprägter als benachbarte Koinzidenzen.

Es finden also die Übergänge $\Delta\nu = \nu' - \nu''_a(0) = 0, 1, 2$ mit einem lokalen Maximum beim Zwischenzustandsniveau $\nu' = 1$ statt. Zusätzlich zum tiefsten Vibrationsniveau in Zustand a werden aber auch höhere Vibrationsniveaus desselben bevölkert, was an den äquidistanten Linien koinzident mit $\nu' = 0$ unschwer zu erkennen ist. Die Vibrationsniveaus treten noch deutlicher hervor, wenn die Intensität entlang kleiner Energieinter-

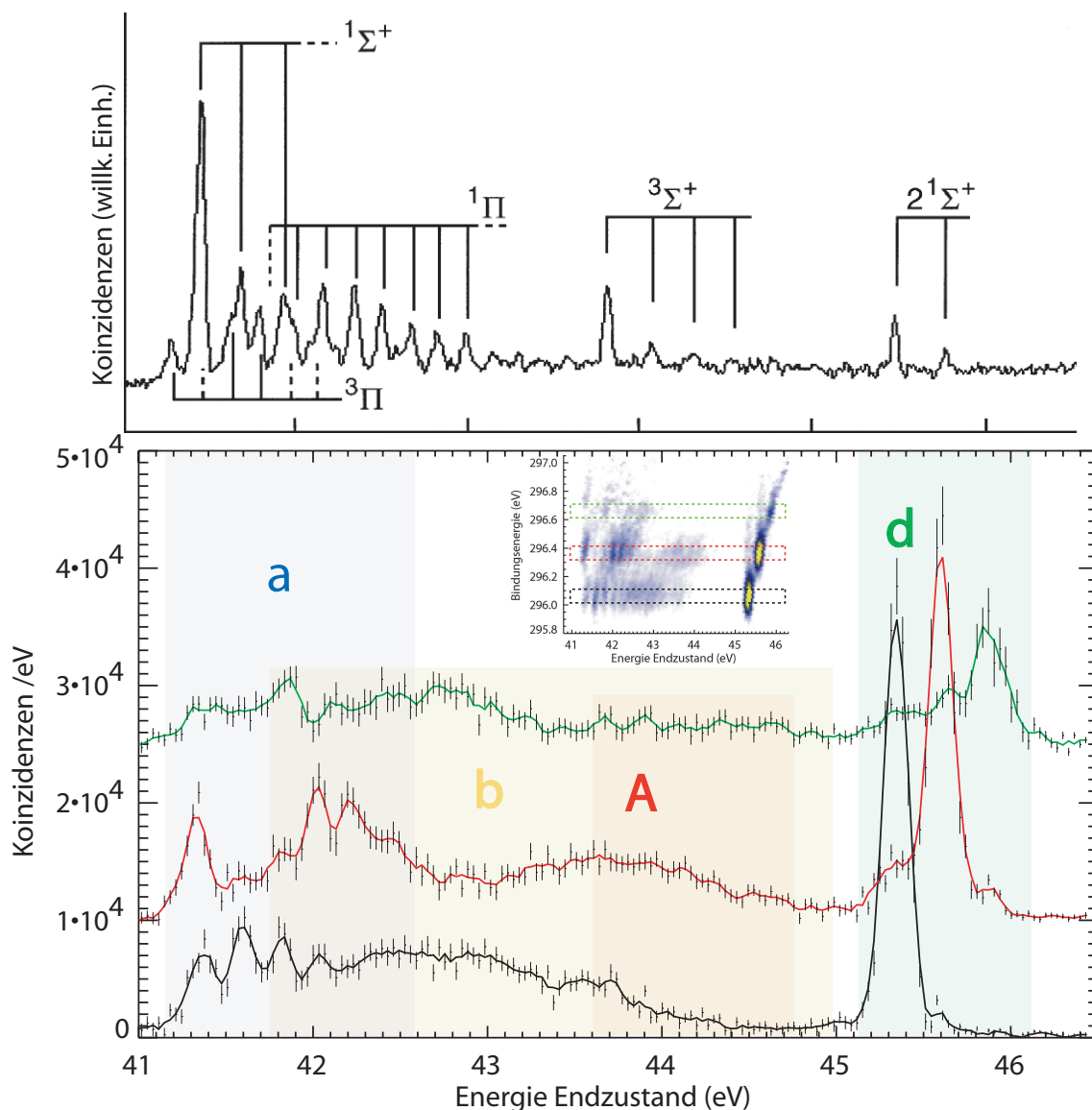


Abbildung 4.5: Unten: Summation der Koinzidenzen über jeweils einen vibronischen Zwischenzustand der Breite 100 meV, so wie in der eingefügten Koinzidenzkarte gezeichnet. Um die statistische Unsicherheit zu verkleinern, erfolgte eine Mittelung über jeweils drei benachbarte Werte (durchgezogene Kurven). Schwarz: koinzident mit Zwischenzustandsniveau $\nu' = 0$, rot: koinzident mit $\nu' = 1$, grün: koinzident mit $\nu' = 2$. Der Übersichtlichkeit wegen wurde die rote Kurve um 10000 Ordinatenwerte nach oben verschoben, die grüne Kurve um 25000. Die Fehlerbalken errechneten sich aus der Poisson-Verteilung der gesamten und der zufälligen Koinzidenzen. Die farbigen Flächen markieren die Energiebereiche der jeweiligen eingetragenen Endzustände. Oben: Zum Vergleich das Photodoppelionisationsspektrum aus Referenz [131], bezogen auf die angegebene Energieachse. Darin erscheint auch der energetisch tiefste Zustand von CO^{2+} , der Triplett-Zustand $X^3\Pi$, dessen Besetzung aus Symmetriegründen nicht über den Auger-Zerfall erfolgen kann.

valle des Zwischenzustands integriert wird, wie in Abbildung 4.5 dargestellt. Zwischen 41,35 und 42,05 eV Endzustandsenergie sind diese 4 Maxima deutlich erkennbar und können $\nu'' = 0, \dots, 3$ zugeschrieben werden. Der Abstand beträgt 225 ± 15 meV, was recht gut den theoretischen Werten der Tabelle 4.1 entspricht. Das Bevölkern der höheren vibronischen Zustände in a findet auch von $\nu' = 1$ bzw. $\nu' = 2$ statt, allerdings mit anderen Intensitätsverhältnissen als von $\nu' = 0$ (rote Kurve in Abbildung 4.5).

Aufgrund des energetischen Überlapps von b - und a -Zustand können oberhalb einer Endzustandsenergie von 41,8 eV keine eindeutigen Aussagen getroffen werden, welcher der beiden Zustände wie stark besetzt wird. Jedoch lassen sich aus der Struktur der Koinzidenzen und den theoretischen Vorhersagen einige Schlüsse ziehen. Die theoretisch zu erwartende Vibrationsenergie im b -Zustand ist mit 180 meV kleiner als unsere apparative Auflösung im Scienta-Analysator. Damit lässt sich das Fehlen klarer Vibrations-Maxima über den Bereich 41,8 – 45 eV erklären, mit Ausnahme der bereits besprochenen höheren Vibrationsniveaus von a bis $\nu''_a = 5$ (42,5 eV). Des Weiteren liegt der Kernabstand von b sehr weit außerhalb der FC-Zone des Zwischenzustandes. Folglich ist mit einer schwachen, aber durchgehenden Population sehr hoher Vibrationsniveaus in b zu rechnen, da die Wellenfunktionen dieser hohen Vibrationsniveaus weiter in die FC-Zone hineinreichen als die niedrigen Zustände. Tatsächlich dehnen sich die fast unstrukturierten breiten „Hügel“ in Abbildung 4.5 von gut 42 eV bis beinahe 45 eV aus, was ungefähr $\nu''_b \approx 18$ entspricht. Im Gegensatz dazu werden die niedrigen Vibrationsniveaus in b einschließlich des Grundzustandes kaum bevölkert, denn ihre Wellenfunktionen haben eine relativ schlechte Überlagerung mit dem Zwischenzustand. Folglich nimmt die Intensität der „Hügel“ zu niedrigeren Energien hin ($< 42,3$ eV) ab, und sämtliche Koinzidenzen unterhalb 42 eV können plausibel dem Zustand a zugeordnet werden. Diese Interpretation ist übrigens konsistent mit Beobachtungen durch Auger-Elektronen-Ionenfragment-Koinzidenzspektrometrie [143]. Kerkau *et al.* haben gemessen, mit welchen Ionen (O^+ , C^+ , CO^{++}) die verschiedenen Bereiche des Auger-Spektrums gleichzeitig erscheinen. Aus der kinetischen Energie der Fragmente konnte dann unter Verwendung theoretischer Spektren auf die erzeugten zweifach geladenen (metastabilen) Endzustände geschlossen werden. Die Autoren identifizierten die Auger-Elektronen oberhalb einer kinetischen Energie von 254 eV ($E_{end} \approx 42 - 42,6$ eV) vor allem mit dem Zustand a . Auger-Elektronen der Energie unterhalb von 254 eV wurden tendenziell dem Endzustand b zugeschrieben.

Beim Zerfall des ersten angeregten Zwischenzustandsniveau $\nu' = 1$ stehen die Dinge ähnlich wie bei $\nu' = 0$, nur dass die Koinzidenzen des Energiebereichs unterhalb 42,35 eV eindeutig dem Zustand a mit $\nu'' = 0, \dots, 4$ zuzuordnen sind. Der Grund dafür, dass sogar die ersten fünf Vibrationsniveaus von Zustand a so intensiv besetzt werden, liegt darin, dass die Wellenfunktion des Zwischenzustandes $\nu' = 1$ ausgedehnter (ent-

lang der Kernkoordinate) ist als die des Zustandes $\nu' = 0$. Dadurch kommt es zu einem vergleichsweise guten Überlapp mit der Wellenfunktion des Zustandes $\nu'' = 4$.

Eine weitere Möglichkeit, die Intensität bei Energien, die hohen Vibrationsniveaus in den Zuständen b bzw. a entsprechen, zu erklären, bietet der Triplett-Zustand A , dessen erste drei Subniveaus sich laut Berechnung [126] oberhalb von 43,72 eV erstrecken. Mit ihm lassen sich das schwache Maximum von $\nu' = 0$ bei 43,7 eV, das von $\nu' = 1$ bei 44,12 eV, sowie die vier schwachen Maxima von $\nu' = 2$ bei 43,68 eV, 43,9 eV, 44,35 eV und 44,6 eV erklären. Diese Maxima können nicht zusammen den hochangeregten Niveaus ($\nu''_a > 11$) in a zugeschrieben werden, was unvereinbar mit ihrem Energieabstand wäre. Dass für den Triplett-Zustand A keine ausgeprägteren Maxima mit dem Zwischenzustand $\nu' = 1$ erkennbar sind, ist wohl der energetischen Überlagerung mit dem „Hügel“ des Endzustands b zu verdanken, der in diesem Bereich seine größte Intensität aufweist. Aus den gefundenen lokalen Maxima um 44 eV leitet sich eine Vibrationsenergie des Triplett-Zustands A von etwa $E_{vib}(A) = 230 \pm 20$ meV ab. Dieser Wert ist somit etwas kleiner als die berechnete Vibrationsenergie von 253 meV. Aufgrund der schwachen statistischen Aussagekraft stellt diese Abweichung aber noch keinen Widerspruch zur Theorie dar.

Eine mögliche Besetzung der Triplett-Zustände ist bei bisherigen nicht-koinzidenten Messungen nicht thematisiert worden. Denn wie bereits erwähnt, sind Übergänge vom $C1s$ -Zwischenzustand in den Zustand A sehr unwahrscheinlich. Dass die Beobachtung dieses Triplett-Zustands hier gelingt, ist einer Eigenschaft der Elektron-Elektron-Koinzidenzspektroskopie zuzuschreiben, die nicht-koinzidenten Messmethoden fehlt: Durch die bei APECS mögliche Darstellung des Auger-Zerfalls über dem Endzustandsspektrum werden Übergänge aus verschiedenen Zwischenzustandsniveaus in das gleiche Endzustandsniveau auf einem Bereich der Endzustandsenergie registriert, der so breit ist wie die Auflösung der Endzustandsenergie. Dargestellt über der Auger-Energie verteilen sich diese Koinzidenzereignisse auf einem Energieintervall, das so groß ist wie die gesamte $C1s$ -Photoelektronenlinie. Dieses Intervall ist deutlich *breiter* als der entsprechende Bereich auf der Achse der Endzustandsenergie, gute Energieauflösung vorausgesetzt. Dadurch verringert sich die spektrale Intensität dieser Übergänge, die zudem von Elektronen mit gleicher Auger-Energie überlagert werden. Die relativ schwachen Übergänge in den Triplett-Zustand verhalten sich offenbar nach diesem Muster und fallen deshalb bei uns deutlicher auf als in nicht-koinzidenten Messungen. Auch darin liegt das Potenzial der Elektron-Elektron-Koinzidenzspektroskopie.

Die intensivsten Koinzidenzen erscheinen bei der Auger-Energie 250,7 eV bzw. oberhalb 45,34 eV Endzustandsenergie. Durch diesen Bereich verläuft die Potenzialkurve des Zustandes d . Den Rechnungen zufolge weist sie *zwei* lokale Minima bei 1,083 Å sowie 1,552 Å Kernabstand auf. Offenbar befindet sich das Minimum bei kürzerem Kern-

abstand zentral in der FC-Zone des Zwischenzustands. Infolgedessen ist ein starker Übergang von $\nu' = 0$ zu $\nu_d'' = 0$ zu erwarten, was auch gemessen wurde (Maximum der schwarzen Kurve in Abbildung 4.5), denn beide Grundzustandswellenfunktionen überlappen gut. Höhere Vibrationsniveaus in d werden von $\nu' = 0$ aus nur marginal bevölkert. Die beiden Maxima bei gut 45,6 eV und 45,88 eV entsprechen den Übergängen $\nu' = 1 \Rightarrow \nu_d'' = 1$ bzw. $\nu' = 2 \Rightarrow \nu_d'' = 2$. Sie sind ein deutlicher Hinweis darauf, dass die Potenzialkurven des Zwischenzustandes und des Endzustandes d in diesem Bereich parallel verlaufen, infolgedessen die Wellenfunktionen mit gleicher Schwingungsquantenzahl gut überlappen. Die Vibrationsenergie von d wird auf diese Weise zu 270 ± 15 meV bestimmt, was dem berechneten Wert von 279 meV in [132] sehr nahe kommt.

Es sei noch erwähnt, dass sich in der Koinzidenzkarte 4.4 auch Ereignisse oberhalb der Endzustandsenergie von 46,1 eV entdecken lassen. Diese Zerfälle treten in größerer Zahl erst beim Zerfall des Zwischenzustands $\nu' = 3$ auf. Nach Rechnungen von Eland *et al.* [132] wird dabei der *nicht-bindende* Bereich des Zustands d bevölkert. Die Koinzidenzen oberhalb einer Endzustandsenergie von ca. 46,1 eV können somit als grobes Maß für den Auger-Zerfall in ungebundene Zustände aufgefasst werden. Setzt man die Koinzidenzen mit dem nicht-bindenden und mit dem gebundenen Bereich von d zueinander ins Verhältnis, so ergibt sich für den Zwischenzustand $\nu' = 3$ (in Abbildung 4.5 nicht eingezeichnet) ungefähr der Wert 0,61. Die entsprechenden Verhältnisse der anderen koinzidenten Auger-Spektren betragen für $\nu' = 0$ und $\nu' = 1$ weniger als 0,02 und für $\nu' = 2$ ca. 0,16. Daraus lässt sich auf einen guten Überlapp der beiden Wellenfunktionen von Zwischenzustand $\nu' = 3$ und Endzustand $\nu_d'' = 3$ schließen. Der Überlapp ist so gut, als läge der Zustand $\nu_d'' = 3$ noch innerhalb des gebundenen Bereichs von d . Das würde bedeuten, dass die Potenzialbarriere um $1,25 \text{ \AA}$ tatsächlich höher ist als aus den Rechnungen hervorgeht. Oder die Potenzialbarriere ist wie berechnet nur ca. 0,8 eV hoch, hat aber noch einen reflektierenden Einfluss auf die Wellenfunktion von $\nu_d'' = 3$.

Wie bereits erwähnt, ließen sich die wesentlichen Übergänge in die Endzustände mit einem einfachen Modell der überlappenden Wellenfunktionen berechnen. Bei einem Vergleich der gemessenen Koinzidenzkarte in Abbildung 4.4 mit der simulierten Karte in Abbildung 4.2 fällt eine bemerkenswerte Ähnlichkeit auf. Besonders deutlich wird dies beispielsweise bei der Struktur der Übergänge in den Zustand a . Nach Simulation ist für die Übergänge $\nu' = 0 \rightarrow \nu'' = 0/1/2$ ein Intensitätsverhältnis von 0,78/1/0,81 zu erwarten, gemessen wurde 0,81/1/0,91. Offenbar folgt in diesem Bereich der normale Auger-Zerfall dem Franck-Condon-Prinzip. Die gemessenen Werte sind mit einem statistischen Fehler von ca. $\pm 2\%$ behaftet. Der dritte Wert ($\nu' = 0 \rightarrow \nu'' = 2$) wird zudem vom Übergang in den tiefsten Zustand b überlagert, dessen Beitrag der Simu-

lation zufolge zwar recht klein ist (siehe Abbildung 4.2), aber möglicherweise für die Abweichung nach oben verantwortlich ist. Andere Bereiche der Koinzidenzkarte sind wegen der Überlagerung von Zuständen (wie z. B. a mit b) sowie der PCI-Verbreiterung quantitativ schwerer auszuwerten.

Abweichungen berechneter kleiner FC-Faktoren bei hohen Vibrationsniveaus haben ihre Ursache in der nicht genau bekannten Form der Potenzialkurven fernab vom Minimum. Dadurch wird aber die Phasenlage der Wellenfunktionen empfindlich beeinflusst, was wiederum entscheidend für das Überlappungsintegral ist. Diese Unsicherheiten wirken sich insbesondere auf die Berechnung der FC-Faktoren für Zustand b aus. Sie erschweren einen quantitativen Vergleich der Positionen der breiten „Hügel“ im Koinzidenzspektrum in Abbildung 4.5 mit den Erwartungen. Um solche technischen Probleme zu beseitigen, wären umfangreichere Berechnungen der FC-Faktoren sehr interessant und aufschlussreich für einen Vergleich mit dem Experiment.

Püttner *et al.* [144] haben durch Regression eines gemessenen C1s-Auger-Spektrums unter Berücksichtigung der wichtigsten molekularen Kenngrößen und unter Annahme des FC-Prinzips die Potenzialkurven von CO^{2+} berechnet (allerdings unter Implementierung von *lifetime-vibrational interference*, die mit dem Zwei-Stufen-Modell unvereinbar ist). Sie stimmen mit theoretisch ermittelten Potenzialkurven innerhalb der FC-Region exzellent überein, was im Umkehrschluss die Erfüllung des FC-Prinzips bei CO beweist. Aus den berechneten FC-Faktoren konnten die Autoren ein simuliertes Auger-Photoelektron-Koinzidenzspektrum erstellen, das bis auf die Besetzung $\nu' > 2$ des Zustands d mit unserer gemessenen Koinzidenzkarte sehr gut in Einklang steht. Diese Arbeit, die erst kürzlich publiziert worden ist, stellt ein Verbindungsglied zwischen dem theoretischen Verständnis der zweifach geladenen Zustände in CO^{2+} und unseren rein experimentellen Resultaten dar.

4.2.3 Einfluss der Energieauflösung

In der als Funktion der Bindungs- und Endzustandsenergie aufgetragenen Koinzidenzkarte (Abbildung 4.4) liegen die einzelnen Koinzidenzstrukturen entlang gleicher Endzustandsenergie nicht parallel zur Bindungsenergie. Theoretisch wäre dies aber zu erwarten, denn die natürliche Lebensdauer verbreiterung des C1s-Zwischenzustands beträgt nur 78 meV [13], und eine Variation der Bindungsenergie innerhalb des gleichen Endzustands kann ausgeschlossen werden. Mit unserer Energieauflösung von 200 meV ließe sich diese Variation ohnehin nicht nachweisen. Stattdessen sind die einzelnen Koinzidenzstrukturen in Richtung größerer Endzustands- und Bindungsenergie verkippt. Der Grund für die Verkipfung ist nicht die natürliche Linienbreite, sondern die apparative Auflösung der Elektronendetektoren. Eine apparative Verbreiterung der Signale

durch die TOFs führt dazu, dass jeder Punkt in der Darstellung über der Auger-Energie eine Verbreiterung entlang der Achse der Photonenenergie erfährt. Der Effekt der apparativen Verbreiterung auf die Linienform in der Koinzidenzkarte wurde durch eine Simulation erforscht, deren Ergebnisse in Abbildung 4.6 zu sehen sind. Besonders deutlich ist die Auswirkung der Verbreiterung beispielsweise anhand der Rechteck-Funktion im dritten linken Bild von oben zu erkennen. Ein Koinzidenzpunkt, der eine Kante der Rechteck-Funktion bildet, wird zu einer Linie mit gaußförmigem Intensitätsprofil verbreitert, die *parallel* zur Photonenenergie verläuft. Mehrere zusammen liegende Koinzidenzpunkte ergeben eine Koinzidenzstruktur, deren Form sich aus den Beiträgen von natürlicher Linienbreite, apparativer Verbreiterung und Linienform ergibt. Denn wie ebenfalls in der beschriebenen Abbildung zu sehen ist, sind die Neigungswinkel beider Koinzidenzstrukturen bzgl. der Abszisse allein aufgrund der unterschiedlichen Linienform nicht gleich.

Was geschieht nun bei der Transformation einer durch die TOFs apparativ verbreiterten Koinzidenzstruktur in die Darstellung über der Endzustandsenergie? Betrachtet man wieder nur einen Koinzidenzpunkt mit einer diskreten Gesamtenergie beider Elektronen, so erstreckt sich die verbreiterte Linie über ein *Intervall* der Gesamtenergie, das ungefähr so groß ist wie die apparative Energieauflösung der TOFs. Zwangsläufig kommt es dadurch auch zu einer Verbreiterung der Endzustandsenergie, wo vorher eine diskrete Verteilung vorlag (vgl. oberes rechtes Histogramm mit den darunter liegenden Histogrammen in Abb. 4.6). Dargestellt über der Endzustandsenergie bildet jede verbreiterte Linie einen Winkel von 45° mit der Abszisse, da zu jeder Photoelektronenenergie eine andere Endzustandsenergie gehört. Das Erscheinungsbild einer ganzen Koinzidenzstruktur ergibt sich wiederum aus den Verhältnissen von natürlicher Linienbreite, apparativer Verbreiterung und Linienform zueinander.

Das begrenzte Auflösungsvermögen des Scienta-Analysators wirkt sich aus transformatorischen Gründen nicht auf die Lage eines verbreiterten Koinzidenzpunktes im Endzustandsspektrum aus. Die Verbreiterung in Richtung der Auger- bzw. Gesamtenergie ist *unabhängig* von der Photoelektronenenergie. Transformiert in die Darstellung über der Endzustandsenergie kann die Photoelektronenenergie somit keinen Einfluss auf die Endzustandsenergie eines verbreiterten Koinzidenzpunktes haben. Allerdings wirkt sich die apparative Verbreiterung des Scientas dann auf die Verkipfung aus, wenn gleichzeitig auch eine apparative Verbreiterung der TOFs vorliegt. Dieser Effekt ist auf die Verbiegung der Schwerpunktachse der Koinzidenzstrukturen durch das Zusammenspiel von natürlicher Linienbreite, apparativer Verbreiterung der TOFs und Linienform zurückzuführen. Die Auswirkungen sind bei einem Vergleich der rechten Bilder von Reihe 3 und 4 in Abb. 4.6 erkennbar. Durch den verbreiternden Einfluss des Scientas verändert sich der Neigungswinkel der Koinzidenzstrukturen geringfügig.

