

---

# **Untersuchung der Zerfallsmechanismen und der Lokalisierung von Vakanzen in Ne<sub>2</sub>**

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim  
Fachbereich Physik der Goethe-Universität  
in Frankfurt am Main

von

**Katharina Kreidi**

aus Ankum

Frankfurt am Main, 2009

(D 30)

---

vom Fachbereich Physik der  
Goethe-Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Professor D. H. Rischke

1. Gutachter: Professor R. Dörner

2. Gutachter: Professor H. Schmidt-Böcking

Datum der Disputation: 02.07.2009

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Historischer Hintergrund und Motivation</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Physikalische Grundlagen</b>	<b>9</b>
2.1	Bindungen zwischen Atomen . . . . .	9
2.1.1	Die ionische Bindung . . . . .	13
2.1.2	Die kovalente Bindung . . . . .	13
2.1.3	Die Van-der-Waals-Bindung . . . . .	14
2.2	Quantenmechanische Behandlung von Molekülzuständen . . .	16
2.2.1	Adiabatische Näherung und Born-Oppenheimer-Näherung	17
2.2.2	Näherungsverfahren zur Berechnung der Molekülorbitale	18
2.2.2.1	Das LCAO-Verfahren . . . . .	18
2.2.2.2	Die Heitler London Methode . . . . .	22
2.3	Elektronenzustände diatomarer Moleküle . . . . .	24
2.4	Atomarer und molekularer Charakter des Neondimers . . . . .	25
2.5	Die Photoionisation . . . . .	27
2.5.1	Die Winkelverteilung der Photoelektronen . . . . .	32
2.6	Relaxationsprozesse . . . . .	34
2.6.1	Relaxationsprozesse in isolierten Systemen . . . . .	34
2.6.1.1	Der Augerzerfall . . . . .	35
2.6.2	Relaxationsprozesse in ausgedehnten Systemen . . . . .	40
2.6.2.1	Der ICD-Prozess . . . . .	40
2.6.2.2	Charge-Transfer . . . . .	44
2.7	Lokalisierte oder delokalisierte Photoionisation . . . . .	48

<b>3</b>	<b>Aufbau des Experimentes</b>	<b>55</b>
3.1	Die Messmethode: COLTRIMS . . . . .	55
3.2	Das Target: Der Überschallgasjet . . . . .	56
3.2.1	Maximierung der Cluster-Ausbeute . . . . .	60
3.3	Das Projektil: Die Synchrotronstrahlung . . . . .	64
3.4	Das Spektrometer . . . . .	67
3.4.1	Die Flugzeitfokussierung . . . . .	68
3.4.2	Die Energie- und Winkelauflösung . . . . .	69
3.5	Die Detektoren . . . . .	70
3.6	Die Datenaufnahme . . . . .	72
3.7	Das Vakuumkammersystem . . . . .	74
<b>4</b>	<b>Die Rohdaten und ihre Offlineanalyse</b>	<b>77</b>
4.1	Eichung der experimentellen Parameter . . . . .	79
4.1.1	Eichung des Magnetfeldes . . . . .	80
4.1.2	Eichung des elektrischen Feldes und der Spektrometer- geometrie . . . . .	81
4.1.3	Eichung des Reaktionsnullpunktes . . . . .	83
4.2	Berechnung der Impulse . . . . .	85
4.3	Die Koinzidenzmessung zur Beseitigung des Untergrundes . . .	88
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>91</b>
5.1	Impulsverteilung der Fragmente . . . . .	93
5.2	Die Energien der Fragmente . . . . .	98
5.3	Identifizierung der Zerfallskanäle . . . . .	104
5.3.1	Symmetrischer Ladungsaufbruch $\text{Ne}^{1+} + \text{Ne}^{1+}$ . . . . .	106
5.3.1.1	Kanal A): $2s$ Photoionisation von $\text{Ne}_2$ . . . . .	106
5.3.1.2	Kanal B): Radiative Charge Transfer . . . . .	108
5.3.2	Asymmetrischer Ladungsaufbruch $\text{Ne}^{2+} + \text{Ne}^{1+}$ . . . . .	111
5.3.2.1	Kanal C) und D): ICD . . . . .	112
5.3.2.2	Kanal E) und F): ICD und ETMD . . . . .	115
5.3.3	Zerfälle über angeregte Zwischenzustände $\text{Ne}^{1+*} / \text{Ne}^{1+}$ . . . . .	117
5.3.4	Doppel-Augerzerfälle . . . . .	125
5.3.5	Relative Intensitäten der Zerfallskanäle . . . . .	126

---

5.4	Energieverteilung der ICD-Elektronen . . . . .	130
5.4.1	ICD unter Einfluss des ‘Recoil-Effekts’ . . . . .	136
5.5	Lokalisierung oder Delokalisierung der Vakanzen in Ne <sub>2</sub> . . . . .	146
5.5.1	Das molekül- bzw. dimerfeste Koordinatensystem . . . . .	147
5.5.2	Winkelverteilungen im symmetrischen Ladungsaufbruch	150
5.5.2.1	Die Winkelverteilung der Photoelektronen . . . . .	150
5.5.2.2	Die Winkelverteilung der ICD-Elektronen . . . . .	152
5.5.3	Winkelverteilungen im asymmetrischen Ladungsaufbruch	154
5.5.3.1	Die Winkelverteilung der Photoelektronen . . . . .	154
5.5.3.2	Die Winkelverteilung der ICD-Elektronen . . . . .	157
5.5.3.3	Die Winkelverteilungen bei Variation des KER und der Elektronenenergie . . . . .	161
5.5.3.4	Die Winkelverteilung des Neonisotops <sup>22,20</sup> Ne <sub>2</sub> . . . . .	168
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>171</b>
6.1	Zusammenfassung . . . . .	171
6.2	Ausblick . . . . .	176
<b>A</b>	<b>Atomare Einheiten</b>	<b>181</b>
<b>B</b>	<b>Parameter der experimentellen Durchführung</b>	<b>183</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>185</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>199</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>203</b>



# 1. Historischer Hintergrund und Motivation

Innerhalb der Atomphysik ist die Ionisation, in dieser Arbeit speziell die Photoionisation, zu einem wichtigen Instrument geworden, um atomare oder molekulare Systeme zu untersuchen. Die dabei emittierten Elektronen hinterlassen Vakanzen in dem Atom oder Molekül, die eine Störung des Systems darstellen, und auf die es reagiert. Durch Beobachtung und Analyse der Reaktion lässt sich auf den Aufbau des Systems und die Wechselwirkungen zwischen den Elektronen und Ionen des Atoms bzw. Moleküls sowie die Wechselwirkungen dieser mit ihrer Umgebung schließen.

So soll mit Hilfe der hier durchgeführten  $1s$  Photoionisation des Neondimers untersucht werden, ob die entstehende Vakanz einem Atom des homonuklearen, diatomaren Systems zugeordnet werden kann oder ob sie über die beiden identischen Atome verteilt ist.

Diese Untersuchung der Lokalisierung oder Delokalisierung der Innerschalen-Vakanzen in einem homonuklearen diatomaren System spiegelt eine grundlegende Fragestellung der Physik sowie der Chemie wider, auf die erste Antworten bzw. Voraussagen bereits 1972 in einer Arbeit von Bagus und Schaefer am Beispiel des  $O_2$ -Moleküls geliefert wurden [Bag72].

Der Hintergrund dieser Fragestellung soll hier zunächst nicht direkt anhand der Eigenschaften des diatomaren Systems selbst, sondern anhand des Photoelektrischen Effektes (oder kurz: Photoeffektes), welcher für die Entstehung der Vakanzen verantwortlich ist, erläutert werden. Die zur Frage nach der Lokalisierung von Vakanzen analoge Frage lautet in diesem Fall: Entscheidet sich das Photon für ein Atom des Moleküls und ionisiert dieses, oder werden,

wie es die Quantenmechanik verlangt, beide Atome des symmetrischen Moleküls mit der gleichen Wahrscheinlichkeit ionisiert, so dass eine kohärente Superposition beider möglicher Fälle resultiert. Das Problem ergibt sich also aus der Kontroverse des Welle-Teilchen-Dualismus, in welchem die Wellen- oder Teilcheneigenschaften mikroskopischer Objekte, je nach Art des durchgeführten Experimentes, zum Vorschein kommen. Dieser Dualismus soll hier zunächst anhand zweier grundlegender Experimente kurz dargestellt werden.

Die Ausbreitung von Licht wird innerhalb der klassischen Physik durch die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen bestimmter Frequenz, Wellenlänge und Amplitude beschrieben. Diese Anschauung basiert auf dem 1802 von Young durchgeführten Doppelspaltexperiment. Die dort zu beobachtenden Interferenzphänomene wurden durch die Beugung von Lichtwellen am Doppelspalt erklärt. 1905 zeigte dann Einstein durch seine Deutung des Photoeffektes die Unzulänglichkeiten der klassischen Physik für die Beschreibung mikroskopischer Teilchen auf und lieferte damit die Grundlage für die Quantenmechanik [Ein05]. Die Abhängigkeit der Energie der bei der Bestrahlung einer Metalloberfläche mit Licht freiwerdenden Elektronen von der Frequenz und nicht von der Intensität des eingestrahlten Lichts, erklärte Einstein mit der Quantelung des Lichts in Photonen, welche durch die Teilcheneigenschaften Energie und Impuls beschrieben werden können.

Nun zeigten allerdings weiterführende Experimente, wie z. Bsp. das 1961 von Jönsson durchgeführte Doppelspaltexperiment mit Elektronen [Jön61], dass selbst einzelne Teilchen, seien es nun Photonen oder klassische Teilchen wie eben das Elektron, Interferenzerscheinungen aufweisen. Aus diesen Untersuchungen wurde geschlussfolgert, dass jedem mikroskopischen Objekt sowohl Wellen- als auch Teilcheneigenschaften zuzusprechen sind, wobei abhängig von der Art des durchgeführten Experimentes die eine oder andere Eigenschaft die Beobachtungen des Experimentes erklären kann.

Die physikalische Erklärung für die Existenz solcher Einteilchen-Interferenzen liefert die Quantenmechanik, die nicht, wie die klassische Physik, den Zustand eines Teilchens durch einen eindeutigen Aufenthaltsort und Impuls beschreibt, sondern ihn durch eine Wellenfunktion charakterisiert. Das Betragsquadrat dieser Wellenfunktion entspricht einer gewissen Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens, welche ihm zum Beispiel ermöglicht, in einem Doppelspaltexperiment 'gleichzeitig' beide Spalte zu durchlaufen. Die quantenmechanische Lösung ergibt sich dann aus der Superposition beider möglicher Wege, wodurch dann Interferenzerschei-

nungen, selbst im Falle eines einzelnen Teilchens, auftreten. Diese Ein- und Vielteilchen-Interferenzen und der damit verbundene Welle-Teilchen-Dualismus wurden und werden noch heute an verschiedensten Systemen untersucht. So ziehen Interferenzexperimente mit Photonen, Elektronen bis hin zu großen Fulleren-Molekülen [Noe95, Kok01, Ako07, Arn99, Hack04] bis heute das Interesse der Wissenschaftler auf sich. Obwohl die Wissenschaft heutzutage bereits in der Lage ist, komplizierte Moleküle erfolgreich zu untersuchen, lässt allerdings selbst ein einfaches diatomares Molekül noch viele Fragen offen.

So zeichnet sich durch den Welle-Teilchen-Dualismus des Photons eine Kontroverse für die Beantwortung der Frage nach der Lokalisierung oder Delokalisierung der durch den molekularen Photoeffekt (Photoionisation) erzeugten Vakanzen in einem homonuklearen diatomaren System ab. Die Teilchenbeschreibung des Photons impliziert dabei die Anschauung einer lokalisierten  $1s$  Photoionisation. In dieser entscheidet sich das Photon für ein Atom, ionisiert dieses und bricht somit die Symmetrie des Systems. Die emittierte Elektronenwelle lässt sich dann durch die lokalisierten Wellenfunktionen  $\Psi_l(r)$  oder  $\Psi_r(r)$  beschreiben, welche sich aus der kohärenten Überlagerung der symmetrisierten molekularen Wellenfunktionen ergeben, wobei die Indizes  $l$  und  $r$  das ‘linke’ und das ‘rechte’ Atom beschreiben sollen<sup>1</sup>:

$$\begin{aligned}\Psi_r(r) &= 1/\sqrt{2}(\Psi_g(r) + \Psi_u(r)) \\ \Psi_l(r) &= 1/\sqrt{2}(\Psi_g(r) - \Psi_u(r))\end{aligned}\tag{1.1}$$

Die Geometrie eines kovalent oder Van-der-Waals gebundenen diatomaren Systems, d.h. der mittlere internukleare Abstand von weniger als etwa  $5 \text{ \AA}^2$  und der geringe Überlapp der inneren Orbitale der beiden Atome, unterstützen dieses Bild der lokalisierten Photoionisation. Dagegen lässt sich innerhalb der Wellenbeschreibung des Photons eine delokalisierte Photoionisation besser verstehen, denn der mittlere, für die  $1s$  Photoionisation nötige, Energiebereich beträgt  $< 1000 \text{ eV}^3$ . Die Wellenlänge der Photonen dieses Energiebereichs ist somit größer als der internukleare Abstand, so dass eine Photoionisation zu einer kohärenten Überlagerung der ununterscheidbaren Fälle

<sup>1</sup>Der Begriff ‘linkes’ oder ‘rechtes’ Atom ist hier nur bildlich gemeint, um die beiden Atome benennen zu können. Eine räumliche Beschreibung der Atome eines diatomaren Moleküls durch ‘rechts’ oder ‘links’ ist in der Realität natürlich nicht möglich.

<sup>2</sup>Der internukleare Abstand des Heliumdimers mit etwa  $60 \text{ \AA}$  wurde hier nicht berücksichtigt.

<sup>3</sup>Hierbei wurden atomare Massen bis  $20 \text{ amu}$  berücksichtigt.

des ‘linken’ ionisierten Atoms und des ‘rechten’ ionisierten Atoms führt, wodurch die Symmetrie des molekularen Systems erhalten bleibt. Die emittierte Elektronenwelle wird in diesem Fall also durch eine delokalisierte Wellenfunktion  $\Psi_g(r)$  oder  $\Psi_u(r)$  beschrieben, welche sich aus der kohärenten Addition der beiden lokalisierten Wellenfunktionen ergibt:

$$\begin{aligned}\Psi_g(r) &= 1/\sqrt{2}(\Psi_l(r) + \Psi_r(r)) \\ \Psi_u(r) &= 1/\sqrt{2}(\Psi_l(r) - \Psi_r(r))\end{aligned}\tag{1.2}$$

Bezieht man nun die Untersuchung der Lokalisierung von Vakanzen homonuklearer diatomarer Systeme nicht auf die Eigenschaften des Photons, sondern auf die des zu ionisierenden Systems, so lassen sich auch hier zwei, in heute gültigen physikalischen Theorien existierende, Antworten auf die Frage nennen. Dabei beschreibt die Theorie der chemischen Bindungen die Valenzelektronen kovalent gebundener Moleküle als delokalisiert, da die kovalente Bindung zwischen zwei Atomen gerade auf der möglichen Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen an beiden Zentren des Moleküls basiert. Die Elektronen der innersten Schale werden dagegen innerhalb dieser Theorie, aufgrund des geringen Radius der  $1s$  Schale von im Fall von Neon weniger als  $0.1 \text{ \AA}$ , als lokalisiert an den jeweiligen Atomen des Moleküls beschrieben [Kos03]. Dieser lokalisierten Beschreibung der inneren Schalen widerspricht nun die Symmetrie des homonuklearen Systems. Um die Symmetrie homonuklearer, kovalent gebundener Moleküle oder auch Van-der-Waals gebundener Cluster zu berücksichtigen, werden in den heute verwendeten quantenmechanischen Theorien sowohl zur Beschreibung der Valenzorbitale als auch zur Beschreibung der innersten Schalen die symmetrisierten und somit delokalisierten Wellenfunktionen gewählt [Moi01, Sche03, Sche04, Thi03, Eha06]. In sehr guter Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen können die Theorien in dieser delokalisierten Basis Anregungs- und Relaxationsprozesse diatomarer, homonuklearer Systeme sowie die dabei stattfindende Kerndynamik wiedergeben.

Ein sehr eingängiges Beispiel der Beschreibung homonuklearer diatomarer Systeme in der delokalisierten Basis liefern molekulare Doppelspaltexperimente. In diesen wird der klassische Doppelspalt durch die beiden identischen Kerne eines symmetrischen Moleküls ersetzt und die in der klassischen Version interferierenden Lichtwellen werden durch die Elektronenwellen des Photoelektrons repräsentiert. Am Beispiel des Wasserstoffmoleküls konnte dabei 2007, analog dem klassischen Doppelspaltexperiment von Young, eine

Interferenz in der molekülfesten Winkelverteilung des Photoelektrons beobachtet werden [Ako07, Krei08], welche durch die gleichzeitige Emission der Elektronenwelle von beiden Zentren des symmetrischen diatomaren Moleküls entsteht und somit das Indiz für die delokalisierte Beschreibung der Elektronenwellenfunktion darstellt.

Allerdings gelang es 2007 Martin *et al.*, entgegen der in dem Doppelspaltexperiment beobachteten vollständigen Symmetrie des  $\text{H}_2$ -Moleküls, diese durch die Absorption eines Photons zu brechen [Mar07]. Dabei erfolgt in diesem Experiment die Photoionisation indirekt über die Population mehrerer doppelt angeregter, entarteter  $g/u$ -Zustände des Moleküls, deren Zerfall jeweils in dem gleichen Endzustand resultiert. Die daraus folgende Ununterscheidbarkeit der verschiedenen Reaktionskanäle des Wasserstoffmoleküls führt also zu einer kohärenten Überlagerung aller in dem selben Endzustand resultierenden Pfade und somit zu einer kohärenten Überlagerung der delokalisierten, doppelt angeregten Zustände  $g$  und  $u$ , mit der nach Gleichung 1.2 die lokalisierte Beschreibung des in der Reaktion emittierten Photoelektrons einhergeht. Für eine direkte Photoionisation von  $\text{H}_2$  ist diese Brechung der Symmetrie jedoch nicht möglich, da die Zustände definierter Parität  $g$  oder  $u$  verschiedene Energien aufweisen. Durch die direkte Photoionisation wird also ein reiner  $g$ - oder  $u$ -Zustand populiert, so dass aus dem Betragsquadrat dieser Wellenfunktionen ausschließlich symmetrische Beobachtungsgrößen folgen. Somit existiert noch nicht einmal für das Wasserstoffmolekül, welches lediglich eine Elektronenschale besitzt, eine eindeutige Antwort auf die Lokalisierung oder Delokalisierung der Vakanzen.

Die Anfänge der Untersuchung der Lokalisierung von Vakanzen homonuklearer Systeme begann, wie bereits am Anfang des Kapitels erwähnt, schon im Jahr 1972 mit der von Bagus und Schaefer gemachten Vorhersage einer lokalisierten Innerschalenvakanze im Sauerstoffmolekül. Die in einer lokalisierten Basis berechnete Ionisationsenergie der innersten Schale von  $\text{O}_2$  lieferte dabei einen geringeren Wert und stellte damit die gegenüber der delokalisierten Basis energetisch bevorzugte Variante dar. Außerdem erzielten Bagus und Schaefer innerhalb der lokalisierten Basis eine weitaus bessere Übereinstimmung ihrer Rechnungen mit den experimentell ermittelten Ionisationsenergien, wobei dieses Ergebnis in allen neueren theoretischen Arbeiten auf die von Bagus und Schaefer verwendete zu einfache Hartree-Fock-Näherung zurückgeführt wird. Der Voraussage von Bagus und Schaefer folgten viele experimentelle Untersuchungen der Lokalisierung anhand verschiedener Observablen. Mit zwei Beispielen zur Untersuchung der Fragestellung anhand des Sauerstoffmoleküls sollen hier die dabei erhaltenen kontroversen Ergeb-

nisse der Messungen dargestellt werden. So wurde z.Bsp. 1996 in einer von Glans *et al.* durchgeführten Arbeit die Delokalisierung der Vakanzen anhand der Paritätsauswahlregeln der resonanten Röntgenstrahlung, welche im Anschluss an die Anregung der innersten Schale von  $O_2$  emittiert wurde, festgestellt [Gla96]. Die kinetische Energie der emittierten Augerelektronen als Observable zur Untersuchung der Lokalisierung der Innerschalenvakanz in  $O_2$  wurde 2000 in einer Arbeit von Björneholm *et al.* verwendet [Björ00]. Anhand der in der Energieverteilung vorhandenen Dopplerverschiebung konnte festgestellt werden, dass es sich um eine Emission des Augerelektrons von entweder dem ‘linken’ oder dem ‘rechten’ Atom des  $O_2$ -Moleküls handelt und somit eine lokalisierte  $1s$  Vakanz während des Augerzerfalls aufgefüllt wurde.

In dieser Arbeit wird nun diese Frage für das Neondimer beantwortet und somit ein weiterer Schritt zum besseren Verständnis und zur Entwicklung der Quantenmechanik gegangen. Es soll zunächst noch einmal betont werden, dass, entsprechend den obigen Ausführungen, die heutigen Theorien die delokalisierten Orbitale nicht nur zur Beschreibung kovalent gebundener Moleküle verwenden, sondern auch die Valenz- und Innerschalenorbitale Van-der-Waals gebundener Systeme wie das Neondimer in der symmetrisierten  $g/u$  Basis beschreibt [Moi01, Sche03, Sche04]. Da nun das Neondimer aufgrund der schwachen Van-der-Waals Bindung einen, gegenüber kovalent gebundenen Molekülen mit einem internuklearen Abstand  $R_0$  von etwa  $1 \text{ \AA}$ , großen internuklearen Abstand von  $3.1 \text{ \AA}$  besitzt und außerdem die auf der Dipol-Dipol-Wechselwirkung beruhende Bindung nicht durch den Austausch der Elektronen zwischen den Atomen geschieht, weist das Neondimer, entgegen der theoretischen Beschreibung, zahlreiche Indizien lokalisierter atomarer Orbitale auf. Im Verlauf dieser Arbeit soll deshalb die delokalisierte Darstellung der heute verwendeten Theorien anhand des Neondimers überprüft werden, denn falls eine Lokalisierung der Vakanzen eines homonuklearen Systems existiert, lässt sich diese am einfachsten bzw. am deutlichsten für das Neondimer zeigen.

Als Observable wird dabei die Elektronenemissionswinkelverteilung im molekül- bzw. dimerfesten Koordinatensystem verwendet. Existiert eine Lokalisierung der Vakanz, so wird die Symmetrie des im Grundzustand völlig symmetrischen molekularen Potentials gebrochen. Aufgrund der dann in diesem asymmetrischen Potential intramolekular gestreuten Elektronenwelle entsteht somit eine Asymmetrie in der Winkelverteilung der Elektronen relativ zur fixierten Dimerachse. Die Ergebnisse der Elektronenemissionswinkelverteilung werden in Kap. 5.5 dargestellt.

Da in dieser Arbeit außerdem auch die Lokalisierung der Valenzschalen-Elektronen untersucht wird, werden in Kap. 5.3 die intra- und intermolekularen Zerfallsmechanismen, die im Anschluss an die  $1s$  Photoionisation des Neondimers stattfinden, sowie deren Intensitäten ausführlich beschrieben. In Kap. 5.4 wird zusätzlich der auftretende intermolekulare Zerfallsmechanismus, der interatomic Coulombic decay (ICD), anhand der Energieverteilungen der emittierten ICD-Elektronen detaillierter diskutiert.



## 2. Physikalische Grundlagen

### 2.1 Bindungen zwischen Atomen

Dieses Kapitel befasst sich mit der theoretischen Beschreibung folgender Fragestellungen der Atomphysik: Wie und wieso kommt es zu einer Bindung zwischen Atomen? Was gibt es dabei für verschiedene Arten von Bindungen und, welche physikalischen Eigenschaften haben die Atome innerhalb ihres Verbandes?

Die vielzählig auftretenden Konfigurationen in den Molekülverbänden unterscheiden sich in der Art ihrer Bestandteile, also der Atomart, in ihrem Kernabstand zueinander, und daraus resultierend, auch in ihrem Bindungstyp. Alle Atome, bis auf Edelgase, liegen in der Natur in einem Molekülverband vor, da dieser, gegenüber dem Zustand getrennter Atome, energetisch günstiger ist. Allerdings ist dieser energetisch günstigere Zustand nur für einen bestimmten Bereich internuklearer Abstände, welchen die Atome zueinander aufweisen, erfüllt. Die Abhängigkeit der potentiellen Energie des Moleküls vom Abstand der beteiligten Atome zueinander, wird in einem sogenannten Korrelationsdiagramm beschrieben, wobei sich der Verlauf der darin dargestellten Potentialkurven aus den Lösungen der entsprechenden Schrödingergleichung ergibt. In Abb. 2.1 sind die Potentialkurven des Grundzustands sowie einiger angeregter Zustände in einem Korrelationsdiagramm  $E(R)$  für das Neondimer ( $\text{Ne}_2$ ) dargestellt. Die Bindung des Neondimers beruht dabei auf der zwischen den beiden Edelgasatomen herrschenden Van-der-Waals Kraft. Sie ist unter Normalbedingungen geringer als die thermische Energie der Atome, so dass die Van-der-Waals Bindung erst bei einer ausreichend geringen Umgebungstemperatur möglich ist (siehe Kap. 3.2). Aus dieser ge-

ringen Bindungsenergie resultiert ein, gegenüber den Kurven eines kovalent gebundenen Moleküls, wesentlich flacherer Verlauf der Potentialkurven. Die verschiedenen Molekülbindungsarten (die ionische, die kovalente und die van-der-Waals Bindung) sowie ihre physikalischen Ursprünge werden in den folgenden Unterkapiteln näher erläutert.

Der Grundzustand des Neondimers spiegelt den typischen Verlauf einer Potentialkurve eines diatomaren Moleküls wider und lässt sich damit grob in drei Abschnitte unterteilen. Der erste Abschnitt beschreibt das Molekül im dissoziierten Zustand, d.h. die Atome befinden sich in einem Zustand unendlicher Entfernung zueinander. Verringert man nun den internuklearen Abstand der Atome, so kommt es aufgrund der anziehenden Coulombkraft, die der Kern des Nachbaratoms auf die Elektronen ausübt, abhängig von der Atomart, zu einem Potentialminimum. Das Molekül besitzt in diesem Bereich internuklearer Abstände seinen Gleichgewichtsabstand  $R_0$ . Die Energiedifferenz zwischen dem Zustand des Moleküls im Gleichgewicht und dem Zustand der getrennten Atome bezeichnet man als Bindungsenergie. Bringt man die Atome nun näher als den Gleichgewichtsabstand zueinander, ergibt sich aufgrund der Coulombabstossung der Atomkerne eine steil ansteigende potentielle Energie.

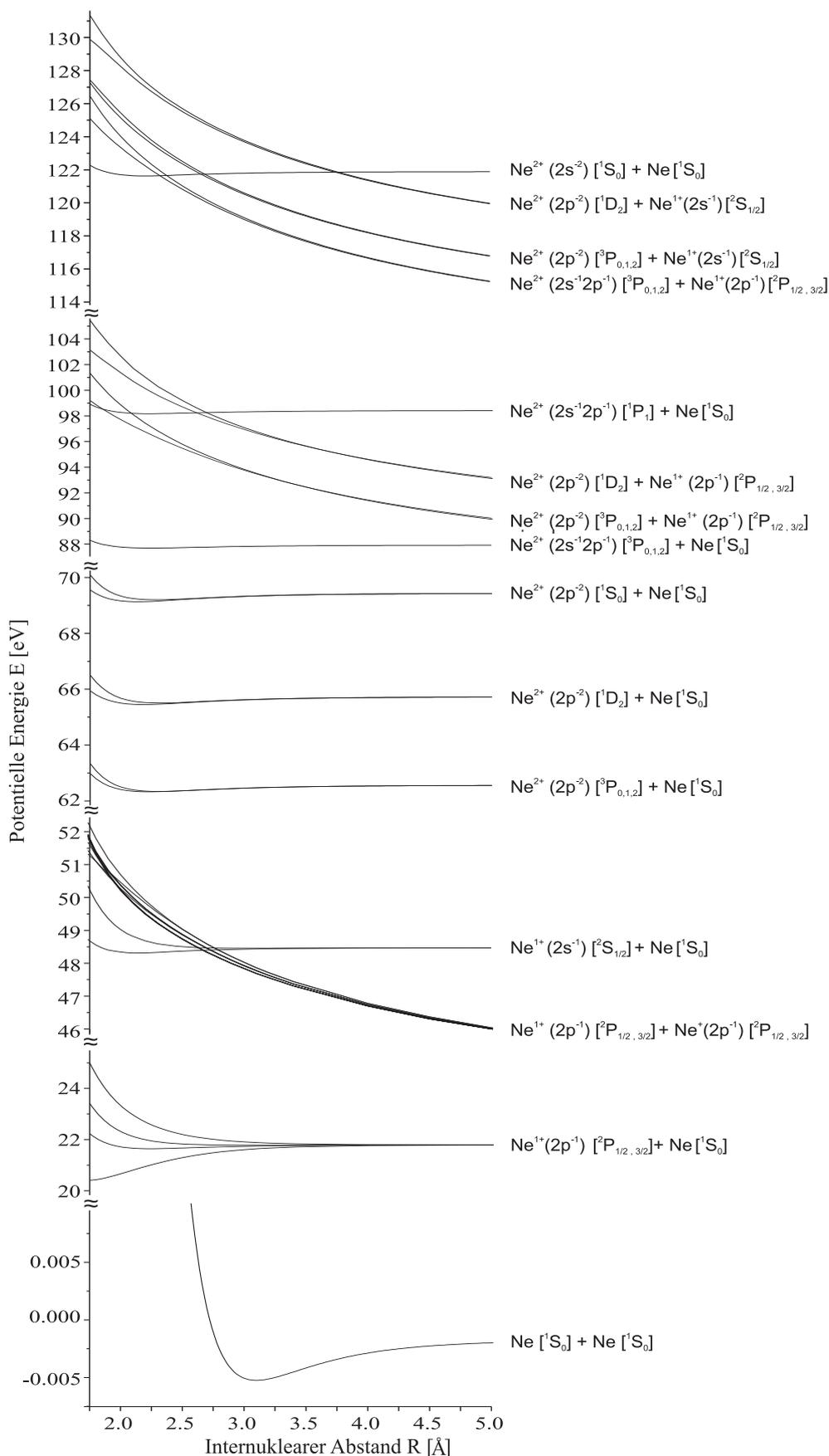
Die Tatsache, dass man, so wie es in einem Korrelationsdiagramm  $E(R)$  geschieht, einem bestimmten internuklearen Abstand  $R$  einen elektronischen Energiewert  $E$  zuordnen kann, beruht auf der Beschreibung des Molekülsystems im Rahmen der sogenannten Born-Oppenheimer-Näherung, welche in Kap. 2.2.1 genauer erläutert wird. Diese Näherung ist mit dem Massenverhältnis der Teilchen zu rechtfertigen. Die Masse eines Protons beträgt das 1836-fache der Masse eines Elektrons. Das viel schnellere Elektron kann also praktisch unmittelbar der Kernbewegung folgen. Das Resultat dieser Näherung ist die Möglichkeit einer entkoppelten Beschreibung der Zustände der Elektronen von denen der Kerne.

Der Potentialverlauf im Bereich um den Gleichgewichtsabstand lässt sich näherungsweise durch das Potential des harmonischen Oszillators beschreiben:

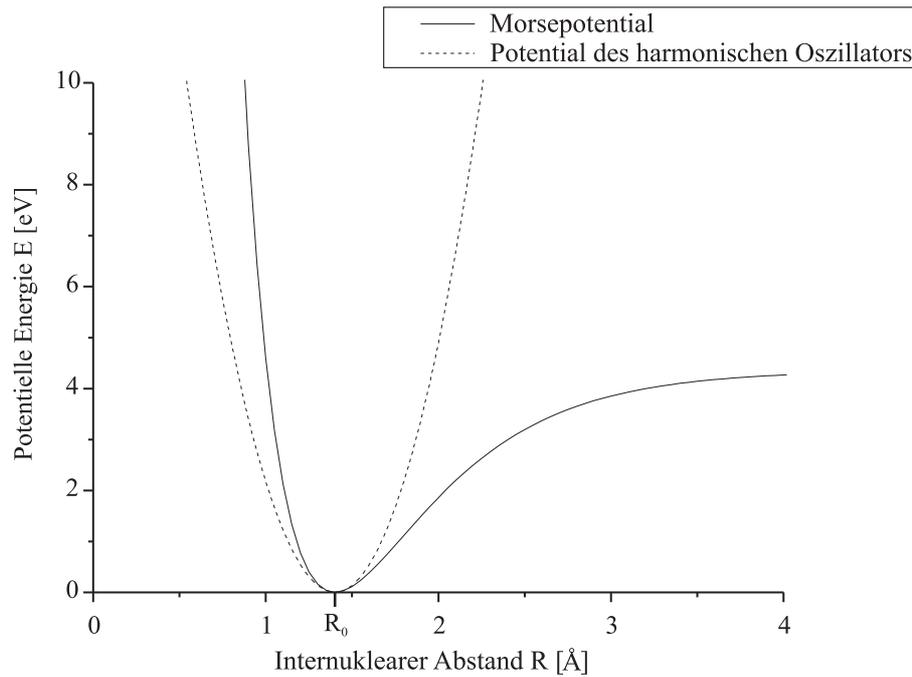
$$U_{pot} = \frac{k}{2}(R - R_0)^2 \quad (2.1)$$

Den genaueren Verlauf des Molekülpotentials in diesem Bereich gibt jedoch das sogenannte Morse-Potential wider:

$$U_{mor} = E_0[1 - e^{-a(R-R_0)}]^2 \quad (2.2)$$



**Abbildung 2.1:** Potentialkurven des Neondimers [Sto08a]. Potentialkurven von Gruppen, welche eine Elektronenkonfiguration beschreiben, bilden ein Potentialband, welches für größere internukleare Abstände in einer Kurve zusammenläuft. Für diese Gruppen werden nur die obere sowie die untere Grenze dieses Bandes dargestellt. Die Bezeichnung der Zustände rechts der Potentialkurven bezieht sich auf den Fall der voneinander getrennten Neonatome.



**Abbildung 2.2:** Der Verlauf des Morsepotentials für das  $H_2$  Molekül gemäß Gleichung 2.2. Zum Vergleich ist außerdem das Potential des harmonischen Oszillators skizziert. Zur Berechnung des Morsepotentials wurde der Wert der Dissoziationsenergie aus [Hav06] und der Gleichgewichtsabstand  $R_0$  aus [Krei05] entnommen.

Hierbei ist  $E_0$  die Dissoziationsenergie. Das ist die Energie, bei der die Atome des Moleküls unendlich weit voneinander entfernt sind,  $a$  ist eine molekül-spezifische Grösse:

$$a = \sqrt{\frac{m_r}{2E_0}} \omega_e \quad [cm^{-1}]$$

wobei  $m_r$  die reduzierte Masse des Moleküls und  $\omega_e$  die Schwingungsfrequenz des harmonischen Oszillators ist.

In Abb. 2.2 ist zu erkennen, dass das Morsepotential bei Abständen  $R < R_0$  einen steileren Verlauf zeigt als bei Abständen  $R > R_0$ . Dieser anharmonische Potentialverlauf in einem Molekül lässt sich dadurch erklären, dass bei kleinen Abständen der Atome zusätzlich zu der Coulombabstoßung der Kerne noch ein starkes kurzreichweitiges Potential auftritt, welches ein gegenseitiges Durchdringen der Elektronen der Atome aufgrund des Pauliprinzip verhindert. Schon die Beschreibung der Grundzustandswellenfunktion des Wasserstoff- oder des Deuteriummoleküls, mit je nur zwei Elektronen, wird besser durch das Morse- als durch das harmonische Potential beschrieben [Web04, Krei05].

Die Potentialmulde eines Zustands des Moleküls lässt quantisierte Schwingungen des Kernabstands zu. Daraus ergeben sich diskrete Vibrationszustän-

de des Moleküls. Die Vibrationsenergie  $E_{vib}(\nu)$  der Kerne in einem Morsepotential sieht dabei folgendermaßen aus:

$$E_{vib}(\nu) = \hbar\omega\left(\nu + \frac{1}{2}\right) - \frac{\hbar^2\omega^2}{4E_0}\left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (2.3)$$

und somit ist der Abstand  $\Delta E(\nu)$  zwischen zwei Vibrationsniveaus:

$$\Delta E(\nu) = E(\nu + 1) - E(\nu) = \hbar\omega\left[1 - \frac{\hbar\omega}{2E_0}(\nu + 1)\right] \quad (2.4)$$

$\omega$  ist hier die Schwingungsfrequenz des harmonischen Oszillators und  $E_0$  ist wieder die Dissoziationsenergie. Gleichung 2.4 macht deutlich, dass die benachbarten Vibrationsniveaus im Morsepotential, im Gegensatz zu den Vibrationsniveaus im Potential des harmonischen Oszillators, nicht äquidistant sind (siehe auch Abb. 2.6).

### 2.1.1 Die ionische Bindung

Für eine chemische Bindung zwischen Atomen sind zu einem großen Teil die äußeren Elektronen maßgebend. Dies lässt sich anhand des NaCl-Moleküls und der in diesem Molekül herrschenden ionischen Bindung leicht einsehen. Die Atome dieses Moleküls gehören zwei besonderen Hauptgruppen an, der Gruppe der Alkalimetalle und der Gruppe der Halogene. Natrium hat als Alkalimetall ein Elektron in der äußersten Schale, während dem Chloratom als Halogen ein Elektron in der äußersten Schale fehlt, um eine Edelgaskonfiguration anzunehmen. Nähern sich nun diese beiden Atome, kommt es leicht zu einem Zusammenschluss der beiden äußeren Schalen, so dass wir es mit geladenen Ionen zu tun haben,  $\text{Na}^-$  und  $\text{Cl}^+$ . Zwischen ihnen herrscht eine elektrostatische Anziehung, welche die Ursache der ionischen Bindung darstellt.

### 2.1.2 Die kovalente Bindung

Im Gegensatz zur ionischen Bindung, haben wir es bei der kovalenten Bindung nicht mit einer elektrischen Anziehung von Ionen zu tun. Die Ursache der kovalenten Bindung sind Kräfte, die durch den Austausch von Elektronen der einzelnen Atome zustandekommen. Wie bei der ionischen Bindung spielen aber auch hier hauptsächlich die Valenzelektronen der Atome eine maßgebende Rolle. Befinden sich die Atome nah genug beieinander, so kommt es zu einer Umverteilung der atomaren Valenzelektronen. Anschaulich gesprochen, teilen sich die Atome einige dieser Valenzelektronen und es kommt zu einer

gerichteten elektrostatischen Anziehung. Die kovalente Bindung kann auch erklärt werden durch eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen zwischen den Atomkernen, die zu einer Kompensierung der Coulombschen Abstoßung der Kerne und somit zu einer Bindung der Atome führt. Da hier von Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen die Rede ist, wird deutlich, dass erst die Beschreibung der Elektronen durch Wellenfunktionen eine Erklärung dieser Bindungsart zulässt. Zur Beschreibung der kovalenten Bindung muss also die Quantenmechanik herangezogen werden. Da eine geschlossene Lösung der Wellenfunktion schon für Moleküle mit mehr als einem Elektron nicht möglich ist, werden Näherungsverfahren angewendet, um die Molekülorbitale, d.h. die Wellenfunktionen, deren Betragsquadrat die räumliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im Molekül angibt, zu berechnen. Zwei wichtige Beispiele dieser Näherungsverfahren werden in Kap. 2.2.1 vorgestellt.

### 2.1.3 Die Van-der-Waals-Bindung

Die Van-der-Waals-Bindung herrscht bevorzugt zwischen Edelgasatomen oder ganzen Molekülen. Die Voraussetzung für diese Bindungsart ist eben eine abgeschlossene Elektronenkonfiguration. Die durch diese Bindung entstehenden Moleküle werden als sogenannte Van-der-Waals-Cluster bezeichnet. Da die Bindungspartner aufgrund der abgeschlossenen Konfiguration nur sehr schwach wechselwirken, ist die Van-der-Waals-Bindung um etwa einen Faktor 1000 kleiner als die ionische oder die kovalente Bindung und liegt somit im meV-Bereich. Entsprechend sind die internuklearen Abstände der Atome in einem Van-der-Waals-gebundenen System größer und die atomaren Orbitale bleiben trotz der Bindung größtenteils erhalten. Cluster dissoziieren aufgrund dieses sehr schwach bindenden Potentials leicht in ihre neutralen Bestandteile, z.Bsp. schon durch eine nur geringe Erhöhung der Temperatur. Ein extremes Beispiel für eine Van-der-Waals-Bindung ist das Helium-Dimer. Es existiert bei einer Temperatur von unter einem mK und stellt mit einer Bindungsenergie von nur etwa  $10^{-7}$  eV und einem mittleren internuklearen Abstand von etwa  $60 \pm 10$  a.u. das am schwächsten gebundene System überhaupt dar [Luo93, Luo96, Gri00]. Dieser enorme Abstand ist bis zu 60 mal größer als typische Abstände einer kovalenten Bindung. Als Beispiel sei hier der internukleare Abstand des  $\text{H}_2$ -Moleküls mit 1.4 a.u. sowie des  $\text{O}_2$ -Moleküls mit 2.4 a.u. genannt.

Die Van-der-Waals-Bindung basiert also nicht wie die kovalente Bindung auf dem Überlapp der atomaren Elektronenorbitale. Ihre Ursache ist die mit der Entfernung rasch abnehmende Van-der-Waals-Kraft, welche durch induzierte

Dipolmomente zwischen den neutralen Atomen erzeugt wird. Diese entstehen aufgrund von momentanen Dipolmomenten der Atome, welche zwar im Mittel gleich Null sind, aber zu jedem Zeitpunkt aufgrund von Fluktuationen in der atomaren Ladungsverteilung auftreten.

Nähert sich also ein Atom B einem Atom A, so verändert es die Ladungsverteilung des Atoms A. Das im isolierten Zustand kugelsymmetrische Potential des Atoms erhält somit höhere Multipolanteile. Durch klassische Methoden lässt sich deshalb das Potential der Van-der-Waals-Bindung gut durch eine Multipolentwicklung der Ladungsverteilung beschreiben. Da es sich um neutrale Atome handelt, fallen die beiden ersten Terme der Multipolentwicklung weg, denn in diese geht die Ladung eines Atoms sowie sein permanentes Dipolmoment ein [Dem]. Anhand dieser Erläuterung wird klar, dass die Van-der-Waals-Kraft genau genommen immer zwischen zwei sich nähernden Atomen herrscht. Sie ist allerdings vernachlässigbar, sobald es sich um ein ionisch oder kovalent gebundenes System handelt.

Das Potential  $U$ , welches aufgrund des momentanen Dipolmomentes  $\vec{\mu}$  eines neutralen Atoms A erzeugt wird, ist nun:

$$U = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{\mu}\vec{r}_0}{r^2} \quad (2.5)$$

wobei  $\vec{r}_0$  der Einheitsvektor ist. Daraus resultiert ein elektrisches Feld  $\vec{E}$ :

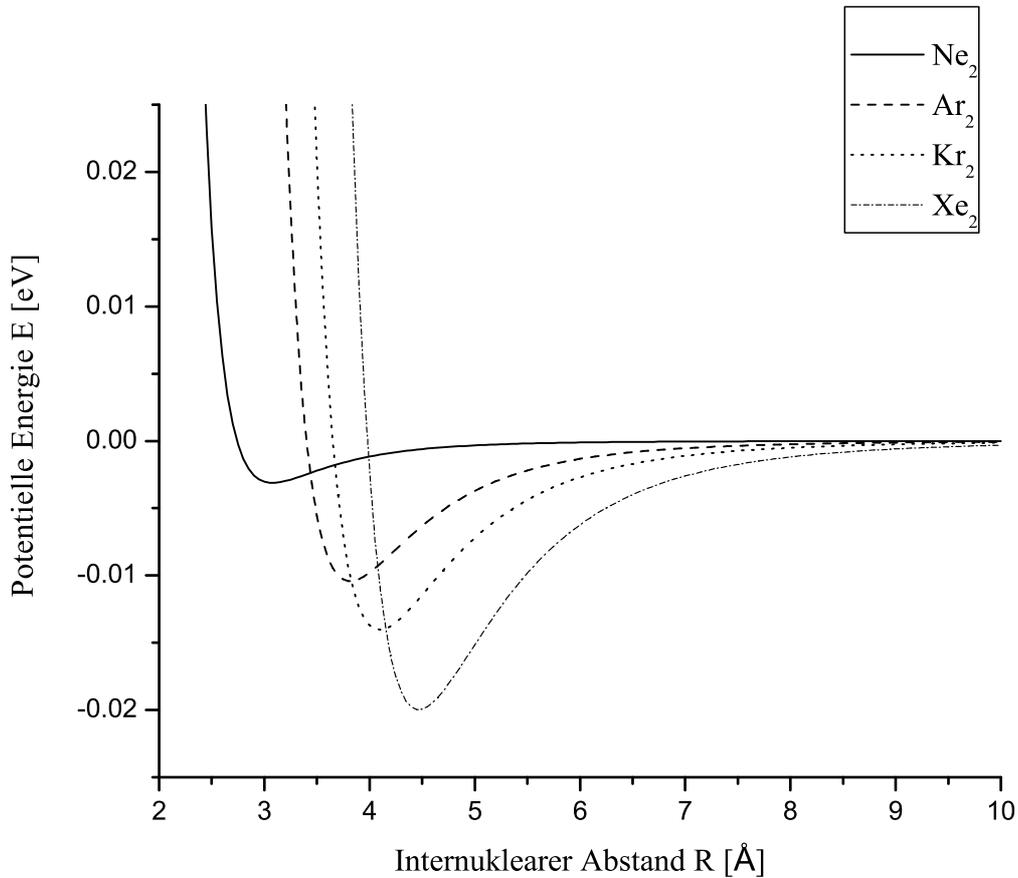
$$\vec{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^3} (3\mu\vec{r}_0 - \vec{\mu}) \quad (2.6)$$

Dieses elektrische Feld  $\vec{E}$  ist nun dafür verantwortlich, dass das Atom A beim Annähern an ein anderes Atom B in diesem ein Dipolmoment induziert und umgekehrt. So entsteht das bindende Van-der-Waals-Potential  $U_{vdW}(R)$  zwischen den beiden neutralen Atomen [Dem]:

$$U_{vdW}(R) = -kR^{-6} \quad (2.7)$$

$R$  bezeichnet dabei den internuklearen Abstand der Atome des diatomaren Systems. Der Abfall des Potentials mit der 6. Potenz des internuklearen Abstands macht die Kurzreichweitigkeit der Van-der-Waals-Bindung deutlich.

Zu kleineren Abständen hin müssen zur Beschreibung des Van-der-Waals-Potentials Terme höherer Ordnung in die Multipolentwicklung einbezogen werden. Der Verlauf der sich dadurch ergebenden Potentialkurven wird dann



**Abbildung 2.3:** Lennard-Jones-Potentialkurven verschiedener homonuklearer Dimere.

durch das sogenannte, in Abb. 2.3 für verschiedene Dimere dargestellte, Lennard-Jones Potential gut beschrieben [Dem]:

$$U_{LJ}(R) = 4\epsilon\left(\frac{\sigma_1}{R^{12}} - \frac{\sigma_2}{R^6}\right) \quad (2.8)$$

Hierbei sind  $\epsilon$ ,  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$  aus [Jah05] entnommene molekulspezifische Koeffizienten, wobei für homonukleare Cluster gilt:  $\sigma_1 = \sigma_2$ .

## 2.2 Quantenmechanische Behandlung von Molekülzuständen

Der Zustand eines Moleküls wird in der Quantenmechanik mit Hilfe der Schrödingergleichung beschrieben:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(r,t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r,t)\right)\psi(r,t) \quad (2.9)$$

wobei  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r, t)$  den Hamiltonoperator darstellt. Er setzt sich zusammen aus der kinetischen Energie der Elektronen  $\hat{T}_e(r)$ , der kinetischen Energie der Kerne  $\hat{T}_K(R, \theta, \phi)$  und der potentiellen Energie  $\hat{V}_{e,K}(r, R)$ :

$$\hat{T}_e(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum \nabla_i^2 \quad (2.10)$$

$$\hat{T}_K(R, \theta, \phi) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum \frac{1}{M_K} \nabla_k^2 \quad (2.11)$$

$$\begin{aligned} \hat{V}_{e,K}(r, R) &= \hat{V}_e(r) + \hat{V}_K(R) + \hat{V}_{e,K}(r, R) \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum \sum \left( \frac{1}{|r_i - r_{i'}|} + \frac{Z_k Z_{k'}}{|R_k - R_{k'}|} + \frac{Z_k}{|r_i - R_k|} \right) \end{aligned} \quad (2.12)$$

$r$  und  $R$  sind die Ortskoordinaten der Elektronen bzw. der Kerne des Moleküls,  $\theta$  und  $\phi$  beschreiben die Winkel der Molekülachse im Raum.

Da die exakte Lösung der Schrödingergleichung 2.9 gerade mal für ein Zweikörperproblem, wie es das Wasserstoffatom darstellt, möglich ist, werden zur Berechnung der nichtstationären Zustände eines Mehrelektronensystems Näherungsverfahren angewendet. Eine sehr wichtige Näherung beschreibt die separate Betrachtung der Kerne und der Elektronen in einem Molekül. Diese sogenannte Born-Oppenheimer-Näherung wird im folgenden Kapitel erläutert. Im Anschluss daran werden zwei Näherungsverfahren zur Berechnung der elektronischen Zustände in einem Molekül vorgestellt.

### 2.2.1 Adiabatische Näherung und Born-Oppenheimer-Näherung

Innerhalb der adiabatischen Näherung kann der Hamiltonoperator  $\hat{H}$  aus Gleichung 2.9 innerhalb der Störungstheorie beschrieben werden:

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}' \quad (2.13)$$

$\hat{H}'$  stellt dabei die Störung dar und entspricht der kinetischen Energie der Kerne  $T_K(R, \theta, \phi)$ <sup>1</sup>. Diese ist bei einem gleichen Impulsbetrag klein, relativ zu der kinetischen Energie der Elektronen, da sich die Kerne aufgrund ihrer größeren Massen viel langsamer bewegen als die Elektronen. Die Kopplung zwischen den Elektronen und den Kernen ist also adiabatisch, das bedeutet, die Elektronen folgen der Bewegung der Kerne näherungsweise instantan.

<sup>1</sup>Die kinetische Energie der Kerne lässt sich in einen Rotations- und einen Vibrationsanteil aufspalten, wobei der Vibrationsanteil nur noch von  $R$  abhängt. Außerdem ist die Rotationsenergie etwa um drei Größenordnungen geringer als die Vibrationsenergie des Moleküls.

Vernachlässigt man nun noch die Kopplung verschiedener elektronischer Zustände aufgrund der Kernbewegung, so entspricht das der Born-Oppenheimer-Näherung, welche in einer Vielzahl von Untersuchungen zur Beschreibung molekularer Zustände angewendet wird. Die Gesamtwellenfunktion wird dann durch ein Produkt aus elektronischer Wellenfunktion  $\varphi_{e,n}^R(r)$  und Kernwellenfunktion  $\chi_{K,n}(R)$  beschrieben. Die Schrödingergleichung für die elektronische Wellenfunktion lautet damit:

$$\hat{H}_e \varphi_{e,n}^R(r) = E_n \varphi_{e,n}^R(r) \quad (2.14)$$

wobei die elektronischen Molekülzustände  $\varphi_{e,n}^R$  nur noch parametrisch vom Kernabstand  $R$  abhängen.

## 2.2.2 Näherungsverfahren zur Berechnung der Molekülorbitale

Ein elektronischer Molekülzustand wird durch die Wellenfunktionen der Elektronen in dem Molekülpotential beschrieben. Die Wellenfunktionen erhält man dabei aus den Lösungen der Bewegungsgleichung der elektronischen Schrödingergleichung 2.14, welche, basierend auf der Born-Oppenheimer-Näherung, nur noch parametrisch vom Kernabstand  $R$  abhängt.

In einem geeigneten Koordinatensystem können die Lösungen der elektronischen Molekülzustände in einen Radial- und einen Winkelanteil getrennt werden, wobei man den Winkelanteil der Lösung als Molekülorbital bezeichnet. Zur Berechnung der nichtstationären Zustände eines Mehrelektronensystems werden weitere Näherungsverfahren angewendet. In diesem Kapitel werden zwei wichtige Verfahren zur Näherung elektronischer Molekülzustände (molekularer Orbitale) vorgestellt, das LCAO (Linear Combination Of Atomic Orbitals)-Verfahren und die Valenzbindungsmethode von Heitler-London.

### 2.2.2.1 Das LCAO-Verfahren

Beim Übergang von atomaren zu molekularen Orbitalen erhält man mit dem Ansatz der Störungstheorie eine gute und trotzdem relativ einfache Näherung der Lösung der Energiezustände im Molekül. Diese Anwendung der Störungstheorie nennt man LCAO- (Linear Combination of Atomic Orbitals-) Verfahren, welches in diesem Kapitel anhand eines diatomaren Molekülsystems erläutert wird. Die Ausführung lehnt sich dabei an die in [Dem, HaWo] verwendete Darstellung an.

Das LCAO-Verfahren behandelt die Anwesenheit eines zweiten Atoms wie eine Störung des einzelnen Atoms. Die Schrödingergleichung des ungestörten Atoms sieht wie folgt aus:

$$\hat{H}_{e,l,r} \varphi_{e,1l,r}(r_1) = E_{l,r}^0 \varphi_{e,1l,r}(r_1) \quad (2.15)$$

Hierbei ist  $\hat{H}_{e,l,r}$  der atomare Hamiltonoperator,  $\varphi_{e,1l,r}$  ist die Einelektronen-Wellenfunktion,  $r_1$  beschreibt den Abstand des Elektrons zum Kern und  $E_{l,r}^0$  dessen Energie. Die Indizes  $l, r$  repräsentieren die Bezeichnung des 'linken' bzw. des 'rechten' Atoms.

Da sich das, an dem für die Bindung verantwortlichen Austausch, beteiligte Elektron nun entweder am Kern  $r$  oder am Kern  $l$  des Moleküls aufhalten kann, und diese beiden Kerne für den Fall eines homonuklearen, diatomaren Moleküls ununterscheidbar sind, sind die Energien  $E_l$  und  $E_r$ , die sich als Lösung aus der atomaren Schrödingergleichung 2.15 ergeben, gleich, und die Wellenfunktionen  $\varphi_{e,1l}$  und  $\varphi_{e,1r}$  sind somit entartet. Durch die Störung, also die Einwirkung des zweiten Kerns, wird diese Entartung aufgehoben, und die beteiligten Atome können durch ihren Verband einen energetisch günstigeren Zustand einnehmen. Im LCAO-Verfahren verwendet man nun zur Darstellung der Wellenfunktion des Moleküls, wie in der Störungstheorie, eine Linearkombination der atomaren Wellenfunktionen:

$$\psi_1 = c_1 \varphi_{e,1l} + c_2 \varphi_{e,1r} \quad (2.16)$$

Diese Linearkombination der Wellenfunktionen 2.16 führt unter Verwendung des molekularen Hamiltonoperators  $\hat{H}_e$  zu folgender Schrödingergleichung für das Molekül:

$$\hat{H}_e(c_1 \varphi_{e,1l} + c_2 \varphi_{e,1r}) = E(c_1 \varphi_{e,1l} + c_2 \varphi_{e,1r}) \quad (2.17)$$

Da die Gesamtwellenfunktion  $\psi_{e,1}$  für jeden Kernabstand  $R_{r,l}$  normiert sein soll, ergibt sich für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit:

$$\int_V |\psi_1|^2 dr = |c_1|^2 + |c_2|^2 + 2 \operatorname{Re} c_1^* c_2 \int_V \varphi_{e,1l} \varphi_{e,1r} dr \quad (2.18)$$

wobei  $\int \varphi_{e,1l} \varphi_{e,1r} dr$  das Überlappintegral  $S_{AB}$  ist und von dem räumlichen Überlapp der Atomwellenfunktionen abhängt.

