

Silko Barth

Untersuchung des Interatomaren Coulomb-Zerfalls in schwach gebundenen Systemen

Investigation of the Interatomic Coulombic Decay in weakly bound systems

**IPP 16/12
Juni 2007**

Untersuchung des Interatomaren Coulomb-Zerfalls in schwach gebundenen Systemen

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Silko Barth
aus Schlema

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 Hergenhan

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 30. Mai 2007

Berlin 2007
D 83

Kurzfassung

Diese Arbeit widmet sich der quantitativen Betrachtung des interatomaren Coulomb-Zerfalls (ICD). ICD ist ein nichtlokaler Autoionisationsprozess eines Innervalenzloches, der nur in schwach gebundenen, ausgedehnten Systemen unter Einbeziehung der Umgebung der ionisierten Stelle möglich ist. Mit der Methode der Photoelektronenspektroskopie ließ sich seine Effizienz in Neon-Clustern größenunabhängig zu 100% ermitteln. In unterschiedlich gemischten Clustern aus Neon und Argon konnte gezeigt werden, dass etwa jedes zweite bis vierte innervalenzionisierte Neonatom über heteroatomaren Ne-Ar-ICD relaxiert. Die charakteristische Schwingungsstruktur des Elektronensignals des Ne-Ar-ICD ermöglichte eine Abschätzung der Cluster-Temperatur auf etwa 40-50 K.

In Analogie zum resonanten Auger-Zerfall konnte in großen Neon-Clustern erstmals resonanter ICD bei Anregungsenergien unterhalb der Ne $2s$ -Schwelle experimentell nachgewiesen werden.

Für die Suche nach ICD in H-Brücken-gebundenen Systemen wurde eine Wasser-Cluster-Quelle konstruiert und in die Messapparatur integriert. Anschließend wurden Wasser-Cluster mit den Methoden der Ionen- und Elektronenspektroskopie untersucht und charakterisiert. Absorptionmessungen an der Sauerstoff-K-Kante geben Hinweise auf eine eisförmige Struktur kleiner Cluster, während größere Cluster spektroskopische Eigenschaften von flüssigem Wasser, bzw. einer Eisoberfläche zeigen. Erstmals wird die Verschiebung der Bindungsenergie des HOMO in Wasser-Clustern bezüglich des Wassermoleküls größenabhängig angegeben.

Abstract

This work focuses on a quantitative description of the interatomic Coulombic decay (ICD). ICD is a non-local autoionization process of an inner valence hole, which is only possible in weakly bound, extended systems by involving the environment of the ionized site. Photoelectron spectroscopy reveals a size independent ICD efficiency of 100% in neon clusters. In mixed clusters of neon and argon with different mixing ratios it turned out that every second to fourth neon atom decays via the heteroatomic Ne-Ar-ICD. The characteristic vibrational structure of the Ne-Ar-ICD electron signal allows an estimation of the cluster temperature to be 40-50 K.

In analogy to resonant Auger decay for the first time the existence of resonant ICD has been shown experimentally in large neon clusters at excitation energies below the Ne $2s$ threshold.

To extend the quest for ICD to H-bridge bonded systems a water cluster source was designed and integrated into the experimental apparatus. The clusters were characterized by means of ion and electron spectroscopy. Absorption measurements across the oxygen K-edge exhibit evidences of an ice-like structure of small water clusters while larger clusters show spectroscopic features of liquid water or an ice surface. For the first time the binding energy shift of the HOMO in water clusters relative to the molecule is reported as a function of cluster size.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
2	Grundlagen	13
2.1	Photoionisation in isolierten Systemen	14
2.2	Photoionisation in ausgedehnten Systemen	17
2.3	Nichtlokale Autoionisation von Innerschalen-Löchern	22
2.3.1	Homoatomarer ICD	24
2.3.2	Resonanter ICD	26
2.3.3	Heteroatomarer ICD	28
2.3.4	ETMD	30
2.4	Möglichkeiten des Nachweises	32
3	Experiment	35
3.1	Synchrotronstrahlung	35
3.1.1	Historisches	35
3.1.2	Prinzipielles	36
3.1.3	Leistung und spektrale Charakteristik von Strahlungsquellen . .	37
3.1.4	Technisches	39
3.1.5	Strahlrohre	39
3.2	Cluster-Erzeugung	41

3.2.1	Adiabatische Überschalldüsenexpansion	41
3.2.2	Cluster-Größe in einer Überschalldüsenexpansion	43
3.2.3	Cluster-Quelle	46
3.2.4	Gaseinlass	46
3.3	Vakuumsystem und Experimentierkammer	48
3.4	Elektronennachweis	52
3.5	Detektion langsamer Elektronen	54
3.6	Auswertung	56
3.6.1	Nichtlinearität des Elektronennachweises	56
3.6.2	Variation des Speicherringstromes	57
3.6.3	Korrektur der kinetischen Energieachse	58
3.6.4	Korrektur der Photonenenergie	58
3.6.5	Korrektur der Strahlrohrtransmission	59
3.6.6	Korrektur der Analysatortransmission	59
3.6.7	Korrektur des Ionisationswirkungsquerschnittes	60
4	Effizienz des ICD-Prozesses in Ne-Clustern	61
5	Resonanter ICD	67
6	ICD als Werkzeug in der Strukturaufklärung	77
6.1	Qualitative Untersuchung	77
6.2	Quantitative Untersuchungen	85
6.2.1	Effizienz	85
6.2.2	Temperaturabschätzung	90

7	H-Brücken-gebundene Systeme	95
7.1	Cluster-Quelle für Flüssigkeiten	95
7.1.1	Design und Handhabung der Quelle	95
7.1.2	Funktionsüberprüfung der Quelle	98
7.2	Größe der Wasser-Cluster	98
7.3	Valenzelektronenspektren von Wasser-Clustern	100
7.4	Innerschalenanregung von Wasser-Clustern	105
8	Zusammenfassung	111
9	Ausblick	113

Kapitel 1

Einleitung

Seit jeher möchte der Mensch die ihn umgebende Natur beobachten, beschreiben und erklären, wie die Höhlenmalereien der Steinzeitmenschen, die astronomischen Kalender der Mayas oder die Himmelscheibe von Nebra belegen. Goethes Faust wollte erkennen, *was die Welt im Innersten zusammenhält*. Während dem Menschen für die ersten Erkenntnisse nur seine fünf Sinne zur Verfügung standen, kamen nach und nach indirekte Methoden der Beobachtung hinzu. Mit der Erklärung des Photoeffektes durch Albert Einstein im Jahre 1905 [1] wurde der Grundstein für die Entwicklung der Methode der Photoelektronenspektroskopie gelegt, die in der vorliegenden Arbeit zum Einsatz kommt. Dabei wechselwirkt hochenergetische elektromagnetische Strahlung mit Materie, also Atomen, Molekülen oder Ionen, wodurch die gebundenen Elektronen in der Elektronenhülle angeregt werden. Erfolgt die Anregung in ungebundene Zustände, können über freigesetzte Elektronen oder zurückbleibende Ionen Rückschlüsse über die elektronische oder geometrische Struktur der Materie gezogen werden.

Energetisch angeregte Materie ist bestrebt, ihre Energie zu minimieren. Die überschüssige Energie kann bei der Relaxation z. B. durch Aussendung von charakteristischer Strahlung abgegeben werden, wie das unter anderem in Leuchtstoffröhren der Fall ist. Im Jahre 1925 entdeckte Pierre Auger einen weiteren Zerfallsprozess, der nach ihm benannt wurde und der in Konkurrenz zur Emission von Strahlung steht [2]. Danach kann angeregte Materie durch die strahlungslose Emission von Elektronen aus der Elektronenhülle ebenfalls einen Teil ihrer Energie verlieren. Sowohl die Energie der emittierten Strahlung als auch die Energie der emittierten Elektronen sind charakteristisch für die Struktur der Elektronenhülle des angeregten Atoms, Moleküls oder Ions.

Bereits in den frühen 70er Jahren des letzten Jahrhunderts hat man diskutiert, ob

auch benachbarte Materiebausteine einen entscheidenden Einfluss auf die Wahrscheinlichkeit der strahlungslosen Zerfälle haben können [3, 4]. Die bei der Relaxation freiwerdende Energie führt zur Emission von Elektronen in benachbarter Materie. Dieser nichtlokale Prozess bekam den Namen interatomarer Auger-Zerfall.

In einer wegweisenden theoretischen Arbeit von Cederbaum *et al.* im Jahre 1997 [5] konnte gezeigt werden, dass es in ausgedehnten Systemen durch eine Ladungsverteilung auf benachbarte Bausteine zu einer Absenkung der Coulomb-Energie und damit zu einer Absenkung der Doppelionisationsschwelle kommen kann. Auf diese Weise werden Autoionisationskanäle, die im isolierten Monomer nicht existieren, in schwach gebundenen, ausgedehnten Systemen unter Einbeziehung der Umgebung geöffnet. Dieser Spezialfall einer Autoionisation trägt den Namen interatomarer oder intermolekularer Coulomb-Zerfall (engl., *Interatomic Coulombic Decay*, ICD).

Averbukh *et al.* [6] berechneten die korrekte Wahrscheinlichkeit dieses Prozesses. Die Zerfallswahrscheinlichkeit übersteigt den bis dahin angenommenen Wert um bis zu zwei Größenordnungen. Durch seine Schnelligkeit sollte dieser Prozess in vielen Fällen der dominante Zerfallskanal sein.

Der experimentelle Nachweis von ICD gelang Marburger *et al.* im Jahre 2003 [7] an freien Agglomeraten aus Neonatomen. Ausgedehnte reine oder gemischte Systeme aus Edelgasatomen wie Neon oder Argon dienen wegen ihrer einfachen elektronischen Struktur als Modellsysteme für die Untersuchung der Eigenschaften des interatomaren Coulomb-Zerfalls.

In der vorliegenden Arbeit soll die Effizienz von ICD sowohl in reinen Neon- als auch in gemischten Neon-Argon-Agglomeraten in Abhängigkeit von der Größe, bzw. der Mischung des Agglomerates quantitativ angegeben werden. Am Beispiel des gemischten Systems aus Neon und Argon soll das Potential des ICD als Hilfsmittel in der Strukturauflösung gezeigt werden. Analog zu den bekannten Autoionisationszerfällen resonant angeregter Atome oder Moleküle wird in dieser Arbeit nach einem resonanten Pendant des ICD in reinen Neonsystemen gesucht. Außerdem wird der Nachweis von ICD in der für das Leben auf der Erde wichtigen Substanz Wasser versucht. Absorptionmessungen an Innerschalenelektronen sollen helfen, die Struktur des Wassers aufzuklären.

Als Probekörper dienen freie, neutrale, schwach gebundene Agglomerate aus Atomen oder Molekülen der zu untersuchenden Substanzen. Sie werden im Folgenden als Cluster bezeichnet. Die schwachen Bindungen werden über Dispersionswechselwirkungen oder Wasserstoffbrücken realisiert. Beide Bindungstypen sind weitaus schwächer als die kovalenten Bindungen der Moleküle oder die ionischen Bindungen der Ionenkristalle. Die Größe der Cluster ist in einem weiten Bereich frei einstellbar. Cluster nehmen mit ihrer Größe, aber auch mit ihren Eigenschaften, einen Zwischenzustand

zwischen isolierten Atomen oder Molekülen und ausgedehntem Volumenmaterial ein. Messungen an freien Clustern sind weiterhin nicht durch Wechselwirkungen mit Substraten verfälscht. In dem hier beschriebenen Experiment wird jeder Zerfallsprozess an einem anderen, neuen Cluster mit sauberer Oberfläche gemessen und es wird über die Ergebnisse gemittelt.

Kapitel 2

Grundlagen

Die Grundlage aller in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Photoionisationsexperimente ist der äußere lichtelektrische Effekt. Er wurde in experimentellen Arbeiten in den Jahren ab 1887 von Hertz, Hallwachs und Lenard [8–10] entdeckt und 1905 von Einstein korrekt interpretiert [1]. Bei der Wechselwirkung von Materie mit Licht wird Energie in Form von Lichtquanten (Photonen) der Energie $h\nu$ ausgetauscht; jedes Photon gibt seine gesamte Energie an ein Elektron ab und diese können aus der Materie ausgelöst werden. Dieser Vorgang wird als Photoemission bezeichnet. h ist das Planck'sche Wirkungsquantum und ν die Frequenz des Lichtes. Die Elektronenhülle, in der sich die gebundenen Elektronen bewegen, besitzt charakteristische Ionisationspotentiale IP , welche überwunden werden müssen, damit Elektronen aus Materie austreten können. Die Differenz zwischen Photonenenergie und Ionisationspotential kann in Form der kinetischen Energie E_{kin} über die Geschwindigkeit des emittierten Elektrons gemessen werden. Es besteht also der wichtige Zusammenhang:

$$h\nu = IP + E_{kin}.$$

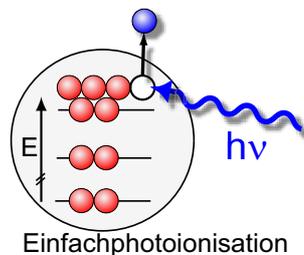
Koopmans konnte in einer theoretischen Arbeit im Jahre 1934 zeigen, dass die auf diese Art gemessenen Ionisationspotentiale bis auf kleine Korrekturen den negativen Energieeigenwerten der Hartree-Fock-Orbitale entsprechen, mit denen die Elektronenhülle beschrieben werden kann [11]. Bei Kenntnis der Ionisationsquerschnitte erlaubt die Methode der Photoemission demnach einen direkten Rückschluss von gemessenen Photoelektronenspektren auf die Zustandsdichte in Materie.

2.1 Photoionisation in isolierten Systemen

Für isolierte Systeme, z. B. freie Atome, sind zahlreiche Wechselwirkungsmechanismen zwischen ionisierender Strahlung und der Elektronenhülle bekannt. In den folgenden Abschnitten sollen lediglich die für das Verständnis der vorliegenden Arbeit relevanten Prozesse näher betrachtet werden.

Einfachphotoionisation

Bei der Einfachphotoionisation wechselwirkt genau ein Photon ($h\nu$, als blauer Wellenzug dargestellt) mit einem Elektron, welches bei genügend hoher Photonenenergie ausgelöst wird. Das auslaufende Elektron, das Photoelektron (in der Abbildung blau dargestellt), trägt bei Vernachlässigung der Rückstoßes die gesamte kinetische Energie und es bleibt ein einfach positiv geladener Ionenrumpf, ein Kation, zurück. Anders ausgedrückt wird das Elektron aus einem gebundenen Zustand in der Materie in einen ungebundenen Zustand im Vakuum angeregt. Die Vakuumzustände liegen energetisch infinitesimal dicht beieinander, so dass man von einem Kontinuum spricht. Die kinetische Energie des Photoelektrons bestimmt sich aus der Anregungsenergie des Photons nach der gegebenen Gleichung.

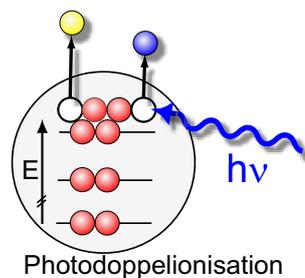


Photodoppelsonisation

Mit geringerer Wahrscheinlichkeit ist es weiterhin möglich, dass ein Photon ($h\nu$) zwei (oder mehrere) Photoelektronen (blau und gelb) simultan herausschlägt. Die Photonenenergie muss dabei größer als die Doppelsonisationsschwelle DIP sein. Durch elektrostatische Kräfte (Coulomb-Kräfte) im Endzustand ist diese höher als die doppelte Einfachionisationsschwelle IP . Die beiden auslaufenden Elektronen teilen sich die zur Verfügung stehende Energiedifferenz. Es gilt:

$$h\nu = DIP + E_{kin1} + E_{kin2}.$$

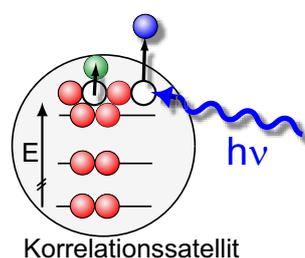
Die Summe der kinetischen Energie ist für alle emittierten Elektronenpaare konstant und proportional zur Photonenenergie. Die Aufteilung der kinetischen Energien ist nicht homogen. Im hochenergetischen Grenzfall gibt es eine Häufung bei Paaren mit maximal unterschiedlichen Werten.



Anregung von Korrelationsatelliten

Bei der Photoionisation kann es weiterhin vorkommen, dass simultan zur Auslösung des Photoelektrons mit der Bindungsenergie IP (blau) ein weiteres Elektron aus einem gebundenen Zustand mit der Bindungsenergie IP_0 in einen anderen diskreten, unbesetzten und gebundenen Zustand mit der Bindungsenergie IP_1 im Atom angeregt wird (grün). Die für diesen Vorgang benötigte Energie ist charakteristisch und elementspezifisch und besitzt einen diskreten Wert, der sich aus der Differenz der Bindungsenergien beider Zustände ergibt. Die messbare kinetische Energie des Photoelektrons wird um diesen Betrag abgesenkt. Sie ist proportional zur Anregungsenergie des Photons. Zurück bleibt ein angeregtes Kation. Es gilt der Zusammenhang:

$$h\nu = IP + E_{kin} + (IP_1 - IP_0).$$



Auger-Zerfall

Wird ein Elektron aus einem inneren Orbital der Elektronenhülle, z. B. durch Photoionisation, aus einem isolierten Atom entfernt (blau), so bleibt ein energetisch angeregtes Kation zurück. Sein Zustand ist nicht stabil und es gibt zwei Möglichkeiten zur

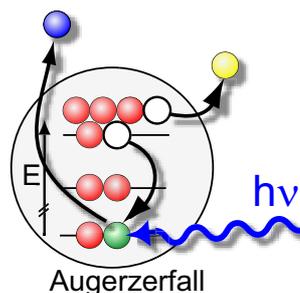
Relaxation. Beim strahlenden Zerfall, der Fluoreszenz, wird die Innerschalenvakanz durch ein schwächer gebundenes sogenanntes Valenzelektron (grün) unter Aussendung von elektromagnetischer Strahlung aufgefüllt. Die Wahrscheinlichkeit für Fluoreszenz hängt stark von der Kernladungszahl und dem Ionisationsgrad ab. Für kleine, niedrig geladene Elemente findet dieser Vorgang auf einer Zeitskala von Nanosekunden statt und er ist nur von Bedeutung, wenn keine schnelleren konkurrierenden Prozesse möglich sind. Ist die freiwerdende Energie größer als die Doppelionisationsschwelle DIP , so kann zusätzlich zum Photoelektron ein weiteres, das sogenannte Auger-Elektron (gelb), emittiert werden. Dieser Vorgang wird nach seinem Entdecker Auger-Zerfall genannt [2]. Er ist strahlungslos und verläuft sehr schnell ($\sim fs$), wodurch er über andere konkurrierende Prozesse dominiert. In Abgrenzung an die in späteren Kapiteln diskutierten Prozesse sei deutlich darauf hingewiesen, dass der Auger-Prozess lokal begrenzt ist. Alle beteiligten Elektronen stammen aus ein und demselben Atom, welches als Dikation zurückbleibt. In vielen Fällen ist es gerechtfertigt, diesen Zerfall als Zweistufenprozess, also als Photoionisation mit anschließender Autoionisation, zu betrachten. Die kinetische Energie des Photoelektrons ist proportional zur Photonenenergie und es gilt:

$$h\nu = IP + E_{kin}.$$

Das Auger-Elektron stammt hingegen aus einem sekundären Prozess. Dadurch hat die Anregungsenergie keinen Einfluss auf seine kinetische Energie. Einzig die freigewordene Energie, welche die feste diskrete und charakteristische Potentialdifferenz zwischen Valenz- und Innerschalenniveau widerspiegelt, bestimmt die elementspezifische kinetische Energie des Auger-Elektrons über folgende Beziehung:

$$(IP_{Innerschale} - IP_{Valenzniveau}) = DIP + E_{kin}.$$

Die Auger-Spektroskopie ist ein unverzichtbares Werkzeug der Oberflächenanalyse. Durch die grundsätzlich verschiedenen Eigenschaften ist es experimentell leicht möglich, Auger- von Photoelektronensignalen durch eine Variation der Anregungsenergie zu unterscheiden. Aufgrund seiner Ähnlichkeit zu nichtlokalen Zerfallsprozessen, die in der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, wird in einigen folgenden Kapiteln auf den Auger-Zerfall Bezug genommen.



Winkelverteilung von Photoelektronen

Photoelektronen werden bei der Ionisation durch linear polarisierte Strahlung nicht isotrop in alle Raumrichtungen emittiert [12]. Betrachtet man die Wechselwirkung zwischen Elektron und Photon in Dipolnäherung, so ergibt sich in der Dipolebene für den differentiellen partiellen Wirkungsquerschnitt eine Winkelabhängigkeit in der folgenden Form:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma}{4\pi} [1 + \beta P_2 \cos \theta].$$

Die Dipolebene ist durch den \vec{E} -Vektor definiert und sie liegt senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Strahlung. Der partielle Wirkungsquerschnitt ist mit σ angegeben, $d\Omega$ steht für ein Raumwinkelelement. β ist der Anisotropieparameter der Winkelverteilung und er hängt vom Bahndrehimpuls des Elektrons ab. θ ist der Winkel zwischen \vec{E} -Vektor und der Beobachtungsrichtung. Das zweite Legendre-Polynom P_2 hat die Form:

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

Da der differentielle Wirkungsquerschnitt nur positive Werte annehmen darf, ergeben sich für den Parameter β als untere und obere Grenzen -1 und 2 . Bei einem Winkel von ca. $54,7^\circ$ verschwindet das zweite Legendre-Polynom P_2 und damit die β -Abhängigkeit aller partiellen und damit auch des totalen differentiellen Wirkungsquerschnittes, weshalb dieser Winkel auch *magischer Winkel* genannt wird, siehe Abbildung 2.1. All diese Betrachtungen sind in der Tatsache begründet, dass das Photon einen Drehimpuls 1 trägt, dessen Betrag es bei der Ionisation vollständig auf das Photoelektron überträgt, welches ebenfalls einen Bahndrehimpuls besitzt. Bei sekundären Prozessen hat das anregende Photon allerdings keinen direkten Einfluss mehr und die Emission von z. B. Auger-Elektronen erfolgt isotrop aus dem ionischen Zwischenzustand. Trotzdem kann es möglich sein, auch bei derartigen Elektronen eine nicht isotrope Winkelverteilung zu messen. Deren Ursache liegt in der möglichen Ausrichtung und Form der Orbitale des Ions nach der Photoionisation.

2.2 Photoionisation in ausgedehnten Systemen

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung elektronischer Prozesse in Clustern. Aus diesem Grund zeigt dieses Kapitel, welche Gemeinsamkeiten und Unterschiede bei der Photoionisation ausgedehnter Systeme im Vergleich zur Photoionisation isolierter Systeme zu erwarten sind.

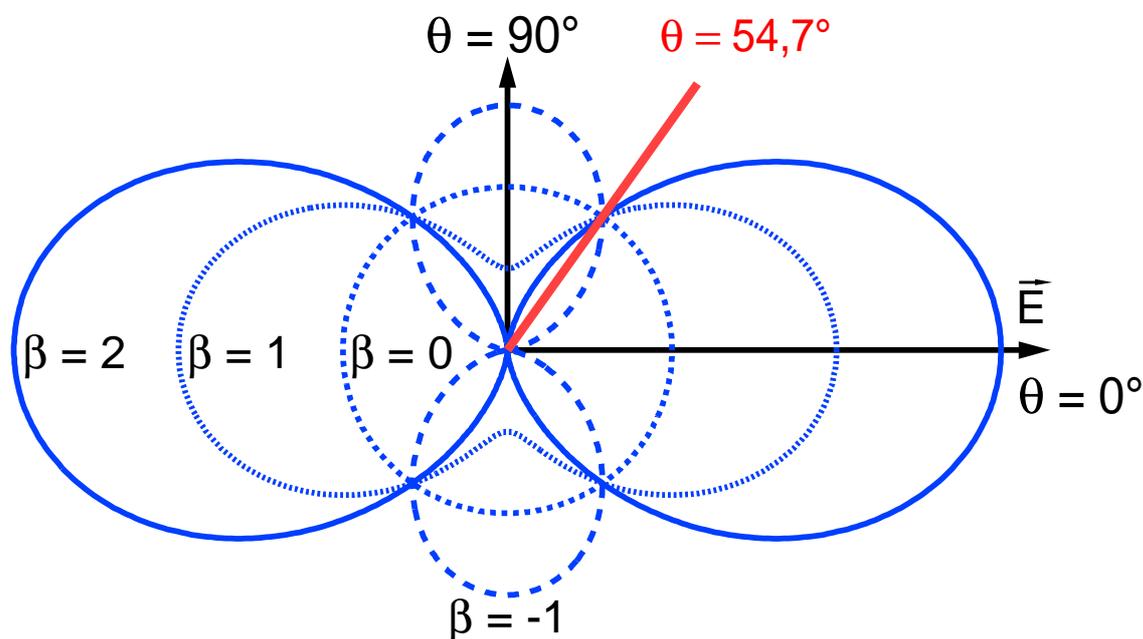


Abbildung 2.1: Differentieller Wirkungsquerschnitt für verschiedene Winkelverteilungs-Anisotropieparameter β bei Verwendung von linear polarisiertem Licht. Bei dem sogenannten magischen Winkel von etwa $54,7^\circ$ ist der differentielle Wirkungsquerschnitt unabhängig von β und proportional zum partiellen Wirkungsquerschnitt.

Die elektronische Struktur schwach gebundener ausgedehnter Systeme unterscheidet sich von der isolierter Systeme. Ein typisches Photoelektronenspektrum von Clustern, die in einer Überschalldüsenexpansion von Argon erzeugt wurden, ist in Abbildung 2.2 zu sehen. Die Messung zeigt drei Komponenten der Ar 3s-Linie, die sowohl von uncondensierten Monomeren als auch von kondensierten Atomen in Clustern stammen. Das Monomersignal ist schmalbandig und nur apparativ verbreitert. Die beiden Cluster-Anteile sind stark verbreitert und außerdem bezüglich des Monomersignals energetisch zu höheren kinetischen Energien verschoben. Auf die Ursachen dafür soll im Folgenden eingegangen werden.

Bei einem Ionisationsprozess entstehen ein (auslaufendes) ungebundenes Elektron und ein zurückbleibender Kationenrumpf. Beide wechselwirken über attraktive Coulomb-Kräfte miteinander. Die positive Ladung kann jedoch die Ladungsverteilung in benachbarten kondensierten Monomeren polarisieren, wodurch sie selbst abgeschirmt und dadurch effektiv abgeschwächt wird, siehe Abbildung 2.3 [13–15]. Je nach Anzahl und Art der nächsten Nachbarn variiert somit auch die Kraft zwischen auslaufendem Elektron und Ionenrumpf. Aus diesem Grund ist bei gleicher Anregungsenergie $h\nu$ die kinetische

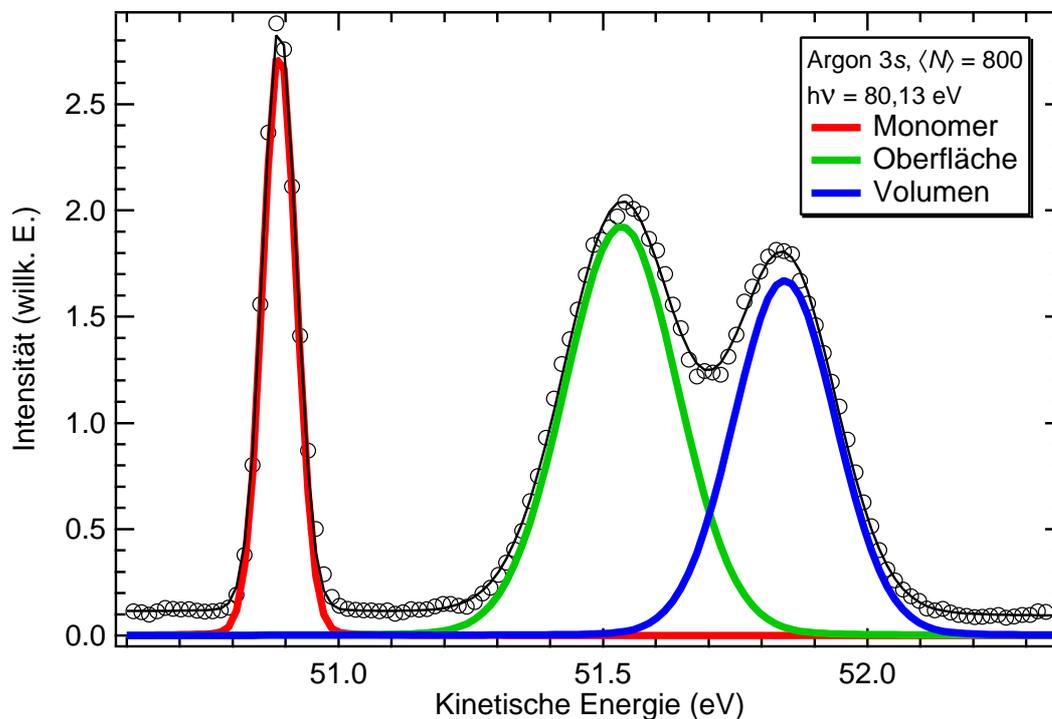


Abbildung 2.2: Ar 3s-Photoelektronensignal von Clustern, die in einer Überschalldüsenexpansion erzeugt wurden. Die mittlere Cluster-Größe $\langle N \rangle$ beträgt etwa 800 Atome. Unkondensierte Monomere im Düsenstrahl erzeugen eine energetisch scharfe Linie, wohingegen in den Cluster eingebaute Atome mit zwei breiteren Signalen bei höheren kinetischen Energien zum Spektrum beitragen. Ursachen der Verbreiterung und der energetischen Verschiebung werden im Text diskutiert.

Energie von Elektronen, die aus Plätzen auf der Oberfläche ionisiert wurden, kleiner als die Energie der Elektronen, die aus Volumenplätzen stammen. Beide sind jedoch höher als die kinetische Energie von Elektronen aus dem Monomer. In gemischten Systemen kann es zusätzlich zum Auftreten einer dritten Cluster-Komponente von Ionisationsstellen an der Grenzfläche beider Monomerarten kommen, da sich die Polarisierbarkeit der Umgebung der Grenzfläche von der homogener Oberflächen- oder Volumenplätze unterscheidet [16, 17].

Schwach gebundene Elektronen in äußeren Valenzniveaus können eine Bandstruktur ausbilden. Bei Systemen, die über Wasserstoffbrücken gebunden sind, kann es zu bindungsinduzierten Orbitalveränderungen kommen. Beide Vorgänge sind mit einer Veränderung der Bindungsenergie verbunden.

Photoelektronen, die aus Volumenplätzen ionisiert werden, können auf ihrem Weg

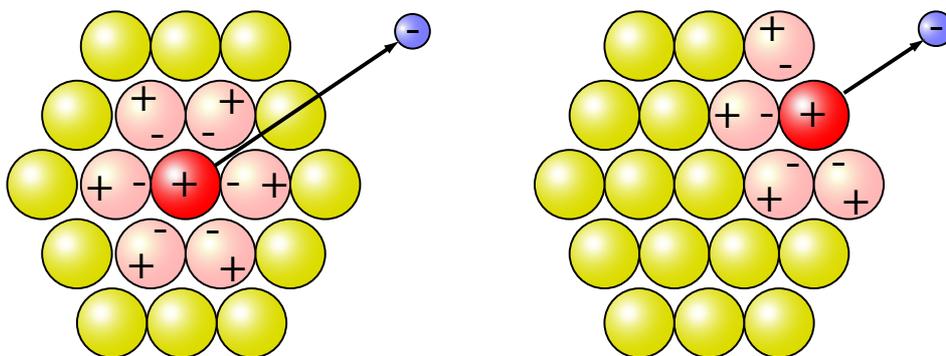


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Polarisationsabschirmung von Volumenplätzen (links) und Oberflächenplätzen im Cluster (rechts). In schwach gebundenen ausgedehnten Systemen kann eine auf ein Monomer lokalisierte positive Ladung die Ladungsverteilung in benachbarten Monomeren polarisieren. Die attraktive Wechselwirkung des kationischen Rumpfes mit einem auslaufenden negativ geladenen Elektron wird auf diese Weise abgeschwächt und für das Elektron kann eine höhere kinetische Energie gemessen werden.

durch den Cluster im ursprünglichen oder in benachbarten Monomeren elastisch oder inelastisch gestreut werden. Bei dem inelastischen Vorgang wird Energie aufgewendet, um andere Elektronen in unbesetzte gebundene Zustände unterhalb des Leitungsbandes zu heben. Die kinetische Energie der Photoelektronen ist um diesen Betrag reduziert. Es kann dabei zur Bildung von Exzitonen kommen. Ein Exziton ist ein gebundener Elektron-Loch-Zustand, der nur in ausgedehnten Systemen existiert. Er kann diffundieren und als neutrales Quasiteilchen beschrieben werden. Im Gegensatz zu energetisch schmalbandigen atomaren Korrelationssatelliten bewirkt die Bandstruktur des Clusters ein zwar charakteristisches aber breites exzitonisches Satellitensignal im Elektronenspektrum [18, und darin enthaltene Referenzen]. Weiterhin tragen mehrfach gestreute Elektronen und die Anregung von Zwischenbandübergängen zu einem recht strukturlosen Hintergrundsignal bei vorrangig niedrigen kinetischen Energien bei.

Die Effizienz derartiger Prozesse ist von der kinetischen Energie der auslaufenden Elektronen abhängig. Ein gutes Maß für die zwischen zwei Streuereignissen zurückgelegte Strecke ist die mittlere freie Weglänge. Frühe Arbeiten an festen Edelgasen ergaben für diese Größe Werte zwischen einigen und ca. 1000 Å bei kinetischen Energien von 20, bzw. 5 eV [19]. Mit diesem Wissen um die energieabhängige Abschwächung des Volumensignals und bei Kenntnis der Struktur und der Packungsdichte des Clusters kann aus dem Verhältnis von Oberflächen- zu Volumensignal im Photoelektronenspektrum auf die Cluster-Größe geschlossen werden [15].

Um die energetische Verbreiterung der Cluster-Signale zu verstehen, muss man deren Entstehungsprozess studieren. Darauf wird in Abschnitt 3.2 ausführlich eingegangen. In vielen Fällen mittelt man im Experiment über eine breite Cluster-Größenverteilung, über unterschiedliche lokale Strukturen und bei gemischten Clustern über unterschiedliche Cluster-Zusammensetzungen. Diese Mittelung führt zu Beiträgen von unterschiedlich koordinierten Cluster-Plätzen und von Plätzen mit unterschiedlich stark polarisierbarer Umgebung im Spektrum. Die apparative Verbreiterung kommt hinzu. Eine für diese Arbeit besonders wichtige Eigenschaft schwach gebundener Systeme ist die Absenkung des Doppelionisationspotentials (*DIP*) bezüglich des Monomers. Erst durch diese Änderung der elektronischen Struktur werden in Clustern Phänomene, wie die in Abschnitt 2.3 beschriebenen nichtlokalen Zerfallsprozesse, möglich. Die Absenkung des *DIP* wurde schon in zahlreichen Experimenten, darunter Massenspektroskopie an Edelgas-Clustern [20], beobachtet. In ausgedehnten Systemen können die beiden Ionisationsorte im Grenzfall unendlich weit voneinander entfernt sein, so dass die Coulomb-Abstoßung zwischen beiden gleich Null ist. Jedes auslaufende Elektron spürt jeweils nur eine zurückbleibende positive Ladung. Engt man das System räumlich mehr und mehr ein, so führt eine Annäherung der Ionisationsorte zu einer nicht verschwindenden Coulomb-Energie, welche eine Erhöhung des *DIP* zur Folge hat. Im anderen Grenzfall befindet sich ein auslaufendes Elektron im elektrischen Feld eines dikationischen Monomers. Cluster mit endlicher Ausdehnung nehmen eine Position dazwischen ein. Der Zusammenhang ist in Abbildung 2.4 illustriert.

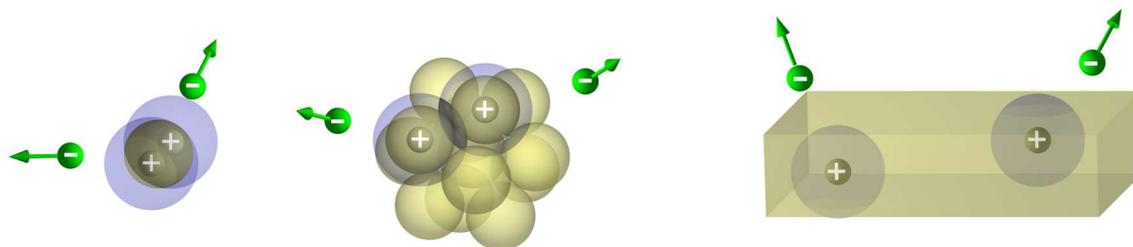


Abbildung 2.4: Die für die Entfernung zweier Elektronen aus einem Atom oder Atomverband benötigte Energie wird als Doppelionisationspotential *DIP* bezeichnet. In isolierten Monomeren (links) sind beide Ladungen des zurückbleibenden Dikations im selben Monomer lokalisiert. Das *DIP* ist somit weitaus größer als das doppelte einfache Ionisationspotential *IP*. In ausgedehnten Systemen (rechts) können die Ionisationsorte hingegen sehr weit voneinander entfernt sein, so dass die auslaufenden Elektronen effektiv jeweils nur die elektrostatische Wirkung einer zurückbleibenden positiven Ladung spüren. Somit ist $DIP \approx 2 \cdot IP$. Die Energieabsenkung des *DIP* in ausgedehnten aber begrenzten Systemen (Mitte) nimmt einen Zwischenwert an.

2.3 Nichtlokale Autoionisation von Innerschalen-Löchern

Der Auger-Zerfall in isolierten Systemen wurde bereits diskutiert. Dieser Vorgang ist speziell bei den Elementen Kohlenstoff bis Neon aus energetischen Gründen für Löcher in Valenzniveaus jedoch nicht erlaubt, da deren Bindungsenergie unterhalb des Doppelionisationspotentials DIP liegt. Diese können demzufolge nur unter Aussendung von Strahlung und damit auf einer Zeitskala von Nanosekunden zerfallen. Anders stellt sich die Situation in ausgedehnten, schwach gebundenen Systemen dar. Hier ist es möglich, dass ein Valenzniveau strahlungslos relaxiert, indem es z. B. seine Energie an ein benachbartes Monomer überträgt, in welchem eine elektronische Anregung erfolgt [21]. Weiterhin ist es durch die in Abschnitt 2.2 erwähnte Absenkung des DIP möglich, dass Valenzzustände instabil gegenüber Autoionisationsvorgängen werden und die elektronische Anregung des Nachbarmonomers dort zur Emission eines Sekundärelektrons führt. Dieser zusätzliche Zerfallsprozess wurde zuerst im Jahre 1997 von Cederbaum *et al.* für den F $2s^{-1}$ -Zustand in $(HF)_3$ und den O $2s^{-1}$ -Zustand in $(H_2O)_3$ vorausgesagt und theoretisch beschrieben [5, 6]. Er trägt die Bezeichnung intermolekularer Coulomb-Zerfall (engl., *Intermolecular Coulombic Decay*, ICD) [22]. Im Falle atomarer Monomere nennt man ihn entsprechend ‚interatomar‘. ICD ist von genereller Natur, er ist ultraschnell (\sim fs) [23] und der dominierende Zerfallsprozess, sobald er energetisch möglich ist. Er wurde auf theoretischer Seite [24] bereits für eine Vielzahl von Systemen, wie homoatomare Cluster [23, 25–30], heteroatomare Misch-Cluster [31–33], molekulare Cluster [5, 34–36] und endohedrale Fullerene [37], beschrieben. Bei einem weiteren nichtlokalen Zerfallskanal für Vakanzen in der Valenzregion, der sich nur in schwach gebundenen, ausgedehnten Systemen öffnen kann, wird der Zerfall über einen Elektronentransfer von einem Nachbarmonomer getrieben. Der Prozess trägt den Namen ETMD (engl., *Electron Transfer Mediated Decay*) und Hinweise auf ihn konnten bisher nur in Arbeiten zu heteroatomaren Systemen gefunden werden [31, 33, 38]. Seine Zerfallswahrscheinlichkeit liegt um Größenordnungen unter der des ICD, weswegen er nur in Sonderfällen dominieren wird [39–41].

ICD und ETMD sind beide *nichtlokale* Zerfallsprozesse, die nur unter Einbeziehung der chemischen Umgebung stattfinden können. Zur Veranschaulichung dieses wichtigen Merkmals werden in Abbildung 2.5 der lokale Auger-Zerfall und der nichtlokale ICD-Zerfall in einem homoatomaren Dimer miteinander verglichen.

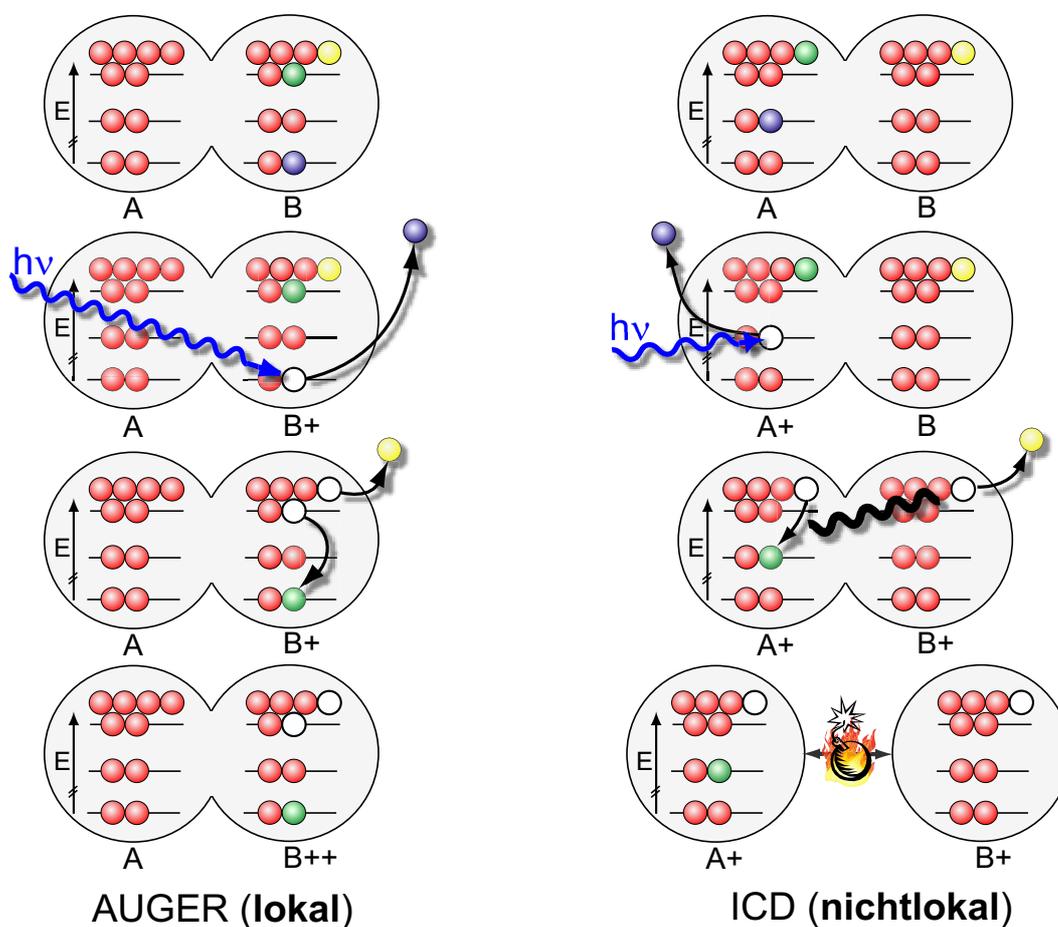


Abbildung 2.5: Vergleich des lokalen Auger-Zerfalls (links) mit dem nichtlokalen ICD-Zerfall (rechts) am Beispiel eines homoatomaren Dimers. Bei beiden strahlungslosen Prozessen startet man mit einem neutralen System. Beim Auger-Prozess wird eine Innerschalenlücke, welche z. B. durch Photoionisation (blau) erzeugt wird, durch ein Valenzelektron desselben Monomers (grün) aufgefüllt. Gleichzeitig verlässt ein weiteres Valenzelektron aus diesem Monomer (gelb) den Komplex. Man endet mit einem dikationischen Dimer, bei dem beide Ladungen auf ein Monomer konzentriert sind. Im Fall des ICD benötigt man ein ionisiertes Innervalenzniveau (blau), das durch ein Elektron einer äußeren Valenz desselben Monomers aufgefüllt wird (grün). Die freiwerdende Energie wird auf das benachbarte Monomer übertragen, aus dem gleichzeitig ein Sekundärelektron (gelb) emittiert wird. Es bildet sich ein dikationischer Zustand, bei dem zwei Ladungen auf unterschiedliche Monomere verteilt sind. Durch Coulomb-Kräfte kommt es in dem ohnehin nur schwach gebundenen System anschließend zu einer Fragmentation [42].