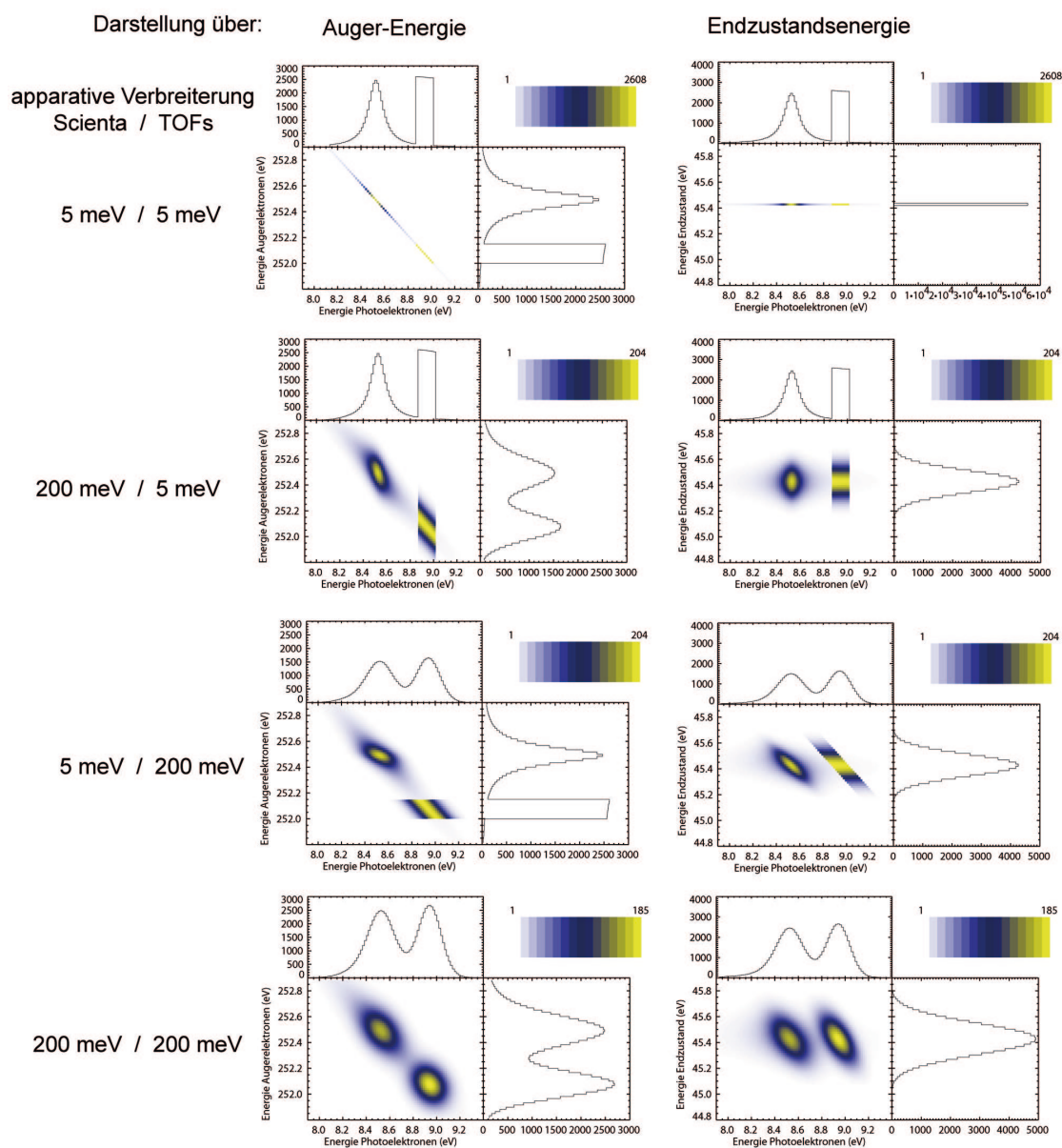


Abbildung 4.6: Simulation der Auswirkung der apparativen Energieverbreiterung auf das Erscheinungsbild der Koinzidenzstrukturen. Auf der linken Seite ist jeweils ein Koinzidenzspektrum über der Energie der Auger- und Photoelektronen dargestellt, rechts dasselbe Spektrum transformiert zu einer Darstellung mit der Endzustandsenergie als Ordinate (und der Photoelektronenenergie als Abszisse). Für die Simulation wurden zwei Lorentzlinien mit jeweils 150 meV Breite verwendet, wobei die eine Linie entlang der Photoelektronenenergie durch eine Rechteckfunktion ersetzt wurde. Die als gaußförmig angenommene apparative Verbreiterung der Detektoren variiert von oben nach unten. Man erkennt deutlich, wie stark die Lage der Koinzidenzstrukturen vom Auflösungsvermögen der Elektronendetektoren beeinflusst wird. Die Intensitätsskalierungen sind willkürlich gewählt.

Die Verkippungen bzgl. der Photoelektronenachse werden in erster Linie von der apparativen Verbreiterung der TOFs verursacht.

Wie Abbildung 4.6 illustriert ist, führen bereits apparative Verbreiterungen der TOFs, die etwa so groß wie die natürliche Linienform sind, zu empfindlichen Verkippungen der Koinzidenzstrukturen. Im Endzustandsspektrum wirkt sich dieser Effekt umso stärker aus, da es sich bei der verwendeten Scherung um eine affine Transformation handelt, bei der insbesondere kleine Winkel vergrößert werden.

Bei Kohlenmonoxid ist die natürliche Linienbreite der Photoelektronen- und Augerlinien (Lorentz-Kurven) deutlich kleiner als die apparativen Verbreiterungen (Gauß-Kurven) der Elektronendetektoren. Deshalb dominiert die Auflösung der TOFs das Geschehen und verkippt die Koinzidenzstrukturen *sui generis* um 45° bzgl. der Achse der Endzustandsenergie. Wir können also aus der Verkippung der Koinzidenzstrukturen keine neuen physikalischen Erkenntnisse herausziehen, da sie detektorbedingt sind.

Kapitel 5

Koinzidenzmessungen an CF_4

5.1 Elektronische Struktur von CF_4

Tetrafluormethan (CF_4) ist ein reaktionsträges, ungiftiges Gas, das vornehmlich bei der Aluminiumherstellung entsteht. Es besitzt ein relatives Treibhauspotenzial, das 6500 mal so groß ist wie das von Kohlendioxid, trägt aber wegen der geringen Konzentration nur sehr schwach zum Treibhauseffekt der Erdatmosphäre bei [145]. CF_4 besteht aus einem zentralen C-Atom, um das sich die vier F-Atome tetragonal anordnen. Zusammengehalten durch Ionenbindung, sind die Valenzelektronen stark auf Seiten der Liganden lokalisiert. Die elektronische Konfiguration des neutralen Grundzustandes lautet [146]:

$$[(1a_1)^2(1t_2)^6][(2a_1)^2][(3a_1)^2(2t_2)^6][(4a_1)^2(3t_2)^6(1e)^4(4t_2)^6(1t_1)^6] : \tilde{X}^1A_1 \quad (5.1)$$

Die eckigen Klammern dienen dazu, die Elektronen nacheinander den Kernschalen der Fluoratome, der Kernschale des Kohlenstoffatoms, den Innervalenzschalen und den äußeren Valenzschalen zuzuordnen.

Nach Ionisation eines Elektrons oberhalb der $F1s$ -Schwelle von 695,37 eV [147] geht das Molekül in einen hochangeregten ionisierten Zustand CF_4^{+*} über. Im Gegensatz zum Kohlenmonoxid weist das $F1s$ -Photoelektronenspektrum keine Vibrationsstruktur auf und ist mit $\text{FWHM} = 1,3$ eV [147] sehr breit. Diese ungewöhnlich große Linienverbreiterung wird durch den Übergang in einen *ungebundenen* Zwischenzustand verursacht, und nicht etwa durch Anregung eines komplexen Vibrationspektrums, was bei polyatomaren Molekülen oft zu beobachten ist [119].

Nach der $F1s$ -Ionisation zerfällt das Molekül unter Abgabe eines Auger-Elektrons vollständig in diverse Fragmente [148]. Verschiedene Koinzidenzexperimente mit Photoion-Photoion (PIPICO) [136, 149] oder Photoelektron-Photoion-Photoion-Koinzidenztechnik (PEPIPICO) [150, 151] haben gezeigt, dass auch die zweifach geladenen Endzustände dissoziativ sind. Mit der DCT-Spektroskopie (engl. *double-charge-transfer*), bei der ein zweifach geladener Endzustand durch Übertragen zweier Elektronen an eingeschossene Ionen präpariert wird [152], oder mit Photoelektron-Photoelektron-Koinzidenzspektren nach Einphotonen-Doppelanregung [153] konnten die Bindungsenergien der tiefsten Singulett- und Triplett-Zustände von CF_4^{2+} bestimmt werden. Aus ihren PEPEPI(PI)CO-Experimenten schließen Feifel und Koautooren auf lokalisierte Zweilochendzustände, bei denen sich beide Vakanzen entweder am gleichen Fluoratom oder an zwei verschiedenen Fluoratomen, aber nicht beim Kohlenstoffatom befinden. Zum selben Schluss führen auch die Rechnungen von Gottfried *et al.* [154]. Im Gegensatz dazu behaupten Lapiano-Smith *et al.* [155], dass die Valenzlöcher delokalisiert sind, da das Verhältnis der produzierten Ionen $\frac{C^+}{F^+}$ verglichen mit $C1s$ - oder $F1s$ -Ionisation gleich bleibt.

Ein anderer Weg, die zweifachionisierten Endzustände zu erreichen, führt über die Innerschalenionisation mit Auger-Zerfall, vorausgesetzt der Auger-Zerfall findet schneller statt als die vollständige Dissoziation. Fluor- KVV -Auger-Spektren sind von Siegbahn *et al.*, Rye *et al.* und Griffiths *et al.* gemessen worden [63, 152, 156], konnten allerdings, Energie und Profil betreffend, nur relativ ungenau berechnet werden [154, 157]. In diesen Rechnungen ist beispielsweise die vibronische Kopplung [43] dicht liegender Zustände nicht berücksichtigt worden, wodurch einige Auger-Übergänge deutlich schwächer als im Experiment erscheinen. Außerdem wurden die Zwei-Loch-Endzustände unabhängig vom Ionisationsprozess behandelt. Die vibronische Kopplung findet sowohl zwischen den Endzuständen als auch zwischen den verschiedenen Zwischenzuständen statt. Möglicherweise spielt also die Präparation des dissoziativen Zwischenzustandes doch eine wichtige oder gar entscheidende Rolle, mit der die Unterschiede im Auger-Spektrum zwischen Theorie und Experiment erklärt werden könnten. Mit der Auger-Photoelektron-Koinzidenzspektroskopie wollen wir nun untersuchen, ob die Präparation des Zwischenzustandes einen Einfluss auf den anschließenden Auger-Zerfall hat oder nicht. Daraus ergäbe sich eine Dynamik im Zwischenzustand, die über das einfache Zwei-Stufen-Modell des Auger-Zerfalls hinausreichte.

5.2 Das koinzidente F1s-Auger-Photoelektronen-Spektrum von CF₄

Da Koinzidenzexperimente dieser Art von Natur aus unter geringen Zählraten zu leiden haben, kam für diese Messungen nur ein Strahlrohr mit hohem Photonenfluss auch im Bereich um 700 eV in Frage. Die Eigenschaften des Undulatorstrahlrohrs UE52/2-SGM mit einem sphärischen Beugungsgitter mit $1200 \frac{\text{l}}{\text{mm}}$ erfüllten diese Voraussetzungen [140]. Trotzdem dauerte die Messung 37 Stunden, um auf über 70000 echte Koinzidenzen zu kommen. Unter Verwendung der 3. Harmonischen des Undulators konnte bei 705 eV vertikaler Polarisation eine Bandbreite der Synchrotronstrahlung von $\Delta E = 320 \text{ meV}$ eingestellt werden [140].

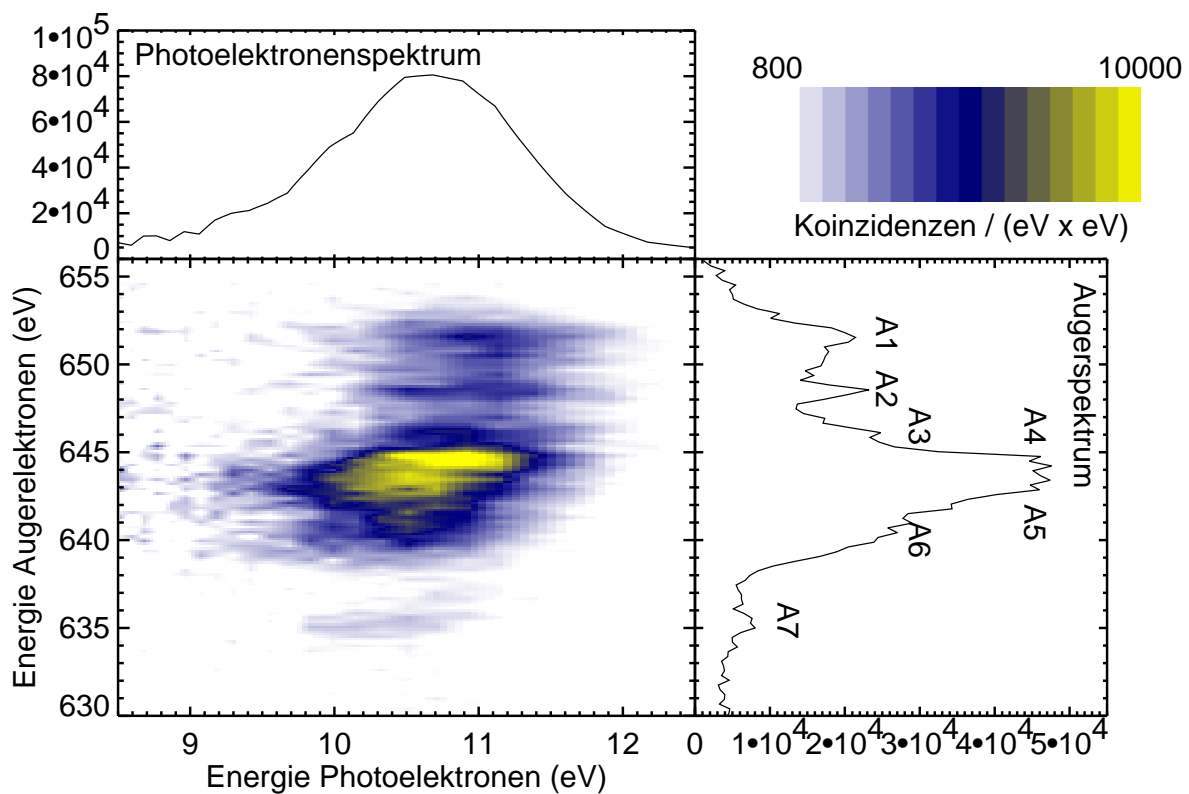


Abbildung 5.1: Elektron-Elektron-Koinzidenzspektrum von CF₄ nach F1s-Ionisation mit nachfolgendem Auger-Zerfall. Das histogrammisierte Spektrum rechter Hand weist die gleiche Linienstruktur auf wie das Auger-Spektrum in Referenz [152]. Aufgrund der Spektrometerauflösung von ca. 0,4 eV erscheint die Photoelektronenlinie etwas breiter als von Griffiths *et al.* angegeben.

Um mit den TOFs auf eine ähnliche Auflösung zu kommen, reichte es aus, die Elektronen mit $U_{\text{vorn}}/U_{\text{hinten}} = -3,1 \text{ V} / -6 \text{ V}$ zu retardieren, was einschließlich der Lichtbandbreite eine totale Photoelektronenauflösung von rund 430 meV ergab. Dieser Wert entspricht einem Drittel der natürlichen Breite der Photolinie [147]. Der hemisphärische Elektronendetektor Scienta wurde mit 300 eV Passenergie, 650 eV zentraler kinetischer Energie und 0,5 mm Spaltbreite betrieben. Die Energieauflösung betrug demnach $\Delta E_{\text{Auger}} = 1,2 \text{ eV}$. Im Gegensatz zu den Messungen bei CO waren die Anforderung an die TOFs diesmal weniger streng, weil die Flugzeitaberration im Scienta mit 4,9 ns halb so groß war wie bei einer Passenergie von 150 eV.

Die Koinzidenzen der $\text{F}1s$ -Photoelektronen mit ihren nachfolgenden KVV -Auger-Elektronen sind in Abbildung 5.1 gegen die jeweiligen Energien aufgetragen. Die Bezeichnung der markanten Auger-Linien folgt der Nummerierung in Referenz [152]. Zusätzlich zum koinzidenten Auger-Spektrum ist auch das nicht-koinzidente Spektrum gemessen worden (Abbildung 5.2), wobei sich letzteres nur unwesentlich von koinzidenten Auger-Spektren nach Summation über alle Zwischenzustandsenergien unterscheidet. Aus dem Verhältnis von nicht-koinzidentem Spektrum und Referenzspektrum ist die Detektortransmission für die CF_4 -Einstellungen bestimmt worden. Dass sie zum unteren Energierand auf ein Viertel ihres Maximalwertes abfällt, ist zwar ärgerlich, aber für die folgende Auswertung der Koinzidenzen nicht weiter relevant, da uns hauptsächlich die Abhängigkeit von der Energie der Photolinien interessiert.

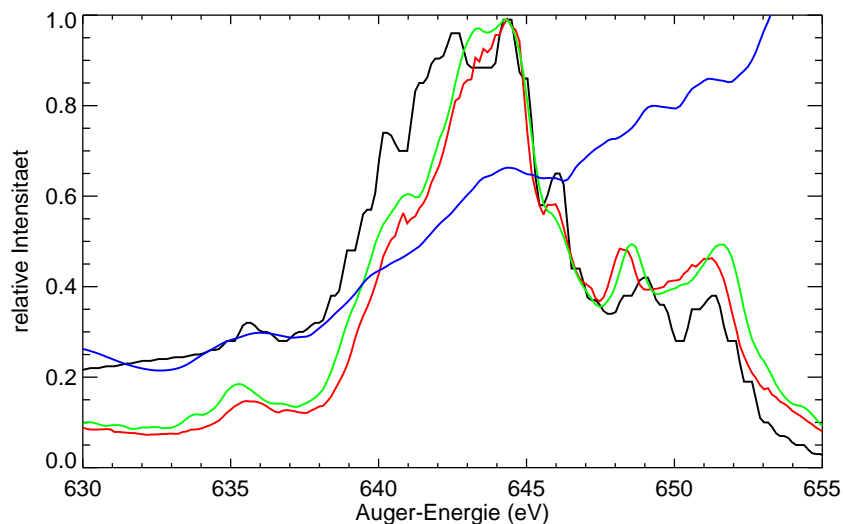


Abbildung 5.2: Das koinzidente (grün) und das nicht-koinzidente (rot) Fluor- KVV -Auger-Spektrum von CF_4 sowie ein Referenzspektrum (schwarz) aus [152]. Die blaue Kurve gibt die relative Transmission über die dispersive Achse des Scientas an.

Die histogrammisierte Photolinie hat eine Breite von $\text{FWHM} = 1,6 \text{ eV}$ und ist unstrukturiert. Innerhalb der Koinzidenzkarte gibt es allerdings eine Verschiebung der Photolinienmaxima relativ zueinander! Tendenziell haben höherenergetische Auger-Linien mehr Koinzidenzen mit schnelleren Photoelektronen als die niederenergetischen Auger-Linien. Die Koinzidenzmaxima liegen ungefähr $E_{\text{Photoelektron}} = 0,4 \text{ eV}$ auseinander. Deutlicher manifestieren sich die Unterschiede, wenn im koinzidenten Auger-Spektrum (Abbildung 5.1) Summen über Intervalle der Photoelektronenenergie gebildet werden. Das Ergebnis wird in Abbildung 5.3 gezeigt. Die Energien der koinzidenten Photoelektronen lagen bei 9,55 eV, 10,55 eV und 11,55 eV, und die Breite der Intervalle betrug bei 9,55 eV und 11,55 eV jeweils 0,6 eV und bei 10,55 eV ca. 0,4 eV. Wie leicht zu sehen ist, ähneln sich die koinzidenten Auger-Spektren schneller und langsamer Photoelektronen nur wenig.

Inwiefern die Intensität der Auger-Linien von der Photoelektronenenergie abhängt, kann nur schlecht direkt dargestellt werden, denn dafür ist die Verschiebung der Photolinien im Vergleich zu ihrer Breite zu klein. Daher ist es anschaulicher, die *relative* Auger-Intensität zu betrachten. Die einzelnen Auger-Linien lassen sich in drei Gruppen unterteilen, deren Anteil am gesamten Auger-Spektrum mit zunehmender Photoelektronenenergie: (i) wächst, (ii) fällt und (iii) nahezu unverändert bleibt. Der besseren statistischen Aussagekraft wegen sind in Abbildung 5.4 einzelne Auger-Linien mit gleicher Korrelation zum Zwischenzustand zusammengefasst worden. Die Auger-Linien *A1*, *A2* und *A3* korrelieren eher mit schnellen Photoelektronen, bei *A5*, *A6* und *A7* verhält es sich umgekehrt. Die Linie *A4* stellt eine Art Übergangsbereich dar, der relativ unabhängig von der Energie der Photoelektronen ist. Es kann also in der Tat eine partielle Abhängigkeit des Auger-Spektrums vom Zwischenzustand konstatiert werden.