Da die sich ergebende molekulare Wellenfunktion gerade oder ungerade Symmetrie besitzen muss, gilt  $c_1 = \pm c_2$  [HaWo], woraus sich folgende Linearkombinationen und somit folgende molekulare Wellenfunktionen  $\psi_{1,g}$  und  $\psi_{1,u}$  ergeben:

$$\begin{aligned}\psi_{1,g} &= \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{AB}}}(\varphi_{e,1l} + \varphi_{e,1r}) \\ \psi_{1,u} &= \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{AB}}}(\varphi_{e,1l} - \varphi_{e,1r})\end{aligned}\quad (2.19)$$

Die Indizes  $g$  und  $u$  stehen für die Bezeichnung der symmetrischen bzw. geraden Wellenfunktion  $\psi_g$  und der antisymmetrischen bzw. ungeraden Wellenfunktion  $\psi_u$ . Die Wellenfunktion wird gerade genannt, wenn sie bei der Spiegelung aller Koordinaten am Ursprung in sich selbst übergeht, d.h. wenn gilt:

$$\psi_g(r) = \psi_g(-r) \quad (2.20)$$

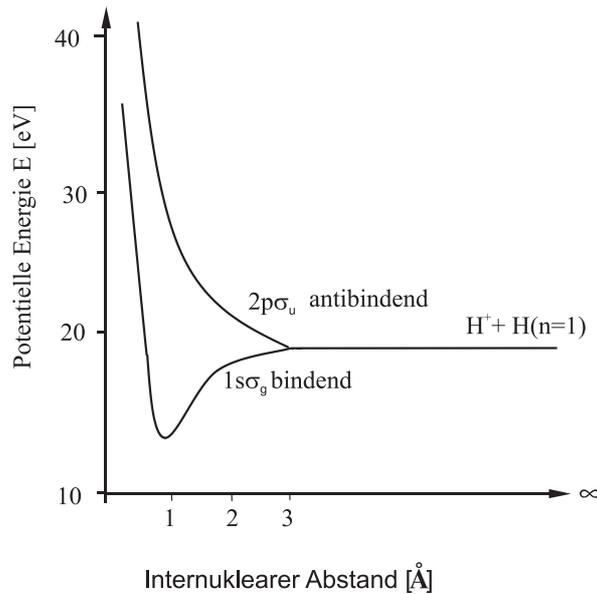
wobei  $r$  hier als Abkürzung für alle Koordinaten verwendet wird.

Eine Wellenfunktion wird dementsprechend ungerade genannt, wenn bei der Spiegelung aller Koordinaten gilt:

$$\psi_u(r) = -\psi_u(-r) \quad (2.21)$$

Die sich hierzu ergebenden Energien des Moleküls unterscheiden sich von den Energien  $E_0$  des einzelnen Atoms, aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den beiden Kernen und den Elektronen, durch einen zusätzlichen Energieterm, der abhängig ist vom Abstand  $R_{rl}$  der beiden Kerne. Dieser Energieterm ist allerdings nur von Null verschieden wenn sich die Orbitale der Atome überlappen. Er führt entweder zu einer geringeren potentiellen Energie  $E$  gegenüber der Energie  $E_0$  und somit zu einem bindenden Zustand, oder er erhöht die potentielle Energie gegenüber  $E_0$ , woraus sich ein antibindender Zustand ergibt. Als Beispiel sind in Abb. 2.4 der bindende und der antibindende Zustand des  $\text{H}_2^+$ -Moleküls dargestellt.

Anschaulich kann man sich die Bedeutung von  $\psi_u$  und  $\psi_g$  für die Molekülbindung folgendermaßen vorstellen. Durch die Superposition der atomaren Wellenfunktionen kommt es zu einer erhöhten Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Austauschelektronen zwischen den beiden Kernen, was zu einem bindenden Zustand  $\psi_g$  des Moleküls führt. Ein antibindender Zustand  $\psi_u$



**Abbildung 2.4:** Der Potentialverlauf des bindenden und des antibindenden Zustands des  $\text{H}_2^+$ -Moleküls.

ergibt sich bei der Differenz der atomaren Wellenfunktionen. Hier ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Austauschelektronen zwischen den Kernen gleich Null.

Auch Mehrelektronenwellenfunktionen eines Moleküls können mit dem LCAO-Verfahren angenähert werden. Hierbei wird ein Molekülorbital zunächst mit einem Elektron besetzt. Um nun das Orbital mit 2 Elektronen zu besetzen, wird der Produktansatz der Einelektronen-Molekülorbitale verwendet:

$$\psi(1, 2) = \psi(1)\psi(2) \cdot [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad (2.22)$$

Die Funktionen  $\alpha$  und  $\beta$  beschreiben den Spinanteil der Wellenfunktion,  $\alpha$  symbolisiert den Zustand des ‘Spin up’ und  $\beta$  den des ‘Spin down’. Da der Ortsanteil  $\psi(1)\psi(2)$  der molekularen Wellenfunktion symmetrisch ist, die Gesamtwellenfunktion aber aufgrund des Pauliprinzips<sup>2</sup> unsymmetrisch sein muss, tritt in Gleichung 2.22 die ungerade Spinwellenfunktion  $\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)$  auf, bei der die Spins der Elektronen antiparallel zueinander sind.

Der räumliche Anteil von Gleichung 2.22 lässt sich mit Hilfe von Gleichung 2.19 schreiben als:

<sup>2</sup>Das Pauliprinzip besagt, dass sich zwei Elektronen nicht im gleichen Quantenzustand befinden dürfen, das heißt, ihre Gesamtwellenfunktion muss bezüglich der Vertauschung der Elektronen in allen Koordinaten, also Ort und Spin, ungerade sein. Die Wellenfunktion muss ihr Vorzeichen also bei Vertauschung von zwei Elektronen umkehren.

$$\begin{aligned}
\psi(1)\psi(2) &= \frac{1}{2 + 2S_{AB}} \cdot [\varphi_{e,1l} + \varphi_{e,1r}][\varphi_{e,2l} + \varphi_{e,2r}] \\
&= \frac{1}{2 + 2S_{AB}} \cdot [\varphi_{e,1l}\varphi_{e,2l} + \varphi_{e,1r}\varphi_{e,2r} + \varphi_{e,1l}\varphi_{e,2r} + \varphi_{e,2l}\varphi_{e,1r}]
\end{aligned} \tag{2.23}$$

Diese Ausführung zeigt, dass im LCAO-Ansatz alle Zustände (- beide Elektronen befinden sich am Kern  $r$ , - beide Elektronen befinden sich am Kern  $l$ , - Elektron 1 befindet sich am Kern  $l$  und Elektron 2 am Kern  $r$  und - Elektron 2 befindet sich am Kern  $l$  und Elektron 1 am Kern  $r$ ) gleichermaßen berücksichtigt werden. Wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird, wird in der Heitler-London-Näherung der ionische Fall, bei dem sich beide Elektronen am gleichen Kern befinden, nicht berücksichtigt.

### 2.2.2.2 Die Heitler London Methode

Eine weitere Methode zur Näherung der Wellenfunktionen eines Mehrelektronen-Moleküls ist die Heitler-London- oder Valenzbindungs-Methode. Während im LCAO-Verfahren zunächst die Einelektronenwellenfunktion genähert wird und dann mit Hilfe des Produktansatzes 2.22 das Mehrelektronen-Molekülorbital beschrieben wird, werden bei der Heitler-London-Methode gleich mehrere Elektronen einbezogen. So wird in diesem Ansatz die abstoßende Elektronenwechselwirkung berücksichtigt, die ein Vorhandensein der Elektronen am gleichen Kern stark unterdrückt. Hier ist der Produktansatz der atomaren Orbitale notwendig (siehe Gleichung 2.25 und 2.26). Da im Hamiltonoperator der molekularen Schrödingergleichung 2.24 der Spin nicht auftritt, werden in der Heitler-London-Methode wie auch beim LCAO-Verfahren sowohl die Spin-Spin-Wechselwirkung als auch die Spin-Bahn-Wechselwirkung vernachlässigt. Dennoch soll auch hier der Spin in die nächsten Überlegungen miteinbezogen werden, um das Auftreten von symmetrischen bzw. geraden und antisymmetrischen bzw. ungeraden Wellenfunktionen aufgrund des Pauliprinzipis zu erklären.

Als Beispiel wird hier das Wasserstoffmolekül  $H_2$  behandelt, da wir es hier mit nur zwei Kernen und zwei Elektronen zu tun haben und so die weiteren Ausführungen dieses Kapitels überschaubar bleiben. Für das Beispiel des Wasserstoffmoleküls mit den Kernen  $r, l$  und den Elektronen 1, 2 sieht der Hamiltonoperator  $\hat{H}_e$  der Schrödingergleichung, welche die Wechselwirkung aller vier Teilchen berücksichtigt, folgendermaßen aus:

$$\begin{aligned} \hat{H}_e = & -\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta_1 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1r}} - \frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta_2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2l}} \\ & - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1l}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2r}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{rl}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \end{aligned} \quad (2.24)$$

Ein Lösungsansatz für die Wellenfunktion  $\psi$  unter Berücksichtigung des Spins lautet dann:

$$\begin{aligned} \psi = & \alpha(1)\alpha(2)[\varphi_{e_r}(r_1)\varphi_{e_l}(r_2) - \varphi_{e_r}(r_2)\varphi_{e_l}(r_1)] \\ = & \alpha(1)\alpha(2)\psi_u \end{aligned} \quad (2.25)$$

Die Funktion  $\alpha(1)\alpha(2)$  beschreibt hier einen Zustand, in dem die Spins beider Elektronen nach oben zeigen, also parallel zueinander stehen. Die Spinfunktion ist somit gerade. Um nun eine ungerade Gesamtwellenfunktion zu erhalten und somit dem Pauliprinzip zu genügen, muss die Ortswellenfunktion in diesem Ansatz ungerade sein ( $\psi_u$ ). Durch eine andere Kombination der Elektronenkoordinaten und der Spins der Elektronen erhält man einen weiteren Lösungsansatz für die Wellenfunktion  $\psi$ :

$$\begin{aligned} \psi = & [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)][\varphi_{e_r}(r_1)\varphi_{e_l}(r_2) + \varphi_{e_r}(r_2)\varphi_{e_l}(r_1)] \\ = & [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]\psi_g \end{aligned} \quad (2.26)$$

Dieser Ansatz enthält eine gerade Ortswellenfunktion und somit eine ungerade Spinwellenfunktion. Auch hier ist das Pauliprinzip durch eine ungerade Gesamtwellenfunktion erfüllt.

Die Heitler-London-Methode berechnet nun die Energien  $E_g$  und  $E_u$  der Schrödingergleichung anhand der Ortswellenfunktionen  $\psi_g$  und  $\psi_u$ . Die exakte Energie wird dann mit Hilfe des Variationsprinzips angenähert. Ist die Energie  $E_g$  bzw.  $E_u > E_0$ , so handelt es sich um einen gebundenen Zustand des Moleküls.  $E_0$  ist hierbei die Dissoziationsenergie. Einen repulsiven Verlauf nimmt die Potentialkurve des Moleküls dagegen ein, wenn gilt:  $E_g$  bzw.  $E_u < E_0$ .

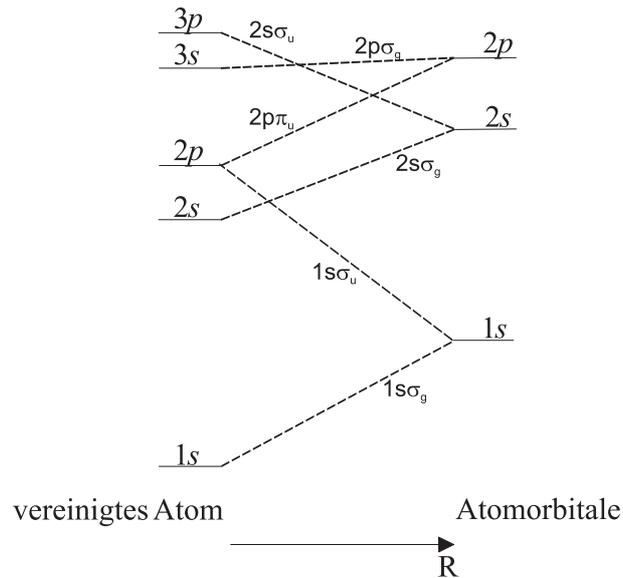
## 2.3 Elektronenzustände diatomarer Moleküle

In der bisherigen Beschreibung der Näherungsverfahren zur Berechnung der Molekülorbitale wurde vorwiegend der Grundzustand der Moleküle bzw. der Dimere behandelt. Wie im Korrelationsdiagramm in Abb. 2.1 für das Neondimer aufgezeigt, existieren aber eine Vielzahl elektronisch angeregter Zustände. Diese werden sowohl durch ihre Symmetrieeigenschaft als auch durch ihre Wellenfunktion  $\psi(r)$  charakterisiert. So wie die Molekülorbitale des Grundzustands in Kap. 2.2.2.1 und 2.2.2.2 lassen sich auch die Molekülorbitale der angeregten Zustände aus Kombinationen atomarer Wellenfunktionen  $\varphi_{e,i_j}(n, l)$  gemäß Gleichung 2.19 beschreiben. In diesem Abschnitt soll nun die Konfiguration und Nomenklatur der diatomaren Molekülorbitale kurz eingeführt werden. Diese gilt gleichermaßen auch für die Beschreibung von Dimeren. Es soll hier noch einmal betont werden, dass es erst aufgrund der Born-Oppenheimer Näherung (siehe Kap. 2.2.1) möglich ist, für jeden angeregten Molekülzustand eine Potentialkurve  $E(R)$  anzugeben, da durch sie die entkoppelte Beschreibung der Zustände der Elektronen von denen der Kerne möglich ist und erst dadurch einem internuklearer Abstand  $R$  ein elektronischer Energiewert  $E$  zugeordnet werden kann.

Bei der Benennung der Zustände werden diese aufsteigend in der Energie geordnet. Dabei müssen die Quantenzahlen  $n, l$  und  $\lambda$  berücksichtigt werden,  $n$  ist hierbei die Hauptquantenzahl und beschreibt den  $n$ -ten Energiezustand des Moleküls mit  $n = 1, 2, 3, \dots$ ,  $l$  ist der elektronische Bahndrehimpuls mit  $l = s, p, d, \dots$  für  $l = 0, 1, 2, \dots$  und  $\lambda$  beschreibt dessen Projektion auf die Molekülachse mit  $\lambda = \sigma, \pi, \delta, \dots$  für  $\lambda = 0, 1, 2, \dots$ . Zusätzlich existiert zu jedem homonuklearen Molekülorbital ein Zustand gerader und ein Zustand ungerader Symmetrie, welche mit den Indizes  $g$  bzw.  $u$  versehen werden. Die einzelnen Molekülorbitale für den Einelektronenfall werden dann in der energetischen Reihenfolge folgendermaßen benannt:

$$\psi(n, l, \lambda)_{sym} = 1s\sigma_{g,u}, 2s\sigma_{g,u}, 2p\sigma_{g,u}, 2p\pi_{g,u}, 3s\sigma_{g,u}, 3p\sigma_{g,u}, 3p\pi_{g,u}, 3d\sigma_{g,u}, 3d\pi_{g,u} \text{ usw..}$$

Einige Kombinationen von Atom- zu Molekülorbitalen sind für ein homonukleares Molekül in Abb. 2.5 dargestellt. Hierbei ist rechts der Zustand des dissoziierten Moleküls in den Zustand  $(n, l)$  und den Grundzustand dargestellt. In diesem Korrelationsdiagramm wird deutlich, dass je nach Gleichgewichtsabstand des Moleküls, die Molekülorbitale eine andere energetische Reihenfolge einnehmen können.



**Abbildung 2.5:** Darstellung der Kopplung einiger atomarer Orbitale zu Molekülorbitalen.

Der Zustand eines Mehrelektronenmoleküls wird nach folgendem Prinzip beschrieben:

$$X^{(2S+1)}\Lambda_{g,u}^{+,-}$$

Hierbei beschreibt  $X$  die Hauptquantenzahl,  $(2S + 1)$  die Multiplizität des Gesamtelektronenspins  $S$ ,  $\Lambda$  beschreibt die Projektion des Gesamtbahndrehimpulses auf die Molekülachse und wird für Mehrelektronenmoleküle durch große griechische Buchstaben  $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$  für  $L = 0, 1, 2, \dots$  beschrieben,  $+$  und  $-$  zeigen das symmetrische bzw. antisymmetrische Verhalten der molekularen Wellenfunktion bei der Spiegelung an einer Ebene durch die Molekülachse und die Indizes  $g$  und  $u$  benennen die Symmetrie der Wellenfunktion bzgl. der Spiegelung des Moleküls an einem Symmetriezentrum gemäß den Paritätsbedingungen 2.20 und 2.21. In die oben beschriebene Nomenklatur geht nur die Konfiguration des äußeren Orbitals ein.

## 2.4 Atomarer und molekularer Charakter des Neondimers

Die in dieser Arbeit untersuchte Atomverbindung ist die des Neondimers ( $\text{Ne}_2$ ). Da es sich hierbei um zwei Edelgasatome handelt, basiert ihre Bindung auf der in Kap. 2.1.3 beschriebenen Van-der-Waals-Wechselwirkung. Die Bindungsenergie des  $\text{Ne}_2$  im Grundzustand ( $1^1\Sigma_g^+$ ) beträgt 3 meV und der Gleichgewichtsabstand liegt bei etwa 3.1 Å [Tao92, Sis71, Wüe03].

Diese, basierend auf der schwachen Van-der-Waals-Wechselwirkung, geringe Bindungsenergie, und der daraus folgende große internukleare Abstand im

$\text{Ne}_2$ , sind der Grund für einen stark ausgeprägten Atomorbital-Charakter der beiden Neonatome im Dimerverband. Das bedeutet, ein Überlapp der Orbitale im  $\text{Ne}_2$  ist vernachlässigbar gering. Die Elektronenkonfiguration eines Ne-Atoms sieht dabei folgendermaßen aus<sup>3</sup>:  $1s^2, 2s^2, 2p^6 \ ^1S_0$ .

In diesem Zusammenhang soll hier nun die in dieser Arbeit verwendete Art der Beschreibung der elektronischen Zustände des Neondimers erwähnt werden, deren Nomenklatur sich aufgrund des stark atomaren Charakters auf die unendlich voneinander entfernten Neonatome ( $\text{Ne}^{n+} [^{2S+1}L_J] / \text{Ne}^{n+} [^{2S+1}L_J]$ ) bezieht. In Abb. 2.1 ist zu erkennen, dass die Potentialkurven der einseitig geladenen Zustände von  $\text{Ne}_2$  sehr flach verlaufen, und somit die potentielle Energie in einem weiträumigen Bereich um den internuklearen Gleichgewichtsabstand des Grundzustands von  $\text{Ne}_2$  fast der potentiellen Energie der unendlich voneinander entfernten Atome entspricht. Die Ionisationsenergien der Neonatome im Dimerverband entsprechen also nahezu den Ionisationsenergien von isolierten Neonatomen [Ced97, San00, San01, San03], solange sich die Ladungen an einem Atom des Dimers befinden. Für die beidseitig geladenen Zustände führt der repulsive Verlauf des Potentials zu einer Fragmentation des Dimers, so dass sich auch hier der Endzustand durch die Zustände der voneinander getrennten Neonionen beschreiben lässt.

Im Gegensatz zu dieser 'atomaren' Beschreibung der Zustände des Neondimers, geschieht die Berechnung der elektronischen Zustände in den heute gängigen Theorien sehr exakt und in guter Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen durch molekulare Orbitale [Moi01, Sche03, Sche04]. Eine Tabelle der ionisierten Zustände des Neondimers ist in [Sto08] zu finden, wobei jeweils der dissoziierte Zustand der Neonionen als auch der molekulare Zustand des Dimers aufgelistet sind.

$\text{Ne}_2$  kann aufgrund der geringen Bindungsenergie leicht in seine atomaren Bestandteile dissoziieren. Um dies zu erschweren, muss die Wärmeenergie  $k_B T$  ( $k_B = 1,3806504(24) \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$  ist die Boltzmannkonstante) der Gasteilchen geringer sein als die Bindungsenergie von 3 meV. Experimentell lässt sich das mit Hilfe einer adiabatischen Expansion des Neongases durch eine

<sup>3</sup>Die Bezeichnung  $^1S_0$  ist für einen Singulett Zustand, bei dem der Gesamtspin  $S$  der Elektronen gleich Null ist. Die Nomenklatur dieses Termschemas zur Beschreibung der Elektronenkonfiguration in einem Atom ist:  $^{2S+1}L_J$ , wobei  $2S + 1$  die Multiplizität des Gesamtspins  $S = \sum s_i$  ist,  $L$  ist der Gesamtbahndrehimpuls  $L = \sum l_i$  und  $J$  stellt den Gesamtdrehimpuls  $J = S + L$  dar. Während der Grundzustand aufgrund des Pauliprinzip nur als Singulett-Zustand auftreten kann, können die angeregten Zustände auch als Triplett-Zustand realisiert werden. Neben der Beschreibung der Atomorbitale (Schalen) durch  $(n, l) = (1s), (2s), (2p), (3s) \dots$  werden respektive die Buchstaben  $K, L_1, L_2, M \dots$  verwendet.

Düse erreichen (siehe Kap. 3.2). Bei Zimmertemperatur und einem Gasvordruck von ca. 25 bar wird eine Ausbeute an Dimeren zu Monomeren von etwa 0.3 % erreicht. Diese kann jedoch durch eine geringere Temperatur des Gases in der Düse und / oder einen höheren Gasvordruck etwa verdoppelt werden. Danach kommt es zur Bildung größerer Cluster. Diese Zusammenhänge werden in Kap. 3.2.1 näher ausgeführt.

Das Element Neon kommt in der Natur am Häufigsten mit einer nuklearen Masse von 20 amu vor ( $^{20}\text{Ne}$ ). Daneben existieren mit 9.22 % und 0.27 % die Neonisotope mit den Massen 22 amu ( $^{22}\text{Ne}$ ) und 21 amu ( $^{21}\text{Ne}$ ) [Nist].<sup>4</sup>

Photoionisiert man  $\text{Ne}_2$ , so wird, abhängig von der Photonenenergie und den anschließend auftretenden Zerfällen (siehe Kap. 2.6), einer der vielzähligen angeregten Zustände des Dimers, deren Potentialkurven  $E(R)$  in dem Korrelationsdiagramm in Abb. 2.1 dargestellt sind, populiert. Dabei treten einige der Relaxationsprozesse nur in Clusterverbänden, wie auch das Neondimer einen darstellt, auf. Der Grund hierfür liegt in der Verschiebung der Ionisationsenergien in Clustern gegenüber denen einzelner Atome. Zwar unterscheiden sich, aufgrund der sehr geringen Bindungsenergie von nur einigen meV, die Ionisationsenergien des Neondimers von denen des isolierten Neonaatoms vernachlässigbar wenig, solange sich die Ladungen an einem Atom des Clusterverbandes befinden, jedoch existiert eine deutliche Verringerung der Ionisationspotentiale des Clusters um mehrere eV gegenüber einem isolierten Atom, sobald die Ladungen auf verschiedene Atome des Clusters verteilt sind [Ced97, San00, San01, San03]. Hierfür ist die größere Abschirmung des Coulombpotentials im Falle der Verteilung der Ladungen auf mehrere Atome des Clusters verantwortlich. Eine genaue Beschreibung dieses interatomaren Zerfallprozesses wird in Kap. 2.6.2.1 gegeben.

## 2.5 Die Photoionisation

Als Photoionisation wird der atomare oder molekulare Photoeffekt bezeichnet. Er wurde 1887 zum ersten Mal von Hertz und Lenard gemessen und 1905 von Einstein interpretiert [Ein05]. Der Photoeffekt spielte für die Entwicklung der Physik eine enorme Rolle, da durch ihn die Teilcheneigenschaften von Licht entdeckt und somit der Welle-Teilchen Dualismus geboren wurden. Doch auch für die heutigen physikalischen Untersuchungen stellt die Photoionisation immernoch einen sehr wichtigen Prozess dar, mit dem sich die

---

<sup>4</sup>amu (atomic mass unit = atomare Masseneinheit) wird häufig zur Angabe von Atom- und Molekülmassen verwendet. Als Basis der Einheit dient das Kohlenstoffisotop  $^{12}\text{C}$  mit einer Masse von 12 amu. 1 atomic mass unit =  $1.66053886 \cdot 10^{-27}$  kg.

Wechselwirkungen der Elektronen und Ionen in einem Atom oder Molekül hervorragend analysieren lassen.

Im weiteren Verlauf des Kapitels wird nun die Art der Photoionisation beschrieben, bei der genau ein Photon mit einem Elektron des Atoms oder Moleküls wechselwirkt. Das System absorbiert hierbei ein Photon und regt sich bei genügend hoher Energie  $h\nu$  des Photons durch Emission eines Elektrons wieder ab. Die Photonenenergie entspricht dabei der bei der Photoionisation insgesamt zur Verfügung stehenden Energie. Diese setzt sich zusammen aus der Bindungsenergie  $E_{bind}$ , der kinetischen Energie der ionischen Fragmente ( $KER = \text{Kinetic Energy Release}$ ) und der kinetischen Energie der Elektronen  $E_e$ :

$$h\nu = KER + E_e + E_{bind} \quad (2.27)$$

Die in dieser Arbeit verwendete Photonenenergie von 880.2 eV erlaubt die Verwendung der Dipolnäherung. Das bedeutet, in dem Atom oder Molekül finden nur Übergänge zwischen den Zuständen mit dem Drehimpulsübertrag  $\Delta l = 1$  statt. Die Dipolnäherung ist gerechtfertigt, sobald die Photonenenergie klein genug ist, um den Impulsübertrag des Photons auf das Molekül vernachlässigen zu können. Dies gilt im Allgemeinen für Photonenenergien  $h\nu < 1\text{keV}$  [Dör02].

Quantenmechanisch kann die Photoionisation im Rahmen der zeitabhängigen Störungsrechnung 1.Ordnung beschrieben werden. Hierbei setzt sich der Hamiltonoperator aus dem Operator  $\hat{H}_0$  des ungestörten Systems und einem Operator  $\hat{H}_{WW}$ , der die Wechselwirkung des Atoms mit dem elektromagnetischen Feld beschreibt, zusammen:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0(t) + \hat{H}_{WW}(t) \quad (2.28)$$

Der Störungsanteil  $\hat{H}_{WW}$  ist klein, da die hier behandelte Wechselwirkung der Absorption eines einzelnen Photons entspricht. Die Übergangswahrscheinlichkeit vom Anfangs- in den Endzustand des Moleküls kann im Rahmen dieser Störungsrechnung unter der Verwendung ‘Fermis Goldener Regel’ beschrieben werden [Jel88]:

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f | \vec{T} | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i) = \frac{2\pi}{\hbar} T_{fi}^2 \delta(E_f - E_i) \quad (2.29)$$

$\Psi_i$  und  $\Psi_f$  bezeichnen dabei den Anfangs- und den Endzustand.  $T_{fi} = |\langle \Psi_f | \vec{T} | \Psi_i \rangle|$  ist das Übergangsmatrixelement.

Die Zustände  $\Psi_i$  und  $\Psi_f$  faktorisieren dank der Born-Oppenheimer-Näherung (siehe Kap. 2.2.1) in einen Kern- und einen Elektronenteil. Sie haben somit folgende Form [Wal00]:

$$\Psi_{i,f}(\vec{r}, \vec{R}) = \chi_{i,f}(\vec{R})\varphi_{i,f}^R(\vec{r}) \quad (2.30)$$

$\vec{r}$  ist dabei der Abstand des Elektrons zum Schwerpunkt des Moleküls und  $\vec{R}$  der internukleare Abstand zwischen den Atomkernen. Da der Kernabstand  $\vec{R}$  nun innerhalb der Born-Oppenheimer-Näherung während der Elektronenbewegung als fest angenommen wird, können die Impulse der Kerne und der Elektronen unabhängig voneinander behandelt werden und es reicht, in Gleichung 2.29 das elektronische Matrixelement  $T_{fi}^{el}$  zu betrachten:

$$T_{fi}^{el} = |\langle \varphi_f | \vec{\varepsilon} \cdot \vec{D} | \varphi_i \rangle| \quad (2.31)$$

wobei  $\vec{\varepsilon}$  den Polarisationsvektor des Photons und  $\vec{D}$  den Dipoloperator darstellt.

Mit Hilfe des Dipoloperators in Geschwindigkeitsform:

$$\vec{D} = \nabla_r \quad (2.32)$$

wobei  $\nabla_r$  die Ableitung nach der Ortskoordinate  $\vec{r}$  des Elektrons ist, ergibt sich für das elektronische Matrixelement  $T_{fi}^{el}$  [Wal00]:

$$T_{fi}^{el} \propto (\vec{\varepsilon} \cdot \vec{p}) 2\cos(\vec{p} \cdot \vec{R}/2) \quad (2.33)$$

$\vec{p}$  ist hierbei der Impuls des Elektrons. Mit dem Übergangsmatrixelement  $T_{fi}^{el}$  ergibt sich für den totalen Wirkungsquerschnitt der Einfachphotoionisation [Wal00] für einen festen internuklearen Abstand des Moleküls:

$$\sigma = \frac{4\pi^2\alpha}{\omega} |T_{fi}^{el}|^2 = \frac{16\pi^2\alpha}{\omega} |\vec{\varepsilon} \cdot \vec{p}|^2 \cdot \cos^2(\vec{p} \cdot \vec{R}/2) \quad (2.34)$$

wobei  $\omega$  die Frequenz des absorbierten Photons bzw. die Energiedifferenz des Anfangs- und des Endzustands darstellt.

Die Einführung des Übergangsmatrixelementes  $T_{fi}$  in Gleichung 2.29 wird nun genutzt, um die für die Photoionisation innerhalb der Dipolnäherung gültige Auswahlregel  $\Delta l = 1$  näher zu erläutern. Damit bei der Integration

über die Raumkoordinaten des Elektrons von  $-\infty$  bis  $+\infty$  gilt:  $T_{fi} \neq 0$ , muss die Funktion  $f(\vec{r}) = |\langle \Psi_f | \vec{T} | \Psi_i \rangle|$  gerade Parität  $f(\vec{r}) = -f(-\vec{r})$  besitzen. Da der Ortsvektor  $\vec{r}$  an sich schon eine ungerade Symmetrie ( $f(\vec{r}) = -f(-\vec{r})$ ) aufweist, muss das Produkt  $\Psi_i^* \Psi_f$  auch ungerade Parität besitzen. Dies ist erfüllt, sobald die am Übergang beteiligten Zustände  $\Psi_i$  und  $\Psi_f$  unterschiedliche Parität besitzen. Mit der Parität der Wellenfunktionen eines Elektrons im Coulombpotential (vergleiche [Dem]):

$$\psi_l(-\vec{r}) = (-1)^l \psi_l(\vec{r}) \quad (2.35)$$

gilt dies, sobald  $\Delta l = \pm 1$  bzw. für den Mehrelektronenfall  $\Delta L = \pm 1$  oder  $\Delta L = 0$  für den Fall dass sich die Projektion des Drehimpulses ändert ( $\Delta m_L \neq 0$ ). Diese Auswahlregel für den Mehrelektronenfall gilt allerdings nur, solange *LS-Kopplung* vorliegt, d. h. solange es sich um kleine Kernladungszahlen  $Z$  (bis etwa Kohlenstoff mit  $Z = 12$ ) handelt. Für Neon mit  $Z = 10$  liegt diese Kopplungsart vor.

Eine weitere für diese Arbeit wichtige Auswahlregel betrifft die Spinquantenzahl  $S = \sum s_i$ . Diese besagt für den Fall der *LS-Kopplung*, dass Übergänge von einem Singulett- in einen Triplettzustand verboten sind, d.h. es gilt  $\Delta S = 0$ . Diese Auswahlregel lässt sich durch die Faktorisierung des Gesamtwellenfunktion in eine Orts- und eine Spinwellenfunktion erklären. Für jede gilt dann einzeln die Erhaltung der Symmetrie. Da der Dipoloperator nun nur an die Ortswellenfunktion angreift und die Spinwellenfunktion unbeeinflusst lässt, gilt  $\Delta S = 0$  und damit das sogenannte Interkombinationsverbot.

Zusammenfassend gelten also für elektrische Dipolübergänge für das Gesamtsystem aus Molekül und Photoelektron folgende Auswahlregeln, die hier in strenge, immer gültige sowie ausschließlich für *LS-Kopplung* gültige Auswahlregeln unterteilt sind:

$\Delta J = 0, \pm 1$	(außer für $J = 0$ nach $J = 0$ ); streng
$\Delta M_J = 0, \pm 1$	(bei $\Delta J = 0$ kein $M_J = 0$ nach $M_J = 0$ ); streng
Paritätswechsel	streng
$\Delta l = \pm 1$	für Einzelelektron in <i>LS-Kopplung</i>
$\Delta S = 0$	für <i>LS-Kopplung</i>
$\Delta L = 0, \pm 1$	(außer von $L = 0$ nach $L = 0$ ); für <i>LS-Kopplung</i>
$\Delta M_L = 0, \pm 1$	(bei $\Delta L = 0$ kein $M_L = 0$ ); für <i>LS-Kopplung</i>
$\Delta j = 0, \pm 1$	für Einzelelektron in <i>JJ-Kopplung</i>

Im Anschluss an die Beschreibung der Bewegung der Elektronen nach ihrer Ionisation, wird nun die Bewegung der aus einem diatomaren Molekülverband entstehenden Ionen beschrieben. Für den Fall einer Photodoppelionisation oder einer im Anschluss an die Photoionisation schnellen elektronischen Relaxation des diatomaren Moleküls, stehen sich die Ionen im Abstand  $R$ , der zum Zeitpunkt der Photoionisation herrschte, positiv geladen gegenüber. Sie erfahren eine repulsive Wechselwirkung und stoßen sich somit unter einem Winkel von  $180^\circ$  voneinander ab ('Coulomb-Explosion'). Das diatomare Molekül oder Dimer fragmentiert. Der dabei frei werdende  $KER$  entspricht der Differenz aus der potentiellen Energie  $E_{pot}$  zum Zeitpunkt der Ionisation und der Energie  $E_{frac}$ , die sich asymptotisch für den dissoziierten Zustand des Dimers ergibt. Sie ist also abhängig vom internuklearen Abstand  $R$  der Atome zum Zeitpunkt der Ionisation bzw. Fragmentation.

$$KER = E_{pot} - E_{frac} = \frac{q_1 \cdot q_2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (2.36)$$

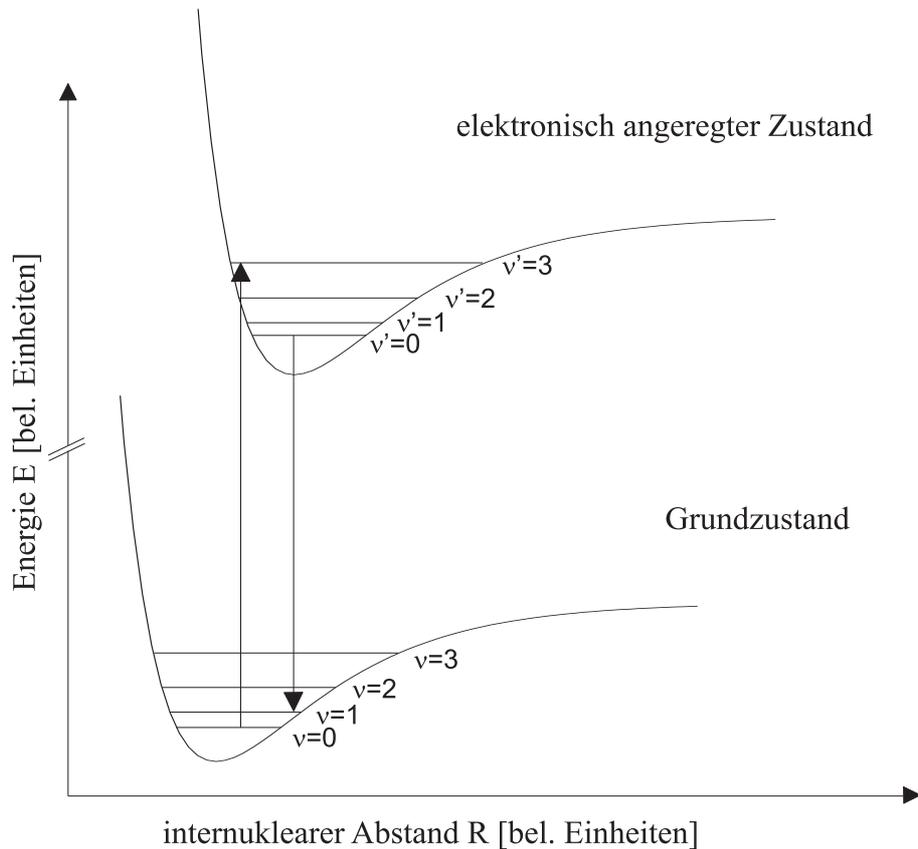
$q_1$  und  $q_2$  stellen hierbei die Ladung der beiden Ionen dar.

Eine noch einfachere Form nimmt der Zusammenhang zwischen  $KER$  und  $R$  bei der Betrachtung der Gleichung in atomaren Einheiten (a.u.) an<sup>5</sup>, da in diesem Maßsystem die Ladung  $q$  gleich eins und die Konstante  $\epsilon_0$  gerade  $1/4\pi$  ist. Somit gilt z.Bsp. für einen Aufbruch des Dimers in zwei einfach geladene Ionen:

$$KER [a.u.] = E_{pot} - E_{frac} = \frac{1}{R [a.u.]} \quad (2.37)$$

Neben der Born-Oppenheimer-Näherung stellt das Franck-Condon-Prinzip einen weiteren wichtigen Zusammenhang für die Photoionisation eines Moleküls dar. Es besagt, dass der Wechsel der Elektronen in einen energetisch anderen Zustand ( $\Psi_i(\vec{r}, \vec{R}) \rightarrow \Psi_f(\vec{r}, \vec{R})$ ) innerhalb einer Zeitspanne passiert, in der sich der Kernabstand des Moleküls nicht ändert. Im Korrelationsdiagramm entspricht dies einem senkrechten Übergang zwischen den Potentialkurven, wodurch bestimmte Vibrationszustände des Moleküls bevorzugt werden (siehe Abb.: 2.6). Die Ermöglichung dieses Prinzips basiert, analog zur Born-Oppenheimer-Näherung, auf der sehr geringen Masse des Elektrons gegenüber der Masse der Kerne. Beschreibt man für repulsive Potentialkurven

<sup>5</sup>Eine Einführung dieses, auf die Größen des Elektrons im Grundzustand des Wasserstoffatoms, normierten Einheitensystems befindet sich im Anhang A.

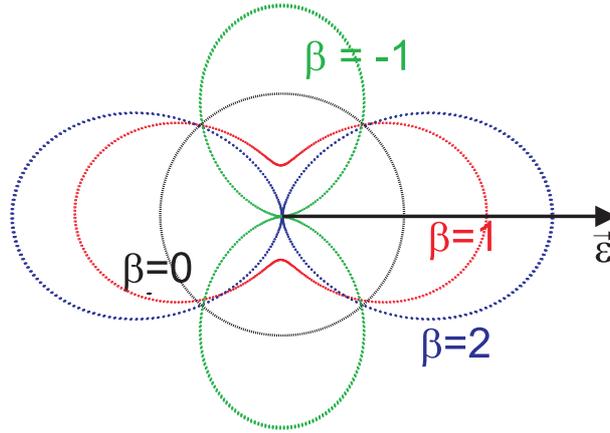


**Abbildung 2.6:** Schematische Zeichnung eines Korrelationsdiagramms zur Darstellung des Franck-Condon-Prinzips beim Übergang eines Moleküls aus dem Grundzustand in einen elektronisch angeregten Zustand.  $\nu$  und  $\nu'$  stellen die Vibrationsniveaus des Grund- bzw. des angeregten Zustands dar.

die Kernbewegung klassisch, so lässt sich durch diesen senkrechten Wechsel zwischen den Potentialkurven sowie durch den in Gleichung 2.36 beschriebenen Zusammenhang zwischen dem internuklearen Abstand  $R$  und dem  $KER$  die Verteilung des  $KER$  durch eine Spiegelung des Betragsquadrates der Grundzustandswellenfunktion an der angeregten Potentialkurve herleiten [Web04a]. Dieser Zusammenhang zwischen internuklearem Abstand  $R$  und kinetischer Energie der Ionen  $KER$  nennt sich 'Reflection Approximation'. Er gilt nur für große internukleare Abstände oder für Moleküle mit wenigen Elektronen, wie z.Bsp.  $H_2$ , da die Potentialkurven nur in diesen Fällen durch ein  $1/R$ -Potential angenähert werden können. Die 'Reflection Approximation' folgt also aus dem Franck-Condon-Prinzip nur in der klassischen Näherung [Gis73, Krü79, Lee85].

### 2.5.1 Die Winkelverteilung der Photoelektronen

Um die Winkelverteilung der Elektronen nach der Photoionisation mit linear polarisiertem Licht zu beschreiben, ist die Betrachtung des differentiellen Wirkungsquerschnittes notwendig. Dieser wird durch Differentiation des in



**Abbildung 2.7:** Die Winkelverteilung für die Werte -1, 0, 1, 2 des Anisotropieparameters  $\beta$  relativ zur Polarisationsrichtung  $\vec{\epsilon}$  des Lichts.

Gleichung 2.34 angegebenen totalen Wirkungsquerschnittes nach dem Raumwinkel  $\Omega$  gebildet.

Betrachtet man dabei die Wechselwirkung zwischen Elektron und Photon im Rahmen der Dipolnäherung, so ergibt sich für den differentiellen Wirkungsquerschnitt  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  in der Dipolebene folgende Winkelabhängigkeit [Dör02]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos \Theta)] \quad (2.38)$$

Die Dipolebene liegt senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Lichts.  $\beta$  ist der dimensionslose Anisotropieparameter, welcher Werte zwischen  $-1$  und  $2$  annehmen kann, wobei  $\beta = 2$  eine reine Dipolverteilung beschreibt. Der Anisotropieparameter ist abhängig vom Bahndrehimpuls des Elektrons und variiert außerdem mit der Photonenenergie und der Art des Übergangs. Die Winkelverteilung der für diese Arbeit interessanten  $s$ -Elektronen wird durch  $\beta = 2$  wiedergegeben [Walt73]. Zum Vergleich ist  $\beta$  in Abb. 2.7 für die Werte -1, 0, 1 und 2 dargestellt. Mit  $\Theta$  wird der Winkel zwischen der Polarisationsrichtung  $\vec{\epsilon}$  des Lichts und dem Impuls  $\vec{p}$  des emittierten Elektrons beschrieben.  $P_2(\cos \Theta)$  stellt das Legendre-Polynom 2. Ordnung dar:

$$P_2(\cos \Theta) = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \Theta - 1) \quad (2.39)$$

Gleichung 2.38 beschreibt die Winkelverteilung der Elektronen aus Atomen oder aus einem Ensemble von zufällig im Raum orientierten Molekülen. In einem molekülfesten Koordinatensystem, d.h. in einem System, in dem die Molekülachse relativ zur Polarisationsrichtung des Lichts fixiert wird, ist die Symmetrie im Raum gebrochen. Die Winkelverteilung lässt sich dann inner-

halb der Dipolnäherung durch eine Summe über die Legendre-Polynome beschreiben [Dill76, Dill76a]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_l A_l P_l(\cos \Theta) \quad (2.40)$$

Die Anteile höherer Drehimpulse treten hierbei auf, da die Winkelverteilung des emittierten Elektrons, aufgrund von Drehimpulserhaltung, gerade die ionischen Drehimpulsanteile widerspiegelt [Web01, Jah02, Jah04a]. Änderungen im molekularen Potential können somit durch die Untersuchung der Elektronenwinkelverteilung im molekularen System sichtbar gemacht werden [Jah04a].

## 2.6 Relaxationsprozesse

Bei der in Kap. 2.5 behandelten Photoionisation wurde einem Atom oder Molekül durch Lichteinstrahlung Energie zugeführt, auf die es durch Emission eines Elektrons reagiert. Das Atom oder Molekül kann sich allerdings nach der Emission des Photoelektrons noch in einem energetisch angeregten Zustand befinden. Dieser Zustand ist nicht stabil, wobei die mittlere Lebensdauer  $\tau_i$  des Zustands davon abhängt, mit welcher Wahrscheinlichkeit der Übergang in den tieferen Zustand stattfindet.

Das System hat, je nach vorhandener Anregungsenergie, verschiedene Möglichkeiten der Relaxation. Dabei müssen die Fälle der Innerschalen- und der Valenzschalenanregung unterschieden werden. Im Anschluss an die Valenzschalenanregung kann das Ion manchmal nur durch die Emission eines Photons einen energetisch günstigeren Zustand einnehmen, während die Innerschalenanregung verschiedene Arten des Elektronenzerfalls als Abregungsmechanismen zur Folge haben kann. Ein für diese Untersuchung wichtiger Prozess ist der Augerzerfall. Dieser wird in Kap. 2.6.1.1 näher ausgeführt.

Die Art des Relaxationsprozesses hängt außerdem von der Umgebung des atomaren Systems ab. Befindet es sich in einer chemisch gebundenen Umgebung mit anderen Atomen, wie es zum Beispiel in Clustern der Fall ist, so treten zusätzlich interatomare Zerfälle auf, die in Kap. 2.6.2 beschrieben werden.

### 2.6.1 Relaxationsprozesse in isolierten Systemen

Für ein isoliertes System, welches z.Bsp. durch ein einzelnes freies Atom oder Molekül dargestellt wird, existieren der Augerprozess und die Fluoreszenz

als konkurrierende Zerfallsmechanismen. Dabei ist die Häufigkeit des auftretenden Prozesses abhängig von der Kernladungszahl  $Z$ . Für Atome mit  $Z > 60$  beträgt die Fluoreszenzausbeute mehr als 90% während der Augerprozess für Atome mit  $Z < 30$  überwiegt [Dem]. Für das in dieser Arbeit behandelte Neonatom mit  $Z = 10$  ist somit der im nächsten Abschnitt erläuterte Augerprozess der bevorzugte Zerfallsmechanismus.

### 2.6.1.1 Der Augerzerfall

Der Augerprozess ist ein strahlungsloser Zerfall eines elektronisch angeregten Atoms oder Moleküls. Er wurde 1923 von Rosseland [Ros23] theoretisch vorhergesagt und 1925 zum ersten Mal von Auger [Aug25] nachgewiesen. Da der Augerprozess ein atomspezifischer Zerfall ist, stellt er ein geeignetes Instrument für atomphysikalische Untersuchungen dar [Meh98]. In der in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchung wird die innerste Schale (K-Schale) eines Ne-Atoms im homonuklearen Dimerverband photoionisiert<sup>6</sup>. Die Vakanz der K-Schale wird durch ein Elektron aus einer höher liegenden Schale des Ne-Atoms aufgefüllt. Die dabei frei werdende Energie  $E_K - E_i$  (der Index  $i$  steht hier für die Bezeichnung der auffüllenden Schale) kann nun entweder durch ein emittiertes Photon  $h\nu = E_K - E_i$  abgegeben werden (Fluoreszenz), oder sie wird über elektronische Wechselwirkung der Elektronen auf ein Elektron der gleichen oder einer höher liegenden Schale übertragen, welches dann emittiert wird. Dieser strahlungslose Prozess nennt sich Augerzerfall.<sup>7</sup> Um einen Augerzerfall möglich zu machen, muss die Bindungsenergie  $E_j$  des sogenannten Augerelektrons kleiner sein als die durch das Auffüllen der Schale frei gewordene Energie  $E_K - E_i$ . Die kinetische Energie  $E_{Kij}$  des Augerelektrons beträgt dann:

$$E_{Kij} = E_K - E_i - E_j, \quad (2.41)$$

Betrachtet man den Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  für einen Augerzerfall, so wird das oft angenommene Zweistufenbild dieses Prozesses deutlich [Dill80, Web03], denn er setzt sich aus dem Produkt der Übergangswahrscheinlichkeiten der Photoionisation (Anregungsprozess) und des anschließenden Zerfalls zusammen [Cor85]:

<sup>6</sup>Da der Augerzerfall innerhalb eines Atoms geschieht und die Ionisierungsenergien des einzelnen Atoms nahezu denen des Atoms im Dimerverband entsprechen, gelten die folgenden Überlegungen für das einzelne Atom gleichzeitig auch für das Atom im Dimerverband.

<sup>7</sup>Daneben existiert auch der Coster Kronig bzw. der Super Coster Kronig Prozess ([Cos35, Meh65, Lab00]), bei denen sich eine bzw. beide Vakanz des Endzustandes in einer Unterschale der durch die Photoionisation entstandene Vakanz befinden.

$$\sigma = \sum_f \left| \sum_n \frac{\langle \Psi_f | \hat{V}' | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{V} | \Psi_i \rangle}{\omega_{ph} - \omega_{ni} + i\Gamma_n/2} \right|^2 \cdot \delta(\omega_{ph} - \omega_f - \omega_{fi}, \Gamma_f) \quad (2.42)$$

Hierbei sind  $\Psi_f$ ,  $\Psi_n$  und  $\Psi_i$  der Anfangszustand, der angeregte Zwischenzustand und der Endzustand,  $\omega_{ph}$  ist die Frequenz des Photons,  $\omega_{ni}$  und  $\omega_{fi}$  sind die Differenzfrequenzen von Anfangs- und Zwischenzustand bzw. Anfangs- und Endzustand,  $\Gamma_n$  und  $\Gamma_f$  beschreiben die Lebensdauer des Zwischen- und des Endzustands.  $\hat{V}'$  repräsentiert den Coulomb-Wechselwirkungsoperator, welcher antiproportional zu dem Abstand zwischen den am Augerzerfall beteiligten Elektronen ist. Während  $\hat{V}'$  die Störung beschreibt, aus welcher die Kopplung des photoionisierten Zwischenzustands mit dem doppelt ionisierten Endzustand resultiert, repräsentiert  $\hat{V}$  die erste Anregung und somit die Kopplung zwischen dem Anfangs- und dem Zwischenzustand.

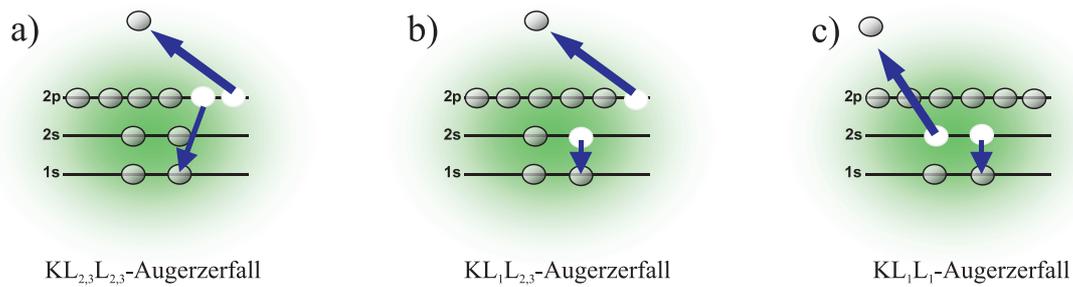
Die Lebensdauer des ionisierten bzw. angeregten Moleküls oder Atoms, bevor es durch den Augerprozess zerfällt, ist sehr kurz. Sie beträgt typischerweise einige fs [Sto08a], während die Lebensdauer des strahlenden Zerfalls für Neon bei 100 ps liegt [Lab00].

Während des Augerzerfalls gilt für das Gesamtsystem aus Molekül und emittiertem Augerelektron die Erhaltung des Gesamtspins, des Gesamtdrehimpulses und der Parität  $P$ :

$$\begin{aligned} \Delta S &= 0 \\ \Delta J &= 0 \\ \Delta L &= 0 \\ \textit{Paritätserhaltung} & \end{aligned} \quad (2.43)$$

In Abb. 2.8 sind die im Anschluss an die  $1s$  Photoionisation möglichen Augerzerfälle für das Neonatom dargestellt. Die durch diese Augerzerfälle generierten Zustände sind dabei  $\text{Ne}^{2+}(2p^{-2})$  ( $\text{KL}_{2,3}\text{L}_{2,3}$ -Augerzerfall<sup>8</sup>),  $\text{Ne}^{2+}(2s^{-1}2p^{-1})$  ( $\text{KL}_1\text{L}_{2,3}$ -Augerzerfall) und  $\text{Ne}^{2+}(2s^{-2})$  ( $\text{KL}_1\text{L}_1$ -Augerzerfall), und werden respektive mit einer Wahrscheinlichkeit von ca. 70 %, 24 % und 6 % populiert [Kra64, Kör66, Kel75, Kan00, San03, Sto08a]. In Abb. 2.9 sind die Intensitäten sowie die nötigen Energien der durch die verschiedenen Augerprozesse populierten Zustände des Neonatoms tabellarisch aufgeführt [Sto08a].

<sup>8</sup>Im Neonatom sind die Zustände  $\text{L}_2$  und  $\text{L}_3$  aufgrund der, gegenüber der Coulomb-Wechselwirkung, geringen Spin-Bahn-Wechselwirkung entartet.



**Abbildung 2.8:** Darstellung der im Anschluss an die  $1s$  Photoionisation eines Neonatoms möglichen Augerzerfälle. In Abb. a) wird die  $1s$  Vakanz durch ein Elektron der  $2p$  Schale aufgefüllt und ein weiteres Elektron der  $2p$  Schale wird ionisiert. Die möglichen Endzustände sind dabei  $\text{Ne}^{2+}(2p^{-2})[{}^1D_2]$  oder  $[{}^1S_0]$ . In Abb. b) wird die  $1s$  Vakanz durch ein Elektron der  $2s$  Schale aufgefüllt und ein Elektron der  $2p$  Schale wird emittiert, wobei die Zustände  $\text{Ne}^{2+}(2s^{-1}2p^{-1})[{}^1P_1]$  oder  $[{}^3P_{0,1,2}]$  populiert werden. In c) wird die  $1s$  Vakanz durch ein  $2s$  Elektron aufgefüllt und anschließend wird ein weiteres  $2s$  Elektron emittiert. Der Endzustand dieses Augerzerfalls ist  $\text{Ne}^{2+}(2s^{-2})[{}^1S_0]$ .