2.3.1 Homoatomarer ICD

Der interatomare Coulomb-Zerfall in aggregierten Systemen gleichartiger Monomere soll am konkreten Beispiel des Neon-Clusters diskutiert werden. Es hat sich gezeigt, dass selbst im Dimer das *DIP* schon unterhalb der Ne *2s*-Schwelle *IP* liegt, nämlich dann, wenn beide Ladungen auf die verschiedenen Monomere verteilt werden [25], siehe Abbildung 2.6. ICD ist nach einer energetischen Anregung, die gerade das *2s*-Elektron

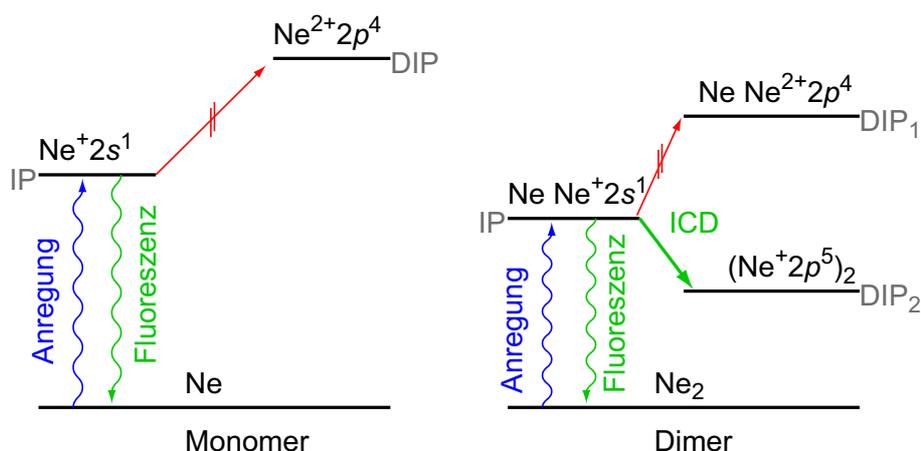
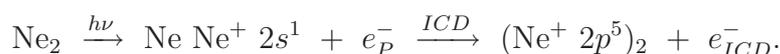


Abbildung 2.6: Energieschemata für Ne und Ne₂. Wird z. B. durch Photoionisation eine Innerschalenlücke erzeugt (blau, $h\nu < DIP$, bzw. DIP_1), so ist im Monomer (links) aus energetischen Gründen nur der strahlende Zerfall über Fluoreszenz (grün) möglich, während eine Autoionisation (rot) verboten ist. Im Dimer (rechts) gibt es jedoch unter Einbeziehung der chemischen Umgebung eine dikationische Endzustandskonfiguration, bei der beide Ladungen auf benachbarte Cluster-Konstituenten verteilt sind, so dass das Doppelionisationspotential DIP_2 energetisch niedriger liegt als das Ionisationspotential IP des *2s*-Niveaus. Der dadurch ermöglichte strahlungslose nichtlokale Zerfall mit Autoionisation wird ICD genannt. Der Zustand DIP_1 , bei dem beide Ladungen auf einem Monomer lokalisiert sind, ist energetisch nicht zu erreichen.

ionisiert, also möglich, während der lokale Auger-Zerfall nicht stattfinden kann. ICD nach Photoionisation mit der Anregungsenergie $h\nu$ kann mit folgender Bilanzgleichung beschrieben werden:



Ein *2s*-Innervalenzelektron des neutralen Dimers wird ionisiert und es verlässt den Komplex als Photoelektron e_P^- . Seine kinetische Energie ist proportional zur Anregungsenergie. Die Fehlstelle wird durch ein *2p*-Valenzelektron desselben Monomers

strahlungslos aufgefüllt und die dabei freiwerdende Energie wird an das benachbarte Monomer übertragen, aus welchem das ICD-Elektron e_{ICD}^- emittiert wird. Als Sekundärelektron ist seine kinetische Energie $E_{kin,ICD}$ unabhängig von der Anregungsenergie. Sie ergibt sich aus den charakteristischen elementspezifischen Differenzen der beteiligten Energieniveaus.

Eine komplette und exakte Berechnung der ICD-Übergangsenergie ist nicht trivial und wird in mehreren theoretischen Arbeiten behandelt [5, 24, 29]. Glücklicherweise kann man die erwartete kinetische Energie der ICD-Elektronen mit Hilfe der Ionisationspotentiale IP der beteiligten Niveaus der atomaren Monomere und der Coulomb-Energie E_C zwischen den Ionen des Endzustandes grob und schnell abschätzen. Das soll an dieser Stelle für das Ne-Dimer getan werden. Es gilt die Beziehung:

$$E_{kin,ICD} = IP(\text{Ne } 2s) - 2 \cdot IP(\text{Ne } 2p) - E_C.$$

Die Ne $2s$ -Innervalenz hat eine Bindungsenergie von 48,5 eV [43] und sie wird durch ein Ne $2p$ -Außenvalenzelektron mit einer mittleren Bindungsenergie von 21,65 eV ($2p_{1/2}$: 21,7 eV, $2p_{3/2}$: 21,6 eV [43]) aufgefüllt. Bei diesem Vorgang wird eine Energie von etwa 26,85 eV frei, was der Differenz beider Potentiale entspricht. Werden von dieser freigesetzten Energiemenge das Ionisationspotential des ICD-Elektrons (Ne $2p$: 21,65 eV) und die Coulomb-Energie E_C abgezogen, so erhält man die kinetische Energie des ICD-Elektrons. Die zwei einfach geladenen Kationen des Endzustandes besitzen bei einem internuklearen Gleichgewichtsabstand des neutralen Dimers r von etwa 3,1 Å [44] eine Coulomb-Energie E_C , die sich nach folgender Beziehung ergibt:

$$E_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}. \quad (2.1)$$

Mit der Elementarladung $e \approx 1,6 \cdot 10^{-19}$ C und der Dielektrizitätskonstante des Vakuums $\epsilon_0 \approx 8,85 \cdot 10^{-12}$ C²/Nm² nimmt E_C einen Wert von etwa 4,64 eV an. Damit lässt sich eine kinetische Energie von $E_{kin,ICD} \approx 0,6$ eV abschätzen, was gut mit den Vorhersagen theoretischer Arbeiten [29] übereinstimmt.

Die Coulomb-Energie E_C ist für die anschließende explosionsartige Fragmentation des Dimers verantwortlich. Die Summe der kinetischen Energien der Monomere wird als *KER* (engl., *kinetic energy release*) bezeichnet. Die Verteilung der Summe der kinetischen Energien der Fragmente ist in guter Näherung ein Spiegelbild der Verteilung der kinetischen Energien der ICD-Elektronen. Die Spiegelachse befindet sich bei der halben totalen freigesetzten Energie, die sich aus $E_{kin,ICD}$ und E_C zusammensetzt [45]. Die Spektren der kinetischen Energien der ICD-Elektronen und der Fragmente weisen nach [29] eine verschmierte und von der Besetzung der Anfangszustände abhängige Schwingungsstruktur auf.

Für den Grenzfall unendlich weit voneinander entfernter Monomere zeigt die Wahrscheinlichkeit des ICD eine r^{-6} -Abhängigkeit mit dem Kernabstand r . Man spricht in diesem Fall von einem *virtuellen Photon*, das den Energieübertrag realisiert [4]. Im Falle realistischer Kernabstände r liegen die Zerfallsraten durch zusätzlichen Orbitalüberlapp jedoch um bis zu zwei Größenordnungen über denen des Virtuelles-Photon-Modells [26, 30].

Rechnungen zeigen, dass ICD ein äußerst schneller Zerfall ist, welcher auf einer Zeitskala von einigen Femtosekunden abläuft. Beim Neondimer steht nur ein nächster Nachbar für den Prozess zur Verfügung, weswegen die Lebensdauer etwa 80 fs beträgt. Ein vollständig koordiniertes Neonkation im Inneren eines Ne_{13} -Ikosaeders mit zwölf nächsten Nachbarn als mögliche ICD-Partner zerfällt immerhin in nur 2 fs [23, 25, 27]. Weiterhin wurde für angeregte Zustände in ausgedehnten Systemen, die durch einen intraatomaren Auger-Zerfall eines Innerschalenlochs entstanden sind, ICD als möglicher nichtlokaler Relaxationskanal gefunden [46–49]. Es entsteht ein dreifach geladener kationischer Cluster.

2.3.2 Resonanter ICD

Hebt man in einem isolierten Atom, in Adsorbaten oder in einem Atom in Materie ein Elektron energetisch in unbesetzte Energieniveaus oberhalb der Außervalenzschale an, so kann dieser angeregte Zustand unter Umständen durch lokale Autoionisation zerfallen. Speziell der Auger-ähnliche Zerfallsprozess eines *neutralen* innerschalenangeregten Zustandes, der resonante Auger-Zerfall, ist gut bekannt und untersucht [50–53], aber auch nach der Anregung eines Innervalenzelektrons kann Autoionisation möglich sein. Es stellt sich die Frage, ob in ausgedehnten, schwach gebundenen Systemen weitere nichtlokale strahlungslose Zerfallspfade für ein angeregtes Monomer in Analogie zum resonanten Auger-Prozess hinzukommen können. So könnte die Vakanz z. B. durch ein Elektron eines benachbarten Monomers aufgefüllt werden, was zu einer Elektronenemission aus dem Nachbarmonomer führen würde. Diesen Vorgang würde man ‚resonanten ETMD‘ oder ‚RETMD‘ [54] nennen. ETMD wird im Abschnitt 2.3.4 detailliert besprochen. Weiterhin könnte es aber auch im Falle resonanter Anregung möglich sein, dass die beim Zerfall freiwerdende Energie strahlungslos an das Nachbarmonomer übertragen wird, aus welchem, wie im Abschnitt 2.3.1 ausgeführt, ein Elektron emittiert wird. Dieser Vorgang bekäme den Namen ‚resonanter ICD‘ oder ‚RICD‘. Je nachdem, ob das ursprünglich angeregte Elektron selbst am Zerfall teilnimmt oder nur eine Beobachterposition einnimmt, würde man von *participator*- oder *spectator*-Zerfällen sprechen (*participator*: engl., Teilnehmer; *spectator*: engl.,

Beobachter). Theoretische Arbeiten zum Ne-Mg-Dimer sagen eine Dominanz des *spectator*- über den *participator*-RICD voraus [54]. Abbildung 2.7 illustriert diese Vorgänge.

Im Gegensatz zum ICD kann es nach dem RICD nicht zu einer Coulomb-Explosion mit

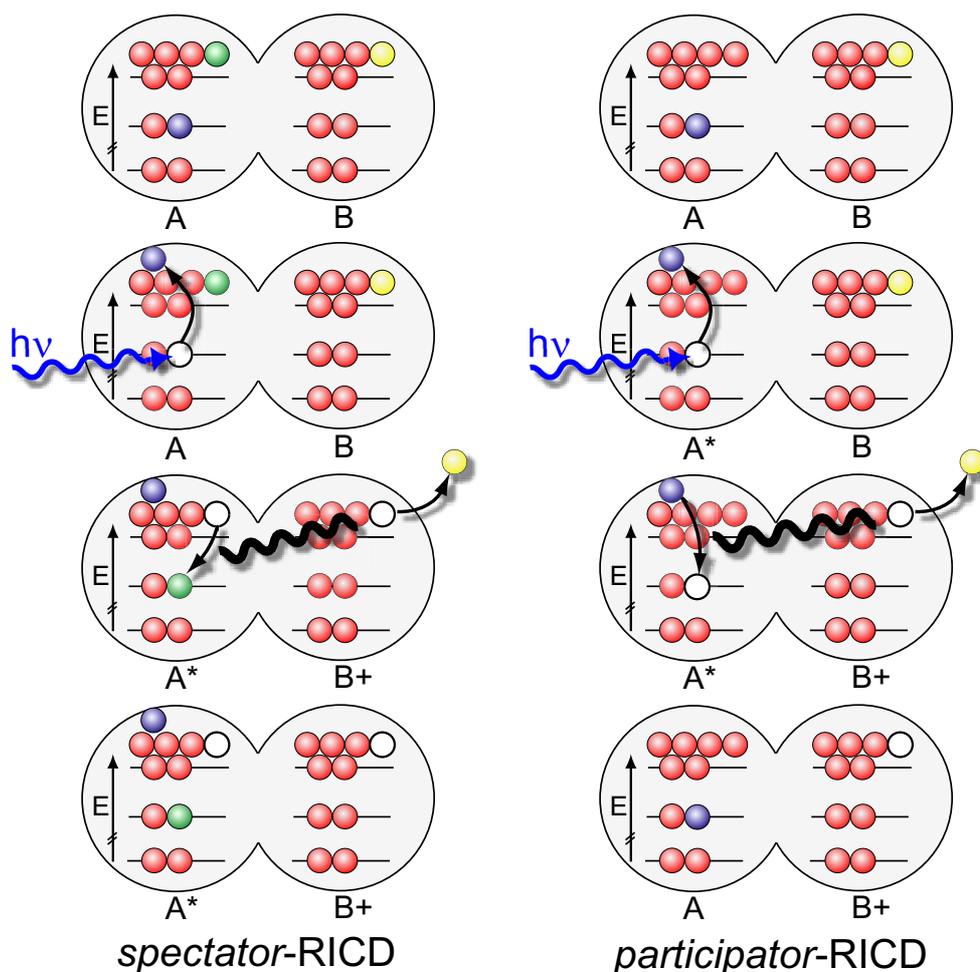


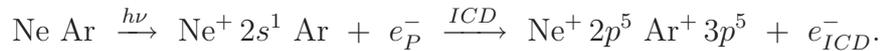
Abbildung 2.7: Beim resonanten ICD wird die initiale Fehlstelle erzeugt, indem ein Innerschalenloch (blau) resonant in unbesetzte gebundene Zustände angeregt wird. Die entstandene Vakanz kann entweder durch dasselbe Elektron (blau, *participator*-ICD, rechts) oder durch ein anderes Valenzelektron (grün, *spectator*-ICD, links) aufgefüllt werden. Die strahlungslos übertragene freiwerdende Energie bewirkt im benachbarten Monomer eine Elektronenemission (gelb). Der im Falle des *spectator*-ICD entstehende Endzustand ist durch ein angeregtes (A^*) und ein ionisiertes (B^+) Monomer charakterisiert, während der *participator*-ICD zu einem kationischen Cluster im Grundzustand führt.

energetischen Fragmenten kommen. Allerdings führt das kationische Monomer in dem schwach gebundenen Cluster in vielen Fällen zu einer drastischen Strukturänderung, die eine Fragmentation nach sich zieht [55].

2.3.3 Heteroatomarer ICD

Für Erläuterungen zum ICD in gemischten ausgedehnten und schwach gebundenen Systemen soll ein Ne-Ar-Cluster betrachtet werden. In reinem isoliertem oder kondensiertem Argon sind nach einer Innervalenzionisation energetisch weder ICD noch eine lokale Autoionisation möglich. Für Neon gelten weiterhin die Überlegungen aus Abschnitt 2.3.1, wobei die Absolutwerte der Energieniveaus in größeren Clustern durch unterschiedliche Polarisationsabschirmungen je nach Position im Agglomerat und Art der Nachbarn leicht variieren können, siehe Abschnitt 2.2. In einem gemischten Cluster ermöglicht die Energie, die dem Cluster mit einem Ne $2s$ -Loch zu Verfügung steht, eine Valenzionisation eines benachbarten Neon- oder Argon-Monomers [31]. Für den Fall des Ne-Ar-Dimers ist das Energiediagramm schematisch in Abbildung 2.8 dargestellt.

Erfolgte die Ionisation mit Strahlung der Energie $h\nu$, mit $IP(\text{Ne } 2s) < h\nu < DIP(\text{Ne})$, so kann die Bilanz des heteroatomaren ICD im Falle eines Ne-Ar-Dimers in folgender Form geschrieben werden:



Das Ne $2s$ -Elektron verlässt als Photoelektron $e_{\bar{p}}$ den Cluster mit konstanter Bindungsenergie, während das aus dem Ar $3p$ -Niveau stammende ICD-Elektron $e_{\bar{ICD}}$ mit einer $h\nu$ -unabhängigen kinetischen Energie gemessen werden kann.

Um den Wert dieser kinetischen Energie, ähnlich wie das in Abschnitt 2.3.1 getan wurde, abschätzen zu können, benötigt man die Energieeigenwerte der beteiligten Niveaus des Monomers und die Coulomb-Energie E_C beider Monomere, welche im Endzustand als positive Ionen vorliegen und sich gegenseitig abstoßen. Die Energiebilanzgleichung ist gegeben durch:

$$E_{kin,ICD} = IP(\text{Ne } 2s) - IP(\text{Ne } 2p) - IP(\text{Ar } 3p) - E_C.$$

Ein Ne $2s$ -Elektron verlässt bei Anregungsenergien ab 48,5 eV das Atom, das Ne $2p$ -Elektron im Mittel ab 21,65 eV. Für die Ionisation eines Ar $3p$ -Elektrons werden durchschnittlich 15,8 eV benötigt (Ar $3p_{1/2}$: 15,9 eV, Ar $3p_{3/2}$: 15,7 eV) [43].

Der Gleichgewichtsabstand des Ne-Ar-Dimers beträgt 3,5 Å [44], was nach Gleichung 2.1 eine Coulomb-Energie E_C von etwa 4,1 eV ergibt. Wie auch beim homoatomaren ICD bewirkt die Coulomb-Energie eine Explosion des Dimers mit energetischen

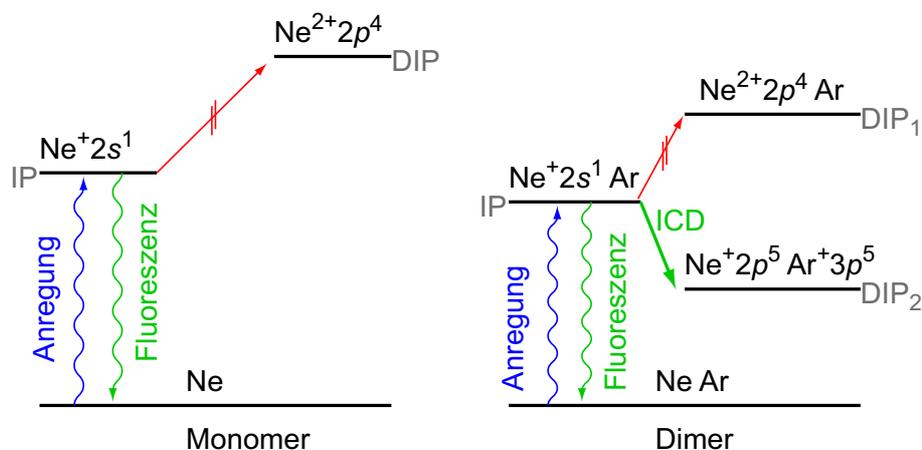


Abbildung 2.8: Der heteroatomare ICD im Falle des Ne-Ar-Dimers (rechts, grün) führt zu einem dikationischen Zustand, bei dem beide Ladungen auf die einzelnen Monomere verteilt sind. Der Ne $2s$ -Lochzustand wird durch ein Ne $2p$ -Elektron aufgefüllt und die dabei freigesetzte Energie wird effizient und strahlungslos an das benachbarte Argon-Monomer übertragen, aus welchem ein Ar $3p$ -Elektron emittiert wird. Ein isoliertes Neon-Kation (links) mit einer freien Innervalenz kann aus energetischen Gründen nicht über Autoionisation (rot), sondern nur über Fluoreszenzzerfälle (grün) relaxieren.

Fragmenten.

Als kinetische Energie der ICD-Elektronen kann demnach ein Wert von etwa 7 eV erwartet werden, was mit theoretischen Betrachtungen in guter Übereinstimmung ist [33]. Bei etwas höheren kinetischen Energien sind für das ICD-Elektronenspektrum breite Schwingungsstrukturen berechnet worden, deren Ursprung in der thermischen Besetzung der Schwingungsniveaus des Grundzustandes liegt [33].

Im Falle größerer gemischter Cluster aus Neon und Argon konkurrieren der heteroatomare und der homoatomare ICD und ETMD als nichtlokale Relaxationsprozesse miteinander [31]. Das Verhältnis der Zerfallswahrscheinlichkeiten ist hauptsächlich durch die Cluster-Struktur, den internuklearen Abstand und den Orbitalüberlapp bestimmt. Die Cluster-Struktur beeinflusst die Art und Anzahl nächster Nachbarn. Aber auch die Polarisationsabschirmung ändert sich in gemischten Systemen. Zusätzlich zu Oberflächen- und Volumenplätzen der einzelnen Komponenten (Abbildung 2.3) kommen Grenzflächenplätze hinzu, siehe Abbildung 2.9.

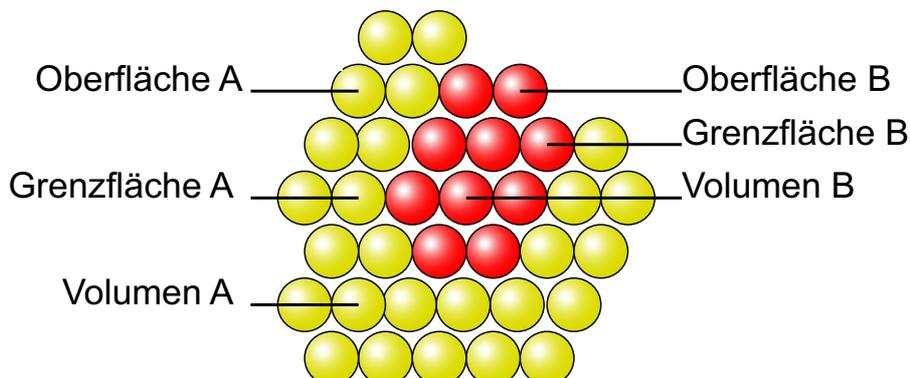
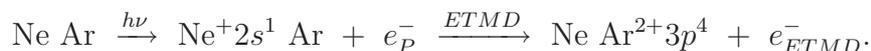


Abbildung 2.9: In einem binären, schwach gebundenen System der Komponenten A und B sind verschiedene Arten der Polarisationsabschirmung möglich. So kann es sein, dass jede Komponente Plätze im Cluster besetzt, die von gleichartigen Monomeren komplett (Volumen) oder teilweise (Oberfläche) umgeben sind. Sind zwei unterschiedliche Monomere benachbart, so spricht man von Grenzflächenplätzen. Kein Cluster ist perfekt aufgebaut. Je nach seiner lokalen Struktur findet man für jeden dieser Platztypen eine breite Verteilung von Koordinationszahlen, d. h. Anzahl nächster Nachbarn, vor.

2.3.4 ETMD

Außer durch ICD kann ein Innervalenzloch in einem heterogenen System auch über ETMD (engl., *electron transfer mediated decay*) strahlungslos zerfallen [31]. Für homogene Systeme konnte dieser Kanal in theoretischen Arbeiten bisher nicht gefunden werden. Er wäre nur durch die Linienbreite des Photoelektronensignals von ICD zu unterscheiden. Während die initiale Vakanz im Falle des ICD von einem Außervalenzelektron desselben Monomers aufgefüllt wurde, wird dieser Vorgang beim ETMD durch ein Valenzelektron des Nachbarmonomers realisiert. Die dabei freiwerdende Energie ermöglicht in diesem (ETMD (2)) oder in einem anderen Nachbarmonomer (ETMD (3)) eine Elektronenemission, während das ursprünglich ionisierte Monomer neutralisiert wird [40], siehe Abbildung 2.10.

Für das Ne-Ar-Dimer wurden nach einer Ne $2s$ -Ionisation ETMD-Signale bei festen kinetischen Energien von 1, 3,5 und 5 eV berechnet [33]. Aufgrund des recht ‚parallelen‘ Verlaufes der Potentialkurven der an diesem Prozess beteiligten Energieniveaus rechnet man im Gegensatz zum ICD-Signal mit einer schmalbandigen Linienform. Die Bilanz des ETMD (2) im Fall des Ne-Ar-Dimers lautet:



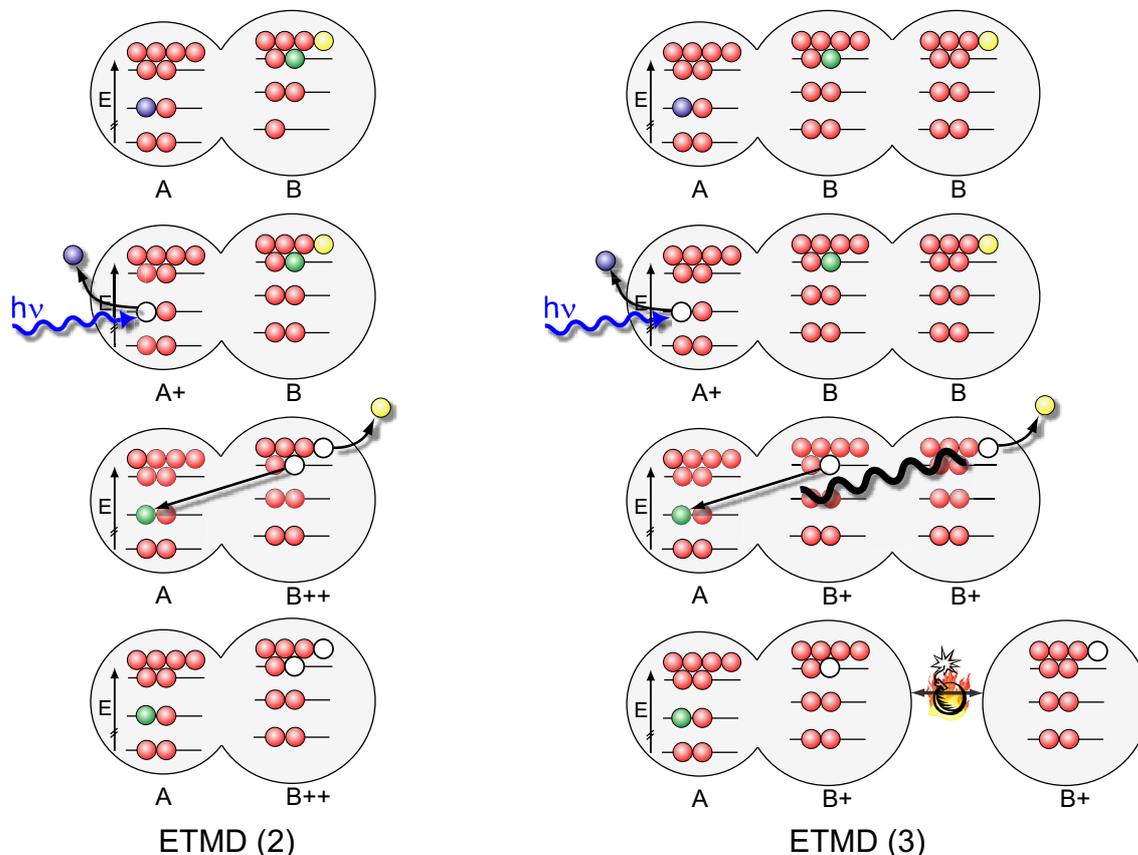


Abbildung 2.10: Bei der Relaxation eines innervalenzionisierten Zustandes in einem Cluster über ETMD wird die Fehlstelle durch ein Valenzelektron eines Nachbarmonomers aufgefüllt. Die dabei freiwerdende Energie wird dazu genutzt, um ein Elektron strahlungslos aus demselben (ETMD (2), links) oder aus einem weiteren (ETMD (3), rechts) Nachbarmonomer auszulösen.

Das Ne-Ar-Dimer befindet sich nach ETMD (2) in einem gebundenem dikationischen Zustand. Bei größeren Clustern ist durch eine anschließende Strukturänderung mit Fragmentation zu rechnen, wobei die Fragmente eine geringe kinetische Energie tragen werden. Nach einem Zerfall nach dem Schema von ETMD (3) werden nach einer Coulomb-Explosion energetische Fragmente entstehen.

ETMD beinhaltet einen Transfer von massebehafteten Partikeln, nämlich Elektronen. Aus diesem Grund ist seine Zerfallswahrscheinlichkeit viele Größenordnungen niedriger als die des ICD, bei welchem nur Energie übertragen werden muss [31]. ETMD wird deshalb nur in Spezialfällen, in denen ICD nicht auftreten kann, eine messbare oder gar dominante Intensität besitzen [38–41].

Für eine historische und physikalische Einordnung der hier beschriebenen nichtlokalen Autoionisationsprozesse und für eine übersichtliche Zusammenstellung verwandter Phänomene sei auf die Abschnitte 5.2 und 5.3 bei Marburger [56] hingewiesen.

2.4 Möglichkeiten des Nachweises

Die in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen Eigenschaften und Besonderheiten von ICD und ETMD ermöglichen mehrere Wege des direkten oder indirekten Nachweises durch Experimente. Einige davon sollen im Folgenden genauer betrachtet werden. Für alle Methoden gilt als notwendige Bedingung, dass ICD und ETMD nur in agglomerierten und nicht in isolierten Systemen nachgewiesen werden können. Jedes Experiment sollte also sowohl unter Bedingungen, die eine Cluster-Bildung ermöglichen als auch unter solchen, bei denen nur die isolierten Monomere vorliegen, durchgeführt werden können, um einen direkten Vergleich zu ermöglichen.

Elektronennachweis

Bei Anregungsenergien oberhalb der Innervalenzschwelle des Clusters aber unterhalb des *DIP* eines Monomers sollten bei Vorliegen von ICD oder ETMD neben den Photoelektronen die Sekundärelektronen direkt messbar sein. Die kinetische Energie der Photoelektronen ist proportional zur Photonenenergie, während die ICD- oder ETMD-Elektronen bei festen kinetischen Energien im Elektronenspektrum erscheinen, wodurch sie sich gut voneinander unterscheiden lassen. Weit unterhalb der Innervalenzschwelle sind keine Innervalenz-Photoelektronen und somit auch keine zugehörigen Sekundärelektronen messbar.

Stimmt man die Anregungsenergie auf Resonanzen direkt unterhalb der Innervalenzschwelle ab, so werden die resonanten Pendants zu ICD und ETMD ermöglicht. Infolgedessen können Sekundärelektronen bei festen kinetischen Energien gemessen werden. Aufgrund der im Vergleich zu den nichtresonanten Phänomenen verringerten Coulomb-Energie E_C sind die Werte der kinetischen Energien höher. Photoelektronen werden bei diesen Vorgängen nicht erzeugt.

Bei der Photoemission aus Clustern entsteht ein starker unstrukturierter Streuelektronenhintergrund vorrangig bei niedrigen kinetischen Energien – also im selben Energiebereich, in dem auch ICD- und ETMD-Elektronen erwartet werden. Um

diesen Untergrund verstehen und richtig interpretieren zu können, ist es hilfreich, ihn an Systemen zu studieren, in denen energetisch keine nichtlokalen Zerfallsprozesse auftreten können.

Mit dieser Methode ist es Marburger *et al.* [7] 2003 gelungen, die Existenz von homoatomarem ICD in großen Neon-Clustern erstmals experimentell nachzuweisen und das Signal des heteroatomaren ICD in gemischten Neon-Argon-Clustern [56] zu identifizieren.

Ionennachweis

Bei einigen der beschriebenen Prozesse entstehen nach einer Coulomb-Explosion charakteristische energetische Fragmente, nach welchen man oberhalb der Innervalenzschwelle mit der Methode der Ionenspektroskopie suchen kann, während sie bei Anregungsenergien darunter nicht auftauchen sollten.

Koinzidenzmessung

Eine experimentell anspruchsvolle Methode ist der Nachweis von Photoelektron, ICD-Elektron und beider Fragmentionen in Koinzidenz nach Ionisation eines Dimers. Die Ionenfragmente entfernen sich genau entgegengesetzt voneinander, weswegen man mit einem ortsauflösenden Detektor Dimere aus dem Cluster-Strahl selektieren und auf deren Ausrichtung im Raum zum Zeitpunkt der Ionisation rückschließen kann. Jahnke *et al.* [45] bewiesen auf diese Weise (Elektron-Ion-Ion-Koinzidenzen) 2004 eindrucksvoll und zweifelsfrei die Existenz von ICD in einem Neon-Dimer. Die Verteilung der kinetischen Energie der Fragmente ergab sich, wie theoretisch vorhergesagt, als ein Spiegelbild der Verteilung der kinetischen Energie der ICD-Elektronen.

Morishita *et al.* gelang 2006 mit einem Elektron-Ion-Ion-Koinzidenzexperiment der eindeutige Nachweis von ICD nach einem intraatomaren Auger-Prozess in einem Argon-Dimer [46].

Lebensdauer

ICD ist ein äußerst effizienter und schneller Relaxationsprozess, dessen Zerfallswahrscheinlichkeit von der Anzahl der nächsten Nachbarn abhängt und der auf einer

Zeitskala von Femtosekunden abläuft [23]. Nach der Heisenberg'schen Unschärferelation können Energie E und Zeit t nicht gleichzeitig beliebig genau gemessen werden, sondern es gilt:

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}.$$

$\hbar = h/2\pi$ mit dem Planck'schen Wirkungsquantum h . Die Energie des auslaufenden Photoelektrons wird also durch die kurze Lebensdauer des zurückgelassenen innervalenzionisierten Zustandes messbar Lorentz-verbreitert.

Diese Lebensdauerverbreiterung konnte 2004 in einer Kooperation mit der Gruppe von O. Björneholm von der Universität Uppsala an der schwedischen Synchrotronstrahlungsquelle MAX-lab II in Lund an großen ($\langle N \rangle \approx 900$) Neon-Clustern nachgewiesen werden [57]. Sie ist ein indirekter Beweis für ICD. Aus der quantitativen Analyse der Photoelektronenspektren ergaben sich Lebensdauern der Ne $2s$ -Vakanz von 6 ± 1 fs für Atome im Volumen und mehr als 30 fs für Atome an Oberflächenplätzen. Zwar sind diese Werte etwas größer also die von Santra *et al.* [23] vorhergesagten, aber sie sind tatsächlich in derselben Größenordnung.

Diese Ausführungen zeigen die Notwendigkeit einer intensiven, energiereichen, monochromatischen und durchstimmbaren Strahlungsquelle, die für einige Anwendungen zusätzlich eine diskrete Zeitstruktur besitzen muss. Deshalb werden diese Experimente vorzugsweise an Synchrotronstrahlungsquellen durchgeführt, aber die höheren Harmonischen des Lichtes eines Kurzpuls-Lasers wären vermutlich ebenso geeignet (HHG).

Kapitel 3

Experiment

Für die in dieser Arbeit beschriebenen Experimente sind drei Komponenten in besonderem Maße wichtig, auf die im Folgenden eingegangen wird. Die zu untersuchenden Cluster werden mit Synchrotronstrahlung ionisiert und sie müssen in einer geeigneten Quelle erzeugt werden. Die emittierten Elektronen werden energieaufgelöst in einem hemisphärischen Elektronenspektrometer nachgewiesen. Außerdem beschäftigt sich dieses Kapitel mit der notwendigen Behandlung der Daten bei der Auswertung der Messergebnisse.

3.1 Synchrotronstrahlung

Synchrotronstrahlung stellt heutzutage aufgrund ihrer nachfolgend diskutierten herausragenden Eigenschaften ein unverzichtbares Werkzeug in vielen Bereichen der Wissenschaft dar [58–61]. Obwohl sie bereits vor 60 Jahren beobachtet wurde, werden sowohl qualitativ als auch quantitativ auch heute immer noch Fortschritte in ihrer Erzeugung erzielt.

3.1.1 Historisches

Im Jahre 1888 entdeckte H. Hertz die fundamentale Regel der klassischen Elektrodynamik, nach der beschleunigte elektrisch geladene Teilchen Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung abgeben. Nach diesem Prinzip arbeiten beispielsweise Rundfunk- und Fernsehantennen. Derselbe Effekt spielt bei linearen oder kreisförmigen

Teilchenbeschleunigern eine wichtige Rolle. In kreisförmigen Beschleunigern werden geladene Teilchen mit Hilfe eines Magnetfeldes auf ringförmigen Bahnen gehalten. Ihre Geschwindigkeiten v sind relativistisch, das heißt nahe der Lichtgeschwindigkeit c oder anders ausgedrückt: $\beta = v/c \approx 1$. Jede kreisförmige Bewegung ist aber nur durch eine konstante Beschleunigung in Richtung Kreismittelpunkt möglich. Die maximale Geschwindigkeit der Teilchen auf der Kreisbahn wird technisch durch die von ihnen abgestrahlte Energie limitiert. Diese muss von außen zusätzlich zu der Energie zugeführt werden, die die gewünschte Beschleunigung auf der Kreisbahn herbeiführen soll. Auf diesen Zusammenhang wurde erstmals 1944 von den beiden sowjetischen Theoretikern Iwanenko und Pomeranchuk [62] hingewiesen.

Die ersten Teilchenbeschleuniger, Zyklotrone, arbeiteten mit einem konstanten Magnetfeld, in dem sich die permanent beschleunigten Ladungsträger bewegten. Die Lorentzkraft lenkte die Teilchen auf eine Spiralbahn mit kontinuierlich wachsendem Radius. Danach folgte eine Beschleunigergeneration, Synchrotrone, bei der sich das äußere Magnetfeld synchron mit der Energie der Teilchen änderte, so dass sich diese auf einer geschlossenen Kreisbahn bewegten. Am 24. April 1947 wurde an einem 70 MeV-Elektronen-Synchrotron mit durchsichtigen Wänden bei General Electrics zum ersten Mal die von den Elektronen abgegebene Strahlung in Form von sichtbarem Licht beobachtet [63]. Seit diesem Zeitpunkt bezeichnet man die Strahlung von relativistischen Ladungsträgern, die in einem Magnetfeld beschleunigt werden, als Synchrotronstrahlung. Natürliche Synchrotronstrahlungsquellen findet man im Weltall und zwar dort, wo sich ein heißes Plasma in einem starken Magnetfeld befindet. Als Beispiele seien Pulsare, Quasare und Radiogalaxien genannt.

3.1.2 Prinzipielles

Die Abstrahlcharakteristik eines beschleunigten geladenen Teilchens, z. B. eines Elektrons, entspricht der eines Dipols. In relativistischer Betrachtungsweise verschiebt sich die Wellenlänge jedoch zu kleineren Werten. Durch Lorentz-Transformation geht die bekannte \sin^2 -Verteilung der Abstrahlcharakteristik im Ruhesystem des Elektrons in eine keulenförmige, in Bewegungsrichtung gebündelte Verteilung im Laborsystem über, siehe Abbildung 3.1. Der halbe Öffnungswinkel der Verteilung der abgestrahlten Leistung im Laborsystem

$$\theta = \sqrt{1 - \beta^2} = \frac{m_0 c^2}{E},$$

mit der Ruhemasse m_0 und der kinetischen Energie E .

Das breitbandige kontinuierliche elektromagnetische Spektrum von Elektronen, die sich relativistisch auf einer gekrümmten Bahn bewegen, wurde 1949 erstmals von

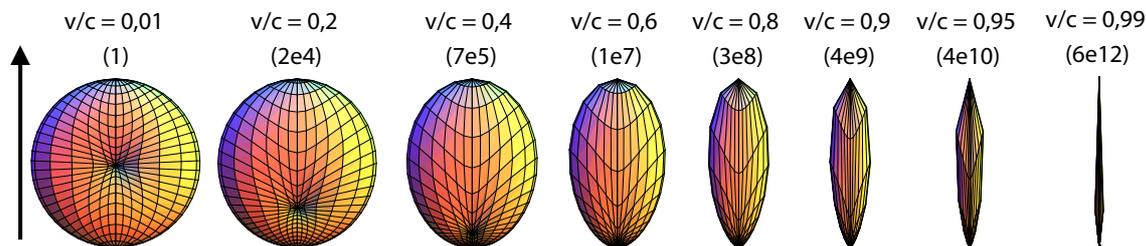


Abbildung 3.1: Geometrie der abgestrahlten Leistung von auf einer Kreisbahn relativistisch bewegten Ladungsträgern, wie sie im Laborsystem beobachtet wird. Die Radialbeschleunigungskomponente zeigt senkrecht in die Zeichenebene hinein. Die Strahlungsleistung pro Raumwinkelelement ist nach Formel 9.76 in [59] proportional zu $\beta^4 \frac{(1-\beta \cos \theta)^2 - (1-\beta^2) \sin^2 \theta \cos^2 \varphi}{(1-\beta \cos \theta)^5}$. θ ist der Winkel zwischen Beobachter und Abstrahlrichtung in der Bahnebene, φ ist in der Ebene senkrecht zur Abstrahlrichtung definiert. Der angegebene Parameter $\beta = v/c$ mit der Lichtgeschwindigkeit c . Zur besseren Darstellung der Form der Strahlungsverteilung wurden die Absolutwerte auf gleiche Abbildungshöhe skaliert, indem sie durch den in Klammern angegebenen Wert dividiert wurden. Die Bewegung erfolgt mit der Bahngeschwindigkeit v . Der Pfeil markiert die tangentielle Geschwindigkeitskomponente.

Schwinger [64] berechnet. Man kann eine sogenannte kritische Energie E_c definieren, die das Spektrum in zwei Bereiche gleicher Strahlungsleistung aufteilt. Sie wird häufig als typische Energie bei der Beschreibung von Synchrotronstrahlung angegeben. Das Licht ist linear polarisiert. Synchrotronstrahlung ist exakt berechenbar, weswegen sie auch in der Metrologie genutzt wird.

3.1.3 Leistung und spektrale Charakteristik von Strahlungsquellen

Während an den Synchrotronen der ersten Generationen vorrangig teilchenphysikalische Fragestellungen bearbeitet wurden, konzentriert man sich in den Anlagen der neuesten Generationen mittlerweile auf eine optimierte Nutzung der Synchrotronstrahlung. Für konstante Abstrahleigenschaften werden die gespeicherten leichten Teilchen (Elektronen oder Positronen) vom Synchrotron auf eine gewünschte Energie beschleunigt und danach in einen Speicherring transferiert, in welchem sie auf konstanter Energie gehalten werden. Die benötigten Magnetfelder, um die Teilchen auf eine geschlossene Bahn abzulenken, können konstant gehalten werden. Abstrahlverluste werden mit Hil-

fe von Radiofrequenz-Hohlraumresonatoren permanent ausgeglichen. Eine typische geschlossene Umlaufbahn besteht aus aneinandergereihten geraden Teilstücken. An den Verbindungsstellen sorgt das unveränderliche Feld eines *Dipolmagneten* für die nötige Ablenkung, weshalb an diesen Stellen Synchrotronstrahlung entsteht. Verschiedene Quadrupolmagnete dienen zur Fokussierung des Strahls auf der Bahn, während Hexapolmagnete chromatische Abbildungsfehler korrigieren. Das Spektrum und damit E_c sind von der Energie der umlaufenden Teilchen abhängig. Weiterhin besteht die Möglichkeit, zusätzliche Magnetstrukturen von einigen Metern Länge in die geraden Teilstücke des Speicherringes einzusetzen, um die kritische Energie E_c zu erhöhen. Die durch sie erzeugte Nettoablenkung muss Null sein, der Teilchen-Orbit darf also nicht beeinflusst werden. Eine periodische Anordnung N kurzer Ablenkmagnete mit der Periodenlänge λ_U (\sim einige cm) kann entweder als *Wiggler* (engl., *to wiggle* = wackeln) oder als *Undulator* (engl., *to undulate* = sich schlängeln, wellenförmig bewegen) arbeiten. Die erzeugten Strahlungen sind grundlegend verschieden. Man unterscheidet beide Betriebsmodi durch die dimensionslose Kennzahl

$$K = \frac{\lambda_U e B}{2\pi m_0 c}$$

mit der Elementarladung e . Für Werte $K \ll 1$ liegt ein *Undulator* vor. Die Teilchen bewegen sich auf einer sinusförmigen Bahn durch die Magnetstruktur. Die Auslenkungen sind klein und die Geschwindigkeiten in transversaler Richtung sind nicht relativistisch. Die schmalen Strahlungskeulen, siehe Abbildung 3.1, jeder Periode können sich geometrisch überlagern und es kommt zu konstruktiver Interferenz. Die Folge ist ein recht schmalbandiges, quasimonochromatisches Licht, welches in einen kleinen Winkelbereich in Vorwärtsrichtung abgestrahlt wird. Die Intensität der Strahlung skaliert quadratisch mit der Anzahl der *Undulator*-Perioden N . Die fundamentale Wellenlänge eines *Undulators* ergibt sich als $\lambda \approx \lambda_U(1 - \beta^2)/2$. Die in β enthaltene Umlaufgeschwindigkeit v der gespeicherten Teilchen wird durch die Auslenkung der Trajektorie durch die Magnetstrukturen und die sich dadurch verändernden Wege beeinflusst. Durch eine geschickte Anordnung der Magnetpole kann bei Bedarf elliptisch polarisiertes Licht erzeugt werden.

Erhöht man die Kennzahl K auf Werte $\gg 1$, typischerweise $K \approx 10$ [60], so arbeitet das Gerät als *Wiggler*.

Die für viele Experimente entscheidende Kenngröße einer Strahlungsquelle ist die Brillianz. Sie gibt an, wieviele Photonen pro Zeiteinheit pro Raumwinkelbereich pro abstrahlender Fläche pro spektraler Bandbreite geliefert werden.

3.1.4 Technisches

Im Folgenden soll eine kurze Beschreibung einer modernen Großforschungsanlage gegeben werden, in der Synchrotronstrahlung für zahlreiche Experimente bereitgestellt wird. BESSY¹ ist eine Synchrotronstrahlungsquelle der dritten Generation. Das heißt, sie wurde ausschließlich für die Nutzung von Synchrotronstrahlung konzipiert und gebaut und als Strahlungsquellen werden vorrangig Undulatoren eingesetzt. Elektronen aus einer Elektronenkanone werden in einem Mikrotron vorbeschleunigt, bevor sie in einem Synchrotron mit ca. 96 m Umfang auf ihre endgültige Energie von derzeit 1,7 GeV gebracht werden. Das entspricht einer Geschwindigkeit $v = 0,999999954c$. Nach der Überführung in einen Speicherring mit ca. 240 m Umfang und 16 geraden Teilstücken kann die von ihnen abgegebene Strahlung an über 50 Strahlrohren genutzt werden, siehe Abbildung 3.2. Es ergibt sich eine Umlaufzeit von 800 ns. Die Elektronen können sich jedoch nur in kleinen Paketen (engl., *bunch*) mit einem zeitlichen Abstand von 2 ns durch den Speicherring bewegen. Dies wird durch die Frequenz der Hohlraumresonatoren vorgegeben, die neben der Kompensation der Strahlungsleistung auch noch für eine zeitliche Bündelung der Pakete sorgen. Das Füllmuster und die Anzahl der Elektronen pro Paket sind in Grenzen von BESSY einstellbar. Die umlaufenden Pakete erzeugen nutzbare Lichtblitze mit einer Dauer von einigen zehn Picosekunden. Um Verluste durch inelastische Stöße mit Restgas zu reduzieren, bewegen sich die Elektronen in einem Ultrahochvakuumgefäß bei Drücken von ca. $1 \cdot 10^{-10}$ mbar.

3.1.5 Strahlrohre

Das Synchrotronlicht wird durch Strahlrohre über Distanzen von einigen zehn Metern vom Speicherring zum Experiment geleitet. Auf diesem Weg wird es mit Hilfe von Monochromatoren (optische Gitter, bzw. Kristalle), Spalten und Spiegeln monochromatisiert und einige Zentimeter nach dem letzten Bauteil des Strahlrohres fokussiert. Dieser Fokus sollte in vielen Experimenten idealerweise direkt das Wechselwirkungszentrum des Experimentes bilden. Da er nur in sehr geringem Maße verschiebbar ist, müssen die Apparaturen der Nutzer und all ihre Komponenten auf diesen Fokus ausgerichtet werden, was je nach Komplexität des Experimentes ein bis zwei Tage in Anspruch nehmen kann. Die Strahlung am Ende eines Strahlrohres ist monochromatisch, linear oder elliptisch polarisiert und über einen weiten Energiebereich in feinen Schritten abstimmbare. Betrachtet man alle vorhandenen Strahlrohre, so stehen Energien vom fernen Infrarot bis fast 20 keV bei einem typischen Auflösungsvermögen

¹BESSY mbH, Albert-Einstein-Straße 15, 12489 Berlin, <http://www.bessy.de>

3.2 Cluster-Erzeugung

Cluster sind eine Übergangsstufe zwischen den konventionellen Aggregatzuständen. Diese Tatsache ermöglicht zwei prinzipielle Wege ihrer Darstellung. Einerseits können sie aus ihren einzelnen Bestandteilen zusammengebaut werden (z. B. Kondensation aus der Gasphase, nasschemische Präparation), andererseits kann man sie durch Abspaltung aus größeren Aggregaten gewinnen (Materialabspaltung von Oberflächen unter Teilchenbeschuss [engl., *sputtering*], Mahlen). Beide Wege, die manchmal kombiniert werden (z. B. Laser-Ablation mit anschließender Gasaggregationszelle), werden heutzutage realisiert und es existiert eine Vielzahl von Cluster-Quellen mit unterschiedlichen Funktionsprinzipien. Wichtige Kriterien bei der Auswahl eines Quellentyps sind der Aggregatzustand der Ausgangsstoffe bei Normalbedingungen und die im späteren Cluster vorherrschende Art und Stärke der Bindungen. Letztere entscheiden darüber, unter welchen Bedingungen solch ein Aggregat stabil ist.