Aber wie lässt sich diese Abhängigkeit erklären? Leider fehlt es in der Literatur an theoretischen Potenzialkurven für die Endzustände in CF_4^{2+} . Für die Dissoziation nach F1s-Anregung vermuten Ueda *et al.* [158], dass ein Fluoratom entlang der F-C-Verbindungsline mit ca. $E \approx 5 \text{ eV}$ abgestoßen wird. Deshalb soll im Folgenden die Reduzierung der molekularen Koordinaten auf den Kernabstand zwischen Kohlenstoffatom und dem ionisierten Fluoratom berechtigt sein. Aus Doppelionisationsexperimenten sind lediglich die niedrigsten Energien der zweifach geladenen Endzustände ungefähr bekannt [153]. Aufgrund ihres dissoziativen Verhaltens bilden die Endzustände vielleicht überhaupt keine Minima bei endlichem Kernabstand aus. Zumindest gibt es bisher keine Indizien für Schwingungsniveaus in den Endzuständen. Andererseits lassen sich aus dem Nachweis von Fragmenten allein metastabile Niveaus nicht ausschließen (siehe Zustände in CO). Es kann aber angenommen werden, dass jede Auger-Linie einen bestimmten elektronischen Endzustand repräsentiert, denn die Linien liegen energetisch weit voneinander getrennt und gehen bei einer Darstellung über dem Endzustandsspek-

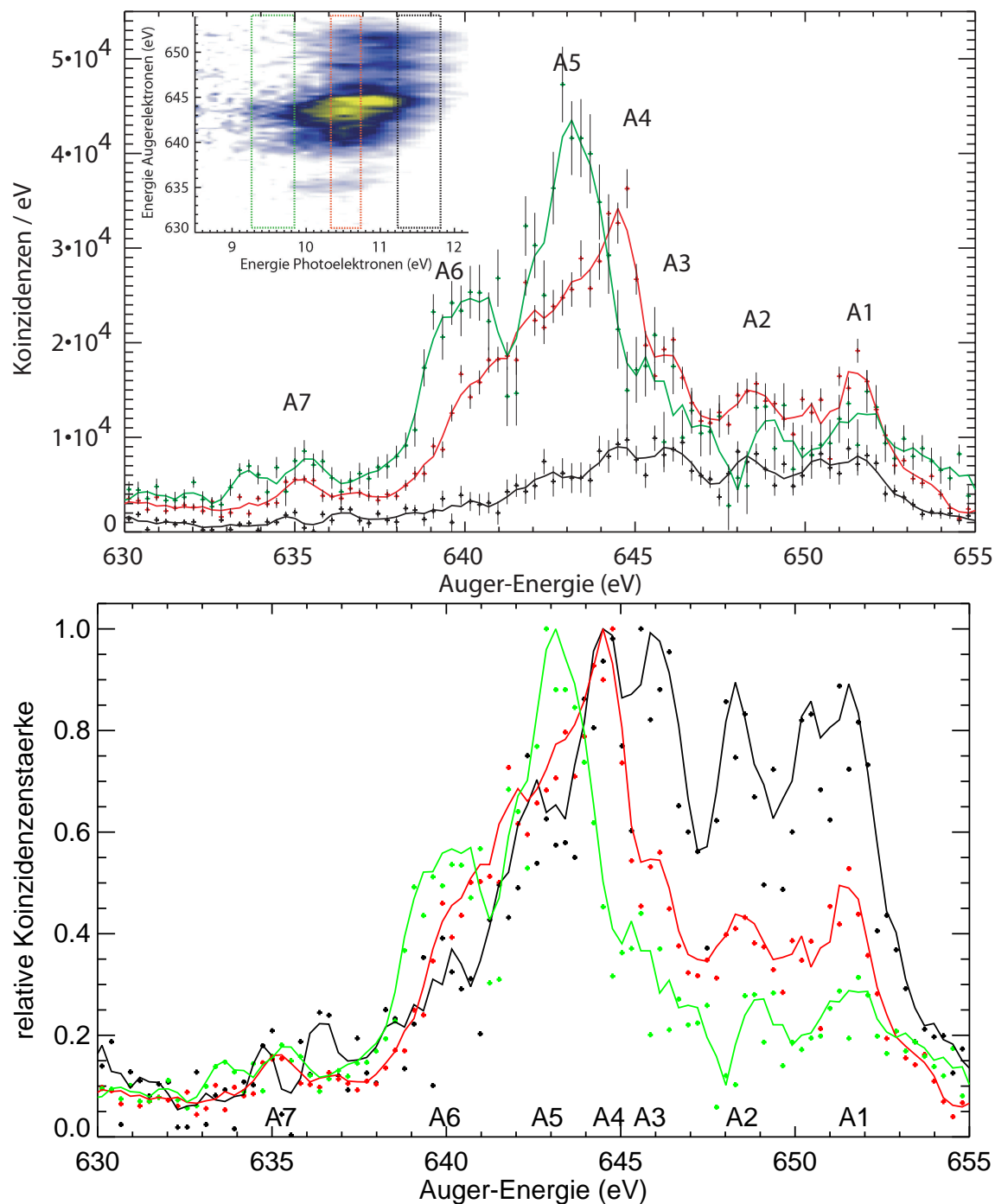


Abbildung 5.3: Das Fluor- KVV -Auger-Spektrum von CF_4 bei verschiedenen Energien des Zwischenzustandes. Dargestellt ist jeweils das Auger-Spektrum koinzident mit schnellen (schwarz), moderaten (rot) und langsamen (grün) Photoelektronen, durch die farbigen Bereiche in der eingesetzten Koinzidenzkarte markiert. Um die Spektren besser miteinander vergleichen zu können, sind sie im unteren Bild auf selbe Höhe normiert worden.

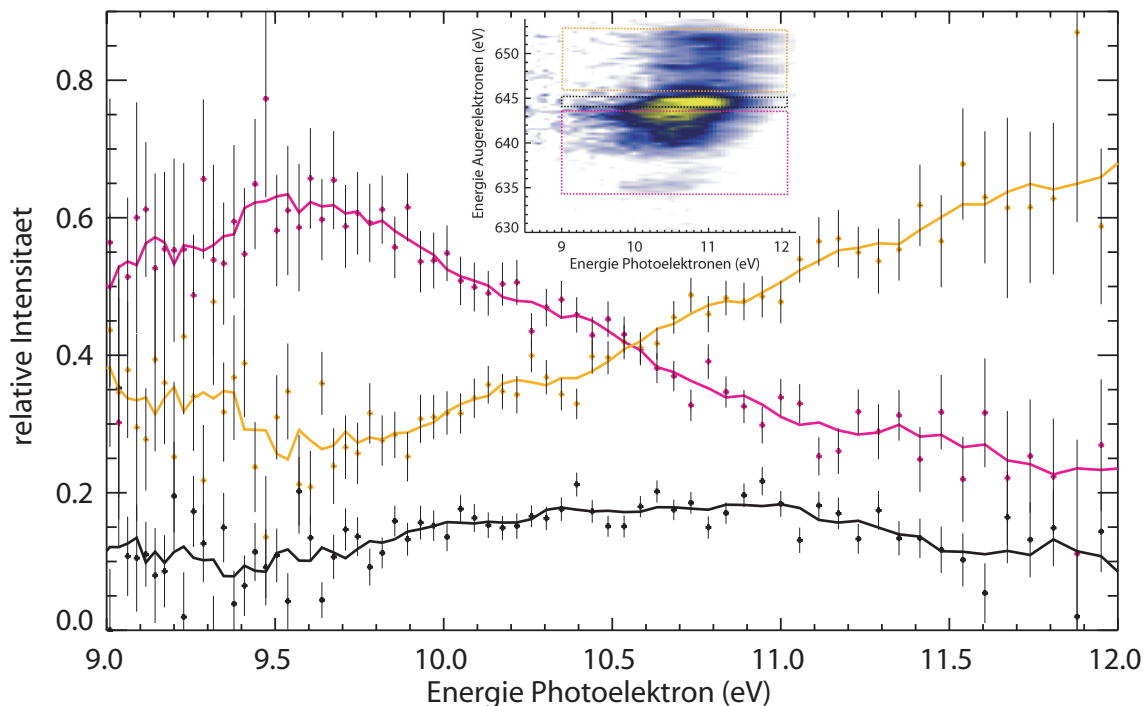


Abbildung 5.4: Relativer Beitrag zum gesamten Auger-Spektrum in Abhängigkeit von der Energie des koinzidenten Photoelektrons. A4 (schwarz), A5 + A6 + A7 (magenta), A1 + A2 + A3 (orange).

trum nicht ineinander über (hier nicht gezeigt). Weiterhin ist in Abbildung 5.1 zu beobachten, dass mit Ausnahme von Linie A7 ein Endzustand auch immer mit ungefähr konstanter Auger-Energie geringer energetischer Breite einhergeht. Das bedeutet, dass die Potenzialkuven der Endzustände mehr oder weniger *parallel* zur Potenzialkurve des Zwischenzustandes liegen, jedenfalls fallen sie nicht steiler ab (vgl. mit Zustand *b* bei CO) oder verlaufen auf konstantem Endzustandsniveau (vgl. mit Zustand $W^3\Delta_u$ bei O₂). Mit monoton fallenden Potenzialkurven allein lassen sich zwar die einzelnen Koinzidenzstrukturen der Auger-Linien in Abbildung 5.1 plausibel erklären, aber nicht ihre relative Lage zueinander. Lediglich für die Auger-Linie A4 kann ein monoton fallender Verlauf parallel zum Zwischenzustand angenommen werden. Ebenso wenig kommen für Endzustände Potenzialmulden in Betracht, denn dann wären die koinzidenten Auger-Linien nicht parallel zur Achse der Photoelektronenenergie.

Mit dem Verlauf der Potenzialkurven und der zeitlichen Entwicklung des Wellenpaketes im Zwischenzustand kommt man bei der Deutung der Koinzidenzstrukturen in Abbildung 5.1 offenbar nicht weiter. Deshalb sollen jetzt die Zwei-Loch-Zustände im Endzustand und deren Einfluss auf das Photoelektron betrachtet werden. Laut Rech-

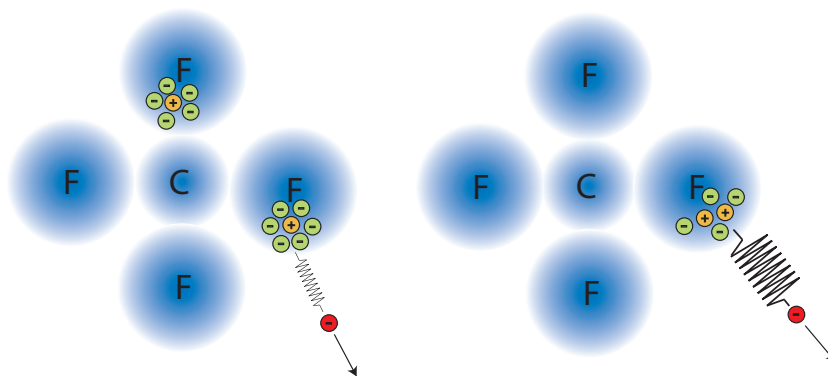


Abbildung 5.5: Aufgrund der Polarisationsabschirmung der Lochzustände (orange) durch Elektronen (grün) kann es je nach Endzustandskonfiguration zu einer unterschiedlichen Coulomb-Kraft (als Feder symbolisiert) auf ein emittiertes Photoelektron (rot) kommen. Verteilen sich beide Löcher auf zwei Fluoratome (links), dann ist diese Anziehung schwächer als im Falle einer Lokalisation beider Löcher im gleichen Fluoratom (rechts).

nungen von Gottfried *et al.* [154] lassen sich die Endzustände in zwei Gruppen unterteilen, zwischen denen es einen kleinen Überlappungsbereich gibt. In Endzuständen mit Energien kleiner als ca. 48 eV (entspricht Auger-Energien über 648 eV) lokalisieren sich die beiden Löcher auf *zwei* Fluoratome ($\text{F}_1^{-1}\text{F}_2^{-2}$), wohingegen bei Doppelionisationsenergien größer als 52 eV (entspricht Auger-Energien unter 644 eV) beide Löcher in *einem* Fluoratom (F^{-2}) vorliegen.

Die Verteilung beider Löcher auf zwei Atome könnte zu einer stärkeren Abschirmung der positiven Ladung eines Loches als im Fall F^{-2} führen, wo sich um jedes Loch ein Elektron weniger findet (siehe Abbildung 5.5). Bei größeren Abständen vom Molekül ist diese sogenannte Polarisationsabschirmung natürlich für beide Fälle gleich groß, in der Nähe eines ionisierten Fluoratoms jedoch nicht. Nimmt man an, dass das $\text{F}1s$ -Photoelektron aus einem Fluoratom emittiert wird, in dem „später“ ein oder zwei Löcher des Endzustandes entstehen, dann kann die Polarisationsabschirmung einen Einfluss auf dieses Photoelektron haben. Entsteht nach der Photoionisation ein Endzustand der Konfiguration F^{-2} , so wird das Photoelektron stärker gebremst als wenn sich beide Löcher auf zwei Fluoratome verteilen.

Den Auger-Linien $A1$, $A2$ und $A3$ lässt sich entsprechend Referenz [154] die Endzustands-Konfiguration $\text{F}_1^{-1}\text{F}_2^{-1}$ zuschreiben. Folglich wird das zugehörige Photoelektron relativ gut von der doppelt-positiven Ladung des Ions abgeschirmt und hat eine höhere kinetische Energie als ein Photoelektron, welches mit den Auger-Linien $A5$, $A6$ oder $A7$ korreliert. Weil sich die Auger-Linie $A4$ im Überlappungsbereich aus

Übergängen in die Zustände mit den Konfigurationen $F_1^{-1}F_2^{-1}$ und F^{-2} befindet, weist sie keine bevorzugte Korrelation mit langsamen oder schnellen Photoelektronen auf. Der Blick auf die Abbildungen 5.1 und 5.4 bestätigt diese Interpretation.

Eine andere Erklärung für die unterschiedlichen Auger-Spektren ist, dass die Auger-Elektronen die Photoelektronen während ihres Fluges beeinflussen, ähnlich dem PCI-Effekt. Folgendes Szenario ist denkbar: die Auger-Elektronen der Linien A1-3 werden zu einem späteren Zeitpunkt emittiert als die von A5-7, wodurch die Photoelektronen im letzteren Fall eine höhere positive Effektivladung des zurückbleibenden Ions spüren und entsprechend abgebremst werden. Dann hänge der Auger-Zerfall nicht vom Zwischenzustand und der Dissoziationsgeschwindigkeit ab. Stattdessen würde sein Zeitpunkt durch die Endzustandskonfiguration festgelegt. Je nach Lage der Elektronendetektoren nimmt die Linienverschiebungen durch PCI üblicherweise Werte von wenigen Millielektronenvolt an [31]. Außerdem ist mit der PCI-Verschiebung einer Linie auch eine asymmetrische Verbreiterung verbunden. Im vorliegenden Fall müsste jedoch eine Verschiebung symmetrischer Photolinien um ca. 0,4 eV erklärt werden, wozu der PCI-Effekt allein nicht ausreicht.

PCI sowie die lokale Polarisationsabschirmung stellen einen Erklärungsversuch jenseits des Zwei-Stufen-Modells des Auger-Zerfalls dar. Das Zwei-Stufen-Modell fordert unter anderem, dass die Ausbeute der Auger-Elektronen unabhängig vom partiellen Wirkungsquerschnitt der Photoelektronen ist [34]. Die emittierten Elektronen dürfen nicht miteinander interagieren. Möglicherweise sind nun derartige Interaktionen verantwortlich dafür, dass sich bei CF₄ die koinzidenten Auger-Spektren bei verschiedenen Photoelektronenenergien nicht gleichen. Das würde darauf hindeuten, dass das Zwei-Stufen-Modell beim F1s-KVV-Auger-Zerfall keine volle Gültigkeit besitzt.

Die Koinzidenzspektren sind gleichzeitig unter verschiedenen Winkeln der Elektronendetektoren zueinander und zur Polarisationsrichtung aufgenommen worden. Wie winkelaufgelöste Untersuchungen der Elektronenemission an Atomen zeigen [77], ist die Winkelverteilung der Auger-Elektronen nicht isotrop bei einer festen Emissionsrichtung der Photoelektronen und umgekehrt. Dabei wurde immer nur ein Endzustand betrachtet. In unseren Messungen erfassen wir gleich mehrere Auger-Linien bzw. Endzustände. Nun kann darüber spekuliert werden, ob unterschiedlich schnelle Photoelektronen mit *verschiedenen* Winkelverteilungsmustern der Auger-Elektronen korrelieren. Dies wäre eine Begründung für die ungleiche Koinzidenzstärke einzelner Auger-Linien bei unterschiedlichen kinetischen Energien der Photoelektronen. Ob es sich tatsächlich um einen Winkelkorrelationseffekt handelt, ließe sich durch separate Koinzidenzspektren der unter verschiedenen Winkeln ausgerichteten Elektronendetektoren überprüfen. Aufgrund der begrenzten Anzahl an TDC-Kanälen war dies mit unserem damaligen Experimentalaufbau, wo alle TOFs auf einen Kanal gelegt werden mussten, leider nicht möglich.

Kapitel 6

Koinzidenzmessungen am Sauerstoffmolekül

Molekularer Sauerstoff hat eine nicht voll besetzte Valenzschale. Seine Grundzustandskonfiguration lautet [159]:

$$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2 : ({}^3\Sigma_g^-). \quad (6.1)$$

Nach Ionisation eines $O1s$ -Elektrons mit der Bindungsenergie 543,37 eV [160] befindet sich das System in einem Dublett-Zustand ${}^2\Sigma$ oder einem Quartett-Zustand ${}^4\Sigma$, deren Energien sich wegen der unterschiedlichen Spinkopplung um 1,057 eV unterscheiden [119]. Beide Zustände bestehen zudem aus zwei Komponenten mit einem Energieunterschied von 26 meV, verursacht durch die gerade bzw. ungerade Symmetrie der überlappenden atomaren Wellenfunktionen [161]. Die Doublettlinie ist breiter als die Quartettlinie, was von Müller *et al.* auch berechnet worden ist [162]. Die Ursache liegt in der unterschiedlichen Gleichgewichtslage der beiden Zustände. Darüber hinaus besteht jedoch über Besetzungsintensität der Vibrationsniveaus und die genaue Form der Potenzialkurven aus theoretischer Sicht Unklarheit. Abhilfe erhoffen wir uns mit der Methode der Auger-Photoelektronen-Koinzidenzspektroskopie, um aus der Korrelation der beiden Photolinien mit ihren jeweiligen zweifachgeladenen Endzuständen etwas mehr Information über die $O1s$ -Zustände zu gewinnen.

Die Koinzidenzmessung an O_2 wurden ebenfalls am UE52/2-SGM, mit der 3. Harmonischen des Undulators und dem $1200 \frac{\text{\AA}}{\text{mm}}$ Gitter durchgeführt. Die Bandbreite des senkrecht polarisierten Lichtes der Energie 551,9 eV betrug 140 meV. Im Scienta-Analysator wurden eine Passenergie von 75 eV, eine zentrale kinetische Energie von 501,5 eV und ein Eintrittsspalt von 0,5 mm eingestellt, was zu einer Energieauflösung von $\Delta E_{Auger} = 200$ meV führt. Die Retardierungsspannungen der TOFs lagen wie bei

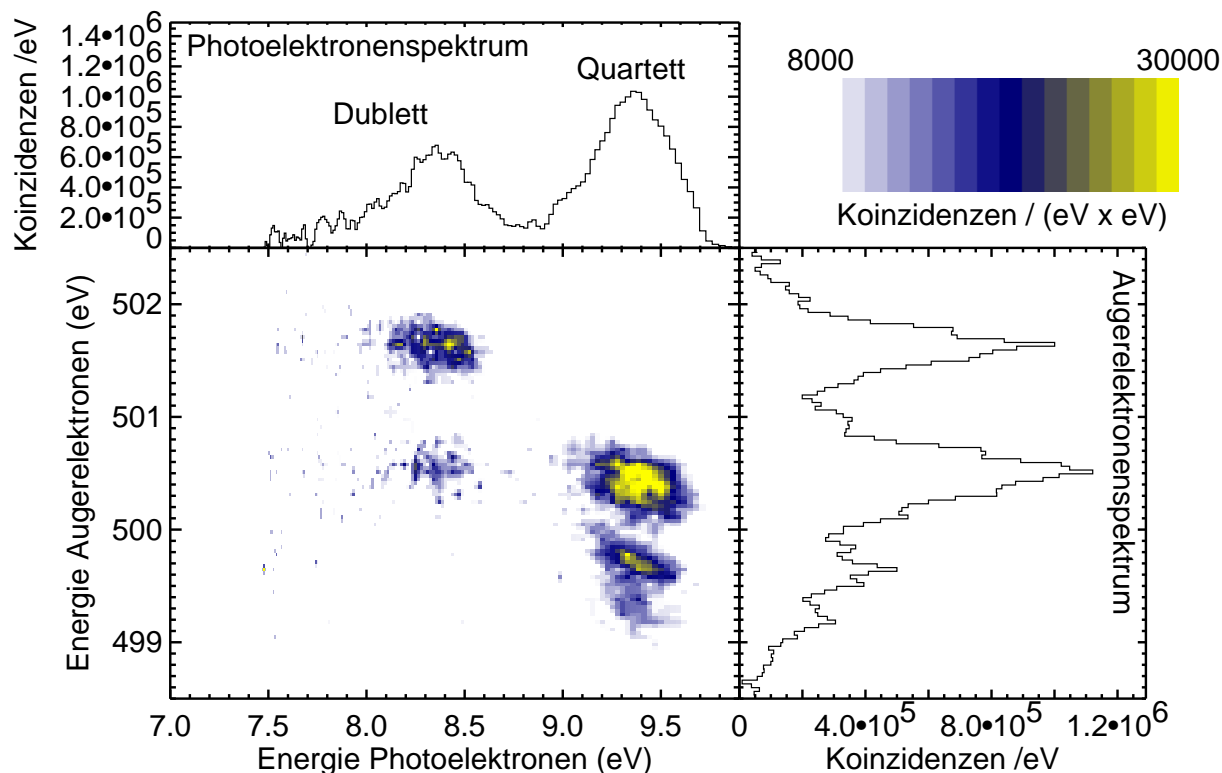


Abbildung 6.1: Zweidimensionales Koinzidenzspektrum O_2 nach Photoionisation von $O1s$ und nachfolgendem Auger-Zerfall. Im oberen Diagramm ist das histogrammierte koinzidente Photoelektronenspektrum aufgetragen. Das histogrammierte koinzidente Auger-Elektronenspektrum rechts gleicht dem aus Referenz [160].

den CO-Messungen bei $U_{vorn}/U_{hinten} = -4,5 \text{ V} / -7,6 \text{ V}$, so dass die gesamte apparative Auflösung der Photoelektronen etwa 220 meV betrug. Innerhalb von 19 Stunden konnten etwa 24000 echte Koinzidenzen aufgenommen werden.

Im Photoelektronenspektrum der Abbildung 6.1 ist zu erkennen, dass die beiden Zustände beinahe ein halbes Elektronenvolt breit sind. Der Grund dafür ist die um $0,08 \text{ \AA}$ (Quartett) und $0,135 \text{ \AA}$ (Dublett) nach außen verschobene Lage der Potentialminima bezüglich des Gleichgewichtsabstandes $R_G = 1,195 \text{ \AA}$ des Grundzustands. Dementsprechend können bei der Photoionisation von O_2 im Dublett-Zustand höhere Vibrationsniveaus besetzt werden als im Quartett-Zustand, den Rechnungen von Ågren *et al.* zufolge vor allem $\nu_Q' = 0$ und $\nu_Q' = 1$ (Quartett) sowie $\nu_D' = 2$ (Dublett) [163]. Infolgedessen liegen die Maxima der Linien um mehr als die adiabatische Multiplettaufspaltung von 1,057 eV auseinander. Allerdings wird experimentell fast keine Schwingungsanregung im Quartett-Zustand und nur eine schwache Anregung im Dublett-Zustand gefunden. Hergenhahn gibt eine relative Intensität des er-

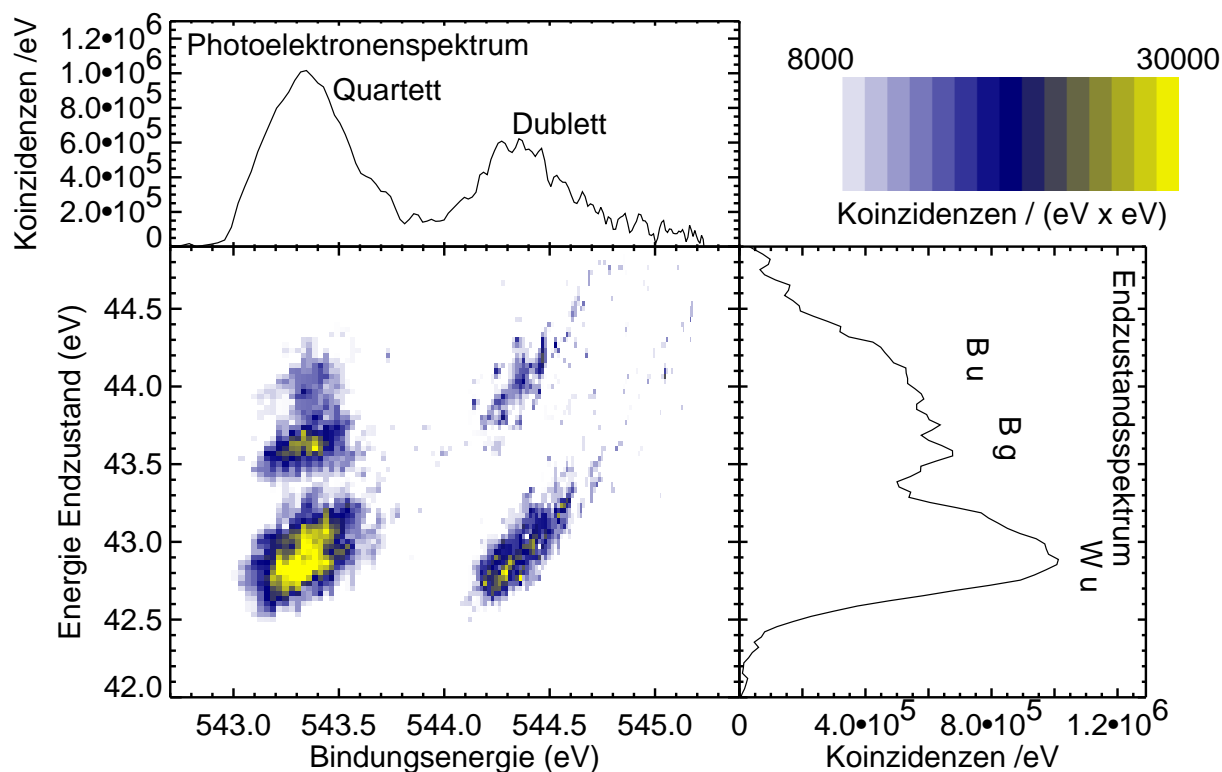


Abbildung 6.2: Das transformierte Koinzidenzdiagramm von O_2 aufgetragen über Zwischenzustand und Endzustand. Die Bezeichnung der Endzustände folgt der Bezeichnung aus [160].

sten Dublett-Schwingungszustandes von 0,45 an [119]. Die Diskrepanz zwischen der vom Franck-Condon-Prinzip her zu erwartenden stärkeren Besetzung der höheren Vibrationsniveaus und der experimentellen Beobachtung liegt laut Müller *et al.* in stark anharmonischen Effekten begründet, so dass sich mit den Methoden dieser Autoren keine FC-Faktoren berechnen ließen.