	KL <sub>2,3</sub> L <sub>2,3</sub> -Augerprozess			KL <sub>1</sub> L <sub>2,3</sub> -Augerprozess		KL <sub>1</sub> L <sub>1</sub> -Augerprozess
Zustand	$2p^{-2} [{}^3P]$	$2p^{-2} [{}^1D]$	$2p^{-2} [{}^1S]$	$2s^{-1} 2p^{-1} [{}^3P]$	$2s^{-1} 2p^{-1} [{}^1P]$	$2s^{-2} [{}^1S]$
Energie [eV]	62.57	65.73	69.44	87.89	98.42	121.89
Intensität [%]	-	61.7	8.5	6.8	16.8	6.2

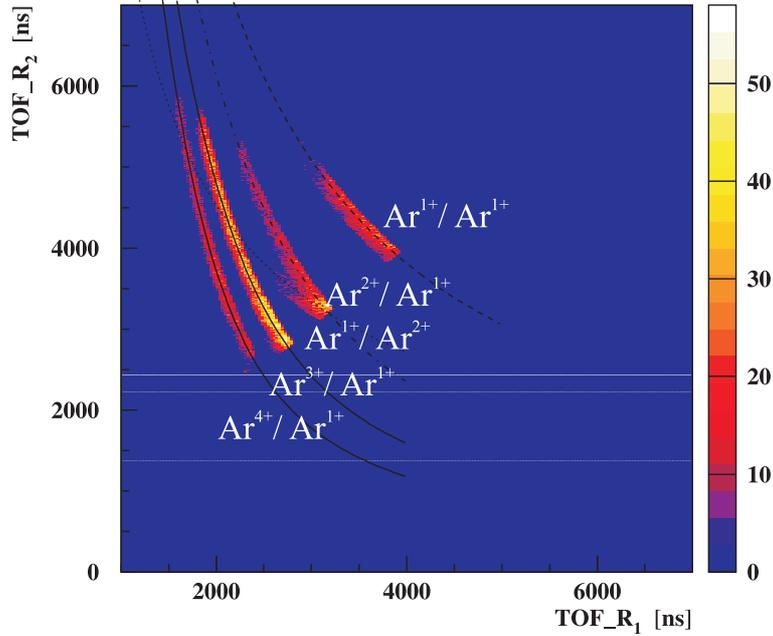
**Abbildung 2.9:** Tabelle der in den verschiedenen Augerprozessen populierten Zustände des Neonatoms, ihrer Energie sowie ihrer relativen Intensitäten (nach [Sto08a]).

Ist die im Anschluss an einen Augerzerfall noch übrige Anregungsenergie<sup>9</sup> höher als die Bindungsenergie eines weiteren Elektrons im Atom, so kann es zu einem zweiten Augerzerfall kommen. Man spricht bei zwei oder mehr aufeinanderfolgenden Augerzerfällen von einer sogenannten Kaskade von Augerzerfällen. Im Neonatom ist allerdings, aufgrund der wenigen Schalen, energetisch nur ein elektronischer Zerfall möglich.

Im Anschluss an die  $1s$  Ionisation von Argon mit der Elektronenkonfiguration  $[(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6]$  ist dagegen eine Kaskade von zwei Augerzerfällen energetisch möglich. Dessen Resultat wäre ein dreifach positiv geladenes Ion. Das Flugzeitspektrum in Abb. 2.10 zeigt allerdings im Anschluss an die  $1s$  Photoionisation eines Argonatoms im Dimerverband<sup>10</sup> bis zu 4fach geladene Ionen. Es treten hier demnach zusätzliche Mechanismen auf, die die Emission weiterer Augerelektronen ermöglichen.

<sup>9</sup>Im Fall eines Augerzerfalls im Anschluss an die  $1s$  Photoionisation von Neon, befindet sich das resultierende Ion in fast 30 % der Fälle in einem hoch angeregten Zustand.

<sup>10</sup>Auch für  $\text{Ar}_2$  entsprechen die Ionisationsschwellen nahezu denen in Ar, solange sich die Ladung an einem Atom des Dimers befindet (siehe Kap. 2.4).



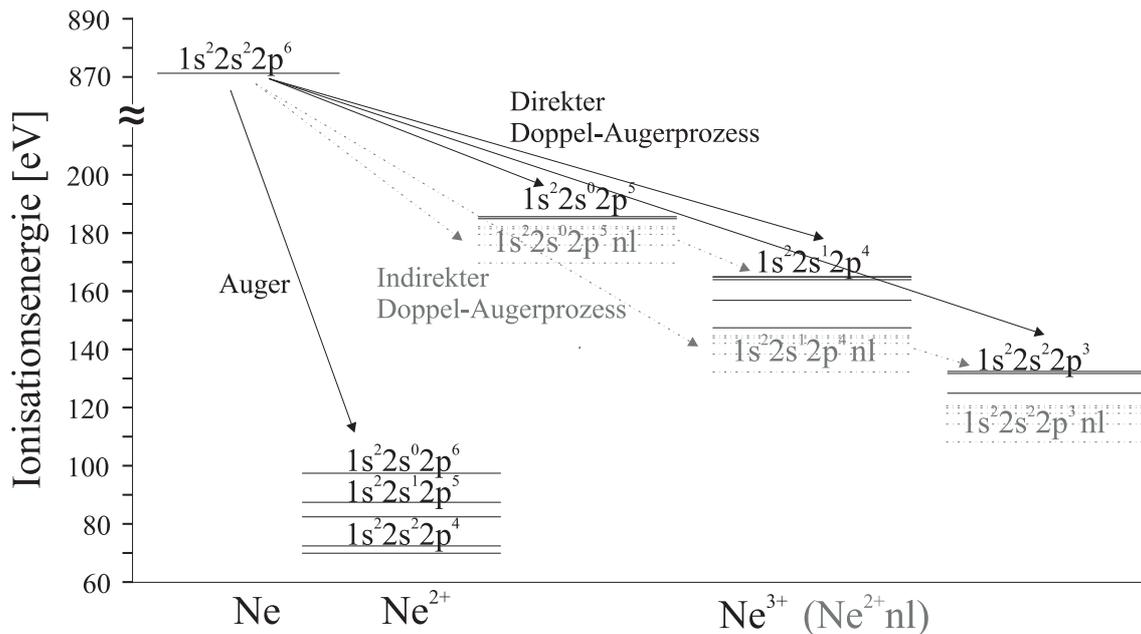
**Abbildung 2.10:** Photoion-Photoion-Coincidence- (PIPICO-) Spektrum im Anschluss an die  $1s$  Photoionisation von  $\text{Ar}_2$ . Aufgetragen ist die Flugzeit des ersten Ions ( $\text{TOF}_{R_1}$ ) auf der x-Achse gegen die Flugzeit des zweiten Ions ( $\text{TOF}_{R_2}$ ) auf der y-Achse. Die schwarzen Kurven zeigen die Flugzeit  $\text{TOF}_{R_2}$  in Abhängigkeit von  $\text{TOF}_{R_1}$ , die sich aus der Bewegungsgleichung der Ionen in einem elektrischen Feld des Spektrometers von  $\sim 20$  V/cm errechnet. Zu sehen sind die verschiedenen Ladungsaufbrüche des Argondimers.

Einen Mechanismus stellt in 5 - 10% der Augerzerfälle der sogenannte Doppel-Augerzerfall dar [Koc04]. Bei diesem bewirkt das Auffüllen der ionisierten Vakanz aufgrund von Elektronkorrelationen die direkte oder indirekte Emission von zwei Elektronen. Für die gemeinsame Energie  $E_{Kijj}$  der aus dem Doppel-Auger-Zerfall entstandenen beiden Augerelektronen gilt:

$$E_{Kijj} = E_K - E_i - E_j - E_j, \quad (2.44)$$

Beim indirekten Doppel-Auger-Zerfall bewirkt die Elektronenkorrelation während des Augerzerfalls, abhängig von der Photonenenergie, die Anhebung eines weiteren Elektrons in ein hoch angeregtes leeres Orbital (Shakeup-Zustand [Wui74, Kut94, Jah07]). Beim Zerfall dieses Zustands wird dann ein weiteres Augerelektron emittiert [Hik06]. Die Elektronenkorrelation kann aber auch durch den sogenannten Shake-Off-Prozess<sup>11</sup> direkt zur Emission zweier Augerelektronen führen. In einer Arbeit von Ueda *et al.* resultierte dieser Prozess sowie die Autoionisation eines in einem Augerprozess zerfallenen Zustands in den meisten Fällen in einer Relaxation der  $1s$  Vakanz in

<sup>11</sup>Man spricht von einem Shake-Off-Prozess, wenn die Photoionisation mit einem Photon den Eigenzustand eines weiteren Elektrons in solch einer Weise stört, dass er einen Überlapp mit dem Kontinuum bildet, und somit das zweite Elektron mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit emittiert wird [Schnei02, Schnei03, Kna05].



**Abbildung 2.11:** Energieschema nach [Kan00] der in Ne stattfindenden Auger- und Doppel-Augerzerfälle. Hierbei können die durch einen Doppel-Augerprozess dreifach geladenen Zustände entweder direkt (durchgezogene schwarze Pfeile) oder über einen Shake-up Zustand  $\text{Ne}^{2+} nl$  indirekt (gestrichelte graue Pfeile) generiert werden.

4fach geladene Ionen [Ued91]. Entgegen diesem Ergebnis besitzt in Abb. 2.10 der Aufbruch  $\text{Ar}^{3+} + \text{Ar}^{1+}$  der Argondimers die höchste Rate, wobei für die Aufteilung der Ladung auf beide Atome des Argondimers interatomare Zerfallsmechanismen verantwortlich sind. Diese werden im folgenden Kapitel behandelt.

Der direkte Doppel-Auger-Zerfall wurde 1965 zum ersten Mal von Carlson und Krause [Car65] am Beispiel von Neon entdeckt und 1966 an Argon und Krypton bestätigt [Car66]. Die von Carlson und Krause gemessene Rate von 5-10 % an doppelten Augerzerfällen bezieht sich im Fall von Neon auf den Zerfall einer Vakanz der K-Schale, im Fall von Argon der L-Schale und im Fall von Krypton der M-Schale. 2004 gelang Viefhaus *et al.* die erste direkte Messung beider Augerelektronen in Koinzidenz im Anschluss an die  $1s$  Photoionisation von Neon sowie im Anschluss an die  $2p$  Photoionisation von Argon [Vie04, Vie04a].

In dem für diese Arbeit relevanten Prozess der  $1s$  Photoionisation von Neon, werden, nach den Berechnungen sowie den experimentellen Ergebnissen von Kanngießer *et al.*, mit einer Gesamtwahrscheinlichkeit von 3% die Zustände  $\text{Ne}^{3+}(2p^{-3})$ ,  $\text{Ne}^{3+}(2s^{-1}2p^{-2})$  sowie  $\text{Ne}^{3+}(2s^{-2}2p^{-1})$  durch doppelte Augerzerfälle populiert [Kan00]. In Abb. 2.11 sind diese, neben den einfachen Augerzerfällen aus Abb. 2.8, in einem Energieschema dargestellt. Abb. 2.11 zeigt

außerdem die für den indirekten Doppel-Augerzerfall relevanten Shakeup-Zustände  $\text{Ne}^{2+}(2s^{-2}2p^{-1}nl)$  und  $\text{Ne}^{2+}(2s^{-1}2p^{-2}nl)$ .

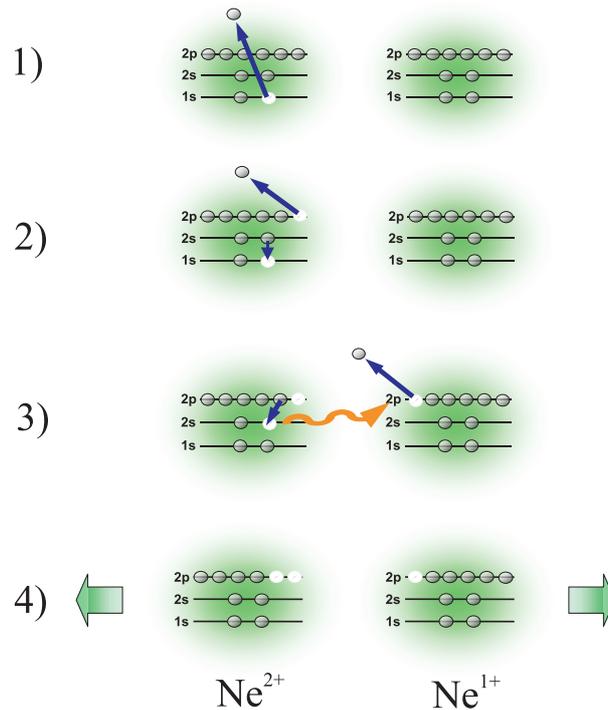
## 2.6.2 Relaxationsprozesse in ausgedehnten Systemen

In Kap. 2.6.1.1 wurde der Augerzerfall, wie er in isolierten Systemen geschieht, behandelt. Sobald dieser nun energetisch verboten ist, befindet sich das Atom oder Molekül in einem relativ stabilen Zustand: es relaxiert erst nach einer, im Gegensatz zum Augerzerfall langen Lebensdauer durch die Emission eines Photons. Bis vor einigen Jahren war dies die existierende Vorstellung einer Relaxation angeregter Quantenzustände. Dass diese Vorstellung allerdings nur für isolierte Atome und Moleküle nicht aber für Cluster Gültigkeit hat, wurde 1979 von Cederbaum *et al.* am Beispiel von  $(\text{HF})_3$  und  $(\text{H}_2\text{O})_3$  theoretisch vorhergesagt [Ced97]. In einem Cluster, wie in dem in dieser Arbeit untersuchten Neondimer, tritt ein bis zu diesem Zeitpunkt unbekannter Zerfallsmechanismus auf. Ein für ein isoliertes Atom energetisch verbotener elektronischer Zerfall kann in einem Cluster in Form eines interatomaren Zerfalls stattfinden. Im Fall des Neondimers öffnet somit das sich in unmittelbarer Umgebung befindliche zweite Neonatom einen weiteren Zerfallskanal. Dieser sogenannte ICD- (= Interatomic Coulombic Decay oder Intermolecular Coulombic Decay -) Prozess soll nun im folgenden Kapitel näher beschrieben werden.

### 2.6.2.1 Der ICD-Prozess

Der ICD-Prozess ist, wie auch der Augerzerfall, ein elektronischer Relaxationsprozess und findet, wie dieser, innerhalb einiger weniger Femtosekunden statt [San03, Kul07]. Er bildet den dominierenden Zerfallskanal, sobald ein Atom des Clusters eine Vakanz in einer inneren Valenzschale besitzt und ein Augerzerfall innerhalb des Atoms energetisch verboten ist<sup>12</sup>. Denn während die Ionisationsschwellen der einzelnen Atome oder Moleküle in einem Clusterverband nahezu denen isolierter Atome oder Moleküle entsprechen, liegt die Ionisationsschwelle des Clusters einige eV unter der Ionisationsschwelle des einzelnen Atoms, sobald die Ladungen auf mehrere Atome des Clusters verteilt sind [San00, San01, San03]. Somit stellt die Emission eines Elektrons aus dem Nachbaratom eine mögliche Relaxation dar. In diesem interatomaren Coulombzerfall wird also die innere Valenzschale durch ein Elektron desselben Atoms aufgefüllt, aber, im Gegensatz zum Augerzerfall, wird nun ein

<sup>12</sup>Dabei kann die Vakanz der inneren Valenzschale direkt durch Photoionisation entstehen [San01, Jah04], sie kann aber auch, wie in diesem Experiment, das Resultat eines, im Anschluss an einen Augerzerfall, noch angeregten Zustands sein [San03].



**Abbildung 2.12:** Die  $1s$  Photoionisation (1) führt zu einem Augerzerfall in einem Atom des Neondimers (2). Im Anschluss an den Augerzerfall zerfällt das Dimer durch den ICD (3), wobei der Energietransfer durch den Austausch eines virtuellen Photons realisiert wird. Im Endzustand sind beide Atome positiv geladen und das Dimer fragmentiert unter  $180^\circ$  in einer Coulomb-Explosion (4).

Valenzelektron des Nachbaratoms emittiert. Dieses hat, aufgrund der noch vollständig abgeschirmten Kernladung, eine niedrigere Bindungsenergie als ein Valenzelektron des schon ionisierten Atoms. Ein weiterer Unterschied zum Augerzerfall besteht im Energietransfer. Im ICD-Prozess geschieht dieser über den Austausch eines virtuellen Photons zwischen den Elektronen der Atome im Cluster, während die Wahrscheinlichkeit eines Augerzerfalls im Molekül vom Überlapp der atomaren Orbitale abhängt und somit innerhalb eines Atoms stattfindet. Der IC-Zerfall des Neondimers im Anschluss an die  $1s$  Photoionisation und den  $KL_1L_{2,3}$ -Augerzerfall ist schematisch in Abb. 2.12 dargestellt.

Die Tatsache, dass der ICD-Prozess ein nur in Clustern vorherrschender Zerfall ist, wird in dem in Abb. 2.1 dargestellten Korrelationsdiagramm des Neondimers deutlich. Die Potentialkurve des durch den Augerzerfall entstandenen Anfangszustand  $Ne^{2+}(2s^{-1}2p^{-1}) / Ne$  liegt hier für den im Neondimer herrschenden Gleichgewichtsabstand von  $3.1 \text{ \AA}$  energetisch höher als die Potentialkurve des nach dem ICD-Zerfall vorliegenden Zustands  $Ne^{2+}(2p^{-2}) / Ne^{1+}(2p^{-1})$ . Da das Potential des Endzustands mit  $1/R$  fällt, stellt

der IC-Zerfall im Bereich kleinerer internuklearer Abstände<sup>13</sup> dagegen keinen möglichen Zerfallskanal dar.

Experimentell wurde der ICD-Prozess 2003 zum ersten Mal von Marburger *et al.*, durch das Auftreten einer höheren Anzahl niederenergetischer Elektronen, erkannt [Mar03]. Der erste eindeutige experimentelle Nachweis des ICD-Prozesses wurde dann 2004 von Jahnke *et al.* an Neondimeren geliefert [Jah04]. Hierbei wurden in einer Koinzidenzmessung das ICD-Elektron und die beiden ionischen Fragmente ( $\text{Ne}^{1+} + \text{Ne}^{1+}$ ) im Anschluss an die  $2s$  Photoionisation von  $\text{Ne}_2$  detektiert.

Der Mechanismus des IC-Zerfalls wird nun an dem uns interessierenden Fall des K-Schalen ionisierten Neondimers erläutert. Das Neondimer befindet sich dabei, aufgrund des Augerzerfalls der  $1s$  Vakanz, vor dem ICD-Prozess in dem Zustand  $\text{Ne}^{2+}(2s^{-1}2p^{-1}) / \text{Ne}$ . Dieser stellt hier nun den Anfangszustand  $I$  dar. Als Endzustand  $F$  kommt nur der dreifachgeladene Zustand des Dimers  $\text{Ne}^{2+}(2p^{-2}) / \text{Ne}^{1+}(2p^{-1})$  in Frage, da nur dieser, wie aus Abb. 2.1 zu erkennen ist, energetisch tiefer liegt als der Anfangszustand  $I$ . Im Endzustand  $F$  besitzt das Neondimer drei Vakanzen in der  $p$  Schale, so dass  $F$  eine Linearkombination aus zwei Duplettzuständen  $F_1$  und  $F_2$ , die sich je nach Ausrichtung des Spinmomentes  $S$  ergeben, darstellt.

Der ICD-Zerfall basiert, wie der Name schon verrät, auf der Coulombwechsellwirkung  $\hat{V}$  zwischen den Elektronen. Die Zerfallsbreite lässt sich somit durch das Elektron-Elektron-Coulomb-Matrixelement  $\langle F | \hat{V} | I \rangle$  für die Komponenten  $F_1$  und  $F_2$  beschreiben [San03]:

$$\langle F_1 | \hat{V} | I \rangle = -\sqrt{\frac{3}{2}} \int \int \varphi_k^*(x_1) \varphi_{2s}^{(e)*}(x_2) \frac{e^2}{|x_1 - x_2|} \varphi_{2p}^{(e)}(x_1) \varphi_{2p}^{(g)}(x_2) d^3x_1 d^3x_2 \quad (2.45)$$

$$\begin{aligned} \langle F_2 | \hat{V} | I \rangle = & -\sqrt{2} \int \int \varphi_k^*(x_1) \varphi_{2s}^{(e)*}(x_2) \frac{e^2}{|x_1 - x_2|} \varphi_{2p}^{(g)}(x_1) \varphi_{2p}^{(e)}(x_2) d^3x_1 d^3x_2 \\ & - \frac{1}{\sqrt{2}} \int \int \varphi_k^*(x_1) \varphi_{2s}^{(e)*}(x_2) \frac{e^2}{|x_1 - x_2|} \varphi_{2p}^{(e)}(x_1) \varphi_{2p}^{(g)}(x_2) d^3x_1 d^3x_2 \quad (2.46) \end{aligned}$$

Der Index  $g$  bezeichnet das Atom des Dimers, welches sich im Anfangszustand im neutralen Grundzustand befindet,  $e$  stellt das im Anfangszustand

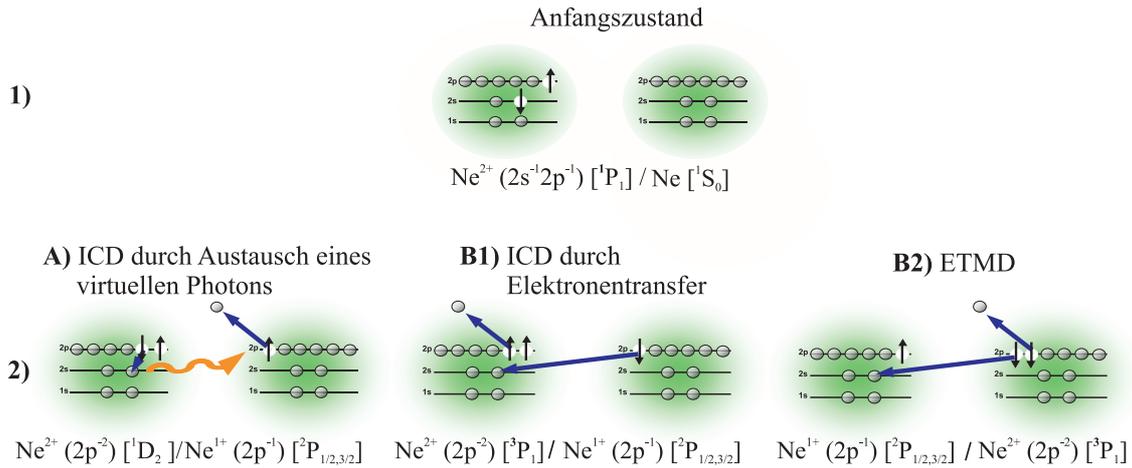
<sup>13</sup>Mit kleineren internuklearen Abständen sind hier die in einem kovalent gebundenen Molekül herrschenden Abstände von typischerweise 1 Å gemeint.

doppelt ionisierte Atom dar,  $\varphi_{2s}$ ,  $\varphi_{2p}$  und  $\varphi_{2p'}$  stellen die am Zerfall beteiligten Elektronenorbitale dar.

Das Coulombmatrixelement besteht aus zwei zu unterscheidenden Anteilen, dem 'direkten' und dem 'Austausch'-Matrixelement. Der direkte Anteil wird durch den ersten Term von Gleichung 2.46 repräsentiert und stellt den ICD-Prozess, wie oben beschrieben, durch den Austausch eines virtuellen Photons dar ( $\text{ICD}_{vp}$ ). Gleichung 2.45 sowie der zweite Term von Gleichung 2.46 ist dagegen der Austauschterm des Matrixelementes und repräsentiert den ICD-Prozess durch einen Elektronentransfer ( $\text{ICD}_{et}$ ). Hierbei füllt ein Valenzelektron aus Atom  $g$  die Innerschalen-Vakanz von Atom  $e$  auf und ein Elektron aus Atom  $e$  wird emittiert.

Ein weiterer Relaxationsprozess durch den Transfer eines Elektrons repräsentiert der 'Electron Transfer Mediated Decay' (ETMD). Den Unterschied zum Austausch-Anteil des ICD bildet die Emission des Elektrons aus dem auffüllenden Atom  $g$ . Beide Prozesse sind in Abb. 2.13 in Pfad B1) und B2) dargestellt, wobei in dem hier dargestellten Fall der Endzustand des  $\text{ICD}_{et}$  durch Elektronentransfer nicht vom Endzustand des ETMD unterschieden werden kann. Für einen direkten Vergleich der verschiedenen ICD-Anteile ist außerdem noch einmal der  $\text{ICD}_{vp}$  durch den Austausch eines virtuellen Photons in Pfad A) gezeigt. Es wird hierbei deutlich, dass sich der  $\text{ICD}_{vp}$  von den beiden Prozessen  $\text{ICD}_{et}$  und ETMD, aufgrund ihrer verschiedenen Auswahlregeln bezüglich des Gesamtspins und des Gesamtdrehimpulses, im Endzustand unterscheiden und somit identifizieren lassen. Beim direkten ICD-Prozess gilt die Auswahlregel  $\Delta L = 1$  sowie  $\Delta S = 0$ , während es beim Elektronentransfer zu einem 'Spinflip' mit  $\Delta S = 1$  kommen kann. Außerdem tragen der  $\text{ICD}_{et}$  sowie der ETMD nur zum Zerfall bei, wenn ein gewisser Überlapp der atomaren Orbitale, in diesem Fall des  $2s$  Orbitals aus Atom  $e$  und des  $2p$  Orbitals aus Atom  $g$ , besteht. Ihre Wahrscheinlichkeit fällt somit mit steigendem internuklearen Abstand  $R$  exponentiell ab ( $e^{-aR}$ ), wobei jeweils für die speziell vorliegende Relaxation sowohl die Amplitude als auch der Faktor  $a$  der beiden Prozesse variieren kann.

Im Gegensatz zu der schnell mit  $R$  abfallenden Wahrscheinlichkeit des Elektronentransfers überlebt bei großem  $R$  der direkte Anteil des Matrixelementes [San01, Zob01, Ave04]. Das direkte Coulomb-Matrixelement lässt sich unter Vernachlässigung des Überlapps der atomaren Orbitale in einer Reihenentwicklung nach  $1/R$  angeben [Ave04]. Hierbei entspricht der erste Term gerade der Wechselwirkung zwischen zwei elektrischen Dipolen. Entsprechend



**Abbildung 2.13:** Im Anschluss an die  $1s$  Photoionisation und den Augerzerfall eines Atoms des Neondimers in den Zustand  $\text{Ne}^{2+}(2s^{-1}2p^{-1})[1P] / \text{Ne}[1S]$  (1), zerfällt es durch den ICD, wobei der Energietransfer entweder wie in Pfad A) durch den Austausch eines virtuellen Photons oder wie in Pfad B) durch einen Elektronentransfer geschieht. Entlang Pfad A) kommt es während des ICD zu einer Drehimpulsänderung  $\Delta L = 1$ . Der Endzustand ist dann  $\text{Ne}^{2+}(2p^{-2})[1D] / \text{Ne}^{1+}(2p^{-1})[2P]$ . Entlang Pfad B) ändert sich der Gesamtspin um  $\Delta S = 1$ . Der Endzustand ist hier der Triplettzustand  $\text{Ne}^{2+}(2p^{-2})[3P] / \text{Ne}^{1+}(2p^{-1})[2P]$ .

dem in Gleichung 2.7 angegebenen Van-der-Waals Potential zwischen diesen, ist die Zerfallsbreite proportional zu  $1/R^6$ .

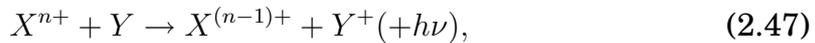
Da beide IC-Zerfallskanäle nun bei verschiedenen internuklearen Abständen  $R$  der Neonatome im Dimerverband dominieren, bildet  $R$  neben den oben genannten Auswahlregeln bezüglich des Drehimpulses  $L$  und des Spins  $S$ , ein weiteres Kriterium zur Unterscheidung und Identifizierung der Prozesse. Diese Tatsache wurde 2007 von Jahnke *et al.* zum experimentellen Nachweis beider Zerfälle genutzt [Jah07]. Hierbei wurde von der Tatsache Gebrauch gemacht, dass der Endzustand des Neondimers, in dem beide Atome geladen sind, von repulsiver Natur ist, und es somit zu der in Kap. 2.5 erläuterten Coulomb-Explosion der ionischen Fragmente kommt. Die beiden Atome stoßen sich dabei unter  $180^\circ$  voneinander ab und wandeln ihre potentielle Energie, die sie bei dem zum Zeitpunkt der Reaktion herrschenden Abstand  $R$  hatten, gemäß Gleichung 2.36 vollständig in kinetische Energie um. Die Coulomb-Explosion ist in Abb. 2.12 in Schritt 4) dargestellt. Da nun die Wahrscheinlichkeit eines IC-Zerfalls durch Elektronentransfer bei großen internuklearen Abständen ausstirbt, während der direkte ICD überlebt, lässt sich u.a. anhand der kinetischen Energie der Ionen feststellen, welcher Anteil des Coulomb-Matrixelementes zum ICD beiträgt.

### 2.6.2.2 Charge-Transfer

Der Charge-Transfer beschreibt einen Zerfall durch Ladungsaustausch zwischen zwei Atomen X und Y. In diesem Kapitel sollen zwei für diese Untersu-

chung wichtige Arten des Charge Transfer zwischen zwei Atomen beschrieben werden: der strahlungslose Charge Transfer (CT) und der Radiative Charge Transfer (RCT).

Beginnen wir mit der Darstellung des RCT. Er beschreibt einen strahlenden Zerfall durch den Ladungsaustausch zwischen zwei Atomen X und Y ([Joh78]:



wobei  $n$  die Ladungszahl der Atome angibt.

Dieser Ladungsaustausch stellt einen effizienten Zerfallskanal dar, sobald keine Kreuzung der Potentialkurven des Anfangs- und des Endzustands im gesamten Bereich realisierbarer internuklearer Abstände existiert [Coh78] und solange die Auswahlregeln einen strahlenden Übergang erlauben. Außerdem muss der Anfangszustand  $X^{n+} + Y$  gebunden sein, da sonst das diatomare System dissoziiert bevor es zum Eintritt des relativ langsamen RCT-Zerfalls kommt, dessen Dauer im ps-Bereich liegt <sup>14</sup>.

Diese Voraussetzungen für den RCT sind nun gerade in einem Dimer gegeben, wenn der mehrfach einseitig geladene Anfangszustand ausschließlich Vakanzen in der Valenzschale aufweist. Ein elektronischer Zerfall ist hier nicht möglich, so dass der im Dimer energetisch tiefer liegende beidseitig geladene Endzustand nur durch einen strahlenden Ladungstransfer, also den RCT, erreicht werden kann. Im Fall des Neondimers bedeutet das, dass der gebundene Anfangszustand  $\text{Ne}^{2+}(2p^{-2}) / \text{Ne}$  an keinem Punkt die Potentialkurve des Endzustands  $\text{Ne}^{1+}(2p^{-1}) / \text{Ne}^{1+}(2p^{-1})$  kreuzt und der Ladungstransfer statt dessen unter Aussendung eines Photons geschieht. Der RCT tritt bei internuklearen Abständen  $R$  im Bereich des Gleichgewichtsabstands des einseitig geladenen Anfangszustands auf [Sai07, Sto08a]. Dieser liegt bei, gegenüber dem internuklearen Abstand des Dimergrundzustands  $R_0$ , deutlich kleineren internuklearen Abständen  $R$  und unterscheidet sich damit wesentlich vom schnellen direkten IC-Zerfall (siehe Kap. 2.6.2.1), welcher im Bereich von  $R_0$  stattfindet <sup>15</sup>.

Cohen und Bardsley haben den Wirkungsquerschnitt des RCT am Beispiel niederenergetischer Stöße<sup>16</sup> von  $\text{He}^{2+}$  und He unter Verwendung der semi-

<sup>14</sup>Die Zerfallszeit des RCT wurde hier aus der Zeit für einen strahlenden Zerfall im Neonatom abgeleitet [Zob01].

<sup>15</sup>In einem kovalent gebundenen Molekül, wie z.B.  $\text{N}_2$ , tritt kein RCT auf, da der einseitig doppelt geladene Zustand direkt in die einfach geladenen Fragmente  $\text{N}^{1+} + \text{N}^{1+}$  dissoziiert [Sai07, Web01].

<sup>16</sup>Bei der Untersuchung niederenergetischer Stöße wird davon ausgegangen, dass die atomaren Orbitale der am Stoß beteiligten Ionen im Bereich kleiner internuklearer Abstände

klassischen JWKB (Johann-Wenzel-Kramer-Brillouin)-Näherung berechnet [Coh78]. Diesen Rechnungen zufolge ist der RCT in diesem System der vorherrschende Zerfallsmechanismus für den einfachen Ladungstransfer. Das Dipolübergangs-Matrixelement des RCT wird durch zwei Anteile beschrieben, den parallelen (entlang der internuklearen Achse) und den senkrechten Anteil des Ladungstransfers [But77]. In atomaren Einheiten sind diese gegeben durch:

$$D_{IF}^{par}(R) = \int \Psi_I^*(\vec{r}|R) \left( \sum z_i \right) \Psi_F(\vec{r}|R) dR \quad (2.48)$$

$$D_{IF}^{sen}(R) = \int \Psi_I^*(\vec{r}|R) \sum \frac{i}{\sqrt{2}} (x_i + iy_i) \Psi_F(\vec{r}|R) dR \quad (2.49)$$

Hierbei bezeichnet  $\vec{r}$  die Ortskoordinaten  $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$  aller Elektronen. Die  $z$ -Achse verläuft in diesem Fall entlang der internuklearen Achse.

Die Übergangsrate für einen festen internuklearen Abstand  $R$  ergibt sich dann durch den Einstein-Koeffizienten  $A$ :

$$A(R) = \frac{4}{3} (g/c^3) [\Delta E(R)]^3 |(D_{IF}(R)|^2 \quad (2.50)$$

Hierbei ist  $g$  die Entartung des Endzustands,  $c$  ist die Lichtgeschwindigkeit und  $\Delta E(R)$  beschreibt die Energiedifferenz des Anfangs- und des Endzustands zum Zeitpunkt des Zerfalls.

Die Rechnungen von Cohen und Bardsley [Coh78] erreichen gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen von Johnsen und Biondi [Joh78], die 1978 den RCT in Stößen von  $\text{He}^{2+}$  und  $\text{He}$ ,  $\text{Ne}^{2+}$  und  $\text{Ne}$ ,  $\text{Ar}^{2+}$  und  $\text{Ar}$ ,  $\text{Kr}^{2+}$  und  $\text{Kr}$  sowie  $\text{Xe}^{2+}$  und  $\text{Xe}$  untersucht haben. In früheren Arbeiten untersuchten sie diesen außerdem für heteronukleare Stöße [Joh73, Gra76]. Die Wahrscheinlichkeit, mit der RCT auftritt, ist laut ihren Messungen, neben dem verwendeten Gas sowie der Dichte des Gases, abhängig davon, ob Satellitenzustände des Stoßsystems  $\text{X}^{(n-1)+*} + \text{Y}^+$  mit dem doppelt geladenen Anfangszustand  $\text{X}^{n+} + \text{Y}$  energetisch überlappen und somit ein relativ zum RCT schneller strahlungsloser CT eintreten kann.

Der CT ist ein Zerfallsmechanismus, welcher zwischen den beiden Atomen an Punkten vermiedener bzw. diabatischer Kreuzungen ihrer Potentialkurven

---

quasimolekulare Orbitale bilden [Fan65]. Es ist also wie für diatomare Moleküle oder Dimere möglich, für das Stoßsystem Potentialkurven  $E(R)$  anzugeben.

aufgrund von nichtadiabatischer Kopplung auftritt<sup>17</sup>. Die Reaktionsgleichung ist hierbei:



Experimentell untersucht wurde dieser Prozess, wie der RCT, meist anhand von Ionenstößen  $X^{n+} + Y$  [Joh73, Gra76, Mai77, Smi80], wobei auch seine Übergangsrate abhängig vom Abstand und von den Geschwindigkeiten der am Stoß beteiligten Ionen ist. Die Übergangsrate sowohl des RCT als auch des CT steigt zwar mit geringerer Geschwindigkeit der Ionen an [Coh78, Her92], allerdings kann, sobald Kreuzungen der (quasimolekularen) Potentialkurven existieren, ab einer ausreichend kleinen Geschwindigkeit von einer ausschließlich statistischen, d.h. 50%igen und somit einer gegenüber dem des RCT wesentlich höheren Übergangsrate des CT ausgegangen werden.

2007 wurde das Auftreten des RCT sowie des CT von Saito *et al.* zum ersten Mal an Dimeren beobachtet [Sai07]. In ihrer experimentellen Arbeit untersuchten sie diese beiden Zerfallsmechanismen anhand des symmetrischen Ladungsaufbruchs  $Ar^{1+} + Ar^{1+}$  im Anschluss an die  $2p$  Photoionisation von  $Ar_2$ . In den meisten Fällen beobachteten sie den  $L_{2,3}M_{2,3}M_{2,3}$ -Augerzerfall in den einseitig doppelt geladenen gebundenen Zustand  $Ar^{2+}(3p^{-2}) / Ar$ , welcher ausschließlich durch den RCT in den energetisch tiefer liegenden, beidseitig einfach geladenen dissoziativen Endzustand  $Ar^{1+}(3p^{-1}) / Ar^{1+}(3p^{-1})$  zerfallen kann, da kein Zustand den durch den Augerzerfall populierte Anfangszustand  $Ar^{2+}(3p^{-2}) / Ar$  kreuzt.

In dieser Arbeit von Saito *et al.* stellt allerdings der CT den in dem symmetrischen Ladungsaufbruch  $Ar^{1+} + Ar^{1+}$  endenden konkurrierenden Zerfallsprozess dar. Dieser tritt im Anschluss an den  $L_{2,3}M_1M_{2,3}$ -Augerzerfall der  $2p$  Vakanz auf, da der daraus resultierende Zustand  $Ar^{2+}(3s^{-1}3p^{-1}) / Ar$  dissoziative Satellitenzustände der Form  $Ar^{1+*}(3p^{-2}nl) / Ar^{1+}(3p^{-1})$  diabatisch kreuzt und diese so durch nichtadiabatische Kopplung populierte werden können [Sto08]. Hierbei nähern sich die beiden Argonatome aufgrund des nur schwach attraktiven Potentials (ca. 100 meV/Å) des Zustands  $Ar^{2+}(3s^{-1}3p^{-1}) / Ar$  mit sehr viel

<sup>17</sup>Die Bezeichnung entweder 'vermiedener Kreuzungen' oder 'diabatischer Kreuzungen' bezieht sich auf die gewählte Basis zur Beschreibung der elektronischen Wellenfunktionen. Generell sind Zustände gleicher Symmetrie in einer adiabatischen Basis verboten, da einem Kernabstand  $R$  zwei verschiedene elektronische Zustände zugeordnet werden und die Stetigkeit somit verletzt wird [Hat76]. Die Potentialkurven knicken in diesem Fall so ab, dass vermiedene Kreuzungen entstehen. In einer diabatischen Basis spricht man dagegen von einer Störung der Symmetrie aufgrund der Dynamik des Systems, so dass eine Kreuzung der Potentialkurven erlaubt ist. Eine genauere Beschreibung dieser Zusammenhänge ist in [Hat76, Luk84, Schm00] zu finden.

geringerer Geschwindigkeit als in den oben beschriebenen Stoßprozessen, so dass der strahlungslose CT mit einem rein statistischen Wirkungsquerschnitt von 0.5 den dominanten Zerfall dieses Zustands darstellt. Nach dem CT fragmentiert das beidseitig einfach geladene Dimer, wie auch im Anschluss an den RCT, in einer Coulomb-Explosion unter  $180^\circ$ .

In [Sai07] wurden nun alle ionisierten Teilchen in Koinzidenz gemessen, um aus der sich ergebenden Gesamtenergie aller Teilchen sowie anhand des  $KER$ , welcher gemäß Gleichung 2.36 den internuklearen Abstand des einseitig geladenen Anfangszustands zum Zeitpunkt der Coulomb-Explosion des Argondimers widerspiegelt, den dominanten Zerfallsmechanismus zu erschließen. Saito *et al.* bestimmten den  $L_{2,3}M_{2,3}M_{2,3}$ -Augerzerfall und den anschließenden RCT anhand dieser beiden Kriterien in [Sai07] als den dominanten Zerfall, welcher zu einem Aufbruch des Dimers in zwei einfach geladene Ionen  $Ar^{1+} + Ar^{1+}$  führt. Dieses Ergebnis wurde in der theoretischen Arbeit von Stoychev *et al.*, welche sich mit dem Zerfall doppelt geladener Zustände von  $Ar_2$  beschäftigt, bestätigt [Sto08].

Auch für das Neondimer existieren diabatische Kreuzungen der Potentialkurven einiger Satellitenzustände  $Ne^{1+}(2p^{-2} nl) / Ne^{1+}(2p^{-1})$  mit dem einseitig zweifach geladenen Zustand  $Ne^{2+}(2s^{-1}2p^{-1}) / Ne$ . Neben dem RCT des durch den  $KL_{2,3}L_{2,3}$ -Augerzerfall generierten Zustands  $Ne^{2+}(2p^{-2}) / Ne$  kann also auch in  $Ne_2$  der CT des durch den  $KL_1L_{2,3}$ -Augerzerfall generierten Zustands  $Ne^{2+}(2s^{-1}2p^{-1}) / Ne$  in einem symmetrischen Ladungsaufbruch  $Ne^{1+} + Ne^{1+}$  enden.

## 2.7 Lokalisierte oder delokalisierte Photoionisation

In diesem Kapitel wird die Frage bezüglich der Lokalisierung der Vakanzen eines homonuklearen diatomaren Moleküls untersucht. Können die in einer Photoionisation oder einem Relaxationsprozess entstehenden Vakanzen einem Atom dieses Moleküls zugeordnet werden oder finden sie ihren Ursprung in einem delokalisierten Molekülorbital? Lassen sich also die Wellenfunktionen der aus dem Molekül emittierten Elektronen durch lokalisierte, atomare oder durch delokalisierte, molekulare Wellenfunktionen beschreiben?

Die Innerschalenorbitale sind sehr stark an den Kern gebunden, so dass ihr Überlapp in einem diatomaren Molekül und somit ihre Wechselwirkung, vernachlässigbar klein ist [Kos03]. Eine Lokalisierung, d.h. die Festlegung, ob das Photoelektron vom 'rechten' oder vom 'linken' Atom emittiert wird, ist

demnach anschaulich vorstellbar. Andererseits folgt, wie in Kap. 2.2.1 beschrieben, aus der Symmetrie eines homonuklearen, diatomaren Moleküls, die Linearkombination atomarer Wellenfunktionen zur Bildung der molekularen Wellenfunktionen  $\psi_g$  und  $\psi_u$  (siehe Gleichung 2.19).  $\psi_g$  und  $\psi_u$  besitzen nun gerade eine wohl definierte Symmetrie, gerade ( $g$ ) oder ungerade ( $u$ ), und entsprechen somit delokalisierten Wellenfunktionen.

Diese molekulare, delokalisierte Basis  $g$  und  $u$  wird in heute aktuellen 'ab initio'-Theorien zur Berechnung von Zuständen molekularer Systeme verwendet [Thi03, Eha06]. So weisen die in der symmetrisierten  $g/u$  Basis berechneten,  $1s$  ionisierten Zustände sowie die Berechnung ihrer unterschiedlichen internuklearen Gleichgewichtsabstände gute Übereinstimmung mit den entsprechenden in hochauflösenden Messungen erhaltenen Größen auf [Her01, Eha06]. Es lässt sich somit auf  $g$  und  $u$  als Eigenzustände der molekularen Systeme schließen.

Die Diskussion um die geeignete Beschreibung ('rechts-links' oder 'gerade-ungerade') von Innerschalenvakanzen wurde schon in zahlreichen Untersuchungen theoretisch und experimentell behandelt. Die 1971 von Snyder aufgestellte Theorie war die erste, die vorschlug, Innerschalenvakanzen, trotz mehrerer äquivalenter Atome im Molekül, über die sie aufgrund von Symmetriebedingungen delokalisiert sein müssten, lokalisiert zu behandeln [Sny71]. Snyders Wahl dieser 'rechts-links'-Basis stützt sich dabei auf eine geringere Gesamtenergie des Moleküls bzw. auf eine deutlich höhere Relaxationsenergie (1-2 eV), welche umgekehrt proportional zur Anzahl der Atome ist, über die die Vakanz delokalisiert ist. Es wurde nun gezeigt, dass die Moleküle  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{CH}_3$ , trotz unterschiedlicher Atomanzahl, die gleiche Relaxationsenergie aufweisen, woraus sich auf eine an einem Atom lokalisierte Vakanz schließen lässt.

In Übereinstimmung mit dem Ansatz von Snyder ergibt sich auch in der Arbeit von Bagus und Schaefer eine deutliche Reduktion ( $\sim 12$  eV) der SCF (self consistent field) Energie und damit eine unverkennbar bessere Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen, wenn bei der Berechnung des  $1s$  Ionisationspotentials von  $\text{O}_2^+$  von lokalisierten Orbitalen ausgegangen wird [Bag72]. Die Kritik von Kintop *et al.* an diesen und anderen theoretischen Arbeiten, wie zum Beispiel [Sny71, Bag72, Ced77, Dom77, Bro81], liegt in der Verwendung der Hartree Fock- oder der SCF-Approximation, in welcher die Korrelation der Elektronen vernachlässigt wird. Kintop *et al.* erhalten nämlich, entgegen dieser Approximation, in ihren Rechnungen, welche sich auf die

LDA (Local-Density-Approximation) stützen, eine Erhöhung der molekularen Energie bei der Verwendung lokalisierter Orbitale [Kin91].

Aufgrund dieser widersprüchlichen Ergebnisse stellen sich nun zwei Fragen. Gibt es einen physikalischen Prozess, und wenn ja, welchen, der eine Symmetriebrechung eines homonuklearen molekularen Systems erreicht und somit eine lokalisierte Basis rechtfertigt, und welche Observable ist geeignet, um diese Symmetriebrechung sichtbar zu machen? Domcke *et al.* sagt zum Beispiel eine Symmetriebrechung und die damit verbundene Energiereduktion des molekularen Zustands durch asymmetrische Vibrationen, die bei einer lokalisierten Ionisation von  $\text{CO}_2$  angeregt werden [Dom77], voraus. Diese mögliche Symmetriebrechung aufgrund asymmetrischer Vibrationen wird auch in dieser Arbeit am Beispiel des Neondimers untersucht. Die Ergebnisse sind in Kap. 5.4.1 aufgeführt.

In einer Arbeit von Glans *et al.* wurde die Emission resonanter Röntgenstrahlung nach der Anregung des inneren Orbitals von  $\text{O}_2$  genutzt, um anhand der dafür gültigen Auswahlregeln zu untersuchen, ob die  $1s$  Vakanz lokalisiert ist [Gla96]. Ihre Ergebnisse zeigten die Erhaltung der Parität und die damit verbundene Delokalisierung des angeregten Zustands der inneren Schale. Weitere Experimente an  $\text{O}_2$  erkennen dagegen die Lokalisierung der Innerschalenvakanz anhand der beim Zerfall entstehenden Augerelektronen [Björ00, Gol97]. Die Ergebnisse von Björneholm *et al.* zum Beispiel zeigen einen auf dem Dopplereffekt basierenden Doppelpeak [Björ00]. Der Dopplereffekt tritt durch das schnell dissoziierende Molekül auf, wobei, je nachdem an welchem Atom des Moleküls das Augerelektron lokalisiert ist, es einen zusätzlichen 'Kick' in oder entgegen der Richtung des Beobachters erhält. Der Doppelpeak ist somit nur mit der Lokalisierung der Vakanz zu erklären. Experimente von Rolles *et al.* zeigten durch Vergleich der Photoelektronenrate aus  $^{14,14}\text{N}_2$  mit der aus dem Isotop  $^{14,15}\text{N}_2$  unter einem bestimmten Emissionswinkel ( $0^\circ$  und  $54.7^\circ =$  magischer Winkel) relativ zum elektrischen Vektor des Lichts eine partiell vorhandene Lokalisierung der  $1s$  Vakanz im Stickstoffmolekül [Rol05].

Dill *et al.* schlugen 1978 die Winkelverteilung des Photoelektrons als eine von dessen Lokalisierung abhängige Observable vor [Dill78]. Damit der Ort der Vakanz Einfluss auf die Winkelverteilung des Photoelektrons nehmen kann, muss allerdings die Lebensdauer des lokalisierten Zustands  $T$  die Emission des Innerschalen-Photoelektrons und die anschließende Relaxation des Moleküls durch Augerzerfall in der Zeit  $\tau$  überdauern [Dill78, Pav98]. Die Lokalisierungszeit des Zustands steht dabei in Zusammenhang mit der Energie-

differenz  $\Delta E = E_g - E_u$  der delokalisierten Zustände  $\psi_g$  und  $\psi_u$ , wobei  $\Delta E$  die Austauschfrequenz der Innerschalen-Vakanz zwischen den beiden Atomen des Moleküls widerspiegelt.

Die Lokalisierungszeit  $T$  lässt sich dabei aus der zeitabhängigen Wellenfunktion  $\psi_r(r, t)$  des lokalisierten Zustands ableiten:

$$\psi_r(r, t) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{1\sigma_g} e^{-iE_g t} + \psi_{1\sigma_u} e^{-iE_u t}) = \frac{e^{-iE_g t}}{\sqrt{2}}(\psi_{1\sigma_g} + \psi_{1\sigma_u} e^{i(E_g - E_u)t}) \quad (2.52)$$

Dabei stellt  $\psi_r(r, t)$  die rechts lokalisierte Wellenfunktion dar,  $\psi_g$  und  $\psi_u$  repräsentieren die delokalisierten molekularen Zustände und  $\Delta E = E_g - E_u$  die Energiedifferenz zwischen diesen. Wenn nun gilt:  $\Delta E \cdot t = \pi$ , ändert sich in Gleichung 2.52 das Vorzeichen des zweiten Terms in der Klammer und es resultiert die links lokalisierte Wellenfunktion  $\psi_l(r, t)$ :

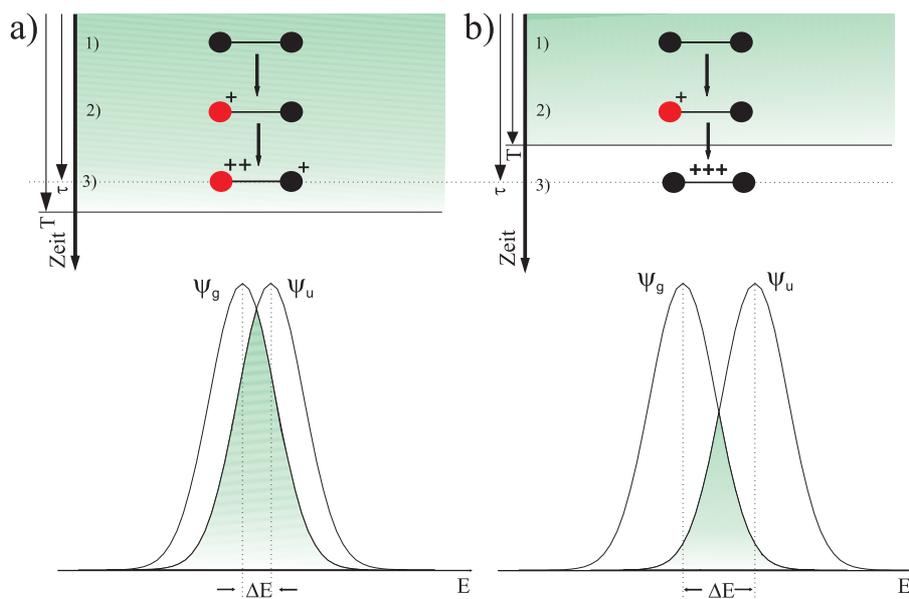
$$\psi_l(r, t) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{1\sigma_g} e^{-iE_g t} - \psi_{1\sigma_u} e^{-iE_u t}) = \frac{e^{-iE_g t}}{\sqrt{2}}(\psi_{1\sigma_g} - \psi_{1\sigma_u} e^{i(E_g - E_u)t}) \quad (2.53)$$

Somit hat anschaulich nach der Zeit  $t = \pi/\Delta E$  ein Austausch der Vakanz von rechts nach links stattgefunden, so dass  $t = T$  die Lokalisierungszeit des Zustands widerspiegelt.

Liegen  $\psi_g$  und  $\psi_u$  energetisch also sehr nah beieinander, kann es aufgrund der natürlichen Linienbreite der Zustände zu einem großen Überlapp und somit zu einer Entartung der symmetrisierten Zustände kommen, wodurch die Symmetrie (Parität) des Moleküls nicht bestimmbar ist. Zur Beschreibung des Zustands eignet sich deshalb der symmetrische Eigenzustand nicht, sondern es muss die kohärente Überlagerung beider symmetrisierter molekularer Zustände  $\psi_g$  und  $\psi_u$ , also die lokalisierte Basis  $\psi_r$  und  $\psi_l$  aus Gleichung 2.52 und 2.53 gewählt werden.

Der Zusammenhang zwischen der Zeit, in der eine Vakanz als lokalisiert beschrieben werden kann und der Energiedifferenz bzw. dem Überlapp der molekularen Zustände  $\psi_g$  und  $\psi_u$  ist in Abb. 2.14 skizziert.

Experimentelle Untersuchungen von Hergenhahn *et al.* und Ehara *et al.* an  $N_2$ , in welchen eine Auflösung der  $1s$  Zustände  $\sigma_g$  und  $\sigma_u$  von weniger als 75 meV möglich war, beschreiben, die obige Argumentation bestärkend, die Orbitale im Molekül als delokalisiert [Her01, Eha06].



**Abbildung 2.14:** Darstellung des Zusammenhangs der Lebensdauer  $T$  (farbig (grau) unterlegt) des lokalisierten Zustands und der Energiedifferenz zwischen den molekularen Zuständen  $\psi_g$  und  $\psi_u$ .  $\tau$  ist die Zeit, in der das homonukleare Molekül (1) nach der Innerschalen-Ionisation (2) durch den Augerprozess und den anschließenden ICD zerfällt (3). a) zeigt den Fall kleinerer Energiedifferenz bzw. größerer Überlappung/Entartung der molekularen Zustände und die damit verbundene längere Lokalisierungszeit des Zustands, b) zeigt analog den delokalisierten Fall.

In der von Semenov *et al.* verwendeten RPA (Random Phase Approximation) wird, im Fall eines geringen Energieunterschieds  $\Delta E$  zwischen den molekularen Zuständen  $\psi_g$  und  $\psi_u$ , von einer Kopplung zwischen diesen ausgegangen [Sem06]. Diese Kopplung macht sich bei Variation der Photonenenergie durch das Auftauchen eines Maximums im Asymmetrieparameter  $\beta$  bemerkbar. Im Nichtkopplungsfall stellt  $\beta$  eine monoton ansteigende Funktion der Photonenenergie dar.  $\psi_g$  und  $\psi_u$  definieren hierbei also für ein geringes  $\Delta E$  keine gute Basis, so dass die Beschreibung der Vakanz des Photoelektrons in der lokalisierten Basis erwartet wird.