3.2.1 Adiabatische Überschalldüsenexpansion

In der vorliegenden Arbeit bestand das Interesse hauptsächlich in der Untersuchung freier neutraler Cluster aus Edelgasen. Diese haben eine sehr geringe interatomare Bindungsenergie von nur einigen meV, welche durch Dispersionswechselwirkungen vermittelt wird. Stabile Cluster erhält man nur bei tiefen Temperaturen T , bei denen $k_B T$ die Bindungsenergie nicht übersteigt (mit der Boltzmann-Konstante k_B). Experimentell bietet sich zur Erzeugung der Cluster die Expansion des Gases durch eine Düse an. Bei geeigneter Wahl der Parameter entsteht ein kalter Atomstrahl, in dem es zur Aggregation von Gasatomen aus dem übersättigten Dampf kommt. Aus thermodynamischer Sicht [66–68] soll am Beispiel des idealen Gases kurz beleuchtet werden, warum das Regime der adiabatischen Überschallexpansion diese Anforderungen erfüllt.

Strömen Gasteilchen aus einem Reservoir mit dem Druck p_0 und der Temperatur T_0 durch ein Loch oder eine Düse mit dem Durchmesser d ins Vakuum aus, so bewegen sie sich auf geraden Bahnen, bis sie eine Kollision mit Wänden oder anderen Gasteilchen erfahren. Die typische Flugstrecke hat dabei den Wert der mittleren freien Weglänge λ und die Geschwindigkeiten sind nach Maxwell-Boltzmann verteilt. Für ein ideales Gas gilt $\lambda = k_B T_0 / \sqrt{2} p_0 \sigma$, mit dem Stoßquerschnitt σ in der Größenordnung der Fläche des Teilchenquerschnittes. Gilt nun $\lambda < d$, so dominieren noch während der Expansion die Stöße der Gasteilchen untereinander über die Stöße mit den Wänden der Düse. Durch Impulsübertrag geben schnelle Gasteilchen einen Teil ihrer kinetischen Energie an langsamere Teilchen, die vor ihnen fliegen, ab, wodurch die Geschwindigkeit

der langsameren zunimmt, während gleichzeitig die schnelleren abgebremst werden. Dadurch engt sich die Geschwindigkeitsverteilung ein. Aufgrund der geringen Relativgeschwindigkeiten der Gasteilchen zueinander bezeichnet man den Strahl als kalt. Es wird dabei nur die lokale Temperatur T betrachtet, die ein mitbewegter Beobachter entlang einer Stromlinie messen würde. Nach einer genügend hohen Anzahl von Stößen erfolgt die Bewegung bevorzugt entlang der Mittelachse der Düse. Die mittlere Geschwindigkeit überschreitet die lokale Schallgeschwindigkeit c_s in der Düse und man erhält einen Überschallstrahl. Für Gase mit nur drei Freiheitsgraden und der molaren Masse M beträgt die Schallgeschwindigkeit $c_s = \sqrt{\frac{5}{3}N_A k_B T / M}$ mit der Avogadro-Konstante N_A .

Eine solche isobare Expansion kann als adiabatisch angesehen werden, da aufgrund der Schnelligkeit der mikroskopischen Vorgänge kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfinden kann. Die dem System zu- oder abgeführte Wärmemenge verschwindet, $\Delta Q = 0$. Bei der Expansion eines idealen Gases ins Vakuum kann weiterhin auch keine Volumenarbeit $p\Delta V$ verrichtet werden. Nach dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik $\Delta Q = \Delta U + p\Delta V$ ergibt sich somit $\Delta U = 0$. Die innere Energie U repräsentiert die Temperatur des Gases über die mittlere kinetische Energie der Gasteilchen. Sie ändert sich bei der Expansion nicht. Die Impulse der ungeordneten Bewegungen der Teilchen relativ zueinander und in alle Raumrichtungen werden jedoch in eine geordnete und gerichtete Bewegung mit nahezu gleicher Richtung und gleicher Geschwindigkeit v überführt. Der Mittelwert des Impulses in die Ausbreitungsrichtung ist nach der Expansion größer als zuvor. Die molare Enthalpie vor der Expansion H_0 wird über

$$H_0 = H + \frac{1}{2}Mv^2$$

teilweise in kinetische Energie und teilweise in eine Restenthalpie H umgewandelt. Weiterhin gilt: $H_0 = C_p T_0$ mit der molaren Wärmekapazität bei konstantem Druck $C_p = \frac{5}{2}R$ (für ideale Gase, temperaturunabhängig) und der Gaskonstante R . Für den Grenzwert der Geschwindigkeit v_{max} ergibt sich bei kompletter Umwandlung der Enthalpie vor der Expansion in kinetische Energie:

$$\sqrt{v_{max}^2} = \sqrt{\frac{5RT_0}{M}}$$

Er kann typische Werte von einigen Hundert m/s annehmen, unterscheidet sich aber dennoch nicht sehr von Werten, die bei Effusivstrahlen erreicht werden. Lediglich das große Verhältnis von v_{max} zu c_s zeichnet die Überschallexpansion aus.

Kommt es bei der Expansion zur Aggregation, so muss auch der Phasenübergang in der Energiebilanz berücksichtigt werden. Bei der Kondensation heizt sich der Cluster durch die freigesetzte Wärme auf, während er beim Abdampfen von Cluster-Konstituenten von seiner Oberfläche abkühlt.

Die Geometrie der Düse, durch die das Gas expandiert, hat einen entscheidenden Einfluss auf den Kondensationsgrad und die Cluster-Größe. Im Gegensatz zu einer ebenen Lochdüse engt eine divergente Düse das ausströmende Gas in transversaler Richtung ein und erhöht damit den lokalen Druck und damit die Stoßwahrscheinlichkeit der Gasteilchen untereinander. Der Massefluss wird reduziert und für die Cluster-Bildung steht mehr Zeit zur Verfügung. Die Verwendung einer Düse mit einem z. B. konischen Überschallbereich wirkt sich also vorteilhaft auf die Aggregation aus. Ist der Konus allerdings zu lang und zu eng, so können bereits gebildete Cluster durch Stöße mit den Düsenwänden wieder zerstört werden.

3.2.2 Cluster-Größe in einer Überschalldüsenexpansion

Man geht davon aus, dass sich kleine Cluster in Überschallexpansionen in Dreikörperkollisionen bilden [69]. Es entsteht ein Dimer, während das dritte Teilchen wieder abgedampft wird und dadurch die Impulsbilanz ausgleicht. Ab einer kritischen Keimgröße besteht auch die Möglichkeit des Cluster-Wachstums durch Cluster-Cluster-Stöße, da das Aggregat dann genügend innere Freiheitsgrade besitzt, in denen Energie dissipiert und Impulse aufgenommen werden können.

Jede Cluster-Quelle ist ein Unikat. Dennoch möchte man gern Daten verschiedener Experimente miteinander vergleichen können. Die mittlere Cluster-Größe $\langle N \rangle$ ist von besonderem Interesse. Es hat sich gezeigt, dass Kondensation und Wachstum in ähnlichen Strömungsfeldern bei Expansionen ein und desselben Gases vergleichbar sind. Aus diesem Grund fasste Hagena [70, 71] die daran beteiligten experimentellen Parameter wie Düsendurchmesser, Druck und Temperatur zu einem empirisch ermittelten sogenannten Skalierungsparameter Γ zusammen.

Konische Düsen mit einem kleinsten Durchmesser d und einer ausreichenden Konuslänge produzieren bei identischen Bedingungen wie Druck und Temperatur dasselbe Strömungsfeld wie eine Lochdüse mit einem größeren äquivalenten Durchmesser d_{eq} und für ideale Gase gilt die Beziehung $d_{eq} = 0,736d / \tan \alpha$ mit dem halben Öffnungswinkel des Konus α . Man beachte, dass der Einfluss von Grenzschichten an den Düsenwänden den effektiven Öffnungswinkel druckabhängig verringern kann.

Will man verschiedene Gase untereinander vergleichen, müssen zusätzlich ihre gasdynamischen Eigenschaften berücksichtigt und die Größen Druck, Temperatur und Düsendurchmesser durch ihre reduzierten Ausdrücke ersetzt werden. Mit diesen Substitutionen konnte der Skalierungsparameter Γ zu Γ^* reduziert werden, welcher nun alle relevanten Eigenschaften der Expansion in sich vereint.

Aufgrund der schwachen interatomaren Bindungsenergien neutraler Edelgas-Cluster

ist die korrekte Größenbestimmung nicht trivial und wird auch heute noch diskutiert. Selbst für den am besten studierten Fall der Argon-Cluster, siehe z. B. Referenz [72], führten die Messungen nicht zu eindeutigen Ergebnissen. Für die Diskussion der Ergebnisse aus der vorliegenden Arbeit wurde der von Hagena gefundene Zusammenhang verwendet, um Vergleiche mit anderen Experimenten zu ermöglichen. Die Beziehung zwischen der mittleren Größe großer Cluster $\langle N \rangle$ und dem reduzierten Skalierungsparameter Γ^* beschreibt er wie folgt [73]:

$$\langle N \rangle = 33 \left(\frac{\Gamma^*}{1000} \right)^{2,35}.$$

Karnbach *et al.* [74] brachten den Ausdruck für Γ^* in folgende Form:

$$\Gamma^* = \frac{p_0 d_{eq}^q}{T_0^{5/2-q/4}} k.$$

Bezugnehmend auf frühere Arbeiten [70] wurde für den empirischen Parameter q ein Wert von 0,85 gewählt. Der Parameter k beinhaltet als Verhältnis zwischen Γ^* und Γ alle Materialkonstanten und kann aus der Sublimationsenthalpie pro Atom Δh_0^0 bei 0 K und einem charakteristischen interatomaren Abstand r_{ch} , der sich aus der Dichte des Festkörpers bei 0 K errechnet, bestimmt werden [71]. Verwendet man p_0 in mbar, d_{eq} in μm und T_0 in K, so erhält man:

$$k = \frac{100 \cdot (10^{-6})^q}{k_B r_{ch}^{q-3} (\Delta h_0^0 / k_B)^{q/4-3/2}}$$

mit einem numerischen Wert für Neon, in Übereinstimmung mit Referenz [74], von $k = 187,23$ [75, 76]. Die Abbildung 3.3 veranschaulicht die Abhängigkeit der mittleren Cluster-Größe von den Parametern Druck und Temperatur.

Außerdem gibt es eine Vielzahl weiterer experimenteller Bemühungen, darunter Massenspektroskopie unter Berücksichtigung von Fragmentationen [74], Elektronenbeugung [77], Streuexperimente mit gekreuzten Molekularstrahlen [78] und Beugungsexperimente an nanoskaligen Gittern [69], um $\langle N \rangle$ und Γ^* miteinander zu korrelieren.

Qualitativ kann man zusammenfassen, dass man für möglichst große Cluster einen hohen Stagnationsdruck und eine große und kalte Düse benötigt. In der Praxis entscheidet letztendlich die Pumpleistung am Experiment über die maximale Cluster-Größe.

Die Größenverteilung für kleine $\langle N \rangle$ ist asymmetrisch und kann durch einen exponentiellen Abfall zu größeren Clustern hin beschrieben werden. Die mittlere Clustergröße spiegelt nicht die häufigste Größe wider. Bei größeren Clustern verteilen sich die

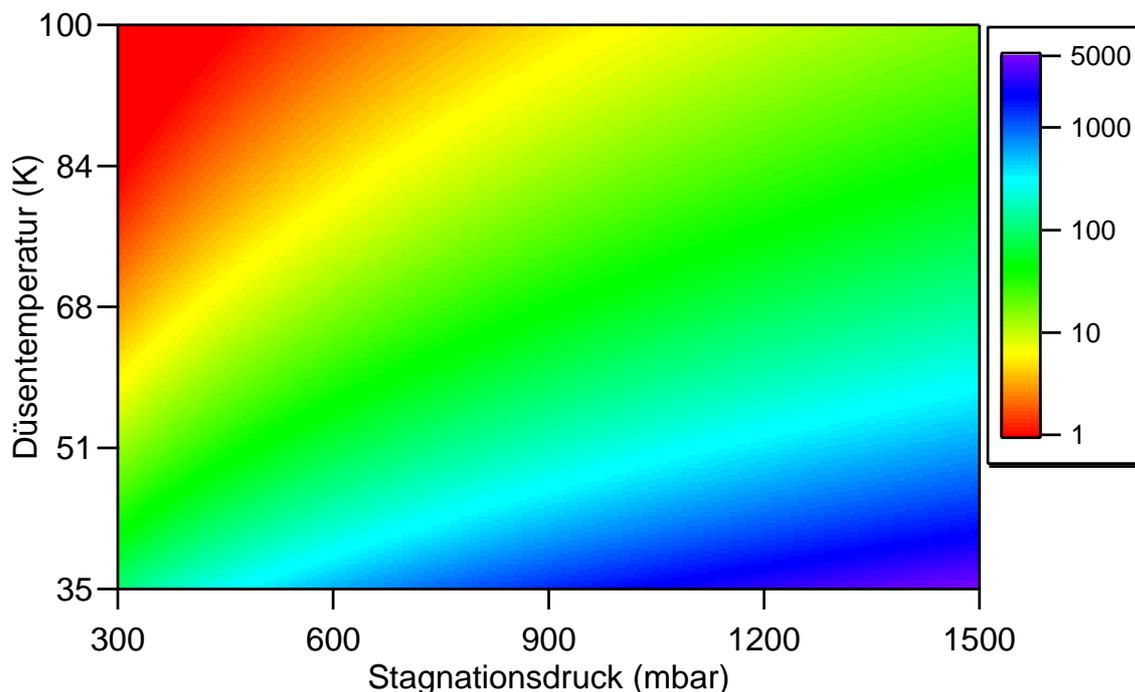


Abbildung 3.3: Mittlere Cluster-Größe $\langle N \rangle$ für Neon in Abhängigkeit von Stagnationsdruck p_0 und Düsentemperatur T_0 bei einer konischen Düse mit dem Durchmesser $80 \mu\text{m}$ und dem halben Öffnungswinkel $\alpha = 15^\circ$. Dieser Zusammenhang gilt für große Cluster.

Größen mit einer breiten symmetrischen Verteilung um die mittlere Cluster-Größe $\langle N \rangle$, welche das Maximum darstellt. Die Breite der Verteilung liegt in der Größenordnung von $\langle N \rangle$ [72, 74].

Alle in diesem Abschnitt beschriebenen Überlegungen versagen allerdings völlig im Fall von heterogenen Clustern, die in Koexpansionen erzeugt werden.

Aufgrund der bei solchen Experimenten anfallenden hohen Gaslasten werden häufig differentielle Pumpstufen mit einem konischen Strahlabschäler verwendet, siehe Abschnitt 3.3. Ist dessen Apertur nicht mechanisch einwandfrei und scharfkantig oder befindet sie sich in der falschen Position, entweder lateral oder entlang des Strahls, so kommt es zu Verwirbelungen und lokalen Druckschwankungen [79, 80]. Diese haben eine Auswirkung auf die Größenverteilung und den Kondensationsgrad, also den Anteil kondensierter an insgesamt expandierter Materie.

3.2.3 Cluster-Quelle

Für die Experimente an Edelgas-Clustern wurde die in Referenz [81] beschriebene Cluster-Quelle eingesetzt. Sie ist zuverlässig, kompakt und besteht komplett aus unmagnetischen Materialien. Die Düsen sind leicht austauschbar und es stehen sowohl Loch- als auch konische Düsen mit Durchmessern von 50 bis 300 μm zur Verfügung. Die Kühlung der Düsen erfolgt wahlweise mit flüssigem Stickstoff oder flüssigem Helium und die Temperatur kann über eine aktive Steuerung mit Heizung auf bis zu $\pm 0,2$ K konstant gehalten werden. Typische Stagnationsdrücke liegen in der Größenordnung bis zu 3 bar. Für eine exakte und reproduzierbare Justage ist diese Quelle auf eine stabile xyz-Verschiebeeinheit montiert, die eine Winkelgenauigkeit der Strahlrichtung von $0,1^\circ$ ermöglicht. Ein schwacher Laserstrahl, der durch die Düse scheint, erleichtert das Ausrichten der Quelle bezüglich des Wechselwirkungszentrums des Experimentes.

Bei der Erzeugung von Clustern in einer Expansion aus Stoffen, die bei Umgebungsbedingungen flüssig sind, muss man etwas anders vorgehen. Dies wird am Beispiel von Wasser-Clustern im Kapitel 7 erläutert.

3.2.4 Gaseinlass

Für die Erzeugung homoatomarer oder -molekularer Cluster in einer Überschalldüsenexpansion ist es prinzipiell ausreichend, ein² Gas aus einem Überdruckreservoir, z. B. einer Gasflasche zu verwenden. Über einen Druckminderer und ein Feindosierventil kann ein konstanter Stagnationsdruck p_0 hinter der gekühlten Düse bei konstanter Temperatur T_0 eingestellt werden, solange dieser viel kleiner als der Druck im Reservoir ist. Der tatsächliche Stagnationsdruck kann leicht mit einem Manometer bestimmt werden. Die Expansionsbedingungen sind durch p_0 , T_0 und die Düsengeometrie definiert.

Für die Erzeugung gemischter, also heteroatomarer oder -molekularer Cluster benötigt man mindestens zwei Atom- oder Molekülsorten. Diese können gemeinsam als Gasmischung durch die Düse expandiert werden. Es besteht weiterhin die Möglichkeit, einen Cluster-Strahl mit einem kalten Atom- oder Molekularstrahl zu kreuzen, um gemischte Systeme herzustellen (engl., *pick-up*). In der vorliegenden Arbeit wurde die Methode

²Der Vollständigkeit halber sei eine Methode zur Erhöhung des Kondensationsgrades erwähnt. Zwei Gase werden koexpandiert, von denen das erste agglomeriert, während das zweite weiterhin als Monomer vorliegt. Durch Stöße kühlt das zweite die Cluster, die sich aus dem ersten Gas gebildet haben. Dieser Vorgang der verbesserten Keimbildung wird auch mit *Seeding* (engl.) bezeichnet.

der Koexpansion zweier Edelgase, Neon und Argon, verwendet. Eine Zielsetzung bei Experimenten mit gemischten Clustern ist neben der Bestimmung der Gesamtgröße auch die Bestimmung der anteiligen Zusammensetzung der Cluster. Man versucht, letztere durch geeignete experimentelle Bedingungen gezielt voreinzustellen. Zur Orientierung dient dabei vorrangig das Mischungsverhältnis der beteiligten Gase hinter der Düse, dessen Bestimmung aber nicht trivial ist und einiger Erläuterungen bedarf. Um eine Gasmischung mit bekannter Zusammensetzung herzustellen, kann man unterschiedlich vorgehen. Eine Methode (I) ist die Verwendung von Durchflussreglern, um die Gase in eine gemeinsame Zuleitung zur Düse einzuspeisen. In der vorliegenden Arbeit waren die zu regelnden Gasströme allerdings zu klein, um sie mit kommerziellen Geräten zuverlässig steuern zu können. Eine weitere Methode (II) der Herstellungen von Gasmischungen stellt die Präparation eines vorgemischten Gasvorrates dar. Dabei werden zwei Reservoirs separat mit zwei bekannten Gasmengen $Q_{1,2} = p_{1,2} \cdot V_{1,2}$ gefüllt, anschließend miteinander verbunden und dadurch gemischt. Bei der Verwendung von idealen Gasen besteht eine weitere Möglichkeit der quantitativen Mischung von Gasen (III). Ausgehend von einem stationären Gasfluss eines idealen Gases oder einer idealen Gasmischung durch eine Düse mit einem konstanten Staudruck kann man weitere ideale Gase über Dosierventile zumischen. Die Änderung des Staudruckes ist dann proportional zur zusätzlichen Gasmenge. Im realen Experiment wird die Düse, z. B. mit flüssigem Helium, gekühlt und die Temperatur gleichzeitig mit einer intelligenten elektrischen Heizung, die sich an Soll- und Isttemperatur orientiert, stabilisiert. Weiterhin erwärmt sich die Düse durch das sie durchströmende Gas. Die Expansion des Gases kurz nach, bzw. in der Düse, führt hingegen zu ihrer Abkühlung. Im Folgenden sollen am Beispiel einer Koexpansion der beiden Edelgase Neon und Argon einige Punkte besprochen werden, die eine exakte Voreinstellung eines konstanten Mischungsverhältnisses erschweren und die es unmöglich machen, die tatsächliche Zusammensetzung des Expansionsgemisches vorherzusagen.

Das leichter kondensierbare Gas Argon friert in größerem Maße an der Düse und an den Wänden des Experimentes fest und gibt seine freiwerdende Kondensationswärme ab. Der Massestrom durch die Düse ist vom Kondensationsgrad des Gases abhängig [82], da auch ein Edelgas bei Bedingungen nahe des Kondensationspunktes nicht mehr als ideales Gas genähert werden kann. Agglomerate aus Gasteilchen besitzen weniger Freiheitsgrade als die einzelnen Teilchen, wodurch sich der Gasstrom erhöht. Dieser Effekt und damit die Änderung der Heiz- und Kühlleistung sind gasartabhängig. Eine Veränderung der Düsentemperatur bewirkt schließlich wieder eine Änderung des Gasstromes. Ein aktiver Heizer versucht, Temperaturschwankungen entgegenzuwirken. Um Überschwinger zu vermeiden, wird ein asymptotisches Annähern an die Solltemperatur versucht, wobei die Steuerung nur von einer Variablen, dem Heizer, ausgeht

und deshalb durch die Stabilisierung von Temperatur und Gasstrom überfordert ist. Als Experimentator muss man darauf achten, dass der Einfluss der vom Gas stammenden Heiz- und Kühlleistung gegenüber der externen Düsenheizung, bzw. -kühlung vernachlässigbar klein ist. Man kann also entweder den Gasfluss reduzieren (geringerer Stagnationsdruck oder kleinere Düse) oder die externe Heizung, bzw. Kühlung verstärken.

Die gasart- und temperaturabhängige Änderung des Leitwertes der Düse hat einige Konsequenzen. Die Zusammensetzung des in Methode (II) beschriebenen vorgemischten Gasvorrates wird sich mit der Zeit verändern. Das leichter kondensierbare Gas Argon wird in größeren Mengen durch die Düse gelangen als Neon. Das Mischungsverhältnis wird sich zugunsten von Neon verschieben.

Die mit (III) bezeichnete Methode funktioniert nicht zufriedenstellend, da die Gase in der Düse nicht mehr als ideal anzusehen sind. Der Leitwert der Dosierventile bei Raumtemperatur bleibt konstant, während sich der Leitwert der Düse für die verschiedenen Gase mit der Temperatur unterschiedlich stark ändert [82, und Abbildung 3.4].

Diese Punkte sollen zeigen, dass es nicht ohne weiteres möglich ist, das Mischungsverhältnis zweier Gase in diesem Experiment vorherzusagen. Wählt man eine höhere Düsentemperatur, muss man für eine gleiche mittlere Clustergröße zwar einen höheren Stagnationsdruck in Kauf nehmen, kann die beschriebenen Effekte aber leicht abschwächen.

Um eine exakte Aussage über die Gaszusammensetzung der untersuchten Cluster machen zu können, muss man sie messen. Die Methode der herkömmlichen Massenspektrometrie versagt hierbei, da die schwach gebundenen Cluster bei der Ionisation meist fragmentieren und zerstört werden. Besser ist die Methode, die Anteile der Gasteilchen im Cluster aus den auf den Wirkungsquerschnitt normierten Photoemissionsspektren zu bestimmen. Inelastische Cluster-Größen- und photonenergieabhängige Streuprozesse im Inneren des Clusters und Wiedereinfang von Photoelektronen erschweren die Analyse und müssen berücksichtigt werden. Im Kapitel 6 wird darauf näher eingegangen.

3.3 Vakuumsystem und Experimentierkammer

Für die in dieser Arbeit beschriebenen Experimente war die Verwendung von Synchrotronstrahlung erforderlich, weshalb der gesamte experimentelle Aufbau mobil und kompakt sein musste. Weiterhin benötigt man für alle Komponenten des Experiments, also bei der Erzeugung der Cluster, bei der Detektion der Elektronen und

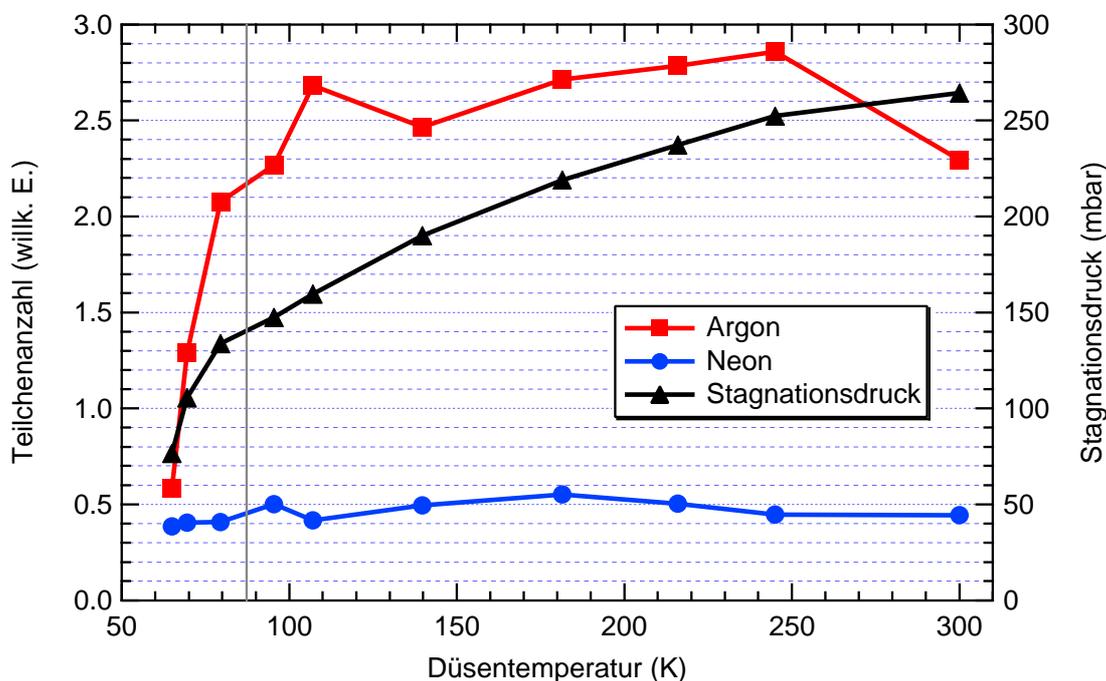


Abbildung 3.4: Die Gase Ne und Ar wurden über fest eingestellte Dosierventile in eine gemeinsame Zuleitung zu einer gekühlten Düse gegeben, Methode (III). Mit einem Quadrupol-Massenspektrometer wurden die durch die Düse expandierten Gasmengen in Abhängigkeit von der Düsentemperatur T_0 gemessen. Eine weitere wichtige Messgröße ist der Stagnationsdruck p_0 in der Zuleitung zur Düse. Er hängt von den Quellen und Senken des Gasflusses und den temperaturabhängigen Gasvolumina ab. Während der transmittierte Neonanteil über alle beobachteten Temperaturen nahezu konstant ist, fallen die expandierte Argonmenge und der Stagnationsdruck bei niedrigen Temperaturen stark ab, was auf ein Festfrieren des Argons in der Zuleitung zur Düse, bzw. an der Außenseite der Düse hinweist. Der leichte Anstieg der Argontransmission bei 110 K deutet auf ein Einsetzen der Cluster-Bildung hin [82]. Die vertikale Markierung befindet sich bei der Siedetemperatur von Argon bei Normaldruck.

auf der Anregungsseite, ausreichend gute Vakua. Aus diesen Gründen wurde das gesamte Experiment, siehe Abbildung 3.5 und Referenz [81], um eine sphärische für Ultrahochvakuum (UHV) ausgelegte Kammer [83] mit einer Vielzahl (ca. 240) von Anschlussmöglichkeiten herum aufgebaut. Diese Hauptkammer besteht im Wesentlichen aus einem Frästeil aus unmagnetischem Stahl, um die Trajektorien niederenergetischer Elektronen nicht zu beeinflussen, siehe Abschnitt 3.5. Bei den Anschlüssen wurde die kupfergedichtete CF-Norm (CF35 bis CF200) verwendet. Im Kugelmittelpunkt

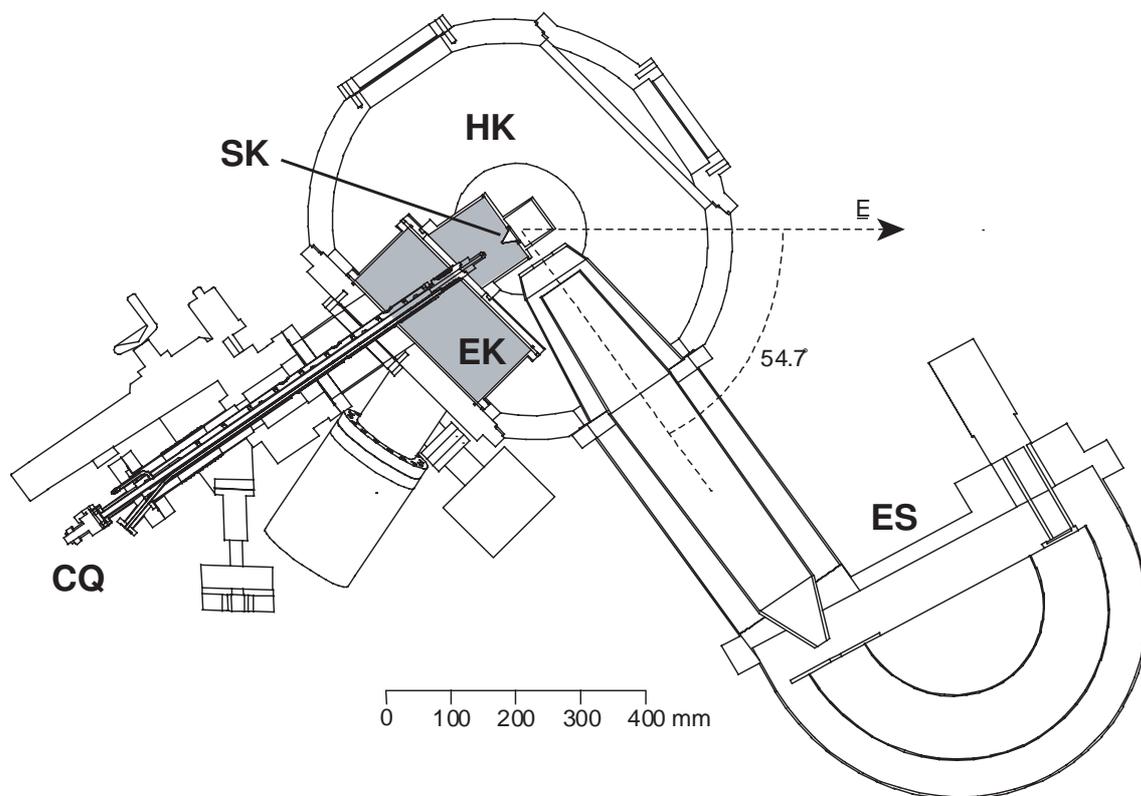


Abbildung 3.5: Schematische Gesamtübersicht der verwendeten Apparatur. Die Erläuterungen sind im Text zu finden. Die Synchrotronstrahlung geht in die Zeichnungsebene hinein. (HK: Hauptkammer, EK: Expansionskammer, SK: Skimmer, CQ: Cluster-Quelle, ES: Elektronenspektrometer)

befindet sich das Wechselwirkungszentrum, auf das alle Komponenten ausgerichtet sind. So liegen die Cluster-Quelle, die Eintrittsoptik des Elektronenspektrometers und der \vec{E} -Feldvektor der Synchrotronstrahlung in einer Ebene senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der ionisierenden Strahlung. Cluster-Quelle und Spektrometer stehen im rechten Winkel zueinander, während der Elektronennachweis unter dem magischen Winkel von $54,7^\circ$ zum \vec{E} -Feldvektor erfolgt.

Die Ausführung des Vakuumsystems musste die unterschiedlichen Anforderungen der einzelnen Baugruppen berücksichtigen. An der Ankoppelstelle des Experimentes an das Strahlrohr muss ein Druck von etwa $5 \cdot 10^{-9}$ mbar erreicht und während des gesamten Betriebes sichergestellt werden.

Auf Hochspannung liegende Linsenelemente und die Elektronenvervielfacher des Spektrometers erfordern einen Hintergrunddruck in der Hauptkammer von besser als $1 \cdot 10^{-5}$ mbar.

Der Druck in der Umgebung der Überschalldüsenexpansion kann während des Betriebes jedoch Werte von bis zu $5 \cdot 10^{-3}$ mbar annehmen.

Um die Koexistenz dieser unterschiedlichen Regime zu gewährleisten, wurden die drei Bereiche vakuumtechnisch mit differentiellen Pumpstufen voneinander getrennt. In allen Bereichen werden Turbomolekularpumpen (TMP) mit vorgeschalteten ölfreien Vorvakuumpumpen eingesetzt. Der Übergang zwischen Hauptkammer und Strahlungsquelle wird über ein System zylindrischer Kapillaren realisiert, das experimentseitig mit einer Saugleistung von 250 l/s und strahlrohrseitig mit bis zu 500 l/s evakuiert wird.

Anders stellt sich die Situation beim Übergang von Expansionskammer, in der sich die Cluster-Quelle befindet, zu Hauptkammer dar. Die hohe Gaslast und der hohe Druck in der Expansionskammer stellen große Anforderungen an ihre beiden Pumpen mit einer Nennsaugleistung von je 240 l/s. Um eine Überlastung zu vermeiden, werden sie mit gedrosselter Leistung (engl., *stand by*) betrieben. Damit erreichen sie zwar nicht ihren spezifizierten Enddruck, können aber große Gasmengen besser transportieren. Beide Pumpen verfügen über je eine leistungsstarke (ca. 8 l/s) Vorvakuumpumpe. Die Expansionskammer (in Abbildung 3.5 grau unterlegt) reicht bis in die Hauptkammer hinein. Der mittlere Teil des Cluster-Strahls wird durch die Öffnung eines konischen Strahlabschälers (engl., *skimmer*) in die Hauptkammer überführt. Die Abmessungen dieses Bauteils (Öffnung: 0,5 mm, Konuslänge: 20 mm, halber äußerer Öffnungswinkel: 27°) entsprechen den in Referenz [79] angegebenen Skalierungsregeln, um die Bildung von Schockwellen zu minimieren, die für Cluster schädlich sind. Die beim erstmaligen Evakuieren oder beim Belüften der Kammer möglichen Druckdifferenzen zwischen Haupt- und Expansionskammer können zu mechanischen Schäden am Strahlabschäler führen, weswegen beide Bereiche bei diesen Aktionen über einen Umweg mit großem Querschnitt (engl., *bypass*) verbunden werden können.

Die Hauptkammer wird mit zwei Pumpen mit zusammen etwa 1200 l/s Saugvermögen gepumpt. Zusätzlich arbeitet in direkter Nähe zum Elektronendetektor eine weitere Pumpe mit einer Leistung von etwa 170 l/s. Für leicht kondensierbare Gase kann eine der beiden Turbomolekularpumpen an der Hauptkammer durch eine Kryopumpe mit rund 900 l/s ersetzt werden. Sie wird gegenüber dem Cluster-Strahl positioniert.

Die Drücke in allen Bereichen des Experimentes werden mit Glühkathoden-Ionisationsmessröhren überwacht. Beim Erreichen kritischer Werte können automatisch relevante Ventile geschlossen und Pumpen und Hochspannungen abgeschaltet werden.

3.4 Elektronennachweis

Der energieaufgelöste Nachweis der Elektronen erfolgte in den durchgeführten Experimenten mit einem kommerziellen Elektronenspektrometer Scienta ES 200³ mit einem hemisphärischen Analysator [84] als dispersives Element. Der Radius der zentralen Trajektorie beträgt 200 mm, was eine Energieauflösung von 10 meV ermöglicht. Das Funktionsprinzip des Analysators ist in Abbildung 3.6 illustriert. Eine Potentialdiffe-

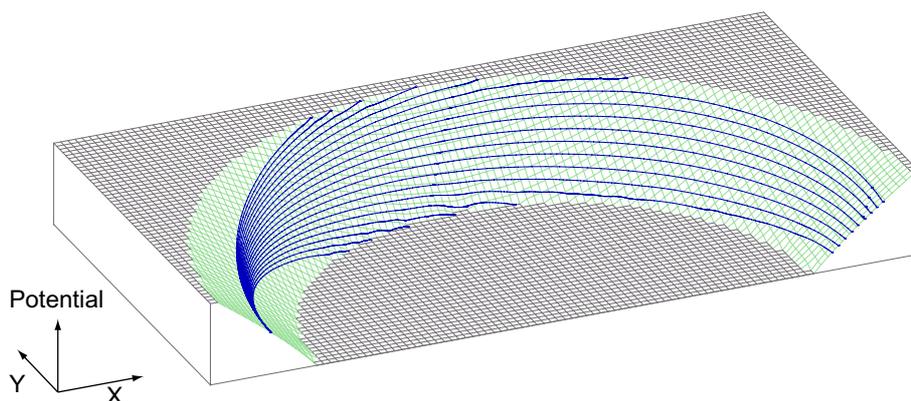


Abbildung 3.6: Das Arbeitsprinzip des verwendeten hemisphärischen Analysators. Das Bild zeigt die Potentialfläche eines Schnittes durch die beiden Halbkugeln. Die in blau eingezeichneten berechneten [85] Elektronentrajektorien starten alle am selben Punkt in dieselbe Richtung (links), allein ihre kinetische Energie unterscheidet sich. Alle Elektronen erfahren eine attraktive Kraftkomponente durch das elektrische Feld der Halbkugeln zum Kugelmittelpunkt. Zu langsame Elektronen prallen an die innere, zu schnelle Elektronen an die äußere Halbkugel. Lediglich Elektronen mit der sogenannten Passenergie passieren den Analysator auf der zentralen Trajektorie, aber auch Elektronen, deren kinetische Energie um etwa $\pm 4\%$ davon abweicht, können beim Austritt aus dem Analysator (rechts) vom Detektor an unterschiedlichen Auftrefforten registriert werden.

renz zwischen zwei konzentrischen Halbkugeln erzeugt ein elektrisches Feld, welches auf Elektronen eine attraktive Zentralkraft ausübt. Zu jeder Potentialdifferenz gibt es eine Energie, die sogenannte Passenergie, mit der Elektronen den Analysator auf der zentralen Trajektorie passieren können. Elektronen, deren kinetische Energie in einem Intervall von ca. $\pm 4\%$ um die Passenergie liegt, bewegen sich ebenfalls auf Kepler-Bahnen durch den Analysator, ohne an den Wänden absorbiert zu werden. Die Trajektorien werden entsprechend der kinetischen Energie in einer, der dispersiven,

³VG Scienta AB, P.O. Box 15120, SE-750 15 UPPSALA

Richtung aufgefächert. Je genauer die Startpunkte der Trajektorien definiert sind, desto sauberer wird diese Aufspaltung. Deshalb befindet sich am Eintritt in die Hemisphären eine variable Spaltblende, die die Elektronenbahnen in dispersiver Richtung einengt und den Akzeptanzwinkel vorgibt, während die Struktur entlang des Spaltes in nicht dispersiver Richtung auf den Detektor abgebildet wird. Die Kombination aus Eintrittsspalt und Passenergie ist also entscheidend für die Energieauflösung des Gerätes verantwortlich.

Vor dem Analysator befindet sich die zweite Komponente des Spektrometers, das Linsensystem. Es erfüllt die folgenden Aufgaben: Das Linsensystem beschleunigt oder retardiert die Elektronen. Indem die nahezu beliebige kinetische Energie der zu messenden Elektronen an die Passenergie des Analysators angeglichen wird, können die Elektronen bei fester Auflösung, d. h. festem Spalt und fester Passenergie nachgewiesen werden. Jedoch verursacht jede Passenergie ein anderes nicht konstantes Transmissionsverhalten des Spektrometers, was z. B. bei Mårtensson *et al.* [84] beschrieben ist und worauf im Abschnitt 3.6.6 genauer eingegangen wird. Weiterhin bildet das Linsensystem das Wechselwirkungszentrum auf den Eintrittsspalt des Analysators ab. Damit werden das Signal-zu-Rausch-Verhältnis verbessert, die messbare Intensität erhöht und es wird dafür gesorgt, dass nur näherungsweise achsennahe Trajektorien in die Halbkugeln eintreten, was eine Verbesserung der Auflösung zur Folge hat.

Der Detektor stellt die dritte Komponente des Spektrometers dar. Er befindet sich an der Austrittsöffnung des Analysators und seine Aufgabe ist es, die transmittierten Elektronen in dispersiver Richtung orts aufgelöst und mit hoher Wahrscheinlichkeit nachzuweisen. Das verwendete Gerät besitzt dafür ein System aus Elektronenvervielfacher, Fluoreszenzschirm und Video-Kamera. Auf die Funktionsweise und die Besonderheiten wird in Abschnitt 3.6.1 eingegangen.

Für die Messung stehen zwei Betriebsmodi zur Verfügung. Im ersten Fall werden alle Spannungen des Spektrometers konstant gehalten (engl., *fixed mode*), während im zweiten Fall die Linsenspannungen der kinetischen Energie der zu messenden Elektronen kontinuierlich angepasst werden (engl., *swept mode*). Im ersten Fall beobachtet man nur Elektronen mit kinetischen Energien in einem festen Intervall um die Passenergie. Eventuelle Inhomogenitäten des Spektrometers spiegeln sich direkt in den Messdaten wider. Der zweite Modus besitzt zwei Vorteile. Zum einen ist man in der Lage, einen Bereich kinetischer Energien zu überstreichen, der im Prinzip nur durch die Spannungen der Linsen begrenzt ist. Zum anderen wählt man die Schrittweite, mit der man die Eintrittsenergie der Elektronen in den Analysator verschiebt, so, dass jedes Signal auf vielen verschiedenen Positionen des Detektors nachgewiesen wird. Auf diese Weise erfahren alle Teile des Spektrums denselben

Einfluss der Spektrometerinhomogenität.

Die Kombination aus Eintrittsspalt und Passenergie und somit die Analysatorauflösung wird während einer Messung unabhängig vom Betriebsmodus immer konstant gehalten.

3.5 Detektion langsamer Elektronen

Sollen, wie in der vorliegenden Arbeit, Elektronen mit niedrigen kinetischen Energien gemessen werden, sind einige experimentelle Besonderheiten zu beachten.

Trajektorien langsamer Elektronen lassen sich von elektrischen, bzw. magnetischen Feldern über die Coulomb-, bzw. die Lorentzkraft stark beeinflussen. Im Inneren des Spektrometers wurden Materialien mit hoher magnetischer Permeabilität (μ -Metall) zur Abschirmung magnetischer Felder verwendet, deren Oberflächen zur Vermeidung elektrostatischer Felder durch Aufladungseffekte graphitiert sind. Problematisch ist die etwa 10 cm lange nicht abgeschirmte Wegstrecke vom Wechselwirkungszentrum bis zum Eintritt in das Linsensystem des Spektrometers. Um Störfelder zu vermeiden, wurde bei der Materialauswahl für die Experimentierkammer und insbesondere die Baugruppen nahe des Wechselwirkungszentrums konsequent auf eine minimale Magnetisierung geachtet. So kamen austenitischer Edelstahl, Titan, Kupfer und Aluminium zum Einsatz. Wenn möglich, wurden auch diese Bauteile graphitiert. Schon etwa 10% des Erdmagnetfeldes, welches in Mitteleuropa ca. $50 \mu\text{T}$ beträgt, behindert die vorgestellten Experimente drastisch. Aus diesem Grund wurde das Erdmagnetfeld im Wechselwirkungszentrum mit drei Helholtz-Spulenpaaren auf maximal 2% seines Wertes kompensiert, siehe Abbildung 3.7. Die drei Magnetfelder der Spulen stehen senkrecht zueinander und kreuzen sich im Wechselwirkungszentrum.

Desweiteren gibt es verschiedene Quellen niederenergetischer Elektronen, die sich mit dem zu messenden Signal überlagern und somit das Signal-zu-Rausch-Verhältnis verschlechtern. So entstehen in einem Cluster-Experiment langsame Elektronen mit einer breiten Energieverteilung z. B. aus Photoelektronen, die Teile ihre Energie auf dem Weg aus dem Cluster durch inelastische Streuung verloren haben. Da man diese Störung nicht vermeiden kann, muss man lernen, sie zu verstehen und das Experiment so planen, dass Fehlinterpretationen durch sie ausgeschlossen werden können.