In der Koinzidenzdiagramm selbst fällt auf, dass das dublett-koinzidente Auger-Spektrum dem quartett-koinzidenten Auger-Spektrum der Form nach ähnelt, aber bei ca. 1,2 eV höherer kinetischer Energie liegt. Da die Potenzialkurven der Zwischenzustände gebunden sind [163], gilt in der Koinzidenzdiagramm Energieerhaltung, so dass das Spektrum in die Darstellung über der Endzustandsenergie transformiert werden kann (Abbildung 6.2, siehe auch Abschnitt 4.2.2). Bedingt durch unsere Energieeinstellungen wird nur der Auger-Zerfall in die drei zweifachgeladenen Endzustände bei 42,9 eV, 43,6 eV und 44 eV Bindungsenergie beobachtet. Diese Energien lassen sich den Berechnungen von Larsson *et al.* [160] zufolge den Endzuständen $W^3\Delta_u$, $B^3\Pi_g$ und $B^3\Sigma_u^-$ zuordnen (Abbildung 6.3). Alle drei Zustände sind Tripletzustände, die im Rahmen der

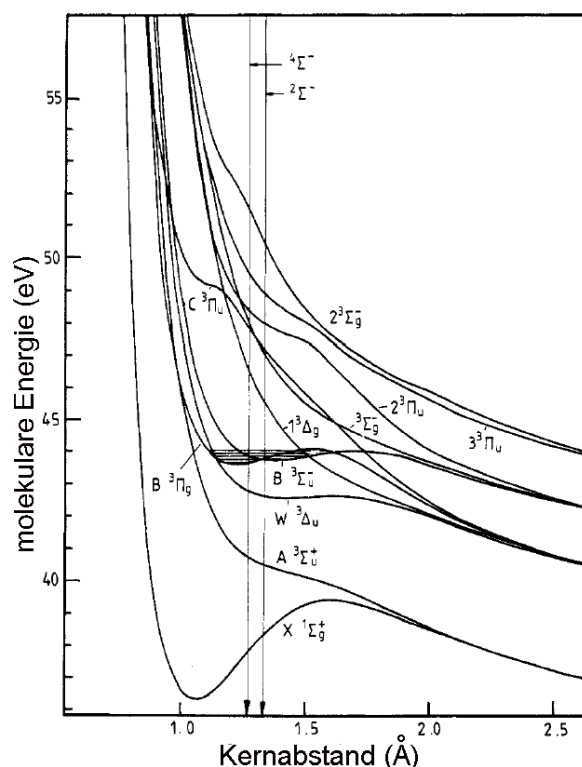


Abbildung 6.3: Berechnete Potenzialkurven für O_2^{2+} aus [160]. Die senkrechten Pfeile zeigen die Franck-Condon-Zonen des Dublett- und des Quartett-Zustands an.

Spinerhaltung bei LS-Kopplung (das auslaufende Elektron trägt Spin $\pm\frac{1}{2}$) sowohl vom Dublett- als auch Quartett-Zustand aus besetzt werden können. Es gibt noch energetisch tiefer liegende doppelt geladene Zustände, welche jedoch nur mit direkter Photodoppelionisation erreicht werden können [164], da sie entweder weit außerhalb der Franck-Condon-Zone liegen, oder aber Symmetriebetrachtungen [138] eine Besetzung vom einfach ionisierten Zwischenzustand aus nicht erlauben.

Im Weiteren werde ich mich an die berechneten Potenzialkurven aus Referenz [160] halten. Der energetisch tiefste Zustand $W^3\Delta_u$ zeigt einen repulsiven Potenzialverlauf mit einem flachen Verlauf in der FC-Zone des Quartett-Zustandes und einem fast horizontalen Verlauf in der FC-Zone des Dublett-Zustandes. Erfolgt die Population aus jeweils nur *einem* Zwischenzustandsniveau, so wäre für den quartett-koinzidenten Endzustand eine energetisch breitere Besetzung dieses Endzustandes zu erwarten als für Koinzidenzen mit dem Dublett, denn je steiler die Potenzialkurve des Endzustandes innerhalb der FC-Region verläuft, desto mehr Zustände können bevölkert werden. Die Koinzidenzsignaturen in Abbildung 6.2 bestätigen diese Sichtweise tendenziell. Entlang der

Endzustandsenergie sind die Quartettkoinzidenzen von $W^3\Delta_u$ bei 42,9 eV geringfügig breiter als die Dublettkoinzidenzen; zumindest sind sie nicht schmaler. Gründe, warum der Effekt nicht stärker ausgeprägt scheint, sind zum einen die ca. 10% breitere Potenzialmulde des Dublett-Zustandes, sowie der Fakt, dass im Dublett-Zustand eben höhere Vibrationsniveaus angeregt werden, die unter Umständen über steileren Bereichen des Endzustandes relaxieren.

Die Überlagerung der Beiträge aus benachbarten Vibrationsniveaus der Zwischenzustände führt ebenfalls zu einer Verbreiterung der Koinzidenzstruktur entlang der Endzustandsenergie. Die Vibrationsenergien liegen unterhalb unserer Auflösungsgrenze von ca. 200 meV. Aus der Schräglage und der Ähnlichkeit der Koinzidenzstrukturen kann aber auf die Existenz besetzter Vibrationsniveaus sowohl im Dublett- als auch im Quartett-Zustand geschlossen werden, was im Einklang mit der oben erläuterten Lage der Potenzialkurven, jedoch im Widerspruch zu den Berechnungen von Huber und Herzberg [114] ist. Darin wird behauptet, dass der Anteil vibronisch angeregter Quartett-niveaus nur 8% beträgt. Der Wert von 45% aus [119] steht mit dem Intensitätsverlauf in Abbildung 6.2 besser im Einklang.

Ähnliche Verhältnisse finden wir auch bei Zerfällen in den Endzustand $B^3\Sigma_u^-$ bei einer Bindungsenergie von 44 eV vor. Im Bereich der FC-Zone der Zwischenzustände verläuft er ungefähr parallel zu $W^3\Delta_u$. Im Gegensatz zu diesem bildet seine Potenzialkurve aber eine flache Mulde, in der sich Vibrationsniveaus ausbilden, die mit einem berechneten Energieabstand von 102 meV [165] allerdings so dicht beieinander liegen, dass sie von uns nicht aufgelöst werden können. Beide Koinzidenzstrukturen verlaufen wieder nicht-parallel zu den Energieachsen, mit dem Unterschied, dass die Quartettkoinzidenz bei höherer Zwischenzustandsenergie verkürzt erscheint bzw. sogar zu niedrigerer Endzustandsenergie „abknickt“. Dies würde bedeuten, dass der Überlapp der Wellenfunktionen höherer Quartett-Vibrationsniveaus mit dem Grundzustand von $B^3\Sigma_u^-$ besser ist als mit dessen höheren Vibrationsniveaus, was plausibel ist, da der Zustand $B^3\Sigma_u^-$ nur am Rande der FC-Zone des Quartett-Zustands liegt. Der Dublett-Zustand deckt dagegen mit seiner FC-Zone einen größeren Bereich von Zustand $B^3\Sigma_u^-$ ab. Tendenziell werden Übergänge ohne Änderung der Schwingungsquantenzahl in umso stärkerem Maße stattfinden, je „paralleler“ die involvierten Bereiche der Potenzialkurven zueinander verlaufen. Weil das für den Doublettzustand besser zutrifft als für den Quartett-Zustand, folgt die Dublettkoinzidenz stärker der Rekombinationsvorschrift $\nu' - \nu'' = 0$ als die Quartettkoinzidenz.

Im Unterschied zu den bisher betrachteten Endzuständen erfolgen die Zerfälle in den $B^3\Pi_g$ Zustand nach unserer Beobachtung ausschließlich vom Quartett-Zwischenzustand. Der Kernabstand dieses Endzustands liegt bei ca. 1,22 Å, also außerhalb der FC-Zone des Quartett-Zustandes, aber noch weiter entfernt von der FC-Zone

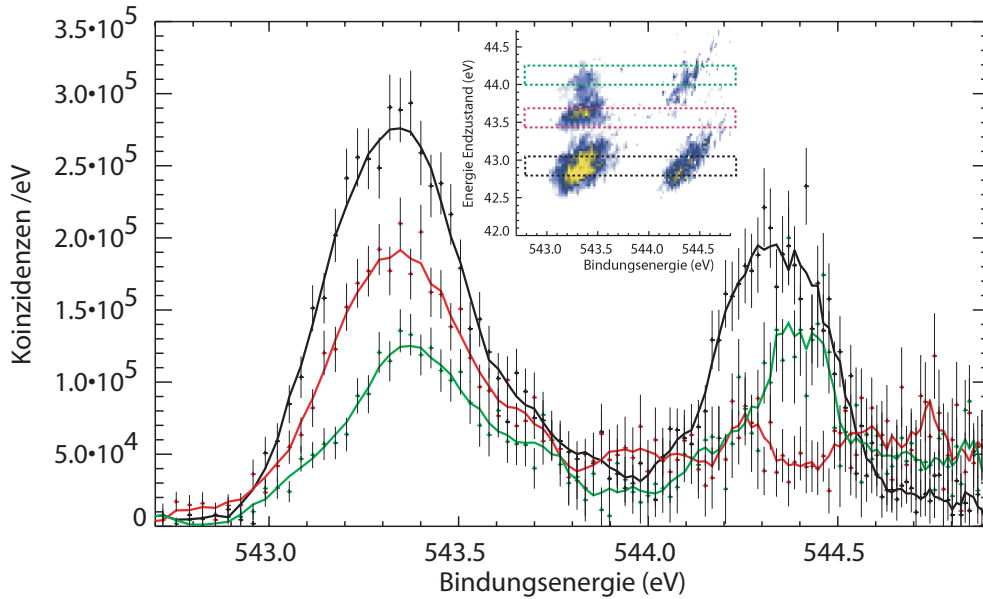


Abbildung 6.4: $O1s$ -Photoelektronenspektren koinzident mit verschiedenen Endzuständen von O_2^+ : $W^3\Delta_u$ (schwarz), $B^3\Pi_g$ (rot), $B^3\Sigma_u^-$ (grün). Die Histogramme wurden jeweils über 0,25 eV Endzustandsenergie summiert, entsprechend den gestrichelten Bereichen in der eingefügten Koinzidenzkarte. Um dem Verlauf der Datenpunkte besser folgen zu können, ist über fünf benachbarte Werte gemittelt worden (durchgezogenen Linien).

des Dublett-Zustandes. Seine Potenzialmulde ist tief genug, um die Ausbildung von Vibrationsniveaus mit einer Energie von 223 meV [165] innerhalb eines Intervalles von ca. 0,7 eV zu ermöglichen. Wie der Blick auf die Karte 6.2 zeigt, werden offenbar nur wenige Vibrationsniveaus besetzt: die Koinzidenzstruktur verläuft auch für höhere ν_Q' entlang konstanter Endzustandsenergie. Die Rekombinationsvorschrift für diesen Zustand lautet also $\nu_Q' - \nu'' = 0, 1, 2, \dots$

Eine Übersicht über die Photoelektronenspektren in Koinzidenz mit verschiedenen Endzuständen ist in Abbildung 6.4 dargestellt. Darin ist noch einmal zu ersehen, dass Zustand $B^3\Pi_g$ keine Koinzidenzen mit dem Dublett-Zustand zeigt. Larsson *et al.* [160] mutmaßten, dass die Auger-Linie des Überganges $^2\Sigma \rightarrow W^3\Delta_u$ hinter der starken Auger-Linie $^4\Sigma \rightarrow W^3\Delta_u$ verdeckt liegt und sehr breit sein soll. Anhand des Verlaufs der roten Kurve in Abbildung 6.4 lässt sich diese Vermutung eindeutig nicht bestätigen.

Kapitel 7

Koinzidenzmessungen an Clustern

Cluster setzen sich aus zwei bis einigen zehntausend Atomen oder Molekülen zusammen, die über kovalente oder andere schwache chemische Bindungen miteinander wechselwirken. Als mesoskopische Systeme mit wenigen Nanometern Ausdehnung stellen sie also einen Übergang zwischen einem isolierten Atom/Molekül und einem Festkörper dar. Das macht Cluster für die Forschung sehr attraktiv, da in Abhängigkeit von ihrer Größe verfolgt werden kann, wie sich die Eigenschaften eines Festkörpers aus denen eines Atoms/Moleküls heraus entwickeln.

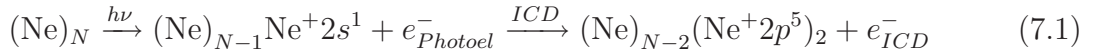
Wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, erzeugen wir die Cluster durch adiabatische Überschallexpansion, denn die geringen Bindungsenergien von wenigen bis einigen Hundert Millielektronenvolt (van-der-Waals-Cluster und Cluster mit Wasserstoffbrückenbindung) erfordern einen sehr kalten Teilchenstrahl. Technisch bedingt entsteht dabei immer ein Strahl aus Clustern, vermischt mit unkondensierten Monomeren. Bei Neonclustern lag der Kondensationsgrad bei über 50 % und ist jeweils vor und nach einer Serie von Koinzidenzmessungen überprüft worden. Wassercluster wiesen einen niedrigeren Kondensationsgrad um 25% auf.

Die Existenz des interatomaren Coulomb-Zerfalls (ICD) in Neonclustern ist bereits mit verschiedenen Methoden wie Elektronenspektroskopie [57], Ion-Ion-Elektron-Koinzidenzspektroskopie [166] oder Lebensdauermessung des Innervalenzloches [51] nachgewiesen worden. Anhand von Vergleichsmessungen an Neonclustern ließ sich zeigen, dass ICD nach $\text{Ne}2s$ -Ionisation mit einer Wahrscheinlichkeit von Eins abläuft [167]. Aufgrund der effizienten Emission von Elektronenpaaren sollte sich auch die Elektron-Elektron-Koinzidenzspektroskopie eignen, um ICD zu detektieren. Darüber hinaus können mit dieser Methode Elektronenstoßprozesse beobachtet werden. Sie überlagern sich insbesondere bei Wasserclustern mit dem ICD-Signal, was dessen eindeutige Identifizierung sehr erschwert. Zunächst wird aber der ICD von Neonclustern

betrachtet. Danach untersuchen wir mit der gleichen Messmethode die Autoionisation von Wasserclustern nach Valenzschalenionisation. Abschließend werden noch koinzidente *KVV*-Auger-Spektren nach *O1s*-Ionisation von Wasserclustern vorgestellt.

7.1 Beobachtungen an Neonclustern

Der homoatomare ICD in Neonclustern findet nach Ionisation eines Elektrons aus der *2s*-Innervalenzschale mit der Bilanzgleichung



statt. Die beiden *2p*-Löcher des Endzustandes verteilen sich also auf zwei verschiedene Neon-Atome im gleichen Cluster. Die ICD-Elektronen haben für größere Cluster eine Energie von ca. 1,2 eV [57] und sind aufgrund der Schnelligkeit des Zerfalls relativ breit verteilt [168]. Langsame Elektronen lassen sich mit den Flugzeitdetektoren besser detektieren als mit dem Scienta-Analysator, dessen Transmission zu kleinen Energien hin stark abfällt. Möchte man im Scienta langsame Elektronen mit einer akzeptablen Transmission messen, so muss die Passenergie möglichst niedrig gewählt werden, was aber technisch bedingt auch den beobachtbaren Energiebereich (8% der Passenergie) verkleinert. Dadurch würde man den Blick auf mögliche andere Koinzidenzstrukturen unter Beteiligung langsamer Elektronen stark einschränken. Um das zu vermeiden, wurden während der Koinzidenzmessungen die vergleichsweise energiereichen *2s*-Photoelektronen im Scienta-Analysator und die ICD-Elektronen (sowie alle anderen Elektronen) in den TOFs registriert.

Massenspektrometrische Methoden zur Größenbestimmung der Edelgas-Cluster sind aufgrund der geringen Bindungsenergie von wenigen Millielektronenvolt je Atom und wegen des komplexen Fragmentationsverhaltens ungeeignet. Ihre mittlere Größe lässt sich aber mit empirisch gewonnenen Formeln abschätzen [107, 167, 169]. Bei den Elektron-Elektron-Koinzidenzexperimenten wurden die Cluster unter Verwendung einer konischen Düse mit einem halbem Öffnungswinkel von 15° erzeugt. Bei einem Stagnationsdruck von 800 mbar und einer Düsentemperatur von 44 K ergibt sich eine mittlere Größe der Neoncluster von $\langle N \rangle \approx 115$.

Die Durchführung der Messungen geschah am Dipol-Strahlrohr TGM-4 mit den folgenden Einstellungen: 150 eV Passenergie, 14 eV kinetische Energie, 61 eV Photonenenergie, Auflösung der Photoelektronen im Scienta-Analysator: ca. 2 eV. Die Retardierungsspannungen der TOFs wurden auf positive Werte $U_{\text{vorn}}/U_{\text{hinten}} = +2 \text{ V} / +1 \text{ V}$ gesetzt, um auch sehr niederenergetische Elektronen zu detektieren und um ein größeres

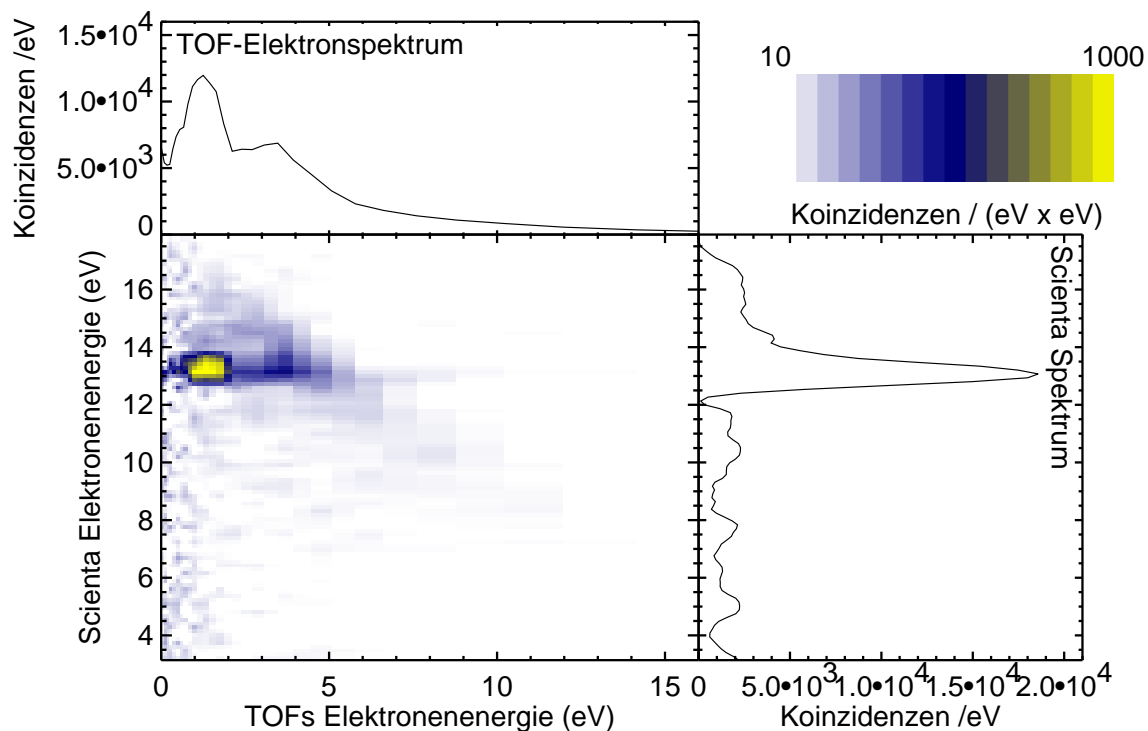


Abbildung 7.1: Elektron-Elektron-Koinzidenzspektrum von Neonclustern bei Bestrahlung mit 61 eV Photonenenergie.

Wechselwirkungszentrum zu erfassen. Die Koinzidenzkarte ist durch Auger-Elektron-Photoelektron-Koinzidenzspektren von Xenon-Linien mit bekannter Energie kalibriert worden [115]. Die experimentellen Einstellungen des Scientia-Analysators waren nicht optimal für die alleinige Beobachtung von Neon-ICD. Dafür sind Passenergien von 40 oder 75 eV günstiger, wodurch gleichzeitig die Energieauflösung erhöht und das $2s$ -Clustersignal vom unkondensierten Signal unterschieden werden kann. Die Einstellungen mit dem breiten Energiebereich waren jedoch gerechtfertigt, da die Messungen an Neon als Machbarkeitsstudie für Messungen von ICD in Wasser dienen sollten. Die Innervalenzlinie von Wasserclustern ist nämlich deutlich breiter als die $Ne2s$ -Linie, erfordert also ein breiteres Energieintervall des Scientia-Analysators. Vorwegnehmend sei gesagt, dass mit diesen Einstellungen aus den Koinzidenzmessungen an Wasserclustern vorerst mehr Informationen gezogen werden können als mit Parametern, die nur einen begrenzten Teil der Innervalenzlinie erfassen.

Das Ergebnis der Messung ist in Abbildung 7.1 zu sehen. Betrachtet man die Intensität der Koinzidenzen mit der $2s$ -Innervalenzlinie als Funktion der kinetischen Energie, so finden sich zwei Maxima. Das niederenergetische Signal rührt vom ICD her, das höherenergetische gehört zur Struktur der Elektronenstoß-Doppelionisation (ESDI).