Eine sinnvolle und zugängliche Art der Untersuchung der Lokalisierung ist die Betrachtung der Elektronenwinkelverteilung im molekülfesten Koordinatensystem, also die Emissionsrichtung des Elektrons relativ zur Molekülachse. In heteronuklearen Molekülen, wie z. Bsp. CO, kann aufgrund der verschiedenen Ionisationsenergien der beiden Atome des Moleküls von einer lokalisierten Ionisation ausgegangen werden. In dem resultierenden asymmetrischen Potential dieses Moleküls können dann aufgrund von intramolekularen Streuungen<sup>18</sup> der Elektronenwelle des emittierten Elektrons in diesem Potential Asymmetrien in der Elektronenwinkelverteilung um die Mo-

<sup>18</sup>Die theoretische Beschreibung dieser intramolekularen Streuungen ist in [Dill74] aufgeführt.

lekülachse auftreten [Pav98, Web01, Jah02, Jah04a, Kug04]. So beobachtet man für die  $1s$  Photoionisation des Kohlenstoffatoms im CO-Verband bei einer Photonenenergie von etwa 10 eV über der Schwelle eine bevorzugte Emission der Elektronen in Richtung des Sauerstoffatoms [Web01]. In homonuklearen Molekülen ist diese Asymmetrie in der Elektronenwinkelverteilung um die Molekülachse also gerade ein eindeutiges Indiz für eine lokalisierte Vakanz, durch welche eben das asymmetrische Potential des Moleküls verursacht wird [Gol97] und welches somit die Kohärenz der auslaufenden Elektronenwellen bricht. Im Falle einer delokalisierten Vakanz in einem homonuklearen Molekül erwartet man dagegen, aufgrund der kohärenten Überlagerung von 'rechts' und 'links', eine um die Molekülachse symmetrische Winkelverteilung um ein homonukleares Molekül, da man von molekularen und somit symmetrisierten Orbitalen ausgeht [Web01, Jah02].

Um in einem homonuklearen Molekül nun die Lokalisierung untersuchen zu können, müssen die Fälle 'rechts' lokalisiert und 'links' lokalisiert voneinander zu trennen sein, d.h. der Ursprung des emittierten Elektrons muss feststellbar sein. Dafür müssen sich die Atome im Molekülverband nach der Reaktion voneinander unterscheiden. Ist dies nicht der Fall, kommt es zu einer Überlagerung beider Fälle, und somit wäre die eventuelle Asymmetrie und, damit verbunden, die eventuelle Lokalisierung nicht sichtbar. Die Unterscheidung zwischen 'rechts' und 'links' ist möglich durch die Wahl eines heteronuklearen Moleküls [Web01, Jah02, Jah04a], durch Moleküle, die verschiedene Isotope aufweisen [Rol05] oder durch unterschiedliche Ladungen der Atome in einem homonuklearen Molekül [Web01]. In [Web01] wird allerdings trotz unterschiedlicher Ladung der Stickstoff-Atome ( $N^{1+} + N^{2+}$ ), und obwohl das Energiesplitting von ca. 100 meV zwischen den  $1s$  Zuständen  $\sigma_g$  und  $\sigma_u$  nicht aufgelöst werden konnte, keine Asymmetrie der  $1s$  Photoelektronen-Winkelverteilung beobachtet. Die Kohärenz der auslaufenden Elektronenwellen wird also nicht gebrochen. Erklären lässt sich dies nun entweder durch eine delokalisierte Innerschalen-Vakanz, oder durch eine zu kurze Lebensdauer  $T$  des lokalisierten Zustands gegenüber der Relaxationszeit  $\tau$  des Moleküls, durch welche die Information über die lokalisierte Vakanz verloren geht.

Die Verwendung eines Van-der-Waals gebundenen Systems, wie des in dieser Arbeit behandelten Neondimers, zur Untersuchung der Lokalisierung von Innerschalen-Vakanzen liegt, nach der oben geführten Diskussion über die Lebensdauer des lokalisierten Zustands und dem damit verbundenen Energiesplitting zwischen dem geraden und dem ungeraden molekularen Orbital, nahe. Gegenüber dem kovalent gebundenen  $N_2$  Molekül liegt die Bindungsenergie im Neondimer nämlich mit ca. 3 meV bei sehr viel kleineren Werten,

der internukleare Abstand der Neonatome in diesem Verband ist somit um einen Faktor drei größer. Das Verhältnis von internuklearem Abstand und K-Schalen Radius ist in  $\text{Ne}_2$  also etwa dreimal größer als in  $\text{N}_2$ . Außerdem ist der energetische Abstand zwischen dem geraden und dem ungeraden  $1s$  ionisierten Zustand im Bereich des Gleichgewichtsabstands des Neondimers mit etwa nur 3 meV vernachlässigbar klein im Vergleich zu der natürlichen Linienbreite dieser Zustände. Diese liegt im Bereich von etwa 260 meV, entsprechend einer Zerfallsdauer für den Augerprozesses im Neondimer von etwa 2.5 fs. All diese Eigenschaften lassen darauf schließen, dass eine Lokalisierung der K-Schalen Vakanz auch nach der Relaxation des Dimers möglich ist, und diese mit Hilfe von verschiedenen Ladungen der ionischen Fragmente des Moleküls nachgewiesen werden kann. Das Symmetrieargument, nach welchem die Orbitale dagegen in der delokalisierten  $g/u$ -Basis beschrieben werden, gilt dabei für  $\text{Ne}_2$  gleichermaßen wie für  $\text{N}_2$ . Denn in heute gängigen Theorien zur Photoionisation und zum Zerfall von  $\text{Ne}_2$  wird, wie für kovalent gebundene Moleküle, in sehr guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten der delokalisierte Ansatz verwendet [Moi01, Sche03, Sche04]. Die kontroverse Überlegung der lokalisierten oder delokalisierten Orbitale stellt sich also in dem Van-der-Waals gebundenen Dimer genauso wie in einem kovalent gebundenen Molekül.

# 3. Aufbau des Experimentes

## 3.1 Die Messmethode: COLTRIMS

Die in dieser Arbeit zu vermessende Reaktion ist die  $1s$  Photoionisation von  $\text{Ne}_2$ . Diese wird durch die Kreuzung eines in einer Synchrotronanlage erzeugten Photonenstrahls mit dem Neontarget in Form eines Überschallgasjets realisiert.

Eine für die Vermessung von diatomaren Molekülen schon häufig erfolgreich verwendete Messmethode ist die **Cold-Target-Recoil-Ion- Momentum-Spectroscopy (COLTRIMS)** [Doe00, Ull03, Jah04b]. Bei dieser werden, mit einer Raumwinkelakzeptanz von  $4\pi$ , die in der Reaktion entstandenen geladenen Fragmente mit Hilfe eines elektrischen sowie eines magnetischen Feldes auf die ortsauflösenden Detektoren geführt und ihre Auftrefforte sowie ihre Flugzeiten gemessen. Diese Messgrößen ermöglichen die Rekonstruktion der Teilchen-Trajektorien im elektrischen und magnetischen Feld, aus denen sich dann die Initialimpulse berechnen lassen.

Das Besondere der COLTRIMS-Technik ist die Möglichkeit der koinzidenten Messung, wodurch die Fragmente eines Reaktionsereignisses einander zugeordnet werden können. Dabei nutzt man die Kenntnis über die Flugzeiten der Teilchen, welche zuvor in einer Simulation für die gegebene Spektrometergeometrie ermittelt wurden. Es werden nur dann Daten aufgenommen, wenn nach dem ersten Teilchen, innerhalb der ermittelten Zeitspanne, ein zweites oder drittes Teilchen detektiert wird. Das ermöglicht zum einen, die echten Ereignisse schon während der Datenaufnahme vom Untergrund zu selektieren, zum anderen, die Bewegung der Teilchen in Abhängigkeit voneinander zu beobachten. So ist in dieser Arbeit die Impulsrichtung der Elek-

tronen in Abhängigkeit des Relativimpulses der Ionen von Interesse, um die im dimerfesten Koordinatensystem herrschende Elektronenwinkelverteilung zu untersuchen.

Außerdem von Vorteil ist in der COLTRIMS-Technik die Aufnahme der Daten in einem sogenannten 'listmode'-Verfahren, bei dem lediglich die Rohdaten, d.h. die Orte und Flugzeiten, gespeichert werden. Dieses Verfahren erlaubt eine anschließende Eichung der Felder und der Spektrometergeometrie (siehe Kap. 4) sowie eine nachträgliche Bearbeitung der Daten. So ist es möglich, zufällige, falsche Koinzidenzen nachträglich auszusortieren oder eine bestimmte geometrische Anordnung der Fragmente, z. Bsp. eine feste Position der Dimerachse im Raum, herauszupräparieren.

Die COLTRIMS-Technik stellt mit diesen Eigenschaften eine geeignete Messmethode zur Untersuchung der in einem atomaren und molekularen System existierenden Zustände, der Dynamik sowie der Wechselwirkung der Teilchen des Systems untereinander dar.

In den folgenden Abschnitten werden die Erzeugung sowie die Eigenschaften des Targets und des Projektils beschrieben. Des Weiteren werden das verwendete Spektrometer, die Detektoren und die elektronische Datenaufnahme sowie die einzelnen Abschnitte der Vakuumkammer, in welcher das COLTRIMS-Experiment durchgeführt wurde, vorgestellt.

## 3.2 Das Target: Der Überschallgasjet

Um Impulsspektroskopie durchzuführen zu können, müssen die aus der Reaktion resultierenden Impulse der Fragmente mit großer Genauigkeit bestimmt werden. Eine wichtige Voraussetzung dafür ist die Reduzierung der thermischen Energie des Targetgases, um eine Überlagerung der Startimpulse der Fragmente durch ihre thermischen Impulse zu verhindern.

Die Impulsverteilung eines Atoms unter Normalbedingungen ist zunächst gegeben durch:

$$U = \frac{3}{2}k_B T \quad (3.1)$$

Mit der Boltzmannkonstanten  $k_B = 8.62 \cdot 10^{-5}$  eV/K entspricht dies bei Zimmertemperatur einer kinetischen Energie der Teilchen von ca. 39 meV und somit einem thermischen Impuls der Neonatome von etwa 10 a.u.. Die aus der Reaktion resultierenden Startimpulse der Ionen liegen bei etwa 100 a.u., so dass der Fehler ca. 10 % beträgt.

Die Verringerung der thermischen Energie ist außerdem entscheidend zur Erzeugung von Neondimeren. Denn mit einer Bindungsenergie von lediglich 3 meV ist die Bildung von Dimeren unter Normalbedingungen ausgeschlossen. Dimere werden in Dreiteilchenstößen erzeugt, sobald die kinetische Energie der stoßenden Teilchen kleiner ist als ihre Bindungsenergie. Bei Neon muss die Temperatur dafür geringer als 23 K sein. Eine ausführliche Beschreibung der Erzeugung von Clustern durch Dreiteilchenstöße ist in [Jah05] zu finden.

Die für die Impulsspektroskopie notwendige Kühlung des Gastargets wird hier durch den Einsatz eines Überschallgasjets realisiert, welcher außerdem die Eigenschaften eines dichten und gut lokalisierten Targets aufweist.

Das Neongas wird dafür mit einem gewissen Vordruck  $P_0$  von mehreren bar durch eine Düse mit einem Durchmesser  $d_0$  von ca. 30  $\mu\text{m}$  in die Quellkammer geleitet. In dieser herrscht ein geringerer Druck  $P_4$  von etwa  $10^{-4}$  mbar. Ab einem Druckverhältnis von  $P_0/P_1 \geq 2$  expandiert das Gas beim Eintritt in die Quellkammer adiabatisch, isentrop [Mil88], d.h. mit konstanter Entropie  $S$  ( $dS = 0$ ) und ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung ( $\delta Q = 0$ ). Das Gas erfährt demnach mit einem geeigneten Verhältnis  $P_0/P_1$  beim Eintritt in die Quellkammer eine Überschallexpansion, bei der die gesamte Enthalpie, welche sich aus der inneren Energie ( $3/2k_B T$ ) und der Kompressionsenergie ( $k_B T$ ) zusammensetzt, in eine gerichtete Bewegungsenergie umgewandelt wird [Mil88]. Für die gerichtete Geschwindigkeit  $v_{jet}$  eines atomaren Überschallgasjets gilt dabei:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}mv_{jet}^2 &= \frac{5}{2}k_B T_0 \\ \rightarrow v_{jet} &= \sqrt{\frac{5k_B T_0}{m}} \end{aligned} \quad (3.2)$$

Hierbei ist  $T_0$  die Anfangstemperatur des Gases und  $m$  die Masse der Teilchen.

Die gemeinsame Geschwindigkeit, welche die Neonatome in dem Gasjet besitzen beträgt nach Gl. 3.2 bei Zimmertemperatur etwa 787 m/s. Die Relativgeschwindigkeit der Gasteilchen zueinander konvergiert gegen Null, so dass die Umwandlung von thermischer Energie in gerichtete Bewegungsenergie zu einer Kühlung des Gases führt, welche im Idealfall ( $P_1 = 0$ ) einer Endtemperatur  $T_{jet}$  des Gases von 0 K entspricht. Im Realfall wechselwirkt das expandierende Gas allerdings mit dem Restgas in der Quellkammer, so

dass es zur Ausbildung mehrerer Zonen kommt. Es bildet sich eine durch Kompressions- und Schockwellen begrenzte Zone, die ‘zone-of-silence’, in welcher sich die Gasteilchen frei von Stößen bewegen. Ihre Form weist dabei eine  $\cos^4$ -Verteilung auf [Mil88, Schoe06], wobei ihre Länge dabei folgende Abhängigkeit zeigt:

$$l_z = \frac{2}{3} d_D \sqrt{\frac{P_0}{P_1}} \quad (3.3)$$

Eine wichtige Größe zur Charakterisierung des Überschallgasjets ist das sogenannte Speedratio  $S$ . Das Speedratio erlaubt als eine Funktion des Vor- drucks  $P_0$  sowie des Düsendurchmessers  $d_D$  [Mil88] die Ermittlung der End- temperatur  $T_{jet}$  des Überschallgasjets:

$$T_{jet} = \frac{5}{2} \frac{T_0}{S^2}, \quad (3.4)$$

wobei:

$$S = \frac{v_{jet}}{\sqrt{\frac{2kT_{jet}}{m}}}, \quad (3.5)$$

Die in der Überschallgasexpansion erreichten Temperaturen betragen für Ne- on etwa 3.5 K und entsprechen somit einer inneren Energie von ca. 0.4 meV bzw. einem Impuls von etwa 1 a.u.. Zum einen ist damit die Bindungsenergie der Neondimere unterschritten, zum anderen sind die thermischen Impulse der Gasteilchen soweit reduziert, dass die Überlagerung der Startimpulse der Fragmente durch ihre thermischen Impulse zu vernachlässigen ist.

Ein weiterer Parameter zur Präparation des Überschallgasjets wird durch die Temperatur der Düse  $T_0$  dargestellt. Diese konnte hier durch eine Küh- lung mit flüssigem Stickstoff und durch eine regelbare Gegenheizung variiert werden. Gemessen wurde sie durch einen PT100. Bei dieser Art der Tempe- raturmessung wird der Widerstand eines Platinplättchens genutzt, welcher gerade einen Wert von 100  $\Omega$  bei einer Temperatur von 0°C hat. Die Tatsache, dass der PT100 in dem experimentellen Aufbau nur durch einen Draht an der Düse befestigt wurde, erlaubte keinen vollständigen Kontakt zwischen Platin und Düse, wodurch eine Abweichung der abgelesenen von der absoluten, rea- len Temperatur zu erwarten ist.

Der Vorteil einer gekühlten Düse äußert sich durch eine geringere Jetge- schwindigkeit sowie eine niedrigere Temperatur  $T_{jet}$  und der damit verbun- denen besseren Impulsauflösung in allen drei Raumrichtungen.

In den beiden Richtungen senkrecht zur Ausbreitungsrichtung wird die Impulsauflösung außerdem durch den Skimmer bestimmt. Dieser taucht in die 'zone-of-silence' des expandierten Gases und schält durch seine Öffnung mit einem Durchmesser von etwa 300  $\mu\text{m}$  einen feinen Gasstrahl heraus. Der Skimmer befindet sich ca. 8 mm über der Gasdüse und ca. 80 mm unter dem Reaktionsort, an dem die Kreuzung mit dem Photonenstrahl stattfindet (siehe Abb. 3.10). Abhängig von dem Durchmesser des Skimmers sowie dem Abstand zwischen Düse und Skimmer, ist somit die Ausdehnung des Gasstrahls  $b_{jet}$  am Reaktionsort festgelegt, wobei typische Werte zwischen 2 mm und 2.5 mm liegen. Allerdings bestimmt  $b_{jet}$  nur in Ausbreitungsrichtung  $x$  des Photonenstrahls die Größe des Reaktionsvolumens. In  $y$ -Richtung wird es durch den Photonenstrahl mit einem Durchmesser von etwa 0.4 mm begrenzt.

Auf einer Geraden mit Düse, Skimmer und Reaktionsort befindet sich der Jetdump (siehe Abb. 3.10). Der Anteil des Gasjets, der nicht reagiert<sup>1</sup>, wird in diesen geleitet und dort abgesaugt. Eine zur Charakterisierung des Jets wichtige Größe, die Dichte  $\rho$  des Gasjets am Reaktionsort, lässt sich somit aus dem Druckanstieg  $P_D$  im Jetdump herleiten:

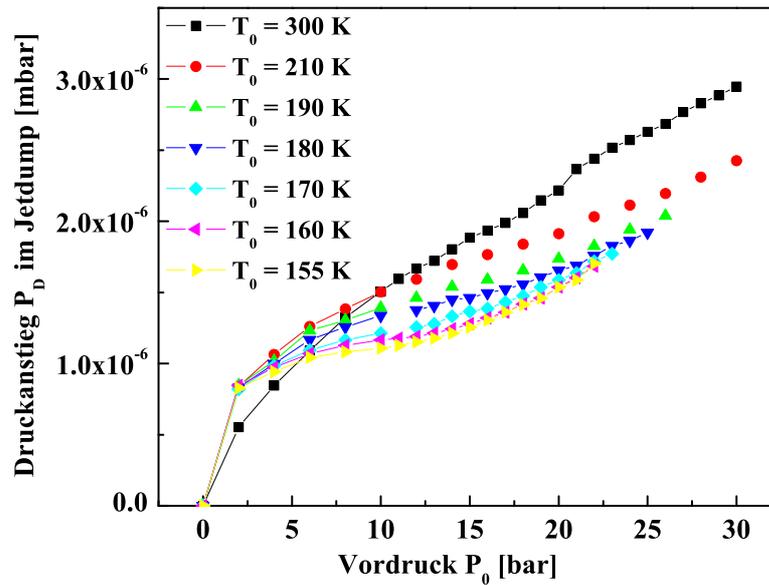
$$\rho = \frac{N_A}{22.4} \cdot \frac{P_D S_D}{v_{jet} \pi b_{jet}^2 / 4}, \quad (3.6)$$

Dabei stellt  $S_D$  die Saugleistung von 220 l/s der sich am Jetdump befindenden Turbomolekularpumpe dar. Mit einem Druckanstieg  $P_D(T_0 = 180 \text{ K})$  von  $1.2 \cdot 10^{-6}$  mbar und einer Geschwindigkeit des Gasjets  $v_{jet}(T_0 = 180 \text{ K})$  von 610 m/s errechnet sich daraus eine Dichte des Targets in der Reaktionszone von ca.  $3.5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . Sie entspricht einem lokalen Druck in der Reaktionszone von  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar<sup>2</sup>.

Die in diesem Experiment gemessene Abhängigkeit des Druckanstiegs im Jetdump von dem gewählten Vordruck  $P_0$  zeigt Abb. 3.1. Hierbei sind die Druckanstiege für verschiedene Temperaturen  $T_0$  der Düse dargestellt. Man erkennt in Abb. 3.1, dass der eigentlich lineare Zusammenhang zwischen  $P_0$  und  $P_D$  mit steigendem  $P_0$  nicht mehr gegeben ist. Der Verlauf wird immer flacher. Dieses Phänomen ist durch den steigenden Umgebungsdruck in der Quellkammer und das daraus folgende Schrumpfen der zone-of-silence zu erklären, welches dazu führt, dass der Skimmer nicht mehr ganz in die zone-of-silence eintauchen kann.

<sup>1</sup>Nur etwa ein Anteil der Gasteilchen von  $10^{-11}$  wird von dem Photonenstrahl ionisiert.

<sup>2</sup> $P_D$  und  $v_{jet}$  sind dabei die sich ergebenden Größen für den in der Messung gewählten Vordruck  $P_0$  von 7.5 bar sowie eine Düsensentemperatur  $T_0$  von etwa 180 K (blaue Dreiecke in Abb. 3.1), da mit diesen die größte Dimerausbeute erreicht werden konnte.



**Abbildung 3.1:** Gemessener Druckanstieg im Jetdump in Abhängigkeit des Vordrucks  $P_0$  des Neongasjets für verschiedene Düsentemperaturen  $T_0$ .

Die Kurven  $P_D(P_0)$  niedrigerer Temperaturen  $T_0$  zeigen außerdem insgesamt einen flacheren Verlauf, welcher sich durch die bereits oben erwähnte geringere Jetgeschwindigkeit erklären lässt. Die Kühlung der Düse ermöglicht neben der mit geringerem  $v_{jet}$  einhergehenden Verbesserung der Impulsauflösung, eine Steuerung der Ausbeute sowie der Größe der entstehenden Edelgascluster im Gasjet. Dieser Zusammenhang wird im folgenden Abschnitt aufgezeigt.

### 3.2.1 Maximierung der Cluster-Ausbeute

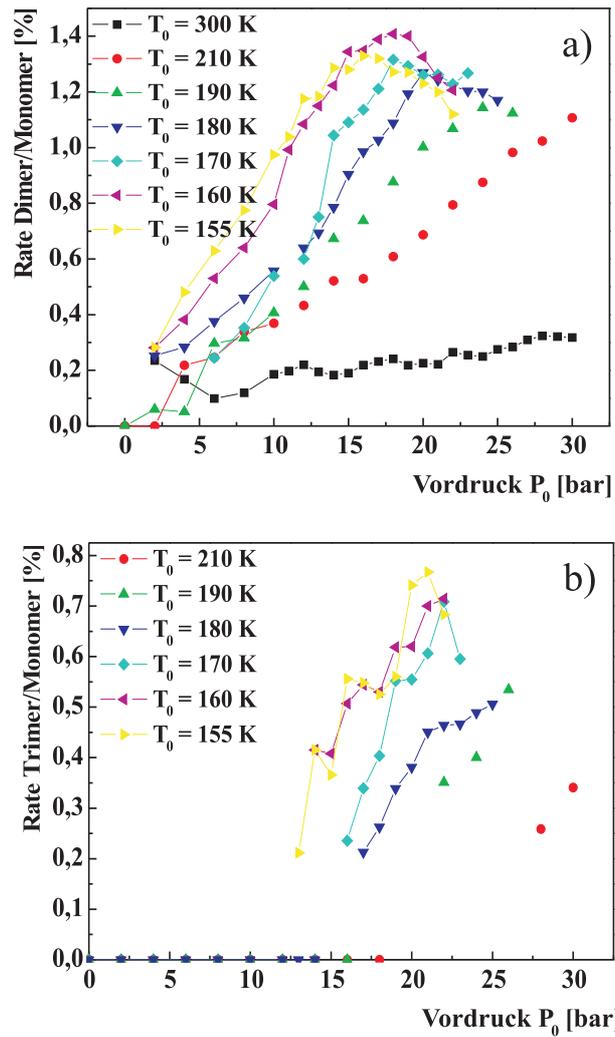
Eine für die Durchführung dieses Experimentes zu optimierende Größe ist die Ausbeute an Neondimeren im Gastarget. Dabei gilt es, die Umgebungsbedingungen so zu wählen, dass möglichst viele Dimere erzeugt werden, die Bildung von größeren Clustern allerdings noch nicht einsetzt.

Eine Berechnung der Clustergröße in Abhängigkeit des von Hagena *et al.* eingeführten Parameters  $\Gamma = \frac{P_0 K d_0^\varepsilon}{T_0^{2.29}}$  [Hag81], welcher die Eigenschaften des Gases sowie die Expansion in einer einzigen Größe beschreibt, wird ausführlich in [Jah05] erläutert. Dabei ist  $K$  eine gasspezifische Konstante und für  $\varepsilon$  gilt:  $\varepsilon = 0.8$  für Edelgase und  $\varepsilon = 0.6$  für molekulare Gase. Hier soll bezüglich der in dem Gasjet möglichen zu erreichenden Clustergrößen lediglich erwähnt werden, dass in [Deu77] eine maximale Ausbeute an Neondimeren von  $< 2\%$  vorausgesagt wird.

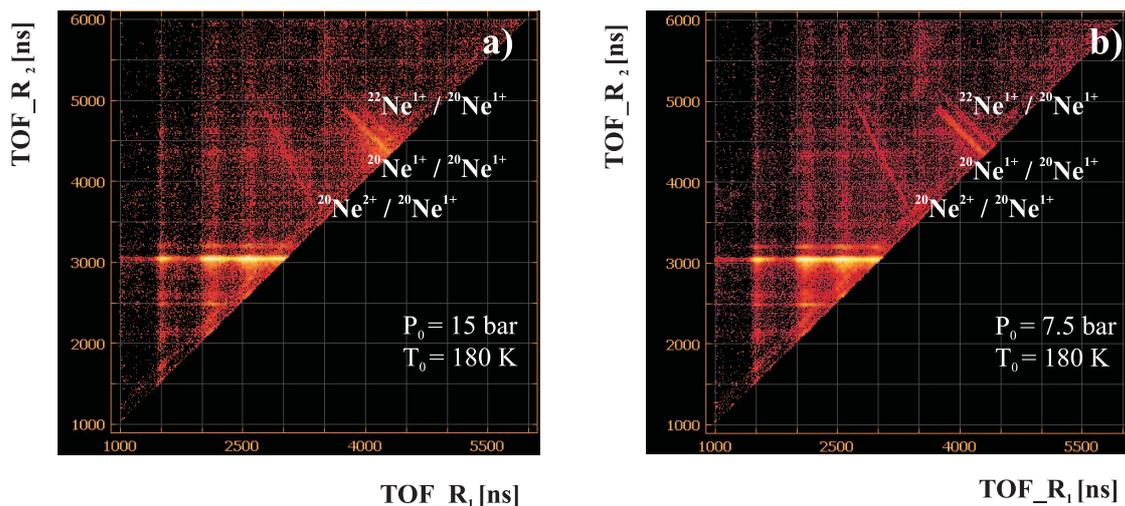
Die in diesem Experiment für die verschiedenen Düsentemperaturen gemessene Neondimerausbeute ist in Abb. 3.2 dargestellt. Man erkennt das Verhältnis von Dimeren zu Monomeren in Abhängigkeit des Vordrucks  $P_0$  in Abb. 3.2a) sowie das Verhältnis von Trimeren zu Monomeren in Abb. 3.2b). Gemessen wurden die einzelnen Raten der im Jet vorhandenen Neoncluster durch ein im Jetdump angebrachtes Quadrupol-Massenspektrometer ('TRANSPECTOR'). Die in Abb. 3.2 dargestellten Kurven zeigen, dass mit sinkender Temperatur  $T_0$  der Düse eine größere Clusterausbeute bei schon geringerem Vordruck  $P_0$  auftritt. Während z. Bsp bei  $T_0 = 210$  K eine Rate von Dimeren zu Monomeren von 0.5 % bei einem Vordruck  $P_0 \approx 15$  bar gemessen wurde, konnte mit einer Düsentemperatur von 180 K die gleiche Rate bei einem Vordruck von  $\approx 8$  bar festgestellt werden. Bei Zimmertemperatur ist bis zu dem maximal gemessenen Vordruck von 30 bar lediglich eine Rate von 0.3 % festzustellen. Aus den in Abb. 3.2 dargestellten Kurven lässt sich nun für das Beispiel einer Düsentemperatur von 180 K ein idealer Vordruck des Jets von etwa 15 bar ablesen, da an diesem Punkt, die Rate an Dimeren zu Monomeren maximal ist, ohne dass bereits die Bildung von Trimeren eingesetzt hat.

Eine weitere Möglichkeit zur Überprüfung der Dimerbildung widerspricht dagegen den oben abgeleiteten idealen Größen für  $P_0$  und  $T_0$ . Für diese Methode wird die Darstellung des sogenannten PIPICO- (PhotoIon-PhotoIon-Coincidence-) Spektrums benutzt, in welchem die Flugzeit des als zweites auf dem Detektor aufgetroffenen Ions in Abhängigkeit der Flugzeit des als erstes auf dem Detektor aufgetroffenen Ions aufgetragen wird. In dieser Art der Darstellung ist der Aufbruch der zwei Ionen eines im Anschluss an die  $1s$  Photoionisation relaxierten Dimers aufgrund der Impulserhaltung entlang einer scharfen Linie zu finden<sup>3</sup>. Sind allerdings weitere Ionen oder Atome an dem Clusteraufbruch beteiligt, führt dies aufgrund des zusätzlichen Rückstoßimpulses zu einer Verbreiterung der PIPICO-Linie. Dieses Phänomen ist in Abb. 3.3 dargestellt. Für den aus Abb. 3.2 abgeleiteten geeigneten Vordruck von 15 bar des Jets bei einer Düsentemperatur von 180 K ist in Abb. 3.3a) eine auf größere Cluster hinweisende Struktur in Form einer Halbkugel zu erkennen, welche die PIPICO-Linie des Dimeraufbruchs  $\text{Ne}^{1+} + \text{Ne}^{1+}$  überlagert. Dagegen verschwindet die Halbkugel, während die PIPICO-Linie bleibt, für einen reduzierten Vordruck von 7.5 bar in Abb. 3.3b). Der Vordruck  $P_0$  von 7.5 bar bei einer Temperatur  $T_0$  der Düse erweist sich somit als ideale Bedingung für eine maximale Dimerrate ohne die zusätzliche Erzeugung von größeren Clustern.  $P_0 = 7.5$  bar und  $T_0 = 180$  K definieren somit die in diesem Experiment gewählte Jetkonfiguration.

<sup>3</sup>Eine ausführlichere Beschreibung dieses Flugzeitspektrums ist in Kap. 4 zu finden.



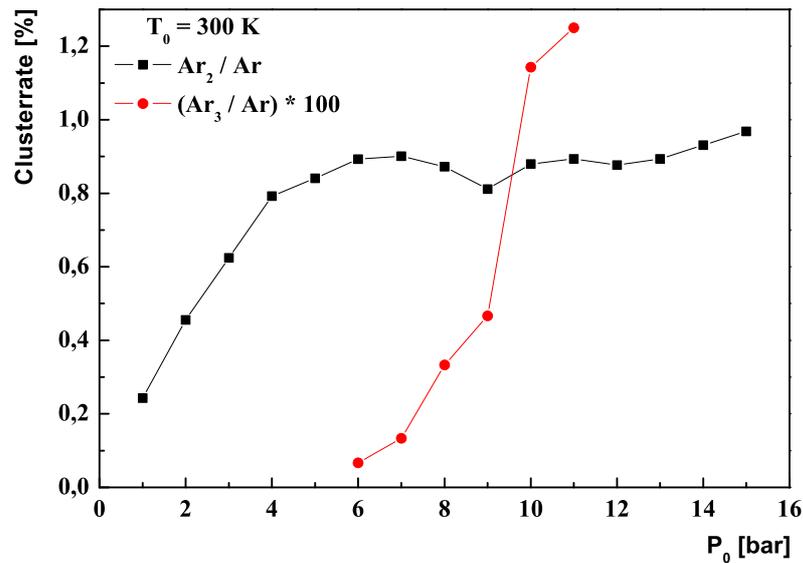
**Abbildung 3.2:** Messung der Rate  $\text{Ne}_2$  zu  $\text{Ne}$  in a) und  $\text{Ne}_3$  zu  $\text{Ne}$  in b) in Abhängigkeit des Vordrucks  $P_0$  für verschiedene Temperaturen  $T_0$  der Düse.



**Abbildung 3.3:** Mit dem Datenaufnahmeprogramm Cobold aufgenommenes Rohdatenspektrum der Ionenflugzeiten. Aufgetragen ist die Flugzeit des zweiten auf dem Detektor auftreffenden Ions in Abhängigkeit der Flugzeit des ersten Ions für eine Düsentemperatur  $T_0$  von 180 K und einem Vordruck  $P_0$  von a) 15 bar und b) 7.5 bar. Zu sehen sind die PIPICO-Linien des Dimeraufbruchs  $\text{Ne}^{2+} + \text{Ne}^{1+}$  sowie des Aufbruchs  $\text{Ne}^{1+} + \text{Ne}^{1+}$ . Zusätzlich ist der Aufbruch  $^{22}\text{Ne}^{1+} + ^{20}\text{Ne}^{1+}$  des isotopischen Neondimers beobachtbar. Durch den Aufbruch größerer Cluster als  $\text{Ne}_2$  erkennt man deutlich in a) die Verwischung der PIPICO-Linien aufgrund des zusätzlichen Rückstoßimpulses.

Das Auftauchen von Trimeren in Abb. 3.3 bei einem, gegenüber dem mit dem Massenspektrometer ermittelten, kleineren Vordruck, ist auf die geringe Stabilität der Cluster zurückzuführen. Schon ihr Nachweis im Massenspektrometer, bei welchem das Neongas durch Stöße mit Elektronen ionisiert, und die positiv geladenen Ionen anschließend detektiert werden, kann zu einer Fragmentation des Clusters, und so zu einem, gegenüber dem in der Realität existierenden, geringeren nachgewiesenen Clusteranteil, führen.

Eine weitere Messreihe zur Untersuchung der Clusterbildung mit dem im Jet-dump vorhandenen Quadrupol-Massenspektrometer wurde für Argon durchgeführt. In Abb. 3.4 ist die erzeugte Rate an Dimeren sowie an Trimeren im Verhältnis zur Monomerrate in Abhängigkeit vom Vordruck  $P_0$  dargestellt. Die Messung wurde für eine Düsentemperatur von 300 K durchgeführt. Vergleicht man die erzeugte  $\text{Ar}_2$ -Rate in Abb. 3.4 mit der Rate an  $\text{Ne}_2$  für  $T_0 = 300$  K (schwarze Quadrate in Abb. 3.2a), so wird deutlich, dass die Bildung von Argondimeren schon bei einem geringeren  $P_0$  bzw. bei einer höheren Temperatur  $T_0$  geschieht. Außerdem existieren bereits bei Zimmertemperatur schon bei einem Druck  $P_0 < 10$  bar Argontrimeren, während eine Bildung von Neontrimeren bei Zimmertemperatur der Düse nicht zu beobachten ist. Die ersten Trimere bilden sich hier erst bei einer Temperatur  $T_0 = 210$  K und einem Druck  $P_0 > 10$  bar. Die Erzeugung von Argonclustern bereits bei hö-



**Abbildung 3.4:** Messung der Rate  $\text{Ar}_2$  zu Ar und  $\text{Ar}_3$  zu Ar in Abhängigkeit des Vordrucks  $P_0$  für eine Temperatur  $T_0$  der Düse von 300 K.

heren inneren Energien des Gases, ist dabei auf die gegenüber im Neondimer größere Bindungsenergie von etwa 10 meV [Wei94] zurückzuführen.

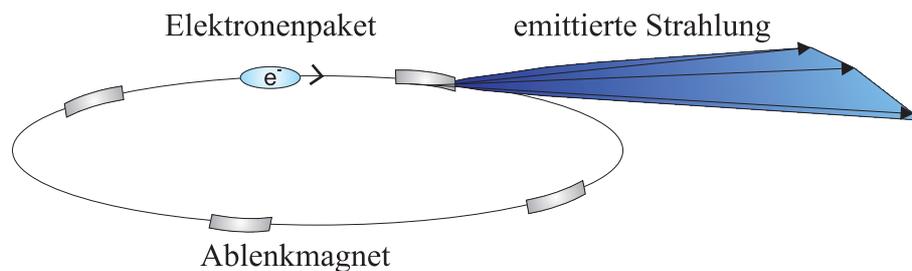
### 3.3 Das Projektil: Die Synchrotronstrahlung

Das Projektil der Reaktion bilden Photonen der erstmals 1947 entdeckten Synchrotronstrahlung. Diese zeichnet sich durch ein breites Energiespektrum vom Infraroten bis hin zur harten Röntgenstrahlung sowie durch hohe Lichtintensität aus. Da außerdem die Wellenlänge scharf einstellbar ist und die Photonen polarisiert sind, eignet sich die Synchrotronstrahlung sehr gut zur Untersuchung vieler verschiedener atomarer und molekularer Systeme.

Als Synchrotronstrahlung werden dabei die elektromagnetischen Wellen bezeichnet, welche relativistische geladene Teilchen emittieren, wenn sie durch ein Magnetfeld abgelenkt werden. Diese Richtungsänderung der Teilchen entspricht im physikalischen Sinn einer Beschleunigung, so dass die emittierte Strahlung eine Form der Bremsstrahlung darstellt. Die Leistung  $P$  der Synchrotronstrahlung ist dabei:

$$P = \frac{2}{3} \cdot \frac{e^2 \cdot c}{R^2} \cdot \frac{E^4}{(m_0 \cdot c^2)^4} \quad (3.7)$$

Sie ist proportional zur vierten Potenz der kinetischen Energie  $E$  der beschleunigten Teilchen und antiproportional zur vierten Potenz ihrer Ruhe-

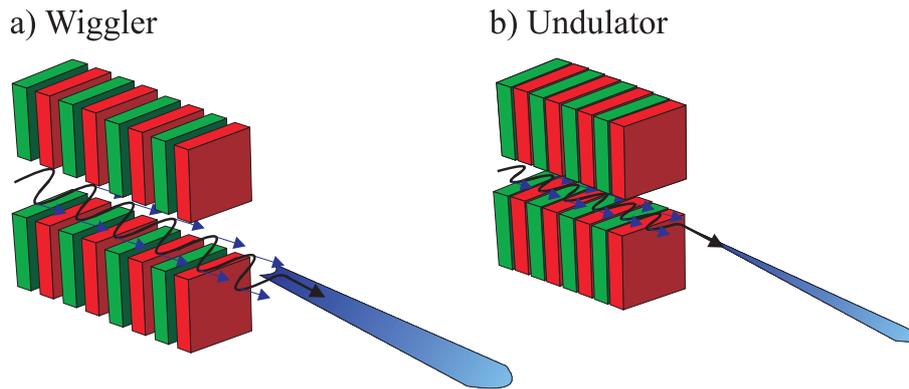


**Abbildung 3.5:** Darstellung der im Speicherring der Synchrotronanlage kreisförmig beschleunigten Elektronenpakete. An den Punkten, an denen mit Hilfe der Ablenkmagnete die Richtungsänderung des Elektronenpaketes erzeugt wird, kommt es zur Emission der Synchrotronstrahlung.

masse  $m_0$ . Dies erklärt die Verwendung der leichtesten geladenen Teilchen, der Elektronen oder Positronen, zur Erzeugung der Synchrotronstrahlung.

In einem Synchrotron werden die Teilchen zunächst so beschleunigt, dass sie mit nahezu Lichtgeschwindigkeit in dem Speicherring kreisen. Die im Speicherring vorhandenen Ablenkmagnete weisen eine Stärke von etwa 1 T auf und sind dafür verantwortlich, die Elektronen auf ihre Sollbahn von einigen hundert Metern zu zwingen.

Um die Strahlungsleistung zu steigern, existieren in dem Speicherring sogenannte Wiggler und Undulatoren, periodisch aneinandergereihte Magnete. Wiggler sind Ablenkmagnete, welche die Elektronen zusätzlich auf ihrer Kreisbahn oszillieren lassen. Diese Oszillationen ermöglichen die Emission kürzerer Wellenlängen. Die an den Oszillationspunkten emittierte Strahlung ist dabei inkohärent, da die relativ großen Auslenkungen in der Oszillation der Elektronen einen großen Winkel der Strahlung zur Achse des Wigglers mit sich bringen. Die emittierte Strahlung kann so nicht interferieren und erreicht (lediglich) eine N-fache Leistungserhöhung gegenüber der an einem Ablenkmagneten emittierten Strahlung, wobei N gerade die Anzahl der Ablenkungen im Wiggler ist. Des Weiteren bringt der Einsatz von Wigglern eine räumliche Begrenzung der Strahlung mit sich, die vorher kegelförmig emittierte Strahlung ist gerichtet. Durch den Einsatz von Undulatoren, welche ein geringeres periodisches Magnetfeld als die Wiggler aufweisen, erfahren die Elektronen deutlich kleinere Oszillationen. Die Strahldivergenz wird damit noch einmal deutlich verringert. Außerdem wird die Elektronenbahn so gewählt, dass es zu einer teilweise kohärenten Überlagerung aller Strahlungskeulen und damit zu einer  $N^2$ -fachen Steigerung gegenüber der an einem Ablenkmagneten erzeugten Leistung kommt. Eine Darstellung der in einem Wiggler und einem Undulator emittierten Strahlung der Elektronen ist in Abb. 3.6 zu finden.



**Abbildung 3.6:** Darstellung der Flugbahn der in einem Wiggler und einem Undulator oszillierenden Elektronen sowie der daraus resultierenden Abstrahlcharakteristik.

Eine sehr wichtige Größe zur Charakterisierung der Synchrotronstrahlung, die Brillianz, wird gerade durch den Einsatz von Wiggler und Undulatoren stark optimiert. Die Brillianz ist die Anzahl der Photonen eines bestimmten Energiebereiches pro Zeit, Fläche, Raumwinkel und Ausdehnung der emittierenden Lichtquelle, denn für eine physikalische Untersuchung ist neben der hohen Intensität der Strahlung gleichzeitig die Fokussierbarkeit von großer Bedeutung. Außerdem kann die Polarisierung der Photonen mit Hilfe der Wiggler und Undulatoren festgelegt werden. Da die Polarisationsrichtung in der Schwingungsebene der Elektronen liegt, also linear ist, können sich die linearen Polarisierungen, durch die Einstellung von hintereinander geschalteten Magneten unter verschiedenen Winkeln, kontinuierlich von linear bis zirkular überlagern.

Die hier vorgestellte Arbeit zur Untersuchung der  $1s$  Photoionisation von Neondimeren wurde an der Synchrotronanlage BESSY II (Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung) durchgeführt. Der Speicherring besitzt etwa 50 Strahlrohre und hat einen Durchmesser von 240 m. Die erreichte Endenergie der Elektronen liegt bei etwa 1.7 GeV. Mit dem hier verwendeten Strahlrohr UE56/1 SGM stand ein Energiebereich zwischen 55 eV und 1500 eV zur Verfügung. Es lieferte einen Photonenfluss<sup>4</sup> von  $1 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$  und erreichte dabei eine Energieauflösung  $\Delta E/E < 1/10000$ . Der Fokus in vertikaler Richtung betrug etwa 0.4 mm und in horizontaler Richtung 3 mm, wobei diese durch die Ausgangsschlitze an der Beamline weiter verringert werden konnte.

Die Messung wurde in einem sogenannten Singlebunch-Modus durchgeführt. In diesem wird nur ein Elektronenpaket mit etwa  $10^{17}$  Elektronen in den

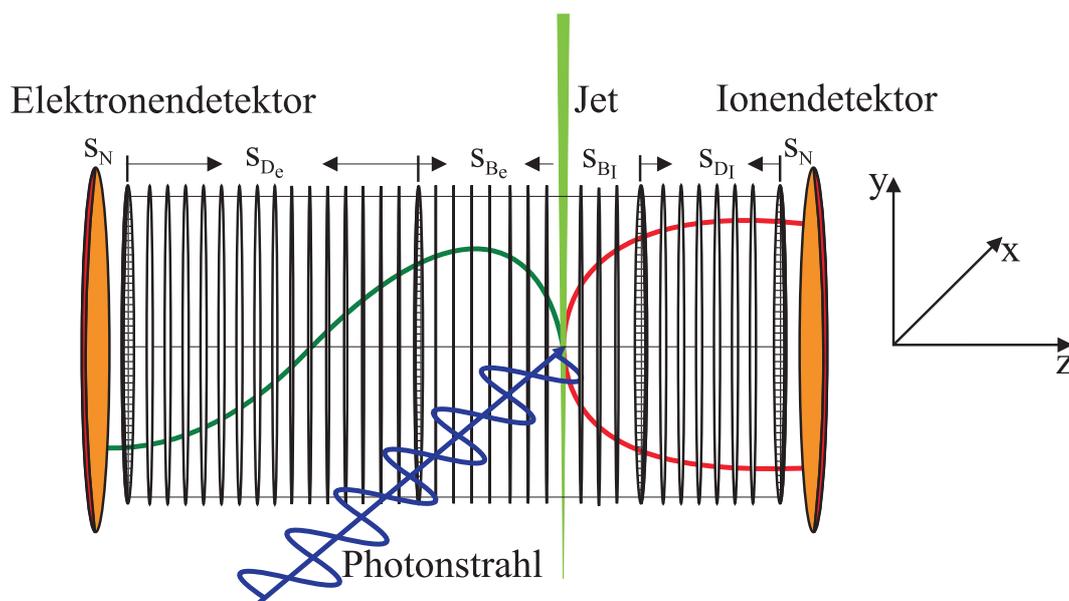
<sup>4</sup>Der hier genannte Photonenfluss bezieht sich auf die für diese Messung verwendete Energie von etwa 880 eV sowie auf den sogenannten, im nächsten Absatz erläuterten, Singlebunch-Mode.

Speicherring geführt, so dass statt einer kontinuierlichen Strahlung, diese in Form von Pulsen einer Länge von etwa 50 ps zur Verfügung steht. Dieser Betriebsmodus dient der Durchführung von Flugzeitexperimenten. Die Dauer zwischen zwei Pulsen von etwa 800 ns erlaubt dabei die Trennung zwischen zwei zu untersuchenden Reaktionen und damit die Durchführung von Flugzeitspektroskopie.

### 3.4 Das Spektrometer

Das Spektrometer besteht aus Kupferplatten einer Dicke von 0.5 mm, in die ein Loch mit einem Durchmesser von 80 mm gestanzt ist. Die Platten sind in einem Abstand von 5 mm durch Widerstände miteinander verbunden. In der Mitte des Spektrometers befindet sich die Reaktionszone, in welcher der Photonenstrahl mit dem Gastarget gekreuzt wird. Das elektrische Feld, welches die geladenen Fragmente auf die Detektoren leitet, wird durch eine entlang der Kupferplatten angelegte Spannung erzeugt. Das zum elektrischen Feld und damit zur Spektrometerachse parallele magnetische Feld wird durch Helmholtzspulen eines Radius von etwa 70 cm, welche sich außerhalb der Vakuumkammer befinden, erzeugt. Die Felder sowie die Länge der Beschleunigungs- und Driftstrecke des Elektronen- und Ionenarms des Spektrometers ist dabei abhängig von dem zu untersuchenden Target und der für die Messung nötigen Auflösung.

Das individuelle Design wurde in der Vorbereitung des Experimentes in dem Simulationsprogramm SimIon erarbeitet. In diesem können die Trajektorien der geladenen Fragmente für die simulierten Felder und Spektrometerlängen berechnet werden. Das für diese Untersuchung verwendete Spektrometer wurde so konzipiert, dass, mit einem elektrischen Feld von 20 V/cm und einem magnetischen Feld von 6 Gauss, Elektronen mit einer Energie von bis zu 12 eV und einfach geladene Ionen mit einer Energie von bis zu 8 eV mit einem Raumwinkel von  $4\pi$  detektiert werden können. Sowohl der Elektronenarm als auch der Ionenarm des Spektrometers sind unterteilt in eine Beschleunigungs- und eine Driftstrecke, wobei diese durch ein Metallgitter voneinander getrennt sind, um Felddurchgriffe zu verhindern. Das Metallgitter besitzt dabei eine Maschenweite von 250  $\mu\text{m}$  und weist damit eine Transmission von 80 % auf. Die Beschleunigungsstrecke der Elektronenseite  $s_{Be}$  beträgt dabei 4.2 cm, die Elektronendriftstrecke  $s_{De}$  8.4 cm, die beiden Streckenabschnitte der Ionenseite  $s_{BI}$  und  $s_{DI}$  betragen 2.4 cm und 4.8 cm. Auffällig ist hierbei, dass die Beschleunigungsstrecke jeweils halb so groß ist wie die Driftstrecke. Diese sogenannte McLaren-Geometrie ermöglicht eine



**Abbildung 3.7:** Darstellung der Kreuzung von Photonenstrahl und Gasjet in der Reaktionszone des Spektrometers. Rot (nach rechts) eingezeichnet sind die Beispieltrajektorien zweier unter  $180^\circ$  fragmentierender Ionen, die grüne (nach links verlaufende) Kurve beschreibt die Bahn eines Elektrons unter dem Einfluss des angelegten Magnetfeldes. Die beiden Spektrometerseiten sind jeweils unterteilt in eine Beschleunigungs- und eine Driftstrecke, welche durch Metallgitter voneinander getrennt werden.

Flugzeitfokussierung und verringert damit die Startpunktunsicherheit, welche aufgrund der endlichen Ausdehnung des Reaktionsortes vorhanden ist. Die Flugzeitfokussierung wird im folgenden Abschnitt näher ausgeführt.

Das Spektrometer besitzt zudem, sowohl auf der Ionen- als auch auf der Elektronenseite, im Anschluss an die Driftstrecke eine etwa 5 mm lange Nachbeschleunigungsstrecke  $s_N$ . Die Begrenzung zwischen den Streckenabschnitten geschieht auch hier durch ein Metallgitter. Direkt hinter der Nachbeschleunigungsstrecke befindet sich dann der Detektor. Das elektrische Feld in diesem Abschnitt  $s_N$  beträgt auf der Elektronenseite ca. 400 V/cm und auf der Ionen- seite ca. 4000 V/cm und dient dazu, den Teilchen die für die Detektion auf dem Multichannelplate (MCP) nötige Mindestenergie zu geben. Das MCP stellt dabei die erste Instanz des Detektors dar. Die Funktionsweise des MCP und die daraus resultierende Notwendigkeit einer Mindestenergie der Teilchen wird in Kap. 3.5 beschrieben.

### 3.4.1 Die Flugzeitfokussierung

Die Flugzeit der geladenen Fragmente hängt neben ihrer Masse, ihrer Ladung und der angelegten Felder von der Länge der zu durchlaufenden Strecke im Spektrometer ab. Es gilt für die Gesamtflugzeit  $T_{ges}$  des Teilchens in Beschleunigungs- und Driftstrecke:

$$T_{ges} = \frac{v}{a} \pm \sqrt{\frac{v^2 + 2s_B a}{a^2}} + \frac{s_D}{\sqrt{v^2 + 2s_B a}} \quad (3.8)$$

Hierbei ist  $v$  die Startgeschwindigkeit des Teilchens.

Bei einer endlichen Breite des Reaktionsortes weist die Beschleunigungsstrecke für verschiedene Startorte verschiedene Längen auf und die Impulsauflösung in Flugzeitrichtung verschlechtert sich somit. Um diese Unsicherheit im Startort zu beseitigen, wählt man ein Verhältnis von Beschleunigungsstrecke  $s_B$  zu Driftstrecke  $s_D$  des Spektrometerarms von 1:2 [Wil55]. Diese Geometrie errechnet sich in erster Ordnung aus der Unabhängigkeit der Gesamtflugzeit von der exakten Länge der Beschleunigungsstrecke ( $\frac{\partial T_{ges}}{\partial s_B} = 0$ ). Voraussetzung dafür ist allerdings, dass die Energie, die das Teilchen im elektrischen Feld der Beschleunigungsstrecke aufnimmt groß ist gegenüber der Energie, die es aus der Reaktion erhält ( $v^2 \ll 2s_B a$ ).

Eine Ausdehnung der Reaktionszone in Flugzeitrichtung von  $\pm 2$  mm verursacht damit, mit den am Spektrometer angelegten Feldern, in der Flugzeit eines Elektrons mit einer Energie von 10 eV lediglich eine Unsicherheit von  $\Delta T_{ges}/T_{ges} \approx 1/1000$ . In der Flugzeit eines Ions mit einer Energie von 8 eV beträgt die Unsicherheit  $\Delta T_{ges}/T_{ges} \approx 1/400$ .

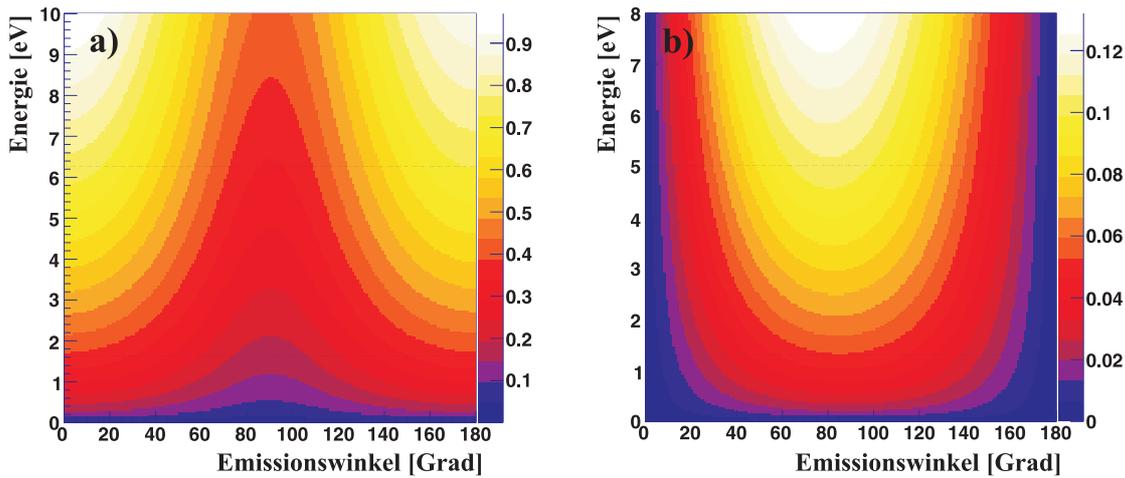
Da es sich bei den Ionen außerdem um ein in einer Coulomb-Explosion fragmentierendes Dimer handelt, wird die Flugzeitfokussierung hier lediglich für die Verbesserung der Auflösung ihres Schwerpunktsimpulses im Laborsystem verwendet. Bei der Berechnung ihrer Relativimpulse im Schwerpunktsystem kann die Breite des Startortes für die Ionen vollkommen vernachlässigt werden (siehe Kap. 4.2).

### 3.4.2 Die Energie- und Winkelauflösung

Die Auflösung der Messung für die beiden Ortsrichtungen senkrecht zur Spektrometerachse wird separat von der Auflösung für die Flugzeitrichtung entlang der Spektrometerachse untersucht, da jeweils andere Parameter die Auflösung bestimmen.

In Flugzeitrichtung wird sie durch die Zeitauflösung des für die Detektion verantwortlichen Multichannelplates (MCP) bestimmt. Sie beträgt ca. 0.2 ns und stellt gegenüber der Zeitauflösung des für die Datenaufnahme verwendeten time to digital converters (TDC) von nur 25 ps den limitierenden Faktor dar.