Vermeidbare Quellen des niederenergetischen Elektronenuntergrundes sind unter anderem Ionisationsmessröhren mit glühenden Filamenten in der Nähe des Wechselwirkungszentrums und Photoelektronen aus metallischen Oberflächen des Experimentes. Es empfiehlt sich zusätzlich, das Wechselwirkungszentrum durch eine graphitierte Gaszelle, die gleichzeitig als Faraday'scher Käfig dient, abzuschirmen. Sie

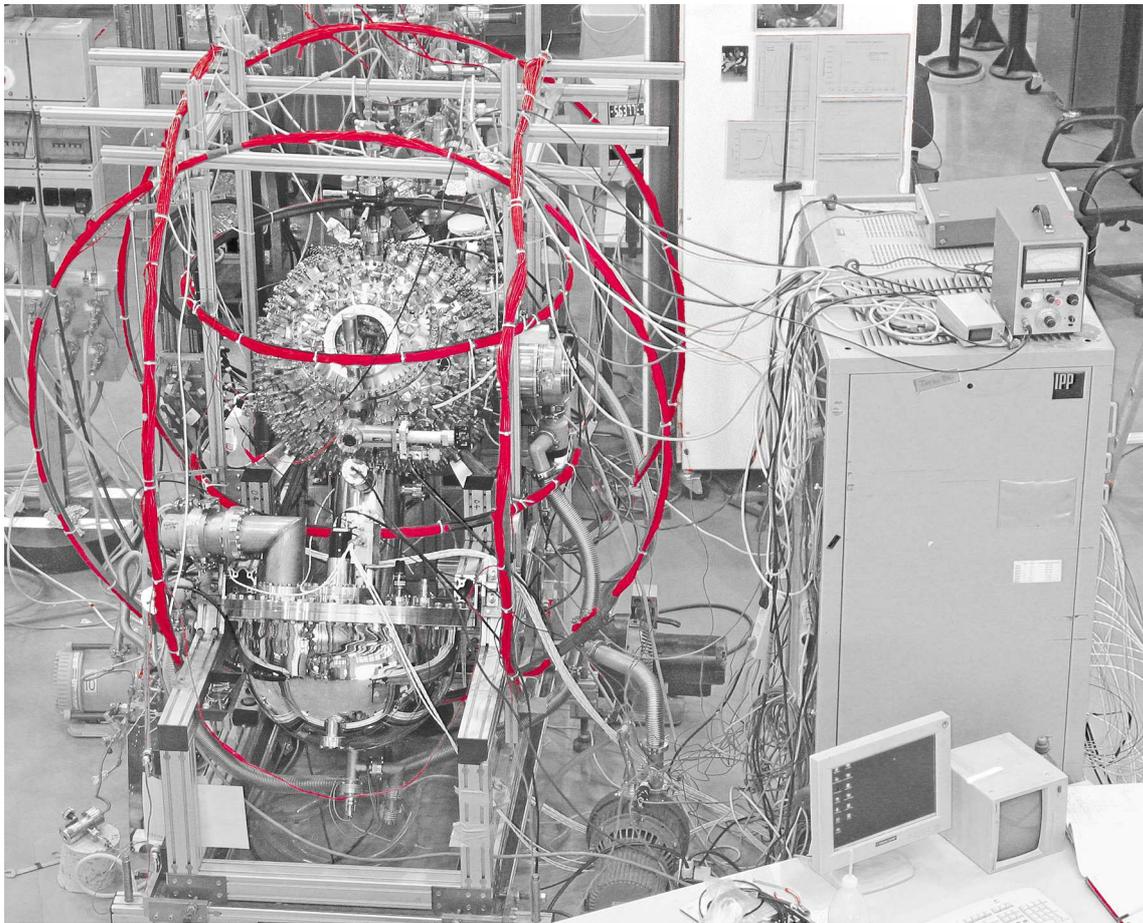


Abbildung 3.7: Die Abbildung zeigt die Apparatur während eines Experimentes. Zu erkennen sind die sphärische Hauptkammer und der hemisphärische Elektronenanalysator. Die drei Helmholtz-Spulenpaare zur Kompensation des Erdmagnetfeldes im Wechselwirkungszentrum sind farbig hervorgehoben.

sollte durch ihre Geometrie die Düsenexpansion allerdings nicht behindern. Ein geeigneter Lichtsumpf (engl., *beam dump*) verhindert die Erzeugung von Photoelektronen aus den Wänden der Experimentierkammer.

3.6 Auswertung

Messungen aus einem realen Experiment bedürfen für eine quantitative Analyse immer einer Reihe von Korrekturen. Alle eingesetzten Komponenten und Geräte arbeiten nicht ideal. Der Experimentator steht in der Pflicht, diese Verhaltenweisen zu charakterisieren und deren Auswirkungen aus den Messdaten zu eliminieren. Für die verwendete Apparatur sind folgende Unsicherheiten bekannt:

- Nichtlinearität des Elektronennachweises,
- Variation des Speicherringstromes,
- Abweichungen von der nominellen kinetischen Energieachse des Elektronenanalysators,
- Abweichungen von der nominellen Photonenenergie,
- Transmission des Strahlrohres als Funktion der Photonenenergie,
- Transmission des Elektronenanalysators als Funktion der kinetischen Energie,
- Photonenenergieabhängiger Ionisationswirkungsquerschnitt der Probe.

Im Folgenden soll auf diese Punkte näher eingegangen werden.

3.6.1 Nichtlinearität des Elektronennachweises

Der Detektor des Elektronenspektrometers besteht aus einem Stapel zweier Mikrokanalplatten, einem Fluoreszenzschirm, einer CCD-Kamera, einem Einplatinenrechner und einer Verbindungseinheit zwischen Letzterem und dem Rechner zur Datenaufnahme.

Einzelne Elektronen werden beim Durchgang durch die Mikrokanalplatten vervielfacht und treffen als ausgedehnte Elektronenwolke auf den Fluoreszenzschirm auf. Die aufleuchtenden Bereiche des Schirmes, die in Form und Helligkeit variieren können, werden von der Kamera registriert. Das Verhältnis Anzahl erleuchteter Kamera-Pixel pro nachgewiesenem Elektron (engl., *multiple counting factor*) mit typischen Werten zwischen 5 und 10 muss in Kalibriermessungen ermittelt und den Auswerteprogrammen mitgeteilt werden. Das Videobild wird an den Einplatinenrechner übertragen, welcher zusammen mit der Übertragungseinheit den Auftreffort des Elektrons auf die Mikrokanalplatten

errechnet und anhand des Vergleiches der Helligkeit des Lichtflecks mit einer Referenzschwelle entscheidet, ob ein Ereignis gezählt werden soll.

Bei hohen Zählraten besteht die Gefahr, dass sich die auf dem Fluoreszenzschirm erleuchteten Bereiche überlappen. Das macht es unmöglich, jedes einzelne Ereignis von benachbarten zu unterscheiden und zu zählen. Die Messung unterschätzt die tatsächliche Zählrate und der Detektor befindet sich teilweise in Sättigung, was quantitative Aussagen unmöglich macht. Dieses Regime ist deshalb möglichst zu vermeiden.

Aber auch bei Signalintensitäten unterhalb der Sättigung ist die gemessene Zählrate nicht proportional zur tatsächlichen. Für sehr kleine Werte verhält sich der Detektor nahezu linear, wenn auch nicht notwendigerweise mit der Steigung 1, während die tatsächliche Zählrate im typischen Arbeitsbereich deutlich überschätzt wird. Die Abweichung kann mit einer quadratischen Funktion beschrieben werden. Dieser Effekt wurde auch bei anderen Elektronenspektrometern dieses Typs [86] beobachtet. Für eine quantitative Beurteilung der eigentlichen Messdaten ist eine exakte Kenntnis dieses Verhaltens, der gemessenen Zählrate als Funktion der tatsächlichen Zählrate, zum Zeitpunkt des Experimentes notwendig. Um einen Zugang zur tatsächlichen Zählrate zu erhalten, misst und zählt man die Zusammenbrüche der Versorgungsspannung der vorderen Mikrokanalplatte beim Auftreffen von Elektronen. Es bietet sich an, Photoelektronen zu messen und deren Intensität über den Photonenfluss zu regulieren. Während der gesamten Intensitätsserie müssen das vom Analysator eingesehene Wechselwirkungszentrum und der auf dem Detektor aktive Bereich konstant sein. Bei Experimenten an Undulator-Strahlrohren kann man zu diesem Zweck ein diffuses Gas verwenden und die Lichtintensität allein über den Polabstand (engl., *gap*) des Undulators einstellen. Für die Korrektur von Experimenten mit einer Überschalldüsenexpansionen zur Cluster-Erzeugung müssen die Resultate unbedingt pro Kamera-Pixel normiert werden, denn der Cluster-Strahl hat in der nicht-dispersiven Richtung auf dem Detektor im Gegensatz zu einem diffusen Gas nur eine begrenzte räumliche Ausdehnung.

An die gemessenen Werte bei den niedrigsten Zählraten, bei denen man eine Proportionalität zur tatsächlichen Zählrate annimmt, kann man eine Gerade anlegen, wohingegen die Abweichung der höheren Werte quadratisch approximiert wird. Bei der Anwendung dieser Korrektur auf die Messdaten ist darauf zu achten, dass die Intensitäten nicht zu größeren Werten berichtigt werden, was aus mathematischen Gründen bei kleinen Messwerten auftreten kann, wofür es aber keine physikalische Berechtigung gibt.

3.6.2 Variation des Speicherringstromes

Die für die Experimente verwendete Synchrotronstrahlung wird von elektrisch geladenen, beschleunigten Teilchen abgestrahlt. Im Fall von BESSY sind das Elektronen, die

sich mit relativistischer Geschwindigkeit durch Ultrahochvakuum bewegen. Die Anzahl der erzeugten Photonen ist proportional zum Strom der gespeicherten Elektronen. Da der Strom durch inelastische Stöße mit Restgasteilchen exponentiell abklingt, muss er in regelmäßigen Abständen⁴ bei sogenannten Injektionen wieder auf einen Ausgangswert angehoben werden. Während der Injektionen ist derzeit keine Messung möglich. Für eine quantitative Auswertung muss jeder Messpunkt auf gleichen Ringstrom normiert werden. Bei Messungen, deren Dauer sehr viel kleiner als die Lebensdauer des Ringstromes ist, vernachlässigt man häufig seinen exponentiellen Verlauf und normiert stattdessen nur mit Hilfe des Ringstromwertes zu Beginn einer Messung.

3.6.3 Korrektur der kinetischen Energieachse

Für die Kalibrierung der Achse der kinetischen Energie verwendet man Elektronensignale, die eine gut bekannte feste kinetische Energie besitzen. Das umfangreiche $N_{4,5}OO$ -Auger-Spektrum von Xenon bietet sich dafür an. Für die Achsenkorrektur wurden Referenzmessungen der prominenten Linien 8, 13 und 63 gemacht und deren Energien aus Referenz [87] benutzt. Neuere Werte sind bei Carroll *et al.* [88] zu finden. Typische Abweichungen von Analysatorenergie zu den Referenzwerten liegen in der Größenordnung von 0,5 eV.

Für jede verwendete Analysatoreinstellung ist eine separate Korrektur notwendig.

3.6.4 Korrektur der Photonenenergie

Der Experimentator stellt am Monochromator des Strahlrohres lediglich eine nominelle gewünschte Photonenenergie ein. Die tatsächliche Photonenenergie kann um einige 10 meV davon abweichen. Für jede verwendete Konstellation aus Gitter und Spaltöffnung muss sie überprüft und korrigiert werden. Aber auch ein Gitterwechsel oder Strahllageschwankungen im Speicherring können zu Energieverschiebungen führen. Referenzmessungen werden an Elektronen mit gut bekannter konstanter Bindungsenergie, also Photoelektronen, durchgeführt. Die Bindungsenergien des Dubletts der Xenon 4d-Linie sind z. B. in Referenz [88] angegeben.

⁴Die Halbwertszeit variiert mit der Füllung eines Paketes, siehe Abschnitt 3.1.4, und beträgt typischerweise 4–10 h.

3.6.5 Korrektur der Strahlrohrtransmission

Besondere Beachtung muss der Transmissionsfunktion des Strahlrohres geschenkt werden, wenn Messungen bei verschiedenen Photonenenergien durchgeführt werden. Die Ursachen für den nicht konstanten Photonenfluss bei verschiedenen Photonenenergien sind die folgenden. Synchrotronstrahlung, die an Magnetstrukturen erzeugt wird, hat eine nicht konstante Abstrahlcharakteristik für verschiedene Photonenenergien. Bei Strahlrohren an Undulatoren wird das Intensitätsmaximum durch Variation der Geometrie der Magnetstrukturen in Grenzen zur gewünschten Photonenenergie verschoben. Die Genauigkeit der Verschiebung ist nicht beliebig hoch.

Bei der verwendeten Strahlung im Vakuum-UV-Bereich variieren die Reflektivität der Spiegel und die Effizienz der Gitter je nach Einfallswinkel.

Zusätzlich sorgen Kontaminationen auf den optischen Elementen des Strahlrohres für eine Abschwächung des Photonenflusses, die sich mit dem Grad und der Art der Verschmutzung ändert.

Die Messung der photonenergieabhängigen Strahlrohrtransmission ist nicht trivial. Eine Möglichkeit besteht darin, den Photostrom auf dem goldbedampften Refokussierspiegel, dem letzten optischen Element des Strahlrohres, bei verschiedenen Photonenenergien mit einem empfindlichen Elektrometer zu bestimmen. Weiterhin kann zusätzlich ein Goldnetz im Strahlengang nahe am Wechselwirkungszentrum des Experiments positioniert werden. Aber auch in diesen Fällen ist die Elektronenausbeute von der Verschmutzung der Oberflächen und vom Einfallswinkel des Lichtes abhängig [89]. Eine prinzipielle Verbesserung der Genauigkeit erreicht man, wenn man den Photonenfluss mit einer Photodiode (GaAs) misst, da ihrem Funktionsprinzip der innere statt des äußeren Photoeffektes zugrunde liegt. Allerdings ist zu beachten, dass sich die Quanteneffizienz des Halbleitermaterials durch Strahlenschäden mit der Zeit ändert. Das Transmissionsverhalten einiger Strahlrohre bei BESSY wird in regelmäßigen Abständen mit der zuletzt genannten Methode charakterisiert. Die Korrektur der experimentellen Daten erfolgte mit einer solchen Kurve [90].

3.6.6 Korrektur der Analysatortransmission

Der hemisphärische Analysator des Elektronenspektrometers hat aus elektronenoptischen Gründen ein Transmissionsmaximum für kinetische Energien in der Nähe der verwendeten Passenergie, siehe Abschnitt 3.4. Bei kinetischen Energien E_{kin} größer als die Passenergie verhält sich die Transmission $\sim 1/\sqrt{E_{kin}}$, während sie bei kinetischen Energien deutlich unterhalb der Passenergie unabhängig von der kinetischen Energie sein sollte [84]. Elektrische und magnetische Felder in der Umgebung des Wech-

selwirkungszentrum des Experiments beeinflussen die Trajektorien der Elektronen in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie in unterschiedlichem Ausmaß, wobei niederenergetische Elektronen am stärksten abgelenkt werden, siehe Abschnitt 3.5. Die in dieser Arbeit untersuchten Phänomene zeigen sich dem Experimentator zumeist durch niederenergetische Elektronen. Es ist also von großer Bedeutung, die Transmissionsfunktion des Analysators im Bereich kleiner kinetischer Energien möglichst genau zu kennen.

Eine Methode der Bestimmung besteht darin, die kinetische Energie einer Photoelektronenlinie durch Variation der Photonenenergie zu verändern und ihre Intensität unter Berücksichtigung der Strahlrohrtransmission und des Ionisationswirkungsquerschnittes zu messen. Die letzten beiden Punkte benennen auch gleich die Fehler, die dieser Methode eigen sind, denn beide müssen recht genau bekannt sein.

Eine bessere, da genauere Methode der Bestimmung der Transmissionsfunktion des Analysators ist die in [91] beschriebene, da sie ohne Kenntnis der eben genannten Abhängigkeiten auskommt. Sie wurde verwendet, um die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Messdaten zu korrigieren. Bei Auger-Zerfällen, für die das Zweistufenmodell angenommen werden kann, ist das Verhältnis der Intensitäten von Photoelektronen und zugehörigen Auger-Elektronen für alle Anregungsenergien konstant. Variiert man die Photonenenergie, so können die Photoelektronen bei veränderlicher kinetischer Energie gemessen werden, während die Auger-Elektronen stets bei konstanter kinetischer Energie detektiert werden. Der Bereich und die Schrittweite der kinetischen Energie der Photoelektronenlinie sollten sich an den zu korrigierenden experimentellen Messdaten orientieren. Es kamen die die Xe $4d_{3/2}$ - und die $4d_{5/2}$ -Photolinien und die dazugehörigen Auger-Linien Nr. 8, 13 und 63 in der Bezeichnung von Referenz [87] zum Einsatz. Auf die so erhaltene Transmissionsfunktionen müssen alle in den Abschnitten 3.6.1 bis 3.6.4 beschriebenen Korrekturen angewendet werden.

3.6.7 Korrektur des Ionisationswirkungsquerschnittes

Nachdem auf die eigentlichen Messdaten die Korrekturen aus den Abschnitten 3.6.1 bis 3.6.6 angewendet wurden, können sie noch auf den Ionisationswirkungsquerschnitt normiert werden. Eine Anzahl experimenteller Daten dazu wurde in Referenz [92] zusammengetragen.

Kapitel 4

Effizienz des ICD-Prozesses in Ne-Clustern

Die Existenz von ICD wurde in verschiedenen Experimenten an Neon-Clustern bestätigt [7, 45]. Seine Zerfallsgeschwindigkeit wurde für Oberflächen- und Volumenplätze des Clusters gemessen [57]. Jedoch fehlt eine quantitative Aussage zur hohen Effizienz des Prozesses, d. h. wieviele Innervalenzlöcher tatsächlich über diesen nichtlokalen Relaxationspfad zerfallen. Dieser Frage soll im folgenden Abschnitt nachgegangen werden.

Ein geeignetes Photoemissionsexperiment wurde am Undulatorstrahlrohr U125/2-SGM bei BESSY durchgeführt. Der verwendete apparative Aufbau ist in den Abschnitten 3.2 bis 3.4 detailliert beschrieben.

Alle aufgenommenen Spektren wurden mit sämtlichen in Abschnitt 3.6 aufgeführten Methoden korrigiert. Für die Korrektur der kinetischen Energieachse des Elektronenanalysators wurden zusätzlich einige Ne $2p^4nl$ -Satelliten herangezogen, deren Bindungsenergien z. B. bei Kikas *et al.* [93] tabelliert sind.

Die Tatsache, dass jedes gemessene Elektron im Detektor mehrere Pixel erleuchtet und deshalb mehrfach gezählt wird, führt dazu, dass die gemessenen Intensitäten nicht mehr der Poisson-Statistik unterliegen. Um diesem Effekt zugunsten einer korrekten Fehlerbetrachtung entgegenzuwirken, wurden die gemessenen Intensitäten mit einem konstanten Faktor (0,1) multipliziert. Dieser Faktor wurde aus unstrukturierten Bereichen des Spektrums mit konstanter Zählrate bestimmt.

Die Nichtlinearität des Detektors hatte bei den gemessenen Zählraten keinen großen Einfluss.

Die Messungen wurden bei einer Analysatorpassenergie von 5 eV durchgeführt, um eine möglichst hohe Transmission bei niedrigen kinetischen Energien zu erreichen. Für

Elektronen mit Energien unter 1 eV fällt die Transmission stark ab, aber kinetische Energien von etwa 0,6 eV können noch ausgewertet werden.

Die gesamte apparative Auflösung von 80 meV wurde hauptsächlich von den Betriebsparametern des Elektronenanalysators bestimmt. Der Eintrittsspalt hatte eine Breite von 2,5 mm. Er war gekrümmt, wodurch eine bessere Energieauflösung erreicht wird.

Zusätzlich zur Normierung der Intensität der Spektren auf gleichen Speicherringstrom am Anfang der Messung wurde der Abfall des Stromes während der Erfassung eines Spektrums auf 2,2% bestimmt. Diese Korrektur wurde auf das Endergebnis in Abbildung 4.2 angewendet.

Die Effizienz des ICD-Prozesses als Zerfallskanal der Ne $2s^{-1}$ -Vakanz soll für eine Reihe verschieden großer Cluster quantitativ bestimmt werden. Die Cluster wurden in einer Überschalldüsenexpansion reinen Neons erzeugt und die angegebene mittlere Größe $\langle N \rangle$ wurde jeweils über die in Abschnitt 3.2.2 behandelten empirischen Skalierungsregeln ermittelt. Alternativ kann die Cluster-Größe auch über das Verhältnis von Oberflächen- zu Volumenanteil eines geeigneten Photoelektronensignals bestimmt werden [15]. Wendet man diese Methode auf die Ne $2s$ -Linie an, so sind die erhaltenen Cluster-Größen etwa um den Faktor 2 größer als die Abschätzungen über die Skalierungsregeln. Es sei darauf hingewiesen, dass die verwendete konische Düse mit einem Durchmesser von 100 μm , einem halben Öffnungswinkel von 15° und einer Länge von nur 275 μm möglicherweise zu kurz ist, um eine vergleichbare vollständige Cluster-Erzeugung wie in [70, 74] zu ermöglichen, doch der eigentliche Grund für diese Abweichung ist nicht bekannt. Um Vergleiche mit anderen Arbeiten zu ermöglichen, sind die Expansionsparameter in Tabelle 4.1 angegeben.

Das ICD-Spektrum großer Ne-Cluster ist bekannt [7]. Es hat eine symmetrische Form

Tabelle 4.1: Expansionsbedingungen und Cluster-Größe

p_0 (mbar)	T_0 (K)	$\langle N \rangle$ (Atome)
510	55,3	47,3
490	51,1	65,8
464	46,4	97,2
431	41,3	152,9
419	39,4	184,3
412	38,2	209,2
701	40,8	512,0

und befindet sich bei kinetischen Energien zwischen 0,6 und 2 eV. Prinzipiell kann man die Effizienz dieses Prozesses bestimmen, indem man die Intensitäten des ICD-Signals und der Ne 2s-Photolinie miteinander vergleicht. In der Praxis gibt es jedoch einige Besonderheiten, die man berücksichtigen muss, um aussagekräftige Resultate zu erhalten.

1. Im Bereich niedriger kinetischer Energien variiert die Transmissionsfunktion des Elektronenanalysators stark, weswegen sie exakt bestimmt werden muss.
2. Neben dem ICD-Signal findet man bei der Photoionisation ausgedehnter Systeme weiterhin niederenergetische Elektronen, die aus inelastischen Streuprozessen im Material stammen. Sie bilden ein breites und strukturloses Hintergrundsignal. Ionisationsmessröhren und von direkter oder gestreuter Synchrotronstrahlung getroffene metallische Apparaturteile bilden weitere Quellen für langsame Elektronen. Das Hintergrundsignal muss genau bestimmt, charakterisiert und von den Messdaten subtrahiert werden.
3. Zahlreiche Korrelationsatelliten, die im atomaren Fall zur $2p^4nl$ -Konfiguration gehören, liegen etwa bei Bindungsenergien zwischen 55 und 80 eV. Dies ist auch der geeignete Photonenenergiebereich für die gewünschten Messungen, weshalb sich diese Satelliten mit dem ICD-Signal überlagern und für die Analyse subtrahiert werden müssen. Es hat sich gezeigt, dass diese Satellitenlinien in Clustern eine Verbreiterung erfahren und aufspalten können [94].

Die verschiedenen Cluster-Größen wurden im Experiment durch Variation von Stagnationsdruck p_0 und Düsentemperatur T_0 eingestellt. Die Bandbreite erstreckte sich von fast atomaren Partikeln bis zur maximalen Größe, die mit der verwendeten Apparatur problemlos hergestellt werden kann. Alle Spektren wurden bei einer festen Photonenenergie von 60,5 eV aufgenommen.

Die Intensitäten des ICD-Signals und der Ne 2s-Linie wurden mit zwei verschiedenen Methoden bestimmt. In der ersten Variante wurden die Signale abzüglich eines linearen Hintergrundes integriert und die bereits erwähnten überlagerten Satellitenlinien wurden subtrahiert. In der zweiten Variante wurde ein Spektrum von isolierten Monomeren abgezogen, bevor die Flächen unter den Signalen bestimmt wurden. Seine Intensität wurde für jede Cluster-Größe derart skaliert, dass der Betrag der Differenz im Bereich der unkondensierten Ne 2s-Linie minimal wurde. Ein typisches Differenzspektrum, das nur noch das isolierte Cluster-Signal enthält, ist in Abbildung 4.1 gezeigt. Die Ergebnisse beider Methoden stimmen nicht exakt miteinander überein. Die Differenz beider Resultate ist jedoch ein gutes Maß für eine Abschätzung des Fehlers bei der

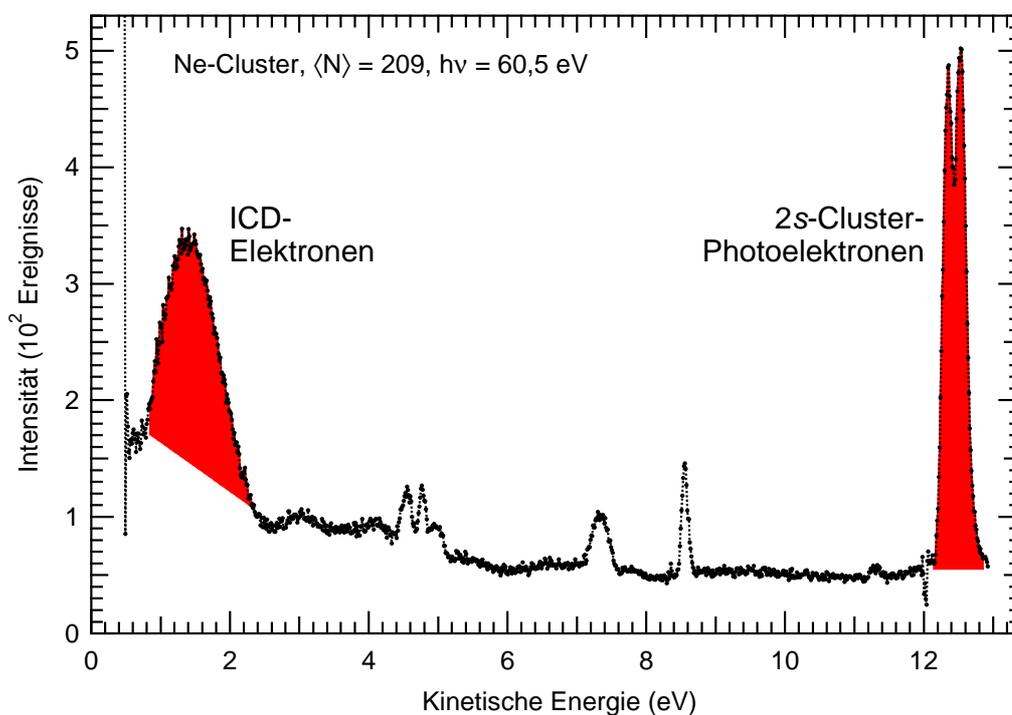


Abbildung 4.1: Dargestellt ist die Elektronenintensität als Funktion der kinetischen Energie. Vom Originalspektrum wurde ein skaliertes und energetisch verschobenes Monomerspektrum abgezogen, weswegen nur der Cluster-Beitrag zu sehen ist. Das ICD-Signal und die Ne $2s$ -Photolinie der Cluster sind farbig unterlegt dargestellt.

Bestimmung der Flächen unter den Signalen durch eine nicht zweifelsfreie Ermittlung des Untergrundes. Dieser Wert wurde in die Fehlerbalken in Abbildung 4.2 ebenso wie die Fortpflanzung des statistischen Fehlers eingearbeitet. Eine weitere experimentelle Fehlerquelle ist die Ungenauigkeit bei der Transmissionsbestimmung des Analysators. Sie ist nicht in den Fehlerbalken enthalten, da sie alle Datenpunkte in derselben Art und Weise beeinflusst. Dieser Skalierungsfehler kann auf 10% abgeschätzt werden, d. h., dass ein angegebenes Verhältnis von 1,0 zwischen 0,9 und 1,1 liegen kann.

Die auf das primäre $2s$ -Photoelektronensignal normierte Intensität des interatomaren Coulomb-Zerfalls von Ne $2s^{-1}$ -Zuständen in Neon-Clustern ist in Abbildung 4.2 als Funktion der mittleren Cluster-Größe $\langle N \rangle$ dargestellt. Das Verhältnis ist über den gesamten untersuchten Größenbereich recht konstant und nahe Eins. Der niedrige Kondensationsgrad in der Expansion bei der Erzeugung kleiner Cluster und die damit verbundene niedrige Zählrate in den Cluster-Signalen führen zu größeren

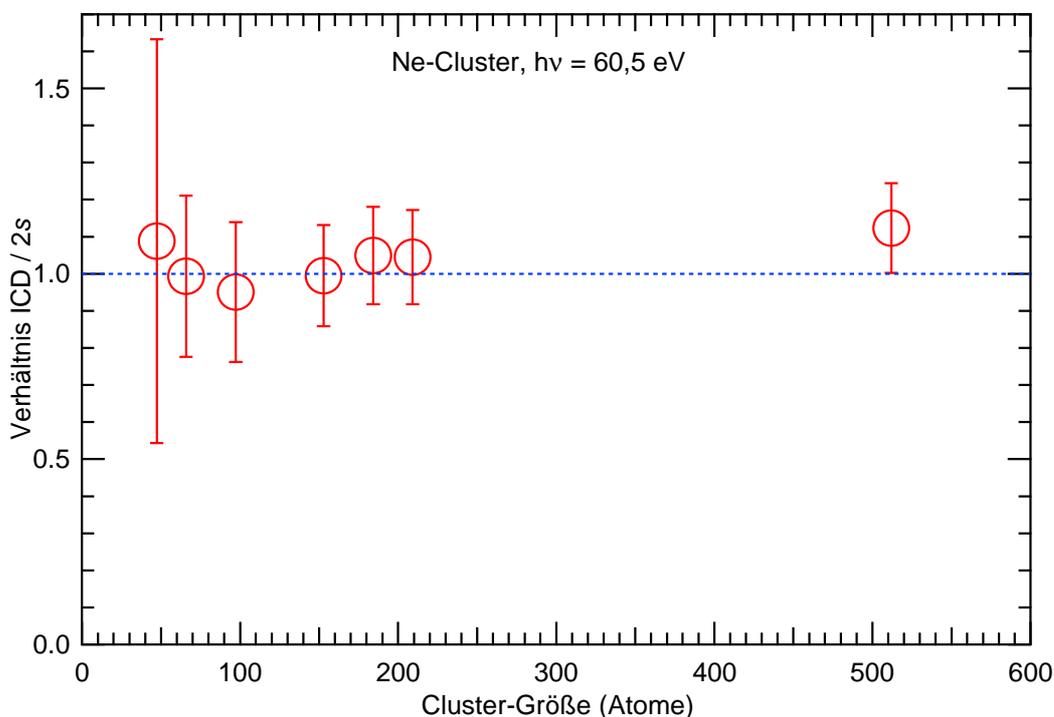


Abbildung 4.2: Verhältnis von ICD- zur $2s$ -Intensität in Ne-Clustern als Funktion der mittleren Cluster-Größe $\langle N \rangle$. Wie erwartet, ist dieses Verhältnis nahe Eins. Mögliche Gründe für die Abweichung bei größeren Clustern werden im Text diskutiert. Ein Skalierungsfehler der vertikalen Achse in der Größenordnung von 10% ist nicht in den Fehlerbalken enthalten, siehe Text.

statistischen Fehlerbalken. Das ICD-Signal ist in derselben Größenordnung wie das Ne $2s$ -Photoelektronensignal. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass tatsächlich jede einzelne Innervalenzvakanz über ICD relaxiert. ICD ist ein äußerst schneller Vorgang und er dominiert, wie von Cederbaum *et al.* [5] vorhergesagt, über alle konkurrierenden Prozesse.

Bei genauerer Betrachtung erkennt man einen leichten Anstieg des Verhältnisses zu größeren Clustern hin, obwohl sein Wert innerhalb des Fehlerintervalls bei allen Datenpunkten konstant bei Eins oder leicht darüber liegt. Eine mögliche Erklärung für einen leichten Anstieg liefert das folgende Argument: beide Elektronenarten, die langsamen ICD-Elektronen und die schnelleren $2s$ -Elektronen, stammen von nahezu demselben Platz im Cluster und müssen auf ihrem Weg zum Detektor deshalb gemittelt dieselbe Strecke durch das Material des Clusters zurücklegen und dieselbe Anzahl von Cluster-Bausteinen passieren. Aufgrund ihrer unterschiedlichen kinetischen Energien besitzen sie aber auch unterschiedliche inelastische Streuquerschnitte.

Ihre mittleren freien Weglängen sind unterschiedlich, wobei der Wert für schnellere Elektronen kleiner ist [19]. Dieser Effekt führt zu einem Anstieg des Verhältnisses von ICD-Elektron zu Photoelektron, der auch im Experiment beobachtet wurde, jedoch kann dies nicht auf einem statistisch signifikanten Niveau bewiesen werden.

Abschließend soll an dieser Stelle auf eine weitere wichtige Beobachtung eingegangen werden. Während die theoretischen und experimentellen Arbeiten am Ne-Dimer eine nichtverschwindende Intensität langsamer Elektronen mit kinetischen Energien nahe 0 eV berichten [29, 45], konnte dies im vorliegenden Experiment an großen Ne-Clustern nicht bestätigt werden. Vielmehr erfuhren die Intensitäten bei Energien unter 1 eV eine signifikante Abschwächung. Wie schon erwähnt, zeigt die Transmissionsfunktion des verwendeten Analysators ein Verhalten, welches diese Beobachtung verstärkt. Dennoch ist davon auszugehen, dass diese Beobachtung nicht allein ein apparativer Effekt ist. Eine mögliche Erklärung liefert die Tatsache, dass im Fall des Dimers die langsamsten ICD-Elektronen mit den schnellsten Ionenfragmenten der nachfolgenden Coulomb-Explosion korrelieren, siehe Abschnitt 2.3.1. Möglicherweise werden genau diese Zerfallskanäle in großen Clustern unterdrückt. Weiterhin sollte die ICD-Lebensdauer im Dimer die Lebensdauer in höher koordinierten großen Clustern übersteigen. Dadurch steht im kationischen Dimer nach der initialen Ionisation mehr Zeit für die Relaxation der Geometrie unter Einbeziehung der Kerndynamik zur Verfügung. Ein resultierender geringerer Kernabstand führt zu einer höheren Coulomb-Energie im dikationischen Dimer nach dem ICD-Prozess und somit zu einer höheren kinetischen Energie der Fragmentionen. Die kinetische Energie des ICD-Elektrons sollte um diesen Betrag reduziert sein. Außerdem schirmen Polarisierungseffekte in größeren Clustern die zurückbleibenden Ladungen besser ab, wodurch das emittierte Elektron im Vergleich zum Dimer eine größere kinetische Energie besitzt.

Zusammenfassung

Die eingangs gestellte Frage nach der Effizienz des interatomaren Coulomb-Zerfalls in Abhängigkeit von der Cluster-Größe kann in folgender Weise beantwortet werden: Im Fall großer Neon-Cluster ($\langle N \rangle = 50 - 600$ Atome) konnte ICD als der dominante Zerfallsprozess nach einer Ne $2s$ -Innervalenzionisation nachgewiesen werden. Nahezu jede einzelne Vakanz ist daran beteiligt, die Effizienz ist 100%. Daher kann dieses Verhalten in jedem schwach gebundenen, ausgedehnten System, in dem ICD energetisch möglich ist, erwartet werden.

Kapitel 5

Resonanter ICD

Die bisherigen theoretischen und experimentellen Arbeiten zu ICD konzentrierten sich auf die Autoionisation einfach ionisierter Zustände. Jedoch inspiriert die Existenz des lokalen resonanten Auger-Prozesses in isolierten oder agglomerierten Monomeren zur Untersuchung vergleichbarer resonanter nichtlokaler Zerfallsprozesse in schwach gebundenen, ausgedehnten Systemen, siehe Abschnitt 2.3.2.

Um erstmals einen Hinweis auf solch einen Effekt zu erhalten, wurde von mir in einem Experiment mit Anregungsenergien unterhalb der Ne $2s$ -Schwelle nach ICD-ähnlichen Elektronen gesucht. Es sollte untersucht werden, ob die bekannten Resonanzen unterhalb der Schwelle einen Einfluss auf die Elektronenausbeute haben.

Das einzige mir bekannte nichtkoinzidente Photoemissionsexperiment an Neon-Clustern in diesem Energiebereich [18] aber oberhalb der Ne $2s$ -Schwelle betrachtet die inelastischen Energieverluste von $2p$ -Elektronen bei der Anregung von exzitonischen Zuständen. Dabei werden im Cluster delokalisierte gebundene Elektron-Loch-Paare erzeugt. In atomarer Schreibweise heißen diese Zustände $\text{Ne}(2p^{-1}3s) \text{Ne}(2p^{-1}) \text{Ne}_{N-2}$ und $\text{Ne}(2p^{-1}3p) \text{Ne}(2p^{-1}) \text{Ne}_{N-2}$, wobei N für die Anzahl der Atome im Cluster steht. Ihre Bildung kann in einem Zweistufenmodell beschrieben werden, bei dem im ersten Schritt ein $2p$ -Elektron ionisiert wird und danach in einem zweiten Schritt auf dem Weg durch den Cluster an einem anderen Cluster-Bestandteil bei der Bildung eines Exzitons Energie verliert. Die Energieverluste des Photoelektrons betragen dabei $17,6 \pm 2$ eV, bzw. $19,8 \pm 3$ eV [18]. Bei einer Bindungsenergie der Ne $2p_{1/2}$ -Photolinie von 21,7 eV [43] liegt die Energie zur Erzeugung der Exzitonen mit dem höchsten möglichen Wert bei 41,5 eV und damit nur wenige eV unterhalb der Ne $2s$ -Schwelle, weshalb diese Signale teilweise mit denen der gesuchten ICD-ähnlichen Elektronen überlappen. Auf diese exzitonischen Satelliten soll in diesem Kapitel kurz eingegangen werden.

Um einen resonanten Prozess beobachten zu können, muss die verwendete Anregungsenergie in feinen Schritten justiert werden können, um ein Elektron möglichst genau aus seinem gebundenen energetischen Anfangszustand in einen gebundenen, angeregten Zustand anzuheben. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Vorgang ist u. a. davon abhängig, wie exakt die zugeführte Energie mit dieser Energiedifferenz übereinstimmt. Das Photoabsorptions- und Photoemissionsverhalten dicker, kondensierter Neonschichten wurde bereits untersucht und dient als interessanter Vergleich für die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse [95, 96]. Experimentell und theoretisch ermittelte Resonanzenergien in atomarem Neon wurden z. B. in Referenz [97] behandelt.

Das hier beschriebene Experiment wurde am Strahlrohr U125/1-PGM [98] bei BESSY mit der in den Abschnitten 3.2 bis 3.4 beschriebenen Apparatur durchgeführt. Die Cluster wurden in einer Überschall-expansion von Neon (Reinheit: 99,999%, Air Liquide) durch eine mit flüssigem Helium gekühlte Düse (Durchmesser: 80 μm , halber Öffnungswinkel: 15°, Konuslänge: 1100 μm) [81] erzeugt. Eine Düsentemperatur T_0 von 43 K und ein Stagnationsdruck p_0 von 428 mbar führten in dieser Konfiguration nach empirischen Skalierungsregeln, siehe Abschnitt 3.2.2, zu einer mittleren Cluster-Größe von $\langle N \rangle \approx 78$ Atomen.

Druck und Temperatur variierten während der gesamten Messung um weniger als $\pm 7\%$, bzw. weniger als $\pm 2\%$. Der Kondensationsgrad der Expansion wurde unter der Annahme, dass der atomare $2s$ -Wirkungsquerschnitt identisch dem im Cluster ist anhand der Photoelektronenspektren zu 63% bestimmt.

Für alle gemessenen Spektren wurden die im Abschnitt 3.6 genannten Effekte und Fehlerquellen evaluiert und gegebenenfalls korrigiert. Die Transmissionsfunktion des Elektronenanalysators wurde mit Hilfe der Ne $2s$ -Photolinie von gasförmigem Neon bestimmt. Es wurde jedoch keine Korrektur vorgenommen. Bei Energien unterhalb von 0,5 eV fällt die Transmission stark ab, so dass für diesen Bereich keine quantitativ korrekten Werte präsentiert werden können. Die Nichtlinearität des Elektronendetektors wurde mit einer Intensitätsserie der Ar $3p$ -Photolinie überprüft. Eine Korrektur wurde nicht vorgenommen, da der maximale Fehler etwa 8% beträgt. Die Korrektur der kinetischen Energieachse des Analysators wurde wie beschrieben durchgeführt. Die Korrektur der Photonenenergie erfolgte, indem für die Bindungsenergie der atomaren Ne $2s$ -Photolinie ein Wert von 48,475 eV [99, 100] angenommen wurde. Die Energieauflösung von 170 meV wurde hauptsächlich durch die Auflösung des Strahlrohres bestimmt, dessen Austrittsspalt 500 μm geöffnet war. Das verwendete Gitter hatte 300 Linien pro mm. Der Analysatorspalt des Elektronenspektrometers war 1 mm geöffnet und die Passenergie betrug 5 eV.

Die Abbildungen 5.1 und 5.2 geben einen Überblick über die Spektren, welche unter

den beschriebenen Bedingungen aufgenommen wurden. Die Photonenenergie wur-

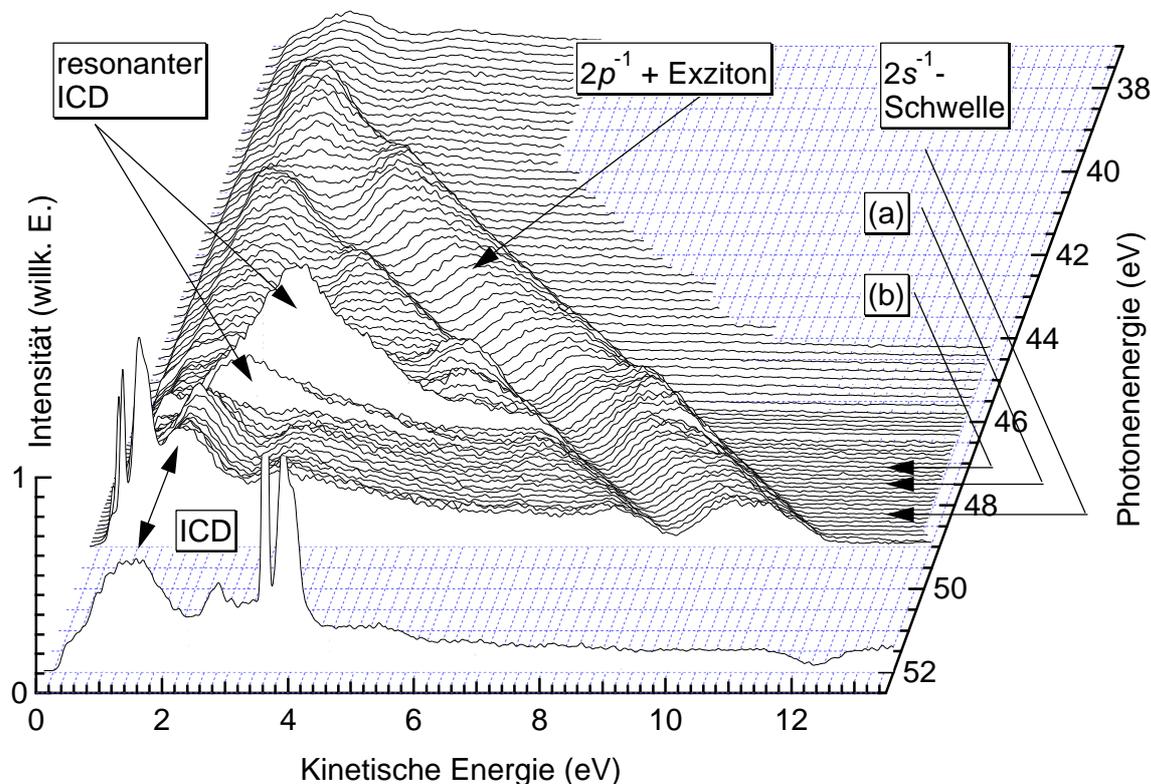


Abbildung 5.1: Elektronenspektren von Neon-Clustern bei niedrigen kinetischen Energien. Die Anregung erfolgte durch Photonen mit Energien um die Ne $2s$ -Schwelle. Bei zwei Photonenenergien unterhalb der $2s$ -Schwelle können resonant verstärkte ICD-ähnliche Signale, z.B. (a) und (b), identifiziert werden. Weiterhin können bei allen außer den niedrigsten Photonenenergien zwei Linien beobachtet werden, deren Ursache im inelastischen Energieverlust der $2p$ -Photoelektronen durch die Erzeugung von exzitonischen Zuständen im Cluster liegt [18]. Diese erscheinen bei fester Bindungsenergie, während die ICD-ähnlichen Signale bei fester kinetischer Energie gemessen werden. Für eine bessere Darstellbarkeit wurden die Spektren über 10 Punkte binomisch geglättet, was einem Energiebereich von ca. 120 meV entspricht.

de im Bereich zwischen 37 und 52 eV in Schritten von 0,2 eV variiert. Man erkennt mehrere Phänomene in diesen Bildern. Ne $2s$ -Photoelektronen sind nur oberhalb der Ne $2s$ -Ionisationsschwelle sichtbar. Ihre kinetische Energie ändert sich, wie erwartet, mit der Photonenenergie. Bei etwas höheren kinetischen Energien findet man das Ne $2s$ -Photoelektronensignal des Clusters, welches aus einer Oberflächen- und einer Volumenkomponente besteht. Bei Photonenenergien oberhalb der Ne $2s$ -Schwelle und bei einer

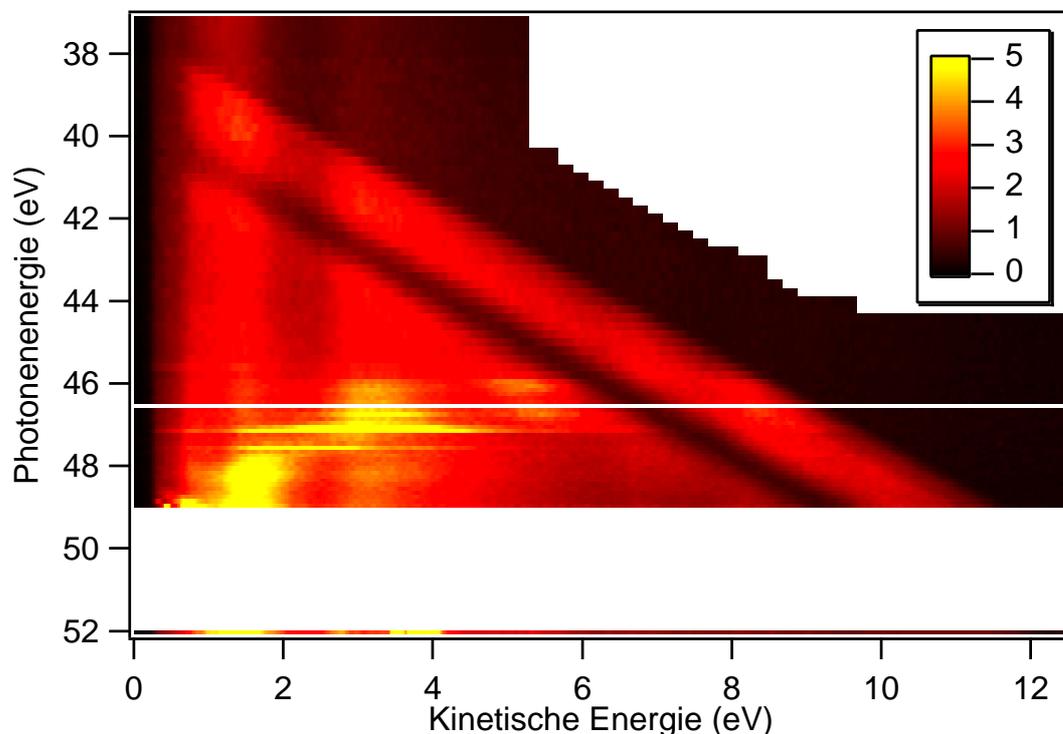


Abbildung 5.2: Farbcodierte Darstellung des Datensatzes aus Abbildung 5.1.

festen kinetischen Energie von etwa 1,2 eV können ICD-Elektronen detektiert werden, wie schon von Marburger *et al.* [7, 56] beschrieben wurde. In diesem Energiebereich kann es zu einer Überlagerung mit Streuelektronen aus anderen Prozessen kommen, was zu einer Verringerung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses führt.