Aufgrund der bekannten Energie der ICD-Elektronen können wir mit unseren Einstellungen sicher sein, tatsächlich sehr langsame Elektronen in den TOFs zu erfassen, was auch durch Transmissionsmessungen mit der Ar $3p$ -Linie bestätigt wurde.

Was in der Abbildung 7.1 auffällt, ist, dass die Signatur von ESDI auch bei Scienta-Elektronen vorliegt, die langsamer sind als die $2s$ -Photoelektronen. Man muss sich diesen Prozess so vorstellen, dass ein $2p$ -Elektron im Cluster emittiert wird und aus einem anderen Konstituenten des Clusters ein zweites $2p$ -Elektron herausstößt. Die anfängliche kinetische Energie des Photoelektrons wird durch diesen inelastischen Stoß auf beide Elektronen verteilt. ESDI ließ sich bei den hier verwendeten Gasdichten und der gegebenen Geometrie des Atomstrahls in Monomeren nicht beobachten, deshalb kann davon ausgegangen werden, dass der Prozess *im gleichen* Cluster abläuft.

Letztendlich führen beide Prozesse, ICD und ESDI, zu zweifach geladenen Cluster-Endzuständen. Weil ICD bevorzugt unter Einbeziehung zweier benachbarter Konstituenten stattfindet, entstehen zwei dicht beeinander liegende positive Ladungen ($2p$ -Löcher). Diese stoßen sich voneinander ab, so dass bei der folgenden Coulombexplosion fast 6 eV Energie auf die Fragmente übertragen werden [166]. Diese Energie geht dem ICD-Elektron und damit der Energiesumme beider Elektronen verloren. Bei ESDI verteilen sich die beiden Vakanzen in größeren Abständen auf den ganzen Cluster, die Coulombexplosion bleibt aus oder ist viel schwächer, und beide Elektronen tragen fast die gesamte Prozessenergie davon. Deshalb befindet sich die Koinzidenzsignatur für ICD bei langsameren TOF-Elektronen als die für ESDI.

Die Messungen im vorhergehenden Abschnitt dienten dazu, gute Bedingungen für eine erfolgreiche Messung von ICD in Wasser zu finden. Dazu ist ein breiter Energiebereich des Scienta-Analysators erforderlich, was sich aber für Messungen, die allein auf den ICD-Nachweis in Neonclustern abzielen, als ungünstig hinsichtlich der Energieauflösung erweist. In weiteren Messungen, die durch die Suche nach heteroatomarem ICD in Neon-Argon-Clustern motiviert waren, wurde deshalb der Energiebereich im Scienta-Analysator verkleinert und infolge dessen die Energieauflösung entsprechend verbessert. Dadurch ließ sich das Clustersignal der Ne $2s$ -Linie vom atomaren Signal trennen. Die Passenergie im Scienta-Analysator betrug 75 eV, was eine apparative Auflösung von ca. 1 eV ergibt. Alle anderen Einstellungen blieben gleich.

Eine Änderung betraf allerdings die Herstellung der Cluster. Weil eigentlich Neon-Argon-Cluster erzeugt werden sollten, wurde eine Aufnehmer-Quelle (engl. *pick-up*) verwendet. Bevor die Neoncluster den Skimmer erreichen, passieren sie eine Sektion mit Argon-Gas. Infolge von Kollisionen kann es zur Agglomeration von Argon-Atomen auf den Neonclustern kommen.

In der Tat konnte in den Photoelektronenspektren gleichzeitig die Existenz von Neon- und Argonclustern nachgewiesen werden. Die Argoncluster entstehen wahrscheinlich

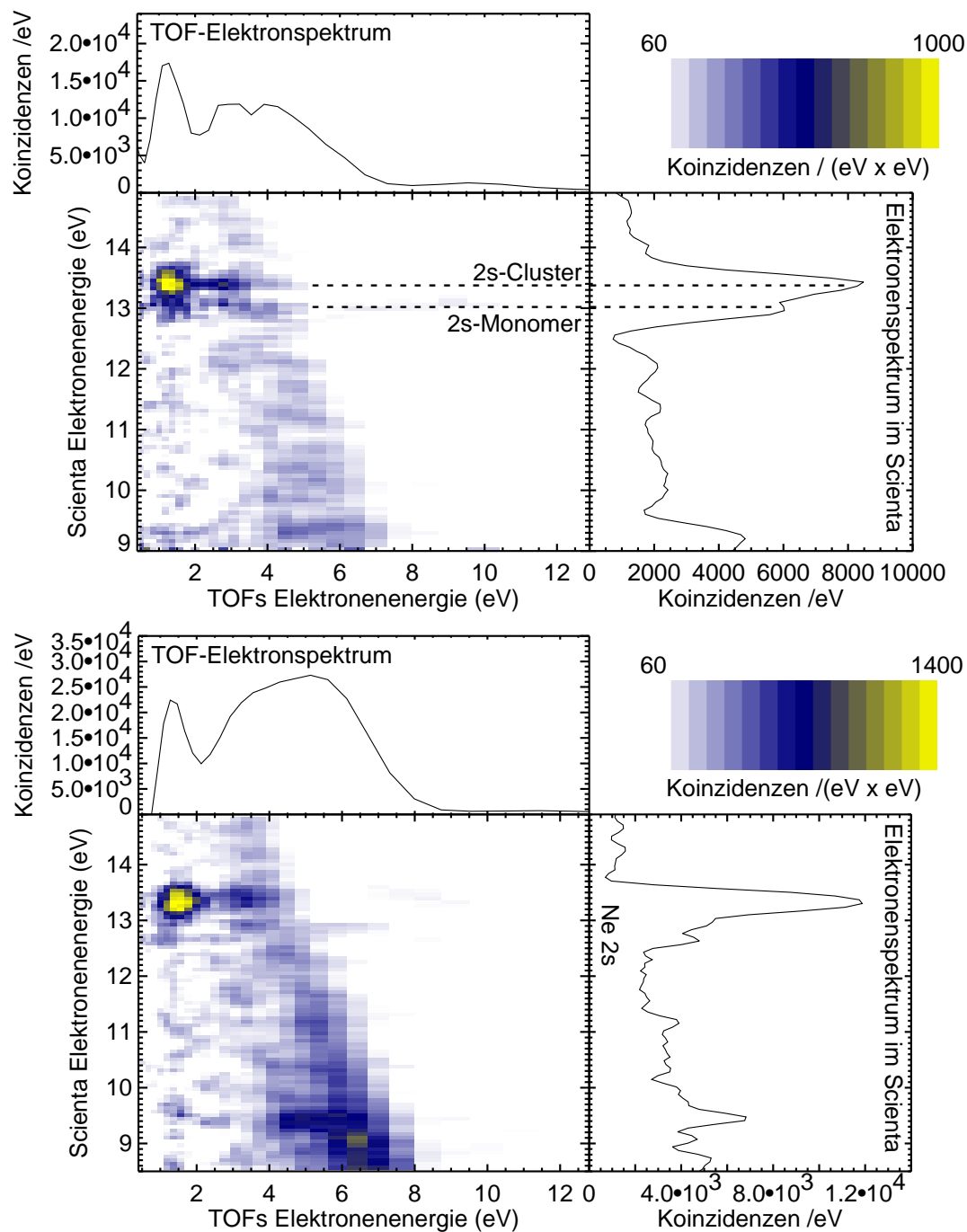


Abbildung 7.2: Zweidimensionale Koinzidenzspektren von Neonclustern bei 61 eV Photonenenergie. Die Cluster wurden in einer pick-up-Quelle erzeugt (Erläuterungen im Text). Oben: kleine Cluster. Unten: große Cluster.

dadurch, dass vorübergehend Mischcluster gebildet werden, aus denen aufgrund des kinetischen Energieeintrags der Argon-Atome die Neon-Atome wegen ihres niedrigeren Siedepunktes alsbald verdampfen. Ob auch Mischcluster bis zum Wechselwirkungszentrum „überlebten“, ließ sich nicht ohne Weiteres überprüfen. Da jedoch kein Signal gefunden wurde, das auf heteroatomaren ICD hinweist, kann allerdings davon ausgegangen werden, dass sich die Cluster zumindest im Wechselwirkungszentrum *nicht* mehr gemischt waren. Im Weiteren interessieren nur die Prozesse in Neonclustern. Dass die Neoncluster für diese Messungen nicht ohne Argon-Beigabe hergestellt worden sind, ist den experimentellen Umständen zu verdanken.

Um die Elektronenspektren von Neonclustern zu erfassen, erfolgte die Einstellung der kinetische Energie des Scienta-Analysators auf den entsprechenden Energiebereich der Ne $2s$ -Linie. Es wurden zwei Serien mit einer unterschiedlichen mittleren Clustergröße gemessen. Die Clustergröße ließ sich über den Gasdruck vor der Düse einstellen. Die Serie mit den kleineren Clustern ist bei einer Düsentemperatur von 44,8 K und einem Stagnationsdruck von ca. 650 mbar aufgenommen worden. Den Formeln aus [107, 169] nach ergibt das eine mittlere Clustergröße von $\langle N \rangle = 65$. Bei den größeren Clustern führten eine Düsentemperatur von ca. 42,5 K und ein Stagnationsdruck von 1300 mbar zu einer mittleren Clustergröße von $\langle N \rangle = 440$.

In den Abbildungen 7.2 ist zu erkennen, wie die ICD-Elektronen um 1,3 eV fast ausschließlich Koinzidenzen mit dem Clusteranteil der Neon $2s$ -Linie bilden. Bei der Herstellung großer Cluster erhöht sich aus technischen Gründen auch der Kondensationsgrad, weshalb im unteren Bild das Clustersignal im Verhältnis zum atomaren Signal stärker ausgeprägt ist. Zudem fällt auch wieder die nicht-parallel zu den Energieachsen verlaufende ESDI-Struktur mit einer Gesamtenergie um 15 eV auf. Dieser Elektron-Elektron-Stoßprozess sollte mit der Clustergröße korrelieren, da ein großer Cluster eine größere Anzahl an zweifachgeladenen Endzuständen bietet. Bei einem Vergleich der beiden Koinzidenzkarten in Abbildung 7.2 erscheint die ESDI-Struktur bei größeren Clustern tatsächlich intensiver als bei kleineren.

7.2 Wassercluster

Mit der Erkenntnis aus dem vorigen Abschnitt haben wir uns versichert, dass wir auch sehr langsame Elektronen, die koinzident mit einem schnelleren Elektron auftreten, detektieren können. Bisher ist ICD in Wasser nur theoretisch vorhergesagt worden [170, 171]. Der Prozess sollte sich mit unserer Methode nachweisen lassen. Im Falle eines negativen Ergebnisses könnten wir also messtechnische Fehler und den gesuchten nicht-lokalen Autoionisationsprozess ebenfalls ausschließen.

7.2.1 Suche nach ICD in Wasserclustern

Wasser als lebenswichtiges Molekül weist über 60 Anomalien auf (Referenzen in [172]). Viele von ihnen hängen damit zusammen, dass die einzelnen Wassermoleküle über sich ständig lösende und neu bildende Wasserstoffbrücken miteinander verbunden sind [173]. Diese lokale Struktur ist bis heute nicht genau geklärt, da die mit verschiedenen experimentellen Techniken erzielten Beobachtungen und die theoretischen Ergebnisse nicht zueinander passen [174]. Es ist weiterhin denkbar, dass insbesondere in lebenden Zellen und an Biomolekülen die Clustereigenschaften von Wasser eine merkliche Rolle spielen. Beispielsweise könnten Cluster die Quelle für niederenergetische DNA-schädigende Elektronen sein [175]. Von daher ist die Untersuchung energetischer Prozesse in Wasserclustern von vitalem Interesse.

Wegen ihrer schwachen Bindung untereinander sind auch Cluster bestehend aus H_2O gute Kandidaten für ICD [170]. Ihre Doppelionisationsschwelle kann allein mit der Photoionisation der inneren Valenz überschritten werden; eine Energie, die beim Monomer für Doppelionisation noch nicht ausreicht. Den Rechnungen zufolge ist eine von 0 eV bis knapp 10 eV abfallende Energieverteilung der ICD-Elektronen zu erwarten, die bei 3 eV und 5 eV lokale Maxima ausbildet [171].

Die Photonenenergie wurde auf 45 eV horizontal polarisiert eingestellt, alle anderen Einstellungen waren wie bei den Messungen für Neon-ICD im Abschnitt 7.1. In den Abbildungen 7.3 ist zu sehen, in welcher Weise die im Scienta detektierten Elektronen mit den in den TOFs nachgewiesenen Elektronen korrelieren. Die Bindungsenergie der intensiven Innervalenz-Photolinie $2a_1$ liegt bei 32,6 eV (gasförmig) bzw. 30,9 eV (flüssig) [176]. Wegen ihrer Breite von ca. 3 eV und der geringen apparativen Auflösung können Cluster- und Monomeranteil prinzipiell nicht klar voneinander getrennt werden. Aus Messungen der äußeren Valenzlinien ist ein Kondensationsgrad von ungefähr 20...25% bekannt. Entlang der Innervalenzlinie dominiert also das Monomersignal. Dieser Umstand stellt eine gravierende Erschwerung gegenüber den Messungen an Neonclustern dar. Für die Abschätzung der mittleren Clustergröße müssen die für Edelgase gültigen Skalierungsregeln modifiziert werden [177]. Eine genaue Zahlenangabe ist wenig sinnvoll, da sich die Bedingungen der Clusterquelle vermutlich durch Kondensation an der Düse während der über mehrere Tage verteilten Koinzidenzmessungen änderten. Man kann grob eine mittlere Größe der Wassercluster von $\langle N \rangle = 5 - 30$ annehmen. Die Cluster sind also auf jeden Fall kleiner als die Neoncluster.

In der Koinzidenzkarte 7.3 weist die innere Valenzlinie die meisten Koinzidenzen mit Elektronen auf, deren Energien zwischen 0 und ca. 5 eV liegen, mit einer abfallenden Flanke bis zu 15 eV. Diese „Koinzidenzinsel“ befindet sich auf einer breiten Struktur gleicher Gesamtenergie. Offenbar handelt es sich, ganz analog zu den Koinzidenz-

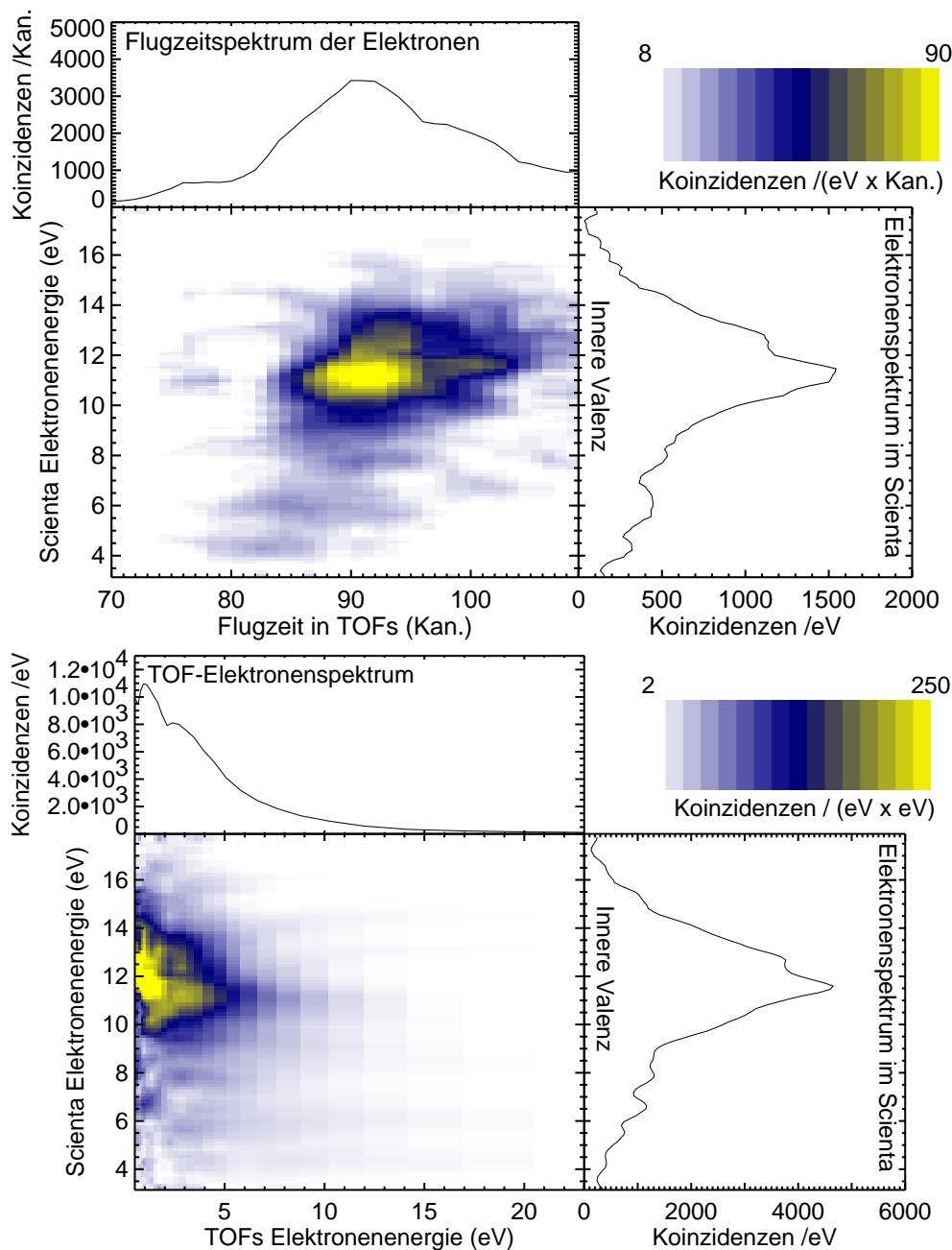


Abbildung 7.3: Zweidimensionale Koinzidenzspektren von Wasserdampf und -clustern nach Bestrahlung mit 45 eV. Im unteren Bild ist das Spektrum über den beiden Elektronenenergien, im oberen Bild über der Flugzeit in den TOFs aufgetragen, was den Vorteil hat, dass durch die Stauchung der Energieachse die Doppelionisationsstruktur jenseits der Innervalenzlinie besser zum Vorschein kommt. Am rechten Rand befindet sich das histogrammisierte Scienta-Spektrum, das wegen der apparativen Auflösung von 2 eV relativ unstrukturiert ist.

messungen an Neonclustern, um Elektronenstoß-Doppelionisation (ESDI). Im Gegensatz zum Neon existiert jedoch eine Vielzahl von Zweiloch-Endzuständen in einem deutlich größeren Energiebereich. Bei Neon gibt es nur die Möglichkeit, dass ein $2p$ -Photoelektron mit einem weiteren $2p$ -Photoelektron stößt, was zu einer schmalen Verteilung der Gesamtenergie führt. Zweifach ionisierten Wasserclustern dagegen stehen vielfältige energetische Kombinationen aus drei Valenzorbitalen über einen Bereich von ca. 11 – 20 eV Einelektronen-Bindungsenergie zur Verfügung (siehe Abbildung 7.4), was im Einklang mit der großen Bandbreite von ca. 15 eV für die Endzustände mit zwei Außervalenzlöchern steht [171]. Dadurch verteilen sich die Koinzidenzen bei Wasserclustern über eine viel breitere Energiefläche, so dass die ESDI-Struktur weniger markant als in Neon erscheint.

Wahrscheinlich läuft der Prozess fast ausschließlich in einem Cluster ab. Aus energetischen Gründen können Elektronenstöße mit dieser Gesamtenergie aber auch unter Beteiligung zweier Cluster, zweier Monomere, oder eines Clusters und eines Monomers

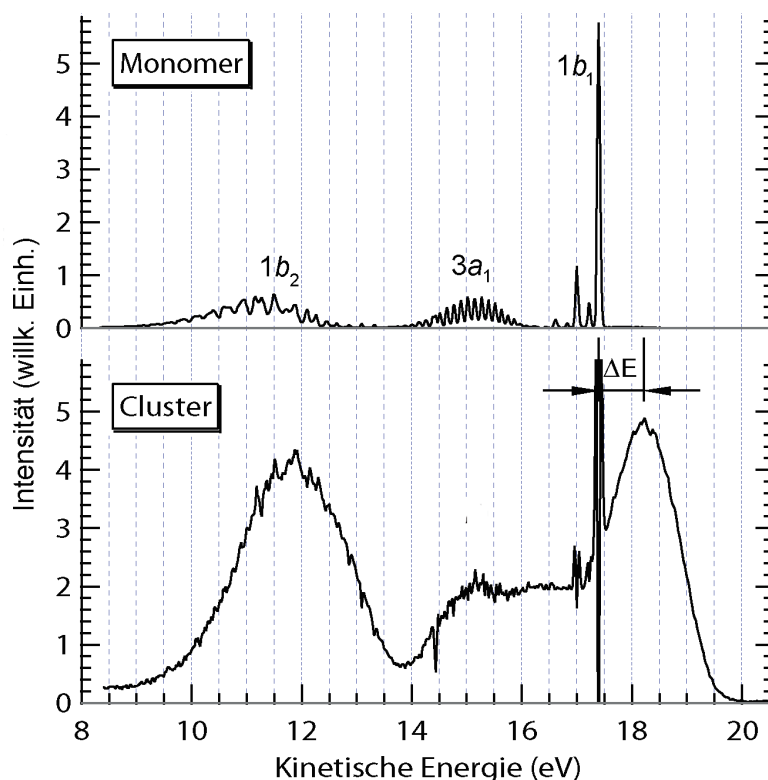


Abbildung 7.4: Photoelektronenspektren der äußeren Valenzen von molekularem Wasser und Wasserclustern aufgenommen bei 30 eV Anregungsenergie (mit freundlicher Genehmigung von S. Barth [104]).

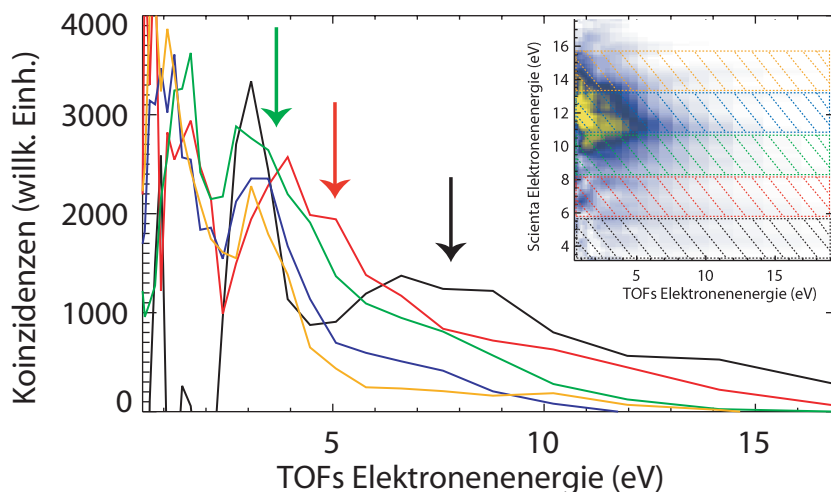


Abbildung 7.5: Die bei 45 eV Photonenenergie erzeugten Elektronenspektren in den TOFs koinzident mit Scienta-Elektronen der Energie 4,5 eV (schwarz), 7 eV (rot), 9,5 eV (grün), 12 eV (blau) und 14,5 eV (orange). Die Breite der schraffierten Energieintervalle der Scienta-Elektronen beträgt 2,5 eV.

stattfinden. Doch in Messungen an unkondensiertem Wasser konnte kein derartiges Geschehen beobachtet werden, was eine geringe Elektronenstoßwahrscheinlichkeit zwischen zwei Partikeln vermuten lässt.