Die Begrenzung der Auflösung in Ortsrichtung wird durch die Maschenweite der Metallgitter von 250  $\mu\text{m}$  bestimmt, welche sich am Ende sowie zwischen



**Abbildung 3.8:** Berechnung der Auflösung a) der Elektronen mit einer Energie von 0 eV bis 10 eV und b) der Ionen mit einer Energie von 0 eV bis 8 eV für alle Emissionswinkel  $\theta$ .  $\theta = 0^\circ$  und  $180^\circ$  entspricht dabei einer Emission der Teilchen in Flugzeitrichtung und  $\theta = 90^\circ$  einer Emission in Ortsrichtung entlang der Jetausbreitung. Die Farbskala definiert die Auflösung in eV.

der Beschleunigungs- und der Driftstrecke des Spektrometers befinden. Die Unsicherheit in der Ortsbestimmung, welche aus der Zeitauflösung des TDC resultiert, beträgt dagegen lediglich  $100 \mu\text{m}$ .

Zusammen mit der Flugzeitfokussierung ergibt sich mit diesen Parametern, bei einer Größe der Reaktionszone von  $0.4 \text{ mm} \times 0.4 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ , für Elektronen mit einer Energie von 10 eV eine Auflösung von etwa 1 eV in Flugzeitrichtung und etwa 0.3 eV in Ortsrichtung. Für die Ionen beträgt die Auflösung bei einer kinetischen Energie von 8 eV in Flugzeitrichtung etwa 0.01 eV und in Ortsrichtung etwa 0.1 eV. Eine Berechnung der Auflösung für die verschiedenen Emissionsrichtungen  $\theta$  der Ionen und Elektronen ist in Abb. 3.8 dargestellt.

### 3.5 Die Detektoren

Die Detektoren setzen sich aus zwei Hauptbestandteilen zusammen, dem Multichannelplate (MCP) und einer aus Kupferdraht gewickelten Delayline-Anode. Mit Hilfe des MCP wird die Flugzeit bestimmt, aus welcher sich später die  $z$ -Komponente des Impulses der Teilchen berechnen lässt (siehe Kap. 4.2). Die Delayline-Anode, bestehend aus zwei senkrecht zueinander gewickelten Drahtebenen, ist für die Messung der beiden Ortskomponenten  $x$  und  $y$  verantwortlich. Im Folgenden sollen diese beiden Bauteile des Detektors beschrieben werden.

Das MCP stellt die erste Instanz des Detektors dar. Es hat eine Dicke von etwa 1 mm, einen Durchmesser von 80 mm und besteht aus etwa 25  $\mu\text{m}$  breiten Glaskapillaren. Diese sind unter einem gewissen Winkel zum Lot angeordnet und dienen der Verstärkung des auf dem MCP auftreffenden geladenen Fragments. Das primäre Elektron oder Ion löst dabei, sobald es eine gewisse kinetische Energie besitzt, beim Auftreffen auf die Kapillarwand, Sekundärelektronen aus, welche aufgrund einer angelegten Spannung von etwa 1000 V weiter entlang der Kapillaren beschleunigt werden und weitere Sekundärelektronen auslösen. Mit der üblichen Verwendung von zwei hintereinander geschalteten MCPs (Chevron-Anordnung) wird dabei eine Verstärkung des Signals von etwa  $10^6$  erreicht.

Die Elektronenlawine des MCPs wird dann mit einer Spannung von 300 V weiter auf die ortsauflösende Anode beschleunigt. Das induzierte Signal läuft entlang der Anodendrähte zu den beiden Drahtenden, so dass die Ortsinformation aus der Laufzeitdifferenz des Signals auf den Drähten berechnet werden kann. Um den Ort nun in  $x$ - und  $y$ -Richtung bestimmen zu können, besteht die Delayline-Anode aus zwei senkrecht zueinander gewickelten Drahtebenen. Dabei existieren für jede Ebene zwei parallel gewickelte Drähte, ein Referenz- und ein Signaldraht. An dem Signaldraht wird eine etwa 50 V positivere Spannung angelegt, wodurch die negative Elektronenwolke bevorzugt ein Signal auf diesem induziert. Störsignale sind dagegen auf beiden Leitungen gleichermaßen vorhanden, so dass durch die Differenzbildung der auf beiden Leitungen verlaufenden Signale eine Unterdrückung des elektronischen Rauschens erreicht wird.

Während der Laufzeit der Elektronenwolke entlang der Anodendrähte können nur weitere Signale detektiert werden, sobald sie mindestens einen zeitlichen Abstand von 10 bis 15 ns aufweisen. Diese Totzeit entspricht der Breite eines Signalspulses und resultiert aus der Zeit, die für die elektronische Verarbeitung der Signale nötig ist. Für einen geringen zeitlichen Abstand zwischen den Signalen existiert also, für eine quadratische Delaylineanode mit zwei Drahtebenen, ein kreuzförmiger Bereich, innerhalb dessen keine Detektion des zweiten Teilchens möglich ist. Eine ausführliche Darstellung der Totzeiten solch einer quadratischen Anode, sowie einer für Multihit-Experimente<sup>5</sup> verwendeten hexagonalen Anode ist in [Web03] zu finden.

---

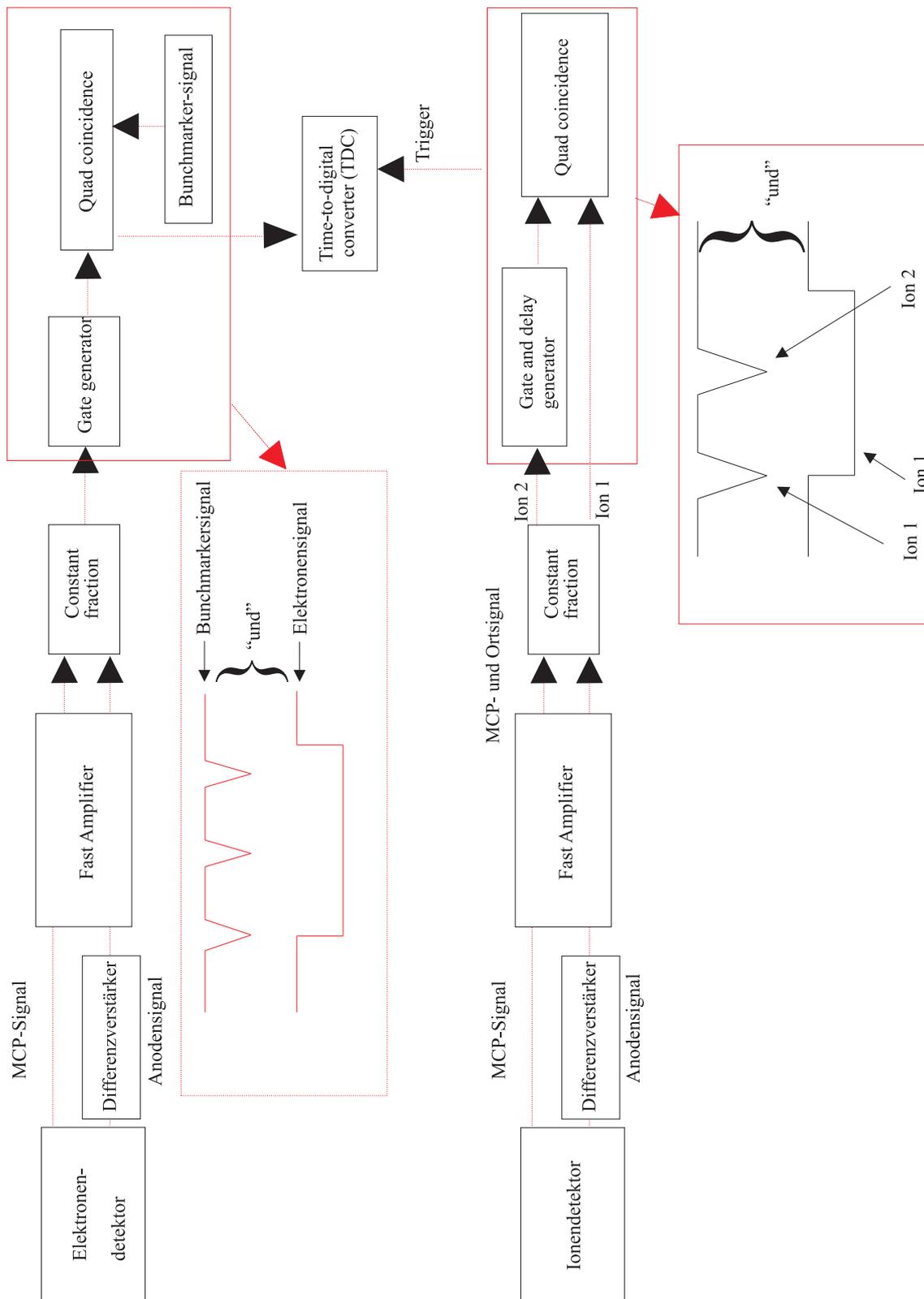
<sup>5</sup>Als Multihit-Experimente werden Messungen bezeichnet, in denen die Fragmente in einem zeitlichen Abstand  $< 10$  ns auf dem Detektor auftreffen.

## 3.6 Die Datenaufnahme

Die Signale des MCP sowie die der Drahtenden von Referenz- und Signalleitung beider senkrecht zueinander gewickelten Anodenebenen müssen nun elektrisch so verarbeitet werden, dass die Flugzeiten und Auftrefforte der Fragmente mit dem Datenaufnahmeprogramm Cobold dargestellt werden können. Die Signalpulse werden dafür zunächst kapazitiv ausgekoppelt, um sie von der am Detektor anliegenden Hochspannung zu separieren. Außerdem wird die Differenzbildung der Signale von Referenz- und Signaldraht mit Hilfe eines Pulstransformators durchgeführt. Die resultierenden vier Anodensignale sowie das MCP-Signal werden dann mit einem 'Fast Amplifier' (schnellen Verstärker) verstärkt und in einen sogenannten Constant Fraction geleitet. Dort werden die analogen Signale in Standard-NIM-Pulse umgewandelt, welche dann mit dem time to digital converter (TDC) ausgelesen werden können. Der Trigger der Messung wird durch eine Ion-Ion Koinzidenz hergestellt, wobei ein Ion ein Zeitfenster von  $6 \mu\text{s}$  öffnet, in welches das Signal eines weiteren Ions fallen muss. Die für die Einstellung des Zeitfensters notwendige Kenntnis über die Flugzeiten der zu messenden Fragmente wird dabei über die Spektrometersimulation gewonnen. Die dabei ermittelte Flugzeitverteilung eines einfach geladenen Neonions liegt zwischen 3730 ns und 5424 ns, die eines zweifach geladenen Neonions befindet sich zwischen 2890 ns und 3560 ns.

Eine weitere Koinzidenz wurde für den Bunchmarker und das Elektronensignal hergestellt, damit die Speicherkapazität des TDC nicht durch die Aufnahme aller, in einem Abstand von ca. 800 ns eintreffenden, Bunchmarkersignale überlastet wird.

Einen Überblick über die elektronische Verarbeitung der Signale des Elektronen- und des Ionendetektors ist in Abb. 3.9 zu finden.



**Abbildung 3.9:** Schematische Zeichnung der elektronischen Datenaufnahme in Verbindung mit der Darstellung der koinzident gemessenen Ionensignale, welche dem TDC als Trigger dienen, sowie der koinzident gemessenen Elektronen- und Bunchmarkersignale. Die in der Darstellung durchgeführte Koinzidenzschaltung gilt allerdings nur für die Signale des MCP. Die Anodensignale werden hinter dem Constant fraction direkt in den TDC weitergeleitet.

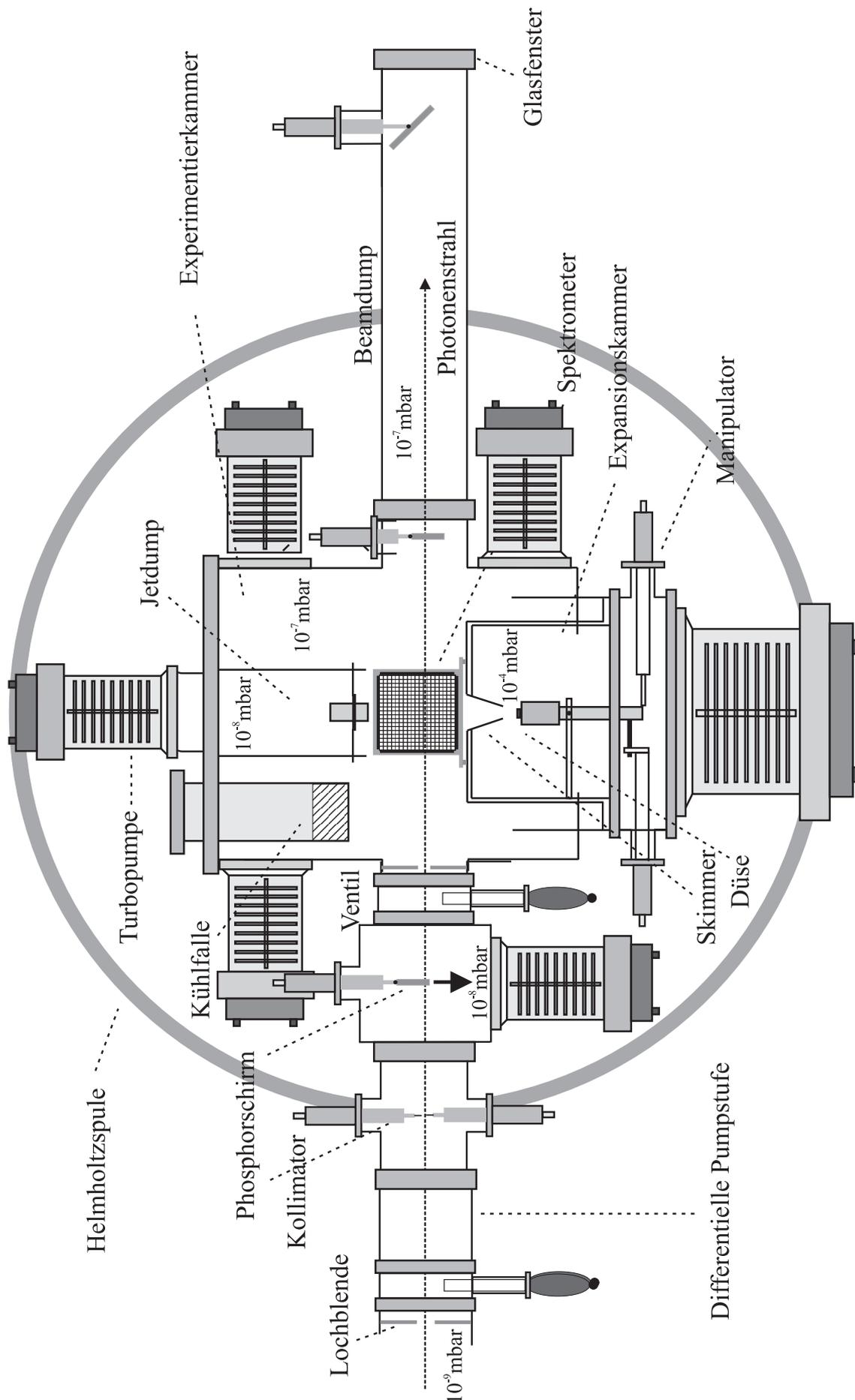
## 3.7 Das Vakuumkammersystem

Für die Notwendigkeit eines Hochvakuumsystems zur Durchführung dieses Experimentes lassen sich mehrere Gründe nennen. Zunächst einmal stellt es die Voraussetzung zur Erzeugung eines Überschallgasjets dar. Des Weiteren soll der Photonenstrahl nur eine Ionisation des am Reaktionsort befindlichen Targets bewirken und nicht zur Ionisation von Restgas führen. Die fragmentierten Teilchen dürfen außerdem auf dem Weg zum Detektor nicht mit anderen sich in der Kammer befindlichen Teilchen stoßen, da dies ihre Trajektorien verändern und somit ihre eigentlichen Startimpulse verfälschen würde. Einen letzten Punkt stellen die Detektoren selber dar, da sie erst ab einem Vakuumdruck von etwa  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar betrieben werden dürfen.

Das Vakuumkammersystem dieser COLTRIMS-Apparatur wird hergestellt aus nicht magnetischen Materialien, um eine Wechselwirkung der Kammer selber mit dem angelegten Magnetfeld zu verhindern. Es besteht hauptsächlich aus drei Stufen, der sogenannten Expansionstufe, der Target- oder Experimentierkammer und dem Jetdump, welche zusammen mit zwei weiteren Kammerabschnitten, der differentiellen Pumpstufe sowie dem 'Beamdump', schematisch in Abb. 3.10 dargestellt sind. Das Vakuum wird in allen Stufen durch Turbomolekularpumpen verschiedener Saugleistungen erzeugt. Diese können allerdings erst ab einem Druck von etwa  $10^{-3}$  mbar betrieben werden, da sie erst in diesem Bereich die notwendige Rotorgeschwindigkeit erreichen bzw. sonst überhitzen würden. Für den gesamten Aufbau existiert also ein Vorvakuumssystem, welches mit Hilfe einer Kombination aus einer Scrollpumpe und einer Rootspumpe einen Vordruck von etwa  $10^{-3}$  mbar besitzt.

In der Expansionsstufe findet zunächst, dem Namen entsprechend, die in Kap. 3.2 beschriebene Überschallexpansion des zu untersuchenden Gases statt. Hier herrscht ohne den Einfluss des Jets ein Druck von etwa  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar. Sobald der Jet eingeschaltet wird, steigt der Druck in der Expansionskammer auf ca.  $4 \cdot 10^{-4}$  mbar. Aufgrund des großen Gasanfalls ist hier zur Erzeugung des Vakuums eine Turbomolekularpumpe mit einer sehr großen Saugleistung von 1000 l/s montiert. Außerdem befinden sich an der Expansionskammer drei Mikrometerschrauben, mit deren Hilfe von außen eine Verschiebung der Düse stattfinden kann.

In der Experimentierkammer werden Photonenstrahl und Gastarget gekreuzt. Das Vakuum von etwa  $2 \cdot 10^{-8}$  mbar wird hier erreicht durch zwei Turbomolekularpumpen mit einer Saugleistung von 260 l/s und einer Turbomolekularpumpen mit einer Saugleistung von 500 l/s. Im entlang der Photonenstrahlachse vorderen und hinteren Bereich der Experimentierkammer



**Abbildung 3.10:** Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus. Die Zeichnung ist nicht skalierbar. Das Original dieser Abbildung stammt aus [Web03].

befindet sich zur Justage der Kammer bzw. des Spektrometers relativ zum Photonenstrahl jeweils ein Phosphorschirm, mit dessen Hilfe der Strahlverlauf sichtbar gemacht werden kann.

Im Jetdump werden alle Gasteilchen des Jets, welche nicht an der Reaktion teilgenommen haben, abgesaugt. Er ist durch ein etwa 5 cm langes und 1 cm breites Röhrchen, das entlang der Achse des Reaktionsortes direkt über dem Spektrometer endet, mit der Experimentierkammer verbunden. Somit soll das überschüssige Gas gut in den Jetdump geleitet werden, ohne dass es wieder in die Experimentierkammer zurückströmt und somit das Vakuum in dieser verschlechtert. Die sich am Jetdump befindliche Turbomolekularpumpe hat eine Saugleistung von 260 l/s. Der im Jetdump herrschende Druck beträgt ohne Jet  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar. Die Anstiege im Dump bei Einschalten des Jets sind in Abb. 3.1 dargestellt. Bei der Einstellung des Jets, welche zur Durchführung der Messung gewählt wurde ( $P_0 = 7.5$  bar,  $T_0 = 180$  K), betrug der Anstieg im Dump etwa  $1.2 \cdot 10^{-6}$  mbar.

Der Beamdump ist ein etwa 1.50 m langes Edelstahlrohr, welches sich entlang der Photonenstrahlrichtung hinter der Reaktionszone befindet. Mit diesem wird verhindert, dass die Photonen, die nicht in der Reaktion absorbiert wurden, an der Experimentierkammerwand reflektiert werden oder Sekundärelektronen auslösen. Schließlich ermöglicht ein am Ende des Beamdumps angebrachtes Glasfenster die Beobachtung des Strahlverlaufs mit Hilfe der in der Experimentierkammer vorhandenen Phosphorschirme.

Ein weiterer sehr wichtiger Bestandteil der Kammer wird durch die differentielle Pumpstufe dargestellt. Dieser etwa 1 m lange Arm verbindet die Experimentierkammer mit dem Strahlrohr der Synchrotronanlage. Da das Vakuum in diesem um etwa drei Größenordnungen besser ist als in der Experimentierkammer, muss durch das differentielle Pumpsystem ein Übergang geschaffen werden. Das Volumen der differentiellen Pumpstufe ist dafür weitaus geringer als das der Experimentierkammer, so dass leichter und vor allem schneller ein ausreichend gutes Vakuum von etwa  $1 \cdot 10^{-9}$  mbar ohne, und  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar mit laufendem Jet erreicht werden kann. Die Abschirmung des Vakuums der differentiellen Pumpstufe zu dem der Experimentierkammer geschieht durch eine Blende mit einem Durchmesser von 10 mm.

## 4. Die Rohdaten und ihre Offlineanalyse

Innerhalb der Messung werden für jedes geladene Fragment 4 Anoden- $(x_1, x_2, y_1, y_2)$  und ein MCP-Signal ( $mcp$ ) in Form von ‘listmode’-Daten gespeichert. Um in der Offline-Analyse die Flugzeit aus dem MCP-Signal zu bestimmen, wird für die Elektronen die Relativzeit zwischen dem Bunchmarker- (Lichtblitz-) Signal ( $bunch$ ) und dem MCP-Signal berechnet. Da nur etwa ein hundertstel der Lichtblitze zur Ionisation des Targets führen, werden für jedes Ereignis mehrere Bunchmarker aufgenommen. Es gilt nun, unter der Bedingung, dass die Flugzeit des Elektrons geringer ist als die Zeit  $t_{rel,bunch}$  zwischen zwei Bunchmarkern, den richtigen, d.h. den das Target ionisierenden Lichtblitz zu finden. Dies lässt sich, bei bekannter Wiederholungsfrequenz, einfach erreichen, indem die Zeit  $t_{rel,bunch}$  sooft von der Flugzeit  $t_e$  abgezogen wird, bis  $t_e$  kleiner ist als  $t_{rel,bunch}$ . Dann gilt:

$$t_e = mcp_e - bunch - t_0 \quad (4.1)$$

Hierbei ist  $t_0$  ein konstanter Faktor zur Bestimmung des absoluten Zeitnullpunkts, wobei das Zeitoffset durch die elektronische Verarbeitungszeit des Signals entsteht. Die Bestimmung des Zeitnullpunkts wird in Kap. 4.1 näher erläutert.

Da die Flugzeit der ionischen Fragmente meist länger ist als die Zeit zwischen zwei Bunchmarkern, wird die Flugzeit der ionischen Fragmente  $t_r$  relativ zur Flugzeit der Elektronen berechnet:

$$t_r = mcp_r - mcp_e + t_e \quad (4.2)$$

Die Auftrefforte der Elektronen und Ionen berechnen sich aus der Differenz der Laufzeiten  $t_{x_1}$ ,  $t_{x_2}$ ,  $t_{y_1}$  und  $t_{y_2}$  des Signals zu beiden Enden des Anodendrahtes, multipliziert mit einem Konvertierungsfaktor, welcher die Umrechnung zwischen den Laufzeiten [ns] in die Auftrefforte der Teilchen [mm] bestimmt:

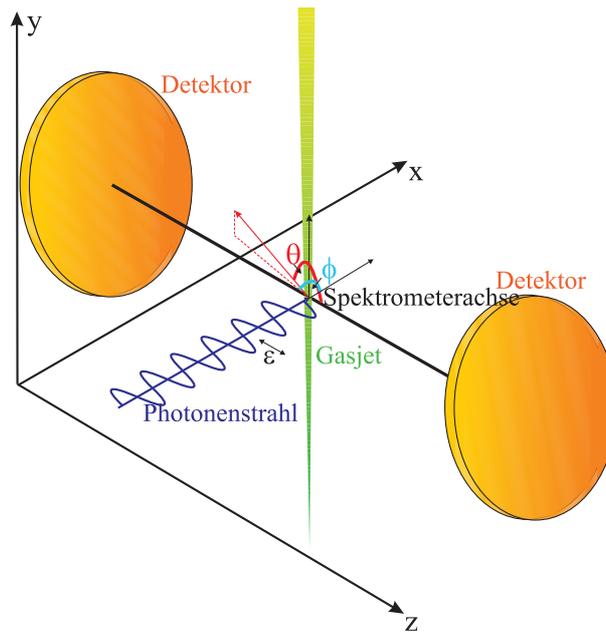
$$\begin{aligned} x_e &= (t_{x_{e1}} - t_{x_{e2}}) \cdot x_{e, scale} - x_{e0} \\ y_e &= (t_{y_{e1}} - t_{y_{e2}}) \cdot y_{e, scale} - y_{e0} \\ x_r &= (t_{x_{r1}} - t_{x_{r2}}) \cdot x_{r, scale} - x_{r0} \\ y_r &= (t_{y_{r1}} - t_{y_{r2}}) \cdot y_{r, scale} - y_{r0}, \end{aligned} \quad (4.3)$$

Die Kalibration dieser Konvertierungsfaktoren kann durch eine Lochmaske geschehen, welche vor dem Detektor angebracht und durch eine Alphaquelle bestrahlt wird [Web03a]. Eine andere Möglichkeit ist es, die Daten eines schon untersuchten Atoms oder Moleküls aus einer Vergleichsmessung heranzuziehen. In dieser Messung wurde die  $1s$  Photoionisation von  $N_2$  als Vergleichssystem zur Kalibration der Detektoren benutzt. Die Faktoren  $x_0$  und  $y_0$  dienen der Kalibration des Ortsnullpunktes auf dem Detektor. Dieser kann durch den Offset der Fragmente aufgrund der Jetgeschwindigkeit (siehe Kap.: 3.2) gegenüber dem Reaktionsort verschoben sein. Ein weiterer Grund für die Notwendigkeit der Ortsnullpunktkalibrierung ist die Möglichkeit eines nicht exakt parallel zur Spektrometerachse verlaufenden Magnetfeldes.

Treffen zwei Teilchen innerhalb der Signallaufzeiten auf der Anode auf, können sich die einzelnen Signalpulse eines Ereignisses vermischen. Um dies zu erkennen, werden die Summenlaufzeiten  $ts_x$  und  $ts_y$  der Anode bestimmt. Diese werden relativ zum MCP-Signal berechnet und besitzen für jede Drahtebene der Anode einen konstanten Wert:

$$\begin{aligned} ts_x &= x_1 + x_2 - 2 \cdot mcp \\ ts_y &= y_1 + y_2 - 2 \cdot mcp \end{aligned} \quad (4.4)$$

Aus den Flugzeiten und Orten lassen sich anschließend über einfache Bewegungsgleichungen die Initialimpulse der Ionen und der Elektronen berech-



**Abbildung 4.1:** Das für dieses Experiment gültige Koordinatensystem: Die  $x$ - und die  $y$ -Achse spannen die Detektorebene auf, die  $z$ -Achse repräsentiert die Spektrometerachse. Der Photonenstrahl verläuft in  $x$ -Richtung, die lineare Polarisation  $\vec{\epsilon}$  des Lichtes in  $z$ -Richtung. Der Überschallgasjets breitet sich entlang der  $y$ -Achse aus. Die Winkel  $\phi$  und  $\theta$  beschreiben den Azimutalwinkel und Polarwinkel bezüglich der  $z$ -Achse.

nen, aus welchen dann auf die Energie sowie die Emissionsrichtung der Teilchen geschlossen werden kann (siehe Kap.: 4.2). Jedoch soll im folgenden Kapitel zunächst die Kalibrierung von  $t_0$  und  $(x_0, y_0)$  aus den Gleichungen 4.1 und 4.3 beschrieben werden.

Um eine bessere Vorstellung der für die Beschreibung der Reaktion relevanten Größen zu bekommen, sei hier auf das in Abb. 4.1 dargestellte Koordinatensystem verwiesen. Die  $x$ - und die  $y$ -Koordinate definieren hierbei die Detektorebene, die  $z$ -Achse entspricht der Spektrometerachse sowie der linearen Polarisation  $\vec{\epsilon}$  des Lichtes. Die Richtung des Photonenstrahls verläuft entlang der  $x$ -Achse, die des gerichteten Gasjets entlang der  $y$ -Achse. Die Emissionsrichtung der Fragmente wird in diesem Koordinatensystem durch den Azimutalwinkel  $\phi$  und den Polarwinkel  $\theta$  bezüglich der  $z$ -Achse beschrieben.

## 4.1 Eichung der experimentellen Parameter

Der Nullpunkt der Flugzeit  $t_0$  und des Reaktionsortes  $(x_0, y_0)$  der Teilchen muß ermittelt werden, um die absoluten physikalischen Größen, Impuls und Energie, berechnen zu können. Hierfür wird zunächst  $t_0$  durch eine Eichung von Größe und Richtung des magnetischen sowie des elektrischen Feldes bestimmt. Im Anschluss daran lassen sich, unter Voraussetzung der geeichten Felder,  $x_0$  und  $y_0$  ermitteln.

### 4.1.1 Eichung des Magnetfeldes

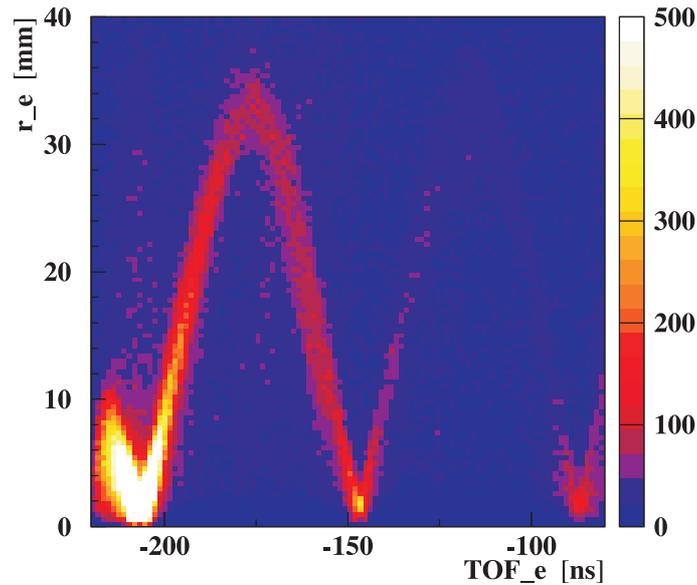
Das homogene Magnetfeld zwingt die sehr leichten Elektronen nach der Reaktion auf Kreisbahnen, um sie mit einem möglichst großen Raumwinkel auf dem Detektor erfassen zu können. Der Gyrationradius sowie die Gyrationperiode der Elektronen können dazu genutzt werden, die Richtung und die Größe des Magnetfeldes zu eichen und somit den absoluten Zeitnullpunkt zu bestimmen.

Der Weg der Elektronen zum Detektor verläuft auf Spiralbahnen um die Spektrometerachse. Die Elektronen erreichen also nach jeweils einer Gyrationperiode, projiziert auf die Detektorebene, wieder den gleichen Ort, an dem sie sich zum Zeitpunkt der Reaktion befanden. In einem sogenannten 'Wiggle'-Spektrum, in welchem die Flugzeit der Elektronen in Abhängigkeit von ihrer radialen Auslenkung auf dem Detektor dargestellt ist, ergibt sich somit eine Knotenstruktur (siehe Abb.: 4.2). Der Abstand von Knoten zu Knoten in diesem Spektrum entspricht gerade der Gyrationperiode  $t_{gyr}$  der Elektronen im Magnetfeld  $B$  und erlaubt somit die Berechnung von  $B$  über folgenden Zusammenhang:

$$B[G] = 357.2 \cdot \frac{1}{t_{gyr}[ns]} \quad (4.5)$$

Durch die Kenntnis der Flugzeit, bei der die jeweiligen Knoten auftreten, lässt sich dann durch Extrapolation der Zeitpunkt des nullten Knotens, der absolute Zeitnullpunkt bestimmen. In Abb. 4.2 ist das 'Wiggle'-Spektrum für das hier durchgeführte Experiment dargestellt. Zu sehen sind der erste, zweite und dritte Knoten. Die Gyrationperiode beträgt 59.5 ns und entspricht somit einem Magnetfeld  $B$  von 6 Gauss. Die daraus extrapolierte Lage des nullten Knotens, und damit der Zeitnullpunkt  $t_0$ , befindet sich bei -266 ns.

Um mehrere Knoten im Spektrum sichtbar zu machen, ist es nötig, durch Variation des elektrischen Feldes sowie der kinetischen Energie der Elektronen, eine Verschiebung sowie eine Verbreiterung der Flugzeitverteilung der Elektronen zu erzeugen. Innerhalb der 'echten' Messung muss dann die gesamte Flugzeitverteilung der Elektronen eines relevanten Energiebereichs für das gewählte elektrische Feld zwischen zwei Knoten liegen, da in diesem Bereich die größte Spannweite im Ort existiert und somit die höchste Auflösung erzielt wird.



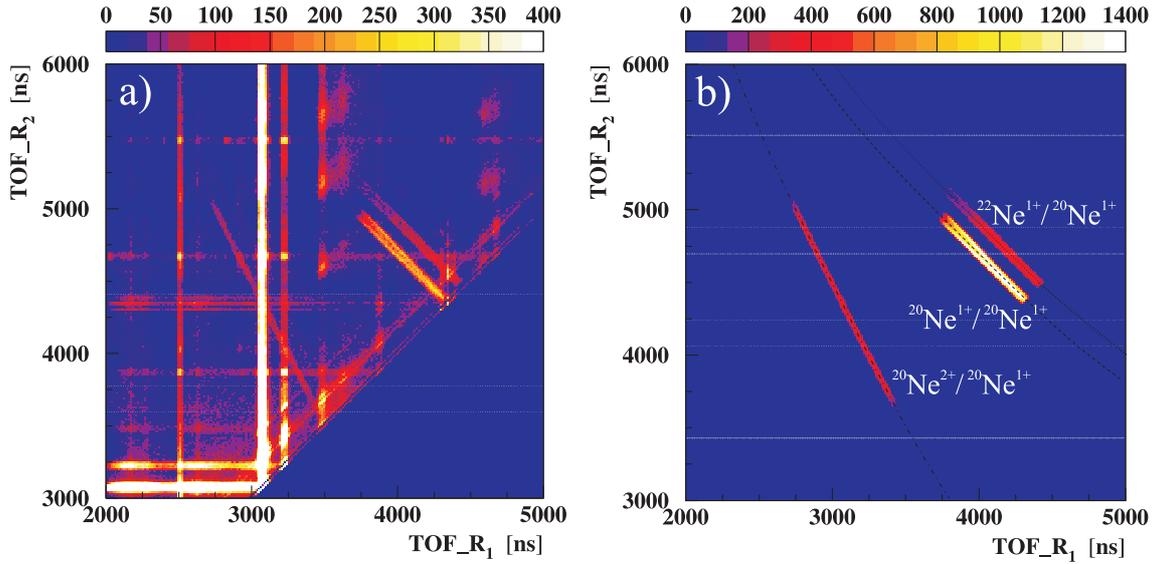
**Abbildung 4.2:** 'Wiggle-Spektrum': aufgetragen ist die Flugzeit der Elektronen gegen die radiale Auslenkung dieser auf dem Detektor. Das Spektrum wurde bei einem elektrischen Feld von 0 bis 3 V/cm und Elektronen mit einer kinetischen Energie von 10 eV aufgenommen. Zu sehen sind der 1., 2. und 3. Knoten mit einer Gyrationperiode von 59.5 ns. Der daraus extrapolierte Zeitnullpunkt liegt bei -266 ns.

### 4.1.2 Eichung des elektrischen Feldes und der Spektrometergeometrie

Die bei der Reaktion entstandenen Elektronen und Ionen werden durch das am Spektrometer anliegende elektrische Feld auf die Detektoren geführt. Die Längen der verschiedenen Strecken des Spektrometers werden dabei vorher mit einer Schieblehre vermessen. Diese Längenbestimmung stellt allerdings für die Auswertung der Daten keine ausreichend genaue Messmethode dar. Die Größe des elektrischen Feldes wird am Netzteil abgelesen, wobei dieser Wert durch am Spektrometer oder in dem Netzteil vorhandene Widerstände nicht das exakt anliegende elektrische Feld wiedergibt. Eine sehr genaue Bestimmung dieser Größen ist dagegen in der Offlineanalyse anhand der Flugzeitverteilung der Ionen eines in einer Coulomb-Explosion fragmentierenden diatomaren Systems möglich.

Die beiden Neonatome stehen sich dabei nach der Reaktion positiv geladen gegenüber und stoßen sich unter  $180^\circ$  voneinander ab. Es gilt Impulserhaltung ( $m_1 v_1 = m_2 v_2$ ), über welche sich die Flugzeit des ersten Ions  $T_{1ges}$  in Abhängigkeit der Flugzeit des zweiten Ions  $T_{2ges}$  beschreiben lässt.

$$T_{2ges}(T_{1ges}) = \frac{m_1 v_1}{m_2 a} \pm \sqrt{\frac{m_1^2 v_1^2}{m_2^2} + 2s_B a} + \frac{s_D}{\sqrt{\frac{m_1^2 v_1^2}{m_2^2} + 2s_B a}} \quad (4.6)$$



**Abbildung 4.3:** Photoion-Photoion-Coincidence- (PIPICO-) Spektrum für die verschiedenen Ladungsaufbrüche des Neondimers im Anschluss an die  $1s$  Photoionisation. a) zeigt das Rohdatenspektrum, b) ist das Spektrum nach der Beseitigung von falschen Koinzidenzen (siehe Kap. 4.3) durch die Forderung der Impulserhaltung in allen drei Komponenten. a) ist für eine niedrigere absolute Anzahl an Ereignissen dargestellt als b).

Die Herleitung dieser Gleichung ist in [Krei05] zu finden. Die gesamte Flugzeit  $T_{ges}$  eines Ions setzt sich hierbei zusammen aus der Flugzeit  $t_{rB}$  in der Beschleunigungsstrecke  $s_B$  und der Flugzeit  $t_{rD}$  in der Driftstrecke  $s_D$  des Spektrometers. Sie lässt sich durch einfache Newton'sche Bewegungsgleichungen beschreiben und ist in Gleichung 3.8 dargestellt.

Die simulierte Funktion 4.6 wird nun durch Variation des elektrischen Feldes sowie der Strecken  $s_B$  und  $s_D$  an die gemessene Flugzeitverteilung angepasst. Hierfür ist in Abb. 4.3 die nach der Photoionisation des Neondimers gemessene Flugzeitverteilung der Ionen in einem sogenannten 'PIPICO' (= Photoion Photoion Coincidence)-Spektrum dargestellt, wobei die Flugzeit des ersten Ions auf der  $x$ -Achse und die des zweiten Ions auf der  $y$ -Achse aufgetragen wird. Die Definition des ersten bzw. zweiten Ions ist dabei allein abhängig von der Reihenfolge, in der sie auf dem Detektor auftreffen. Zu sehen sind in Abb. 4.3b) die Ladungsaufbrüche von  $^{20,22}\text{Ne}_2$  in  $\text{Ne}^{1+}/\text{Ne}^{1+}$  und in  $\text{Ne}^{2+}/\text{Ne}^{1+}$ . Außerdem ist der Aufbruch in zwei einfach geladene Ionen auch für das Isotop  $^{20,22}\text{Ne}$  zu erkennen. Die schwarzen Kurven in Abb. 4.3b) repräsentieren die für die jeweiligen Massen und Ladungsaufbrüche berechneten Funktionen  $T_{2ges}(T_{1ges})$ . Ein weiteres Beispiel für ein PIPICO-Spektrum ist in Kap. 2.6.1.1 für  $\text{Ar}_2$  dargestellt, in welchem nach der Ionisation der  $1s$  Schale bis zu vierfach geladene Ionen zu beobachten sind.

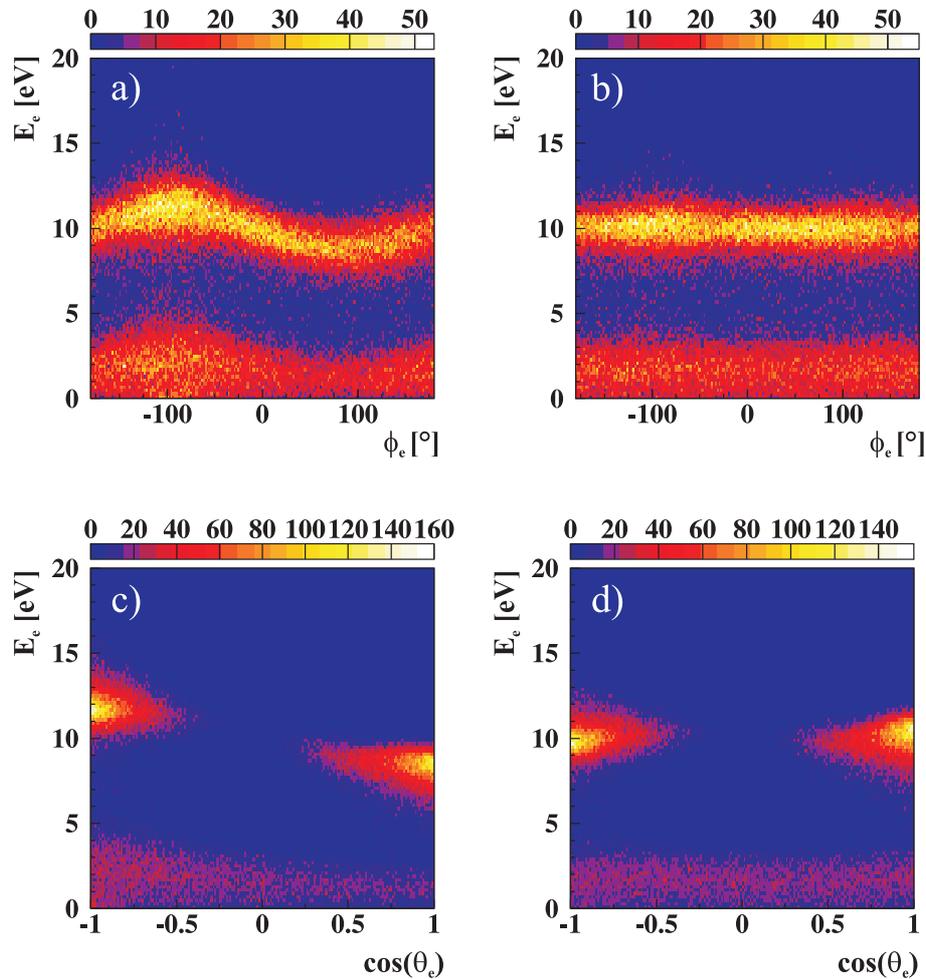
In dem PIPICO-Spektrum treten trotz der gültigen Impulserhaltung keine scharfen Flugzeitlinien auf. Dies liegt in erster Linie am Rückstoßimpuls, den

die Ionen durch die hochenergetischen Augerelektronen erfahren. Die Verbreiterung der Linien ist dabei für den Fall des Ladungsaufbruchs  $\text{Ne}^{2+} + \text{Ne}^{1+}$  nur halb so groß wie für den Fall des symmetrischen Ladungsaufbruchs  $\text{Ne}^{1+} + \text{Ne}^{1+}$ , da die aus dem Rückstoß des Augerelektrons resultierende Verschiebung der Flugzeit eines doppelt geladenes Ions nur die Hälfte von der eines einfach geladenes Ions beträgt.

### 4.1.3 Eichung des Reaktionsnullpunktes

Nachdem die am Spektrometer anliegenden Felder sowie die Spektrometergeometrie kalibriert sind, lässt sich die Abweichung des Ortsnullpunkts auf dem Detektor gegenüber dem Ort des Reaktionsvolumens beseitigen. Diese Kalibrierung geschieht durch die Berechnung des Polar- ( $\theta$ ) und Azimutal- ( $\phi$ ) winkels der Teilchen bezüglich der Spektrometerachse.

Betrachtet man diese Winkel jeweils in Abhängigkeit von der Energie der Elektronen bzw. Ionen, so erkennt man für eine Übereinstimmung von Reaktionsvolumen und Detektormittelpunkt eine horizontale Gerade. Abweichungen des Reaktionsortes vom Detektormittelpunkt machen sich in dem Spektrum durch eine Wellenstruktur bemerkbar. Der Detektormittelpunkt stellt in diesem Fall nicht das Zentrum der Impulskugel und somit nicht den Reaktionsnullpunkt dar, so dass  $x_0, y_0$ , und unter Umständen auch nochmal  $t_0$ , variiert werden müssen. Dieses Spektrum erlaubt so eine sehr genaue Bestimmung des Reaktionsnullpunkts. In Abb. 4.4 sind die Winkel  $\theta_e$  und  $\phi_e$  in Abhängigkeit der Elektronenenergie für einen gegenüber der Reaktionszone verschobenen Detektormittelpunkt (Abb. 4.4 a,c) und für einen mit dieser übereinstimmenden Detektormittelpunkt (Abb. 4.4 b,d) gezeigt.



**Abbildung 4.4:** Darstellung des Kosinus des Polarwinkels  $\cos(\theta_e)$  und des Azimutalwinkels  $\phi_e$  zur Spektrometerachse der Elektronen in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Elektronen. a) und c) zeigen die Spektren für den Fall, dass der Detektormittelpunkt gegenüber der Reaktionszone in  $x$ - und  $y$ -Richtung (a) sowie in  $z$ -Richtung (c) verschoben ist. Im Fall einer Übereinstimmung der Nullpunkte ist dagegen in b) und d) für jeden beliebigen Emissionswinkel der gleiche Energiewert zu erkennen. Die Aufweitung der Verteilung der kinetischen Energie in b) unter  $\pm 90^\circ$  ist auf die größere Unsicherheit im Reaktionsort entlang  $x$ , d.h. entlang des Photonenstrahls und der damit verbundenen schlechteren Energieauflösung in dieser Richtung zurückzuführen.

## 4.2 Berechnung der Impulse

Nachdem der Reaktionsnullpunkt sowie das elektrische und das magnetische Feld kalibriert wurden, können die Impulse aus den Flugzeiten und den Auftrefforten der Ionen und Elektronen des bei der Innerschalen-Photoionisation fragmentierten  $\text{Ne}_2$  berechnet werden. Dabei wird die Impulskomponente in Flugzeitrichtung ( $z$ -Richtung) sowohl für die Ionen ( $p_{rz}$ ) als auch für die Elektronen ( $p_{ez}$ ) durch das Lösen folgender, kubischer Gleichung bestimmt:

$$v^3 + \left(\frac{1}{2}aT_{ges} - \frac{s_B + s_D}{T_{ges}}\right) \cdot v^2 + 2as_Bv + a^2s_BT_{ges} - \frac{1}{2}\frac{as_D^2}{T_{ges}} - 2\frac{(s_B + s_D) \cdot s_Ba}{T_{ges}} = 0 \quad (4.7)$$

$T_{ges}$  ist hierbei die Gesamtflugzeit der Teilchen im Spektrometer,  $s_B$  und  $s_D$  definieren die Beschleunigungs- und die Driftstrecke,  $a$  ist die Beschleunigung, die die Fragmente in der Strecke  $s_B$  erfahren und  $v$  ist die Startgeschwindigkeit der Teilchen nach der Reaktion. Herleiten lässt sich die Gleichung aus den Bewegungsgleichungen der Teilchen in der Beschleunigungs- und der Driftstrecke des Spektrometers (siehe [Krei05]).

Die Impulse in  $z$ -Richtung lassen sich dann aus der Initialgeschwindigkeit  $v$  der Elektronen bzw. Ionen berechnen:

$$\begin{aligned} p_{ez} &= v_e m_e \\ p_{rz} &= v_r m_r \end{aligned} \quad (4.8)$$

Die Impulskomponenten in  $x$ - und  $y$ -Richtung werden für die Ionen über den einfachen linearen Zusammenhang aus den Auftrefforten  $x_r$  und  $y_r$  der Ionen auf dem Detektor bestimmt:

$$\begin{aligned} p_{rx} &= \frac{x_r \cdot m}{T_{ges}} \\ p_{ry} &= \frac{y_r \cdot m}{T_{ges}} \end{aligned} \quad (4.9)$$

Für die Elektronen gilt aufgrund des überlagerten homogenen Magnetfeldes ein etwas komplizierterer Zusammenhang zwischen dem Ort  $x_e$ ,  $y_e$  und ihrem Impuls  $p_{ex}$  und  $p_{ey}$ . Die gültigen Bewegungsgleichungen lauten hier:

$$\begin{aligned} m_e \ddot{x} &= e \dot{y} B_z \\ m_e \ddot{y} &= -e \dot{x} B_z \end{aligned} \quad (4.10)$$

Dieses gekoppelte Differentialgleichungssystem kann entkoppelt betrachtet werden, da sowohl das elektrische als auch das magnetische Feld parallel zur Spektrometerachse  $z$  verlaufen. Die Lösungen für die Anfangsbedingungen  $x(0) = 0$  und  $y(0) = 0$  sehen dann folgendermaßen aus [Hat04]:

$$\begin{aligned} x(t) &= \frac{v_y}{\omega} (1 - \cos(\omega t)) + \frac{v_x}{\omega} \sin(\omega t) \\ y(t) &= \frac{v_x}{\omega} (\cos(\omega t) - 1) + \frac{v_y}{\omega} \sin(\omega t), \end{aligned} \quad (4.11)$$

wobei  $\omega$  die Zyklotronfrequenz darstellt. Für die Impulse der Elektronen gilt damit:

$$\begin{aligned} p_{ex} &= v_x m = \frac{-xa - by}{a^2 + b^2} \\ p_{ey} &= v_y m = \frac{xb - ay}{a^2 + b^2} \end{aligned} \quad (4.12)$$

wobei:

$$\begin{aligned} a &= \frac{1 - \cos(\omega t)}{\omega} \\ b &= \frac{\sin(\omega t)}{\omega} \end{aligned} \quad (4.13)$$

Man hat nun für jedes Teilchen die Impulskomponenten in alle drei Richtungen bestimmt und besitzt somit die Information über die gesamte Kinematik nach der Reaktion.

Eine weitaus wichtigere Größe als die Einzelimpulse der Ionen zur Analyse der physikalischen Zusammenhänge in diesem Experiment stellt jedoch der Relativimpuls  $p_{rel} = (p_{r1} - p_{r2})/2$  der Ionen des Coulomb-explodierenden Dimers dar. Mit diesem lässt sich die kinetische Energie der beiden Ionen ( $KER$ ) aus folgendem einfachen Zusammenhang berechnen:

$$p_{rel} = \sqrt{2\mu KER} \quad (4.14)$$

wobei  $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$  die reduzierte Masse des diatomaren Systems ist.

Über den  $KER$  erhält man dann mit Gl. 2.36 den internuklearen Abstand  $R$  der Ionen zum Zeitpunkt der Reaktion. Außerdem lässt sich aus der Richtung von  $p_{rel}$  die Stellung der Dimerachse im Raum bestimmen. Der Relativimpuls gibt nämlich gerade die Richtung an, mit der sich die beiden Fragmente unter  $180^\circ$  in der Coulomb-Explosion voneinander abstoßen. Da der Auger- und ICD-Zerfall des Neondimers schnell (ca. 80 fs) gegenüber der Rotation des Dimers (ca. 30 ps) geschieht, ist die sogenannte 'Axial-Recoil-Approximation' erfüllt und der Relativimpuls entspricht der Stellung der Dimerachse zum Zeitpunkt der Reaktion mit ausreichender Genauigkeit. Da nun die für die Ergebnisse dieses Experimentes interessante Größe gerade die Winkelverteilung der Elektronen im dimerfesten Koordinatensystem ist, muss die Stellung der Dimerachse und dafür der Relativimpuls mit einer hohen Genauigkeit bekannt sein.

Der Relativimpuls ermittelt sich aus der Differenz der Einzelimpulse der Ionen, welche sich wiederum aus dem Ort sowie der Flugzeit der Fragmente berechnen. Die bereits in Kap. 4.1.2 beschriebene, auf der Targetausdehnung basierende, Unsicherheit in den Messgrößen kann im Schwerpunktsystem für die vollständige Fragmentation eines Moleküls nachträglich in der Offline-Analyse in allen drei Raumrichtungen beseitigt werden. Dabei wird die Unabhängigkeit der Relativimpulse der Ionen eines Ereignisses von dem Reaktionsort ausgenutzt. Es wird davon ausgegangen, dass die Ionen nur relativ zueinander Energie besitzen, der Schwerpunktsimpuls der beiden Ionen also gleich Null ist. Die Jetgeschwindigkeit  $v_{jet}$ , die die Teilchen aufgrund ihrer gerichteten Bewegung entlang der  $y$ -Achse im Überschallgasjet haben (siehe Kap. 3.2), wird dafür bei der Berechnung der  $y$ -Komponente des relativen Ionenimpulses abgezogen. Die Gleichungen zur Berechnung des vom Reaktionsort unabhängigen Relativimpulses sehen folgendermaßen aus [Jah05]:

$$\begin{aligned}
p_{relx} &= m_1 \cdot m_2 \frac{x_{r1} - x_{r2}}{T_{ges2} \cdot m_1 + T_{ges1} \cdot m_2} \\
p_{rely} &= m_1 \cdot m_2 \frac{(y_{r1} - y_{r2}) + v_{jet}(T_{ges2} - T_{ges1})}{T_{ges2} \cdot m_1 + T_{ges1} \cdot m_2} \\
p_{relz} &= \frac{E T_{ges2}^2 \cdot q_2 \cdot m_1 - T_{ges1}^2 \cdot q_1 \cdot m_2}{2 T_{ges1} \cdot m_2 + T_{ges2} \cdot m_1} \tag{4.15}
\end{aligned}$$

### 4.3 Die Koinzidenzmessung zur Beseitigung des Untergrundes

Mit Hilfe der in Kap. 4.1.2 beschriebenen Impulserhaltung lässt sich neben der Eichung des elektrischen Feldes ein Ausschluss des Untergrundes erreichen. Neben dem eigentlichen Target in Form eines kalten Überschallgasjets befinden sich nämlich auch warmes Restgas oder Verunreinigungen in der Experimentierkammer. Das COLTRIMS-Verfahren erlaubt zunächst eine erste grobe Untergrundeliminierung durch die Ausführung einer Koinzidenzmessung. Das Neondimer fragmentiert bei der Photoionisation der innersten Schale in zwei Ionen und mindestens zwei Elektronen. Diese landen innerhalb einer gewissen Zeitspanne auf dem Ionen- bzw. Elektronendetektor. In dieser Messung wurde nun für die Datenaufnahme verlangt, dass nur die Ereignisse registriert werden, bei denen zwei Ionen innerhalb ihrer Gesamtflugzeit die Detektoren erreichen, so dass schon während der Messung viele unerwünschte Ereignisse unterdrückt wurden. Allerdings kommt es innerhalb der Koinzidenzmessung oft zu falschen, zufälligen Koinzidenzen. Diese lassen sich nachträglich in der Analyse der Daten durch die Forderung nach Impulserhaltung in allen drei Raumrichtungen  $p_x$ ,  $p_y$  und  $p_z$  von den 'echten' Ereignissen separieren. Übrig bleiben dann nahezu nur die erwünschten Aufbrüche des Neondimers, was sich z. Bsp. in dem in Abb. 4.3 dargestellten PIPICO-Spektrum äußert, wobei Abb. 4.3a) die Flugzeitlinien vor und Abb. 4.3b) die Flugzeitlinien nach dem Ausschluss der falschen Koinzidenzen zeigt.