Die wichtigste neue Erkenntnis dieser Messung ist jedoch das Auftreten von Elektronensignalen bei Anregungsenergien *unterhalb* der Ne $2s$ -Schwelle, die eine ähnliche kinetische Energie besitzen wie die ICD-Elektronen. Auf diese soll im Folgenden näher eingegangen werden. Insbesondere werde ich Hinweise diskutieren, dass sie aus einem nichtlokalen Zerfallsprozess stammen, bei dem eine Ne $2s$ -Vakanz in Anwesenheit eines angeregten Elektrons durch ein Valenzelektron aufgefüllt wird, während ein Elektron eines benachbarten Cluster-Bausteins emittiert wird.

Neben diesem ICD-ähnlichen Signal kann man bei allen außer bei den niedrigsten Photonenenergien ein diskretes Signal bei einer festen Bindungsenergie detektieren. Es ändert seine kinetische Energie mit der Photonenenergie. Bei höheren Bindungsenergien, d. h. niedrigeren kinetischen Energien, schließen sich eine weitere Anregung und ein glattes Kontinuum an. Diese Strukturen können durch die oben erwähnte Bildung von Exzitonen und die Anregung von Interbandübergängen durch $2p$ -Photoelektronen

erklärt werden, welche im Cluster inelastisch gestreut werden [18]. Diese exzitonischen Satelliten wurden jedoch bisher noch nie so nah an ihrer Schwelle beobachtet.

In Abbildung 5.3 werden die Spektren, die in Abbildung 5.1 mit „resonanter ICD“ bezeichnet wurden, jeweils mit einem Spektrum verglichen, das bei einer um 0,2 eV höheren Photonenenergie gemessen wurde. Die resonante Natur der Verstärkung im Bereich kinetischer Energien von 1–3 eV [Bereich (a)] und von 1,5–4 eV [Bereich (b)] ist deutlich zu erkennen. Die Photonenenergien, bei denen diese Überhöhungen auftreten, können mit einer veröffentlichten Arbeit von Wiethoff *et al.* zur Elektronenausbeute und zur Ionendesorption von kondensiertem Neon verglichen werden [96]. Dort wurden die Oberflächen- und Volumenkomponenten der $2s \rightarrow 3p$ -Anregung bei 46,4, bzw. 46,9 eV beobachtet. Obwohl diese Photonenenergien um 0,7, bzw. 0,6 eV kleiner sind als die in dieser Arbeit gemessenen, sollen die beiden Resonanzen in Abbildung 5.3 in den Bereichen (b) und (a) als Oberflächen-, bzw. Volumenkomponenten der $2s \rightarrow 3p$ -Anregung in den Clustern identifiziert werden. Es sei darauf hingewiesen, dass die $2s$ -Ionisationspotentiale von Oberflächen- und Volumenkomponenten etwas größerer Ne-Cluster in früheren Arbeiten zu 48,22, bzw. 48,03 eV bestimmt wurden [57]. Im Vergleich dazu geben Wiethoff *et al.* die Oberflächen- und Volumenbindungsenergien im Falle dicker Neonschichten mit 47,9(1), bzw. 47,7(1) eV¹ an [96]. Bei einer Differenz von etwa 0,3 eV sind diese Werte ebenfalls kleiner als die Cluster-Werte. Gründe für diese Abweichung könnten im unterschiedlichen Verhalten von Clustern und unendlich ausgedehntem Volumenmaterial oder in einer unterschiedlichen Energiekalibrierung liegen. Während das $2s$ -Ionisationspotential der Oberflächenatome in allen Fällen größer als das der Volumenkomponente ist, ist die benötigte Energie für die $2s \rightarrow 3p$ -Anregung nach Referenz [96] für Volumenmaterial größer als für Oberflächenatome. Beide Werte sind wesentlich größer als die korrespondierende Energie in atomarem Neon mit 45,5442(50) eV [97]. Die Anhebung der Anregungsenergie für niedrige Rydberg-Zustände im Volumenmaterial wurde von Wiethoff *et al.* als eine Kombination aus negativer Elektronenaffinität und Abschirmeffekten erklärt. Die negative Elektronenaffinität bewirkt eine energetische Anhebung der oberen Grenze der Rydberg-Serie, während die Abschirmeffekte zu einer Komprimierung der Rydberg-Zustände führen. Deswegen befindet sich die Energie für die Anregung von Oberflächenatomen zwischen den Werten für freie Atome und Volumenmaterial.

Die in dieser Arbeit und auch von Wiethoff *et al.* getroffene Zuordnung der Resonanzen wird durch folgende Tatsache unterstützt: Das Verhältnis der integralen Signale der resonanten ICD-Elektronen von Oberflächen- und Volumenplätzen [Bezeichnungen (b)

¹In Referenz [96] ist als Volumenionisationspotential ein Wert von 49,1 eV angegeben. Er bezieht sich auf den unteren Rand des Leitungsbandes. Addiert man die negative Elektronenaffinität von kondensiertem Neon (-1,4 eV, [101]) dazu, so ergibt sich der im Text angegebene Wert.

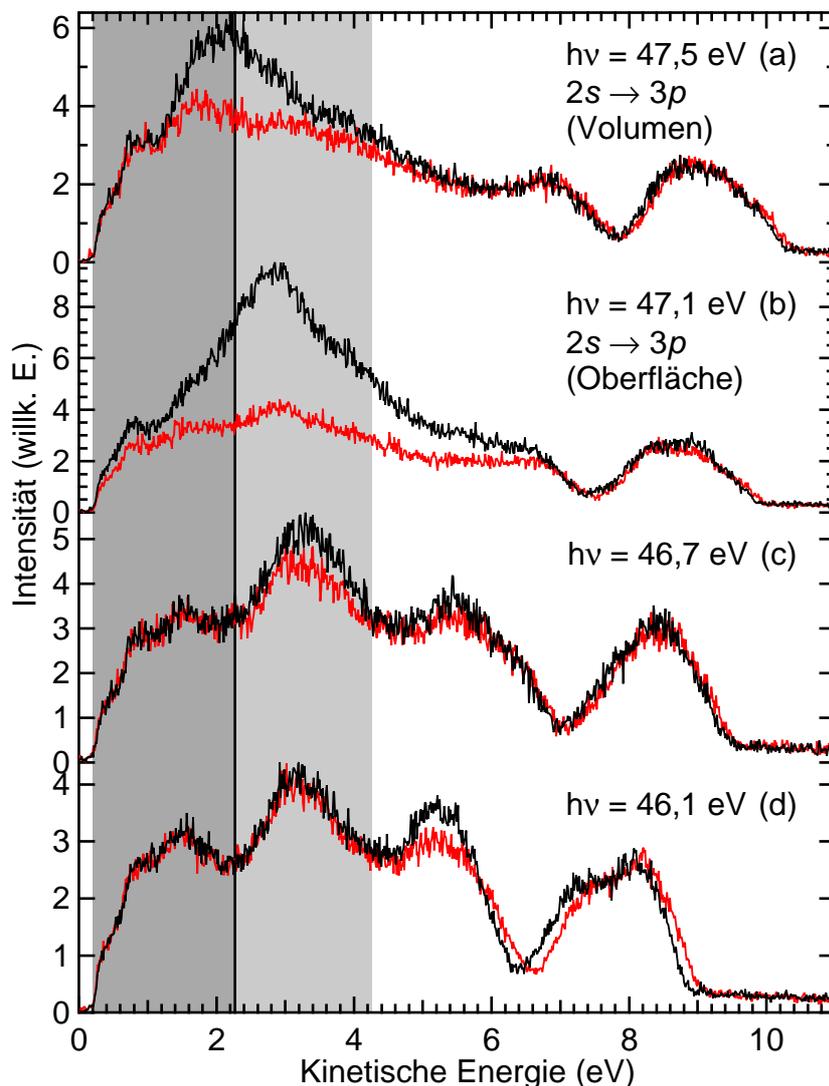


Abbildung 5.3: Ausgewählte Elektronenspektren aus Abbildung 5.1. In den vier Bereichen der Abbildung werden Spektren direkt auf der Resonanz (schwarze durchgezogene Linien) mit nichtresonanten verglichen. Die Photonenergie der Resonanzen ist angegeben, die Anregungsenergie der Vergleichsspektren war jeweils 0,2 eV höher. Energien, die in Abbildung 5.1 mit „resonanter ICD“ bezeichnet sind, sind in den Bereichen (a) und (b) zu sehen. Es ist klar zu erkennen, dass bei bestimmten Energien ICD-ähnliche Signale auftreten. Die Bereiche (c) und (d) werden im Text diskutiert. Die integrierte Intensität der beiden grauen Regionen ist in Abbildung 5.4 dargestellt.

und (a)] beträgt etwa 1,5 und ist somit mit dem Verhältnis der Oberflächen- und Volumenkomponenten der 2s-Photoelektronenlinie mit einem Wert von 1,3 vergleichbar.

Die leichte Abweichung kann nicht mit inelastischen Streuprozessen im Cluster erklärt werden, da beide Elektronentypen eine vergleichbare kinetische Energie besitzen. Desweiteren wurde eine detailliertere Analyse des Elektronensignals bei niedrigen kinetischen Energien durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden zwei kinetische-Energie-Intervalle bei 0,2–2,27 eV und 2,27–4,26 eV (schattierte Bereiche in Abbildung 5.3) definiert. Abbildung 5.4 zeigt die Änderung der integrierten Fläche der Signale in diesen beiden Regionen als Funktion der Photonenenergie. Ein Untergrund wurde nicht abgezogen. Wie aus Abbildung 5.3 ersichtlich, können die Resonanzen (a) und (b) in

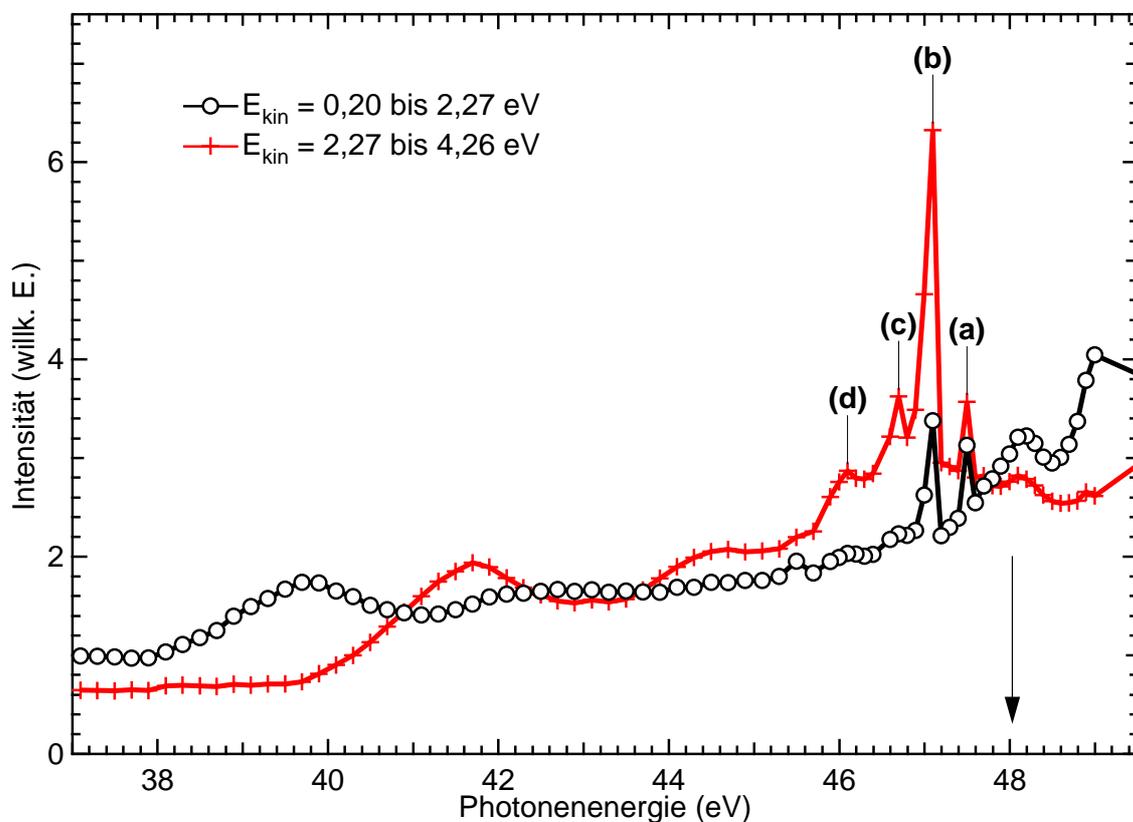


Abbildung 5.4: Integrierte totale Elektronenintensität in den kinetischen Energieintervallen 0,2–2,27 eV (Kreise) und 2,27–4,26 eV (Kreuze) aufgetragen über der Photonenenergie. Der Pfeil gibt die 2s-Ionisierungsenergie für Volumenmaterial an. Die Bezeichnungen (a)–(d) stimmen mit den vier Bereichen in Abbildung 5.3 überein.

der Elektronenausbeute bei niedrigen kinetischen Energien beobachtet werden. Beide haben eine Breite von mindestens 200–300 meV. Da die ICD-Elektronen oberhalb der 2s-Schwelle eine kinetische Energie von 1,2 eV [7, 56] besitzen, scheint es einleuchtend, dass die unterhalb der Schwelle beobachteten Elektronen aus ICD-ähnlichen *spectator*-

Prozessen des Typs



(N ist die Anzahl der Atome pro Cluster) stammen, welche Elektronen bei einer etwas höheren kinetischen Energie erzeugen, da eine der Endzustandsvakanzen besser abgeschirmt ist.

Daneben offenbart die Ausbeute von Elektronen mit einer kinetischen Energie um 3 eV zwei weitere, weniger ausgeprägte Signale bei niedrigeren Photonenenergien, welche mit (c) und (d) bezeichnet wurden. Eine Untersuchung der Elektronenspektren (Abbildung 5.3) zeigt eine Überhöhung der Intensität im exzitonischen Teil des Spektrums. Die einzigen Ne-Resonanzen mit niedrigeren Energien als die $2s \rightarrow 3p$ -Anregung sind die neutralen Doppelanregungen in $2s^2 2p^4 3s 3p$ -Zustände. Diese konnten in Ionendesorptionsexperimenten an kondensiertem Neon bei 46,1 eV (Volumenkomponente) und 45,5/45,8 eV (zwei Oberflächenkomponenten) beobachtet werden [96]. Es scheint plausibel, dass diese Anregungen in $2p^{-1}$ -Zustände autoionisieren und auf diese Weise die Ausbeute der inelastischen $2p$ -Satelliten verstärken. Im Unterschied zur herkömmlichen Photoionisation ist bei der Bildung dieser Satelliten ein Energieverlustmechanismus beteiligt, welcher von der ursprünglichen Anregung komplett entkoppelt ist. In Abbildung 5.5 ist die integrierte Fläche unter dem ersten Exziton als Funktion der Photonenenergie dargestellt. Sie zeigt eine signifikante Überhöhung bei Photonenenergien zwischen 46,3 und 47,2 eV, was als Kopplung zwischen dem exzitonischen Satellit und Doppel- und Rydberg-Anregungen interpretiert werden kann.

In diesem Zusammenhang möchte ich auf die Arbeit von Haensel *et al.* [95] hinweisen, in der die Abschwächung elektromagnetischer Strahlung durch festes Neon gemessen wurde. Das Experiment ist hauptsächlich volumenempfindlich und die angegebene Photonenenergie der ersten $2s$ -Resonanz ähnelt dem von Wiethoff *et al.* ermittelten Wert für Volumenankregungen [96]. Das Absorptionssignal zeigt ein Fano-Profil, das, wie oben bereits vermutet, auf eine Wechselwirkung zwischen der Resonanz und dem direkten $2p$ -Photoionisationskanal hinweist. Viel wichtiger aber ist die Tatsache, dass Haensel *et al.* eine im Vergleich zum atomaren Fall signifikante Verbreiterung der Resonanz beobachteten, die sie damals nicht erklären konnten. An dieser Stelle soll die Verbreiterung als Folge der Verringerung der Lebensdauer der Resonanz durch den in diesem Kapitel vorgeschlagenen resonanten ICD-Mechanismus interpretiert werden.

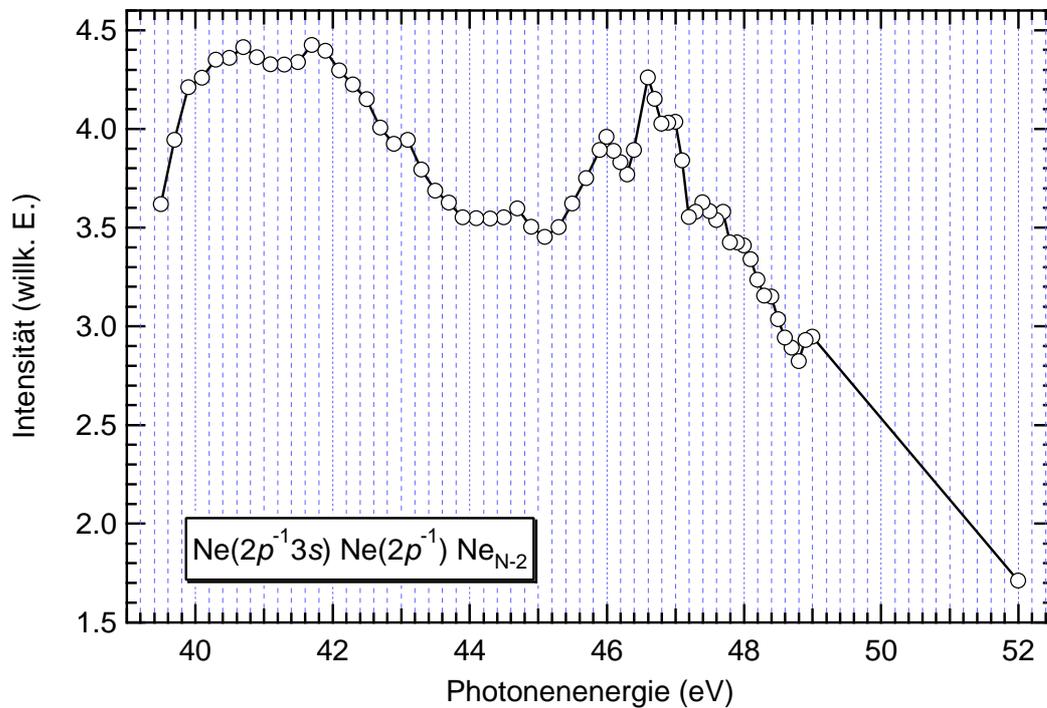


Abbildung 5.5: Photonenergieabhängige totale Elektronenausbeute des ersten exzitonischen Satelliten. Im Bereich zwischen 46,3 und 47,2 eV ist eine signifikante Überhöhung des Signals zu erkennen, die mit der Kopplung zwischen Satellit und Doppel-, bzw. Rydberg-Anregung erklärt werden kann.

Zusammenfassung

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Elektronen gemessen werden konnten, die aus ICD-ähnlichen Zerfällen in Neon-Clustern stammen, wobei die Anregungsenergien unterhalb der $2s$ -Schwelle lagen. Die Elektronenausbeute zeigt resonante Strukturen, die einer $2s \rightarrow 3p$ -Anregung zugeordnet werden können. Die Elektronen stammen aller Wahrscheinlichkeit nach aus einem Prozess, bei dem eine $2s^{-1}$ -Vakanz durch ein $2p$ -Elektron in Anwesenheit eines angeregten $3p$ -Beobachters aufgefüllt wird, während die freiwerdende Energie strahlungslos an einen benachbarten Cluster-Baustein übertragen wird, aus welchem ein Elektron emittiert wird. Deswegen erhält dieser Vorgang die Bezeichnung ‚resonanter ICD (RICD)‘, bzw. genauer ‚spectator-RICD‘.

Die geringere Signalintensität im Bereich kinetischer Energien zwischen 1,8 und 2,5 eV, siehe Abbildungen 5.1 und 5.2, ist vermutlich auf eine verminderte Transmis-

sionsfunktion des Analysators zurückzuführen. Die in diesem Kapitel präsentierten Schlussfolgerungen werden davon nicht beeinflusst.

Zusätzliche Hinweise auf resonanten ICD in Neon-Clustern unterhalb der Ne $2s$ -Schwelle wurden von Aoto *et al.* [102] gegeben. Diese Autoren beobachteten mit Hilfe eines Ion-Ion-Koinzidenzexperimentes die Coulomb-Explosion des Neon-Dimers im Anschluss an die Autoionisation. Dabei entstehen ein energetisches Ne^+ -Ion (kinetische Energie > 1 eV) und ein Rydberg-angeregtes Ne^* -Fragment. Die anschließende Autoionisation des angeregten Ne^* -Fragmentes erklärt die Doppelionisationsschwelle unterhalb der $2s$ -Ionisationsschwelle des Dimers. Frühere Hinweise auf einen Energietransfer zwischen benachbarten Monomeren in Clustern, der allerdings nicht zu einer Ionisation, sondern zur Bildung von exzitonischen Satelliten führt, wurden von einigen dieser Autoren für Edelgas-Cluster aus Argon, Krypton und Xenon gegeben [21].

Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen haben zu einer umfangreichen theoretischen Behandlung interatomarer Zerfallskanäle innerschalenangeregter Cluster inspiriert. So wurden am Beispiel des Mg-Ne-Dimers von Gokhberg *et al.* [54] die energetisch möglichen Zerfallsprozesse detailliert beschrieben und anhand der Zerfallsraten die Relevanz der Prozesse angegeben.

Kapitel 6

ICD als Werkzeug in der Strukturaufklärung

In diesem Kapitel soll anhand experimenteller Resultate eine qualitative Beschreibung des heteroatomaren ICD und seiner potentiellen Bedeutung für die Strukturanalyse gemischter Systeme gegeben werden. In einem zweiten Teil werden, ähnlich wie das in Abschnitt 4 für den homoatomaren ICD bei Neon getan wurde, quantitative Aussagen zur Effizienz dieses Prozesses gemacht. Die Temperatur der gemischten Cluster soll über die thermische Besetzung von Schwingungsanregungen im Grundzustand grob abgeschätzt werden.

6.1 Qualitative Untersuchung

In Chemie und Biochemie spielen nichtkovalent gebundene Systeme eine große Rolle [103]. Da derartige Bindungen, also Wasserstoffbrückenbindungen und van-der-Waals-Wechselwirkungen, schwach sind, unterscheiden sich die Eigenschaften der Subsysteme nicht sehr von denen der isolierten Atome oder Moleküle. Strukturinformationen über derartige Komplexe erhielt man bisher nur über indirekte Methoden, z. B. über den Vergleich verschiedener spektroskopischer Methoden mit quantenchemischen Rechnungen [103–106]. Diese Arbeiten betrachteten in vielen Fällen das Vibrationsspektrum des zu untersuchenden Komplexes im Frequenzbereich des IR oder fernen IR. Die Auswahl der Isomere wurde in jenen Experimenten unter anderem über eine kombinierte Anregung mit IR- und UV-Photonen erreicht [107, 108]. Als Voraussetzung für die Anwendung dieser Methoden muss der

zu untersuchende Komplex IR-aktive Schwingungsmoden und im Fall der resonanten Zwei-Photonen-Experimente ein geeignetes Chromophor besitzen. Von Systemen mit keiner dieser Voraussetzungen sind bedeutend weniger Strukturinformationen bekannt. Methoden, die an van-der-Waals-Clustern angewandt wurden, sind unter anderem Elektronenspektroskopie [17, 109], Oberflächenstreuung mit anschließender Massenspektroskopie [110] und Elektronenbeugung [111]. Berechnete Strukturinformationen zeigen weitaus mehr Details, als experimentell momentan zugänglich sind [112–114]. Elektronische Relaxationsprozesse, wie Auger-Zerfälle oder Röntgenfluoreszenz, haben sich als Methode zur Bestimmung der Elementzusammensetzung gemischter Systeme etabliert. Bei der Anwendung dieser Techniken wird in einem ersten Schritt ein Innerschalenloch erzeugt und es werden keine weiteren Anforderungen an das zu untersuchende System gestellt. Da solch ein Zerfallsprozess jedoch nicht sehr empfindlich auf die chemische Umgebung des ionisierten Ortes ist, ist er auch nicht geeignet, die durch eine nichtkovalente Bindung induzierten schwachen Energie- und Strukturänderungen aufzuklären. Im Unterschied dazu hängt der heteroatomare ICD-Prozess, dessen Prinzip im Abschnitt 2.3.3 ausführlich am Beispiel des Ne-Ar-Dimers erklärt wurde, sehr empfindlich von der Umgebung des ursprünglich angeregten Ortes ab. Entgegen der Intuition benötigt der ICD keine chemische Bindung zwischen den beiden Cluster-Plätzen, die an dem Energietransfer beteiligt sind. In einer neueren Untersuchung wurde der ICD-Mechanismus als ein Energieaustausch über ein virtuelles Photon interpretiert. Diese Betrachtungsweise und die damit verbundene Zerfallswahrscheinlichkeit gilt allerdings nur für den Grenzfall unendlich großer Bindungslängen. Für kleinere, realistische Kernabstände führt der zusätzliche Orbitalüberlapp zu einer ein bis zwei Größenordnungen höheren Rate [6]. Lediglich in wenigen Ausnahmefällen, wie dem des Ne-Ar-Dimers, ist der Überlapp so gering, dass das Bild des virtuellen Photons die richtige Größenordnung bei der Abschätzung der Zerfallswahrscheinlichkeit liefert.

Die Empfindlichkeit von ICD auf die chemische Umgebung wurde neben dieser Arbeit [115] allerdings noch nicht experimentell untersucht, da alle veröffentlichten Arbeiten zu ICD an homogenen Clustern durchgeführt wurden [7, 45, 46, 57, 102, 116]. Wie bereits ausgeführt, sind beim ICD die Valenzorbitale zweier benachbarter Cluster-Bausteine gleichzeitig involviert, von deren Energie die kinetische Energie des emittierten ICD-Elektrons, 7 eV im Fall des Ne-Ar-Dimers, abhängt. In diesem Kapitel wird über Experimente an gemischten Clustern mittlerer Größe aus Neon und Argon zur Untersuchung des heteroatomaren ICD berichtet.

Der experimentelle Aufbau wurde bereits in Abschnitt 3 detailliert beschrieben. Die Cluster wurden in einer Koexpansion von Neon und Argon (Reinheit: 99,999%) durch eine gekühlte konische Kupferdüse erzeugt. Der Düsendurchmesser betrug 80 μm und

die Konuslänge 1100 μm . Der halbe Öffnungswinkel des Konus hatte einen Wert von 15° . Die Photonen besaßen eine energetische Bandbreite von 85 meV und sie wurden vom Undulatorstrahlrohr UE52-SGM bei BESSY geliefert. Der Elektronenanalysator wurde mit einer Passenergie von 20 eV betrieben und seine Auflösung betrug etwa 134 meV.

Die Abbildungen 6.1 und 6.2 zeigen Elektronenspektren großer Ne-Ar-Cluster, die mit Photonenenergien oberhalb der Ne $2s$ -Schwelle angeregt wurden. Die Spektren wurden jeweils bei zwei verschiedenen Düsentemperaturen (oberer und unterer Bereich der Abbildungen) aufgenommen. Betrachtet man den linken Bereich der Bilder 6.1 und 6.2, so erkennt man in der Nähe der kinetischen Energie, für die ICD-Elektronen vorhergesagt wurden, ein Signal, das nur bei der niedrigeren der beiden Temperaturen sichtbar ist. Das Elektronensignal des interatomaren Coulomb-Zerfalls in $(\text{Ne}^+)_2$ -Endzustände, der prinzipiell auch möglich ist, wird bei viel kleineren kinetischen Energien erwartet, da das Ne $2p$ -Valenzorbital, aus dem das ICD-Elektron stammt, eine höhere Bindungsenergie als das Ar $3p$ -Orbital besitzt. In Experimenten an reinen Ne-Clustern wurde das ICD-Signal bei kinetischen Energien von etwa 1,6 eV beobachtet [7].

Die Bestimmung von Größe und Zusammensetzung gemischter Cluster, die in einer Koexpansion erzeugt wurden, ist schwierig. Häufig müssen zum Experiment molekulardynamische Simulationen für die gegebenen Expansionsparameter hinzugezogen werden [110, 113]. Für das hier gezeigte Experiment steht jedoch keine solche Simulation zur Verfügung. Im Folgenden soll gezeigt werden, dass die Expansionsbedingungen, wie sie in den unteren Bereichen der Abbildungen 6.1 und 6.2 vorlagen, zu kalten Argon-Clustern geführt haben, die mit einer nicht vollständig geschlossenen Lage aus Neonatomen bedeckt waren. Im Gegensatz dazu konnten sich bei den Expansionsbedingungen mit der höheren Düsentemperatur lediglich Argon-Cluster bei gleichzeitiger Anwesenheit von atomarem Neon bilden. Aus diesem Grund kann das Signal des heteroatomaren ICD als Monitor für die Ausbildung der schwachen Ne-Ar-Bindung verwendet werden. Bei genauerer Betrachtung des ICD-Signals erkennt man eine schwächere Struktur bei einer um etwa 1,2 eV höheren kinetischen Energie als die Hauptintensität. Das ist qualitativ in guter Übereinstimmung mit Rechnungen von Scheit *et al.* zu gemischtem ICD im Ne-Ar-Dimer unter Berücksichtigung der Kerndynamik der Endzustände [33]. In jener Arbeit wurden die höherenergetischen Signale mit Zerfällen vibrationsangeregter Dimer-Zustände mit $\nu = 1$ und $\nu = 2$ erklärt. Das Ne-Ar-Dimer besitzt im Grundzustand vier gebundene Vibrationsniveaus. Die experimentell beobachtete kinetische Energie des Misch-ICD-Signals von Neon und Argon in großen Clustern ist mit etwa 8 eV um ca. 1 eV größer als der für das Dimer errechnete Wert von 7 eV. In großen Clustern kann ein größerer Teil der

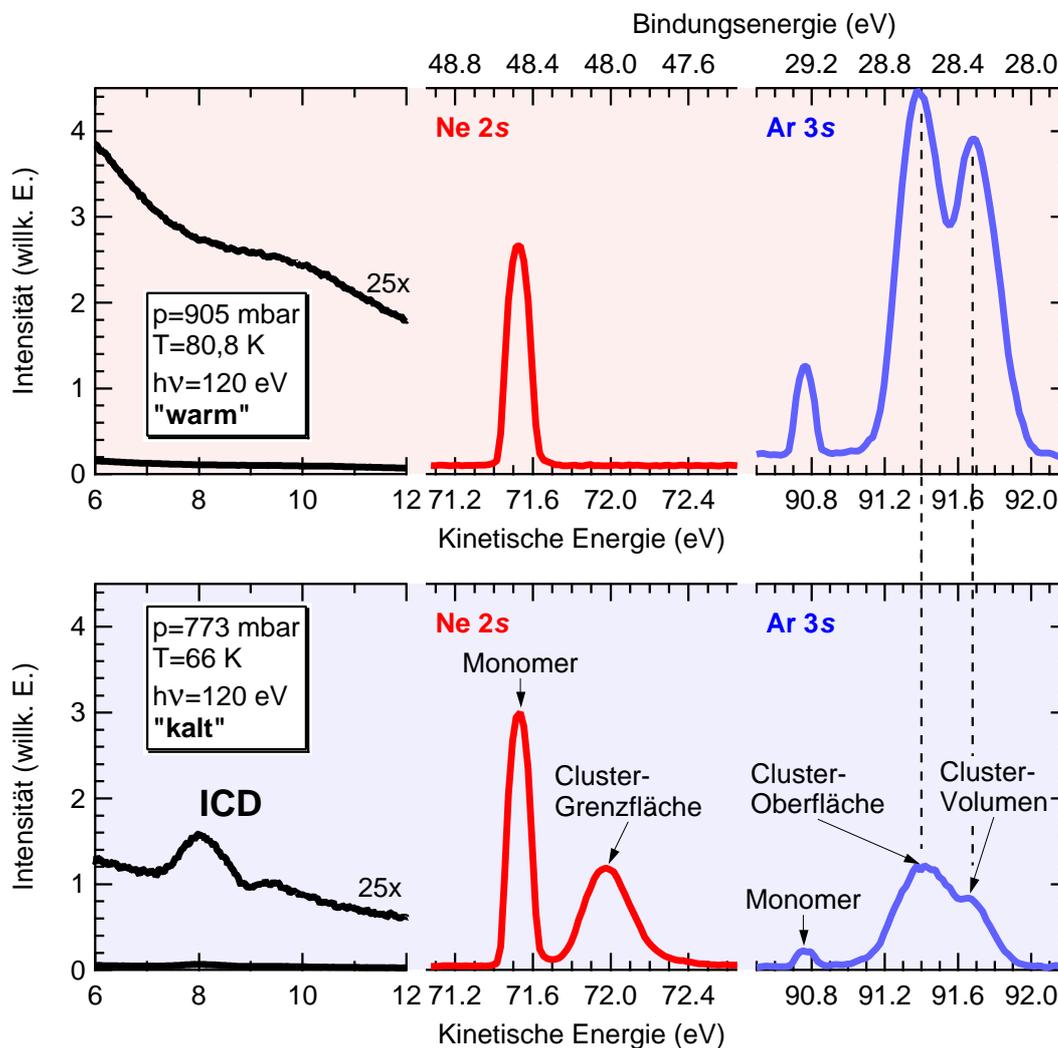


Abbildung 6.1: Spektren von Photoelektronen und zugehörigen ICD-Elektronen aufgenommen an einer Ne-Ar-Koexpansion. Für die Messungen im unteren Bereich der Abbildung wurden die Expansionsbedingungen so eingestellt, dass die Bildung von Ne-Ar-Misch-Clustern möglich war. Die Photoelektronenspektren zeigen Signale von Argon-Oberflächen- und Volumenplätzen (rechts) und von Neon-Grenzflächenplätzen (Mitte). Konsequenterweise kann bei diesen Bedingungen ein ICD-Signal detektiert werden (links). Bei einer höheren Expansionstemperatur können die Neonatome nicht mehr kondensieren und der Gasstrahl besteht nur noch aus reinen Argon-Clustern und atomarem Neon (obere Reihe). Das Neonspektrum zeigt nur noch den unkondensierten Monomeranteil (Mitte) und das ICD-Signal verschwindet komplett (links). Die Photonenenergie betrug 120 eV bei beiden Temperaturen. Die Intensitätsachse ist in willkürlichen Einheiten angegeben, aber die Skalierung ist für alle dargestellten Messungen gleich. Die Transmissionsfunktion des Analysators wurde mit der Ar 2p-Linie bestimmt und die einzelnen Spektren wurden mit konstanten Werten korrigiert.

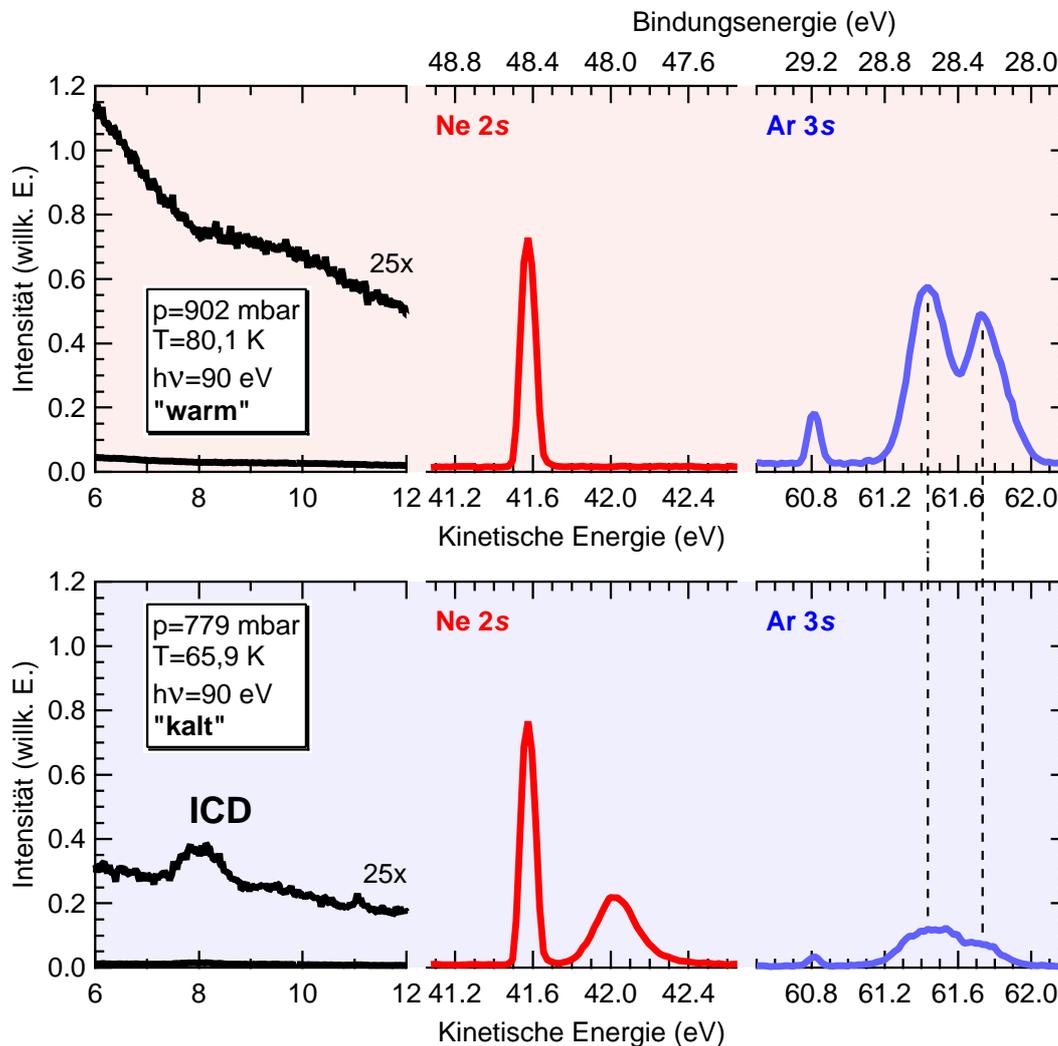


Abbildung 6.2: Elektronenspektren einer Ne-Ar-Koexpansion. Die Messungen sind mit den in Abbildung 6.1 gezeigten vergleichbar. Die Photonenenergie betrug diesmal jedoch 90 eV. Alle Photoelektronensignale werden bei fester Bindungsenergie gemessen, während die ICD-Elektronen aus sekundären Prozessen stammen und somit bei konstanter kinetischer Energie gemessen werden.

Anregungsenergie in kinetische Energie der Elektronen umgewandelt werden, da die Coulomb-Explosion des Clusters im Endzustand durch die Anwesenheit von Nachbaratomen häufig behindert wird, so dass weniger Energie in die Fragmentationen fließen kann. Außerdem gelten auch im Fall von Ne-Ar die in Abschnitt 4 für das Beispiel von Ne-Ne-Systemen gemachten Überlegungen zum lebensdauerabhängigen Einfluss der Kerndynamik bei der Relaxation des kationischen Dimers. Die Lebensdauer

ist eine Funktion der Anzahl nächster Nachbarn und sollte im Dimer größer als in großen Clustern sein. Ein verringerter Kernabstand bewirkt über die Erhöhung der Coulomb-Energie des dikationischen Dimers im Endzustand eine niedrigere kinetische Energie der ICD-Elektronen. Die Abschirmung der zurückbleibenden Ladungen durch Polarisierungseffekte in größeren Clustern wurde bereits als Ursache für eine Erhöhung der kinetischen Energie von emittierten Elektronen genannt.

Auch energetisch ist die Bildung von gemischten Ne-Ar-Clustern bei Temperaturen von 66 K plausibel, wenn man sich die Bindungsenergie des van-der-Waals-Dimers anschaut. Im Falle von Ne-Ar beträgt sie 5 meV, was einer Temperatur von 58 K entspricht [31]. Somit sind bei Temperaturen von 66 K genügend Atome langsam genug, um Bindungen mit den Argon-Clustern einzugehen, welche als Kondensationskeime wirken. Im Gegensatz dazu ist die Bindung des Neon-Dimers mit 3,7 meV [117] (43 K) viel schwächer, weswegen eine Agglomeration von Neonatomen unwahrscheinlicher ist. Gleichzeitig wurden Photoelektronenspektren von Neon- und Argonsignalen aufgenommen und mit bekannten Arbeiten an reinen Clustern verglichen [57, 118]. Sie unterstützen die getroffene Annahme zur Struktur der Cluster. Bei der höheren der beiden Expansionstemperaturen zeigt das Ar 3s-Spektrum zwei gut voneinander getrennte Cluster-Komponenten, die zu Oberflächen- und Volumenplätzen gehören, wie man anhand der Bindungsenergie erkennen kann [118]. Bei größeren Bindungsenergien ist ein kleineres Signal von atomarem, unkondensiertem Argon zu erkennen. Im Energiebereich, in dem man Signale der Ne 2s-Photoionisation erwartet, ist nur die Photoelektronenlinie von atomarem Neon messbar. Gänzlich anders stellt sich die Situation bei niedrigeren Expansionstemperaturen dar. Die Trennung zwischen Oberflächen- und Volumenkomponente des Ar 3s-Cluster-Signals ist weniger stark ausgeprägt und im Bereich der Ne 2s-Photoelektronen erscheint ein zusätzliches Signal mit einer Bindungsenergie, die zwischen denen von Oberflächen- und Volumenplätzen in reinen Neon-Clustern liegt [57]. Beide Effekte können mit der Bildung einer dritten, einer Neon-Argon-Grenzflächenkomponente, erklärt werden, wie es in ähnlicher Weise im Falle von gemischten Clustern aus Argon und Xenon beobachtet wurde [17].

Aus den Photoelektronenspektren können noch weitere Informationen über die Zusammensetzung der Cluster gewonnen werden. Vergleicht man die auf den Wirkungsquerschnitt [119, 120] normalisierten Flächen unter den Ne 2s- und Ar 3s-Linien, so erhält man eine ungefähre Abschätzung der Cluster-Zusammensetzung. Für die reinen Argon-Cluster bei höheren Expansionstemperaturen kann man aus dem Verhältnis von Oberflächen- zu Volumenkomponente des Photoelektronensignals die Cluster-Größe abschätzen [15]. Diese Analysen ergaben für die in Abbildung 6.1 gezeigten Spektren einen Argonanteil von 0,48(5) und eine mittlere Argon-Cluster-Größe von 100(20) Atomen. In einer einfachen numerischen Simulation wurden 108 Neonatome

auf einen relaxierten Kern aus 100 Argonatomen [121] aufgesetzt, indem die Abstände zum Zentrum des Clusters minimal gehalten wurden. Es ergibt sich ein Argonkern, der dicht aber nicht komplett mit einer einzelnen Schicht Neonatome beladen ist, siehe Abbildung 6.3. Man erkennt, dass die meisten Neonatome mehr Argon- als Neonatome als nächste Nachbarn besitzen.

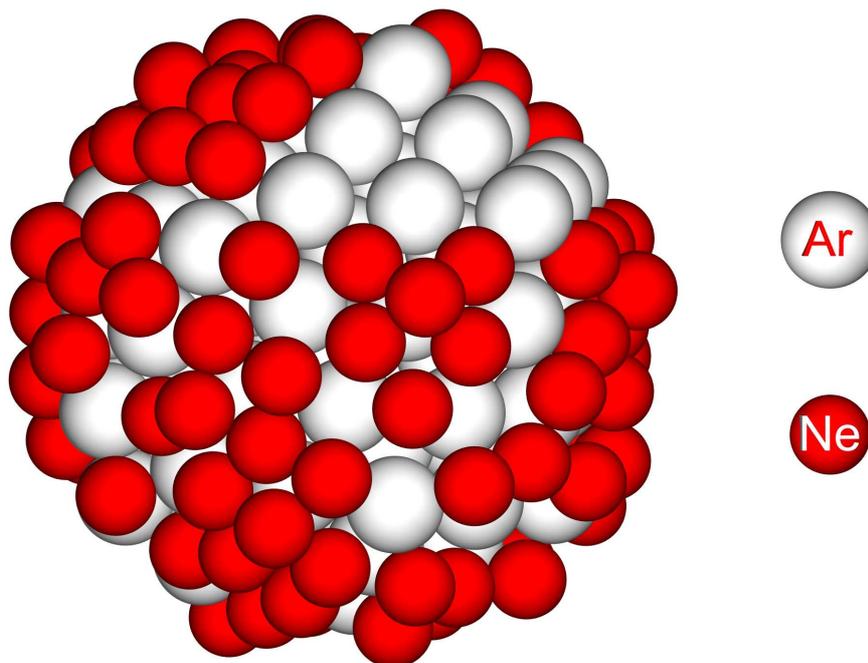


Abbildung 6.3: Durch eine Simulationsrechnung erzeugter Misch-Cluster aus 108 Neonatomen auf einem relaxierten Kern aus 100 Argonatomen. Diese einfache Rechnung soll anhand der geometrischen Verhältnisse verdeutlichen, dass die meisten Neonatome mehr Argon- als Neonatome als nächste Nachbarn besitzen.