Die Kurven in Abbildung 7.5 gewähren einen Blick auf die Energieverteilung eines koinzidenten Elektronenpaares. In der schwarzen Kurve beispielsweise entspricht das Maximum bei 3 eV einer Gesamtenergie von $(3 + 4,5) \text{ eV} = 7,5 \text{ eV}$, die einem $1b_2$ -Elektron zugeordnet werden kann, welches ein zweites Elektron aus $1b_2$ stößt (und umgekehrt). Das breite Signal zwischen den Elektronenenergien 6 und 9 eV ergibt sich vor allem aus Stößen eines $1b_2$ -Elektrons mit den äußersten Valenzelektronen $3a_1$ und $1b_1$. Mit den Pfeilen in Abbildung 7.5 wird auf die Koinzidenzstrukturen hingewiesen, die sich aus $1b_2$ - und $3a_1/1b_1$ -Elektronen zusammensetzen. Für höhere Energien des ersten Elektrons verschiebt sich das Signal des zweiten Elektrons entsprechend zu kleineren Energien hin.

Obwohl völlig *unabhängig* von der Ionisation der Innervalenz-Elektronen, nimmt die Intensität der ESDI-Struktur im Bereich der Innervalenz sehr stark zu. Das wurde auch bei Neonclustern beobachtet, jedoch nicht in diesem Maße. Eine naheliegende Erklärung ist, dass es sich bei der „Koinzidenzinsel“ auf der Innervalenzlinie zum größten Teil nicht mehr um ESDI (vor allem unter Beteiligung des HOMO, $1b_1$), sondern um ICD handelt! Insbesondere das Maximum bei ca. 3 eV wäre in guter Übereinstimmung mit den Berechnungen von Müller *et al.* [171].

Die eindeutige Identifizierung des ICD-Signals erweist sich wegen der Unmöglichkeit einer Trennung von Cluster- und Monomeranteil der Innervalenzlinie als schwierig. Entlang der Innervalenzlinie überlagern sich (echte) Koinzidenzen, die nur von Clustern herrühren können, mit (zufälligen) Ereignissen vom Monomer. Bei einem Kondensationsgrad von weniger als 25% resultiert ein relativer Fehler, der mehr als doppelt so groß ist wie bei Messungen an Neon, wo Clusteranteil und Monomeranteil voneinander getrennt dargestellt werden können. Ein weiterer Punkt ist die Koinzidenzintensität. Während bei Neon das ICD-Signal auf ungefähr $0,5 \text{ eV} \times 1 \text{ eV}$ konzentriert ist, verteilen sich die Koinzidenzen bei Wasser auf einen Energiebereich von ca. $4 \text{ eV} \times 10 \text{ eV}$. Der experimentelle Zeitplan ermöglichte jedoch nur die Messung von rund 7500 Koinzidenzen, so dass eventuell vorhandene aufschlussreiche Strukturen in der Koinzidenzkarte durch die statistischen Schwankungen der Ereignisse verwischt werden (relativer Fehler ca. 30%).

Um in Zukunft einen verlässlichen Nachweis von ICD in Wasser zu erbringen, müssen die Unterschiede in den Eigenschaften von ESDI und ICD ausgenutzt werden, beispielsweise mit Messungen bei verschiedenen Ionisationsenergien. Vorausgesetzt, dass ESDI einen anderen Ionisationswirkungsquerschnitt besitzt als die Innervalenzlinie, könnte man dann in den Koinzidenzkarte die Anteile von ESDI und ICD voneinander trennen.

7.2.2 Das koinzidente $O1s$ - KVV -Auger-Spektrum von Wasser

Die elektronische Grundzustandskonfiguration von Wasser lautet [178] $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2$, wobei das $1a_1$ Orbital der atomaren $O1s$ -Schale entspricht und das Orbital $2a_1$ vor allem den $O2s$ -Elektronen gehört. Die chemische Bindung zum Wasserstoff kommt durch die Orbitale $1b_2$ und $3a_1$ Zustände. Das am schwächsten gebundene (*lone-pair*) Orbital $1b_1$ wirkt nicht-bindend und wird von $2p$ -Elektronen gebildet, die fast vollständig am Sauerstoff lokalisiert sind. Dieses Orbital stellen die Wasserstoff-Brückenbindung in den Wasserclustern her.

All diese Orbitale sind beim KVV -Auger-Zerfall involviert und spüren als Valenzelektronen empfindlich den Einfluss der chemischen Umgebung. Denn die Elektronen benachbarter Moleküle sammeln sich um den durch Ionisation erzeugten Loch-Zustand und schwächen somit die attraktive Wirkung auf das auslaufende Elektron ab. Die Konsequenz dieser sogenannten Polarisationsabschirmung ist eine höhere kinetische Energie der Photoelektronen. Auch die Auger-Elektronen verlassen einen Cluster schneller als ein Molekül, da die Zwei-Loch-Endzustände eine stärkere Energieabsenkung erfahren als der einfach ionisierte Zustand, insbesondere, wenn beide positive Ladungen über mehrere Konstituenten delokalisiert sind [179]. Aufgrund dessen liegt das Auger-Spektrum von Wasserclustern bei höheren Energiewerten als das von molekularem Wasser.

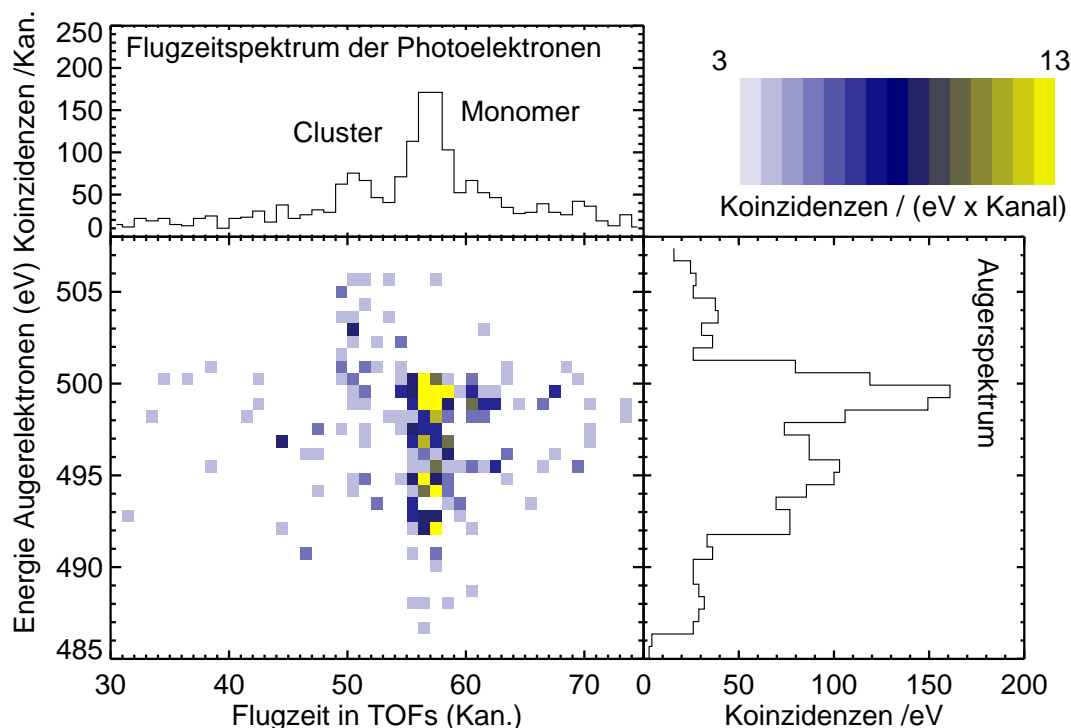


Abbildung 7.6: Zweidimensionales Koinzidenzspektrum von Wasserdampf- und clustern nach $O1s$ -Ionisation mit nachfolgendem Auger-Zerfall. Die Karte ist in der Darstellung über der Flugzeit belassen worden, um auch bei geringer Statistik die Strukturen vom Monomer und vom Cluster visuell voneinander unterscheiden zu können. Die kinetische Energie der $O1s$ -Photoelektronen des gasförmigen Wassers (Monomer) beträgt 7,6 eV, die der Cluster 8,8 eV.

Bei der durchgeführten Messung wurde mit 547,2 eV Photonenenergie (Bandbreite ca. 360 meV) eine Vakanz in der $O1s$ -Schale von Wasserclustern und einfachem Wasser erzeugt. Die Ionisationsenergie für ein Rumpfelektron beträgt im H_2O -Molekül 539,6 eV [180]. Da die Photoelektronen von Cluster und Monomer einen Energieunterschied von 1,3 eV aufweisen [179], können sie mit ungefähr 440 meV totaler apparativer Auflösung gut voneinander getrennt werden. Die apparative Auflösung der Auger-Elektronen betrug nominell 2 eV. Aufgrund des niedrigen Wirkungsquerschnittes der $O1s$ -Kante wurden innerhalb von 75 Minuten Messzeit nur etwa 750 echte Koinzidenzen gemessen, die aber zur Erzeugung eines groben Koinzidenzspektrums ausreichen (siehe Abbildung 7.6). Aus der relativen Stärke der Photolinien errechnet sich ein Kondensationsgrad von ca. 25%.

Das Auger-Spektrum des Monomeranteils gleicht in etwa dem in Referenz [179]. Die intensivste Linie $B-1$ wird dem Übergang $(1s)^{-1} \rightarrow (1b_1)^{-2}$ zugeschrieben [181]. Wie man sich anhand Abbildung 7.7 überzeugen kann, tauchen im koinzidenten Auger-Spektrum der Cluster noch mehr als 10 eV schnellere Linien auf. Wegen

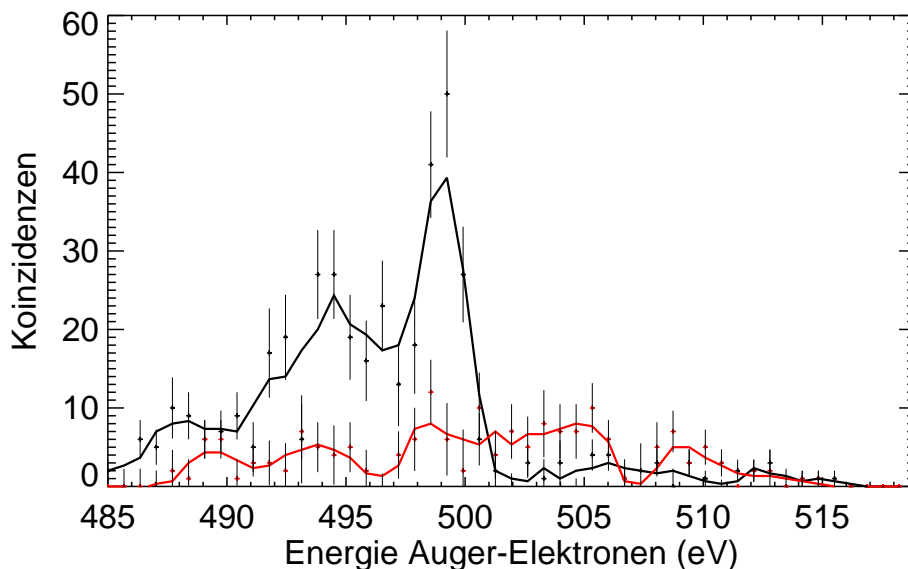


Abbildung 7.7: Die *KVV*-Auger-Spektren von H₂O-Monomeren (schwarz) und Clustern (rot). Die absoluten Intensitäten der Kurven hängen vom Kondensationsgrad des Clusterstrahls ab. Um trotz der niedrigen Zählrate die ungefähre Form der Spektren zu erkennen, wurden Regressionskurven eingezeichnet, die aus jeweils drei benachbarten Datenpunkten den Mittelwert bilden.

der niedrigen Zählrate lässt sich dieses Clusterspektrum nur qualitativ mit den nicht-koinzidenten AES von Öhrwall *et al.* [179] vergleichen, aber auch dort wurden Elektronen mit kinetischen Energien bis zu 515 eV beobachtet. Die Autoren schlussfolgern, dass das Auger-Spektrum aus lokalisierten und, insbesondere bei großen Clustern, delokalisierten Zweiloch-Endzuständen zusammengesetzt wird. Diese Beiträge finden keine Entsprechung im molekularen Spektrum, was durch die hier gezeigten Koinzidenzspektren in eindeutiger Weise bestätigt wird. Offenbar senkt sich also in Clustern die Doppelionisationsschwelle um 10 eV ab, genau wie von Müller *et al.* berechnet worden ist [171].

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Kerndynamik und Elektronenkorrelation in kleinen Molekülen und Clustern experimentell zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden sechs Flugzeitspektrometer konstruiert und in eine Vakuumkammer mit einem bereits vorhandenen hemisphärischen Elektronendetektor eingebaut. Daraufhin ließen sich Elektron-Elektron-Koinzidenzen verschiedener Autoionisationsprozesse messen und energetisch hochaufgelöste Spektren aufnehmen. Mit dieser Apparatur wurden zunächst zwei molekulare Gase (CO und CF₄) untersucht, die sich im Hinblick auf ihr Verhalten nach Innerschalenionisation grundlegend unterscheiden. Der Versuch, einen nicht-lokalen Autoionisationseffekt in Wasserclustern nachzuweisen, stellt einen weiteren wichtigen Punkt dieser Arbeit dar. Die Messungen mögen hinsichtlich Energieauflösung oder Zählrate verbesserungswürdig erscheinen, wobei der Grund dafür nicht in den technischen Möglichkeiten der Koinzidenzapparatur, sondern vielmehr im begrenzten Kontingent an verfügbarer Strahlzeit zu suchen ist.

Kohlenmonoxid (CO): Der einfach geladene C1s-ionisierte Zwischenzustand von Kohlenmonoxid ist gebunden und bildet Vibrationsniveaus mit einer Schwingungsenergie von 0,3 eV aus. Nachfolgender Auger-Zerfall führt zu einer Besetzung der zweifach geladenen Endzustände, wobei das emittierte nicht-koinzident gemessene KVV-Auger-Spektrum eine Überlagerung der Beiträge aus allen Zwischenzustandsniveaus darstellt. Durch die koinzidente Detektion von Photoelektron und zugehörigem Auger-Elektron wurden diese einzelnen Beiträge zum Auger-Spektrum voneinander separiert. Infolge dessen ließen sich für zwei Singulett-Endzustände die Vibrationsenergien bestimmen, die mit theoretisch berechneten Werten im Einklang sind. Offenbar findet außerdem die Relaxation in einen spinverbotenen Triplett-Endzustand statt, was bei nicht-koinzidenten Methoden weniger offenkundig ist.

Weil Kohlenmonoxid als ein Modellsystem für einfache Moleküle dient, können die Messergebnisse zur Verifikation theoretischer Konzepte für die Berechnung von Auger-Spektren herangezogen werden. Aus den molekularen Konstanten ist eine simulierte Koinzidenzkarte erstellt worden, die der gemessenen Koinzidenzkarte strukturell sehr ähnelt. Somit ließ sich erstmals direkt zeigen, dass der Auger-Zerfall im gebundenen System CO nach dem Franck-Condon-Prinzip im Einklang mit dem Zwei-Stufen-Modell erfolgt.

Die Untersuchung der einzelnen Koinzidenzinseln auf neuartige Effekte und Abweichungen vom Franck-Condon-Prinzip hin wird durch die Energieauflösung und PCI-Verbreiterung behindert. Da die apparative Verbreiterung mehr als das Doppelte der natürlichen Linienbreite beträgt, ist die Lage der detaillierten Koinzidenzstrukturen allein von der Energieauflösung bestimmt. Tiefergehende Untersuchungen, beispielsweise der Dynamik im vibronischen Zwischenzustandsniveau, erfordern also eine apparative Verbreiterung, die unterhalb der natürlichen Linienbreite liegt. Mit dieser Art Spektrometer ist das kaum zu bewerkstelligen, eher hingegen mit integrierten magnetischen Flaschen.

Der PCI-Effekt verursacht im Koinzidenzspektrum sich gegenseitig überlagernde energieabhängige Verbreiterungen der Strukturen. Diese Verbreiterungen könnten aus den Koinzidenzkarten herausgerechnet, beziehungsweise in ähnlichen Experimenten bei höheren Photonenenergien eliminiert werden. Nach Beseitigung der angeführten Probleme wäre auch die Auflösung der Vibrationsstruktur des *b*-Zustandes sowie ein quantitativer Vergleich aller Franck-Condon-Faktoren möglich. Zudem ließen sich dann im Koinzidenzspektrum eventuelle Beiträge der Lebensdauerinterferenz (LVI) erkennen, die eine Abweichung vom Zwei-Stufen-Modell implizieren würden.

Tetrafluormethan (CF₄): Der F1*s*-ionisierte Zwischenzustand dieses Systems bildet eine nicht-bindende Potenzialkurve aus, auf der sich nach Photoionisation ein Wellenpaket zeitlich entwickelt. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Auger-Spektren, welche mit unterschiedlich schnellen Photoelektronen korrelieren, deutlich voneinander unterscheiden, wodurch die Kerndynamik des Zwischenzustandes im Auger-Spektrum zum Ausdruck kommt. Nach dem weithin akzeptierten Zwei-Stufen-Modell des Auger-Zerfalls in einfachen Molekülen sollte der Auger-Zerfall jedoch unabhängig vom Ionisationsprozess sein. Unser experimentelle Befund könnte darauf hindeuten, dass das Zwei-Stufen-Modell in Molekülen mit dissoziativem Zwischenzustand nicht uneingeschränkt gilt.

Mangels theoretisch berechneter Potenzialkurven lässt sich noch keine endgültige Aussage über die Kerndynamik im Zwischenzustand treffen. Eine naheliegende Interpretation hebt auf die Polarisationsabschirmung in den Liganden ab, die je nach

Endzustandskonfiguration unterschiedlich stark ist. Bei höheren Ionisationsenergien als bisher sollten dann derartige Wirkungen verschwinden. Möglicherweise sind auch PCI-Effekt und anisotrope Winkelverteilungsmuster der verschiedenen Endzustände nicht auszuschließen, worauf man sich in künftigen Messungen konzentrieren könnte. Durch eine Modifikation der Signalelektronik würden sich die Flugzeitspektrometer in eine winkelauflösende Apparatur umfunktionieren lassen.

Sauerstoff (O_2): Weiterhin wurden mit der Methode der Auger-Photoelektronen-Koinzidenzspektroskopie gezeigt, dass die $O1s$ -Doublett-Photolinie von molekularem Sauerstoff eine Vibrationsaufspaltung besitzt. Die Vibrationsstruktur der Doublettlinie konnte hier und in bisherigen Experimenten aufgrund der natürlichen Lebensdauer-verbreiterung nicht aufgelöst werden. Lage und Form der mit Koinzidenzmessungen erhaltenen Strukturen weisen aber darauf hin, dass in der Doublettlinie als auch in der Quartettlinie Vibrationsaufspaltung existiert.

In Zukunft wäre eine statistisch aussagekräftigere und höheraufgelöste Wiederholung der O_2 -Koinzidenzmessung sicherlich sehr lohnenswert, denn idealerweise lassen sich dann die Vibrationsniveaus voneinander trennen.

Cluster (Ne und H_2O): Das auf die Clusterquelle abgestimmte Design der Flugzeitspektrometer ermöglichte auch Koinzidenzmessungen an Clustern. Es wurde gezeigt, dass mit der verwendeten Methode der interatomare Coulomb-Zerfall (ICD) in Neonclustern nach $2s$ -Ionisation detektiert werden kann. Zusätzliche koinzidente Signaturen bei höherer Endzustandsenergie waren als Autoionisationsprozesse unter alleiniger Beteiligung der äußeren Valenzelektronen erkennbar. Sie lassen sich in Neonclustern klar vom ICD-Signal trennen. In Wasserclustern liegen diese zusätzlichen Autoionisationsprozesse über einen Energiebereich verteilt, in dem auch ICD zu erwarten ist. Dadurch wird eine eindeutige Identifikation von ICD in Wasserclustern beeinträchtigt. Dass die Autoionisation durch Elektronenstoß ein konkurrierendes Signal zu ICD darstellt, ist eine wichtige Erkenntnis und sollte bei der Planung zukünftiger Experimente unbedingt beachtet werden.

Ein entscheidender Punkt zur Verbesserung der statistischen Signifikanz betrifft die Erhöhung des Kondensationsgrades des Clusterstrahls. Zudem sollte mit höherer apparativer Auflösung gemessen werden, um möglicherweise clusterrelevante Effekte auf der Innervalenzlinie zu erkennen.

Abgesehen von Optimierungen der eigenen Anlage ließe sich die Energieauflösung auch durch die Änderung der zeitlichen Struktur der Synchrotronstrahlung verbes-

sern. Im Multi-Bunch-Modus ergibt sich die Energieauflösung der koinzident gemessenen Elektronen in den Flugzeitdetektoren zum einen aus Beiträgen der Detektoren selber sowie aus der Genauigkeit, mit der die Ankunftszeit eines koinzidenten Elektrons im Scienta-Analysator bestimmt wird. Aufgrund der unvermeidlichen Flugzeitaberration im Scienta-Analysator ist dieser Zeitpunkt nie scharf, und um die Auswirkung auf die Energieauflösung in den TOFs gering zu halten, sind relativ hohe TOF-Retardierungsspannungen erforderlich. Darunter leidet allerdings die Zählrate, so dass in der verfügbaren Experimentierzeit nur Spektren mit geringer statistischer Aussagekraft gemessen werden können.

Koinzidenzmessungen im Single-Bunch-Modus haben aufgrund der prinzipiell anderen Methode der Ankunftszeitbestimmung nicht das beschriebene Problem der Auflösungsver schlechterung der Flugzeitaberration wegen und zeichnen sich zudem durch ein günstiges Verhältnis von echten zu zufälligen Koinzidenzen aus. Sie weisen aber unakzeptabel niedrige Zählraten auf, da sich im Elektronenspeicherring ca. 20 mal weniger Elektronen als während des Multi-Bunch-Modus befinden, und zwar alle in *einem* Elektronenpaket (Umlaufzeit 400 ns).

Um nun mit guter Energieauflösung trotzdem auf hohe Zählraten zu kommen, wäre ein Betriebsmodus sinnvoll, bei dem mehrere Elektronenpakete existieren, die aber zeitlich nicht so dicht liegen wie im Multi-Bunch-Modus (2 ns). Die Dauer zwischen den einzelnen Elektronenpaketen müsste größer sein als das Zeitintervall, innerhalb dessen die koinzidenten Elektronen in den TOFs detektiert werden. Je nach Energiestruktur der TOF-Elektronen, sowie abhängig von den Anforderungen an die Energieauflösung beträgt dieses Zeitfenster ca. 20 ns. Würde also der Speicherring mit 20 Elektronenpaketen gefüllt, anstatt mit nur einem, könnten statistisch signifikante hochaufgelöste Koinzidenzmessungen bei gleichzeitig hoher Zählrate realisiert werden, und das, ohne andere Multi-Bunch-Nutzer damit zu beeinträchtigen.