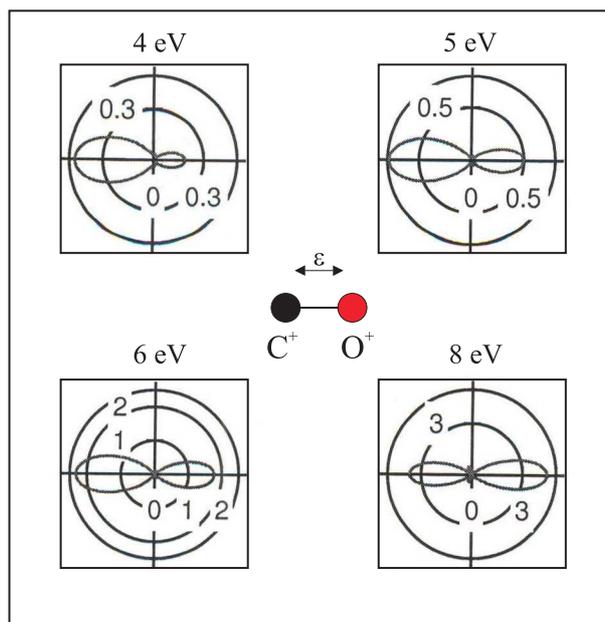




## 5. Ergebnisse und Diskussion

Die Motivation dieses Experimentes ist die Untersuchung der seit vielen Jahren diskutierten Frage nach der Lokalisierung oder Delokalisierung von Innerschalenvakanzen. Die Problemstellung wird in dieser Arbeit am Beispiel der K-Schale des Neondimers erörtert. In den vorigen Kapiteln wurden die für dieses Experiment zugrunde liegenden physikalischen Zusammenhänge sowie der heutige Stand der Forschung auf diesem Gebiet erläutert. Die Winkelverteilung der  $1s$  Photoelektronen im dimerfesten Koordinatensystem stellte sich dabei als geeignete Messgröße zur Untersuchung dieses Problems heraus: Während eine auftretende Asymmetrie in der Elektronenwinkelverteilung zu beiden Enden des homonuklearen Dimers  $\text{Ne}_2$  eine lokalisierte Innerschalenvakanz zugrunde legt, stellt für die meisten Elektronenenergien eine zu beiden Enden der Dimerachse symmetrische Winkelverteilung ein Indiz für eine kohärente Überlagerung der 'rechten' und der 'linken' Vakanz und somit die Existenz symmetrisierter delokalierter Orbitale im Neondimer dar. In einigen Fällen kann eine symmetrische Winkelverteilung allerdings auch durch die passende kinetische Energie des im Molekülpotential gestreuten Elektrons bzw. den passenden internuklearen Abstand des Moleküls für den lokalisierten Fall auftreten. So kann z. Bsp. die Winkelverteilung in dem heteronuklearen System CO für eine bestimmte Elektronenenergie symmetrisch sein, obwohl allein durch die verschiedenen Ionisationsenergien von C und O eine lokalisierte Ionisation stattfindet. Die Winkelverteilungen der  $1s$  Photoelektronen verschiedener Energien sind für das CO Molekül in Abb. 5.1 dargestellt.

Diese Abhängigkeit zwischen der Winkelverteilung und der kinetischen Energie der Elektronen wurde auch in einer Arbeit von Zimmermann *et al.* ge-



**Abbildung 5.1:** Berechnete Winkelverteilung der Kohlenstoff-1s Photoelektronen [Mui]. Die kinetische Energie der Elektronen beträgt 4 eV, 5 eV, 6 eV und 8 eV. Die Molekülachse ist parallel zur Polarisationsrichtung  $\vec{\epsilon}$  des Lichts gewählt.

funden (siehe Abb. 2 in [Zim08]). Darin konnten in dem Emissionsspektrum der K-Schalen Elektronen des CO-Moleküls Interferenzstrukturen beobachtet werden, welche denen des homonuklearen  $N_2$ -Moleküls ähneln. Die Begründung für das Auftreten der Interferenzstruktur in dem homonuklearen System basiert dabei, analog zu dem klassischen Doppelspaltexperiment, auf einer kohärenten Überlagerung der von beiden Seiten bzw. Atomen gleichzeitig emittierten Elektronenwelle. Für den Fall des nun lokalisiert ionisierten CO-Moleküls lässt sich die Interferenzstruktur dagegen ausschließlich durch die Überlagerung der direkten und der intramolekular gestreuten Elektronenwelle erklären, wobei die Symmetrie der sich ergebenden Interferenzstruktur abhängig von der kinetischen Energie der Elektronen ist.

Für das Neondimer wird die Abhängigkeit der Winkelverteilung von der kinetischen Energie der Elektronen in Kap. 5.5.3.3 vorgestellt.

Die experimentelle Durchführung mit der COLTRIMS-Technik wurde in Kap. 3 vorgestellt. Im Anschluss an die in Kap. 4 beschriebene Kalibration der Rohdaten folgt nun in diesem Teil der Arbeit die Darstellung der Ergebnisse der  $1s$  Photoionisation des Neondimers, welche als Instrument zur Untersuchung der Lokalisierung oder Delokalisierung sowohl der K-Schalen-Elektronen als auch der in den Relaxationsprozessen emittierten Valenzelektronen von  $Ne_2$  dient. Die Ionisation wurde mit einer Photonenenergie von 880.2 eV, d.h. 10 eV über der  $1s$ -Ionisationsschwelle von Neon, durchgeführt. Das Neondimer relaxiert im Anschluss an die Ionisation durch den Auger-

zerfall (siehe Kap.: 2.6.1.1) sowie den interatomic Coulombic decay (ICD) (siehe Kap.: 2.6.2.1) bzw. den (Radiative) Charge Transfer ((R)CT) (siehe Kap.: 2.6.2.2) und fragmentiert im Endzustand unter  $180^\circ$  in einer Coulomb-Explosion in die Ladungsaufbrüche  $\text{Ne}^{2+} + \text{Ne}^{1+}$  (asymmetrischer Aufbruch) bzw.  $\text{Ne}^{1+} + \text{Ne}^{1+}$  (symmetrischer Aufbruch).

Anhand des asymmetrischen Ladungsaufbruchs wird dann die Lokalisierung der Vakanzen untersucht, da nur in diesem eine Unterscheidung beider Neonatome nach der Fragmentation möglich ist und somit eine eventuelle Asymmetrie in der Elektronenwinkelverteilung erkannt werden kann.

Im Verlauf des folgenden Kapitels werden nun zunächst die Impulse und die kinetischen Energien der aus der Reaktion entstandenen Fragmente gezeigt. Anhand der Energien lassen sich dann die verschiedenen auftretenden Zerfallskanäle identifizieren, wobei die stattfindenden ICD-Prozesse in den einzelnen Kanälen anhand der Energieverteilung der ICD-Elektronen untereinander und mit theoretischen Vorhersagen verglichen und analysiert werden. Am Ende des Kapitels steht die Präsentation der Winkelverteilungen der K-Schalen-Photoelektronen sowie der sekundären Valenzelektronen bezüglich der Dimerachse für die jeweiligen Zerfallskanäle, mit deren Hilfe die Frage nach der Lokalisierung oder Delokalisierung der Vakanzen im Neondimer beantwortet wird.

## 5.1 Impulsverteilung der Fragmente

Gemessen werden die Flugzeiten und Orte der aus der  $1s$  Photoionisation entstehenden Ionen und Elektronen des Neondimers, wobei die Detektion der Ionen eines Ereignisses in Koinzidenz geschieht. Die aus den Flugzeiten und Orten berechneten Impulse der Teilchen werden in diesem Kapitel präsentiert. Hierbei können, da die Elektronen und Ionen auf verschiedenen Detektoren gemessen wurden, ihre Bewegungen separat betrachtet werden. Wir beginnen mit der Diskussion der Ergebnisse für die Elektronen. Ihre Impulse berechnen sich gemäß den Gleichungen 4.8 und 4.12 aus ihren Flugzeiten von der Reaktionszone bis zum MCP und ihren Auftrefforten auf der Delaylineanode des Detektors.

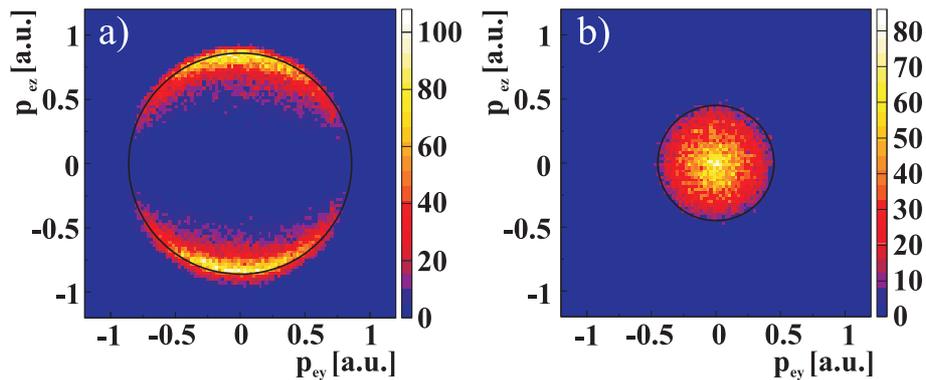
Die in dieser Reaktion möglichen, zu detektierenden Elektronen sind das  $1s$  Photoelektron sowie das in der Relaxation des Dimers emittierte Auger- und ICD-Elektron. Dabei wird zunächst das erste den Detektor erreichende Elektron ausgewertet. Dies ist, je nach Emissionsrichtung, in den meisten Fällen entweder das Photoelektron oder das ICD-Elektron, da diese niederenergetischen Elektronen bei dem gewählten Spektrometerdesign (siehe Kap. 3.4)

mit einer  $4\pi$ -Raumwinkelakzeptanz detektiert werden können. Eine Messung der hochenergetischen Augerelektronen ist dagegen nur für einen Raumwinkel von  $\pm 3^\circ$  möglich. In diesen Fällen ist dann das Augerelektron das erste auf dem Detektor auftreffende Elektron und für die Analyse dieser Ereignisse wird das zweite gemessene Elektron verwendet.

Die Impulse sind mit der Energie der Teilchen über den Zusammenhang  $p = \sqrt{2mE}$  verknüpft. Eine Kugelschale im Impulsraum entspricht dabei einer festen kinetischen Energie der Teilchen. In Abb. 5.2a) ist die Impulsverteilung der Photoelektronen dargestellt, wobei hier die  $y$ -Komponente (Richtung des Gasjets) des Impulses  $p_{ey}$  auf der  $x$ -Achse gegen die  $z$ -Komponente (Polarisationsrichtung des Lichts)  $p_{ez}$  auf der  $y$ -Achse aufgezeigt ist. Das hier verwendete laborfeste Koordinatensystem ist in Abb. 4.1 zu finden. Abb. 5.2a) spiegelt die Dipolverteilung wider, welche die Photoelektronen um die, entlang der  $z$ -Achse verlaufende, lineare Polarisation des Lichtes aufweisen (siehe Kap.: 2.5.1). Der Impuls von 0.86 a.u. entspricht gerade der kinetischen Energie von 10 eV, welche die  $1s$  Photoelektronen durch die Ionisation mit Photonen der Energie von 880.2 eV besitzen müssen. Dieser Impulswert ist in Abb. 5.2a) durch den schwarzen Ring gekennzeichnet. Abb. 5.2b) repräsentiert die Impulsverteilung  $p_{ey}$  gegen  $p_{ez}$  der ICD-Elektronen. Im Vergleich zu den Impulsen der Photoelektronen weist die Impulsverteilung der ICD-Elektronen keine Dipolstruktur entlang der Polarisationsrichtung  $z$  auf. Dies ist damit zu begründen, dass es sich bei dem ICD-Prozess um einen mehrstufigen Zerfallsprozess handelt und so keine direkte Abhängigkeit des Elektrons von der Polarisation des Lichts existiert. Der schwarze Ring in Abb. 5.2b) beschreibt eine Impulskugelschale von 0.45 a.u. Dieser Impuls entspricht einer maximalen kinetischen Energie des ICD-Elektrons von ca. 2.8 eV<sup>1</sup>.

Eine Betrachtung der Impulse der hochenergetischen Augerelektronen ist, für die Fälle, in denen das Augerelektron nicht detektiert wird, durch die Impulserhaltung der einzelnen Fragmente eines Aufbruchs möglich. So lässt sich aus der Messung aller anderen Fragmente der Impuls des hochenergetischen Augerelektrons berechnen. In dieser Messung existieren zwei verschiedene Ladungsaufbrüche  $\text{Ne}^{1+} + \text{Ne}^{1+}$  und  $\text{Ne}^{2+} + \text{Ne}^{1+}$ , so dass es sich um einen 4-Teilchen- und einen 5-Teilchen-Aufbruch handelt. Die Berechnung des Impulses des Augerelektrons bei einem 4-Teilchen-Aufbruch (2 Ionen, 1 Augerelektron, ein Photoelektron) ist für eine wie in dieser Arbeit durchgeführte Messung nur eines Elektrons, exakt möglich, bei einem

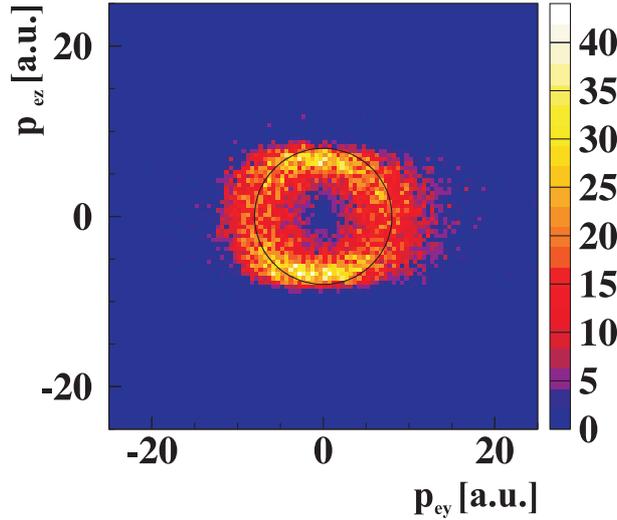
<sup>1</sup>Die maximale kinetische Energie des ICD-Elektrons ist dabei abhängig vom jeweiligen Zerfallskanal (siehe Kap.: 5.4). Die hier dargestellten Verteilungen repräsentieren die Impulse des IC-Zerfalls durch Austausch eines virtuellen Photons im asymmetrischen Ladungsaufbruch des Neondimers (beschrieben als Kanal C) in Kap. 5.3.2.1)



**Abbildung 5.2:** Darstellung der Impulskomponenten  $p_{ey}$  gegen  $p_{ez}$  a) der Photoelektronen sowie b) der ICD-Elektronen in atomaren Einheiten [a.u.]. Der schwarze Ring stellt jeweils die Impulskugel dar, die der maximalen kinetischen Energie der Elektronen entspricht. In a) hat der Ring einen Radius von 0.86 a.u., entsprechend einer kinetischen Energie von 10 eV, in b) beträgt der Ringradius 0.45 a.u., die entsprechende kinetische Energie liegt bei 2.8 eV. Entlang der Polarisationsrichtung  $z$  des Lichtes erkennt man in a) die Dipolverteilung der Photoelektronen, während die beim Zerfall des Moleküls emittierten ICD-Elektronen keine Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung aufweisen.

5-Teilchenaufbruch (2 Ionen, 1 Augerelektron, ein Photoelektron, ein ICD-Elektron), wie er im asymmetrischen Ladungsaufbruch des Neondimers stattfindet, ist er dagegen durch einen Fehler behaftet, da entweder das Photo- oder das ICD-Elektron gemessen wird. Mit einem Impuls der Photo- und ICD-Elektronen von ca. 0.5 bis 0.9 a.u. und einem Impuls der Augerelektronen von ca. 8 a.u. liegt die Größe des Fehlers bei etwa 10 %. Der Impuls des Augerelektrons ist in Abb. 5.3 für den 4-Teilchen-Ladungsaufbruch  $\text{Ne}^{1+} + \text{Ne}^{1+}$  dargestellt. Aufgetragen sind dabei, wie in Abb. 5.2, die Komponenten in Ausbreitungsrichtung des Gasjets ( $p_{ey}$ ) auf der  $x$ -Achse und in Polarisationsrichtung ( $p_{ez}$ ) auf der  $y$ -Achse, wobei hier ein Schnitt der Impulskugel mit einer Breite von  $\pm 12^\circ$  um die  $x$ -Achse dargestellt ist. Der schwarze Ring beschreibt einen Impuls von 8 a.u.. Deutlich zu erkennen ist, dass die Auflösung in Polarisationsrichtung, welche gleichzeitig auch der Flugzeitrichtung entspricht, aufgrund der Flugzeitfokussierung deutlich besser ist als die Auflösung in Richtung des Gasjets. Während entlang der Flugzeitrichtung nahezu die 8 a.u. aus Abb. 5.3 abgelesen werden können, ist der Impuls des Augerelektrons entlang der Ausbreitungsrichtung des Gasjets bis auf einen maximalen Impuls von etwa 14 a.u. ausgewaschen.

Im weiteren Verlauf des Kapitels werden nun die Ionenimpulse diskutiert. Die Masse der ionischen Fragmente ist nahezu um einen Faktor  $4 \cdot 10^4$  größer als die der Elektronen. Mit einer aus der Coulombexplosion resultierenden kinetischen Energie ( $KER$ ), die in der gleichen Größenordnung wie die der Elektronen liegt, besitzen die Ionen somit einen um einen Faktor  $\sqrt{4 \cdot 10^4}$  größeren Impuls als die Elektronen. In Abb. 5.4 ist die Impulsverteilung der Io-

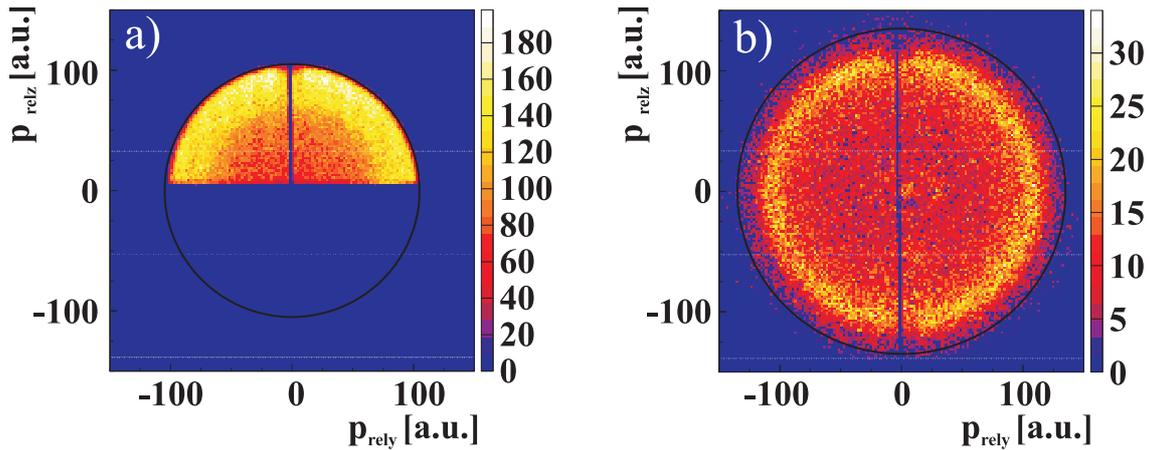


**Abbildung 5.3:** Darstellung der Impulskomponenten  $p_{ey}$  gegen  $p_{ez}$  der Augerelektronen in atomaren Einheiten [a.u.]. Der schwarze Ring stellt einen Impuls von 8 a.u. dar. Entlang der Polarisationsrichtung  $z$  ist die Auflösung auf dem berechneten Impuls des Augerelektrons wesentlich besser als in Ausbreitungsrichtung  $y$  des Gasjets.

nen dargestellt, wobei auch hier, wie in Abb. 5.2, die  $y$ - und die  $z$ -Komponente gegeneinander aufgetragen sind. Abb.5.4a) zeigt die Relativimpulse  $p_{rely}$  gegen  $p_{relz}$ , den die ionischen Fragmente des symmetrischen Ladungsaufbruches  $\text{Ne}^{1+} / \text{Ne}^{1+}$  relativ zueinander aufweisen, während Abb. 5.4b) die Relativimpulse des asymmetrischen Ladungsaufbruches  $\text{Ne}^{2+} + \text{Ne}^{1+}$  präsentiert.<sup>2</sup> Entsprechend der Impulsverteilung der Elektronen weist auch die der Ionen die Form einer Kugel auf und der schwarze Ring repräsentiert die Kugelschale, welche dem maximalen  $KER$  der Fragmente entspricht. In Abb. 5.4a) stellt der Ring eine Kugelschale von 105 a.u. dar. Dieser Impuls korrespondiert zu einem  $KER$  von 8 eV<sup>3</sup>. In Abb. 5.4b) repräsentiert der Ring einen Impuls von 135 a.u., welcher einem  $KER$  von 13.5 eV entspricht. Das Fehlen der Ereignisse für  $p_{rely} = 0$  in Abb. 5.4a) und b) resultiert aus dem Ausschluss der Fälle, bei denen beide Ionen entlang der Spektrometerachse fragmentieren und somit in der Mitte des Detektors auftreffen. Diese in der Mitte des Detektors landenden Ereignisse werden überlagert durch alle ionisierten Neonmonomere (diese stellen etwa 99 % des Gases dar, siehe Kap.: 3.2.1), da diese keine Coulomb-Explosion erfahren und somit nahezu keine Anfangsenergie aus der Reaktion erhalten. Für den Ladungsaufbruch in die Ionen  $\text{Ne}^{1+} + \text{Ne}^{1+}$  ist aus Symmetriegründen nur die halbe Impulskugel zu sehen, da die Fragmente bei ihrer Detektion ausschließlich durch ihre Reihenfolge definiert werden. Die beiden einfachgeladenen Neonionen sind dabei

<sup>2</sup>Für diese Abbildung wurde statt den Einzelimpulsen der Relativimpuls der Ionen gewählt, da sich aus diesem gemäß Gleichung 4.14 der für dieses Experiment relevante Kinetic Energy Release ( $KER$ ) ableiten lässt.

<sup>3</sup> $KER = p_{rel}^2 / 2\mu$ , wobei  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

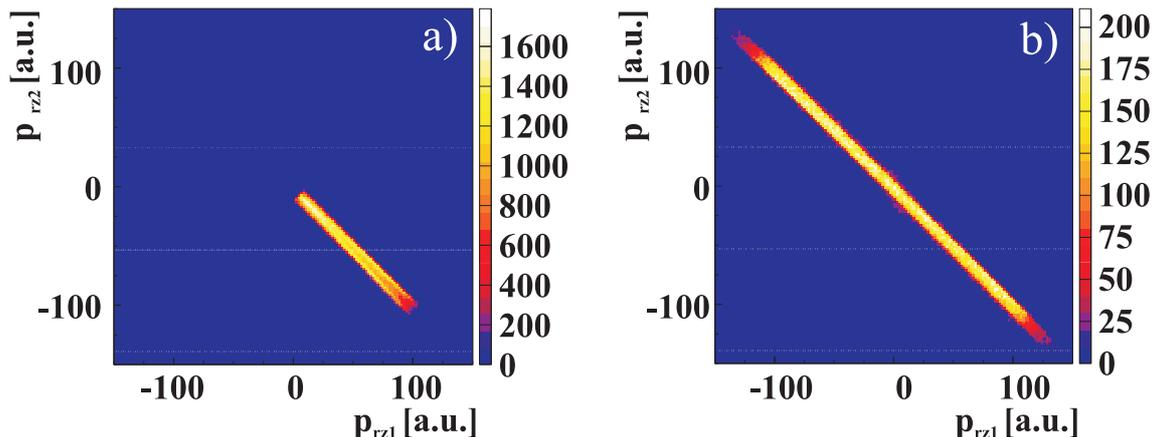


**Abbildung 5.4:** Darstellung der Komponenten  $y$  und  $z$  des Relativimpulses der Ionen in atomaren Einheiten. a) zeigt die Impulskugel für den symmetrischen Ladungsaufbruch  $\text{Ne}^{1+} + \text{Ne}^{1+}$ , b) für den asymmetrischen Ladungsaufbruch  $\text{Ne}^{2+} + \text{Ne}^{1+}$  des Dimers. Aufgrund der Ununterscheidbarkeit der Ionen in a) ist hier nur die halbe Impulskugel zu sehen. Der schwarze Ring repräsentiert jeweils die Impulskugelschale von a) 105 a.u. entsprechend einem maximalen  $KER$  der Ionen von 8 eV und b) 135 a.u. entsprechend einem maximalen  $KER$  von 13.5 eV.

ununterscheidbar voneinander, wodurch sich in Flugzeitrichtung  $z$  für jeden Aufbruchwinkel des Dimers ausschließlich positive Impulse errechnen.

Mit Hilfe der Einzelimpulse lässt sich sehr anschaulich die Coulomb-Explosion der Ionen unter  $180^\circ$  darstellen. Dafür trägt man die Impulse der beiden fragmentierenden Neonionen komponentenweise gegeneinander auf. In Abb. 5.5 ist hierfür der Impuls in  $z$ -Richtung des ersten Ions ( $p_{rz1}$ ) gegen den des zweiten gemessenen Ions ( $p_{rz2}$ ) aufgetragen. Zu erkennen ist der gleich große aber entgegengesetzt gerichtete Impuls beider Ionen aus der Coulomb-Explosion. Abb. 5.5a) zeigt die Impulse der Ionen des symmetrischen Ladungsaufbruchs in  $\text{Ne}^{1+} + \text{Ne}^{1+}$ , wobei auch hier wie in Abb. 5.4a) aus Symmetriegründen nur die positive Hälfte der Verteilung zu sehen ist. Abb. 5.5b) repräsentiert die Impulse des asymmetrischen Ladungsaufbruchs des Dimers in die Fragmente  $\text{Ne}^{2+} + \text{Ne}^{1+}$ .

Die Breite der Impulsbalken ist auf den Rückstoßimpuls der emittierten Elektronen, insbesondere des hochenergetischen Augerelektrons, auf den Schwerpunkt der ionischen Fragmente zurückzuführen. Ein hochenergetisches Augerelektron mit einer Energie von ca. 800 eV existiert in beiden Aufbruchkanälen, so dass sich in beiden Fällen das Elektron mit einem Impuls  $p_e$  von ca. 8 a.u. von dem Schwerpunkt der Ionen abstößt. Zusätzlich existiert nun für den symmetrischen Ladungsaufbruch eine scharfe zweigeteilte Struktur innerhalb des Impulsbalkens. Diese V-förmige Struktur indiziert eigentlich eine bevorzugt entlang der Dimerachse stattfindende Emission des Augerelektrons, jedoch kann damit diese Struktur hier nicht begründet werden,



**Abbildung 5.5:** Spektrum der Einzelimpulse der Neonionen für den symmetrischen (a) und den asymmetrischen (b) Ladungsaufbruch von  $\text{Ne}_2$ . Aufgetragen ist die  $z$ -Komponente des ersten gemessenen Ions gegen die  $z$ -Komponente des zweiten Ions in atomaren Einheiten. Zu erkennen ist der jeweils gleich große aber entgegengerichtete Impuls beider ionischen Fragmente.

da eine Bestimmung der Emissionsrichtung des Augerelektrons bezüglich der Dimerachse aufgrund des im Anschluss an den Augerzerfall stattfindenden sehr langsamen Relaxationsprozesses nicht möglich ist<sup>4</sup>. Ihr Ursprung konnte bis jetzt noch nicht geklärt werden.

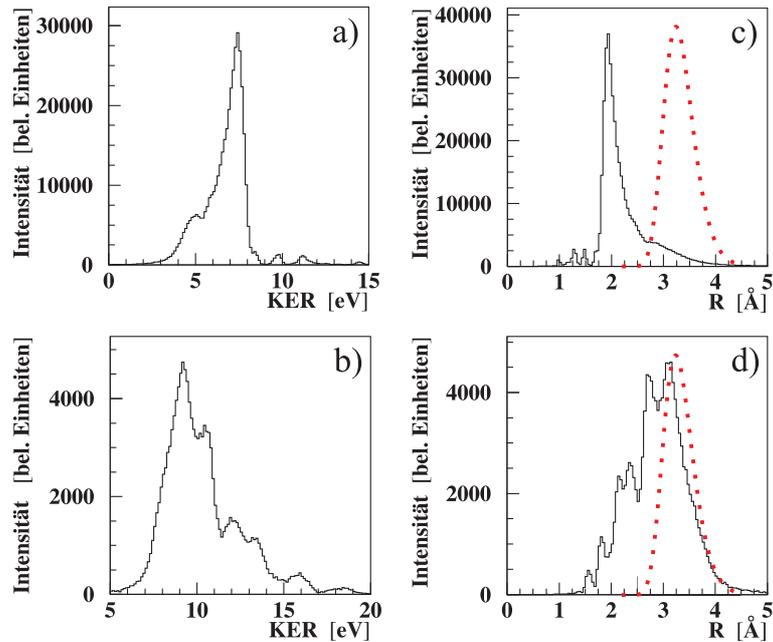
## 5.2 Die Energien der Fragmente

In diesem Kapitel werden die kinetischen Energien der Ionen sowie die kinetischen Energien der Elektronen und ihre Abhängigkeit voneinander für beide Ladungsaufbrüche diskutiert.

Betrachten wir zunächst die Ergebnisse für die ionischen Fragmente. Hierfür ist in Abb. 5.6a) der  $KER$  des symmetrischen Ladungsaufbruchs in die ionischen Fragmente  $\text{Ne}^{1+} + \text{Ne}^{1+}$  und in 5.6b) des asymmetrischen Ladungsaufbruchs in  $\text{Ne}^{2+} + \text{Ne}^{1+}$  dargestellt.<sup>5</sup> Der  $KER$  gibt nach dem in Gleichung 2.36 beschriebenen Zusammenhang ( $KER \propto 1/R$ ) den internuklearen Abstand  $R$  zum Zeitpunkt der Coulomb-Explosion des Dimers wider. Wie in Kap. 2.5 erläutert, gilt diese Näherung nur für große internukleare Abstände, so kann sie z. Bsp. in Abb. 5.13 bei einem internuklearen Abstand von  $2 \text{ \AA}$  zu einem Fehler in der Energie von etwa  $2 \text{ eV}$  führen. In Spektrum 5.6c) und d) ist die sich aus dem gemessenen  $KER$  ergebende Abstandsverteilung zum Zeitpunkt

<sup>4</sup>Der hier stattfindende Radiative Charge Transfer wird in Kap. 2.6.2.2 beschrieben, die Unabhängigkeit der Emissionsrichtung der Elektronen von der Dimerachse aufgrund des langsamen Zerfalls wird in Kap. 5.5 erläutert.

<sup>5</sup>In den in Abb. 5.6 dargestellten Spektren wurde innerhalb beider Ladungsaufbrüche jeweils über die verschiedenen Zerfallskanäle integriert. Die einzelnen Kanäle werden in Kap. 5.3 ausführlich behandelt.



**Abbildung 5.6:** Darstellung der Verteilung des Kinetic Energy Release ( $KER$ ) des symmetrischen Ladungsaufbruch in die ionischen Fragmente  $Ne^{1+} + Ne^{1+}$  in Spektrum a) und des asymmetrischen Ladungsaufbruch  $Ne^{2+} + Ne^{1+}$  in Spektrum b). Die rechte Spalte der Abbildung zeigt die daraus berechneten Abstandverteilungen für den symmetrischen Aufbruch in c) und den asymmetrischen Aufbruch in d). In c) und d) ist zum Vergleich die berechnete Abstandsverteilung der Grundzustandswellenfunktion von  $Ne_2$  durch die rot gepunktete Kurve dargestellt.

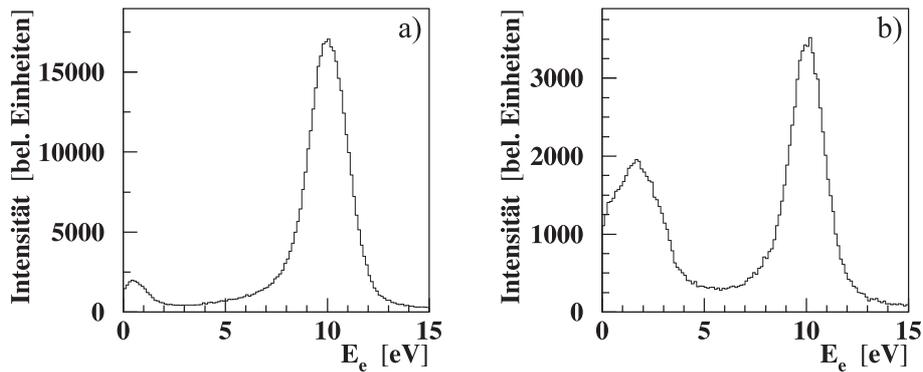
der Coulomb-Explosion des Neondimers gezeigt. Ist die Relaxation nach der Photoionisation des Dimers schnell im Vergleich zur Vibrationsbewegung der Kerne, so lässt sich aus der  $KER$ -Verteilung gerade der mittlere internukleare Abstand  $R_0$  des Dimers im Grundzustand ermitteln. Die Vibrationsperiode der Kerne in  $Ne_2(1s^{-1})$  liegt im Mittel bei etwa 300 fs [Dem08]. Ein Augerzerfall mit einer Zerfallsdauer von nur etwa 2.5 fs [Sto08a] ist somit unabhängig von  $R$ . Kernbewegungen während dieses Prozesses sind somit nicht vorhanden bzw. vernachlässigbar klein. Die Zerfallsdauer eines interatomaren Zerfalls ist dagegen vergleichbar mit der Periodendauer der Kernvibration des Neondimers im Zustand  $Ne^{2+}(2s^{-1}2p^{-1}) / Ne$  von 350 fs. So liegt sie z.Bsp. für den IC-Zerfall bei etwa 80 fs [San01, San03] und für den Radiative Charge Transfer sogar bei etwa 100 ps [Zob01]. Die gemessene  $KER$ -Verteilung spiegelt somit eine Abstandsverteilung zum Zeitpunkt der Coulomb-Explosion des Dimers wider, welche, gegenüber dem Betragsquadrat der Grundzustandswellenfunktion, je nach Art des interatomaren Zerfalls, zwischen 0.2 Å und mehr als 1 Å verschoben ist.

In Abb. 5.6c) und d) ist die aus der Grundzustandswellenfunktion berechnete Abstandsverteilung des Neondimers [Dem08] durch die rot gepunktete Kurve dargestellt. Ihr Maximum liegt bei etwa 3.25 Å und somit im Be-

reich von  $R_0 \approx 3.1 \text{ \AA}$ .  $R_0$  entspricht einem  $KER$  von ca. 4.7 eV im symmetrischen ( $\text{Ne}^{1+} + \text{Ne}^{1+}$ ) und ca. 9.4 eV im asymmetrischen Ladungsaufbruch ( $\text{Ne}^{2+} + \text{Ne}^{1+}$ ). Aus Spektrum 5.6a) und c) lässt sich daher abschätzen, dass die Relaxation in etwa nur 10% der Fälle schnell genug verläuft, um eine Fragmentation in  $\text{Ne}^{1+} + \text{Ne}^{1+}$  im Bereich von  $R_0$  des  $\text{Ne}_2$ -Grundzustands zu beobachten. Die meisten Ereignisse weisen auf ein deutlich kleineres  $R$  mit einem ausgeprägten Maximum bei etwa  $2 \text{ \AA}$  bzw. auf einen größeren  $KER$  von etwa 7 eV (siehe Abb. 5.6a)) hin. Etwa 50% der asymmetrischen Ladungsaufbrüche finden im Bereich des mittleren internuklearen Abstands des  $\text{Ne}_2$ -Grundzustands von  $3.1 \text{ \AA}$  statt (siehe Abb. 5.6d)). Die übrigen Fragmentationen in  $\text{Ne}^{2+} + \text{Ne}^{1+}$  treten, wie auch im symmetrischen Ladungsaufbruch, bei weitaus kleinerem  $R$  (etwa  $1.5 \text{ \AA} - 2.6 \text{ \AA}$ ) bzw. bei größerem  $KER$  (etwa 11 eV - 19 eV) auf (siehe Abb. 5.6d) bzw. b)), so dass es sich auch hier um Zerfälle handelt, deren Dauer vergleichbar oder größer ist als die 350 fs der Kernvibration des Neondimers. In Kap. 5.4 wird der Einfluss der Vibrationsbewegung der Kerne während des elektronischen Zerfalls des Neondimers anhand der Energieverteilung der ICD-Elektronen eines ICD-Kanals des symmetrischen sowie des asymmetrischen Ladungsaufbruchs detaillierter behandelt.

Widmen wir uns nun den kinetischen Energien der Elektronen. In Abb. 5.7 sind die kinetischen Energien  $E_e$  der bei der  $1s$  Photoionisation und der anschließenden Relaxation des Neondimers emittierten Elektronen für den symmetrischen (Abb. 5.7a)) und den asymmetrischen Ladungsaufbruch (Abb. 5.7b)) gezeigt, wobei auch hier jeweils über die einzelnen Zerfallskanäle innerhalb der beiden Ladungsaufbrüche integriert wurde. Neben den Photoelektronen mit einer kinetischen Energie von 10 eV sind für beide Aufbruchkanäle jeweils niederenergetischere Elektronen im Bereich von 0 eV bis 2 eV im Fall des symmetrischen Ladungsaufbruch bzw. 0 eV bis 4 eV im Fall des asymmetrischen Ladungsaufbruch zu beobachten. Ein Zuwachs von Elektronen in diesem Energiebereich bei der Wahl einer Photonenenergie über der  $2s$  Schwelle von Neon wurde 2003 in einer Arbeit von Marburger *et al.* als Indiz für den ICD-Prozess in größeren Neonclustern interpretiert [Mar03]. Einen eindeutigen Nachweis des ICD-Prozesses kann allerdings erst durch eine koinzidente Messung der Ionen und Elektronen, wie sie in dieser Arbeit durchgeführt wurde, geliefert werden.

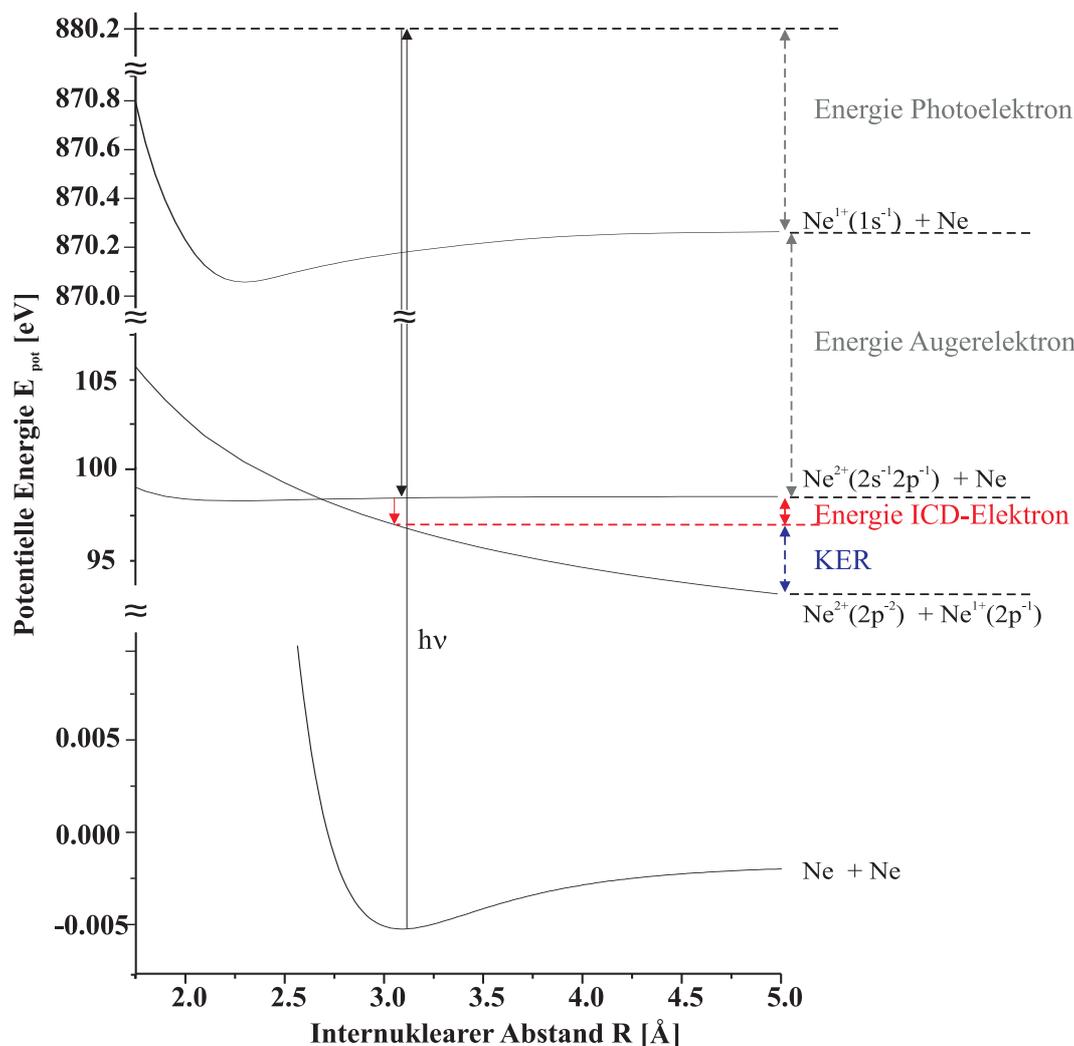
Um also auszuschließen, dass es sich bei den niederenergetischen Elektronen um Sekundärelektronen handelt, also innerhalb des Clusters gestreute Photoelektronen, welche aufgrund der Streuung kinetische Energie verlieren, wird deshalb im weiteren Verlauf des Kapitels die Abhängigkeit der Energien der in Koinzidenz gemessenen Elektronen und Ionen zueinander



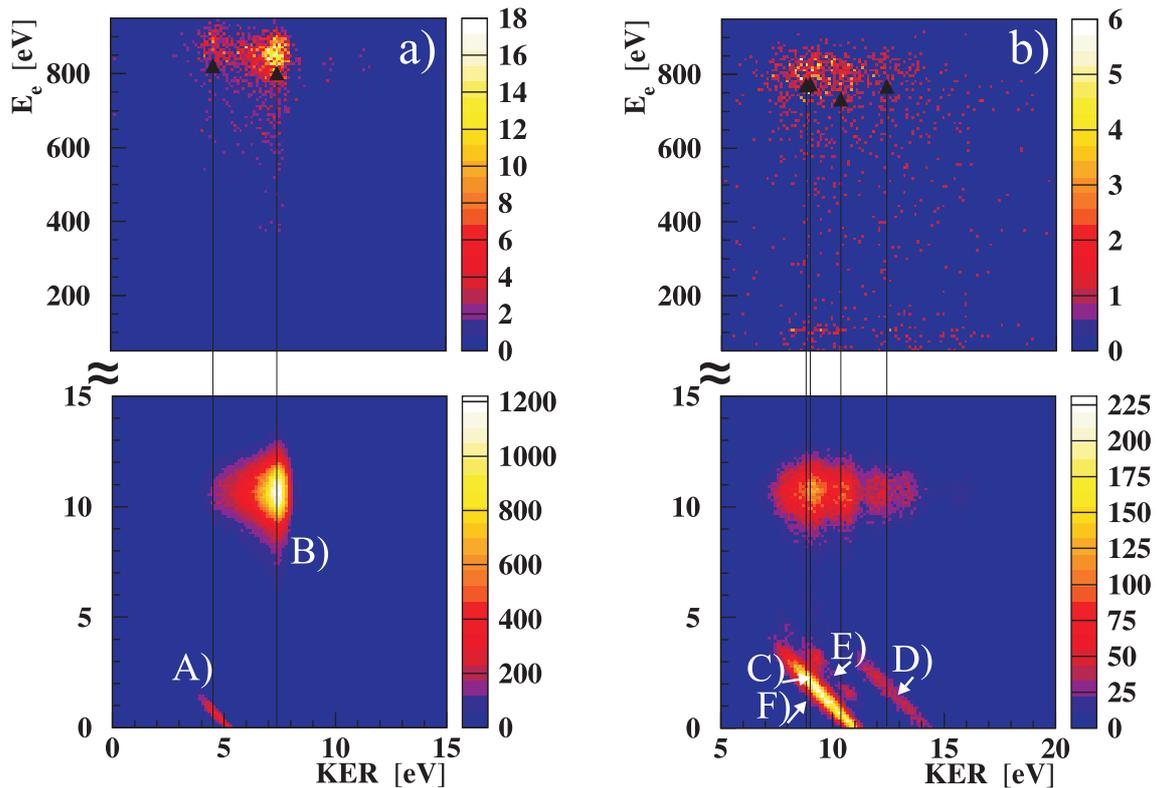
**Abbildung 5.7:** Darstellung der kinetischen Energie der Elektronen ( $E_e$ ) für den symmetrischen Ladungsaufbruch in Spektrum a) und den asymmetrischen Ladungsaufbruch in Spektrum b).

aufgezeigt <sup>6</sup>. Während im Fall von Sekundärelektronen keine Abhängigkeit von den Energien der ionischen Fragmente existieren kann, muss die Summe aus der Energie der ICD-Elektronen und der Energie der Ionen eines in Koinzidenz gemessenen Ereignisses einen konstanten Wert haben. Diese Tatsache wurde 2004 von Jahnke *et al.* für einen eindeutigen Nachweis des ICD-Prozesses in Neondimeren benutzt [Jah04]. Der Zusammenhang zwischen den Fragmentenergien wird deutlich, sobald man die an dem IC-Zerfall beteiligten Potentialkurven des Neondimers betrachtet. In Abb. 5.8 sind zwei Zustände des Neondimers gewählt, zwischen denen ein ICD-Prozess stattfinden kann. Der Anfangszustand ist dabei der einseitig doppelt geladene Zustand  $\text{Ne}^{2+}(2s^{-1}2p^{-1}) / \text{Ne}$ , welcher durch die  $1s$  Photoionisation und einen anschließenden Augerzerfall generiert wird. Der Endzustand ist der insgesamt dreifach geladene Zustand  $\text{Ne}^{2+}(2p^{-2}) / \text{Ne}^{1+}(2p^{-1})$ . Beim Zerfall des Anfangszustands wird die zwischen beiden Potentialkurven herrschende Energiedifferenz auf die kinetische Energie des emittierten ICD-Elektrons ( $E_e$ ) und die kinetische Energie der Ionen ( $KER$ ), welche bei der Dissoziation bzw. bei der Coulomb-Explosion des Dimers frei wird, aufgeteilt. Der Zerfall geschieht dabei innerhalb eines bestimmten Bereichs des internuklearen Abstands  $R$ , welcher zu kleinen  $R$  durch den Schnittpunkt der beiden angeregten Zustände beschränkt ist. Abhängig von dem  $R$ , bei welchem der Zerfall stattfindet, variieren die auf das Elektron und die Ionen anfallenden Anteile der Relaxationsenergie. Da die Summe der Energien allerdings konstant ist, erhält man ein eindeutiges Indiz für einen ICD-Prozess.

<sup>6</sup>Niederenergetische Elektronen können auch durch die Anregung von Satellitenzuständen  $\text{Ne}_2^{1+*}$  auftreten. Jedoch ist das für diese Messung nicht der Fall, da die für die Populierung des ersten Satellitenzustands  $\text{Ne}_2^{1+*}(1s^{-1}3p)$  nötige Photonenenergie bei 907.6 eV, also 37.4 eV über der  $1s$ - Schwelle von Neon liegt [Kob84].



**Abbildung 5.8:** Veranschaulichung der konstanten Relaxationsenergie im ICD-Prozess anhand des Zerfalls des einseitig doppelt geladenen Zustands  $\text{Ne}^{2+}(2s^{-1}2p^{-1})/\text{Ne}$  in den insgesamt dreifach geladenen Endzustand  $\text{Ne}^{2+}(2p^{-2})/\text{Ne}^{1+}(2p^{-1})$  des Neondimers. Die konstante Relaxationsenergie entspricht dabei der Summe der kinetischen Energie des ICD-Elektrons und dem  $KER$  der Ionen. Aufgetragen ist in diesem Korrelationsdiagramm der internukleare Abstand  $R$  in Å gegen die potentielle Energie  $E_{pot}$  in eV.



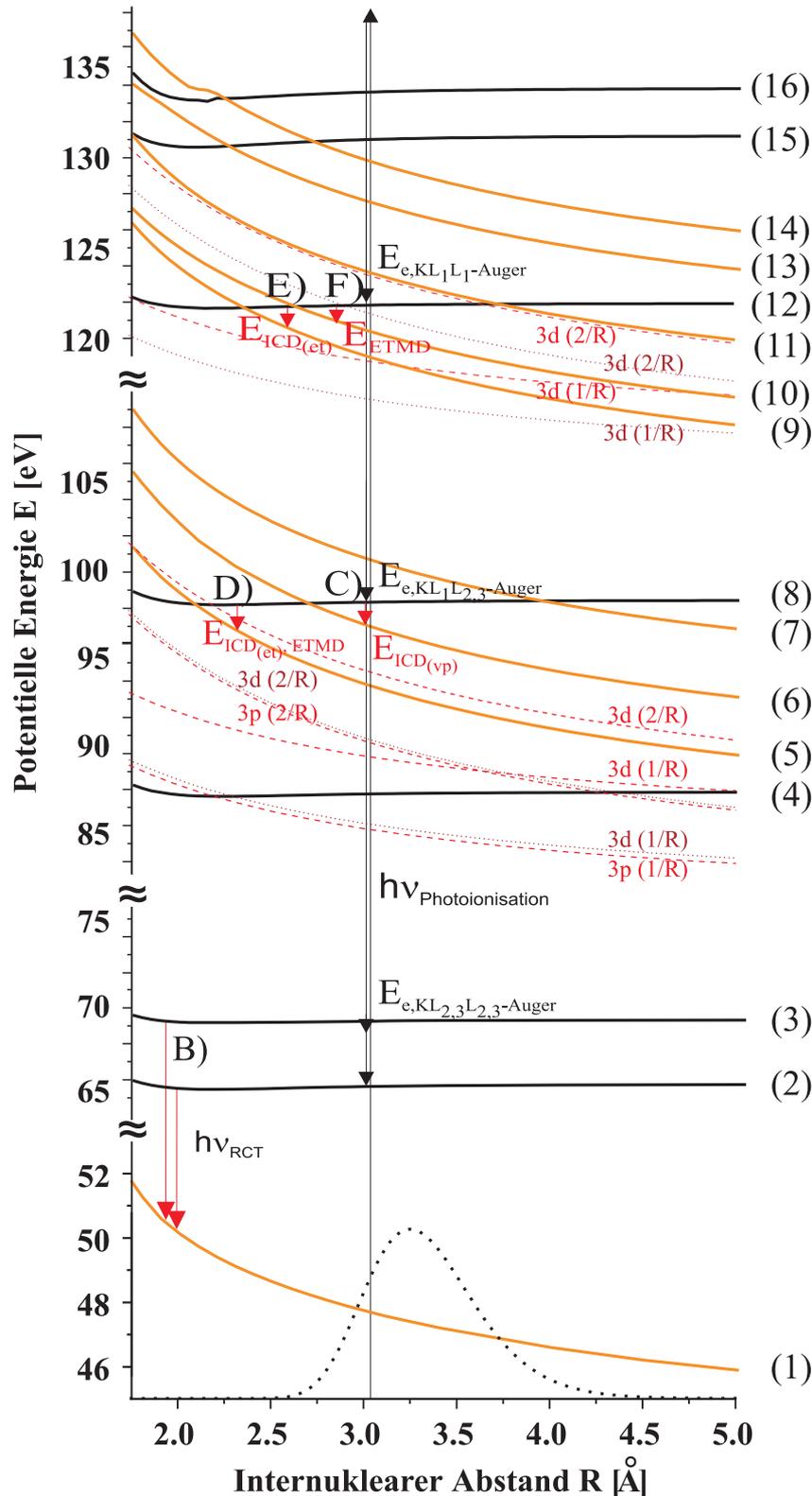
**Abbildung 5.9:** Spektrum der kinetischen Energie der Elektronen ( $E_e$ ) in eV in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Ionen ( $KER$ ) in eV für Spalte a) den symmetrischen Ladungsaufbruch  $Ne^{1+} + Ne^{1+}$  und für Spalte b) den asymmetrischen Ladungsaufbruch  $Ne^{2+} + Ne^{1+}$ . Obere Reihe: mit einem Raumwinkel von  $\pm 3^\circ$  gemessene hochenergetische Augerelektronen bzw. im Fall von Kanal A) hochenergetische  $2s$ -Photoelektronen. Untere Reihe: mit einer Raumwinkelakzeptanz von  $4\pi$  gemessene niederenergetische  $1s$  Photo- und ICD-Elektronen. Die Pfeile repräsentieren den mittleren  $KER$  der sechs identifizierten dominanten Zerfälle.

In Abb. 5.9 wird nun die in diesem Experiment gemessene kinetische Energie der Elektronen ( $E_e$ ) in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Ionen ( $KER$ ) für in Abb. 5.9a) den symmetrischen und in 5.9b) den asymmetrischen Ladungsaufbruch des Neondimers dargestellt. Abb. 5.9a) und b) sind dabei jeweils in einen niederenergetischen Abschnitt (untere Reihe) und einen hochenergetischen Abschnitt (obere Reihe) unterteilt. In dem niederenergetischen Abschnitt sind zunächst sowohl im symmetrischen als auch im asymmetrischen Ladungsaufbruch die Photoelektronen bei einer Energie  $E_e$  von 10 eV zu erkennen. Die Abhängigkeit der Elektronen im Bereich von  $E_e = 0$  eV bis 2 eV (Abb. 5.9a)) bzw. 0 eV bis 4 eV (Abb. 5.9b)) von der kinetischen Energie der Ionen ( $KER$ ) äußert sich hier in Geraden mit einer Steigung von  $-45^\circ$ . Diese Diagonalen in Abb. 5.9a) und b) entsprechen dabei gerade der konstanten Summe aus der Elektronenenergie  $E_e$  und der Ionenenergie  $KER$  und identifizieren die niederenergetischen Elektronen somit als ICD-Elektronen. Der Vollständigkeit halber ist in der oberen Reihe von Abb. 5.9 außerdem das zu dem jeweiligen Zerfallskanal hochenergetische Elektron dargestellt. Die Statistik dieser Verteilung beträgt aufgrund des kleinen Raumwinkels von  $\pm 3^\circ$ , in welchem das hochenergetische Elektron messbar ist, nur etwa 2 % der Statistik der niederenergetischen Photo- und ICD-Elektronen. Da der  $KER$  den internuklearen Abstand zum Zeitpunkt der Dimerfragmentation wiedergibt, geschieht die Zuordnung der verschiedenen Elektronen eines Zerfallskanals über den mittleren  $KER$  der jeweiligen ICD-, Photo- und Augerelektronen. Die einzelnen Zerfallskanäle des symmetrischen und des asymmetrischen Ladungsaufbruchs des Neondimers sind in Abb. 5.9 durch senkrechte Pfeile entlang des mittleren  $KER$  markiert.