Neonatome als nächste Nachbarn besitzen. Aus diesem Grunde wird im vorliegenden Fall der heteroatomare ICD über den konkurrierenden homoatomaren ICD mit zwei Ne $2p^{-1}$ -Endzuständen dominieren. Dabei wird angenommen, dass die Zerfallswahrscheinlichkeiten beider ICD-Arten in der gleichen Größenordnung sind und dass nur geometrische Überlegungen relevant sind. Um abzuschätzen, ob die angenommene Cluster-Struktur realistisch ist, muss man sich zwei Dinge überlegen: Entspricht die Struktur einem energetischen Minimum und ist dieses experimentell auch zu erreichen? Beim Vergleich der verschiedenen Dimer-Bindungsenergien (Ne-Ne: 3,7 meV [117], Ne-Ar: 5 meV [31], Ar-Ar: 10,5 meV [122]) erkennt man, dass die gesamte Kohäsionsenergie eines gemischten Clusters am effizientesten minimiert werden kann, wenn sich

die Argonatome zu einem quasisphärischen Agglomerat zusammenlagern, so dass die Oberfläche minimiert wird. An zweiter Stelle steht die Bindung von Neon- zu Argon-Atomen, während die Ausbildung von kompakten Neoninseln nicht favorisiert wird. Nach Referenz [123] besitzen in einer Überschallexpansion erzeugte Edelgas-Cluster genügend thermische Energie, um, unabhängig von der Ausgangsstruktur, die stabilste Konfiguration erreichen zu können. Durch Abdampfen einzelner Atome verliert der Cluster nach und nach Energie, wodurch er getempert wird. Doch selbst ein leicht ungeordnetes Agglomerat aus Argon-Atomen mit einer etwas größeren Oberfläche würde die bisher gemachten Schlussfolgerungen eher stützen. Die Annahme gleicher Argon-Cluster-Größe für beide Expansionstemperaturen ist nicht ganz korrekt, da das umgebende Neon über Stöße, Adsorption und Desorption einen wesentlichen Einfluss auf die Cluster-Bildung des Argonkerns hat. Dieser Schritt diente lediglich dazu, die Größenordnung grob abzuschätzen. Aus apparativen Gründen war es nicht möglich, das Signal des homoatomaren ICD direkt zu messen.

Der Vergleich der Überlegungen zur Cluster-Struktur mit veröffentlichten theoretischen und experimentellen Arbeiten ist nicht trivial. Neuere adiabatische Simulationen des niederenergetischsten Isomers eines gemischten A-B-Clusters ergaben eine invertierte Struktur, was im vorliegenden Fall zu einem Argon-bedeckten Neon-Cluster führen würde [114]. Im Gegensatz zur Realität wurden in den Rechnungen die Lennard-Jones-Parameter der unterschiedlich großen Komponenten A und B gleichgesetzt, da nur rein geometrische Effekte von Interesse waren. Der Cluster-Bildungsprozess kann prinzipiell in molekulardynamischen Simulationen untersucht werden. So wird in Referenz [124] gezeigt, dass sich im Fall von gemischten Systemen aus Neon und Argon eine Kern-Schale-Struktur bilden wird, bei der das Neon an die Oberfläche gedrängt wird, während das Argon einen kompakten Kern bildet. Es existieren allerdings keine Simulationen für gemischte van-der-Waals-Cluster, die in einer Koexpansion erzeugt werden. Allerdings gibt es theoretische Arbeiten, in denen die Bildung gemischter Cluster in einem *pick-up*-Prozess, siehe Abschnitt 3.2.4, untersucht wurde [110, 125] und für die Koexpansion von Krypton und Argon konnten Hinweise gefunden werden, dass die Struktur der aus dem simulierten *pick-up*-Prozess erhaltenen ähnelt [110]. Im Unterschied zu Referenz [114] wurde in einem $\text{Ar}_{880}\text{Kr}_{120}$ -Cluster eine homogene Verteilung der Kr-Atome gefunden. Für den Fall, dass Neonatome durch einen Argon-Cluster aufgesammelt werden, wird die in diesem Kapitel gemachte Annahme des neonbedeckten Argon-Clusters unterstützt, da Neon nur kurzzeitig auf einer ps-Zeitskala in den Argon-Cluster eindringen kann [125]. Die oben genannten Bindungsenergien der unterschiedlichen Dimere unterstützen diese Annahmen. In einer weiteren experimentellen Arbeit zur Bildung gemischter Cluster in einer Koexpansion konnte ebenfalls eine verstärkte Keimbildung von Stickstoff in Anwesenheit von

Argon-Clustern beobachtet werden [126].

In einer Serie früherer Experimente wurden von Marburger *et al.* [56] Ne-Ar-Cluster mit einem geringeren Argonanteil qualitativ untersucht. Das Photoelektronensignal von Argon war in jenen Experimenten weniger intensiv und die Oberflächen- und Volumenkomponenten des Cluster-Signals konnten weder im Fall von Neon noch von Argon klar voneinander getrennt werden. Das heteroatomare ICD-Signal wurde bei derselben kinetischen Energie wie in den Abbildungen 6.1 und 6.2 gemessen. Seine auf das Ne $2s$ -Signal bezogene Intensität konnte in verschiedenen Experimenten mit gleichem Ne-Ar-Verhältnis reproduziert werden. Aufgrund dieser Eigenschaft kann man vermuten, dass das Vorhandensein des ICD-Signals nicht nur ein qualitativer Monitor für die chemische Umgebung des ionisierten Cluster-Bausteins ist, sondern dass man aus seiner relativen Stärke bezogen auf die zugehörige Innervalenzlinie auch quantitative Aussagen zur Cluster-Zusammensetzung treffen kann.

Der interatomare, bzw. intermolekulare Coulomb-Zerfall sollte der vorherrschende Zerfallsmechanismus von Innervalenzlöchern in ausgedehnten, schwach gebundenen Systemen sein. Er kann als Relaxation der elektronischen Struktur unter Einbeziehung der Umgebung der ursprünglichen Vakanz verstanden werden. Da somit den Elektronenspektren die Informationen über die nächsten Nachbarn aufgeprägt sind und die Prozesse der Ionisation und des Zerfalls genereller Natur sind, ist damit zu rechnen, dass der ICD recht schnell Anwendungen in der Analyse von Clustern, großen wasserstoffbrückegebundenen Molekülen und Lösungen finden wird.

6.2 Quantitative Untersuchungen

6.2.1 Effizienz

In einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe um O. Björneholm wurde der Frage nach der Effizienz des heteroatomaren ICD am Beispiel von großen Neon-Argon-Clustern nachgegangen. Die Cluster wurden in Überschallkoexpansionen zuvor präparierter Gasgemische aus Neon und Argon durch eine gekühlte konische Düse erzeugt und ein geeignetes Photoemissionsexperiment wurde am Undulatorstrahlrohr I411 für weiche Röntgenstrahlung der schwedischen Synchrotronstrahlungseinrichtung MAX-lab in Lund durchgeführt.

In Analogie zu Abschnitt 4 wird die Effizienz dieses Prozesses als Verhältnis der Anzahl der ICD-Elektronen zur Anzahl der prinzipiell für diesen Zerfall zur Verfügung stehenden Ne $2s$ -Löcher definiert. Zu diesem Zweck wurden bei verschiedenen Cluster-

Zusammensetzungen Elektronenspektren des Ne-Ar-ICD-Signals und der Ne $2s$ -Linie aufgenommen, aus deren integrierten Flächen die benötigte Information extrahiert wird. Aus apparativen Gründen war es allerdings nicht möglich, das Signal des konkurrierenden Ne-Ne-ICD zu messen. Um das Auftreten von Ne $2p$ -Korrelationsatelliten im interessanten kinetischen Energiebereich des Ne-Ar-ICD zu vermeiden, wurde eine Photonenenergie von $h\nu = 110$ eV gewählt.

Das tatsächliche Mischungsverhältnis des Clusters kann beispielsweise über das bezüglich des Ionisationswirkungsquerschnittes [120, 127] bereinigte Verhältnis von Photoelektronen der Außenvalenz von Neon und Argon (Ne $2p$, Ar $3p$) bestimmt werden. Entsprechende Spektren wurden bei Anregungsenergien von $h\nu = 62$ eV und $h\nu = 110$ eV gemessen.

Der experimentelle Aufbau ähnelt dem in den Abschnitten 3.2.3 bis 3.4 beschriebenen. Die minimal erreichbare Düsentemperatur T_0 der Apparatur in Lund ist zwar höher, aber da auch der maximale Stagnationsdruck p_0 bei größeren Düsendurchmessern aufgrund größerer Pumpleistungen höher ist, ist dieser Aufbau für die Erzeugung größerer Cluster geeignet. Die Magnetfeldabschirmung wurde allerdings lediglich passiv mit einem hochpermeablen Material (μ -Metall) realisiert, weswegen die Detektion langsamer Elektronen ($E_{kin} < 1$ eV) nicht möglich ist. Das eingesetzte hemisphärische Elektronenspektrometer Scienta R4000-4MS205 ist bei gleicher Geometrie des Analysators eine Weiterentwicklung des oben beschriebenen Scienta ES200 und seine Eintrittslinse war ebenfalls unter dem magischen Winkel von $54,7^\circ$ bezogen auf die horizontal liegende Polarisationssebene des Lichtes auf das Wechselwirkungszentrum des Experimentes ausgerichtet. Der Analysator wurde mit einer Passenergie von 10 eV, bzw. 50 und 20 eV für die Außenvalenzspektren, betrieben. Die in Abschnitt 3.6 erwähnten möglichen Fehlerquellen des Experimentes wurden evaluiert und gegebenenfalls in den Spektren korrigiert. Die Transmission des Elektronenanalysators wurde, wie oben beschrieben, über den Vergleich von Xe-Photo- und Auger-Linien bestimmt und die Photonenenergie wurde über die bekannte Bindungsenergie der Xe $4d$ -Photolinie korrigiert. Alle Spektren wurden auf gleichen Speicherringstrom normiert. Eine eventuelle Nichtlinearität des Detektors wurde nicht überprüft.

Die apparative Energieauflösung betrug 60 meV, bzw. 80 und 140 meV im Fall der Außenvalenzspektren.

Die verwendete konische Düse hatte einen Durchmesser von $150 \mu\text{m}$ und einen halben Öffnungswinkel des Konus von 10° . Durch eine Kombination aus flüssigem Stickstoff und einem Peltier-Element wurde sie auf eine Temperatur von $T_0 = 112$ K gekühlt. In einem System aus Druckbehältern bekannter Größe konnten verschiedene Gasmischungen aus Neon und Argon mit Argonanteilen von 1-50% vorbereitet werden, welche mit einem Stagnationsdruck hinter der Düse von $p_0 = 1500$ mbar in die

Vakuumkammer eingelassen wurden.

Allein die Tatsache, dass zwei Gase durch dieselbe Düse koexpandiert werden, bedeutet noch nicht, dass diese einen gemischten Cluster ausbilden werden. Es ist ebenso möglich, dass kein Gas agglomeriert, nur ein Gas agglomeriert oder dass eine Koexistenz von reinen Clustern aus je einem Gas vorliegt. Aufgrund dieser Überlegung ist es ersichtlich, dass das Mischungsverhältnis des zu expandierenden primären Gasgemisches nicht auf die Zusammensetzung des fertigen Clusters übertragen werden darf. Für die Abschätzung der Effizienz des interatomaren Coulomb-Zerfalls ist demnach nur die gemessene Cluster-Zusammensetzung ausschlaggebend.

Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt ausgeführt, ist das Vorhandensein des Ne-Ar-ICD-Signals ein eindeutiger Beweis dafür, dass ein heterogenes, schwach gebundenes System vorliegt. Für die weiteren Untersuchungen wurden nur Datensätze gemischter Cluster ausgewählt. Abbildung 6.4 zeigt eine Reihe von Ne-Ar-ICD- und dazugehörigen Ne $2s$ -Signalen bei verschiedenen Cluster-Zusammensetzungen. Der Cluster-Anteil des Photoelektronensignals kann mit ein, bzw. zwei Komponenten gut beschrieben werden. Für die Bestimmung der Effizienz des Ne-Ar-ICD ist es nun entscheidend herauszufinden, wieviele Neonatome Kontakt zu Argonatomen haben, mit deren Beteiligung der heterogene Zerfall bevorzugt stattfinden kann. Wie schon in den Abbildungen 2.3 und 2.9 illustriert, entsteht die Absenkung der Bindungsenergie von Elektronen in kondensierten Atomen gegenüber der atomaren Komponente durch unterschiedlich stark polarisierbare Umgebungen und die daraus resultierende Polarisationsabschirmung. Ein Cluster-Bestandteil auf einem Oberflächenplatz besitzt weniger Nachbarn als einer auf einem Volumenplatz, weswegen die Energieverschiebung des ersteren schwächer ist. Weitere Besonderheiten kommen bei gemischten Systemen aus unterschiedlich stark polarisierbaren Komponenten hinzu. Argon ist stärker polarisierbar als Neon. Haben ein Argon-Oberflächen-, bzw. Volumenatom Kontakt zu einem Neonatom, so ist der Wert der Verschiebung der Bindungsenergie kleiner als im reinen Ar-Cluster. Im Gegensatz dazu verstärkt sich der Effekt der Polarisationsabschirmung in einem Neonatom im Cluster, wenn es Kontakt zu einem Argonatom hat. Dadurch können in einem gemischten System bis zu vier Cluster-Komponenten pro Spezies auftreten (Oberfläche reiner Cluster, Volumen reiner Cluster, Oberfläche mit Kontakt zu anderer Komponente, Volumen mit Kontakt zu anderer Komponente), während es in einem reinen Cluster je nach Größe nur ein oder zwei sind. Zum Ne-Ar-ICD tragen hauptsächlich Ne-Atome mit Kontakt zum Ar bei und genau diese müssen in Abbildung 6.4 extrahiert werden. Bei hohen Argonanteilen im Cluster ($78\pm 2\%$ und $67\pm 27\%$) ist die Situation eindeutig, denn es existiert nur eine einzige Cluster-Komponente der Ne $2s$ -Innervalenzlinie (blau) und sie hat Kontakt zu Argonatomen, d. h. sie ist eine Grenzflächenkomponente. Es hat sich ein

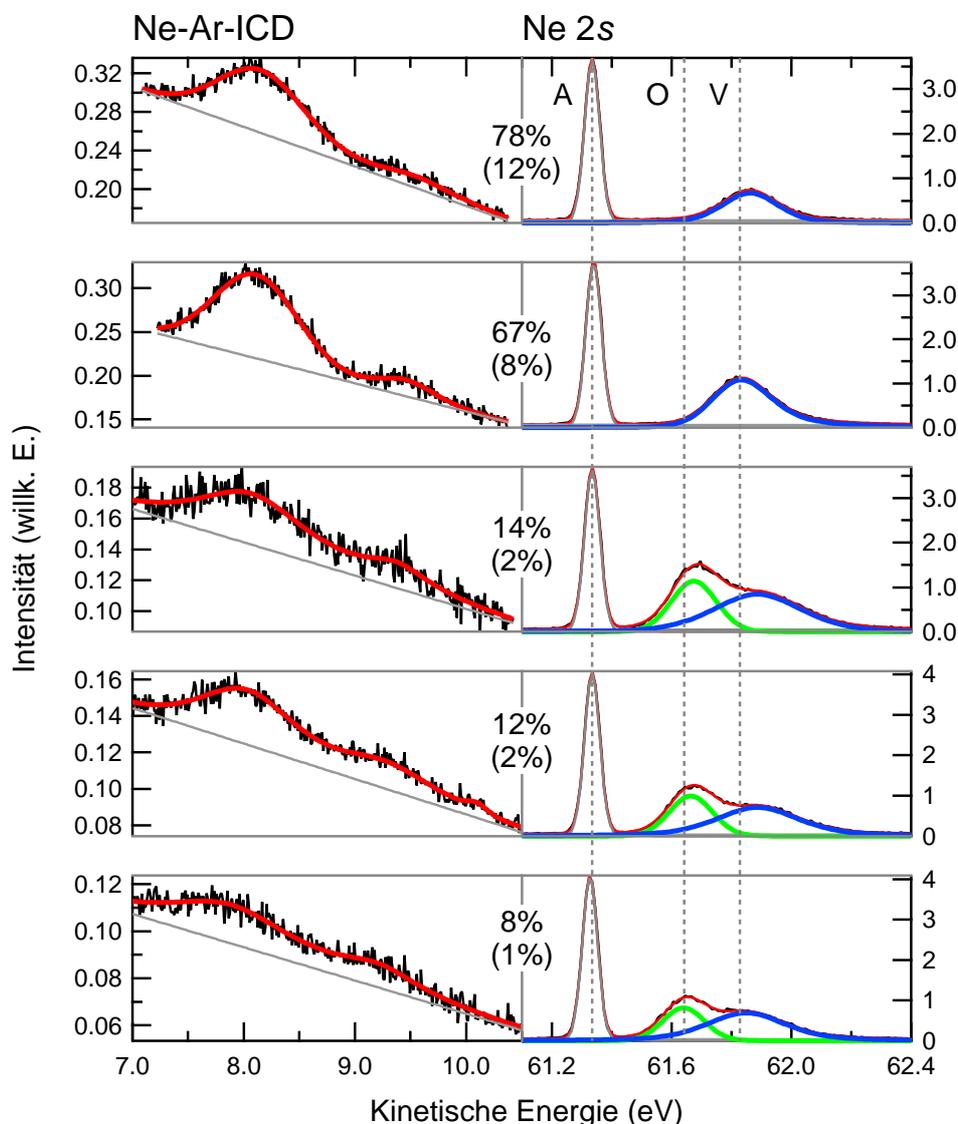


Abbildung 6.4: Heterogener ICD (links) und die dazugehörigen Ne 2s-Photoelektronenlinien (rechts) bei verschiedenen Cluster-Zusammensetzungen und bei einer Photonenenergie von $h\nu = 110$ eV. Das primäre Gasmischungsverhältnis ($\text{Ar}/(\text{Ne}+\text{Ar})$) ist in Klammern angegeben. Neben der zu $\nu = 0$ gehörenden Komponente bei einer kinetischen Energie von etwa 8 eV sind beim ICD-Signal auch deutlich Anteile von vibrationsangeregten Anfangszuständen $\nu = 1$ und teilweise $\nu = 2$ bei höheren kinetischen Energien auszumachen, siehe Text. Die Ne 2s-Photolinie besteht neben dem unkondensierten atomaren Anteil auch aus einem Cluster-Anteil, der durch ein, bzw. zwei Komponenten mit einem Voigt-Profil (grün und blau) gut beschrieben werden kann. Im Bild sind weiterhin die Energien markiert an denen bei einem reinen Ne-Cluster mit $\langle N \rangle = 900$ Atomen der atomare (A), der Oberflächen- (O) und der Volumenanteil (V) zu finden wären [57]. Erläuterungen im Text.

Argonkern gebildet, auf den sich maximal eine Monolage Neon legt. In Abbildung 3.3 in Referenz [128] wird anhand der energetischen Verschiebung geschlussfolgert, dass sich die Neonatome in einer Art anti-Mackay-Wachstum [129, 130] in die Lücken zwischen den Argonatomen auf die Oberfläche des Argonkerns setzen und so diesen ihnen aufgezwungenen unnatürlich großen Ne-Ne-Abstand annehmen. Um die Effizienz des ICD zu bestimmen, setzt man die integrierte Fläche unter dem ICD-Signal und die Fläche der Cluster-Komponente der Photolinie zueinander ins Verhältnis.

Bei niedrigeren Argonanteilen im Cluster ist mindestens eine weitere Cluster-Komponente der Ne 2s-Linie (grün) mit einer schwächeren Absenkung der Bindungsenergie zu erkennen. Für kleiner werdende Argonanteile nähert sie sich gar der Energie der Oberflächenkomponente reiner Neon-Cluster. Es ist davon auszugehen, dass sich mindestens eine zweite Monolage Neon auf dem Argonkern gebildet hat, die aber praktisch nicht zum Ne-Ar-ICD, wohl aber zum Ne-Ne-ICD, beitragen wird. Dieser Beitrag darf also bei der Berechnung der Effizienz des Misch-ICD nicht berücksichtigt werden. Es kann außerdem nicht ausgeschlossen werden, dass sich noch weitere Neolagen ausgebildet haben. In diesem Fall müsste die bisher als Grenzschrift bezeichnete Komponente (blau) in zwei Komponenten, nämlich Grenzschrift und Volumen, unterteilt werden, wodurch sich eine höhere Ne-Ar-ICD-Effizienz ergeben würde. In dieser Arbeit werden zwei konservative Abschätzungen zur Zerfallswahrscheinlichkeit des Ne-Ar-ICD gegeben, siehe Abbildung 6.5. Im ersten Fall wird die Intensität des ICD-Signals auf den gesamten Cluster-Anteil der Ne 2s-Photoelektronenlinie bezogen (rot). Dieser Zusammenhang gibt eine untere Grenze an. In einem zweiten, realistischeren Fall wird davon ausgegangen, dass sich tatsächlich nur maximal zwei Lagen Neon auf dem Argonkern gebildet haben, so dass es auch nur zwei unterscheidbare Plätze für Neonatome in dem gemischten Cluster gibt: Oberflächen- (grün) und Grenzflächenplätze (blau), siehe Abbildung 6.4. Das Verhältnis von ICD-Signal zu Grenzflächenkomponente ist als blauer Graph in Abbildung 6.5 dargestellt.

Das angegebene Mischungsverhältnis stellt einen Mittelwert aus den beiden Außenvalenzdatensätzen bei $h\nu = 62$ eV und $h\nu = 110$ eV dar und der Fehler des Mischungsverhältnisses ergibt sich aus der Differenz der Ergebnisse. Von den ICD-Signalen wurde per Hand ein linearer Untergrund subtrahiert, bevor die darunterliegende Fläche mit der der Ne 2s-Linie verrechnet wurde. Diese Werte sind in Abbildung 6.5 angegeben. Zur Abschätzung des Fehlers der Effizienz wurde der Vorgang mit geglätteten ICD-Kurven wiederholt, so dass die Differenz der Resultate beider Methoden ein Maß für die Unsicherheit ergibt.

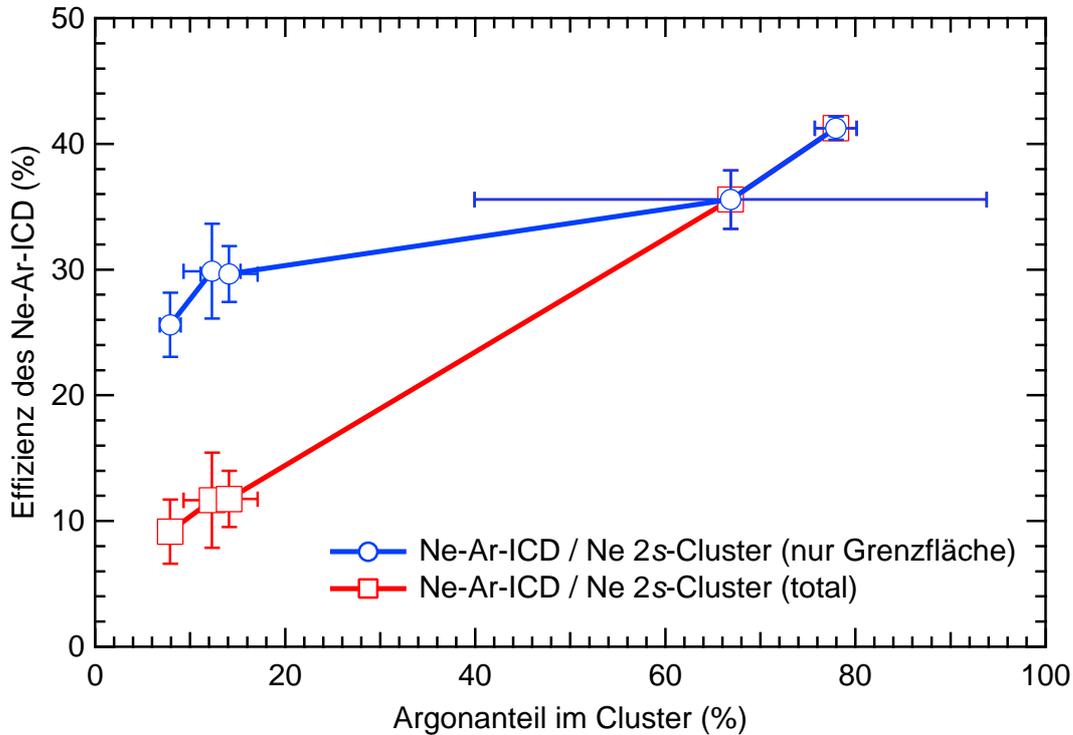


Abbildung 6.5: Verhältnis von Ne-Ar-ICD zur Ne $2s$ -Intensität in gemischten Clustern aus Neon und Argon als Funktion des Argonanteils im Cluster. Als realistische Ne $2s$ -Intensität wird die Grenzschicht (blaue Kurve in Abbildung 6.4) angenommen (blau). Der Bezug auf das komplette Cluster-Signal (rot) dient lediglich als untere Grenze.

6.2.2 Temperaturabschätzung

In Abschnitt 6.1 wurde auf die beobachteten Nebenmaxima des heterogenen ICD-Elektronensignals bei höheren kinetischen Energien hingewiesen, siehe Abbildungen 6.1 und 6.2. Sie konnten ebenfalls in den späteren Messungen, siehe Abbildung 6.4, nachgewiesen werden. Von Scheit *et al.* [33] werden zwei mögliche Ursachen als Erklärung angegeben. So kann einerseits die Kerndynamik des angeregten Zwischenzustandes zu einer Verschiebung der ICD-Elektronenenergie führen. Der Einfluss der Kerndynamik wird jedoch bei großen Clustern durch die kurze ICD-Lebensdauer stark unterdrückt. Andererseits ermöglichen die am ICD beteiligten Potentialverläufe von neutralem Grundzustand (schwach gebunden), einfach ionisiertem Zwischenzustand (stärker gebunden) und doppelt ionisiertem Endzustand (stark repulsiv), dass selbst eine Schwingungsanregung des Grundzustandes im meV-Bereich eine ICD-Elektronenenergieverschiebung von etwa 1,5 eV bewirken kann. Scheit *et al.*

berechneten für das Ne-Ar-Dimer die Beiträge von drei ($\nu = 0, 1, 2$) der vier gebundenen Zustände des Grundzustandes. Je nach Temperatur des Systems sind diese Zustände, aus denen sich das ICD-Elektronenspektrum ergibt, entsprechend der Boltzmann-Statistik besetzt und gewichtet.

Für eine grobe Abschätzung der Temperatur wurden die Triplett-Beiträge (die Singulett-Zustände verhalten sich relativ zueinander ähnlich wie die Triplett-Beiträge) für $\nu = 0, 1, 2$ aus Abbildung 4 in [33] extrahiert und durch ein bis drei gekoppelte Gauß-Funktionen analytisch beschrieben, siehe Abbildung 6.6. Diese wurden an die

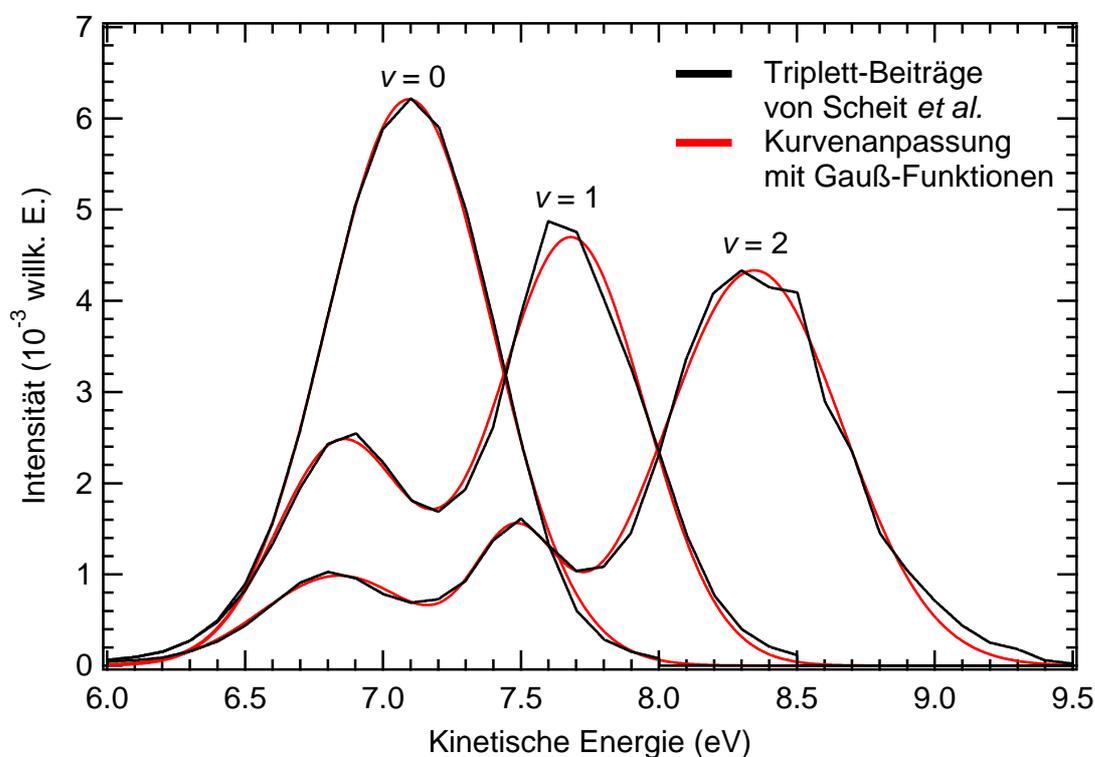


Abbildung 6.6: Aus Abbildung 4 in [33] wurden die Triplett-Beiträge von drei der vier Schwingungsanregungen des Ne-Ar-Dimers im Grundzustand extrahiert und mit ein bis drei gekoppelten Gauß-Funktionen beschrieben. Diese Gauß-Funktionen wurden, entsprechend gewichtet, an die experimentellen ICD-Elektronenspektren, siehe Abbildung 6.4, angepasst.

in Abbildung 6.4 gezeigten ICD-Spektren angepasst. Die freien Parameter waren ein linearer Hintergrund, je ein Wichtungsfaktor und eine Energieverschiebung¹.

¹Im ICD-Elektronenspektrum spiegelt sich die Knotenstruktur der Wellenfunktionen in den einzelnen Schwingungsanregungen des Grundzustandes wider. Einen analogen Effekt beobachte-

Der Grundzustand des Ne-Ar-Dimers hat eine Bindungsenergie von 5 meV [31]. In einer ersten Abschätzung wurde für die vier gebundenen Schwingungszustände eine äquidistante Verteilung in dem Potential angenommen. Die Wichtungsfaktoren wurden mit Werten, die man gemäß der Boltzmann-Statistik bei verschiedenen Temperaturen erhält, verglichen. Die Ergebnisse der Kurvenanpassung mit den auf $\nu = 0$ normierten Wichtungsfaktoren und die ermittelten Temperaturen sind in Tabelle 6.1 aufgelistet.

Man erkennt sofort zwei Besonderheiten. Der Schwingungszustand $\nu = 1$ ist in

Tabelle 6.1: Temperaturabschätzung großer Ne-Ar-Cluster

Argon-Anteil im Cluster	$\nu = 0$	$\nu = 1$	$\nu = 2$	Temperatur (K)
78%	1	0,24	0,36	40
67%	1	0,16	0,41	46
14%	1	0,54	1,08	–
12%	1	0,61	1,28	–
8%	1	0,64	1,47	–

allen Fällen bezüglich $\nu = 2$ unterrepräsentiert. Im Dimer darf so ein Fall nicht vorkommen, doch möglicherweise ist die Schwingung $\nu = 1$ in einem großen Cluster durch Kopplung an benachbarte Atome unterdrückt. Vernachlässigt man den Beitrag $\nu = 1$ und betrachtet man nur $\nu = 0$ und $\nu = 2$, so kann eine Temperatur angegeben werden. Man beachte, dass sich die Schwingungskonstanten eines Ne-Ar-Dimers und die eines Ne-Atoms, welches in einer Lücke zwischen drei Ar-Atomen sitzt, unterscheiden, so dass die tabellierten Werte für die Temperatur des Systems Ne-Ar nur die Größenordnung zeigen.

Die zweite Besonderheit betrifft den Zustand $\nu = 2$. Während sein Gewicht bei den Clustern mit nur einer Neonlage auf dem Argonkern kleiner als das Gewicht von $\nu = 0$ ist, so ist es im Fall der Cluster mit mindestens zwei Neonlagen größer als $\nu = 0$. Selbst bei Vernachlässigung von $\nu = 1$ ist es in diesen Fällen nicht möglich, mit dem einfachen Modell der Boltzmann-Statistik eine Temperatur anzugeben. Möglicherweise wird die Schwingungsdynamik der inneren Neonlage bezüglich des Argonkerns durch die Wechselwirkung mit der äußeren Neonlage derart beeinflusst, dass $\nu = 2$ stärker besetzt werden kann, als das im Dimer bei der gegebenen Temperatur der Fall wäre. Bei den hier gemachten Abschätzungen wurde von einem linearen Untergrund ausgegangen, der vom ICD-Elektronenspektrum abgezogen werden muss. Nach Analyse

ten Piancastelli *et al.* [131] bei resonanten Auger-Zerfällen in CO. In jener Arbeit prägte sich die Knotenstruktur der Schwingungsniveaus des innerschalenangeregten Zustandes den Auger-Elektronenspektren auf.

der Abbildungen 6.1 und 6.2 in dieser Arbeit und Abbildung 4.12 bei Marburger [56] scheint aber auch ein polynomischer Untergrund möglich. Wird dennoch ein linearer Untergrund verwendet, so ist der Fehler für die Komponente $\nu = 1$ bei der Kurvenanpassung am größten. Deshalb ist es gerechtfertigt, diese Komponente bei der Bestimmung der Temperatur nicht zu berücksichtigen.

Die interessanten beobachteten Phänomene zur Temperatur der Cluster bedürfen für ein vollständigeres Verständnis weiterer Untersuchungen.

Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnte am Beispiel großer, unterschiedlich gemischter Cluster aus Neon und Argon und in guter Übereinstimmung mit theoretischen Arbeiten gezeigt werden, dass das Signal des heteroatomaren ICD ein eindeutiges Anzeichen für eine vorliegende gemischte Phase beider Komponenten darstellt. Das Signal selbst tritt stets bei einer konstanten und anregungsenergieunabhängigen kinetischen Energie auf, welche einen für die beteiligten Komponenten charakteristischen Wert besitzt. Es ist experimentell leicht zugänglich, denn es werden keine besonderen Anforderungen an Energieauflösung und Transmissionsverhalten des Elektronendetektors gestellt. Die Untersuchung des ICD-Elektronensignals stellt damit eine komplementäre Methode zur Photoelektronenspektroskopie mit ultravioletter, bzw. Röntgenlicht bei der Strukturuntersuchung gemischter Systeme dar.

Aus den Photoelektronenspektren ergeben sich Hinweise darauf, dass sich eine Cluster-Struktur mit einem Argonkern und einer Neonschale ausgebildet hat.

Bei den untersuchten Misch-Clustern mit Argonanteilen von etwa 8-80% konnte quantitativ beobachtet werden, dass etwa jede zweite bis vierte Ne $2s$ -Vakanz über Ne-Ar-ICD relaxiert. Hin zu kleineren Argonanteilen nimmt der Wert der Effizienz des Ne-Ar-ICD, vermutlich zugunsten der Ne-Ne-ICD-Effizienz, mit der Argonkoordination der Neonatome ab. Eine mögliche Erklärung für die höhere beobachtete Ne-Ar-ICD-Effizienz bei größeren Argonanteilen im Cluster ist eine Vereinzelung der Neonatome auf der Cluster-Oberfläche, wodurch der Ne-Ne-ICD benachteiligt würde. Frühere Messungen von Marburger *et al.* deuten qualitativ darauf hin, dass die Summe der Zerfallswahrscheinlichkeiten von Ne-Ne- und Ne-Ar-ICD nahe Eins ist.

Es wurde weiterhin der Versuch unternommen, die Größenordnung der Temperatur großer gemischter Cluster aus Neon und Argon mit Hilfe des ICD-Elektronenspektrums abzuschätzen. Die Analyse lieferte mit Temperaturen von 40 bis 50 K plausible Werte.

Trotz intensiver Suche mit den Möglichkeiten der Photoelektronenspektroskopie konnte für das gemischte System Ne-Ar mit der Methode der nichtkoinzidenten Photoelektronenspektroskopie *kein* ETMD, vgl. Abschnitt 2.3.4, nachgewiesen werden. Der bei der Messung an Clustern ständig vorhandene starke Streuelektronenuntergrund im niederenergetischen Bereich hätte das ETMD-Signal mit seiner erwarteten niedrigen Effizienz wahrscheinlich überdeckt.

Kapitel 7

H-Brücken-gebundene Systeme

7.1 Cluster-Quelle für Flüssigkeiten

Die hohe Effizienz des ICD-Prozesses in den gemessenen Edelgas-Clustern erleichtert seine experimentelle Untersuchung. Die zugrunde liegende theoretische Beschreibung ist stimmig und die vorausgesagten Energien sind recht präzise. Für wasserstoffbrückengebundene Systeme gibt es ebenfalls theoretische Vorhersagen für nichtlokale Zerfallskanäle. Experimentell und aus wissenschaftlicher Sicht bietet sich die Untersuchung von Clustern aus Wassermolekülen an. Wasser ist leicht zu handhaben und auf der Erde omnipräsent. Die erwarteten kinetischen Energien der ICD-Elektronen nach einer O $2s$ -Ionisation liegen zwischen 0 und 8 eV und weisen lokale Maxima bei 3 und 5 eV auf [36]. Die Verteilung der kinetischen Energie fällt von 0 eV aus stetig ab.

Desweiteren besteht bezüglich der Struktur wasserstoffbrückengebundener Systeme in verschiedenen Aggregatzuständen erheblicher Forschungsbedarf. Dieser Fragestellung soll in der vorliegenden Arbeit, ebenfalls am Beispiel von Wasser-Clustern, nachgegangen werden.

7.1.1 Design und Handhabung der Quelle

Eine einfache Möglichkeit der Erzeugung von neutralen Wasser-Clustern ist die Expansion von Wasserdampf durch eine Düse. Die Verwendung der im Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Quelle ist grundsätzlich möglich, bietet sich aber wegen experimenteller Schwierigkeiten nicht an. Aus diesem Grund wurde eine dedizierte Quelle für Cluster aus Flüssigkeiten nach dem in [132] beschriebenen Prinzip konstruiert und an unsere

Apparatur adaptiert, siehe Abbildung 7.1. In einem geheizten Reservoir (Heizleistung

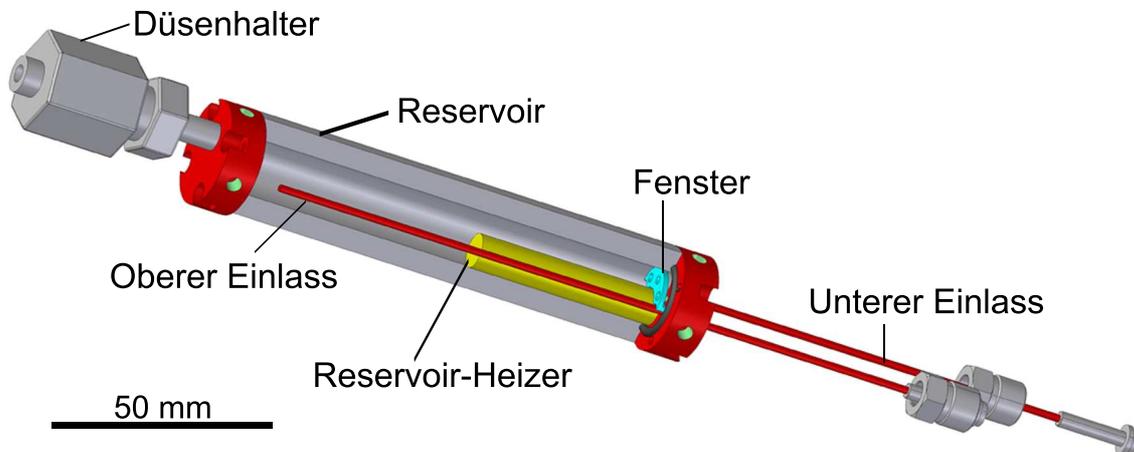


Abbildung 7.1: Schnittdarstellung der verwendeten Cluster-Quelle für Flüssigkeiten. Die Düse und die Düsenheizung sind nicht dargestellt.

etwa 3,5 W) befinden sich ca. 20 ml einer Flüssigkeit. Der Dampf über der Flüssigkeitsoberfläche kann durch eine ebenfalls geheizte Düse (Heizleistung etwa 2,5 W) expandieren. Der Stagnationsdruck hinter der Düse entspricht dem Dampfdruck der Flüssigkeit bei der Temperatur des Reservoirs. Weiterhin besteht die Möglichkeit, den Stagnationsdruck über ein zusätzlich eingelassenes Gas, welches koexpandiert wird, zu variieren. Mit diesem Gas beeinflusst man allerdings auch die Expansionsbedingungen. Es kann als Trägergas und als Keimbildungsbeschleuniger (engl., *seed gas*) fungieren. Alle verwendeten Materialien sind für korrosive Stoffe ausgelegt. Ein integriertes Fenster erleichtert die Justage der Quelle mit einem Laser durch einen Skimmer auf das Wechselwirkungszentrum des Experiments. Bei der Expansion von Wasserdampf kann man mit der beschriebenen Quelle ca. 6 h unter konstanten Bedingungen messen, bevor das Reservoir neu befüllt werden muss. Eine typische Befüllung dauert ungefähr 20 min. Der Druckverlauf in der Expansionskammer während einer mustergültigen Befüllung ist in Abbildung 7.2 zu sehen. Die Parameter Düsen- und Reservoirtemperatur sowie Expansionskammerdruck sind wichtige Überwachungsgrößen, um die Stabilität einer Expansion einschätzen zu können. Sie wurden deshalb permanent aufgezeichnet. Bei einer Befüllung wird am oberen Einlass gepumpt und dadurch Flüssigkeit langsam aus einem externen Reservoir durch den unteren Einlass in die Quelle gesaugt. Das externe Reservoir, eine Einmalspritze mit 60 ml Nennvolumen, steht unter Umgebungsdruck. Während des gesamten Betriebes der Quelle sollte die Düsen- höher als die Reservoirtemperatur und unter Berücksichtigung des Stagnationsdruckes hoch genug sein, um ein Kondensieren des Dampfes in der Düse mit

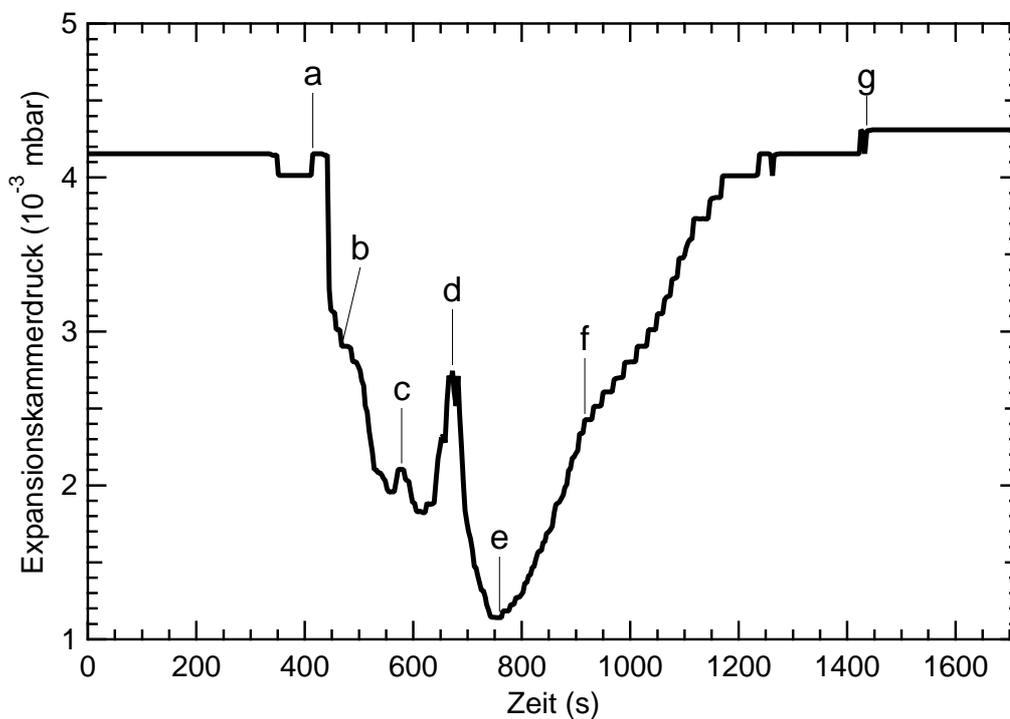


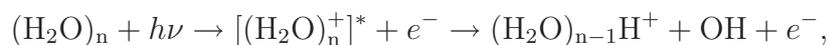
Abbildung 7.2: Verlauf des Druckes in der Expansionskammer während einer typischen Befüllung der Cluster-Quelle mit Wasser. Ein kurzes Schwanken des Druckes gefolgt von einem rapiden Abfall (a) deuten darauf hin, dass der Flüssigkeitsvorrat im Reservoir aufgebraucht ist. Zur Befüllung wird die Quelle vom Skimmer entfernt (b). Danach wird der obere Gaseinlass geöffnet, um das Reservoir zu evakuieren (c). Wird nun zusätzlich der untere Einlass geöffnet, kann Wasser aus einem Nachfüllgefäß in das Reservoir der Quelle nachfließen (d). Beim Erreichen des maximalen Füllstandes des Reservoirs, werden beide Einlässe wieder geschlossen (e). Die Flüssigkeit muss nun aufgeheizt werden. Anfangs kann die Heizleistung etwas größer gewählt werden, später sollte sie aber wieder reduziert werden (f), um eine unkontrollierte lokale Blasenbildung beim Sieden an der Oberfläche des Heizers zu vermeiden. Beim Erreichen stabiler Expansionsbedingungen (g) sind etwa 20 min verstrichen.

anschließenden starken Drucksprüngen zu vermeiden. Dieses Risiko lässt es ratsam erscheinen, die Quelle während der Befüllung vom Skimmer zu entfernen, um mögliche Auswirkungen in der Hauptkammer des Experiments zu minimieren. Eine Befüllung ist erfolgreich beendet, wenn geringe Mengen der Flüssigkeit durch den oberen Einlass fließen, was durch einen transparenten Teflonschlauch leicht beobachtet werden kann.