Kapitel 9

Anhang

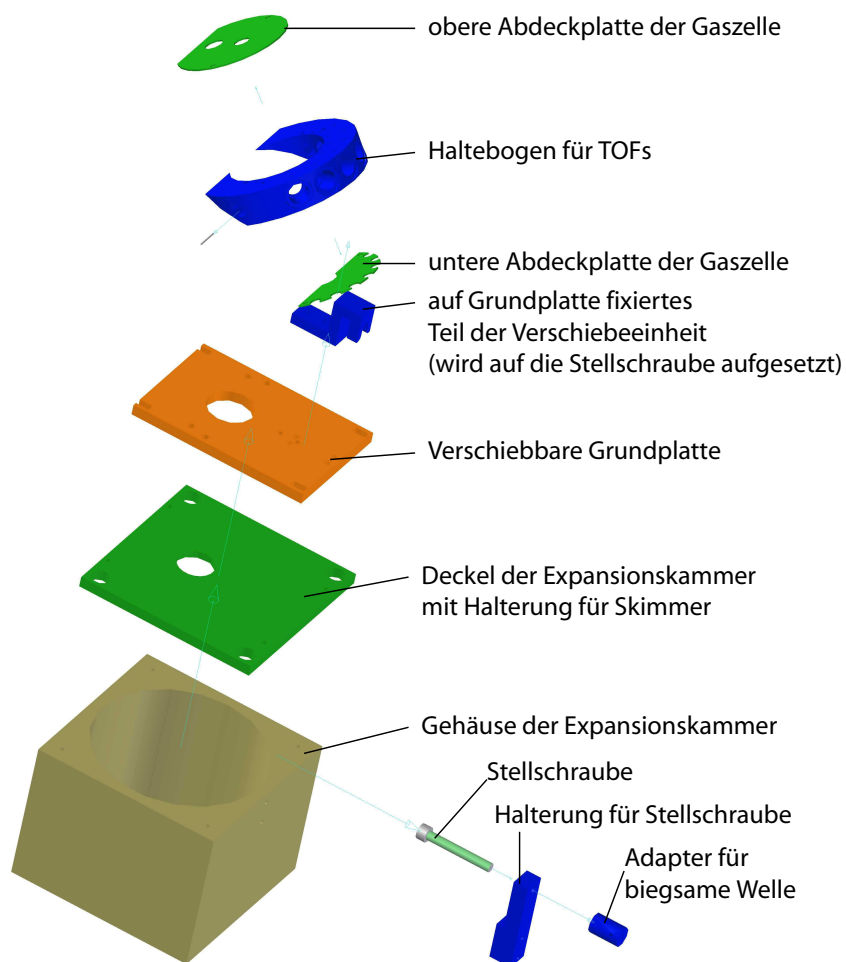


Abbildung 9.1: Explosionsdarstellung des oberen Teils der Expansionskammer.



Abbildung 9.2: Explosionsdarstellung eines Flugzeitspektrometers.

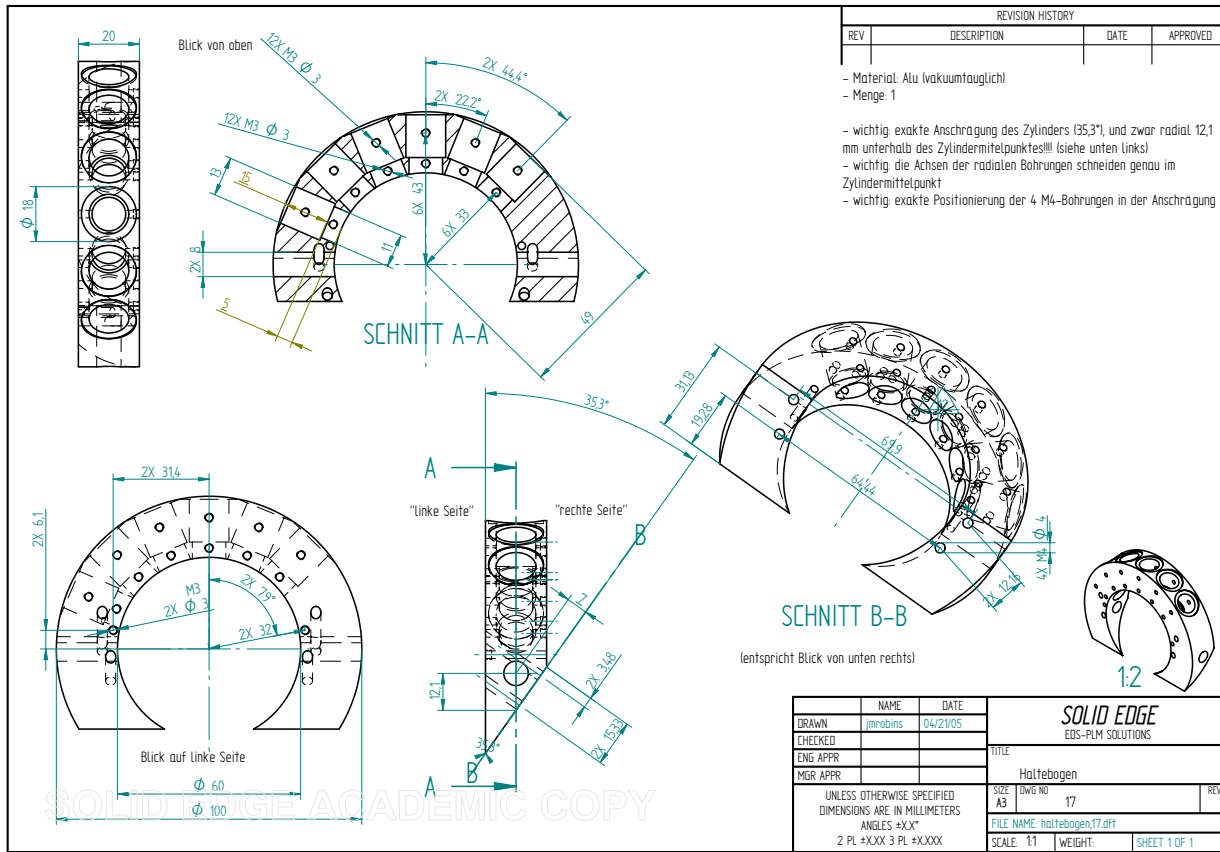
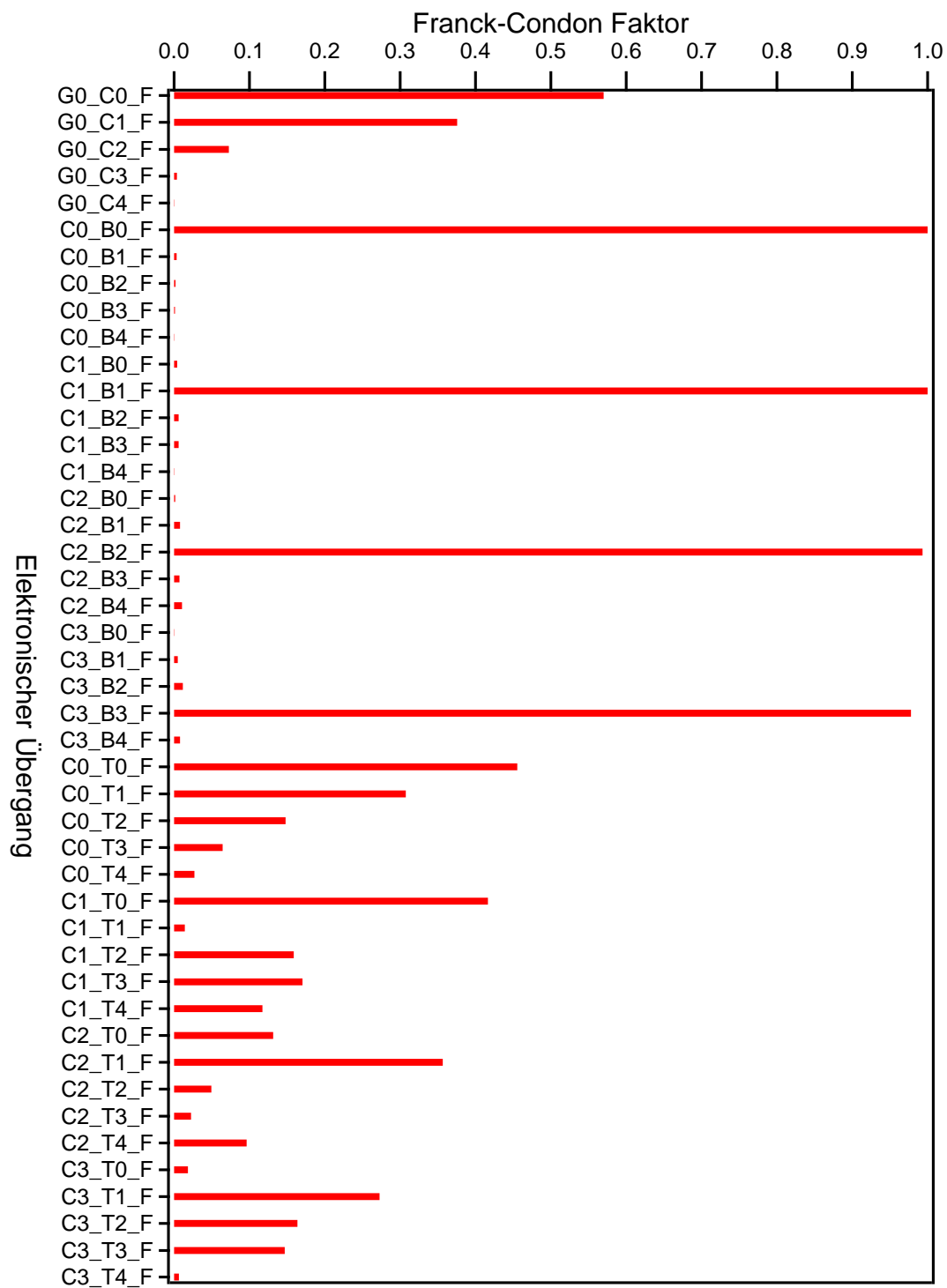
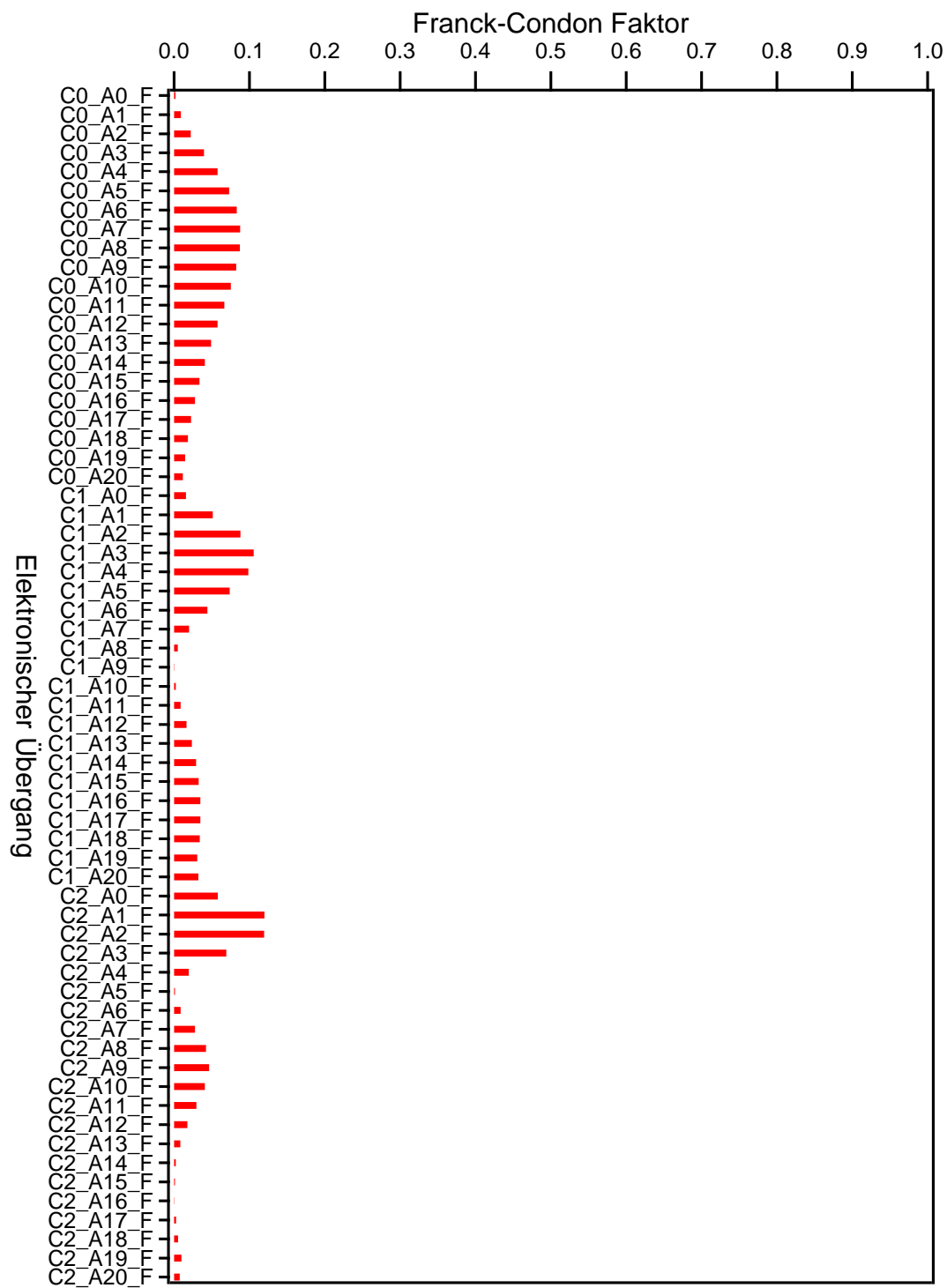


Abbildung 9.3: Technische Zeichnung des Haltebogens, mit dem die TOFs an der Expansionskammer fixiert werden.





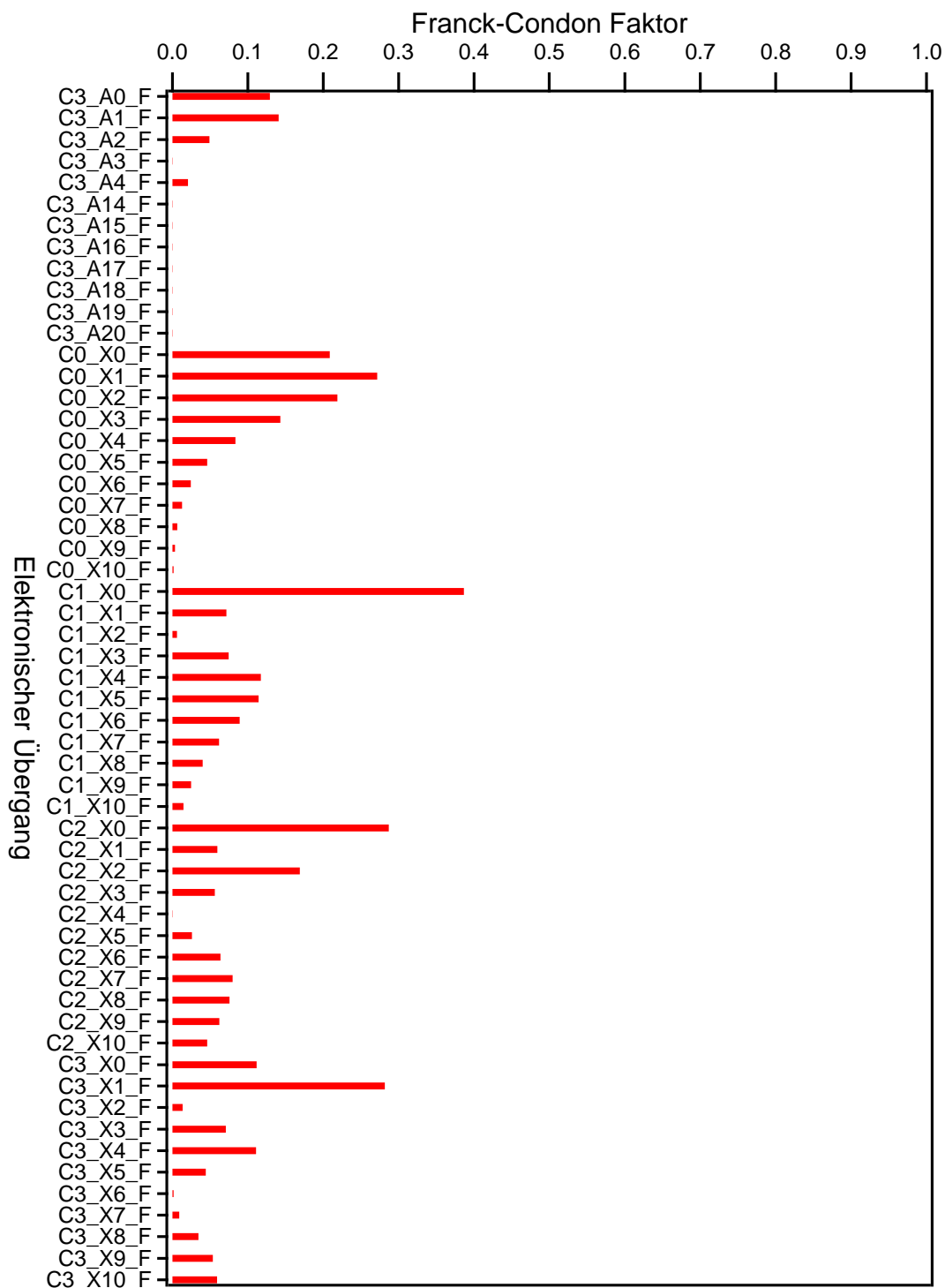


Abbildung 9.4: Berechnete Franck-Condon-Faktoren für die Ionisation von CO zu CO^+ sowie für den Auger-Zerfall von CO^+ nach CO^{++} . Die Übergänge werden so bezeichnet, dass der Ausgangszustand vor dem ersten Unterstrich steht und der Endzustand dahinter. Die Zahlen direkt hinter den Buchstaben geben die Schwingungsquantenzahl ν an. Dabei bedeuten G: Grundzustand von CO, C: $1s$ -Zustand, A: Endzustand b , B: Endzustand d , T: Endzustand A^3 , X: Endzustand a . Das F hat nichts zu bedeuten.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Hertz. Ann. Phys. **267**, 983 (1887).
- [2] W. Hallwachs. Ann. Phys. **269**, 301 (1888).
- [3] A. Einstein. Ann. Phys. **17(1)**, 132 (1905).
- [4] T. Koopmans. Physica **1**, 104 (1934).
- [5] C. Nordling, E. Sokolowski und K. Siegbahn. Phys. Rev. **105**, 1676 (1957).
- [6] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L. O. Werme, R. Manne und Y. Bear. *ESCA applied to free molecules*, North-Holland, Amsterdam (1969).
- [7] E. U. Condon. Phys. Rev. **32**, 858 (1928).
- [8] J. W. Cooper. Phys. Rev. **128**, 681 (1962).
- [9] V. Schmidt. *Electron Spectrometry of Atoms using Synchrotron Radiation*, Cambridge University Press 1997.
- [10] K.-N. Huang. Phys. Rev. A **22**, 223 (1980).
- [11] H. Haken und H. C. Wolf. *Atom- und Quantenphysik*, 6. Auflage, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1996).
- [12] J. L. Dehmer, D. Dill und S. Wallace. Phys. Rev. Lett. **43**, 1005 (1979).
- [13] H. M. Köppe, A. L. D. Kilcoyne, J. Feldhaus und A. M. Bradshaw. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **75**, 97 (1995).
- [14] P. M. Morse. Phys. Rev. **34**, 57 (1929).
- [15] T. Pattard, T. Schneider und J. M. Rost. J. Phys. B **36**, L189 (2003).

- [16] M. Ya. Amusia, E. G. Drukarev, V. G. Gorshkov und M. P. Kazaachkov. *J. Phys. B* **8**, 1248 (1975).
- [17] J. S. Briggs und V. Schmidt. *J. Phys. B* **33**, R1 (2000).
- [18] M. Goepfert-Mayer. *Ann. Phys.* **9**, 273 (1931).
- [19] H. Wabnitz, A. R. B. de Castro, P. Gürtler, T. Laarmann, W. Laasch, J. Schulz und T. Möller. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 23001 (2005).
- [20] P. Corkum. *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1994 (1993).
- [21] M. Y. Kuchiev und S. A. Sheinerman. *J. Phys. B* **18**, L551 (1985).
- [22] N. Scherer, H. Lörch, T. Kerkau und V. Schmidt. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4615 (1999).
- [23] N. Scherer, H. Lörch, T. Kerkau und V. Schmidt. *J. Phys. B* **34**, L339 (2001).
- [24] U. Hergenhahn, A. De Fanis, G. Prümper, A. K. Kazansky, N. M. Kabachnik und K. Ueda. *J. Phys. B* **38**, 2843 (2005).
- [25] A. Kikas, S. J. Osborne, A. Ausmees, S. Svensson, O. P. Sairanen und S. Aksela. *J. El. Spec.* **77**, 241 (1996).
- [26] S. Joshi, S. Barth, S. Marburger, V. Ulrich und U. Hergenhahn. *Phys. Rev. B* **73**, 235404 (2006).
- [27] M. P. Auger. *J. Phys. Rad.* **6**, 205 (1925).
- [28] T. Mayer-Kuckuk. *Atomphysik*, 5. Auflage Teubner Verlag (2007).
- [29] W. E. Moddeman, T. A. Carlson, M. O. Krause, B. P. Pullen, W. E. Bull und G. K. Schweitzer. *J. Chem. Phys.* **55**, 2317 (1971).
- [30] D. Coster und R. de L. Kronig. *Physica* **2**, 13 (1935).
- [31] S. Sheinerman, P. Lablanquie, F. Penent, J. Palaudoux, J. H. D. Eland, T. Aoto, Y. Hikosaka und K. Ito. *J. Phys. B* **39**, 1017 (2006).
- [32] V. V. Kuznetsov und N. A. Cherepkov. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **79**, 437 (1996).
- [33] T. Åberg und G. Howat. *Handbuch der Physik*, Hrsg. S. Flügge (Springer) (1982).
- [34] V. Schmidt. *Nucl. Instr. Meth. B*, 241 (1994).

- [35] E. Pahl, H.-D. Meyer und L. S. Cederbaum. *Z. Phys. D* **38**, 215 (1996).
- [36] Wentzel. *Z. Phys.* **43**, 521 (1927).
- [37] G. Howat, T. Åberg und O. Goscinski. *J. Phys. B* **11**, 1575 (1975).
- [38] R. Manne und H. Ågren. *Chem. Phys.* **93**, 201 (1985).
- [39] H. P. Kelly. *Phys. Rev. A* **11**, 556 (1975).
- [40] C. M. Liegener. *Chem. Phys.* **76**, 397 (1983).
- [41] H. Ågren und H. Siegbahn. *Chem. Phys. Lett.* **72**, 498 (1980).
- [42] L. S. Cederbaum, P. Campos, F. Tarantelli und A. Sgamellotti. *J. Chem. Phys.* **95**, 6634 (1991).
- [43] L. S. Cederbaum und F. Tarantelli. *J. Chem. Phys.* **99**, 5871 (1993).
- [44] L. S. Cederbaum und F. Tarantelli. *J. Chem. Phys.* **98**, 9691 (1993).
- [45] F. Tarantelli, A. Sgamellotti und L. S. Cederbaum. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **68**, 297 (1994).
- [46] A. Cesar und H. Ågren. *Phys. Rev. A* **45**, 2833 (1992).
- [47] F. K. Gel'mukhanov, L. N. Mazalov und A. V. Kondratenko. *Chem. Phys. Lett.* **46**, 133 (1977).
- [48] F. Kaspar, W. Domcke und L. S. Cederbaum. *Chem. Phys.* **44**, 33 (1979).
- [49] A. I. Kuleff und L. S. Cederbaum. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 083201 (2007).
- [50] S. Barth, S. Marburger, S. Joshi, V. Ulrich, O. Kugeler und U. Hergenhahn. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 3218 (2006).
- [51] G. Öhrwall, M. Tchapyguine, M. Lundwall, R. Feifel, H. Bergersen, T. Rander, A. Lindblad, J. Schulz, S. Peredkov, S. Barth, S. Marburger, U. Hergenhahn, S. Svensson und O. Björneholm. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 173401 (2004).
- [52] H. D. Hagstrum. *Phys. Rev.* **96**, 336 (1954).
- [53] J. A. D. Matthew und Y. Komninos. *Surf. Sci.* **53**, 716 (1975).
- [54] T. E. Gallon und J. A. D. Matthew. *Phys. Stat. Sol.* **41**, 343 (1970).