Eine Identifizierung oder Unterscheidung der verschiedenen Zerfälle A) bis F) anhand der kinetischen Energie der hochenergetischen Elektronen ist aufgrund der zu geringen Auflösung in diesem Energiebereich nicht möglich. Allerdings kann eine eindeutige Analyse der sechs Zerfallskanäle allein anhand der niederenergetischen Photo- und ICD-Elektronen stattfinden.

### 5.3 Identifizierung der Zerfallskanäle

Im Anschluss an die  $1s$  Photoionisation fragmentiert das Neondimer mit einer Wahrscheinlichkeit von drei zu eins in einer Coulomb-Explosion in den symmetrischen Ladungsaufbruch  $Ne^{1+} + Ne^{1+}$  und den asymmetrische Ladungsaufbruch  $Ne^{2+} + Ne^{1+}$ . In Abb. 5.9 sind die sechs zu beobachtenden dominanten, in den beiden Aufbrüchen endenden, Zerfallskanäle durch die Pfeile A) bis F) gekennzeichnet. Der Ursprung sowie der zeitliche Ablauf der Zerfälle



**Abbildung 5.10:** Die relevanten Potentialkurven der verschiedenen im Anschluss an die  $1s$  Photoionisation von  $\text{Ne}_2$  stattfindenden Zerfallsprozesse [Sto08a]. Die  $1s$  Photoionisation findet im Bereich des Gleichgewichtsabstands  $R_0 = 3.1 \text{ \AA}$  des Grundzustands von  $\text{Ne}_2$  statt. Die gepunktete Linie im unteren Teil der Abbildung beschreibt die Abstandsverteilung berechnet aus dem Betragsquadrat der Grundzustandswellenfunktion. Die schwarzen durchgezogenen Kurven repräsentieren die einseitig doppelt oder dreifach geladenen Zustände  $\text{Ne}^{2+} / \text{Ne}$  und  $\text{Ne}^{3+} / \text{Ne}$ , welche in einem Auger- oder einem Doppelauger-Zerfall der  $1s$  Vakanz generiert wurden. Die orangenen (grauen) durchgezogenen Kurven beschreiben die beidseitig zweifach oder dreifach geladenen Zustände  $\text{Ne}^{1+} / \text{Ne}^{1+}$  and  $\text{Ne}^{2+} / \text{Ne}^{1+}$ , welche in einem RCT-, ICD- oder einem strahlungslosen CT populiert wurden. Die gestrichelten und gepunkteten Kurven bezeichnen die für die Zerfälle relevanten Satellitenzustände  $\text{Ne}^{1+*} / \text{Ne}^{1+}$ . Zur Benennung der Zustände (1) bis (16) siehe Abb. 5.20 oder die folgenden Korrelationsdiagramme in der Beschreibung der einzelnen Zerfallskanäle.

werden nun im Verlauf dieses Kapitels diskutiert, wobei eine Unterteilung in die im symmetrischen (Abb. 5.9a)) und die im asymmetrischen (Abb. 5.9b)) Ladungsaufbruch des Dimers resultierenden Zerfälle gemacht wird. Im Folgenden wird in der Diskussion der Zerfälle der durch den Augerzerfall der  $1s$  Vakanz generierte Zustand als Anfangszustand bezeichnet. Der Endzustand ist dann der repulsive Zustand des Neondimers, welcher in einer Coulomb-Explosion in einem der beiden Ladungsaufbrüche resultiert.

In den Kapiteln 5.3.3 und 5.3.4 wird dann außerdem auf zusätzliche Zerfallskanäle des Neondimers, welche gegenüber den dominanten Kanälen A) bis F) insgesamt mit einer Wahrscheinlichkeit von etwa 10 % auftreten, eingegangen.

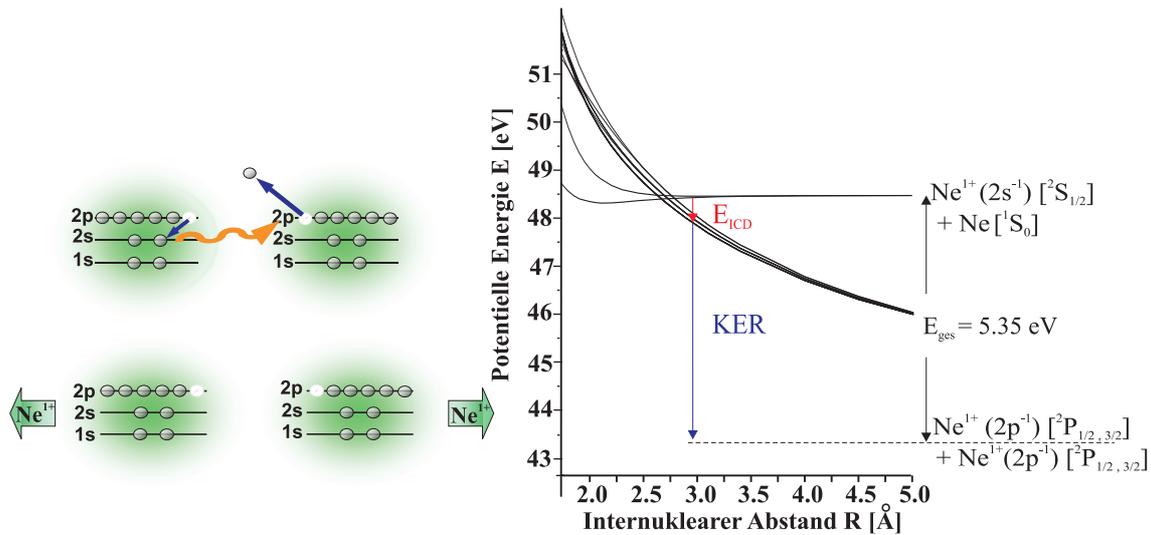
Abb. 5.10 zeigt zur Übersicht die relevanten Potentialkurven des Neondimers für alle, im Anschluss an die  $1s$  Photoionisation von  $\text{Ne}_2$ , auftretenden Relaxationsprozesse. Die Zerfälle A) bis F) sind durch rote Pfeile gekennzeichnet. In den Beschreibungen der einzelnen Zerfallskanäle in den folgenden Kapiteln, werden dann die Potentialkurven der jeweils diskutierten Anfangs- und Endzustände noch einmal separat abgebildet und benannt.

### 5.3.1 Symmetrischer Ladungsaufbruch $\text{Ne}^{1+} + \text{Ne}^{1+}$

In dem Energiespektrum 5.9a) der koinzident gemessenen Ionen und Elektronen des symmetrischen Ladungsaufbruchs existieren zwei Zerfallskanäle A) und B), deren Coulombexplosion verschiedene  $KER$  aufweisen und die somit bei verschiedenen internuklearen Abständen stattfinden.

#### 5.3.1.1 Kanal A): $2s$ Photoionisation von $\text{Ne}_2$

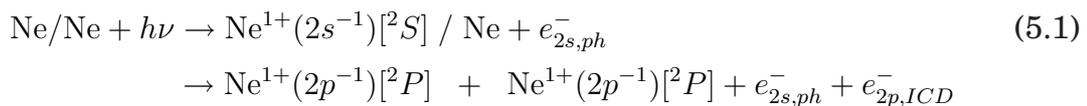
In Kanal A) in Abb. 5.9a) ist zunächst auffällig, dass trotz einer Photonenenergie, welche 10 eV über der  $1s$  Schwelle von Neon liegt, keine Ereignisse bei einer kinetischen Energie  $E_e$  der Elektronen von 10 eV zu finden sind. Mit einer Wahrscheinlichkeit von 3 % wurde in diesen Fällen die  $2s$  Schale von Neon ionisiert. Die Verteilung im hochenergetischen Bereich von Kanal A) kann also den  $2s$  Photoelektronen, welche bei einer Ionisation mit einer Photonenenergie von 880.2 eV eine kinetische Energie von 831.7 eV besitzen, zugeordnet werden. Im Anschluss an diese Ionisation der inneren Valenzschale kommt es analog zu der Beobachtung von Jahnke *et al.* [Jah05] zu einem ICD-Prozess, welcher sich in Spektrum 5.9a) durch die Diagonale der Steigung  $-45^\circ$  im Bereich niedriger Elektronenenergien äußert. In dem in Kanal A) stattfindenden ICD-Prozess wird die  $2s$  Schale des ionisierten Neonatoms durch ein Elektron der  $2p$  Schale desselben Atoms aufgefüllt und daraufhin



**Abbildung 5.11:** Darstellung des ICD-Prozesses im Anschluss an die  $2s$  Photoionisation von  $\text{Ne}_2$ . Links: schematische Darstellung des Zerfalls, rechts: die für den Zerfall relevanten Potentialkurven des Neondimers. Der Zerfall findet zwischen dem einseitig geladenen Zustand  $\text{Ne}^{1+}(2s^{-1})[{}^2S]$  /  $\text{Ne}[{}^1S]$  und dem beidseitig geladenen Zustand  $\text{Ne}^{1+}(2p^{-1})[{}^2P]$  /  $\text{Ne}^{1+}(2p^{-1})[{}^2P]$  statt. Die Bezeichnungen der Zustände bezieht sich in dieser und den folgenden Abbildungen auf unendlich weit voneinander entfernte Neonatome.

wird ein  $2p$  Elektron, das ICD-Elektron, des Nachbaratoms emittiert (siehe schematische Darstellung links in Abb. 5.11). Die sich dann positiv geladen gegenüberstehenden Neonionen fragmentieren daraufhin unter  $180^\circ$  in einer Coulomb-Explosion.

Die Reaktionsgleichung dieses Zerfallskanals hat die Form:



In Abb. 5.11 sind neben der schematischen Darstellung des Zerfalls die, für den im Anschluss an die  $2s$  Photoionisation stattfindenden ICD-Prozess, relevanten Potentialkurven dargestellt. In diesem ICD-Prozess wird der konstante Energiebetrag von 5.35 eV frei. Dieser teilt sich auf die kinetische Energie der Ionen ( $KER$ ) und die des ICD-Elektrons ( $E_{e_{ICD}}$ ) auf:

$$E_{e_{ICD}} + KER = I(E_{2s}) - 2 \cdot I(E_{2p}) = 48.47\text{eV} - 2 \cdot 21.56\text{eV} = 5.35\text{eV} \quad (5.2)$$

Hierbei ist 48.47 eV die Ionisationsenergie des  $2s$  Elektrons, 21.56 eV entspricht der Ionisationsenergie eines  $2p$  Elektrons. Der Ort des in Abb. 5.11

eingezeichneten Pfeils A) repräsentiert den mittleren  $KER$  der Ionen aus der Coulomb-Explosion bzw. den mittleren internuklearen Abstand  $R$  der Ionen zum Zeitpunkt der Coulomb-Explosion. Aus  $R$  lässt sich durch eine einfache Abschätzung die Dauer des hier stattfindenden ICD-Prozesses ermitteln. Dabei wird aus der mittleren Steigung beider Potentialkurven  $\text{Ne}^{1+(2s^{-1})}/\text{Ne} (^2\Sigma_g^+)$  und  $\text{Ne}^{1+(2s^{-1})}/\text{Ne} (^2\Sigma_u^+)$  von im Mittel ungefähr  $80 \text{ meV}/\text{Å}$  sowie aus  $\Delta R = R - R_0 \approx 0.2 \text{ Å}$  die Zeit  $t$  berechnet, die die Neonatome des Dimers benötigen, um sich aufgrund dieses Potentials um  $\Delta R$  anzunähern. Es gilt:

$$t = \Delta R \cdot 1/v = \Delta R \cdot \sqrt{\frac{2m}{\Delta E}} \quad (5.3)$$

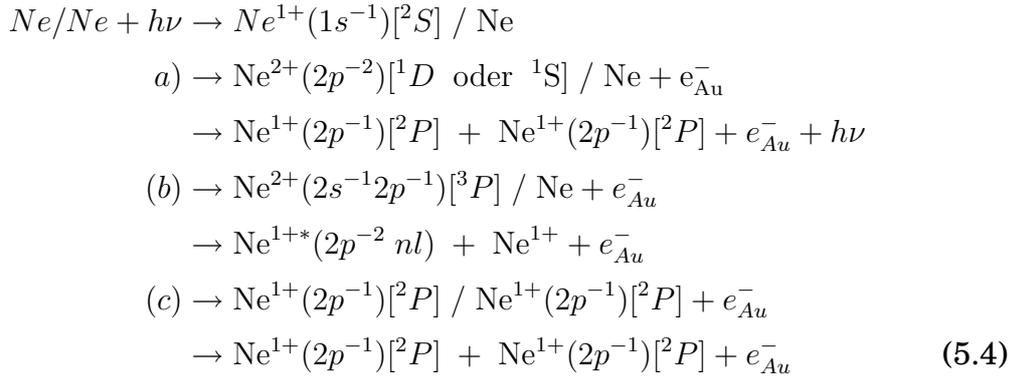
Die aus diesem Zusammenhang berechnete Zerfallszeit beträgt etwa 75 fs und entspricht damit trotz dieser groben Abschätzung nahezu der für einen ICD-Prozess vorausgesagten Zeit von etwa 80 fs [Moi01, San03, Kul07].

Die Ergebnisse des in diesem Experiment gemessenen  $KER$  sowie der kinetischen Energie des ICD-Elektrons für den Fall der  $2s$  Photoionisation des Neondimers sind in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Jahnke *et al.* [Jah04].

### 5.3.1.2 Kanal B): Radiative Charge Transfer

In Abb. 5.9a) ist neben der  $2s$  Photoionisation mit anschließendem IC-Zerfall ein weiterer, durch Pfeil B) gekennzeichneteter, Kanal zu beobachten. In diesem treten zwei Verteilungen auf, wobei sich eine bei einer kinetischen Energie der Elektronen  $E_e$  von 10 eV, die andere bei  $E_e \approx 800 \text{ eV}$  befindet. Der mittlere  $KER$  der zu diesen Elektronen koinzident gemessenen Ionen liegt dabei bei etwa 7.5 eV, entsprechend einem  $R$  von etwa  $1.9 \text{ Å}$ . Die Ereignisse bei  $E_e = 10 \text{ eV}$  können den  $1s$  Photoelektronen zugeordnet werden. Auffällig ist hierbei die asymmetrische Verteilung der  $1s$  Photoelektronen hin zu kleineren  $KER$ . Die Erklärung für diese basiert auf der Dissoziation von Satellitenzuständen der Form  $\text{Ne}^{1+*}(2s^{-1}2p^{-1}[^1P] 3d) / \text{Ne}^{1+}(2p^{-1})[^2P]$  und  $\text{Ne}^{1+*}(2p^{-2}[^1S] 3d) / \text{Ne}^{1+}(2s^{-1})[^2S]$ . Dieser Zerfallskanal wird ausführlich in Kap. 5.3.3 behandelt. Bei der Verteilung der hochenergetischen Elektronen handelt es sich um Augerelektronen, die durch den Zerfall der  $1s$  Vakanz emittiert werden.

Um im Anschluss an die  $1s$  Photoionisation in dem symmetrischen Ladungsaufbruch  $\text{Ne}^{1+} + \text{Ne}^{1+}$  zu resultieren, kommen für Kanal B) die folgenden drei Relaxationspfade in Frage:

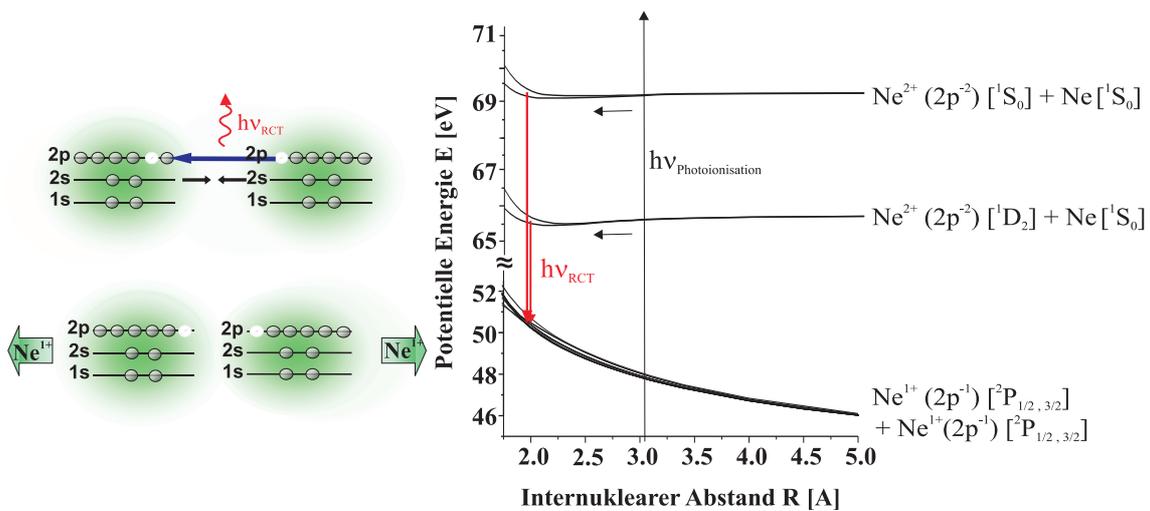


Die weiteren möglichen in einem Augerprozess generierten Zustände  $\text{Ne}^{2+}(2s^{-2})[{}^1S] / \text{Ne}$  sowie  $\text{Ne}^{2+}(2s^{-1}2p^{-1})[{}^1P] / \text{Ne}$  kommen dagegen für den im Ladungsaufbruch  $\text{Ne}^{1+} + \text{Ne}^{1+}$  resultierenden Zerfall nicht in Frage, da sie energetisch über den dreifach geladenen Zuständen des Neondimers liegen und somit im asymmetrischen Ladungsaufbruch  $\text{Ne}^{2+} + \text{Ne}^{1+}$  enden (siehe Abb. 2.1). Da ein interatomarer Augerzerfall aufgrund des großen internuklearen Abstands im Dimer mit vernachlässigbar geringer Wahrscheinlichkeit geschieht, solange ein innerhalb eines Neonatoms stattfindender Augerzerfall energetisch möglich ist [San03, Sai07, Sto08a], kann hier Pfad c) aus Gleichung 5.4 ausgeschlossen werden. Unter Berücksichtigung der Populationsrate von ungefähr 10:1 der in den Augerprozessen generierten Anfangszustände aus Pfad a) und b) (siehe tabellarische Abb. 2.9) kann der in Pfad a) beschriebene Radiative Charge Transfer (RCT) als der in Kanal B) dominante Zerfall identifiziert werden. Dieses Ergebnis des dominanten RCT gegenüber dem in Pfad b) beschriebenen konkurrierenden strahlungslosen Charge Transfer (CT) für den symmetrischen Ladungsaufbruch  $\text{Ar}^{1+} + \text{Ar}^{1+}$  des Argondimers, lieferte auch die Arbeit von Saito *et al.* [Sai07], wobei in ihrer Messung eine Analyse der Relaxation anhand der gemessenen kinetischen Energie des Augerelektrons möglich war. Der auch in  $\text{Ne}_2$  gegenüber dem RCT weitaus schwächer auftretende CT wird in dieser Arbeit in Kap. 5.3.3 erläutert.

Zur Diskussion des RCT im symmetrischen Ladungsaufbruch des Neondimers soll zunächst noch einmal angemerkt werden, dass die in Kanal B) in Spektrum 5.9a) beobachtete Coulomb-Explosion bei einem internuklearen Abstand  $R$  von etwa  $1.9 \text{ \AA}$ , entsprechend einem  $KER$  von etwa  $7.5 \text{ eV}$  eintritt. Der Augerzerfall in die einseitig doppelt geladenen Zustände  $\text{Ne}^{2+}(2p^{-2})[{}^1D$  und  ${}^1S] / \text{Ne}$  findet dagegen aufgrund seiner kurzen Zerfallsdauer von nur  $2.5 \text{ fs}$ , im Bereich des Gleichgewichtsabstandes  $R_0 \approx 3.1 \text{ \AA}$  des  $\text{Ne}_2$ -Grundzustands, entsprechend einem  $KER$  von etwa  $4.7 \text{ eV}$ , statt. Das be-

deutet, im Anschluss an den Augerzerfall kommt es zu einer Verringerung des internuklearen Abstands um ca. 1 Å, bevor sich die Ladungen im letzten Schritt der Relaxation auf beide Neonatome des Dimers verteilen.

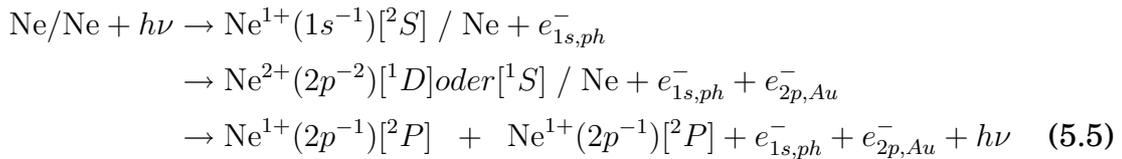
Der hier generierte Anfangszustand  $\text{Ne}^{2+}(2p^{-2}) / \text{Ne}$  des Neondimers erlaubt ausschließlich einen strahlenden und damit relativ langsamen Zerfall, da sich beide Vakanzen in der Valenzschale befinden. Dieser strahlende Zerfall wird entsprechend Pfad a) in einem RCT realisiert. Mit einer Lebensdauer von etwa 100 ps [Zob01] erlaubt der RCT eine Annäherung beider Neonatome entlang des attraktiven Potentials des Zustands  $\text{Ne}^{2+}(2p^{-2}) / \text{Ne}$  bevor dieser Zustand durch Emission eines Photons in der Nähe seines Potentialminimums in den beidseitig einfach geladenen Endzustand  $\text{Ne}^{1+}(2p^{-1}) / \text{Ne}^{1+}(2p^{-1})$  zerfällt [Sai07, Sto08a] und anschließend Coulomb-explodiert. Das Potentialminimum des Zustands  $\text{Ne}^{2+}(2p^{-2}) / \text{Ne}$  liegt dabei bei einem, gegenüber dem Gleichgewichtsabstand des Grundzustands  $R_0$ , geringeren  $R$  von etwa 2.25 Å. Mit einem Zerfall im Bereich dieses internuklearen Abstands  $R$  lässt sich somit der in Kanal B) beobachtete  $KER$  von im Mittel etwa 7.5 eV erklären.



**Abbildung 5.12:** Darstellung des Radiative Charge Transfer (RCT) im Anschluss an den Augerzerfall der  $1s$  Vakanz von  $\text{Ne}_2$ . Links: schematische Darstellung des Zerfalls, rechts: die für den Zerfall relevanten Potentialkurven des Neondimers. Die möglichen, durch den Augerzerfall generierten Anfangszustände sind  $\text{Ne}^{2+}(2p^{-2})[^1D] / \text{Ne}$  und  $\text{Ne}^{2+}(2p^{-2})[^1S] / \text{Ne}$ . Sie werden mit einer Wahrscheinlichkeit von etwa 7:1 populiert. Beide Zustände können in der Nähe ihres Potentialminimums über den RCT in den Zustand  $\text{Ne}^{1+}(2p^{-1})[^2P] / \text{Ne}^{1+}(2p^{-1})[^2P]$  zerfallen.

Der RCT ist links in Abb. 5.12 durch eine schematische Darstellung erläutert. Rechts sind in Abb. 5.12 die für diesen Zerfall relevanten Potentialkurven des Neondimers aufgeführt. Für den einseitig zweifachgeladenen Anfangszustand existieren dabei, wie oben erwähnt, zwei verschiedene Zustände  $\text{Ne}^{2+}(2p^{-2})[^1D] / \text{Ne}$  und  $\text{Ne}^{2+}(2p^{-2})[^1S] / \text{Ne}$ . Im relevanten Bereich des internuklearen Abstands von  $\text{Ne}_2$  liegt die Energiedifferenz zwischen ihnen bei

4 eV. Diese Energiedifferenz ist zu gering, um die verschiedenen Anfangszustände anhand der kinetischen Energie des Augerelektrons aufzulösen. Auch ist eine Unterscheidung der Zustände anhand des beobachteten  $KER$  nicht möglich, da ihre Potentialkurven in dem relevanten Bereich des internuklearen Abstands nahezu dieselbe Steigung aufweisen und die Lage ihrer Potentialminima sich um nur etwa 0.15 Å unterscheidet. Lediglich die Populationswahrscheinlichkeit des durch Augerzerfall geladenen Anfangszustands lässt darauf schließen, dass mit einer Rate von etwa 7:1 der Anfangszustand  $\text{Ne}^{2+}(2p^{-2})[1D] / \text{Ne}$  gegenüber dem Anfangszustand  $\text{Ne}^{2+}(2p^{-2})[1S] / \text{Ne}$  generiert wird [Sto08a]. Ein dritter möglicher populierter Anfangszustand hat die Form  $\text{Ne}^{2+}(2p^{-2})[3P] / \text{Ne}$ . Er ist allerdings stark unterdrückt, da ein Augerzerfall in diesen Zustand die Paritätserhaltung verletzt. Die endgültige Reaktionsgleichung des in Kanal B) dominant stattfindenden Zerfallsprozesses ist somit:



### 5.3.2 Asymmetrischer Ladungsaufbruch $\text{Ne}^{2+} + \text{Ne}^{1+}$

Mit einer Wahrscheinlichkeit von 25 % zerfällt das Neondimer im Anschluss an die  $1s$  Photoionisation in die ionischen Fragmente  $\text{Ne}^{2+} + \text{Ne}^{1+}$ . Die Identifizierung der vier in diesem asymmetrischen Ladungsaufbruch endenden Zerfallskanäle C), D), E) und F) geschieht anhand von Spektrum 5.9b).

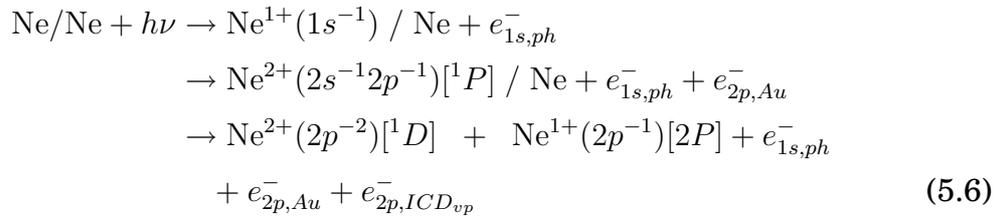
In den Kanälen C), D), E) und F) kann anhand der Diagonalen der Steigung  $-45^\circ$  jeweils ein ICD-Prozess identifiziert werden, wobei die in dieser Messung erreichte Energieauflösung eine Trennung der Diagonalen von Kanal C) und F) nicht zulässt. In allen Kanälen ist neben dem ICD-Elektron sowohl das  $1s$  Photoelektron als auch ein hochenergetisches Augerelektron bei  $E_e \approx 770$  eV zu beobachten. Die Zerfallskanäle unterscheiden sich lediglich durch die Lage ihrer  $KER$ -Verteilung. Das bedeutet, dass in den Zerfallskanälen der jeweilige ICD-Prozess bzw. die im Anschluss daran stattfindende Coulomb-Explosion des Dimers in den asymmetrischen Ladungsaufbruch  $\text{Ne}^{2+} / \text{Ne}^{1+}$  bei unterschiedlichen internuklearen Abständen des Neondimers stattfindet.

Auch im asymmetrischen Ladungsaufbruch kommen, wie im Fall des symmetrischen Ladungsaufbruchs, verschiedene Anfangszustände, hier generiert

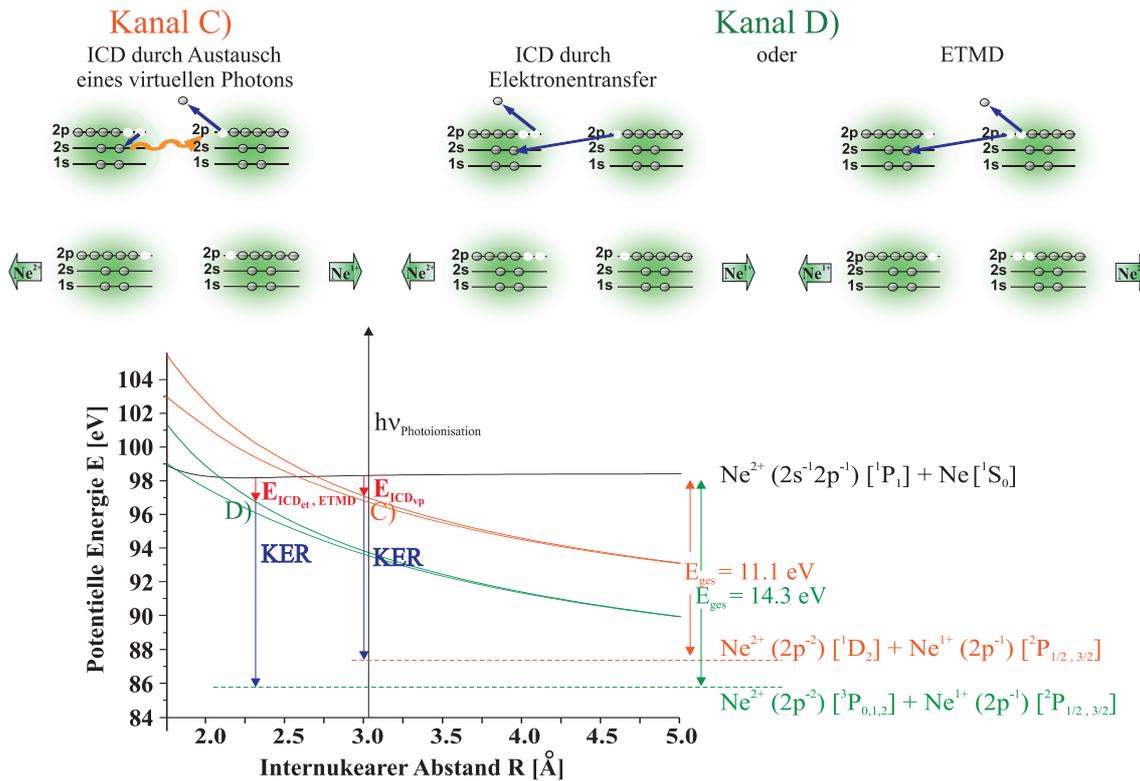
durch den  $KL_1L_{2,3}$ -Augerzerfall oder den  $KL_1L_1$ -Augerzerfall, für die einzelnen Zerfälle in Frage. Da in jedem Kanal C), D), E) und F) ein ICD-Prozess zu beobachten ist, ist eine eindeutige Identifizierung der in den einzelnen Kanälen auftretenden Zerfälle anhand des konstanten Energiebetrages  $E_{e_{ICD}} + KER$  möglich.

### 5.3.2.1 Kanal C) und D): ICD

Beschreiben wir zunächst die Zerfälle des Anfangszustands  $Ne^{2+(2s^{-1}2p^{-1})} / Ne$ , welcher durch den  $KL_1L_{2,3}$ -Augerzerfall der  $1s$  Vakanz generiert wurde. Die zu Kanal C) gehörende Diagonale in Spektrum 5.9b) weist eine Gesamtenergie  $E_{e_{ICD}} + KER$  von 11.1 eV auf. Diese entspricht der freiwerdenden Energie beim IC-Zerfall des einseitig doppelt geladenen Anfangszustands  $Ne^{2+(2s^{-1}2p^{-1})}[^1P] / Ne$  in den dreifach geladenen Endzustand  $Ne^{2+(2p^{-2})}[^1D] / Ne^{1+(2p^{-1})}[^2P]$ . In diesem Relaxationsprozess wird die  $2s$  Vakanz eines Neonatoms des Dimers durch ein Elektron der  $2p$  Schale desselben Neonatoms aufgefüllt. Die dabei freiwerdende Energie reicht allerdings nicht, um ein weiteres  $2p$  Elektron desselben Neonatoms zu ionisieren, woraufhin es zu einem ICD-Prozess kommt, bei welchem der Energietransfer zwischen den beiden Neonatomen des Dimers durch Austausch eines virtuellen Photons geschieht und ein  $2p$  Elektron des neutralen Nachbaratoms emittiert wird. Die Reaktionsgleichung dieses Zerfalls ist:



Der hier vollzogene ICD-Prozess durch Austausch eines virtuellen Photons ( $ICD_{vp}$ ) ist links oben in Abb. 5.13 schematisch dargestellt. Darunter befinden sich, zur eindeutigen Identifizierung von Kanal C) anhand der kinetischen Energien der Fragmente, die Potentialkurven der für diesen Zerfall relevanten Zustände. Gleichzeitig sind in Abb. 5.13 die für den Zerfall D) relevanten Potentialkurven aufgezeigt, auf die aber erst später in diesem Kapitel eingegangen wird. Der Punkt, an dem sich die Potentialkurven des Anfangs- und Endzustands kreuzen, beschreibt dabei den Fall, in dem die gesamte Relaxationsenergie von, im Fall C), 11.1 eV auf die Ionen übertragen wird. Die kinetische Energie des ICD-Elektrons ist hierbei gleich Null. Stimmt nun der, dem gemessenen maximalen  $KER$  von 11.1 eV entsprechende, internukleare



**Abbildung 5.13:** Darstellung des IC-Zerfalls des durch  $1s$  Photoionisation und anschließendem Augerzerfall generierten Anfangszustands  $Ne^{2+}(2s^{-1}2p^{-1})[^1P_1] / Ne$ . Kanal C): Bei  $R \approx R_0$  geschieht der  $ICD_{vp}$  dieses Zustands des Neondimers durch den Austausch eines virtuellen Photons in den Endzustand  $Ne^{2+}(2p^{-2})[^1D_2] / Ne^{1+}(2p^{-1})[^2P]$ . Kanal D) repräsentiert den Zerfall desselben einseitig geladenen Anfangszustands in einem  $ICD_{et}$  bzw. in einem ETMD-Prozess bei  $R \approx 2.3 \text{ \AA}$  in den beidseitig geladenen Zustand  $Ne^{2+}(2p^{-2})[^3P] / Ne^{1+}(2p^{-1})[^2P]$ .

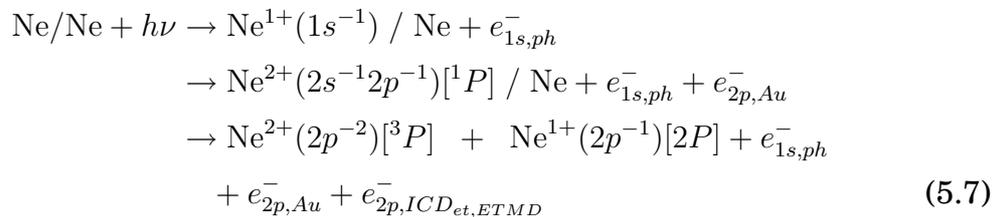
Abstand  $R$  von etwa  $2.6 \text{ \AA}$  mit dem internuklearen Abstand des Schnittpunktes der Potentialkurven überein, so ist die Identifizierung der am Zerfall beteiligten Zustände bestätigt. Die in Abb. 5.13 dargestellten Potentialkurven für Kanal C) kreuzen sich nun gerade bei  $R = 2.6 \text{ \AA}$ . Sie stellen somit den gesuchten Anfangs- und Endzustand des stattfindenden Relaxationsprozesses dar.

In Spektrum 5.9b) ist außerdem zu erkennen, dass sich die gesamte Verteilung der ICD-Diagonalen in Zerfall C) über einen  $KER$ -Bereich zwischen etwa  $7 \text{ eV}$  und  $11 \text{ eV}$  erstreckt. Der Mittelwert von ca.  $9 \text{ eV}$  entspricht einem internuklearen Abstand  $R$  im Bereich des Gleichgewichtsabstands  $R_0$  des Grundzustands von  $Ne_2$ . Demnach ist der hier stattfindende Zerfall, welcher sich aus Auger- und dem anschließenden direkten Anteil des ICD-Prozesses durch Austausch eines virtuellen Photons zusammensetzt ein schneller Relaxationsprozess (etwa  $80 \text{ fs}$ ), der somit einen dominanten Zerfallskanal des Neondimers im Anschluss an die  $1s$  Photoionisation darstellt.

Der Relaxationsprozess D) weist gegenüber C) einen im Anschluss an die  $1s$  Photoionisation und den Augerzerfall des Dimers stattfindenden, ICD-Prozess bei einem höheren  $KER$  im Bereich von 11 eV bis 14 eV auf. Die Coulomb-Explosion des Neondimers findet also bei, gegenüber  $R_0$ , wesentlich kleineren internuklearen Abständen statt (etwa 2.6 Å bis 2.0 Å).

Zur Identifizierung des Zerfalls betrachtet man auch hier wieder die bei dem ICD-Prozess freiwerdende Gesamtenergie  $E_{e_{ICD}} + KER$ . Diese beträgt 14.3 eV und entspricht, für den Fall, dass die kinetische Energie des ICD-Elektrons gleich Null ist, einem internuklearen Abstand von etwa 2 Å. Die Energiedifferenz von 14.3 eV herrscht zwischen dem durch den  $KL_1L_{2,3}$ -Augerzerfall generierten einseitig doppelt geladenen Zustand  $Ne^{2+}(2s^{-1}2p^{-1})[{}^1P] / Ne$  und dem beidseitig geladenen Zustand  $Ne^{2+}(2p^{-2})[{}^3P] / Ne^{1+}(2p^{-1})[{}^2P]$ . Wie in Abb. 5.13 zu erkennen ist, besitzen diese beiden Zustände ihren Schnittpunkt gerade bei einem internuklearen Abstand von 2 Å, womit die richtige Identifizierung des Anfangs- und Endzustands dieses ICD-Prozesses bestätigt ist.

Oben rechts in Abb. 5.13 ist der Zerfall D) schematisch dargestellt. Es wird darin gezeigt, dass der ICD-Prozess hier nicht, wie in Kanal C), durch den Austausch eines virtuellen Photons geschieht, sondern in einem ICD-Prozess durch Elektronentransfer ( $ICD_{et}$ ) bzw. in einem Electron Transfer Mediated Decay (ETMD)-Prozess abläuft. Hierbei wird die durch den Augerzerfall entstandene  $2s$  Vakanz von Atom 1 durch ein  $2p$  Elektron des neutralen Nachbaratoms 2 aufgefüllt und ein weiteres  $2p$  Elektron aus Atom 1 ( $ICD_{et}$ ) bzw. aus Atom 2 (ETMD) emittiert. Da bei einem Zerfall des Anfangszustands  $Ne^{2+}(2s^{-1}2p^{-1})[{}^1P] / Ne$  der Endzustand beider Prozesse der gleiche ist, wird dieser in Kanal D) zu jeweils 50 % in einem  $ICD_{et}$  sowie in einem ETMD generiert. Die Reaktionsgleichung des in Kanal D) stattfindenden Zerfalls ist:



Der  $ICD_{et}$  beschreibt gerade den Austausch-Anteil des ICD-Übergangsmatrixelementes und ist wie der ETMD-Prozess von einem Überlapp der am Zerfall beteiligten Orbitale beider Neonatome des Dimers abhängig (siehe Kap. 2.6.2.1). Die Wahrscheinlichkeit sowohl für den  $ICD_{et}$  als auch für den ETMD fällt deshalb exponentiell mit dem internuklearen

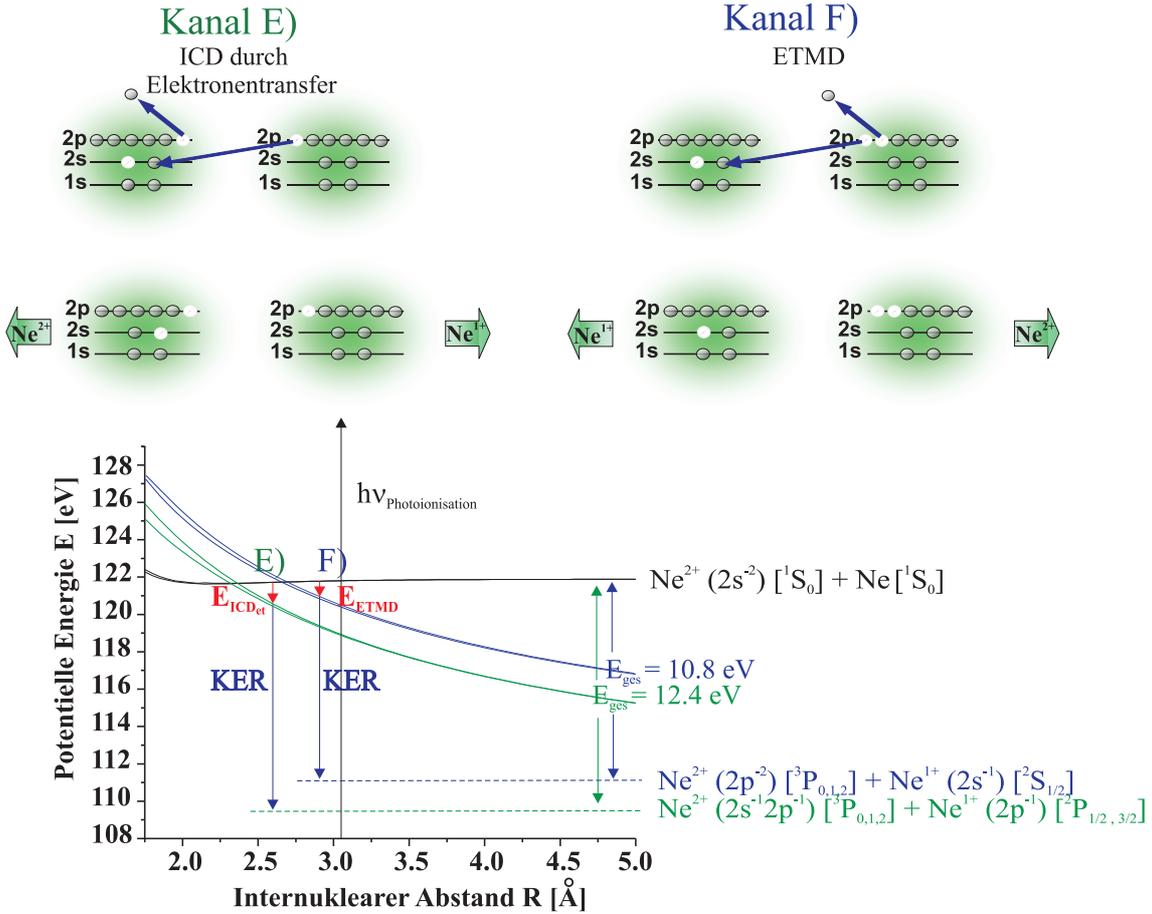
Abstand  $R$  ab und stirbt für große  $R$  nahezu aus, während der  $ICD_{vp}$  auch für internukleare Abstände, bei denen ein Überlapp der Orbitale beider Atome vernachlässigbar ist, noch einen dominanten Zerfallskanal darstellt [San01, Zob01, Ave04]. Außerdem unterscheiden sich beide ICD-Prozesse durch ihre Auswahlregeln. Aus der für die virtuelle Dipol-Photonemission zwingenden Paritätsänderung bzw. Änderung des Drehimpulses um  $\Delta L = 1$  folgt für den  $ICD_{vp}$  die Auswahlregel  $\Delta S = 0$ . Dagegen ist für den  $ICD_{et}$  sowie für den ETMD ein 'Spinflip' mit  $\Delta S = 1$  erlaubt. Diese Auswahlregel macht sich in den unterschiedlichen Endzuständen der ICD-Prozesse von Kanal C) und D) bemerkbar.

In den Fällen, in denen der  $ICD_{vp}$ -Kanal des Anfangszustands  $Ne^{2+}(2s^{-1}2p^{-1})[^1P] / Ne$  also geschlossen ist, tritt eine Verringerung des internuklearen Abstands des Dimers bis zu  $R \approx 2.3 \text{ \AA}$ , entsprechend dem gemessenen mittleren  $KER$  in Kanal D) von ca. 12.5 eV, ein. Erst dann ist ein ausreichender Überlapp zwischen dem  $2s$  Orbital von Atom 1 und dem  $2p$  Orbital von Atom 2 gegeben, und der  $ICD_{et}$  bzw. der ETMD können stattfinden. Diese beiden interatomaren Zerfälle sind somit, aufgrund des nötigen 'Schrumpfens' des internuklearen Abstands des Neodimers, deutlich langsamer als der  $ICD_{vp}$  und entsprechend unwahrscheinlicher. Vergleicht man die Dauer der in Kanal C) und D) stattfindenden IC-Zerfälle des Anfangszustands  $Ne^{2+}(2s^{-1}2p^{-1})[^1P] / Ne$  mit Hilfe der in Gleichung 5.3 gemachten einfachen Abschätzung, so errechnet sich eine etwa viermal längere Zerfallsdauer für den in Kanal D) stattfindenden  $ICD_{et}$  bzw. den ETMD.

### 5.3.2.2 Kanal E) und F): ICD und ETMD

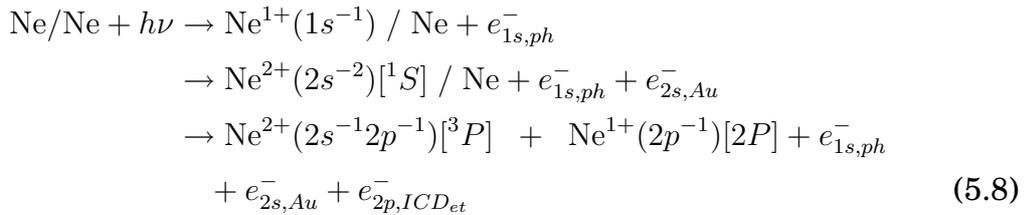
Während der Anfangszustand der ICD-Prozesse in Kanal C) und D) durch einen  $KL_1L_{2,3}$ -Augerprozess der  $1s$  Vakanz generiert wurde, die Vakanz sich also in der  $2s$  und der  $2p$  Schale befinden, wird der Anfangszustand in Kanal E) und F) durch einen  $KL_1L_1$ -Augerzerfall der  $1s$  Vakanz gebildet. Die Wahrscheinlichkeit des  $KL_1L_1$ - gegenüber dem  $KL_1L_{2,3}$ -Augerprozess beträgt, wie in Kap. 2.6.1.1 beschrieben, etwa 20 % [Sto08a].

Die aus Spektrum 5.9b) zu entnehmende Summenenergie  $E_{eICD} + KER = 12.4 \text{ eV}$  in Kanal E) entspricht einem  $R$  von etwa  $2.3 \text{ \AA}$  und impliziert somit den Zerfall des durch den  $KL_1L_1$ -Augerzerfall generierten Anfangszustands  $Ne^{2+}(2s^{-2})[^1S] / Ne$  in den beidseitig geladenen Endzustand  $Ne^{2+}(2s^{-1}2p^{-1})[^3P] / Ne^{1+}(2p^{-1})[^2P]$ . Aus dem mittleren gemessenen  $KER$  von ca. 11 eV ergibt sich dabei ein, gegenüber dem Grundzustand von  $Ne_2$ , geringerer internuklearer Abstand  $R$  von etwa  $2.6 \text{ \AA}$ . In Abb. 5.14 ist links der in



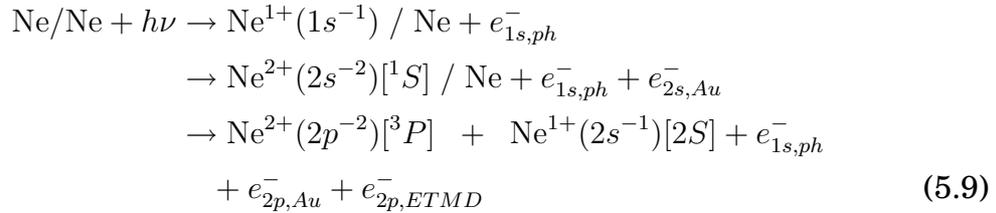
**Abbildung 5.14:** Oben: Schematische Darstellung des Zerfalls des durch  $1s$  Photoionisation und anschließendem  $KL_1L_1$ -Augerzerfall generierten Anfangszustands  $Ne^{2+}(2s^{-2})[{}^3P] / Ne$ . Kanal E): Bei einem mittleren  $R \approx 2.6 \text{ \AA}$  zerfällt der einseitig doppelt geladene Anfangszustand  $Ne^{2+}(2s^{-2})[{}^3P] / Ne$  in den dreifach geladenen Zustand  $Ne^{2+}(2s^{-1}2p^{-1})[{}^3P] / Ne^{1+}(2p^{-1})[{}^2P]$  in einem  $ICD_{et}$ . Kanal F) repräsentiert den Zerfall desselben Anfangszustands durch einen ETMD-Prozess bei einem mittleren  $R$  von ca.  $2.9 \text{ \AA}$ . Der  $ICD_{vp}$  ist hier nicht möglich, da der dabei zu generierende Endzustand  $Ne^{2+}(2s^{-1}2p^{-1})[{}^1P] / Ne^{1+}(2p^{-1})[{}^2P]$  energetisch über dem Anfangszustand liegt.

Kanal E) stattfindende  $ICD_{et}$  skizziert, darunter sind die Potentialkurven des identifizierten Anfangs- und Endzustands aufgezeigt. Die Reaktionsgleichung des Zerfalls entlang Kanal E) lautet:



In der Darstellung der Potentialkurven ist außerdem zu erkennen, dass neben dem Zerfall des Zustands  $Ne^{2+}(2s^{-2})[{}^1S] / Ne$  in einem  $ICD_{et}$ -Prozess, dieser

auch in einem ETMD-Prozess in den repulsiven, beidseitig geladenen Zustand  $\text{Ne}^{2+}(2p^{-2})[{}^3P] / \text{Ne}^{1+}(2s^{-1})[{}^2S]$  zerfallen kann (Kanal F). Die Gesamtenergie  $E_{ICD} + KER$  liegt dann bei 10.8 eV und entspricht bei einer kinetischen Energie des ICD-Elektrons von 0 eV einem internuklearen Abstand  $R \approx 2.65 \text{ \AA}$ . Die Reaktionsgleichung ist hierbei:



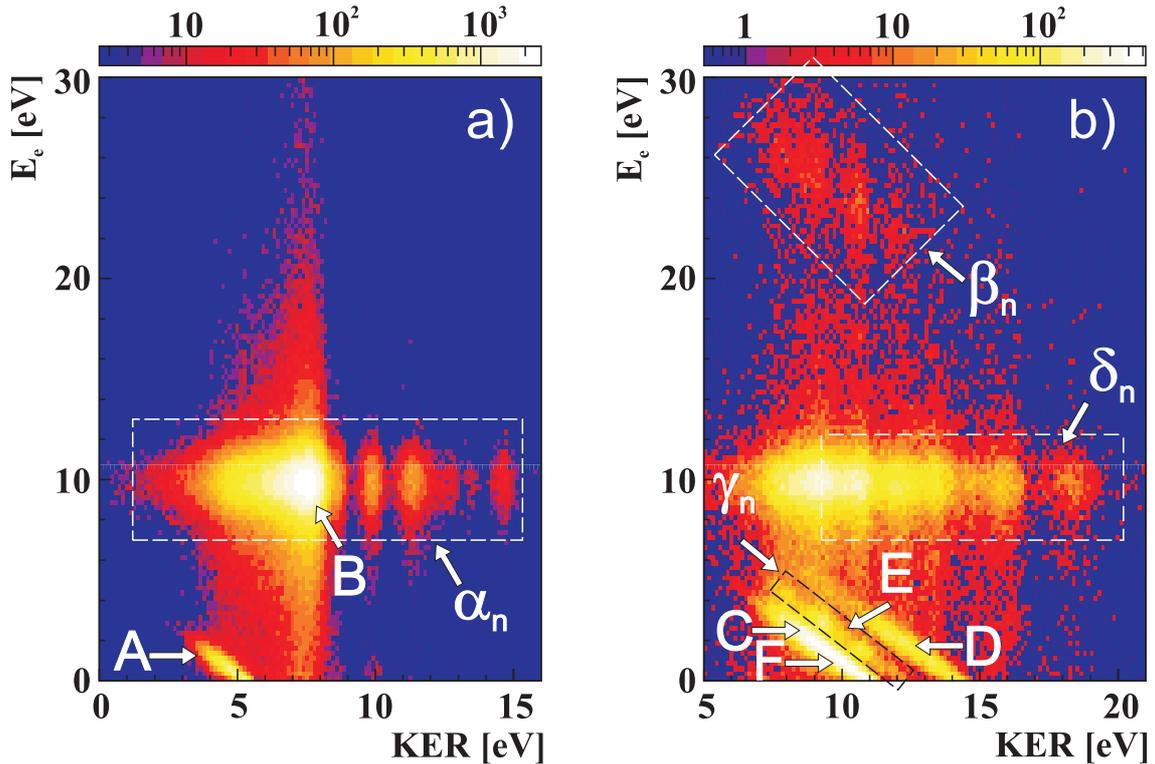
In beiden Kanälen E) und F) zeigen sowohl der bei dem jeweiligen Zerfall vonstatten gegangene 'Spinflip' als auch der geringe internukleare Abstand des Dimers zum Zeitpunkt der Coulomb-Explosion, dass es sich um einen  $\text{ICD}_{et}$  bzw. einen ETMD handelt. Der Zerfall des durch den  $\text{KL}_1\text{L}_1$ -Augerzerfall generierten Anfangszustands  $\text{Ne}^{2+}(2s^{-2})[{}^1S] / \text{Ne} [{}^1S]$  in einem  $\text{ICD}_{vp}$ -Prozess ist dagegen energetisch nicht möglich.

Im Gegensatz zu Kanal D), in welchem der Zerfall des Anfangszustands  $\text{Ne}^{2+}(2s^{-1}2p^{-1})[{}^1P] / \text{Ne}$  in einem  $\text{ICD}_{et}$ - und in einem ETMD-Prozess den gleichen Endzustand erreicht, populieren diese beiden Prozesse bei einem Zerfall des Anfangszustands  $\text{Ne}^{2+}(2s^{-2})[{}^1S] / \text{Ne}$  verschiedene Endzustände und können so in Kanal E) und F) voneinander unterschieden werden. Allerdings lässt sich der auch in [Sto08a] vorausgesagte Zerfallskanal F) mit einer Energie von  $E_{ICD} + KER = 10.8 \text{ eV}$  innerhalb der Energieauflösung dieser Messung nicht von dem dominanten Kanal C) mit  $E_{ICD} + KER = 11.1 \text{ eV}$  trennen.

Die zusätzlichen Peaks entlang der Diagonalen von Kanal E) in Abb. 5.9b) sind Zerfallsprozessen zuzuordnen, bei denen in einem ersten Schritt Satellitenzustände populiert werden, die dann in einer Autoionisation oder in einem resonanten ICD-Prozess zerfallen. Die detaillierte Diskussion dieser Zerfälle wird im folgenden Kapitel geführt.