7.1.2 Funktionsüberprüfung der Quelle

Die korrekte Funktionsweise der Quelle mit Methanol, Isopropanol und Wasser als Probe wurde massenspektroskopisch untersucht. Zur Ionisation wurden monochromatische Photonen der Energie 39 eV und anderer Energien verwendet. In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe um Prof. U. Becker (Fritz-Haber-Institut der MPG, Berlin) konnten mit einem linearen projizierenden Flugzeitmassenspektrometer für kationische Cluster [133] Fragmente bis zu einer Mutter-Cluster-Größe von mindestens $(\text{H}_2\text{O})_{15}$ nachgewiesen werden. Die Ionen wurden zwischen zwei Kondensatorplatten mit einem Abstand von 6 mm beschleunigt und bewegten sich anschließend feldfrei in einer 80 mm langen Driftröhre. Das Abzugs- oder Beschleunigungsfeld war im *multi bunch*-Modus von BESSY mit einer Frequenz von 12,5 kHz gepulst. Im *single bunch*-Modus kann das Gerät alternativ mit statischen Abzugsfeldern betrieben werden. Die Flugzeit wird dann relativ zum Synchrotron-Lichtblitz gemessen. Der eingesehene Raumwinkel des Spektrometers ist 4π , d. h. bei geeigneter Wahl der Spannungen können alle Ionen aufgesammelt werden.

Ein Beispielspektrum einer typischen Wasserdampfexpansion ist in Abbildung 7.3 gezeigt. Zu Kalibrierungszwecken wurden geringe Mengen Luft beigemischt, deren Bestandteile Stickstoff und Sauerstoff Ionensignale erzeugen, die Ladungs-zu-Masse-Verhältnissen e/m mit m in amu von $1/14$, $1/16$, $1/28$ und $1/32$ entsprechen. Neben einigen Fragmentionen des molekularen Wassers zeigt das Massenspektrum ausschließlich protonierte Wasser-Cluster. Man geht davon aus, dass der vertikal ionisierte Wasser-Cluster nur in protonierte Endprodukte zerfallen kann. Einerseits ist der Franck-Condon-Überlapp für die Bildung unprotonierter Cluster zu schlecht, andererseits bevölkert der vertikal angeregte Cluster nur Zustände über der für schnellen Protonentransfer nötigen Energie, so dass letzterer barrierefrei ablaufen kann [134–136]. Der Ionisations- und Fragmentationsprozess kann wie folgt beschrieben werden:



wobei $[(\text{H}_2\text{O})_n^+]^*$ für den vertikal ionisierten Wasser-Cluster steht. Die abgegebene neutrale OH-Gruppe kann im verwendeten Massenspektrometer nicht nachgewiesen werden.

7.2 Größe der Wasser-Cluster

Bobbert *et al.* [137] erweiterten und modifizierten die in Abschnitt 3.2.2 vorgestellten empirischen Skalierungsregeln, mit deren Hilfe man die mittlere Größe $\langle N \rangle$ von

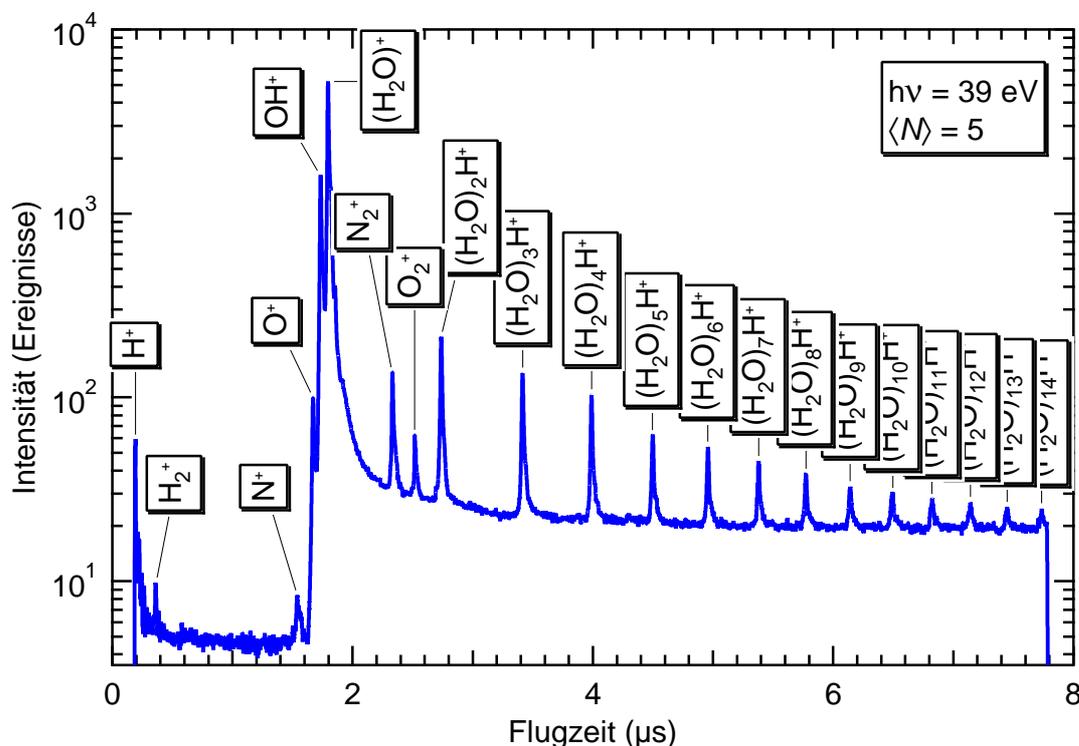


Abbildung 7.3: Typisches Ionen-Flugzeitspektrum von Wasser-Clustern mit gepulstem Abzugsfeld. Zu Kalibrierungszwecken wurden der Expansion geringe Mengen Luft beigemischt. Bei dieser Messung wurde eine Lochdüse verwendet, die später durch eine konische Düse ersetzt wurde.

Clustern, die in einer Überschall-expansion entstehen, abschätzen kann. Durch Berücksichtigung der korrekten Anzahl der Freiheitsgrade können diese Regeln, die bisher nur für einatomige Gase bekannt waren, auch auf molekulare, H-Brücken-gebundene Systeme übertragen werden. Die Herleitung erfolgt analog zu der in Abschnitt 3.2.2, weswegen hier nur das Endergebnis für Wasser angegeben werden soll:

$$\langle N \rangle = 11,6 \left(\frac{p_0 d^q T_0^{q-3}}{1000 k_B T_0 (r_{ch} T_{ch})^{q-3}} \right)^a.$$

Die charakteristischen Größen r_{ch} und T_{ch} haben Werte von $3,19 \text{ \AA}$, bzw. 5684 K . Die Werte $q = 0,634$ und $a = 1,886$ stammen ebenso wie der Vorfaktor aus einer Kurvenanpassung an experimentelle Daten mit drei freien Parametern. Der Düsendurchmesser d gilt für Lochdüsen. Für konische Düsen mit dem halben Öffnungswinkel

α muss stattdessen ein Äquivalentdurchmesser d_{eq} mit

$$d_{eq} = \frac{0,933 d}{\tan \alpha}$$

verwendet werden.

Für die Abschätzung der Cluster-Größe werden weiterhin die Düsentemperatur T_0 und der Stagnationsdruck p_0 benötigt. Die Temperaturen von Düse und Reservoir der verwendeten Cluster-Quelle werden mit Hilfe von NiCr/Ni-Thermoelementen (Typ K) überwacht. Die thermoelektrische Spannung U_{th} kann über die lineare empirische Beziehung

$$T[^\circ\text{C}] = 23319^\circ\text{C}/\text{V} \cdot U_{th} + \text{RT}[^\circ\text{C}]$$

in eine Temperatur konvertiert werden (RT: Raumtemperatur).

Der Stagnationsdruck p_0 entspricht dem Dampfdruck über der Wasseroberfläche bei der Reservoirtemperatur T_R . Der Zusammenhang hat nahezu einen exponentiellen Verlauf der Form

$$p_0[\text{Pa}] = 2445,1 \text{ Pa} \cdot e^{-0,0376/^\circ\text{C} \cdot T_R[^\circ\text{C}]} - 2847,6 \text{ Pa}$$

und ist in Abbildung 7.4 dargestellt.

7.3 Valenzelektronenspektren von Wasser-Clustern

Mit der Methode der Ionenmassenspektroskopie konnte gezeigt werden, dass die neu konstruierte Cluster-Quelle wie gewünscht funktioniert und vorwiegend kleine Cluster mit einem nutzbaren Kondensationsgrad produziert. Zur Überprüfung des Zusammenspiels von Elektronennachweis und Cluster-Quelle wurden Photoelektronenspektren der Außenvalenzen von Wasser-Clustern aufgenommen, siehe Abbildung 7.5, und mit Arbeiten an Clustern [139, 140] und flüssigem Wasser [141, 142] verglichen. Die gemessenen Spektren sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur und die erreichte Auflösung ist besser. Durch Differenzbildung mit einem skalierten reinen Monomerspektrum konnte aus einem Spektrum mit Cluster- und Monomeranteilen der Cluster-Beitrag extrahiert werden. Durch Vergleich des Cluster-Beitrages mit dem Originalspektrum konnte ein Kondensationsgrad KG von 0,5 ermittelt werden.

Bei der Photoionisation lädt sich das Wechselwirkungszentrum durch Elektronenemission und Kationenbildung elektrostatisch auf. Dieser Effekt ist aufgrund der höheren Dichte in einem Cluster-Strahl stärker ausgeprägt als in einem Monomerstrahl.

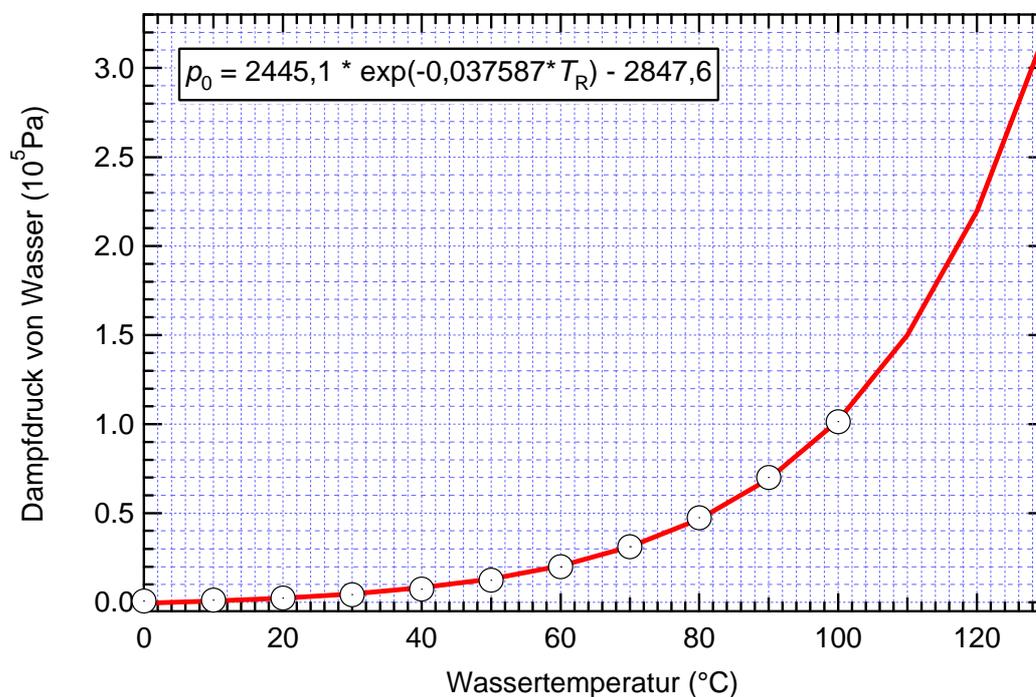


Abbildung 7.4: Dampfdruck über einer Wasseroberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur [138].

Elektronen mit hoher kinetischer Energie verlassen das Wechselwirkungszentrum schnell und spüren im Gegensatz zu langsamen Elektronen ein stärker abgeschirmtes Wechselwirkungszentrum. Vermutlich ist das der Grund für eine beobachtete Verschiebung der gemessenen kinetischen Energien der Elektronen. Der Absolutwert dieser Beeinflussung ist mit maximal 30 meV für langsame Elektronen mit 10 eV kinetischer Energie gering, muss aber bei der Differenzbildung berücksichtigt werden. Aus diesem Grund wurde die kinetische-Energie-Achse des Spektrums, von dem das Monomerspektrum abgezogen werden sollte, mit nicht konstanten, monoton verlaufenden Werten gestreckt.

Die Energieverschiebung ΔE des Signals des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) zwischen gasförmigem und Cluster-, bzw. flüssigem Zustand liegt mit 0,82 eV zu einer kleineren Bindungsenergie in der Nähe des publizierten Wertes für große Cluster (1,05 eV [139], 1,0 eV [140]) und unterhalb des Wertes für flüssiges Wasser (1,45 eV [141]). Der in einer älteren Arbeit publizierte Wert der Energieverschiebung für eine auf einem Substrat aufgefrorene Eisschicht beträgt 0,82 eV [143]. Die Ursachen für diese Verschiebung liegen in der Polarisationsabschirmung, der

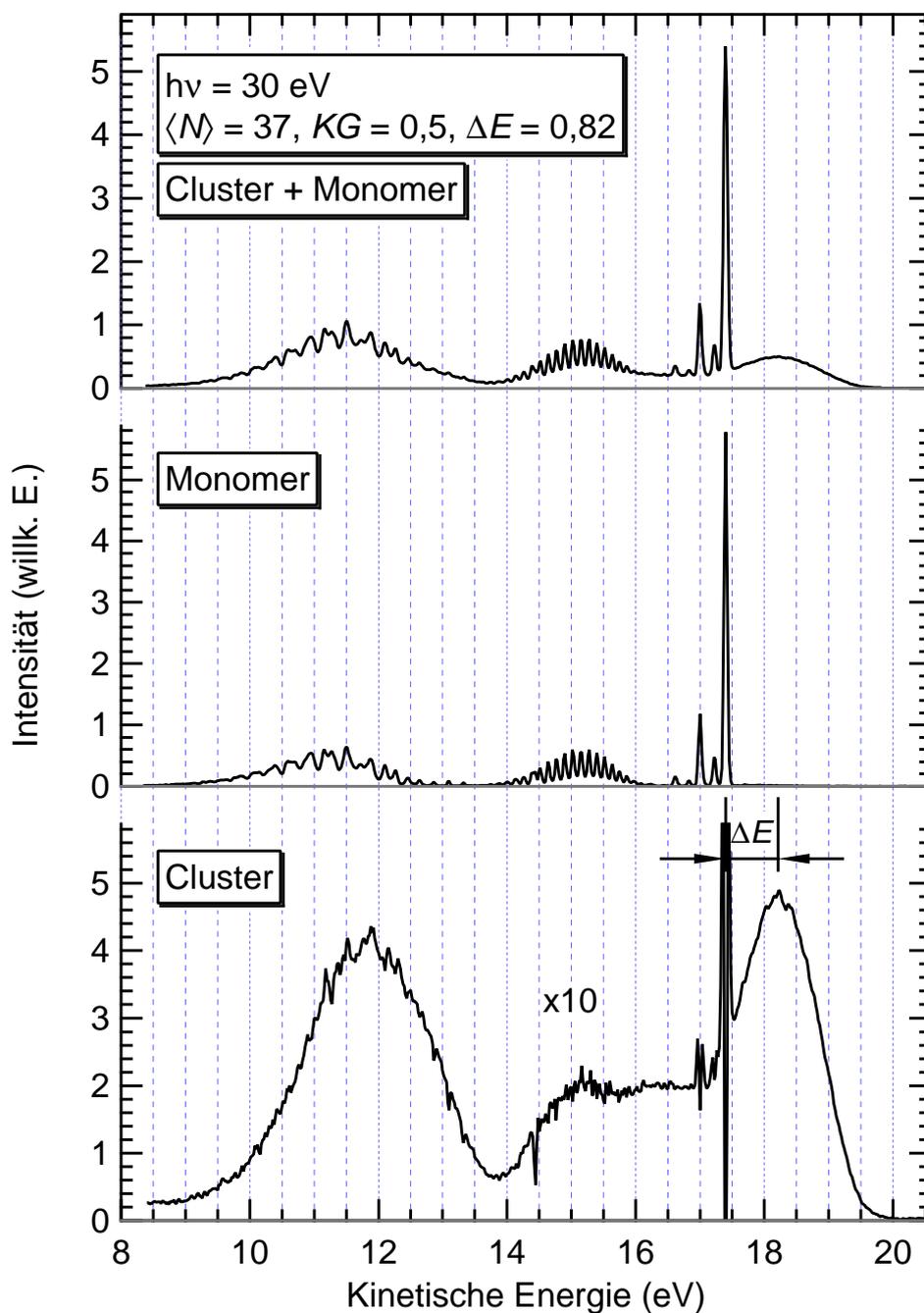


Abbildung 7.5: Photoelektronenspektren der Außervalenzen von Wasser-Clustern (unten). Von einem typischen Spektrum, welches Signal von Clustern und von uncondensiertem Wasser enthält (oben), wurde ein skaliertes und energetisch verschobenes Monomerspektrum (Mitte) abgezogen. Der Kondensationsgrad KG und die Energieverschiebung ΔE des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) sind angegeben.

Ausbildung von Oberflächendipolen und H-Brücken-induzierten Orbitaländerungen. Die Eigenschaft der Energieverschiebung wurde nun erstmalig systematisch für den Fall des HOMO untersucht, siehe Abbildung 7.6. Über die Variation von Stagnationsdruck

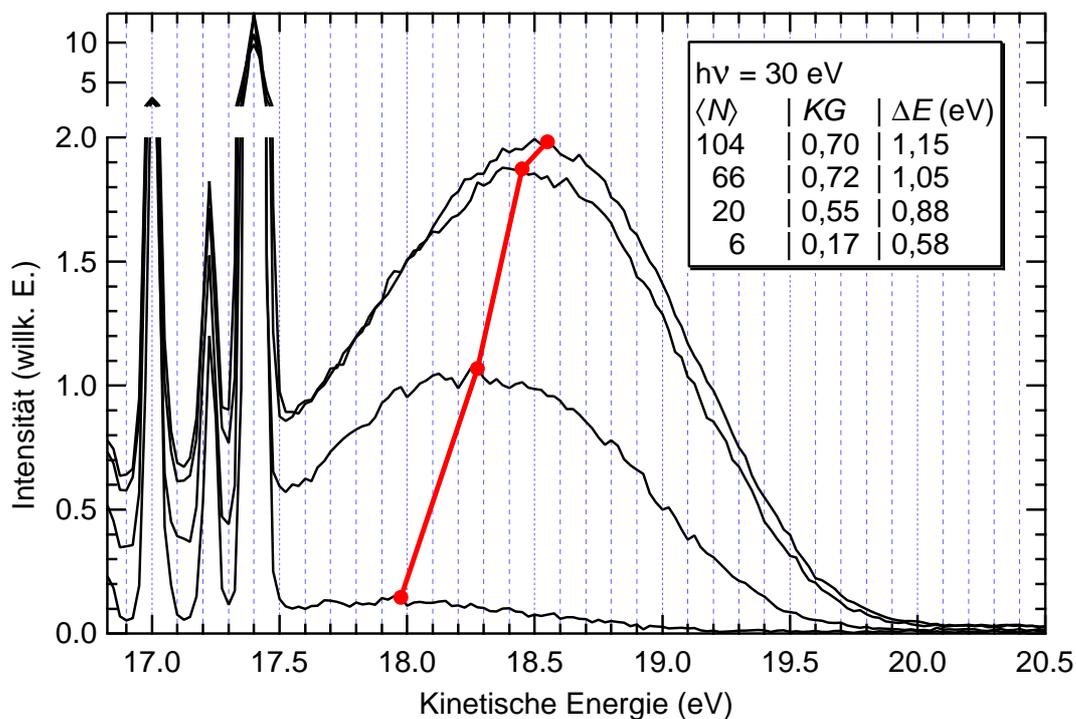


Abbildung 7.6: Größenserie von Wasser-Clustern. Die schwarz dargestellten Photoelektronenspektren der äußeren Valenzen von Wasser-Monomer (kinetische Energie von 16,9 bis 17,5 eV) und von Wasser-Clustern (kinetische Energie größer 17,5 eV) wurden bei einer Photonenenergie von 30 eV aufgenommen. Über die Variation von Stagnationsdruck und Düsentemperatur wurden vier verschiedene Expansionsbedingungen eingestellt, die nach den erweiterten Skalierungsregeln von Bobbert *et al.* [137] zu den angegebenen mittleren Cluster-Größen $\langle N \rangle$ führten. Der Kondensationsgrad KG ist das Verhältnis von Cluster-Anteil zum Gesamtsignal. Zur besseren Darstellung wurden die Maxima des Cluster-Signals mit roter Farbe verbunden. Sie verschieben sich bezüglich des HOMO von unkondensiertem Wasser bei 17,4 eV um den Betrag ΔE zu höheren kinetischen Energien. Die Spektren wurden auf gleiche Fläche des unkondensierten Signals skaliert.

und Düsentemperatur wurden eine Reihe verschiedener Cluster-Größenverteilungen erzeugt und Kondensationsgrad und Energieverschiebung größenabhängig bestimmt. Die Resultate sind in der eingesetzten Tabelle in Abbildung 7.6 angegeben. Die

Tatsache, dass der Kondensationsgrad in Sättigung geht, liegt möglicherweise am Einfluss auftretender Verwirbelungen und Schockwellen am verwendeten Skimmer, wodurch bereits gebildete Cluster wieder zerstört werden können.

Ein komplettes Valenzspektrum großer Wasser-Cluster mit $\langle N \rangle = 98$, Abbildung 7.7, zeigt zusätzlich zu den Signalen der Außervalenzelektronen auch das der Innervalenzelektronen ($2a_1$). Die einzelnen Komponenten können mit denen in flüssigem Wasser

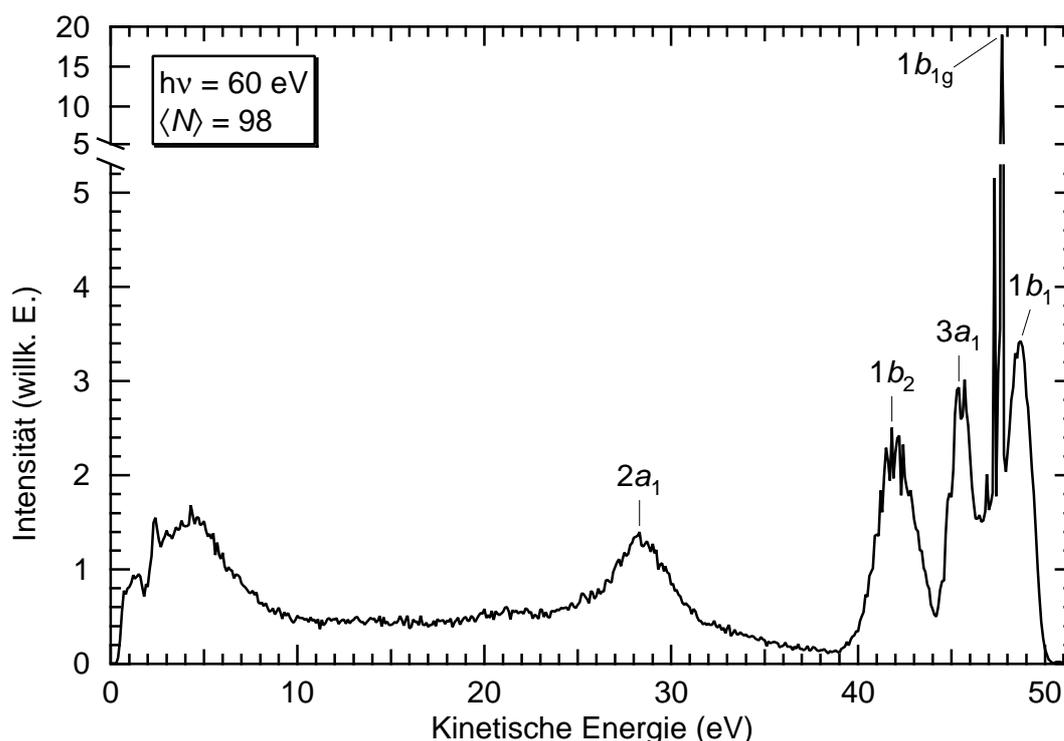


Abbildung 7.7: Komplettes Photoelektronenspektrum der Valenzen einer Wasserdampfexpansion mit einer erwarteten mittleren Cluster-Größe $\langle N \rangle = 98$ Moleküle. Die Anregungsenergie betrug 60 eV. Die Bezeichnung der Molekülorbitale wurde aus Ref. [142] übernommen. Die Signale $1b_2$, $3a_1$ und $1b_1$ gehören zu den Außervalenzen, während das Signal $2a_1$ von Innervalenzen stammt. Die höher- und niederenergetischen Ausläufer der Innervalenzlinie werden durch Prozesse mit Elektronenenergieverlust erzeugt. Der Bereich niedriger kinetischer Energien wird von einem diffusen Sekundärelektronenuntergrund dominiert. Für diese Messung wurde keine Korrektur des Detektortransmissionsverhaltens vorgenommen.

verglichen und deren Bezeichnungen übernommen werden [142]. Nach den Referenzen [5, 36] ist eine Vakanz der Innervalenz die Voraussetzung für einen ICD-Prozess in Wasser-Clustern, so dass die ICD-Elektronen schon in diesem Spektrum vorhanden

sein müssten. Der Bereich niedriger kinetischer Energien (0-10 eV), in dem die ICD-Elektronen erwartet werden, wird allerdings von einem starken Streuelektronenuntergrund dominiert. Weiterhin wurde für die dargestellte Messung keine Korrektur der Analysatortransmissionsfunktion vorgenommen, so dass bezüglich ICD anhand dieses Spektrums keine Aussage getroffen werden kann. Aber auch in zahlreichen sorgfältig ausgewerteten nichtkoinzidenten Photoelektronenspektren konnte bisher kein Hinweis auf ICD in Wasser gefunden werden.

7.4 Innerschalenanregung von Wasser-Clustern

In einer viel diskutierten Arbeit aus dem Jahre 2004 von Wernet *et al.* [144] wird die Möglichkeit der Bestimmung der lokalen Struktur von Wasser durch Anregung von Innerschalenelektronen vorgeschlagen. Die in jener Arbeit präsentierten experimentell ermittelten Röntgenabsorptionsspektren und die Ergebnisse von Röntgen-Raman-Streuuntersuchungen entlang der Sauerstoff-K-Kante zeigen auf konsistente Weise deutliche Unterschiede in Abhängigkeit vom Aggregatzustand. Außerdem gibt es Unterschiede zwischen Messungen an Oberflächen- und Volumenmaterial. Als Unterscheidungsmerkmale wurden die Intensitäten der Signale *vor*, *auf* und *nach* der Kante verglichen. In einer detaillierten theoretischen Analyse mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) wurden eine hohe Signalintensität *nach* der Kante einer vollständigen, vierfachen Koordination und eine Überhöhung der Intensität *vor* der Kante einer unvollständigen Koordination der Wassermoleküle zugeordnet. Dies wurde anhand der Form des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) in Wasser versucht, plausibel zu machen.

In der vorliegenden Arbeit soll in Anlehnung an die von Wernet *et al.* präsentierten Beobachtungen größenabhängig untersucht werden, ob vergleichbare Merkmale in den Absorptionsspektren freier Cluster gefunden werden können und ob diese der Struktur dieser Cluster zugeordnet werden können.

Dazu wurden NEXAFS-Messungen (engl., *Near-Edge X-Ray Absorption Spectroscopy*, Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie) entlang der O 1s-Ionisationsschwelle an einem freien neutralen Strahl aus molekularem Wasser und Clustern durchgeführt. Ein gutes Maß für die Absorption ist die totale Auger-Elektronenausbeute. Diese Größe wurde mit fünf Flugzeitspektrometern für Elektronen photonenergieabhängig gemessen. Die elektrischen Felder wurden derart gewählt, dass nur Elektronen mit kinetischen Energien oberhalb von 100 eV den Detektor erreichten. Dadurch konnte der Einfluss des niederenergetischen Streuelektronenuntergrundes minimiert werden.

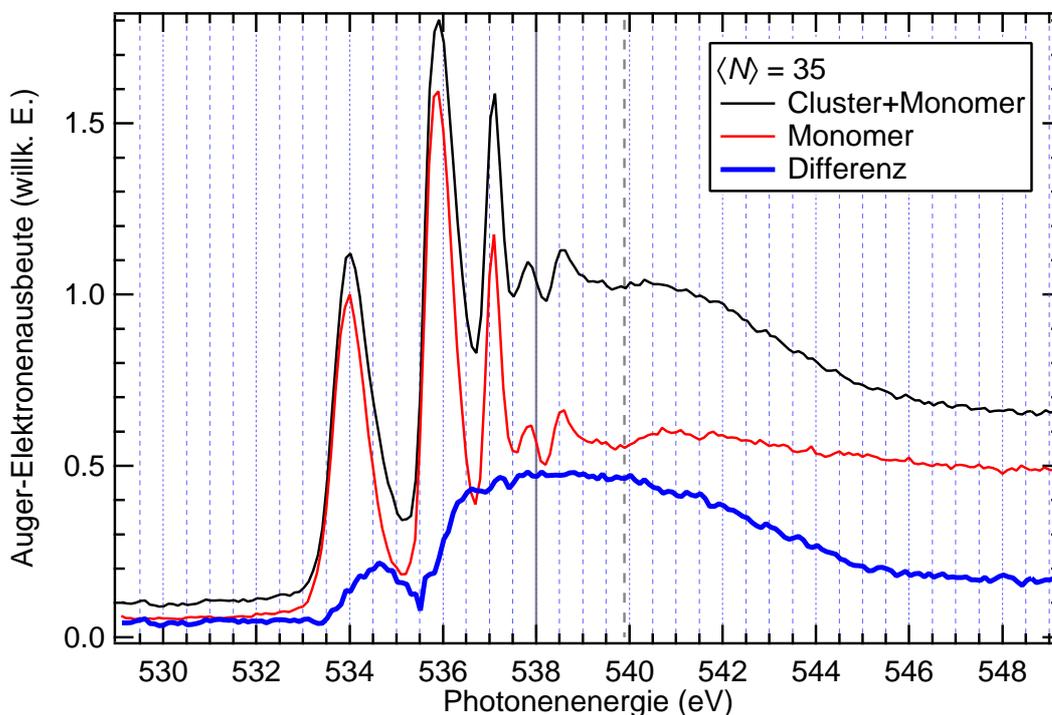


Abbildung 7.8: Totale Auger-Elektronenausbeute von Wassermolekülen (Monomer) und einem Ensemble von Wasser-Clustern der mittleren Größe $\langle N \rangle = 35$ (Differenz) entlang der Sauerstoff-K-Kante. Die O 1s-Ionisationspotentiale für molekulares (539,9 eV [145], gestrichelte Linie) und flüssiges Wasser (538,1 eV [145], durchgezogene Linie) sind in der Abbildung markiert. Für die Korrektur der Photonenenergieachse wurde das Monomerspektrum mit der Ionenausbeute molekularer Fragmente von Piancastelli *et al.* [146] verglichen.

Der Einfluss der Valenzphotoelektronen ist aufgrund des geringen Ionisationsquerschnittes vernachlässigbar. Diese Spektrometer arbeiten mit statischen Feldern und sammeln die Elektronen permanent auf. Da die Elektronenflugzeitspektrometer jedoch nur einen kleinen Raumwinkel in einer fest vorgegebenen Raumrichtung einsehen, beobachtet man nicht alle erzeugten Auger-Elektronen. Weiterhin erlaubt die Methode keine Massenselektion, so dass man immer ein über alle Cluster-Größen gemitteltes Signal erhält. Aus diesem Grund eignet sich diese Methode auch nur bedingt für den Vergleich mit den partiellen Ionenausbeutemessungen, wie sie in Abbildung 7.9 gezeigt werden.

Eine Expansion von Wasserdampf durch eine Düse erzeugt einen Molekularstrahl, der sich aus einzelnen Wassermolekülen und aggregierten Wasser-Clustern zusammensetzt.

Um den Cluster-Beitrag aus einer Messung zur totalen Auger-Elektronenausbeute zu extrahieren, wurde eine skalierte Monomer-Messung abgezogen. Das Ergebnis für Cluster mit einer mittleren Größe von $\langle N \rangle = 35$ ist in Abbildung 7.8 zu sehen. Die Kurve repräsentiert die Merkmale von flüssigem Wasser, bzw. einer Eisoberfläche. Ein Hinweis auf Eisvolumenmaterial ist nicht zu erkennen.

Ein weiteres gutes Maß für die Absorption ist die partielle Ionenausbeute. Die Ionen wurden mit einem statischen Abzugsfeld aus dem Wechselwirkungszentrum extrahiert. Die O $1s$ -Ionisationsschwelle liegt für gasförmiges Wasser bei 539,9 eV [145] und für flüssiges Wasser bei 538,1 eV [145]. Für Cluster wurden Werte von 538,6 eV (kleine Cluster), bzw. 538,3 eV (große Cluster) publiziert [140]. Die partielle Ausbeute ausgewählter ionischer Fragmente ist in Abbildung 7.9 dargestellt. Die Verläufe der molekularen Fragmente stimmen gut mit publizierten Arbeiten [146] überein. Die ersten beiden Anregungen vor der Kante wurden der $1s$ -Anregung in die antibindenden Orbitale $4a_1$ und $2b_2$ zugeordnet. Alle weiteren Beiträge bei höheren Energien haben Rydberg-Charakter.

Die Ionenausbeuten der molekularen und der Cluster-Fragmente unterscheiden sich deutlich voneinander. In der Tat können die Signale der Cluster-Fragmente besser mit publizierten Röntgen-Absorptionsmessungen an Wassereis verglichen werden [144]. Die Kurven der protonierten Cluster-Fragmente liegen zwischen denen von Eisoberfläche und Eisvolumen. Ein typisches Merkmal der NEXAFS-Kurve von Volumeneis ist die Überhöhung des Signals bei etwa 541 eV (*nach* der Kante), die einer Formresonanz ähnelt. Typisch für eine Eisoberfläche – aber auch für flüssiges Wasser – ist das betonte Signal bei 534,5 eV (*vor* der Kante) in der NEXAFS-Kurve. Man erkennt, dass der Volumencharakter mit zunehmender Fragmentgröße steigt. Ähnliche Messungen der Ionenausbeute der zwei leichtesten Cluster-Fragmente wurden von Björneholm *et al.* durchgeführt [139]. Die Autoren jener Arbeit weisen explizit auf das komplizierte Fragmentationsverhalten von Wasser-Clustern hin. Während es z. B. im Fall von Edelgas-Clustern nach einer Photoionisation zu starker Fragmentation und im Fall von Metall-Clustern nur zu geringer Fragmentation kommt, liegt das Verhalten von Wasser-Clustern dazwischen und es gibt gleichzeitig Kanäle, die zu starker und solche, die zu schwacher Fragmentation führen. Die gemessenen protonierten Fragmentationen stammen also von Mutter-Clustern, von denen im günstigsten Fall nur eine neutrale OH-Gruppe, oder aber je nach maximaler Cluster-Größe entsprechend größere Aggregate abgespaltet wurden. Selbst bei einer mittleren Cluster-Größe von $\langle N \rangle = 5$ können noch Fragmente beobachtet werden, die von Clustern aus mindestens 15 Wassermolekülen stammen, siehe Abbildung 7.3.

Durch den Vergleich der partiellen Ionenausbeuten, die mit statischem, bzw. gepulstem

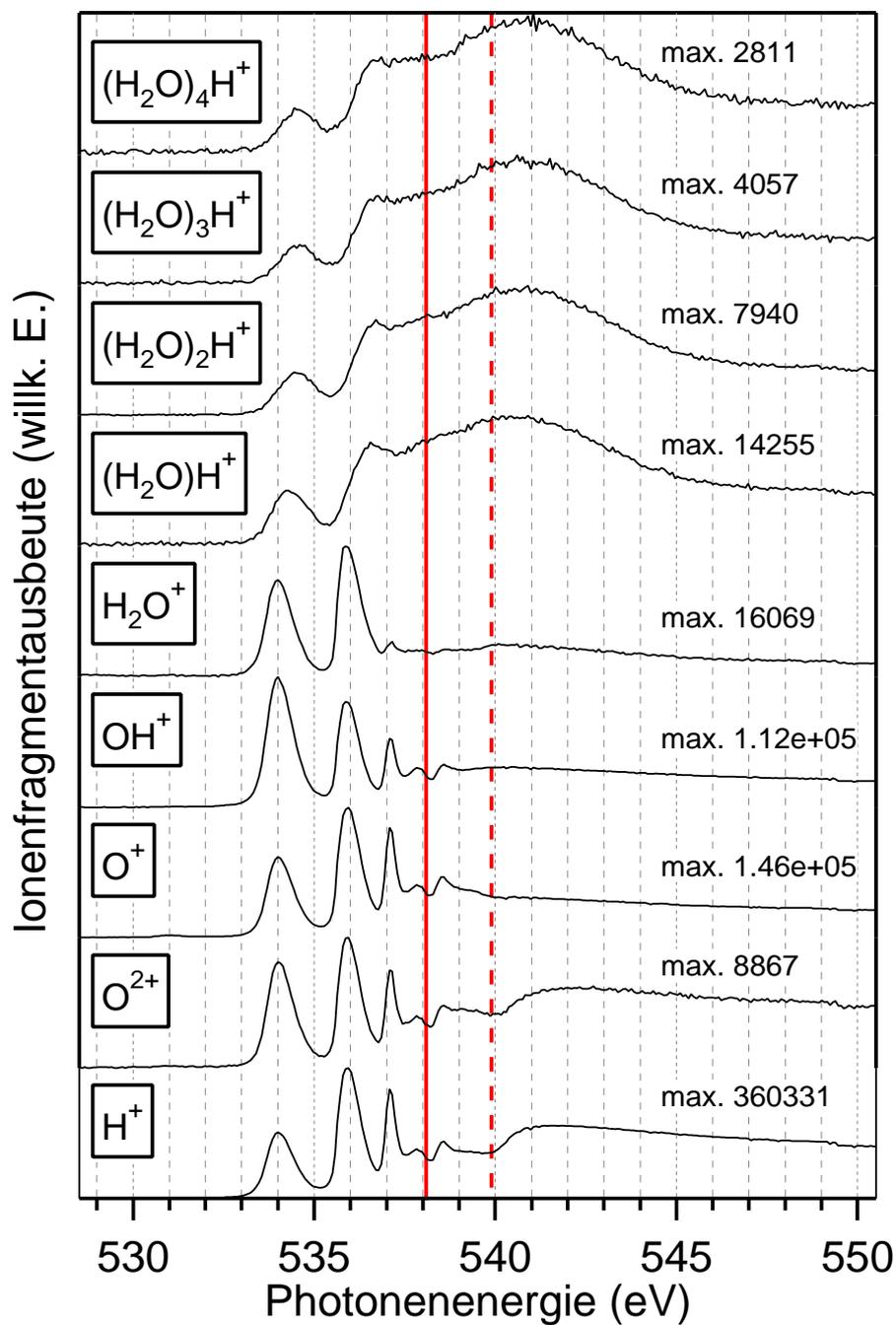


Abbildung 7.9: Partielle Ionenausbeute von molekularen Wasserfragmenten und Wasser-Cluster-Fragmenten entlang der Sauerstoff-K-Kante. Die O 1s-Ionisationspotentiale für molekulares (539,9 eV [145], gestrichelte Linie) und flüssiges Wasser (538,1 eV [145], durchgezogene Linie) sind in der Abbildung markiert. Die Kurven wurden auf gleiche Darstellungshöhe skaliert und die maximale Anzahl der detektierten Ionen wurde für jedes Fragment angegeben. Alle Kurven wurden simultan gemessen. Die mittlere Cluster-Größe wurde zu $\langle N \rangle = 5$ bestimmt. Das Ionenspektrometer arbeitete mit einem statischen Abzugsfeld.

Abzugsfeld des Spektrometers gemessen wurden, erhält man zusätzliche Informationen zur Natur der Fragmentationsprozesse, Abbildung 7.10. Die Frequenz des gepul-

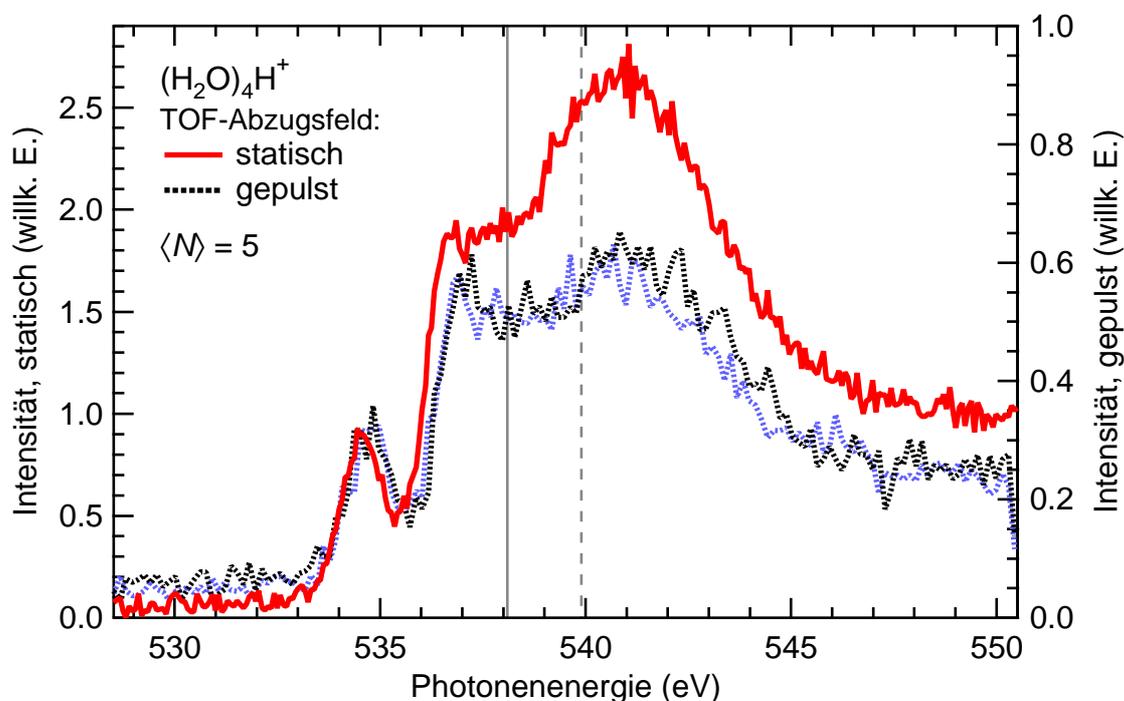


Abbildung 7.10: Vergleich der Ausbeuten des kationischen Fragmentes der Masse 73 amu, die mit statischen und gepulsten Abzugsfeldern gemessen wurden. Im Experiment wurden zwei verschieden starke gepulste Felder verwendet (schwarz: 900 V/cm, blau: 225 V/cm). Die Feldstärke des statischen Abzugsfeldes hatte einen Wert von 2500 V/cm. Die O $1s$ -Ionisationspotentiale für molekulares (539,9 eV [145], gestrichelte Linie) und flüssiges Wasser (538,1 eV [145], durchgezogene Linie) sind in der Abbildung markiert. Die Kurven wurden auf gleiche Intensität des Signals bei 534,4 eV normiert.

sten Feldes ist mit 12,5 kHz im Vergleich zur Frequenz der Synchrotron-Pulse mit 1,25 MHz recht niedrig. Ionen werden also öfter erzeugt als gemessen. Mit gepulstem Extraktionsfeld werden demnach hauptsächlich Ionenfragmente mit niedrigen, bzw. verschwindenden kinetischen Energien gemessen, da die schnelleren Fragmente den Einzugsbereich des Spektrometers bereits verlassen haben, wenn die Messung beginnt. Energetische Ionenfragmente entstehen z. B. durch eine Coulomb-Explosion nach einem ICD-Prozess, der dem O K-VV-Auger-Zerfall nachfolgen sollte. Ein statisches Abzugsfeld garantiert hingegen, dass alle Fragmente erfasst werden. Die in Abbildung 7.10 gezeigten Kurven stimmen über weite Energiebereiche überein. Lediglich

die formresonanzartige Verstärkung *nach* der Schwelle ist bei den Messungen mit gepulstem Abzugsfeld schwächer ausgebildet.

Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnte die zufriedenstellende Funktionsweise einer neu konstruierten Quelle für Cluster aus Flüssigkeiten am Beispiel von Wasser demonstriert werden.

Die erzielten Valenzphotoelektronenspektren von Wasser sind bei einer besseren Energieauflösung in guter Übereinstimmung mit publizierten Arbeiten an Wasser-Clustern und flüssigem Wasser.

Erstmals wurde die Energieverschiebung des Cluster-Beitrages des HOMO bezüglich gasförmigen Wassers größenabhängig untersucht. Die ermittelten Beträge der Verschiebungen steigen monoton mit der Cluster-Größe an und liegen alle unterhalb des Wertes für flüssiges Wasser. Der Literaturwert der Energieverschiebung einer Eisschicht entspricht dem Wert der Verschiebung für Cluster der Größe $\langle N \rangle \approx 20$.

Die photonenenergieabhängige Auger-Elektronenausbeute größerer Cluster ($\langle N \rangle = 35$) entlang der O 1s-Ionisationsschwelle weist auf flüssiges Wasser oder eine Eisoberfläche hin. Diese Ergebnisse stimmen mit den Messungen an flüssigem Wasser von Wernet *et al.* [144] überein. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass die Messung der partiellen Ionenausbeute als Funktion der Photonenenergie entlang der O 1s-Schwelle Strukturinformationen über die untersuchten kleinen Wasser-Cluster ($\langle N \rangle = 5$) liefert und damit zum Verständnis dieser faszinierenden und wichtigen Substanz beiträgt. Die gefundenen Signale deuten auf die Strukturen von Volumen- und Oberflächenplätzen in vollständig koordiniertem Eis. Zusätzlich wurde eine verstärkte Fragmentation oberhalb der O K-Kante festgestellt. Ein möglicher Grund dafür ist der ICD-Prozess nach einem Auger-Zerfall.

Das größtenteils unverstandene Phänomen der Fragmentation von Wasser-Clustern bedarf weiterer experimenteller Untersuchungen, um die gemessenen Ionenausbeuten besser zu verstehen. Nicht gezeigte vorläufige Ionen-Ionen-Koinzidenzexperimente offenbarten oberhalb der O 1s-Schwelle wie erwartet eine massiv einsetzende Fragmentation der Wasser-Cluster.

Die Methode der nichtkoinzidenten Photoelektronenspektroskopie erlaubte mir keinen Einblick in die Natur eines möglichen und theoretisch vorhergesagten ICD-Prozesses in Wasser.

Kapitel 8

Zusammenfassung

Nach der theoretischen Vorhersage und Beschreibung des interatomaren Coulomb-Zerfalls (ICD) durch Cederbaum *et al.* und seines erfolgreichen experimentellen Nachweises mit verschiedenen Methoden durch Marburger, Jahnke und Öhrwall *et al.* widmete sich die vorliegende Arbeit dem weiterführendem Studium dieses Prozesses an schwach gebundenen, ausgedehnten Modellsystemen aus Edelgasen.