- [55] L. S. Cederbaum, J. Zobeley und F. Tarantelli. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4778 (1997).
- [56] V. Averbukh, I. B. Müller und L. S. Cederbaum. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 263002 (2004).
- [57] S. Marburger, O. Kugeler, U. Hergenhahn und T. Möller. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 203401 (2003).
- [58] S. Barth, S. Joshi, S. Marburger, V. Ulrich, A. Lindblad, G. Öhrwall, O. Björneholm und U. Hergenhahn. *J. Chem. Phys.* **122**, 241102 (2005).
- [59] K. Gokhberg, V. Averbukh und L. S. Cederbaum. *J. Chem. Phys.* **124**, 144315 (2006).
- [60] J. Zobeley, R. Santra und L. S. Cederbaum. *J. Chem. Phys.* **115**, 5076 (2001).
- [61] I. B. Müller und L. S. Cederbaum. *J. Chem. Phys.* **122**, 94305 (2005).
- [62] J. C. Lopez, A. L. Rivera, Y. F. Smirnov und A. Frank. *Int. J. Quantum Chem.* **88**, 280 (2002).
- [63] K. Siegbahn. *Rev. Mod. Phys.* **54**, 709 (1982).
- [64] H. W. Haak, G. A. Sawatzky und T. D. Thomas. *Phys. Rev. A* **41**, 1825 (1978).
- [65] R. A. Bartynski, E. Jensen, S. L. Hulbert und C.-C. Kao. *Prog. Surf. Sci* **53**, 155 (1996).
- [66] F. Penent, P. Lablanquie, R. I. Hall, J. Palaudoux, K. Itod, Y. Hikosaka, T. Aoto und J. H. D. Eland. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **144**, 7 (2005).
- [67] G. A. van Riessen und S. M. Thurgate. *Surf. Interface Anal.* **38**, 691 (2006).
- [68] E. Jensen, R. A. Bartynski, S. L. Hulbert und E. D. Johnson. *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 3013 (1992).
- [69] P. Bolognesi, M. Coreno, L. Avaldi, L. Storchi und F. Tarantelli. *J. Chem. Phys.* **125**, 054306 (2006).
- [70] R. A. Bartynski, S. Yang, S. L. Hulbert, C.-C. Kao, M. Weinert und D. M. Zehnert. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2247 (1992).
- [71] E. Jensen, R. A. Bartynski, S. L. Hulbert, E. D. Johnson und R. F. Garrett. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 71 (1989).

- [72] F. P. Larkins. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **137**, 505 (2004).
- [73] S. Motoki, J. Adachi, Y. Hikosaka, K. Ito, M. Sano, K. Soejima, A. Yagishita, G. Raseev und N. A. Cherepkov. *J. Phys. B* **33**, 4193 (1929).
- [74] D. Dill, J. R. Swanson, S. Wallace und J. L. Dehmer. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1393 (1980).
- [75] S. C. McFarlane. *J. Phys. B* **8**, 895 (1975).
- [76] B. Kämmerling und V. Schmidt. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1848 (1991).
- [77] B. Kämmerling, B. Krässig und V. Schmidt. *J. Phys. B* **62**, 261 (1993).
- [78] O. Schwarzkopf, B. Krässig, J. Elmiger und V. Schmidt. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3008 (1993).
- [79] J. Viefhaus, S. Cvejanović, B. Langer, T. Lischke, G. Prümper, D. Rolles, A. V. Golovin, A. N. Grum-Grzhimailo, N. M. Kabachnik und U. Becker. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 083001 (2004).
- [80] N. M. Kabachnik und V. Schmidt. *J. Phys. B* **28**, 233 (1995).
- [81] O. Hemmers, F. Heiser, J. Eiben, R. Wehlitz und U. Becker. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 987 (1993).
- [82] Th. Weber, M. Weckenbrock, M. Balsler, L. Schmidt, O. Jagutzki, W. Arnold, O. Hohn, M. Schöffler, E. Arenholz, T. Young, T. Osipov, L. Foucar, A. De Fanis, R. Díez Muiño, H. Schmidt-Böcking, C. L. Cocke, M. H. Prior und R. Dörner. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 153003 (2003).
- [83] K. Zähringer, H.-D. Meyer und L. S. Cederbaum. *Phys. Rev. A* **46**, 5643 (1992).
- [84] A. M. Bradshaw. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **89**, 1 (1990).
- [85] G. Stefani, S. Iacobucci, A. Ruocco und R. Gotter. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **127**, 1 (2002).
- [86] G. Stefani, R. Gotter, A. Ruocco, F. Offi, F. Da Pieve, S. Iacobucci, A. Morgante, A. Verdini, A. Liscio, H. Yao und R. A. Bartynski. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **141**, 149 (2004).
- [87] U. Becker. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **112**, 47 (2000).

-
- [88] R. Gotter, A. Ruocco and M. Morgante, D. Cvetko, L. Floreano, F. Tomasini und G. Stefani. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **467**, 1468 (2001).
- [89] R. Gotter, A. Ruocco, M. T. Butterfield, S. Iacobucci, G. Stefani und R. A. Bartynski. *Phys. Rev. B* **67**, 03303 (2003).
- [90] S. Scheit und L. S. Cederbaum. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 23301 (2006).
- [91] S. K. Semenov, V. V. Kuznetsov, N. A. Cherepkov, P. Bolognesi, V. Feyer, A. Lahmam-Bennani, M. E. Staicu Casagrande und L. Avaldi. *Phys. Rev. A* **75**, 032707 (2007).
- [92] M. Walter und J. Briggs. *J. Phys. B* **32**, 2487 (1999).
- [93] N. Scherer, H. Lörch und V. Schmidt. *J. Phys. B* **31**, L817 (1998).
- [94] J. P. Wightman, S. Cvejanović und T. J. Reddish. *J. Phys. B* **31**, 1753 (1998).
- [95] J. Schwinger. *Phys. Rev.* **75**, 1912 (1949).
- [96] F. R. Elder, A. M. Gurewitsch, R. V. Langmuir und H. C. Pollock. *Phys. Rev.* **71**, 829 (1947).
- [97] K. Wille. *Physik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlungsquellen*, Teubner Verlag (1992).
- [98] Datenblatt UE52-SGM. www.bessy.de/cms.php?idcatart=167&changelang=5.
- [99] W. Anders und P. Kuske. Proceedings of the 2003 Particle Accelerator Conference, 1186 (2003).
- [100] S. Sasaki K. Kakuno T. Takada T. Shimada, K. Yanagida und Y. Miyahara. *J. Chem. Phys.* **331**, 763 (1993).
- [101] F. Pink und G. Schmidt. *Appl. Phys. A* **78**, 667 (2004).
- [102] O. Kugeler. *Elektronenkoinzidenzmessungen an kleinen Molekülen mit hoher Energieauflösung*, Wissenschaft und Technik Verlag, ISBN 3-89685-203-5, Dissertation, TU Berlin (2004).
- [103] S. Marburger. *Experimentelle Untersuchungen zum Interatomaren Coulomb Zerfall an Neon Clustern: Nachweis eines ultraschnellen nicht-lokalen Zerfallskanals*, Dissertation, TU Berlin (2004).

- [104] S. Barth. *Untersuchung des Interatomaren Coulomb-Zerfalls in schwach gebundenen Systemen*, Dissertation, TU Berlin (2007).
- [105] E. W. Becker, K. Bier und W. Henkes. *Z. Physik* **146**, 333 (1956).
- [106] O. F. Hagen. *Surf. Sci.* **106**, 101 (1981).
- [107] O. F. Hagen. *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 2374 (1992).
- [108] O. Hemmers, S. B. Whitfield, P. Glans, H. Wang, D. W. Lindle, R. Wehlitz und I. A. Sellin. *Rev. Sci. Instr.* **69**, 3809 (1998).
- [109] G. Williams. *X-ray data booklet*, Lawrence Berkeley National Laboratory, second edition (2001).
- [110] M. Jurvansuu, A. Kivimäki und S. Aksela. *Phys. Rev. A* **64**, 012502 (2001).
- [111] O. Kugeler, S. Marburger und U. Hergenhahn. *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 3955 (2003).
- [112] P. Calicchia, S. Lagomarsino, F. Scarinci und C. Martinelli. *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 3529 (1999).
- [113] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 76th Edition, edited by D. R. Lide (CRC Press, Boca Raton) (1996).
- [114] K. P. Huber und G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure: Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York **IV** (1979).
- [115] V. Myrseth, J. D. Bozek, E. Kukk, L. J. Sæthre und T. D. Thomas. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **122**, 57 (2002).
- [116] B. Kempgens. *J. Phys. B* **30**, L741 (1997).
- [117] A. Thiel, J. Schirmer und H. Köppel. *J. Chem. Phys.* **119**, 2088 (2003).
- [118] T. X. Carroll, K. J. Børve, L. J. Sæthre, J. D. Bozek, J. A. Hahne E. Kukk und T. D. Thomas. *J. Chem. Phys.* **116**, 10221 (2002).
- [119] U. Hergenhahn. *J. Phys. B* **37**, R89 (2004).
- [120] J. J. Thomson. „Rays of Positive Electricity“, page 84, 2nd edition, (1921).
- [121] A. L. Vaughan. *Phys. Rev.* **38**, 1687 (1931).
- [122] R. W. Wetmore, R. J. LeRoy und R. K. Boyd. *J. Phys. Chem.* **84**, 6318 (1984).

- [123] M. Larsson, B. J. Olsson und P. Sigraý. *J. Chem. Phys.* **139**, 457 (1989).
- [124] N. Correia, A. Flores-Riveros, H. Ågren, K. Helenelund, L. Asplund und U. Gelius. *J. Chem. Phys.* **83**, 2035 (1985).
- [125] R. Colle und S. Simonucci. *Phys. Rev. A* **48**, 392 (1993).
- [126] T. Šedivcová, J. Fišer, P. R. Žd'ánská und V. Špirko. *J. Chem. Phys.* **124**, 214303 (2006).
- [127] M. Hochlaf, R. I. Hall, F. Penent, H. Kjeldsen, P. Lablanquie, M. Lavollée und J. H. D. Eland. *Chem. Phys.* **207**, 159 (1996).
- [128] F. Penent, R. I. Hall, R. Panajotović, J. H. D. Eland, G. Chaplier und P. Lablanquie. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3619 (1998).
- [129] R. I. Hall, A. McConkey, L. Avaldi, M. A. MacDonald und G. C. King. *J. Phys. B* **25**, 411 (1992).
- [130] G. Dawber, A. G. McConkey, L. Avaldi, M. A. MacDonald, G. C. King und R. I. Hall. *J. Phys. B* **27**, 2191 (1994).
- [131] J. H. D. Eland. *Chem. Phys.* **294**, 171 (2003).
- [132] J. H. D. Eland, M. Hochlaf, G. C. King, P. S. Kreynin, R. J. LeRoy, I. R. McNab und J.-M. Robbe. *J. Phys. B* **37**, 3197 (2004).
- [133] P. Lablanquie, J. Delwiche, M.-J. Hubin-Franskin, I. Nenner, P. Morin, K. Ito, J. H. D. Eland, J.-M. Robbe, G. Gandara, J. Fournier und P. G. Fournier. *Phys. Rev. A* **40**, 5673 (1989).
- [134] S. Mazumdar, F. A. Rajgara, V. R. Marathe, C. Badrinathan und D. Mathur. *J. Phys. B* **21**, 2815 (1988).
- [135] O. Furuhashi, T. Kinugawa, S. Masuda, C. Yamada und S. Ohtani. *Chem. Phys. Lett.* **337**, 97 (2001).
- [136] G. Dujardin, L. Hellner, M. Hamdad, A. G. Brenton, B. J. Olsson und M. J. Besnard-Ramage. *J. Phys. B* **23**, 1165 (1990).
- [137] M. Lundqvist, P. Baltzer, D. Edvardsson, L. Karlsson und B. Wannberg. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1058 (1995).
- [138] H. Ågren. *J. Chem. Phys.* **75**, 1267 (1981).

- [139] J. Adachi, K. Hosaka, S. Furuya, K. Soejima, M. Takahashi, A. Yagishita, S. K. Semenov und N. A. Cherepkov. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 163001 (2003).
- [140] F. Senf, F. Eggenstein, R. Follath, S. Hartlaub, H. Lammert, T. Noll, J. S. Schmidt, G. Reichardt, O. Schwarzkopf, M. Weiss, T. Zeschke und W. Gudat. *Nucl. Instrum. Meth. A* **467**, 474 (2001).
- [141] S. Sundin, A. Ausmees, O. Björneholm, S. L. Sorensen, M. Wiklund, A. Kikas und S. Svensson. *Rev. Phys. A* **58**, 2037 (1998).
- [142] B. Schimmelpfennig und S. D. Peyerimhoff. *Chem. Phys. Lett.* **253**, 377 (1996).
- [143] T. Kerkau und V. Schmidt. *J. Phys. B* **34**, 839 (2001).
- [144] R. Püttner, X.-J. Liu, H. Fukuzawa, T. Tanaka, M. Hoshino, H. Tanaka, J. Harries, Y. Tamenori, V. Carravetta und K. Ueda. *Chem. Phys. Lett.* **445**, 6 (2007).
- [145] Sicherheitsdatenblatt Air Liquide. <http://encyclopedia.airliquide.com>.
- [146] C. R. Brundle, M. B. Robin und H. Basch. *J. Chem. Phys.* **53**, 2196 (1970).
- [147] U. Gelius. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **5**, 985 (1974).
- [148] T. Kinugawa, Y. Hikosaka, A. M. Hodgekins und J. H. D. Eland. *J. Mass Spectrom.* **37**, 854 (2002).
- [149] D. M. Curtis und J. H. D. Eland. *Int. J. Mass Spectrom.* **63**, 241 (1985).
- [150] K. Codling, L. J. Frasinski, P. A. Hatherly, M. Stankiewicz und F. P. Larkins. *J. Phys. B* **24**, 951 (1991).
- [151] J. H. D. Eland, L. A. Cole und H. Bountra. *Int. J. Mass Spec.* **89**, 265 (1989).
- [152] W. J. Griffiths, S. Svensson, A. N. de Brito, N. Correia, C. J. Reid, M. L. Langford, F. M. Harris, C. M. Liegener und H. Ågren. *Chem. Rev.* **173**, 109 (1993).
- [153] R. Feifel, J. H. D. Eland, L. Storchi und F. Tarantelli. *J. Chem. Phys.* **125**, 194318 (2006).
- [154] F. O. Gottfried und L. S. Cederbaum. *J. Chem. Phys.* **104**, 9754 (1996).
- [155] D. A. Lapiano-Smith, C. I. Ma, K. T. Wu und D. M. Hanson. *J. Mass Spec.* **90**, 2162 (1989).
- [156] R. R. Rye und J. E. Houston. *J. Chem. Phys.* **78**, 4321 (1983).

- [157] F. P. Larkins. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **51**, 115 (1990).
- [158] K. Ueda, M. Kitajima, A. De Fanis, T. Furuta, H. Shindo, H. Tanaka, K. Okada, R. Feifel, S. L. Sorensen, H. Yoshida und Y. Senba. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 233006 (2003).
- [159] P. H. Krupenie. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1**, 423 (1972).
- [160] M. Larsson, P. Baltzer, S. Svensson, B. Wannberg, N. Mårtensson, A. Naves de Brito, N. Correia, M. P. Keane, M. Carlsson-Göthe und L. Karlsson. *J. Phys. B* **23**, 1175 (1990).
- [161] N. Kosugi. *Chem. Phys.* **289**, 117 (2003).
- [162] J. Müller, H. Ågren und O. Goscinski. *Chem. Phys.* **38**, 349 (1979).
- [163] H. Ågren, L. Selander, J. Nordgren, C. Nordling, H. Siegbahn und J. Müller. *Chem. Phys.* **37**, 161 (1979).
- [164] J. H. D. Eland, S. D. Price, J. C. Cheney, P. Lablanquie, I. Nenner und P. G. Fournier. *Phil. Trans. R. Soc.* **A324**, 247 (1988).
- [165] J. Fournier, P. G. Fournier, M. L. Langford und M. Mousselmal. *J. Chem. Phys.* **96**, 3594 (1992).
- [166] T. Jahnke, A. Czasch, M. S. Schöffler, S. Schössler, A. Knapp, M. Kász, J. Titze, C. Wimmer, K. Kreidi, R. E. Grisenti, A. Staudte, O. Jagutzki, U. Hergenhahn, H. Schmidt-Böcking und R. Dörner. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 163401 (2004).
- [167] S. Barth, S. Marburger, O. Kugeler, V. Ulrich, S. Joshi, A. M. Bradshaw und U. Hergenhahn. *Chem. Phys.* **329**, 246 (2006).
- [168] S. Scheit, V. Averbukh, H. D. Meyer, N. Moiseyev, R. Santra, T. Sommerfeld, J. Zobeley und L. S. Cederbaum. *J. Chem. Phys.* **121**, 8393 (2004).
- [169] R. Karnbach, M. Joppien, J. Stapelfeldt, J. Wörmer und T. Möller. *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 2838 (1993).
- [170] J. Zobeley, L. S. Cederbaum und F. Tarantelli. *J. Phys. Chem. A* **103**, 11145 (1999).
- [171] I. B. Müller und L. S. Cederbaum. *J. Chem. Phys.* **125**, 204305 (2006).
- [172] Anomalien des Wassers. <http://www.lsbu.ac.uk/water/anmlies.html>.

- [173] S. Ashihara, N. Huse, A. Espagne, E. T. J. Nibbering und T. Elsaesser. *J. Phys. Chem. A* **111**, 743 (2007).
- [174] P. Wernet, D. Nordlund, U. Bergmann, M. Cavalleri, M. Odelius, H. Ogasawara, L. Å. Näslund, T. K. Hirsch, L. Ojamäe, P. Glatzel, L. G. M. Pettersson und A. Nilsson. *Science* **304**, 995 (2004).
- [175] P. Cloutier B. Boudaïffa, D. Hunting, M. A. Huels und L. Sanche. *Science* **287**, 1658 (2000).
- [176] B. Winter, R. Weber, W. Widdra, M. Dittmar, M. Faubel und I. V. Hertel. *J. Phys. Chem. A* **108**, 2625 (2004).
- [177] C. Bobbert, S. Schütte, C. Steinbach und U. Buck. *Eur. Phys. J. D* **19**, 183 (2002).
- [178] O. Björneholm, F. Federmann, S. Kakar und T. Möller. *J. Chem. Phys.* **111**, 546 (1999).
- [179] G. Öhrwall, R. F. Fink, M. Tchapyguine, L. Ojamäe, M. Lundwall, R. R. T. Marinho, A. Naves de Brito, S. L. Sorensen, M. Gisselbrecht, R. Feifel, T. Rander, A. Lindblad, J. Schulz, L. J. Sætre, N. Mårtensson, S. Svensson und O. Björneholm. *J. Chem. Phys.* **123**, 054310 (2005).
- [180] R. Sankari, M. Ehara, H. Nakatsuji, Y. Senba, K. Hosokawa, H. Yoshida, A. De Fanis, Y. Tamenori, S. Aksela und K. Ueda. *Chem. Phys. Lett.* **380**, 647 (2004).
- [181] V. Carravetta und H. Ågren. *Phys. Rev. A* **35**, 1022 (1987).

Abkürzungsverzeichnis

AES	auger electron spectrum
APECS	Auger-photoelectron coincidence spectroscopy
BESSY	Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung mbH
CFD	constant fraction discriminator
DCT	doubly charge transfer
DFKER	Doppler-free kinetic energy release
ESCA	electron spectroscopy for chemical analysis
ESDI	Elektronenstoß-Doppelionisation
ETMD	electron transfer mediated decay
FC	Franck-Condon
FWHM	full width at half maximum
ICD	interatomar/intermolecular Coulombic decay
KVV	Kern-Valenz-Valenz
LS-Kopplung	Kopplung von Gesamtbahndrehimpuls L mit Gesamtspin S
LVI	lifetime-vibrational interference
MCP(s)	micro channel plate(s)
PCI	post collision interaction
PES	photoelectron spectroscopy
PGM	planar grating monochromator
PIPICO	photoion-photoion coincidence
Scienta	Markenname des hemisphärischen Elektronanalysators der Firma VG Scienta
SGM	spherical grating monochromator
TDC	time-to-digital converter
TGM	toroidal grating monochromator
TOF-PEPECO	time-of-flight photoelectron-photoelectron coincidence
TOFs	time-of-flight spectrometer
TPEsCO	threshold photoelectrons coincidence

Danksagung

Es ist mir eine Ehre und ein Vergnügen zugleich, all diejenigen zu erwähnen, die zum potenziellen Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben!

An erster Stelle danke ich Dr. Uwe Hergenbahn für die dreijährige Betreuung, die umfassende Hilfe und die geduldige Beantwortung meiner Fragen. Ohne ihn und sein Konzept wären diese Experimente undurchführbar gewesen.

Zu großem Dank verpflichtet bin ich Professor Thomas Möller für die interessierte Betreuung und Begutachtung der Arbeit seitens der Technischen Universität Berlin.

Ausdrücklichen Dank schulde ich meinem langjährigen Kollegen Dr. Silko Barth, der trotz teils konträrer Weltsicht jederzeit mit Rat und Tat zur Seite stand. Ihm ist schließlich auch die Clusterquelle zu verdanken, mit der einige Experimente überhaupt erst möglich wurden.

Sehr bedanken möchte ich mich auch bei den anderen Arbeitsgruppenkollegen Dr. Sanjeev Joshi und Dr. Toralf Lischke für ihre humorvollen Beiträge, die insbesondere während langer sorgenvoller Strahlzeiten durchaus motivierend waren.

Großer Dank gebührt Dr. Oliver Kugeler, Dr. Jens Viefhaus und Dr. Markus Braune, die mich in die Geheimnisse der Flugzeitspektroskopie einweihten und informative Gesprächspartner waren.

Bei Professor Alexander Bradshaw möchte ich mich dafür bedanken, dass er mir am Max-Planck-Institut für Plasmaphysik die Möglichkeit zu moderner Grundlagenforschung gegeben hat.

Weiterhin gilt mein Dank den Mitarbeitern der Firma BBPT sowie der technischen Werkstatt von BESSY für die professionelle Anfertigung der Flugzeitspektrometer und vieler anderer Komponenten.

Besondere Dankbarkeit empfinde ich auch meinen Eltern gegenüber, deren Interesse am Gelingen der Arbeit nie nachließ und wie ein fortwährender Antrieb wirkte.

Lebenslauf

Name: Volker Ulrich
Geboren: am 5. Februar 1976 in Weimar

1982 - 1991 Grundschule und Erweiterte Russischschule

1991 - 1994 Abitur am Friedrich-Schiller-Gymnasium

1994 - 1995 Grundwehrdienst

1995 - 2001 Physikstudium an der FSU Jena,
Diplomarbeit am Institut für Optik und Quantenelektronik

2001 - 2003 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Zentrum für Lasermikroskopie
der Anatomie II, FSU Jena

2004 - 2007 Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der AG „Elektronenspektroskopie“
am MPI für Plasmaphysik, Garching