So konnte die Effizienz dieses Prozesses an reinen Neon-Clustern quantitativ in Abhängigkeit von der Größe mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie bestimmt werden. Die mittlere Cluster-Größe $\langle N \rangle$ wurde von etwa 50 bis 600 Atomen variiert. Die ermittelte Zerfallswahrscheinlichkeit der Ne $2s$ -Vakanzen über diesen nichtlokalen Prozess liegt für alle gemessenen Größen bei ca. 100%. ICD ist der dominierende Zerfallskanal in innervalenzionisierten Neon-Clustern. Dieses Verhalten wird für jedes schwach gebundene, ausgedehnte System, in dem ICD energetisch möglich ist, erwartet.

Weiterhin wurde, in Erweiterung der theoretischen Vorhersagen von Cederbaum *et al.*, erstmals ein interatomarer Coulomb-Zerfall von resonant angeregtem Neon in einem Agglomerat aus etwa 80 Atomen gemessen und beschrieben. Bei Photonenenergien unterhalb der Ne $2s$ -Ionisationsschwelle konnten Elektronen nachgewiesen werden, die aus ICD-ähnlichen Prozessen in Neon-Clustern stammen. Die Elektronenausbeute zeigt resonante Strukturen, die einer $2s \rightarrow 3p$ -Anregung zugeordnet wurden. Die Resonanzenergien ähneln denen in Volumenmaterial.

In einer Koexpansion der Gase Neon und Argon durch eine gekühlte Düse entstanden gemischte Cluster mit einer Neonschale auf einem Argonkern. Zusätzlich zum Elektronensignal des Ne-Ne-ICD konnte das Signal des Ne-Ar-ICD unabhängig von der Anregungsenergie bei einer festen und, für das gemischte System, charakteristischen kinetischen Energie gemessen werden. Das Auftreten des Ne-Ar-ICD-Signals

konnte mit Hilfe der Photoelektronenspektren eindeutig mit dem Vorhandensein einer gemischten Phase korreliert werden, woraus sich seine enorme Bedeutung für die Strukturuntersuchung ableiten lässt. Quantitative Untersuchungen zur Effizienz dieses Prozesses ergaben, dass etwa jede zweite bis vierte Ne $2s$ -Vakanz über Ne-Ar-ICD zerfällt. Eine ausgeprägte Abhängigkeit der Zerfallswahrscheinlichkeit von der Cluster-Zusammensetzung konnte nicht nachgewiesen werden. Um die Größenordnung der Temperatur der Cluster abzuschätzen, wurde eine theoretische Modellrechnung für das Ne-Ar-Dimer auf die hier untersuchten größeren Agglomerate angewendet. Der ermittelte Wert von etwa 40-50 K liegt, ausgehend von den interatomaren Bindungsenergien, in einem realistischen Bereich.

Der weniger wahrscheinliche ETMD-Prozess konnte mit den Mitteln der nichtkoinzidenten Photoelektronenspektroskopie in Ne-Ar-Clustern im Rahmen dieser Arbeit nicht nachgewiesen werden, wodurch sich aber seine Existenz nicht ausschließen lässt. Vielmehr war die erreichte Statistik der Messungen dem Problem vermutlich nicht angemessen.

Für Wasser wurde die Verschiebung der Bindungsenergie des HOMO erstmals größenabhängig in Clustern bezüglich des Gasphasensignals ermittelt. Die Werte der Energieverschiebung steigen mit der Cluster-Größe monoton an und bleiben unter der Grenze für flüssiges Wasser. Der publizierte Wert der Energieverschiebung einer Eisschicht entspricht dem Wert der gemessenen Verschiebung für Cluster der Größe $\langle N \rangle \approx 20$. Absorptionsmessungen an der Sauerstoff-K-Kante geben Hinweise auf eine eisförmige Struktur kleiner Cluster, während größere Agglomerate Eigenschaften von flüssigem Wasser, bzw. einer Eisoberfläche offenbaren. Eine starke Fragmentation der Cluster begrenzt jedoch die Möglichkeiten der Interpretation der Messungen und bedarf einer genaueren Untersuchung. Ein direkter Nachweis von ICD in Wasser mit Hilfe der nichtkoinzidenten Photoelektronenspektroskopie konnte nicht erbracht werden.

Kapitel 9

Ausblick

Aufgrund der großen Relevanz für unser tägliches Leben sollten sich zukünftige Experimente verstärkt an der Suche nach ICD in H-Brücken-gebundenen Systemen ausrichten. Niederenergetische Elektronen, wie sie bei ICD in Wasser entstehen sollten, stehen im Verdacht, durch Anlagerung an DNA-Stränge eine erbgutschädigende Wirkung zu besitzen [147, 148]. Ein vielversprechendes Experiment ist der koinzidente Nachweis von Photoelektronen und ICD-Elektronen in Wasser-Clustern. Koinzidenzexperimente mit Ionen können zum Verständnis des Fragmentationsprozesses nach einer Photoionisation, bzw. nach ICD beitragen.

Weitere Studien an gemischten Systemen könnten die Entwicklung der Untersuchung von ICD-Signalen zu einer Standardanalysemethode voranbringen. In einem ersten Schritt sollten mit Hilfe einer Cluster-Quelle mit *Pick-up*-Option, siehe Abschnitt 3.2.4, verschiedene Cluster-Strukturen und Geometrien von Ne-Ar-Systemen erzeugt und ICD daran untersucht werden.

Experimente, die sich der Untersuchung von resonantem ICD in gemischten Systemen, z. B. Ne-Ar-Clustern, widmen oder die in Analogie zu [46] auf die Suche nach ICD nach Auger-Prozessen in weiteren Systemen, z. B. Ne- oder Ne-Ar-Clustern, ausgerichtet sind, könnten mit vorhersehbarem experimentellem Aufwand das Gesamtbild des interatomaren Coulomb-Zerfalls vervollständigen.

Durch eine überschaubare Modifikation des vorhandenen experimentellen Aufbaus könnten Wasser-Cluster mit Li^+ -Ionen dotiert werden. Der gemischte Komplex kann nach einer Li $1s$ -Ionisation nur nichtlokal über einen Elektronentransfer relaxieren [39, 40] und bietet damit neben weiteren bereits untersuchten Systemen [3, 38, 41, 149] die Möglichkeit, den ETMD-Prozess zu studieren.

Nach Abbildung 6 in [141] spiegeln die relativen Intensitäten der einzelnen Komponenten des Außenvalenzphotoelektronenspektrums von Wasser die Struktur dieser

Substanz wider. Eine systematische Untersuchung an Wasser-Clustern unterschiedlicher Größe oder von Clustern, die unter verschiedenen Expansionsbedingungen erzeugt wurden, könnte helfen, deren Struktur aufzuklären. Man beachte beim Vergleich der eigenen Ergebnisse mit publizierten Daten, dass die Emission der Photoelektronen in unterschiedlichem Maße winkel- und anregungsenergieabhängig erfolgt.

Prinzipiell sollte jede Messung an Clustern, die, wie eingangs erwähnt, einen Platz zwischen dem isolierten Monomer in der Gasphase und Volumenmaterial (kondensierte Edelgasschichten, flüssiger Wasserstrahl) einnehmen, mit eben diesen Extrema verglichen werden, um die Ergebnisse besser einordnen zu können. So sollte auch die Untersuchung von ICD und ETMD in Festkörpern oder Flüssigkeiten verstärkt werden.

Alle in dieser Arbeit beschriebenen Experimente haben eine Gemeinsamkeit. Man muss ehrlicherweise die Kenntnis über die Größe neutraler Cluster als Schwachstelle herkömmlicher Experimente bezeichnen. Weder sind neutrale Cluster größenselektiert in einer Überschallexpansion herstellbar, sondern sie besitzen immer eine breite Größenverteilung, noch kann man ihre Eigenschaften größenselektiert messen. Als experimentell anspruchsvolle Auswege bei Cluster-Erzeugung und -Nachweis seien zwei Möglichkeiten genannt: Lädt man neutrale Cluster elektrisch auf, kann man mit etablierten Techniken exakt eine gewünschte Masse selektieren. Anschließend müssten die Cluster wieder neutralisiert werden. Auf diesem Weg gehen aber viele Größenordnungen bei der Probendichte und damit beim messbaren Signal verloren. Um dennoch Photoionisationsmessungen in realistischen Zeiten durchführen zu können, muss der Photonenfluss entsprechend erhöht werden. Freie-Elektronen-Laser, das sind Synchrotronstrahlungsquellen der neuesten, 4. Generation, erfüllen diese Anforderung. Auf der Nachweisseite können die zu untersuchenden Eigenschaften über Koinzidenzexperimente genau mit der Cluster-Größe korreliert werden.

Danksagung

Ich möchte mich herzlich bei allen Personen bedanken, die mit ihrer Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich danke Uwe Hergenhahn für die Bereitstellung dieses interessanten und ergiebigen Themas – für mich zur richtigen Zeit und am richtigen Ort – und ich danke Thomas Möller für das Interesse am Fortgang dieser Arbeit und deren Betreuung. Alexander M. Bradshaw danke ich für die geistige Leitung unserer Arbeitsgruppe und für die wissenschaftlichen Freiheiten, die wir genießen durften. Ganz besonders möchte ich mich bei Uwe Hergenhahn für die endlose Geduld, Ausdauer und Hilfestellung bedanken, die er mir, speziell am Anfang, aber auch an unzähligen anderen Punkten bei der Betreuung dieser Arbeit entgegengebracht hat. Sein überdurchschnittliches Interesse an großen physikalischen Fragestellungen genauso wie an scheinbar unbedeutenden technischen Details unserer Experimente und deren Durchführung war für mich ungewohnt und sehr motivierend.

In den vergangenen drei Jahren hatte ich zahlreiche fruchtbare wissenschaftliche Diskussionen, für die ich sehr dankbar bin und die mir sehr geholfen haben. So konnte ich mich mit Lorenz S. Cederbaum und Simona Scheit über ICD austauschen, Christof Steinbach, Maxim Tchapyguine und Claus-Peter Schulz gaben wertvolle Hinweise bezüglich der Erzeugung von Wasser-Clustern und Bernd Winter und Ramona Weber waren wertvolle Diskussionspartner in allen Fragen zur Physik des Wassers.

Besondere Erlebnisse waren immer die gemeinsamen Messzeiten in Berlin und Lund mit den schwedischen Kollegen um Olle Björneholm: Gunnar Öhrwall, Maxim Tchapyguine, Marcus Lundwall, Andreas Lindblad, Torbjörn Rander, Henrik Bergersen, Sergej Peredkov und Wandared Pokapanich. Danke.

Die in dieser Arbeit gezeigten Messungen an Ionen wären ohne die umfangreiche Unterstützung von Uwe Becker, Axel Reinköster, Jens Viefhaus, Markus Braune, Daniel Rolles, Sanja Korica und Burkhard Langer nicht möglich gewesen.

Ich danke den Nutzerbetreuern Helmut Pfau und Hans Drechsler sowie der gesamten technischen Mannschaft von BESSY für die exzellenten Forschungsbedingungen, die ich stets vorfinden durfte.

Weiterhin möchte ich die technischen Werkstätten von BESSY und des MPI für Plasmaphysik für die hervorragenden mechanischen und teilweise kurzfristigen Arbeiten dankend erwähnen.

Ich bin den jetzigen und ehemaligen Kollegen unserer Arbeitsgruppe, das sind der Chef Uwe Hergenhahn, Volker Ulrich, Sanjeev Joshi, Simon Marburger, Toralf Lischke und Oliver Kugeler, trotz und gerade wegen aller Unterschiede und Gegensätze sehr

dankbar für die vielen physikalischen und nichtphysikalischen Diskussionen, die wir hatten, für die tolle Arbeitsatmosphäre und dafür, dass ich in einem funktionierenden Team arbeiten konnte, in dem alle an einem Strang ziehen. Ich habe mich in unserer Gruppe sehr wohl gefühlt. Simon Marburger danke ich besonders für die gut dokumentierte und gut funktionierende Apparatur, die er mir übergeben hat und für die Hilfestellung bei meiner Einarbeitung in das Arbeitsgebiet.

Ich möchte mich bei Carsten Tieg für unzählige Diskussionen und den motivierenden wissenschaftlichen Wettstreit seit Beginn unserer physikalischen Ausbildung ganz besonders bedanken.

Während all der Jahre haben meine Eltern und meine Familie stets an mich geglaubt, mir alle Freiheiten gelassen und mich immer vielfältig und umfangreich unterstützt, wofür ich ihnen außerordentlich dankbar bin. Meine Frau und mein Kind haben zahlreiche Opfer gebracht, um mir diese Arbeit zu ermöglichen, was ich nie vergessen werde.

Schließlich möchte ich die Menschen in großer Dankbarkeit erwähnen, ohne die es diese Arbeit nicht geben würde: Falk Windisch, Michael Grimm, Oskar Asvany, Stephan Schlemmer, Carsten Tieg und vor allem Rainer Umbach.

Publikationen

Teile der vorliegenden Arbeit sind veröffentlicht in:

- 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, and O. Björneholm, *Femtosecond Interatomic Coulombic Decay in Free Neon Clusters: Large Lifetime Differences between Surface and Bulk*, Phys. Rev. Lett. **93** 173401 (2004).
- **S. Barth**, S. Joshi, S. Marburger, V. Ulrich, A. Lindblad, G. Öhrwall, O. Björneholm, U. Hergenhahn, *Observation of resonant Interatomic Coulombic Decay in Ne clusters*, J. Chem. Phys. **122** 241102 (2005).
- **S. Barth**, S. Marburger, O. Kugeler, V. Ulrich, S. Joshi, A.M. Bradshaw, U. Hergenhahn, *The efficiency of Interatomic Coulombic Decay in Ne clusters*, Chem. Phys. **329** 246 (2006).
- **S. Barth**, S. Marburger, S. Joshi, V. Ulrich, O. Kugeler, and U. Hergenhahn, *Interface identification by non-local autoionization transitions*, Phys. Chem. Chem. Phys. **8** 3218 (2006).
- S. Joshi, **S. Barth**, S. Marburger, V. Ulrich, and U. Hergenhahn, *2p correlation satellites in neon clusters investigated by photoemission*, Phys. Rev. B. **73** 235404 (2006).
- M. Lundwall, W. Pokapanich, H. Bergersen, A. Lindblad, T. Rander, G. Öhrwall, M. Tchapyguine, **S. Barth**, U. Hergenhahn, S. Svensson, and O. Björneholm, *Self-assembled heterogeneous argon/neon core-shell clusters studied by photoelectron spectroscopy*, J. Chem. Phys., *im Druck*.

Weitere Publikationen im Umfeld dieser Arbeit:

- C. J. Harding, E. Mikajlo, I. Powis, **S. Barth**, S. Joshi, V. Ulrich, U. Hergenhahn, *Circular dichroism in the angle-resolved C 1s photoemission spectra of gas-phase carvone enantiomers*, J. Chem. Phys. **123** 234310 (2005).

Literaturverzeichnis

- [1] A. Einstein. *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*, Ann. Phys. **322**, 132–148 (1905).
- [2] P. Auger. *Sur l'effet Photoélectrique Composé*, J. Phys. Radium **6**, 205–208 (1925).
- [3] T. E. Gallon und J. A. D. Matthew. *Low energy Auger emission from lithium fluoride*, Phys. Stat. Sol. **41**, 343–351 (1970).
- [4] J. A. D. Matthew und Y. Komninos. *Transition rates for interatomic Auger processes*, Surf. Sci. **53**, 716–725 (1975).
- [5] L. S. Cederbaum, J. Zobeley und F. Tarantelli. *Giant intermolecular decay and fragmentation of clusters*, Phys. Rev. Lett. **79**, 4778–4781 (1997).
- [6] V. Averbukh, I. B. Müller und L. S. Cederbaum. *Mechanism of interatomic Coulombic decay in clusters*, Phys. Rev. Lett. **93**, 263002 (2004).
- [7] S. Marburger, O. Kugeler, U. Hergenhan und T. Möller. *Experimental evidence for interatomic Coulombic decay in Ne clusters*, Phys. Rev. Lett. **90**, 203401 (2003).
- [8] H. Hertz. *Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung*, Ann. Phys. **267**, 983–1000 (1887).
- [9] W. Hallwachs. *Ueber den Einfluss des Lichtes auf electrostatisch geladene Körper*, Ann. Phys. **269**, 301–312 (1888).
- [10] P. Lenard. *Ueber die lichtelektrische Wirkung*, Ann. Phys. **313**, 149–198 (1902).
- [11] T. Koopmans. *Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms*, Physica **1**, 104–113 (1934).

- [12] C. N. Yang. *On the angular distribution in nuclear reactions and coincidence measurements*, Phys. Rev. **74**, 764–772 (1948).
- [13] O. Björneholm, F. Federmann, F. Fössing, T. Möller und P. Stampfli. *Core level binding energy shifts and polarization screening: A combined experimental and theoretical study of argon clusters*, J. Chem. Phys. **104**, 1846–1854 (1996).
- [14] M. Tchapyguine, R. Feifel, R. R. T. Marinho, M. Gisselbrecht, S. L. Sorensen, A. Naves de Brito, N. Mårtensson, S. Svensson und O. Björneholm. *Selective probing of the electronic structure of free clusters using resonant core-level spectroscopy*, Chem. Phys. **289**, 3–13 (2003).
- [15] M. Tchapyguine, R. R. Marinho, M. Gisselbrecht, J. Schulz, N. Mårtensson, S. L. Sorensen, A. Naves de Brito, R. Feifel, G. Öhrwall, M. Lundwall, S. Svensson und O. Björneholm. *The size of neutral free clusters as manifested in the relative bulk-to-surface intensity in core level photoelectron spectroscopy*, J. Chem. Phys. **120**, 345–356 (2004).
- [16] M. Lundwall, M. Tchapyguine, G. Öhrwall, R. Feifel, A. Lindblad, A. Lindgren, S. Sörensen, S. Svensson und O. Björneholm. *Radial surface segregation in free heterogeneous argon/krypton clusters*, Chem. Phys. Lett. **392**, 433–438 (2004).
- [17] M. Tchapyguine, M. Lundwall, M. Gisselbrecht, G. Öhrwall, R. Feifel, S. Sorensen, S. Svensson, N. Mårtensson und O. Björneholm. *Variable surface composition and radial interface formation in self-assembled free, mixed Ar/Xe clusters*, Phys. Rev. A **69**, 031201 (2004).
- [18] U. Hergenhan, A. Kolmakov, M. Riedler, A. R. B. de Castro, O. Löffken und T. Möller. *Observation of excitonic satellites in the photoelectron spectra of Ne and Ar clusters*, Chem. Phys. Lett. **351**, 235–241 (2002).
- [19] N. Schwentner. *Mean-free path of electrons in rare-gas solids derived from vacuum-uv photoemission data*, Phys. Rev. B **14**, 5490–5497 (1976).
- [20] M. Lezius, P. Scheier, A. Stamatovic und T. D. Märk. *Production and properties of singly and multiply charged Kr clusters*, J. Chem. Phys. **91**, 3240–3245 (1989).
- [21] R. Thissen, P. Lablanquie, R. I. Hall, M. Ukai und K. Ito. *Photoionization of argon, krypton and xenon clusters in the inner valence shell region*, Eur. Phys. J. D **4**, 335–342 (1998).
- [22] B. P. Stein. *Interatomic coulombic decay (ICD)*, Phys. Today **57**, 9 (2004).

- [23] R. Santra, J. Zobeley und L. S. Cederbaum. *Electronic decay of valence holes in clusters and condensed matter*, Phys. Rev. B **64**, 245104 (2001).
- [24] R. Santra und L. S. Cederbaum. *Non-Hermitian electronic theory and applications to clusters*, Phys. Reports-review Section Phys. Lett. **368**, 1–117 (2002).
- [25] R. Santra, J. Zobeley, L. S. Cederbaum und N. Moiseyev. *Interatomic Coulombic decay in van der Waals clusters and impact of nuclear motion*, Phys. Rev. Lett. **85**, 4490–4493 (2000).
- [26] R. Santra und L. S. Cederbaum. *An efficient combination of computational techniques for investigating electronic resonance states in molecules*, J. Chem. Phys. **115**, 6853–6861 (2001).
- [27] N. Moiseyev, R. Santra, J. Zobeley und L. S. Cederbaum. *Fingerprints of the nodal structure of autoionizing vibrational wave functions in clusters: Interatomic Coulombic decay in Ne dimer*, J. Chem. Phys. **114**, 7351–7360 (2001).
- [28] S. Scheit, L. S. Cederbaum und H. D. Meyer. *Time-dependent interplay between electron emission and fragmentation in the interatomic Coulombic decay*, J. Chem. Phys. **118**, 2092–2107 (2003).
- [29] S. Scheit, V. Averbukh, H. D. Meyer, N. Moiseyev, R. Santra, T. Sommerfeld, J. Zobeley und L. S. Cederbaum. *On the interatomic Coulombic decay in the Ne dimer*, J. Chem. Phys. **121**, 8393–8398 (2004).
- [30] V. Averbukh und L. S. Cederbaum. *Calculation of interatomic decay widths of vacancy states delocalized due to inversion symmetry*, J. Chem. Phys. **125**, 094107 (2006).
- [31] J. Zobeley, R. Santra und L. S. Cederbaum. *Electronic decay in weakly bound heteroclusters: Energy transfer versus electron transfer*, J. Chem. Phys. **115**, 5076–5088 (2001).
- [32] V. Averbukh und L. S. Cederbaum. *Ab initio calculation of interatomic decay rates by a combination of the Fano ansatz, Green’s-function methods, and the Stieltjes imaging technique*, J. Chem. Phys. **123**, 204107 (2005).
- [33] S. Scheit, V. Averbukh, H. D. Meyer, J. Zobeley und L. S. Cederbaum. *Interatomic Coulombic decay in a heteroatomic rare gas cluster*, J. Chem. Phys. **124**, 154306 (2006).

- [34] J. Zobeley, L. S. Cederbaum und F. Tarantelli. *Highly excited electronic states of molecular clusters and their decay*, J. Chem. Phys. **108**, 9737–9750 (1998).
- [35] J. Zobeley, L. S. Cederbaum und F. Tarantelli. *Intermolecular Coulombic decay of molecular clusters: Identification of the decay mechanism using a new hole-population analysis*, J. Phys. Chem. A **103**, 11145–11160 (1999).
- [36] I. B. Müller und L. S. Cederbaum. *Ionization and double ionization of small water clusters*, J. Chem. Phys. **125**, 204305 (2006).
- [37] V. Averbukh und L. S. Cederbaum. *Interatomic electronic decay in endohedral fullerenes*, Phys. Rev. Lett. **96**, 053401 (2006).
- [38] T. D. Thomas, C. Miron, K. Wiesner, P. Morin, T. X. Carroll und L. J. Sæthre. *Anomalous natural linewidth in the 2p photoelectron spectrum of SiF₄*, Phys. Rev. Lett. **89**, 223001 (2002).
- [39] I. B. Müller, L. S. Cederbaum und F. Tarantelli. *Microsolvation of Li⁺ in water analyzed by ionization and double ionization*, J. Phys. Chem. A **108**, 5831–5844 (2004).
- [40] I. B. Müller und L. S. Cederbaum. *Electronic decay following ionization of aqueous Li⁺ microsolvation clusters*, J. Chem. Phys. **122**, 094305 (2005).
- [41] C. Buth, R. Santra und L. S. Cederbaum. *Impact of interatomic electronic decay processes on Xe 4d hole decay in the xenon fluorides*, J. Chem. Phys. **119**, 10575–10584 (2003).
- [42] I. Mähr, F. Zappa, S. Denifl, D. Kubala, O. Echt, T. D. Märk und P. Scheier. *Multiply charged neon clusters: Failure of the liquid drop model?*, Phys. Rev. Lett. **98**, 023401 (2007).
- [43] G. P. Williams. Electron Binding Energies. In *X-Ray Data Booklet*, Hrsg.: A. C. Thompson und D. Vaughan. LBNL, Berkeley, <http://xdb.lbl.gov>, second edition, 2001.
- [44] S. M. Cybulski und R. R. Toczyłowski. *Ground state potential energy curves for He₂, Ne₂, Ar₂, He-Ne, He-Ar, and Ne-Ar: A coupled-cluster study*, J. Chem. Phys. **111**, 10520–10528 (1999).
- [45] 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. *Experimental observation of interatomic Coulombic decay in neon dimers*, Phys. Rev. Lett. **93**, 163401 (2004).
- [46] Y. Morishita, X.-J. Liu, N. Saito, T. Lischke, M. Kato, G. Prümper, M. Oura, H. Yamaoka, Y. Tamenori, I. H. Suzuki und K. Ueda. *Experimental evidence of interatomic Coulombic decay from the Auger final states in argon dimers*, Phys. Rev. Lett. **96**, 243402 (2006).
- [47] R. Santra und L. S. Cederbaum. *Coulombic energy transfer and triple ionization in clusters*, Phys. Rev. Lett. **90**, 153401 (2003).
- [48] R. Santra und L. S. Cederbaum. *Coulombic energy transfer and triple ionization in clusters (vol 90, art no 153401, 2003)*, Phys. Rev. Lett. **94**, 199901 (2005).
- [49] X.-J. Liu, N. Saito, H. Fukuzawa, Y. Morishita, S. Stoychev, A. Kuleff, I. H. Suzuki, Y. Tamenori, R. Richter, G. Prümper und K. Ueda. *Evidence of sequential interatomic decay in argon trimers obtained by electron-triple-ion coincidence spectroscopy*, J. Phys. B **40**, F1–F7 (2007).
- [50] F. Gel'mukhanov und H. Ågren. *Resonant X-ray Raman scattering*, Phys. Rep. **312**, 87–330 (1999).
- [51] G. B. Armen, H. Aksela, T. Åberg und S. Aksela. *The resonant Auger effect*, J. Phys. B **33**, R49–R92 (2000).
- [52] M. N. Piancastelli. *Auger resonant Raman studies of atoms and molecules*, J. Electron Spectr. Relat. Phenom. **107**, 1–26 (2000).
- [53] Z. W. Gortel und D. Menzel. *Core-hole excitation and decay for continuum-coupled systems: The adsorbate case*, Phys. Rev. B **64**, 115416 (2001).
- [54] K. Gokhberg, V. Averbukh und L. S. Cederbaum. *Interatomic decay of inner-valence-excited states in clusters*, J. Chem. Phys. **124**, 144315 (2006).
- [55] T. D. Märk und P. Scheier. *Production and stability of neon cluster ions up to Ne_{90}^+* , Chem. Phys. Lett. **137**, 245–249 (1987).
- [56] S. P. Marburger. *Experimentelle Untersuchungen zum Interatomaren Coulomb Zerfall an Neon Clustern: Nachweis eines ultraschnellen nichtlokalen Zerfallskanals*. Doktorarbeit, TU Berlin, 2004.
- [57] 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. *Femtosecond interatomic Coulombic decay in free neon clusters: Large lifetime differences between surface and bulk*, Phys. Rev. Lett. **93**, 173401 (2004).
- [58] Hrsg.: K. Wille. *Physik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlungsquellen*. (Teubner-Studienbücher: Physik, 1992).
- [59] Hrsg.: H. Wiedemann. *Synchrotron Radiation (Advanced Texts in Physics)*. (Springer, 2003).
- [60] K.-J. Kim. Synchrotron Radiation. In *X-Ray Data Booklet*, Hrsg.: A. C. Thompson und D. Vaughan. LBNL, Berkeley, <http://xdb.lbl.gov>, second edition, 2001.
- [61] A. L. Robinson. History of Synchrotron Radiation. In *X-Ray Data Booklet*, Hrsg.: A. C. Thompson und D. Vaughan. LBNL, Berkeley, <http://xdb.lbl.gov>, second edition, 2001.
- [62] D. Iwanenko und I. Pomeranchuk. *On the maximal energy attainable in a betatron*, Phys. Rev. **65**, 343–343 (1944).
- [63] F. R. Elder, A. M. Gurewitsch, R. V. Langmuir und H. C. Pollock. *Radiation from electrons in a synchrotron*, Phys. Rev. **71**, 829–830 (1947).
- [64] J. Schwinger. *On the classical radiation of accelerated electrons*, Phys. Rev. **75**, 1912–1925 (1949).
- [65] O. Schwarzkopf. Private Korrespondenz.
- [66] Hrsg.: H. Vogel. *Gerthsen Physik*. (Springer, 18th edition, 1995).
- [67] Hrsg.: W. Demtröder. *Experimentalphysik 1. Mechanik und Wärme*. (Springer, first edition, 1994).
- [68] Hrsg.: H. Haberland. *Clusters of Atoms and Molecules*. (Springer, 1994).
- [69] L. W. Bruch, W. Schöllkopf und J. P. Toennies. *The formation of dimers and trimers in free jet ^4He cryogenic expansions*, J. Chem. Phys. **117**, 1544–1566 (2002).
- [70] O. F. Hagen. *Nucleation and growth of clusters in expanding nozzle flows*, Surf. Sci. **106**, 101–116 (1981).
- [71] O. F. Hagen. *Condensation in free jets: Comparison of rare gases and metals*, Z. Phys. D **4**, 291–299 (1987).

- [72] U. Buck und R. Krohne. *Cluster size determination from diffractive He atom scattering*, J. Chem. Phys. **105**, 5408–5415 (1996).
- [73] O. F. Hagen. *Cluster ion sources*, Rev. Sci. Instrum. **63**, 2374–2379 (1992).
- [74] R. Karnbach, M. Joppien, J. Stapelfeldt, J. Wörmer und T. Möller. *CLULU: An experimental setup for luminescence measurements on van der Waals clusters with synchrotron radiation*, Rev. Sci. Instrum. **64**, 2838–2849 (1993).
- [75] G. T. McConville. *New values of sublimation energy L_0 for natural neon and its isotopes*, J. Chem. Phys. **60**, 4093–4093 (1974).
- [76] D. N. Batchelder, D. L. Losee und R. O. Simmons. *Measurements of lattice constant, thermal expansion, and isothermal compressibility of neon single crystals*, Phys. Rev. **162**, 767–775 (1967).
- [77] B. Raoult und J. Farges. *Electron diffraction unit with supersonic molecular beam and cluster beam*, Rev. Sci. Instrum. **44**, 430–434 (1973).
- [78] U. Buck und H. Meyer. *Scattering analysis of cluster beams: formation and fragmentation of small Ar_n clusters*, Phys. Rev. Lett. **52**, 109–112 (1984).
- [79] H. C. W. Beijerinck, R. J. F. van Gerwen, E. R. T. Kerstel, J. F. M. Martens, E. J. W. van Vliembergen, M. R. T. Smits und G. H. Kaashoek. *Campargue-type supersonic beam sources: absolute intensities, skimmer transmission and scaling laws for mono-atomic gases He, Ne and Ar*, Chem. Phys. **96**, 153–173 (1985).
- [80] D. R. Miller. Free Jet Sources. In *Atomic and Molecular Beam Methods*, Hrsg.: G. Scoles, Band 1. Oxford University Press, New York, 1988.
- [81] S. P. Marburger, O. Kugeler und U. Hergenhahn. *A Molecular Beam Source for Electron Spectroscopy of Clusters*. Band 705, p. 1114–1117, AIP Conference Proceedings, 2004.
- [82] E. W. Becker, K. Bier und W. Henkes. *Strahlen aus kondensierten Atomen und Molekeln im Hochvakuum*, Z. Phys. **146**, 333–338 (1956).
- [83] F. Pink und G. Schmidt. *Manufacturing and qualification of UHV chambers*, Appl. Phys. A **78**, 667–670 (2004).
- [84] N. Mårtensson, P. Baltzer, P. A. Brühwiler, J.-O. Forsell, A. Nilsson, A. Stenborg und B. Wannberg. *A very high resolution electron spectrometer*, J. Electron Spectr. Relat. Phenom. **70**, 117–128 (1994).

- [85] D. A. Dahl. *SIMION for the personal computer in reflection*, Int. J. Mass Spectrometry **200**, 3–25 (2000).
- [86] N. Mannella, S. Marchesini, A. W. Kay, A. Nambu, T. Gresch, S.-H. Yang, B. S. Mun, J. M. Bussat, A. Rosenhahn und C. S. Fadley. *Correction of non-linearity effects in detectors for electron spectroscopy*, J. Electron Spectr. Relat. Phenom. **141**, 45–59 (2004).
- [87] H. Aksela, S. Aksela und H. Pulkkinen. *Auger-electron study of correlation-effects in $5s^05p^6$ and $5s^15p^5$ configurations of xenon*, Phys. Rev. A **30**, 865–871 (1984).
- [88] T. X. Carroll, J. D. Bozek, E. Kukk, V. Myrseth, L. J. Sæthre, T. D. Thomas und K. Wiesner. *Xenon $N_{4,5}OO$ Auger spectrum - a useful calibration source*, J. Electron Spectr. Relat. Phenom. **125**, 127–132 (2002).
- [89] H. Henneken, F. Scholze und G. Ulm. *Lack of proportionality of total electron yield and soft x-ray absorption coefficient*, J. Appl. Phys. **87**, 257–268 (2000).
- [90] R. Follath. Private Korrespondenz.
- [91] J. Jauhiainen, A. Ausmees, A. Kivimäki, S. J. Osborne, A. Naves de Brito, S. Aksela, S. Svensson und H. Aksela. *A method to determine a transmission correction for electron spectrometers using synchrotron radiation*, J. Electron Spectr. Relat. Phenom. **69**, 181–187 (1994).
- [92] Hrsg.: U. Becker und D. A. Shirley. *VUV and Soft X-Ray Photoionization (Physics of Atoms and Molecules)*. (Springer, first edition, 1996).
- [93] A. Kikas, S. J. Osborne, A. Ausmees, S. Svensson, O.P. Sairanen und S. Aksela. *High-resolution study of the correlation satellites in photoelectron spectra of the rare gases*, J. Electron Spectr. Relat. Phenom. **77**, 241–266 (1996).
- [94] S. Joshi, S. Barth, S. Marburger, V. Ulrich und U. Hergenhahn. *2p correlation satellites in neon clusters investigated by photoemission*, Phys. Rev. B **73**, 235404 (2006).
- [95] R. Haensel, G. Keitel, C. Kunz und W. Schreiber. *Line shapes in soft x-ray absorption spectra of solidified rare gases*, Phys. Rev. Lett. **25**, 208–211 (1970).
- [96] P. Wiethoff, H.-U. Ehrke, D. Menzel und P. Feulner. *Doubly excited Rydberg series in solid neon studied by electron and photodesorption spectroscopies*, Phys. Rev. Lett. **74**, 3792–3795 (1995).

- [97] K. Schulz, M. Domke, R. Püttner, A. Gutiérrez, G. Kaindl, G. Miecznik und C. H. Greene. *High-resolution experimental and theoretical study of singly and doubly excited resonances in ground-state photoionization of neon*, Phys. Rev. A **54**, 3095–3112 (1996).
- [98] R. Follath. *The versatility of collimated plane grating monochromators*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **467–468**, 418–425 (2001).
- [99] W. Persson. *Spectrum of singly ionized neon, Ne II*, Phys. Scr. **3**, 133–155 (1971).
- [100] K. Harth, M. Raab und H. Hotop. *Odd Rydberg spectrum of ^{20}NeI : High resolution laser spectroscopy and multichannel quantum defect theory analysis*, Z. Phys. D: At., Mol. Clusters **7**, 213–225 (1987).
- [101] N. Schwentner, F.-J. Himpsel, V. Saile, M. Skibowski, W. Steinmann und E. E. Koch. *Photoemission from rare-gas solids: electron energy distributions from valence bands*, Phys. Rev. Lett. **34**, 528–531 (1975).
- [102] T. Aoto, K. Ito, Y. Hikosaka, E. Shigemasa, F. Penent und P. Lablanquie. *Properties of resonant interatomic Coulombic decay in Ne dimers*, Phys. Rev. Lett. **97**, 243401 (2006).
- [103] K. Müller-Dethlefs und P. Hobza. *Noncovalent interactions: A challenge for experiment and theory*, Chem. Rev. **100**, 143–167 (2000).
- [104] U. Buck und F. Huisken. *Infrared spectroscopy of size-selected water and methanol clusters*, Chem. Rev. **100**, 3863–3890 (2000).
- [105] C. Desfrancois, S. Carles und J. P. Schermann. *Weakly bound clusters of biological interest*, Chem. Rev. **100**, 3943–3962 (2000).
- [106] F. N. Keutsch und R. J. Saykally. *Water clusters: Untangling the mysteries of the liquid, one molecule at a time*, PNAS **98**, 10533–10540 (2001).
- [107] E. Nir, K. Kleinermanns und M. S. de Vries. *Pairing of isolated nucleic-acid bases in the absence of the DNA backbone*, Nature **408**, 949–951 (2000).
- [108] W. Chin, J.-P. Dognon, C. Canuel, F. Piuzzi, I. Dimicoli, M. Mons, I. Compagnon, G. von Helden und G. Meijer. *Secondary structures of short peptide chains in the gas phase: Double resonance spectroscopy of protected dipeptides*, J. Chem. Phys. **122**, 054317 (2005).
- [109] E. Rühl, A. P. Hitchcock, P. Morin und M. Lavollée. *Core excitation in atomic and molecular clusters*, J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol. **92**, 521–540 (1995).

- [110] E. Fort, H. Vach, M. Châtelet, A. De Martino und F. Pràdere. *Structure determination of mixed clusters by surface scattering*, Eur. Phys. J. D **14**, 71–76 (2001).
- [111] G. Torchet, M.-F. de Feraudy und Y. Loreaux. *Electron diffraction studies on mixed Ar+N₂ clusters*, J. Mol. Struct. **486**, 261–267 (1999).
- [112] D. J. Wales und H. A. Scheraga. *Global optimization of clusters, crystals, and biomolecules*, Science **285**, 1368–1372 (1999).
- [113] J. W. Hewage und F. G. Amar. *Structural motifs and stability of small argon-nitrogen clusters*, J. Chem. Phys. **119**, 9021–9029 (2003).
- [114] J. P. K. Doye und L. Meyer. *Mapping the magic numbers in binary Lennard-Jones clusters*, Phys. Rev. Lett. **95**, 063401 (2005).
- [115] S. Barth, S. Marburger, S. Joshi, V. Ulrich, O. Kugeler und U. Hergenahn. *Interface identification by non-local autoionization transitions*, Phys. Chem. Chem. Phys. **8**, 3218–3222 (2006).
- [116] I. L. Bradeanu, R. Flesch, M. Meyer, H.-W. Jochims und E. Rühl. *Radiative relaxation in 2p-excited argon clusters - Evidence for the interatomic Coulombic decay mechanism*, Eur. Phys. J. D **36**, 173–178 (2005).
- [117] F. Sebastianelli, E. Yurtsever und F. A. Gianturco. *Modelling ionic nucleation in small neon clusters*, Int. J. Mass Spectrom. **220**, 193–209 (2002).
- [118] R. Feifel, M. Tchapyguine, G. Öhrwall, M. Salonen, M. Lundwall, R. R. T. Marinho, M. Gisselbrecht, S. L. Sorensen, A. N. de Brito, L. Karlsson, N. Mårtensson, S. Svensson und O. Björneholm. *From localised to delocalised electronic states in free Ar, Kr and Xe clusters*, Eur. Phys. J. D **30**, 343–351 (2004).
- [119] B. Möbus, B. Magel, K.-H. Schartner, B. Langer, U. Becker, M. Wildberger und H. Schmoranzler. *Measurements of absolute Ar 3s photoionization cross-sections*, Phys. Rev. A **47**, 3888–3893 (1993).
- [120] J. M. Bizau und F. J. Wulleumier. *Redetermination of absolute partial photoionization cross-sections of He and Ne atoms between 20 and 300 eV photon energy*, J. Electron Spectr. Relat. Phenom. **71**, 205–224 (1995).
- [121] The Cambridge Cluster Database. <http://www-wales.ch.cam.ac.uk/CCD.html>.
- [122] E. A. Colbourn und A. E. Douglas. *Spectrum and ground-state potential curve of Ar₂*, J. Chem. Phys. **65**, 1741–1745 (1976).

- [123] J. Farges, M. F. de Feraudy, B. Raoult und G. Torchet. *Noncrystalline structure of argon clusters. II. Multilayer icosahedral structure of Ar_N clusters $50 < N < 750$* , J. Chem. Phys. **84**, 3491–3501 (1986).
- [124] A. S. Clarke, R. Kapral und G. N. Patey. *Structure of two-component clusters*, J. Chem. Phys. **101**, 2432–2445 (1994).
- [125] H. Vach. *Impurity dynamics in binary van der Waals clusters created by pick-up*, J. Chem. Phys. **111**, 3536–3547 (1999).
- [126] E. Fort, F. Prädere, A. De Martino, H. Vach und M. Châtelet. *Diagnostics of mixed van der Waals clusters*, Eur. Phys. J. D **1**, 79–84 (1998).
- [127] J. Berkowitz. *Photoabsorption, Photoionization and Photoelectron Spectroscopy*. (Academic Press, New York, 1979).
- [128] M. Lundwall, W. Pokapanich, H. Bergersen, A. Lindblad, T. Rander, G. Öhrwall, M. Tchapyguine, S. Barth, U. Hergenahn, S. Svensson und O. Björneholm. *Self-assembled heterogeneous argon/neon core-shell clusters studied by photoelectron spectroscopy*, J. Chem. Phys. (2007). Im Druck.
- [129] A. L. Mackay. *A dense non-crystallographic packing of equal spheres*, Acta Crystallographica **15**, 916–918 (1962).
- [130] J. A. Northby. *Structure and binding of Lennard-Jones clusters: $13 \leq N \leq 147$* , J. Chem. Phys. **87**, 6166–6177 (1987).
- [131] M. N. Piancastelli, M. Neeb, A. Kivimäki, B. Kempgens, H. M. Köppe, K. Maier, A. M. Bradshaw und R. F. Fink. *Vibrationally resolved $1s \rightarrow 2\pi$ decay spectra of CO at the C and O K-edges: experiment and theory*, J. Phys. B **30**, 5677–5692 (1997).
- [132] C. Bobbert und C. P. Schulz. *Solvation and chemical reaction of sodium in water clusters*, European Phys. J. D **16**, 95–97 (2001).
- [133] A. Reinköster, S. Korica, G. Prümper, J. Viehhaus, K. Godehusen, O. Schwarzkopf, M. Mast und U. Becker. *The photoionization and fragmentation of C_{60} in the energy range 26–130 eV*, J. Phys. B **37**, 2135–2144 (2004).
- [134] H. Shiromaru, H. Shinohara, N. Washida, H. S. Yoo und K. Kimura. *Synchrotron radiation measurements of appearance potentials for $(H_2O)_2^+$, $(H_2O)_3^+$, $(H_2O)_2H^+$ and $(H_2O)_3H^+$ in supersonic jets*, Chem. Phys. Lett. **141**, 7–11 (1987).

- [135] P. P. Radi, P. Beaud, D. Franzke, H.-M. Frey, T. Gerber, B. Mischler und A.-P. Tzannis. *Femtosecond photoionization of $(H_2O)_n$ and $(D_2O)_n$ clusters*, J. Chem. Phys. **111**, 512–518 (1999).
- [136] H. Tachikawa. *Ionization dynamics of the small-sized water clusters: A direct ab initio trajectory study*, J. Phys. Chem. A **108**, 7853–7862 (2004).
- [137] C. Bobbert, S. Schütte, C. Steinbach und U. Buck. *Fragmentation and reliable size distributions of large ammonia and water clusters*, Eur. Phys. J. D **19**, 183–192 (2002).
- [138] Hrsg.: D. R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. (CRC Press, 76th edition, 1995).
- [139] O. Björneholm, F. Federmann, S. Kakar und T. Möller. *Between vapor and ice: Free water clusters studied by core level spectroscopy*, J. Chem. Phys. **111**, 546–550 (1999).
- [140] 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. Sæthre, N. Mårtensson, S. Svensson und O. Björneholm. *The electronic structure of free water clusters probed by Auger electron spectroscopy*, J. Chem. Phys. **123**, 054310 (2005).
- [141] B. Winter, R. Weber, W. Widdra, M. Dittmar, M. Faubel und I. V. Hertel. *Full valence band photoemission from liquid water using EUV synchrotron radiation*, J. Phys. Chem. A **108**, 2625–2632 (2004).
- [142] B. Winter und M. Faubel. *Photoemission from liquid aqueous solutions*, Chem. Rev. **106**, 1176–1211 (2006).
- [143] M. J. Campbell, J. Liesegang, J. D. Riley, R. C. G. Leckey, J. G. Jenkin und R. T. Poole. *The electronic structure of the valence bands of solid NH_3 and H_2O studied by ultraviolet photoelectron spectroscopy*, J. Electron Spectr. Relat. Phenom. **15**, 83–90 (1979).
- [144] 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. *The structure of the first coordination shell in liquid water*, Science **304**, 995–999 (2004).

- [145] B. Winter, E. F. Aziz, U. Hergenhahn, M. Faubel und I. V. Hertel. *Hydrogen bonds in liquid water studied by photoelectron spectroscopy*, J. Chem. Phys. **126** (2007). Im Druck.
- [146] M. N. Piancastelli, A. Hempelmann, F. Heiser, O. Gessner, A. Rüdell und U. Becker. *Resonant photofragmentation of water at the oxygen K edge by high-resolution ion-yield spectroscopy*, Phys. Rev. A **59**, 300–306 (1999).
- [147] B. Boudaïffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels und L. Sanche. *Resonant formation of DNA strand breaks by low-energy (3 to 20 eV) electrons*, Science **287**, 1658–1660 (2000).
- [148] G. Hanel, B. Gstir, S. Denifl, P. Scheier, M. Probst, B. Farizon, M. Farizon, E. Il-lenberger und T. D. Märk. *Electron attachment to uracil: Effective destruction at subexcitation energies*, Phys. Rev. Lett. **90**, 188104 (2003).
- [149] J. N. Cutler, G. M. Bancroft, J. D. Bozek, K. H. Tan und G. J. Schrobilgen. *Ligand-field splitting on the Xe 4d core levels in XeF_x (x = 2, 4, 6) compounds from high-resolution gas-phase photoelectron-spectra: The structure of XeF₆*, J. Am. Chem. Soc. **113**, 9125–9131 (1991).

Lebenslauf

Name:	Silko Barth
Geboren:	am 26.01.1976 in Schlema
1982–1990	Polytechnische Oberschule, Chemnitz
1990–1994	Leibniz-Gymnasium, Chemnitz
1994–1995	12 Monate Grundwehrdienst
1995–2000	Diplom Physik, TU Chemnitz
2000–2004	Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe „Gasentladungs- und Ionenphysik“ der TU Chemnitz
2004–2007	Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe „Elektronenspektroskopie“ des MPI für Plasmaphysik, Garching