### 5.3.3 Zerfälle über angeregte Zwischenzustände $\text{Ne}^{1+*} / \text{Ne}^{1+}$

Sowohl im symmetrischen als auch im asymmetrischen Ladungsaufbruch des Neondimers kommt es, neben den in den Kapiteln 5.3.1.2 und 5.3.2 diskutierten dominanten Zerfallskanälen B) bis F), zu weiteren , etwa einen Fak-



**Abbildung 5.15:** Spektrum der kinetischen Energie des Elektrons  $E_e$  in Abhängigkeit des  $KER$  in logarithmischer Darstellung für a) den symmetrischen Ladungsaufbruch  $Ne^{1+} + Ne^{1+}$  und für b) den asymmetrischen Ladungsaufbruch  $Ne^{2+} + Ne^{1+}$ . In dieser logarithmischen Darstellung werden neben den dominanten Zerfallskanälen A) bis F) die um etwa einen Faktor 10 schwächeren Kanäle  $\alpha_n$ ,  $\beta_n$ ,  $\gamma_n$  und  $\delta_n$  sichtbar, welche aus strahlungslosen Charge Transfer-Prozessen resultieren. Dabei spielen für die Kanäle  $\alpha_n$ ,  $\beta_n$  und  $\gamma_n$  Satellitenzustände der Form  $Ne^{1+*} / Ne^{1+}$  eine Rolle. Für  $\delta_n$  sind die Zerfälle der in einem Doppel-Augerprozess populierten Zustände  $Ne^{3+} / Ne$  verantwortlich. Die Verteilungen  $\beta_n$  bei kinetischen Energien der Elektronen zwischen etwa 20 eV und 30 eV wurden lediglich mit einem Raumwinkel von  $\pm 50^\circ$  detektiert.

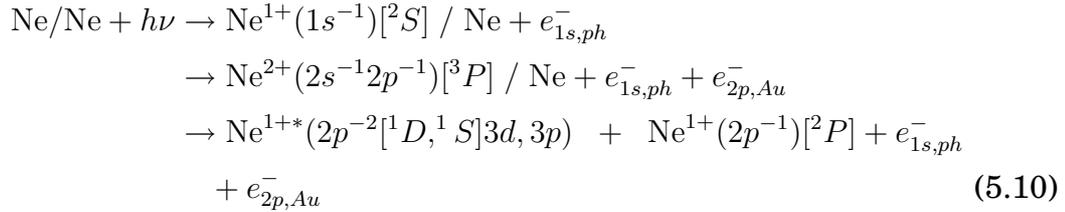
tor 10 schwächeren Relaxationsprozessen. Diese basieren auf strahlungslosen Charge Transfer-(CT-) Prozessen (siehe Kap.: 2.6.2.2) des Dimers, welche durch diabatische Kopplungen mit Satellitenzuständen der Form  $Ne^{1+*} / Ne^{1+}$  eintreten.

In Abb. 5.15 ist zur Darstellung dieser Kanäle  $\alpha_n$ ,  $\beta_n$ ,  $\gamma_n$  und  $\delta_n$  die kinetische Energie der Elektronen in Abhängigkeit des  $KER$  für beide Ladungsaufbrüche in logarithmischer Form aufgetragen.

Zunächst sollen nun die im symmetrischen Ladungsaufbruch  $Ne^{1+} + Ne^{1+}$  resultierenden CT-Prozesse  $\alpha_n$  diskutiert werden, welche in Pfad b) in Gleichung 5.4 bereits erwähnt wurden. Sie stellen den, gegenüber dem in Pfad a) beschriebenen RCT, konkurrierenden Relaxationsprozess des symmetrischen Ladungsaufbruchs dar. Der einseitig geladene Zustand  $Ne^{2+}(2s^{-1}2p^{-1})[{}^3P] / Ne$  koppelt in diesem Prozess diabatisch mit einem der repulsiven Satellitenzustände  $Ne^{1+*}(2p^{-2}[{}^1D] 3d) / Ne^{1+}(2p^{-1})[{}^2P]$  oder

$\text{Ne}^{1+*}(2p^{-2}[^1S] 3p, 3d) / \text{Ne}^{1+}(2p^{-1})[^2P]$ , die dann in einer Coulomb-Explosion fragmentieren. Diese strahlungslosen CT-Prozesse wurden auch in [Liu06, Ued07] im Anschluss an einen  $L_{2,3}M_1M_{2,3}$ -Augerzerfall in  $\text{Ar}_2$  und  $\text{Ar}_3$  beobachtet.

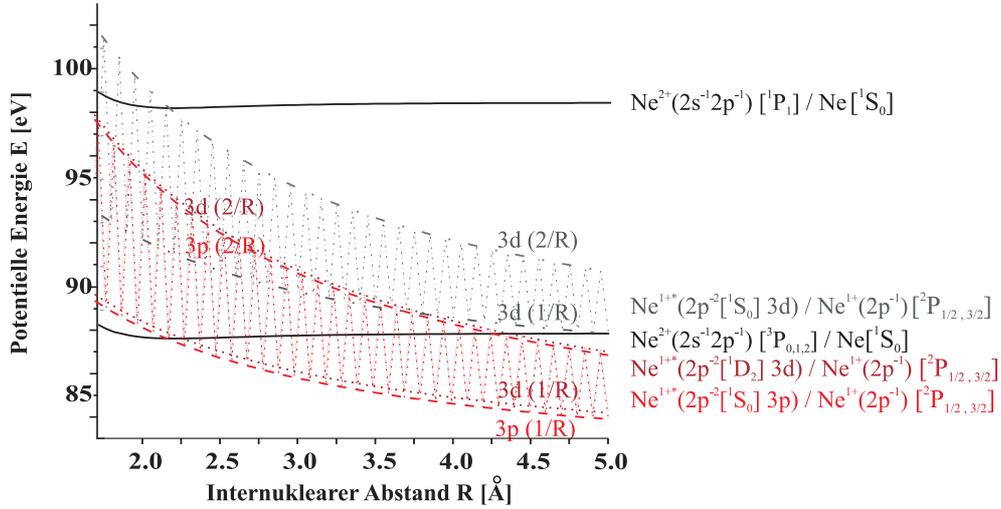
Die Reaktionsgleichung des in Kanal  $\alpha_n$  auftretenden strahlungslosen CT im Neondimer ist folgende:



In Abb. 5.16 sind die für den hier beschriebenen CT relevanten Potentialkurven des Neondimers dargestellt. Die Satellitenzustände wurden dabei für den Zustand unendlich großer internuklearer Abstände der Neonatome folgendermaßen kalibriert:  $E_{\text{Sat},3d} = E_{\text{ion}} - 6 \text{ eV}$  und  $E_{\text{Sat},3p} = E_{\text{ion}} - 10 \text{ eV}$ , wobei  $E_{\text{ion}}$  die Energie des ionisierten Zustands des Atoms ist, 6 eV bzw. 10 eV stellen im Mittel die Ionisationsenergien der 3d- und 3p-Elektronen dar.

Aus Abb. 5.16 geht hervor, dass die Kreuzungspunkte der Potentialkurven des einseitig doppelt geladenen Zustands  $\text{Ne}^{2+}(2s^{-1}2p^{-1})[^3P] / \text{Ne}$  und der Satellitenzustände  $\text{Ne}^{1+*}(2p^{-2}[^1D] 3d) / \text{Ne}^{1+}(2p^{-1})[^2P]$  und  $\text{Ne}^{1+*}(2p^{-2}[^1S] 3p) / \text{Ne}^{1+}(2p^{-1})[^2P]$ , an denen der CT stattfindet, im Bereich von  $R \approx 2.2 \text{ \AA}$  liegen. Die Ereignisse in Kanal B) bei einem  $KER$  von etwa 7.5 eV lassen sich demnach neben dem in Kap. 5.3.1.2 beschriebenen RCT (Kanal B)) also auch durch einen CT (Kanal  $\alpha_n$ ) erklären. Dennoch kann, aufgrund der höheren Populationswahrscheinlichkeit (90%) der für den RCT relevanten Anfangszustände  $\text{Ne}^{2+}(2p^{-2})[^1D]$  und  $^1S] / \text{Ne}$  gegenüber dem für den CT relevanten Anfangszustand  $\text{Ne}^{2+}(2s^{-1}2p^{-1})[^3P] / \text{Ne}$ , wie auch in der Arbeit von Saito *et al.* ([Sai07]), von einer dominanten Relaxation des Neondimers durch den RCT ausgegangen werden.

Die Kanäle  $\alpha_n$  in höheren Bereichen des  $KER$  zwischen etwa 8.5 eV und 14.5 eV sowie in niedrigeren Bereich bis hin zu einem  $KER$  von etwa 6 eV lassen sich durch die Tatsache erklären, dass die Potentialkurven der Satellitenzustände durch Potentialbänder dargestellt werden, deren obere Grenze, aufgrund des großen Abstands des Rydbergelektrons vom Kern, die Wechselwirkung beider Ionen des Dimers mit dem Elektron berücksichtigt. Das



**Abbildung 5.16:** Darstellung der für den in Kanal  $\alpha_n$  stattfindenden CT relevanten Potentialkurven des Neondimers. Die Satellitenzustände werden durch Potentialbänder dargestellt. Eine Kreuzung der Satellitenzustände  $\text{Ne}^{1+*}(2p^{-2}[^1S] 3p) / \text{Ne}^{1+}(2p^{-1})[^2P]$  (gestricheltes, rotes Band),  $\text{Ne}^{1+*}(2p^{-2}[^1D] 3d) / \text{Ne}^{1+}(2p^{-1})[^2P]$  (gepunktetes, braunes Band) und  $\text{Ne}^{1+*}(2p^{-2}[^1S] 3d) / \text{Ne}^{1+}(2p^{-1})[^2P]$  (strich-gepunktetes, graues Band) mit dem Zustand  $\text{Ne}^{2+}(2s^{-1}2p^{-1})[^3P] / \text{Ne}$  ist in dem gesamten dargestellten Bereich internuklearer Abstände  $R$  möglich und erklärt somit unter Berücksichtigung des  $2/R$ -Potentials die Kanäle  $\alpha_n$  bis zu einem minimalen  $KER$  von etwa 6 eV. Für den Satellitenzustand  $\text{Ne}^{1+*}(2p^{-2}[^1S] 3d) / \text{Ne}^{1+}(2p^{-1})[^2P]$  ist auch die Kreuzung mit dem Zustand  $\text{Ne}^{2+}(2s^{-1}2p^{-1})[^1P] / \text{Ne}$  möglich.

Coulombpotential ist hierbei also proportional zu  $2/R$ . Die untere Grenze des Bandes wird durch die Potentialkurve, welche die Coulombabstoßung proportional zu  $1/R$  berücksichtigt, dargestellt. Ein strahlungsloser CT aufgrund von diabatischer Kopplung, welcher bei einem  $KER$  von etwa 14.5 eV erscheint, geschieht unter Berücksichtigung eines  $2/R$ -Coulombpotentials also bei einem internuklearen Abstand des Dimers von etwa 2 Å. Die diskreten Peaks des Kanals  $\alpha_n$  bei einem  $KER$  von ca. 8.5 eV, 9.5 eV, 11 eV, 12.5 eV, 13 eV und 14.5 eV indizieren somit die Kreuzungspunkte des Anfangszustands  $\text{Ne}^{2+}(2s^{-1}2p^{-1})[^3P] / \text{Ne}$  mit den Satellitenzuständen, an denen der CT und die anschließende Coulomb-Explosion stattfindet.

Bei einer Hinzunahme des Satellitenzustands  $\text{Ne}^{1+*}(2p^{-2}[^1S] 3d) / \text{Ne}^{1+}(2p^{-1})[^2P]$  wird außerdem die Kreuzung mit dem Zustand  $\text{Ne}^{2+}(2s^{-1}2p^{-1})[^1P] / \text{Ne}$  einen kleinen Anteil möglicher CT-Prozesse in den Kanälen  $\alpha_n$  darstellen.

Kommen wir nun zur Beschreibung der Rolle der Satellitenzustände in dem asymmetrischen Ladungsaufbruch  $\text{Ne}^{2+} + \text{Ne}^{1+}$  des Dimers. Zusätzlich zu den in Kap. 5.3.2.2 beschriebenen Zerfällen, in denen die  $1s$  Vakanz des Neondimers in einem  $\text{KL}_1\text{L}_1$ -Augerzerfall und einem anschließenden  $\text{ICD}_{et}$ - oder  $\text{ETMD}$ -Prozess in einen beidseitig geladenen Zustand  $\text{Ne}^{2+} / \text{Ne}^{1+}$  zerfällt,

(Kanal E) und F)), kommt es in einigen Fällen zu einem weiteren Zwischenschritt im Zerfall des durch den  $KL_1L_1$ -Augerzerfall generierten Zustands  $Ne^{2+}(2s^{-2})[1S] / Ne$ .

In diesem zusätzlichen Zwischenschritt geschieht aufgrund von diabatischer Kopplung des Zustands  $Ne^{2+}(2s^{-2})[1S] / Ne$  mit Satellitenzuständen der Form  $Ne^{1+*}(2s^{-1}2p^{-1}[1P] 3d) / Ne^{1+}(2p^{-1})[2P]$  oder  $Ne^{1+*}(2p^{-2}[1S] 3d) / Ne^{1+}(2s^{-1})[2S]$  ein ICD-ähnlicher oder ein ETMD-ähnlicher CT, bevor dann durch einen Autoionisations- oder einen resonanten ICD-Prozess ein beidseitig geladener Zustand  $Ne^{2+} / Ne^{1+}$  populiert wird. Der Zerfall der  $1s$  Vakanz des Neondimers geschieht hierbei also in einem dreistufigen Prozess und äußert sich in Spektrum 5.15 in Kanal  $\beta_n$  und  $\gamma_n$ .

Die möglichen Autoionisations- und resonanten ICD-Prozesse beider Satellitenzustände werden im Folgenden diskutiert. Zunächst werden die Zerfälle des Satellitenzustands  $Ne^{1+*}(2s^{-1}2p^{-1}[1P] 3d) / Ne^{1+}(2p^{-1})[2P]$ , welcher in einem ICD-ähnlichen CT populiert wird, aufgeführt:

- I.1 Autoionisation oder resonanter ICD durch Elektronentransfer ( $RICD_{et}$ ) in  $Ne^{2+}(2s^{-1}2p^{-1})[3P] / Ne^{1+}(2p^{-1})[2P]$
- I.2 resonanter ICD durch Austausch eines virtuellen Photons ( $RICD_{vp}$ ) in  $Ne^{2+}(2p^{-2})[3P] / Ne^{1+}(2s^{-1})[2S]$
- I.3 Autoionisation oder  $RICD_{vp}$  in  $Ne^{2+}(2p^{-2})[3P, 1D \text{ oder } 1S] / Ne^{1+}(2p^{-1})[2P]$

Die möglichen Zerfälle des in einem ETMD-ähnlichen CT populierten Satellitenzustands  $Ne^{1+*}(2p^{-2}[1S] 3d) / Ne^{1+}(2s^{-1})[2S]$  sind:

- II.1  $RICD_{vp}$  in  $Ne^{2+}(2s^{-1}2p^{-1})[3P] / Ne^{1+}(2p^{-1})[2P]$
- II.2 Autoionisation in  $Ne^{2+}(2p^{-2})[3P] / Ne^{1+}(2s^{-1})[2S]$
- II.3  $RICD_{et}$  in  $Ne^{2+}(2p^{-2})[3P, 1D \text{ oder } 1S] / Ne^{1+}(2p^{-1})[2P]$

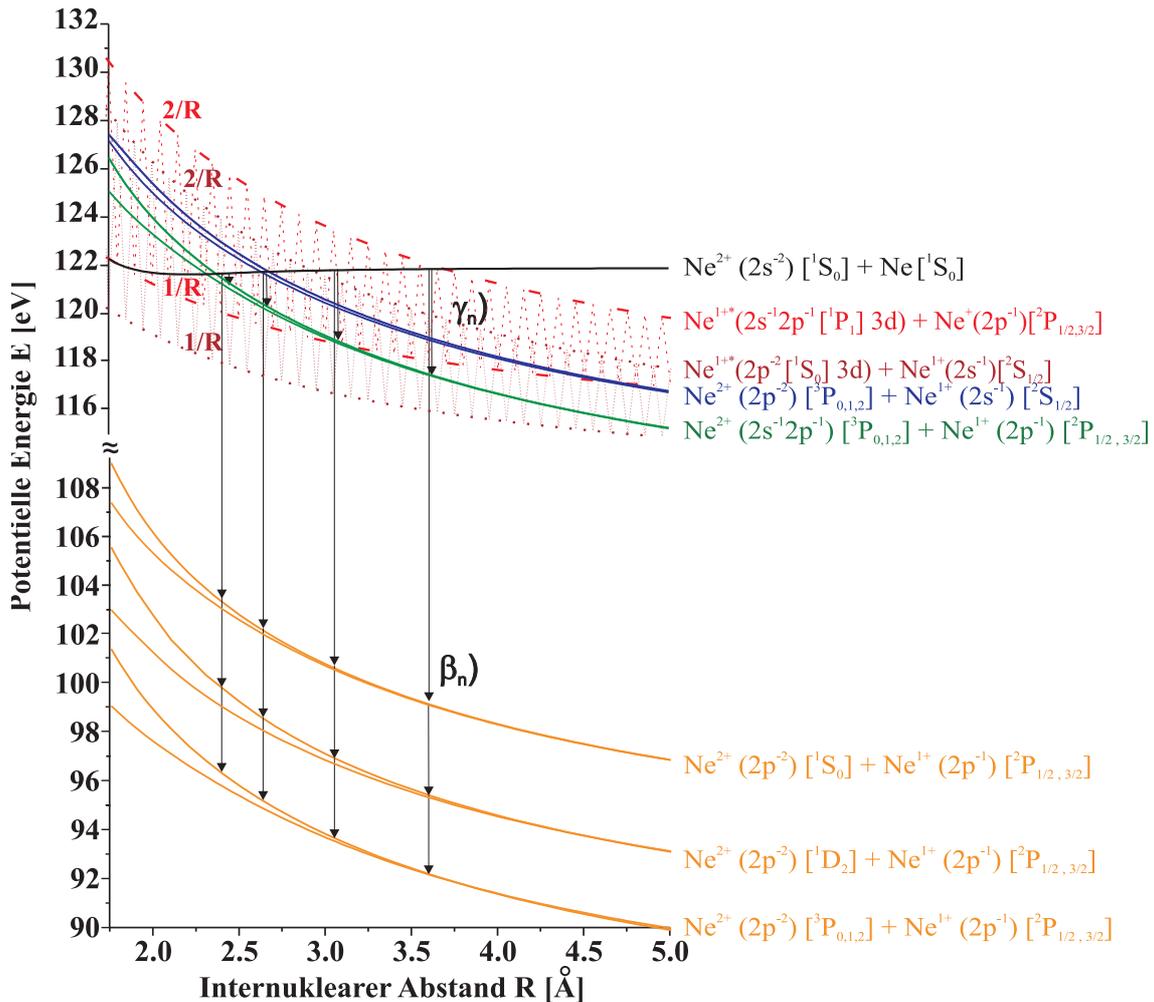
Da die dreistufigen Zerfälle insgesamt nur etwa 14 %<sup>7</sup> der im asymmetrischen Ladungsaufbruch auftretenden Relaxationsprozesse darstellen, werden auch

<sup>7</sup>Eine Rate von ca. 8.5 % wurde durch die in den Daten vorhandenen Ereignisse der Kanäle  $\beta_n$  unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die dabei entstehenden Elektronen aufgrund ihrer kinetischen Energie zwischen 20 eV und 30 eV nur mit einem Raumwinkel von  $\pm 50^\circ$  detektiert wurden, ermittelt. Da in Kanal  $\beta_n$  drei mögliche Endzustände populiert werden können (siehe I.3 und II.3), wurde unter der Annahme einer gleichmäßigen Population aller fünf möglichen Endzustände (I.1 - II.3) eine gesamte Rate der Dreistufenprozesse von etwa 14 % abgeschätzt.

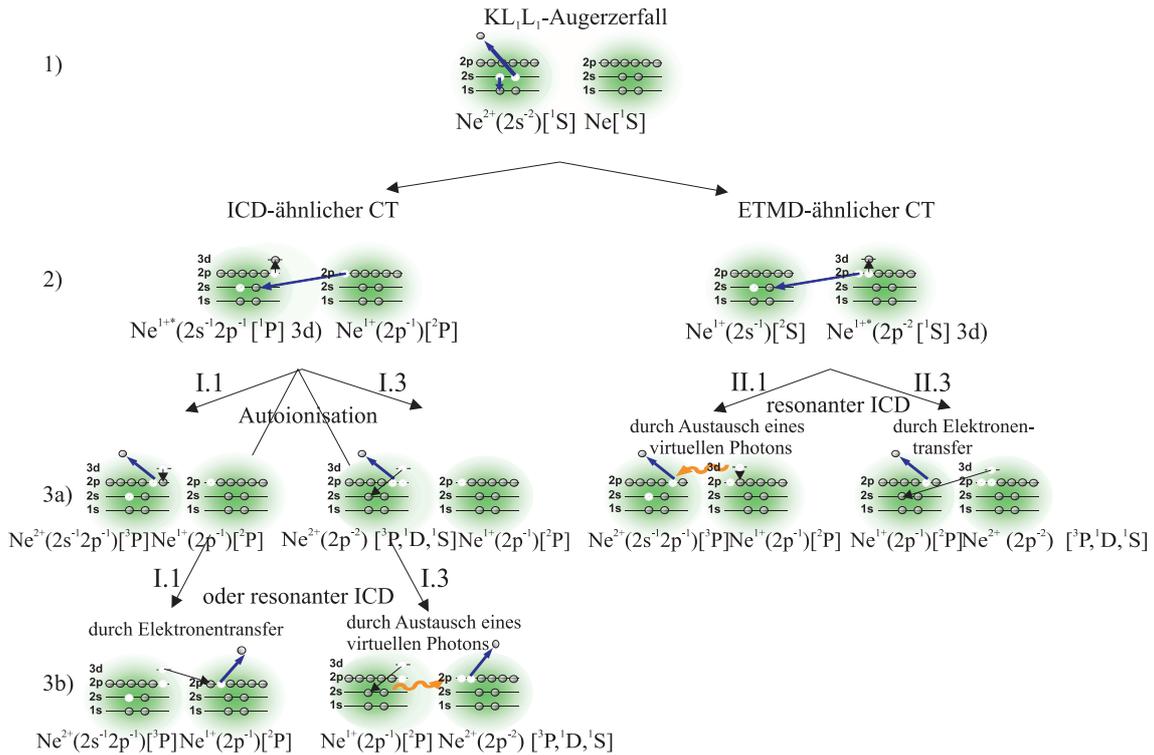
sie in den Daten erst in der logarithmischen Darstellung deutlich (siehe Abb. 5.15b)). In dieser Darstellung sind die Kanäle  $\beta_n$  und  $\gamma_n$  durch erhöhte Intensitäten sowohl entlang der ICD-Diagonalen aus Kanal E) (Prozesse I.1 und II.1) als auch entlang einer Diagonalen im Energiebereich  $E_e$  zwischen 20 eV und 30 eV sichtbar (I.3 und II.3). Die Kanäle befinden sich bei einem  $KER$  von etwa 8 eV, 9.5 eV, 10.5 eV und 12 eV und definieren unter Berücksichtigung eines  $1/R$ -Coulombpotentials der Satellitenzustände die internuklearen Abstände  $R \approx 3.6 \text{ \AA}$ ,  $3.1 \text{ \AA}$ ,  $2.7 \text{ \AA}$  und  $2.4 \text{ \AA}$ .

An diesen definierten Stellen kommt es also zu dem oben beschriebenen ICD- oder ETMD-ähnlichen CT. Die Dissoziation der dabei populierte beidseitig geladenen Satellitenzustände konkurriert nun mit den in I.1 - II.3 beschriebenen schnellen elektronischen Zerfällen dieser in einem Autoionisations- bzw. einem resonanten ICD-Prozess. In diesen Prozessen reicht die bei der Relaxation des hoch angeregten Rydberg-Elektrons freiwerdende Energie zur Emission eines Elektrons desselben Atoms (Autoionisationsprozess) [Bec89, Kan07] bzw. eines Elektrons des Nachbaratoms (resonanter ICD-Prozess) des Neondimers [Bar05, Aot06]. In Abb. 5.17 sind die für diese Zerfälle relevanten Potentialkurven des Neondimers dargestellt, wobei auch hier die Satellitenzustände durch Potentialbänder beschrieben werden. Die Bereiche der internuklearen Abstände  $R$ , bei denen nach Abb.5.15b) in Kanal  $\beta_n$  und  $\gamma_n$  der Autoionisations- oder resonante ICD-Prozess stattfindet, sind darin durch Pfeile gekennzeichnet. Auch hier, wie in den Kanälen  $\alpha_n$ , definiert  $R$  den Kreuzungspunkt des Anfangs- und des Satellitenzustands, da es sich bei der anschließenden Autoionisation bzw. bei dem resonanten IC-Zerfall um sehr schnelle Prozesse handelt.

Der an den Punkten diabatischer Kreuzungen durch Autoionisations- bzw. resonante ICD-Prozesse generierte Endzustand ist, im Fall von Kanal  $\gamma_n$  der, entsprechend Pfad I.1 und II.1, in Kanal E) populierte Endzustand  $\text{Ne}^{2+}(2s^{-1}2p^{-1})[{}^3P] / \text{Ne}^{1+}(2p^{-1})[{}^2P]$ . Die dabei emittierten Elektronen weisen Energien zwischen etwa 0 eV und 5 eV auf. Die Elektronen aus Kanal  $\beta_n$  im Bereich zwischen etwa 20 eV und 30 eV werden, entsprechend Pfad I.3 und II.3, Autoionisations- bzw. resonanten ICD-Prozessen in die Endzustände  $\text{Ne}^{2+}(2p^{-2})[{}^3P, {}^1D \text{ oder } {}^1S] / \text{Ne}^{1+}(2p^{-1})[{}^2P]$  zugeordnet, wobei die Zustände  $[{}^1D \text{ und } {}^3P]$  den Endzustände von Kanal C) und D) entsprechen. Eine eindeutige Identifizierung des populierte Endzustands  $[{}^3P, {}^1D \text{ oder } {}^1S]$  ist aufgrund der unzureichenden Auflösung im Energiebereich der emittierten Elektronen zwischen 20 eV und 30 eV nicht möglich.



**Abbildung 5.17:** Potentialkurven der für die dreistufigen Relaxationsprozesse des Neondimers relevanten Zustände. Die Satellitenzustände werden dabei durch Potentialbänder beschrieben. Die Relaxation des Dimers geschieht durch diabatische Kreuzung des durch Augerzerfall generierten Anfangszustands  $Ne^{2+}(2s^{-2})[{}^1S] / Ne$  mit einem der Satellitenzustände  $Ne^{1+*}(2s^{-1}2p^{-1}[{}^1P] 3d) / Ne^{1+}(2p^{-1})[{}^2P]$  (gestricheltes, rotes Band) oder  $Ne^{1+*}(2p^{-2}[{}^1S] 3d) / Ne^{1+}(2s^{-1})[{}^2S]$  (gepunktetes, braunes Band). In den Daten zu sehen sind die Zerfälle durch Autoionisations- oder resonante ICD-Prozesse in die Endzustände  $Ne^{2+}(2s^{-1}2p^{-1})[{}^3P] / Ne^{1+}(2p^{-1})[{}^2P]$  ( $\gamma_n$ ) oder  $Ne^{2+}(2p^{-2})[{}^3P, {}^1D, {}^1S] / Ne^{1+}(2p^{-1})[{}^2P]$  ( $\beta_n$ ). Eine Auflösung des Endzustands  $[{}^3P]$ ,  $[{}^1D]$  oder  $[{}^1S]$  in Kanal  $\beta_n$  ist in diesem Energiebereich  $E_e$  zwischen 20 eV und 30 eV nicht möglich.



**Abbildung 5.18:** Schematische Darstellung der beobachteten dreistufigen Relaxationsprozesse der  $1s$  Vakanz des Neondimers. 1):  $KL_1L_1$ -Augerzerfall in den Zustand  $Ne^{2+}(2s^{-2})[{}^1S] / Ne$ . 2): Population der Satellitenzustände  $Ne^{1+*}(2s^{-1}2p^{-1}[{}^1P] 3d) / Ne^{1+}(2p^{-1})[{}^2P]$  bzw.  $Ne^{1+*}(2p^{-2}[{}^1S] 3d) / Ne^{1+}(2s^{-1})[{}^2S]$  in einem ICD-ähnlichen bzw. ETMD-ähnlichen Ladungstransfer aufgrund diabatischer Kopplung. 3a), b): Entsprechend den beschriebenen Pfaden I.1 bis II.3 der Dreistufenprozesse zerfallen diese dann in einem Autoionisations- oder einem resonanten ICD-Prozess in die Zustände  $Ne^{2+}(2p^{-2})[{}^3P, {}^1D, {}^1S] / Ne^{1+}(2p^{-1})[{}^2P]$  und  $Ne^{2+}(2s^{-1}2p^{-1})[{}^3P] / Ne^{1+}(2p^{-1})[{}^2P]$ .

Gemäß den in Abb. 5.17 dargestellten Potentialkurven sind außerdem Autoionisations- bzw. resonante ICD-Prozesse dieser beiden Satellitenzustände, entsprechend Pfad I.2 und II.2, in den, in Kanal F) populierte, Endzustand  $Ne^{2+}(2p^{-2})[{}^3P] / Ne^{1+}(2s^{-1})[{}^2S]$  möglich, jedoch können, aufgrund der Überlagerung des dominanten Kanals C), darauf hinweisende Strukturen in den Daten dieser Messung nicht erkannt werden.

Die in den Daten beobachteten dreistufigen Zerfälle I.1, I.3, II.1 und II.3 des Zustands  $Ne^{2+}(2s^{-2})[{}^1S] / Ne$  sind in Abb. 5.18 schematisch dargestellt.

An dieser Stelle soll nun noch einmal kurz auf den symmetrischen Ladungsaufbruch des Dimers eingegangen werden. Denn eine Erklärung für die Kanäle  $\alpha_n$  hin zu kleineren  $KER$  basiert gerade auf der Dissoziation der in Kanal  $\beta_n$  und  $\gamma_n$  populierte Satellitenzustände. Statt eines Autoionisations- oder resonanten ICD-Prozesses, kann nämlich, wie oben beschrieben auch eine Dissoziation der repulsiven Satellitenzustände eintreten. Werden, wie in Abb. 5.17 angedeutet, die Satellitenzustände  $Ne^{1+*}(2s^{-1}2p^{-1}[{}^1P] 3d) / Ne^{1+}(2p^{-1})[{}^2P]$  oder  $Ne^{1+*}(2p^{-2}[{}^1S] 3d) / Ne^{1+}(2s^{-1})[{}^2S]$

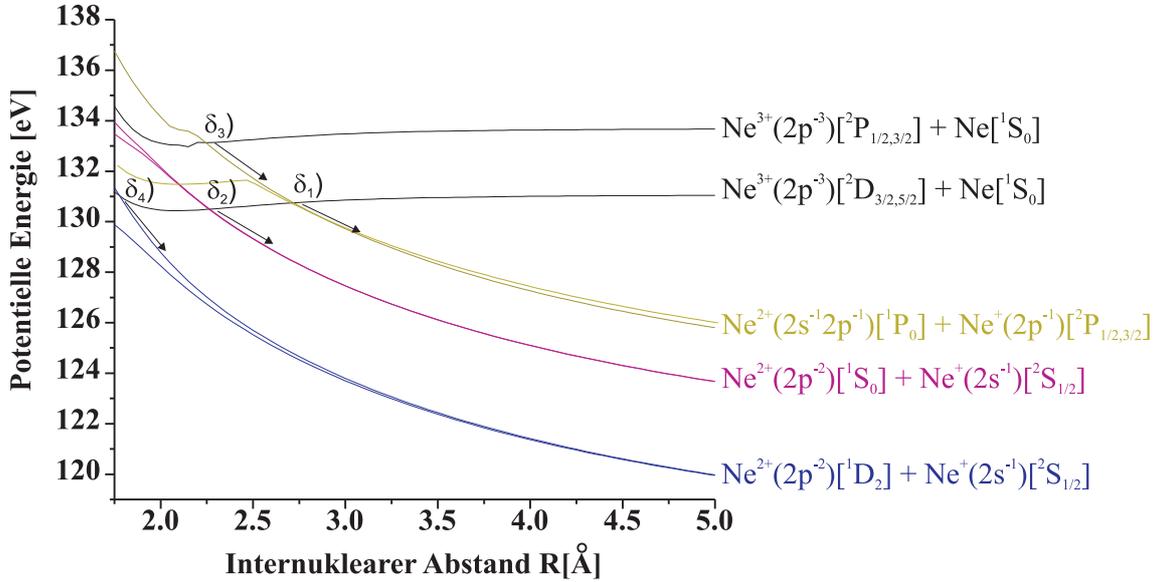
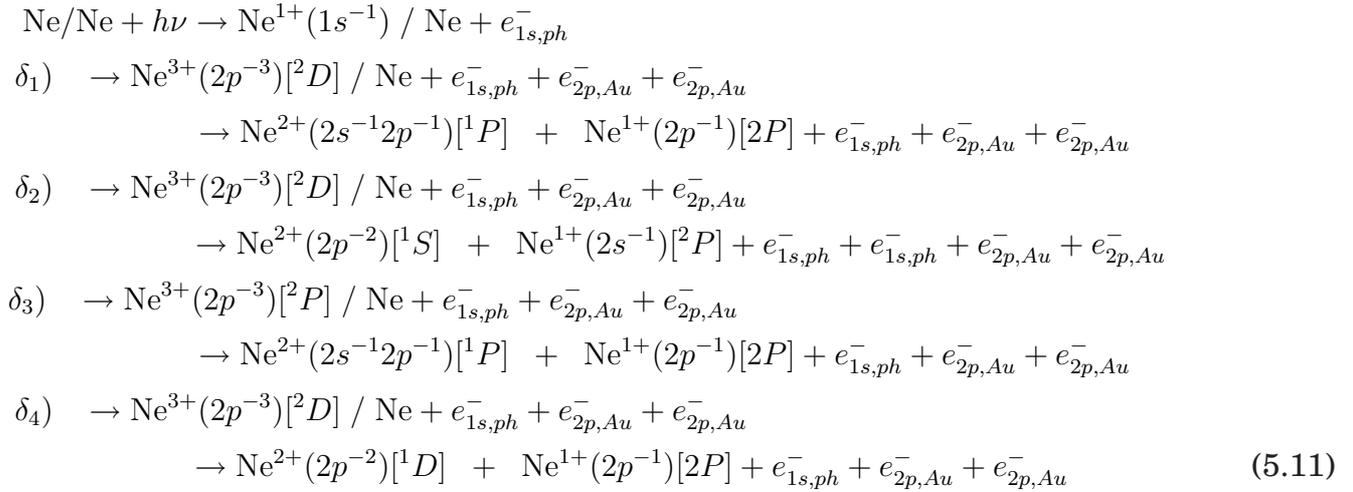
bei den internuklearen Abständen  $R \approx 3.6 \text{ \AA}$ ,  $3.1 \text{ \AA}$ ,  $2.7 \text{ \AA}$  und  $2.4 \text{ \AA}$  populiert, so entsprechen diese im Ladungsaufbruch  $\text{Ne}^{1+*} + \text{Ne}^{1+}$  des Dimers für ein  $1/R$ -Potential einem Bereich des  $KER$  zwischen 4 eV und 6 eV. Dieser Zerfall ist also verantwortlich für die in Abb. 5.15a) existierenden  $1s$  Photoelektronen im Bereich des  $KER \leq 6 \text{ eV}$ .

### 5.3.4 Doppel-Augerzerfälle

In dem in Abb. 5.15b) logarithmisch dargestellten Spektrum sind des Weiteren die Kanäle  $\delta_n$  sichtbar. Sie sind zurückzuführen auf den Zerfall der  $1s$  Vakanz über Doppel-Augerprozesse. Laut einer Untersuchung von Kanngießer *et al.* treten diese insgesamt mit einer Rate von nur etwa 3 % im Anschluss an die  $1s$  Photoionisation von  $\text{Ne}_2$  auf [Kan00]. Der Doppelaugerzerfall führt zu einer stark U-förmigen Energieverteilung auf die beiden Augerelektronen, so dass die niederenergetischen dieser Elektronen nachgewiesen werden können. Die Zerfälle der durch einen Doppel-Augerprozess populierten Zustände machen sich innerhalb des Rahmens  $\delta_n$  in Abb. 5.15b) durch  $1s$  Photoelektronen in den Bereichen des  $KER$  von etwa 10.5 eV, 13 eV, 16 eV und 18.5 eV, entsprechend den internuklearen Abständen des Dimers von etwa  $2.7 \text{ \AA}$ ,  $2.2 \text{ \AA}$ ,  $1.8 \text{ \AA}$  und  $1.6 \text{ \AA}$ , bemerkbar. Außerhalb des mit  $\delta_n$  markierten Rahmens setzen sich die Strukturen als vertikale Linien fort. Bei diesen Ereignissen wurde statt des Photoelektrons das niederenergetische der beiden Augerelektronen registriert.

Entlang der Strukturen  $\delta_n$  kommt es zu einem Charge Transfer (CT) aufgrund diabatischer Kreuzungen zwischen zwei, durch einen Doppel-Augerprozess generierten, Zuständen  $\text{Ne}^{3+(2p^{-3})}[^2P] / \text{Ne}$  und  $\text{Ne}^{3+(2p^{-3})}[^2D] / \text{Ne}$  und den repulsiven Zuständen  $\text{Ne}^{2+(2s^{-1}2p^{-1})}[^1P] / \text{Ne}^{1+(2p^{-1})}[^2P]$ ,  $\text{Ne}^{2+(2p^{-2})}[^1S] / \text{Ne}^{1+(2s^{-1})}[^2S]$  und  $\text{Ne}^{2+(2p^{-2})}[^1D] / \text{Ne}^{1+(2s^{-1})}[^2S]$ . In Abb. 5.19 sind Kreuzungen dieser Zustände bei internuklearen Abständen von  $2.7 \text{ \AA}$ ,  $2.2 \text{ \AA}$  und  $1.8 \text{ \AA}$ , bezeichnet als  $\delta_1$ ,  $\delta_2$ ,  $\delta_3$  und  $\delta_4$ , zu erkennen. Diese entsprechen gerade den Strukturen in Abb. 5.15b) bei einem  $KER$  von 10.5 eV, 13 eV und 16 eV, wobei die Verteilung bei 10.5 eV durch die intensivere Verteilung des Photoelektrons aus Kanal E) bei einem mittleren  $KER$  von 11 eV überdeckt wird. Während für die Struktur bei einem  $KER$  von 13 eV zwei Kreuzungen,  $\delta_2$  und  $\delta_3$ , in Frage kommen, kann der Ursprung der in Spektrum 5.15b) beobachteten Verteilung bei einem  $KER$  von 18.5 eV entsprechend einem internuklearen Abstand von  $1.6 \text{ \AA}$  an dieser Stelle keiner Reaktion zugeordnet werden.

Die möglichen Reaktionsgleichungen der Kanäle  $\delta_n$  haben folgende Form:



**Abbildung 5.19:** Potentialkurven der durch einen Doppel-Augerprozess generierten Zustände  $\text{Ne}^{3+}(2p^{-3}) / \text{Ne}$ . Durch einen CT aufgrund diabatischer Kreuzungen zwischen diesen Zustände und den hier dargestellten repulsiven Zuständen  $\text{Ne}^{2+} / \text{Ne}^{1+}$  des Neondimers lassen sich die in Abb. 5.15b) dargestellten Kanäle  $\delta_n$  erklären.

### 5.3.5 Relative Intensitäten der Zerfallskanäle

Trotz einer Photonenenergie von 10 eV über der  $1s$  Schwelle von Neon wurde in 3% der Fälle die  $2s$  Schale ionisiert. Der, die  $2s$  Photoionisation beschreibende, Kanal A) wird in den weiteren Überlegungen dieses Kapitels nicht berücksichtigt, da hier ausschließlich die experimentellen Raten der Relaxationskanäle im Anschluss an die  $1s$  Photoionisation von  $\text{Ne}_2$  diskutiert werden sollen. Es soll allerdings zunächst darauf hingewiesen werden, dass eine exakte Angabe der Raten der einzelnen Zerfallskanäle anhand der experimentellen Daten nicht möglich ist, da sich die einzelnen Kanäle teilweise sehr stark

überlagern. Dennoch soll hier mit Hilfe der in [Sto08a] berechneten Raten der verschiedenen Augerzerfälle im Neondimer eine Abschätzung der Intensitäten aller Zerfallskanäle gegeben werden.

Insgesamt bilden der symmetrische ( $\text{Ne}^{1+} + \text{Ne}^{1+}$ ) und der asymmetrische ( $\text{Ne}^{2+} + \text{Ne}^{1+}$ ) Ladungsaufbruch des Neondimers das Resultat der Relaxationen im Anschluss an die  $1s$  Photoionisation von  $\text{Ne}_2$  mit einer Rate von 3:1. Dabei existieren zwei Zerfallskanäle der  $1s$  Vakanz, in welchen das Neondimer in einem symmetrischen Ladungsaufbruch Coulomb-explodiert. Mit einer Rate von 67.5 % geschieht dies in Kanal B) in einem  $\text{KL}_{2,3}\text{L}_{2,3}$ -Augerzerfall und einem anschließenden RCT, und mit einer Rate von 7.5 % kommt es in Kanal  $\alpha_n$  im Anschluss an den  $\text{KL}_1\text{L}_{2,3}$ -Augerzerfall zu einem strahlungslosen CT aufgrund diabatischer Kopplung. Einige Ladungsaufbrüche  $\text{Ne}^{1+} + \text{Ne}^{1+}$  entstehen außerdem durch die Dissoziation der in den Dreistufenprozessen populierten Satellitenzustände  $\text{Ne}^{1+*} / \text{Ne}^{1+}$ .

Innerhalb des asymmetrischen Ladungsaufbruchs  $\text{Ne}^{2+} + \text{Ne}^{1+}$  existieren vier dominante Zerfallskanäle C) bis F), in denen jeweils ein ICD-Prozess stattfindet. Des Weiteren treten drei etwa einen Faktor zehn schwächere Kanäle  $\beta_n$ ,  $\gamma_n$  und  $\delta_n$  auf. Es soll nun anhand der Intensitäten der einzelnen ICD-Diagonalen, trotz der mangelnden Auflösung zwischen Kanal C) und F) versucht werden, eine Abschätzung bezüglich der experimentellen Raten der Kanäle C) - F) im Anschluss an die  $1s$  Photoionisation des Neondimers zu machen. Eindeutig angeben lassen sich zunächst die Raten der Kanäle D) und E), da ihre ICD-Diagonalen vollständig von denen der anderen Kanäle getrennt werden können. Es ergibt sich für Kanal D) eine Rate von etwa 4.5 %, für Kanal E) sind es etwa 3.5 % der im Anschluss an die Reaktion stattfindenden Relaxationen.

An dieser Stelle muss nun allerdings berücksichtigt werden, dass ca. 14 % des asymmetrischen Ladungsaufbruchs, also 4 % der insgesamt stattfindenden Relaxationen, durch die dreistufigen Zerfälle des Neondimers über angeregte Zwischenzustände generiert wird. Diese Relaxationen geschehen, wie Kanal E) und F), im Anschluss an die Population des Anfangszustands  $\text{Ne}^{2+}(2s^{-2})[1S] / \text{Ne}$  und können in den Endzuständen von Kanal C), D), E) und F) sowie einem weiteren Zustand,  $\text{Ne}^{2+}(2p^{-2})[1S] / \text{Ne}^{1+}(2p^{-1})(2P)$ , resultieren. Wir nehmen nun an, dass jeder dieser Zustände gleichermaßen in den dreistufigen Prozessen populiert wird. Somit repräsentieren die Kanäle  $\beta_n$  und  $\gamma_n$  jeweils ein Fünftel der Dreistufenprozesse und damit weniger als 1 % der insgesamt stattfindenden Relaxationen. Da die Kanäle  $\gamma_n$  und E) nun sowohl den

durch Augerzerfall populierter Anfangszustand (Energie bei R = 3.1 Å) [Intensität] →	→	populierter Endzustand (Energie in fragmentiertem Zustand) ↓					
			$\text{Ne}^{2+}(2p^2) [^1D, ^1S] / \text{Ne}$ (65.6 eV, 69.3 eV) [70.2 %] (2),(3)	$\text{Ne}^{2+}(2s^1p^1) [^3P] / \text{Ne}$ (87.8 eV) [6.8 %] (4)	$\text{Ne}^{2+}(2s^12p^1) [^1P] / \text{Ne}$ (98.3 eV) [16.8 %] (8)	$\text{Ne}^{2+}(2s^2) [^1S] / \text{Ne}$ (121.8 eV) [6.2 %] (12)	$\text{Ne}^{3+}(2p^3) [^2D, ^2P] / \text{Ne}$ (130.9 eV, 133.5 eV) [1.6 %] (15),(16)
$\text{Ne}^{1+}(2p^1) [^2P] + \text{Ne}^{1+}(2p^1) [^2P]$ (43.2 eV) (1)		RCT (B) 67.5 %					
$\text{Ne}^{1+}(2p^2) [^1D, ^1S] nl) + \text{Ne}^{1+}(2p^1) [^2P]$ (81.0 eV bis 85.0 eV) (*)		CT ( $\alpha_n$ ) $\approx 7.5$ %					
$\text{Ne}^{2+}(2p^2) [^3P] + \text{Ne}^{1+}(2p^1) [^2P]$ (84.2 eV) (5)				ICD <sub>(et)</sub> , ETMD (D) $\approx 4.5$ %	3-Stufen-Zerfall ( $\beta_n$ ) < 1 %		
$\text{Ne}^{2+}(2p^2) [^1D] + \text{Ne}^{1+}(2p^1) [^2P]$ (87.3 eV) (6)				ICD <sub>(vp)</sub> (C) $\approx 13.5$ %	3-Stufen-Zerfall ( $\beta_n$ ) < 1 %		
$\text{Ne}^{2+}(2p^2) [^1S] + \text{Ne}^{1+}(2p^1) [^2P]$ (91.0 eV) (7)					3-Stufen-Zerfall ( $\beta_n$ ) < 1 %		
$\text{Ne}^{2+}(2s^1p^1) [^3P] + \text{Ne}^{1+}(2p^1) [^2P]$ (109.5 eV) (9)					ICD <sub>(et)</sub> (E) $\approx 3.5$ % 3-Stufen-Zerfall ( $\gamma_n$ ) < 1 %		
$\text{Ne}^{2+}(2p^2) [^3P] + \text{Ne}^{1+}(2s^1) [^2S]$ (111.0 eV) (10)					ETMD (F) $\approx 2.5$ % 3-Stufen-Zerfall < 1 %		
$\text{Ne}^{2+}(2p^2) [^1D] + \text{Ne}^{1+}(2s^1) [^2S]$ (114.2 eV) (11)						} CT ( $\delta_n$ ) $\approx 1$ %	
$\text{Ne}^{2+}(2p^2) [^1S] + \text{Ne}^{1+}(2s^1) [^2S]$ (117.9 eV) (13)							
$\text{Ne}^{2+}(2s^12p^1) [^1P] + \text{Ne}^{1+}(2p^1) [^2P]$ (120.0 eV) (14)							

**Abbildung 5.20:** Die Zerfallsmechanismen sowie die sich aus den experimentellen Daten ergebenden relativen Intensitäten der im Anschluss an die  $1s$  Photoionisation von  $\text{Ne}_2$  stattfindenden Zerfallskanäle B) bis F) und  $\alpha_n$  bis  $\delta_n$ . Die Nummerierung der Zustände bezieht sich auf die in Abb. 5.10 dargestellten Potentialkurven. Die Intensitäten der durch Augerprozesse populierte Anfangszustände, entnommen aus [Sto08a], sind in der oberen Reihe der Tabelle in eckigen Klammern angegeben. Die Energiewerte der Anfangs- und Endzustände sind ebenfalls entnommen aus [Sto08a] und hier in runden Klammern angegeben. (\*) Die Satellitenzustände sind in Abb. 5.10 nicht nummeriert.

gleichen Anfangs- als auch den gleichen Endzustand aufweisen, muss dieser Wert von der oben angenommenen Rate für Kanal E) abgezogen werden.

Geht man nun von einer Populationswahrscheinlichkeit des in Kanal C) durch den  $KL_1L_{2,3}$ -Augerzerfall populierte Anfangszustands  $Ne^{2+(2s^{-1}2p^{-1})[1P]} / Ne$  gegenüber der Populationswahrscheinlichkeit des in Kanal F) durch den  $KL_1L_1$ -Augerzerfall generierten Anfangszustands  $Ne^{2+(2s^{-2})[1S]} / Ne$  von 74 % aus, so lässt sich für Kanal C) eine Rate von ca. 13.5 % und für Kanal F) eine Rate von ca. 2.5 % der in  $Ne_2$  stattfindenden Relaxationen angeben. Auch hierbei muss allerdings berücksichtigt werden, dass Kanal F) sowohl den gleichen Anfangs- als auch den gleichen Endzustand wie ein möglicher dreistufiger Prozess aufweist und somit auch hier etwas weniger als 1 % von der oben angegebenen Rate für Kanal F) abgezogen werden muss.

Vergleicht man nun die Zerfälle in Kanal D) und Kanal C) des in einem  $KL_1L_{2,3}$ -Augerzerfall populierte Anfangszustands  $Ne^{2+(2s^{-1}2p^{-1})[1P]} / Ne$  des Neondimers, so lässt sich feststellen, dass der in Kanal D) stattfindende  $ICD_{et}$  bzw. der ETMD-Prozess mit einer Wahrscheinlichkeit von 25 % gegenüber dem in Kanal C) stattfindenden ICD durch Austausch eines virtuellen Photons geschieht. Dieses Verhältnis der Raten unterstützt die in Kap. 5.3.2.1 gemachte Abschätzung einer viermal längeren Zerfallsdauer und der damit verbundenen geringeren Zerfallsrate eines  $ICD_{et}$  gegenüber der eines  $ICD_{vp}$ .

Ein Vergleich der Zerfälle des in einem  $KL_1L_1$ -Augerzerfall generierten Anfangszustands  $Ne^{2+(2s^{-2})[1S]} / Ne$  in Kanal E) und F) ist aufgrund der sehr geringen absoluten Intensitäten von 3.5 % und 2.5 % schwierig, da die Fehler in den Abschätzungen der Raten sowie der Anteil der dreistufigen Prozesse in derselben Größenordnung wie die abgeschätzten Intensitäten liegen. Somit soll hier nur noch einmal erwähnt werden, dass sowohl die Wahrscheinlichkeit des in Kanal E) stattfindenden  $ICD_{et}$  als auch die des ETMD-Prozesses in Kanal F) einen exponentiellen Abfall mit dem internuklearen Abstand des Dimers ( $e^{-aR}$ ) aufweist. Da die Amplitude sowie der Faktor  $a$  beider Zerfälle von System zu System variieren können, und theoretische Vorhersagen zu einem Vergleich dieser beiden Zerfallsmechanismen noch nicht existieren, ist eine Diskussion der hier abgeschätzten Raten von Kanal E) und Kanal F) nicht weiter möglich.

Für die in Kanal  $\delta_n$  stattfindenden Zerfälle der in einem Doppel-Augerprozess generierten Zustände  $Ne^{3+(2p^{-3})[2P]} / Ne$  und  $Ne^{3+(2p^{-3})[2D]} / Ne$  kann bezüglich ihrer Rate keine Aussage anhand der experimentellen Daten gemacht werden, da sie stark von den Kanälen C) bis F) überlagert werden. An-

hand der Raten der übrigen Zerfälle kann jedoch abgeschätzt werden, dass die experimentelle Zerfallsrate der durch Doppel-Augerprozesse generierten Zustände etwa 1 % entspricht und somit in der gleichen Größenordnung wie die von Kanngießler *et al.* berechnete Intensität der  $KL_{2,3}L_{2,3}L_{2,3}$ -Doppel-Augerprozesse von 1.64 % liegt [Kan00].

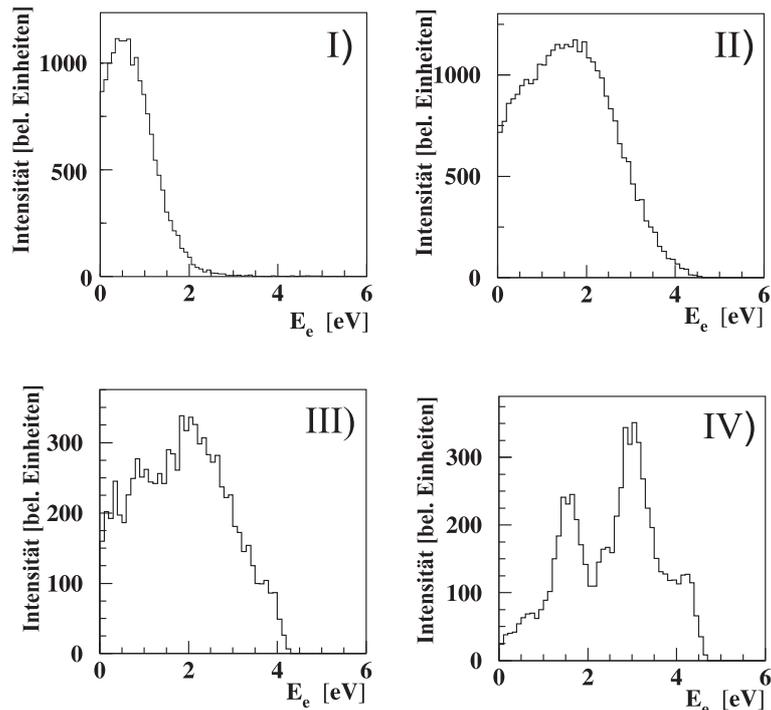
Die in Abb. 5.20 dargestellte Tabelle stellt zusammenfassend die Abschätzungen der relativen experimentellen Intensitäten der dominanten Kanäle B) bis F) sowie der schwächeren Zerfallskanäle  $\alpha_n$ ,  $\beta_n$ ,  $\gamma_n$  und  $\delta_n$ , bezogen auf alle im Anschluss an die  $1s$  Photoionisation stattfindenden Zerfallsprozesse dar.

## 5.4 Energieverteilung der ICD-Elektronen

In diesem Kapitel soll die Energieverteilung der ICD-Elektronen für die verschiedenen Zerfallskanäle des symmetrischen und des asymmetrischen Ladungsaufbruchs vorgestellt werden. In Abb. 5.21 I), II), III) und IV) ist sie für die Kanäle A), C), D) und E) dargestellt. Dabei soll hier noch einmal angemerkt werden, dass die Verteilung der in Kanal C) emittierten ‘direkten’ ICD-Elektronen zu etwa einem Sechstel von den in einem ETMD-Prozess emittierten Elektronen aus Kanal F) überlagert wird (siehe Kap. 5.3.5). Die Elektronen aus Kanal D) entstammen zu 50 % einem  $ICD_{et}$  und zu 50 % einem ETMD-Prozess, die in Kanal E) emittierten Elektronen resultieren aus einem  $ICD_{et}$ , wobei sie durch die entlang der ICD-Diagonalen liegende Inselstruktur aus Kanal  $\gamma_n$  überlagert werden. Die in Abb. 5.21 I) dargestellte Energieverteilung aus Kanal A) resultiert aus dem im Anschluss an die  $2s$  Photoionisation stattfindenden ICD-Prozess und soll deshalb separat erst am Ende dieses Kapitels behandelt werden.

Die in Abb. 5.21 dargestellten Energieverteilungen decken alle einen Energiebereich zwischen 0 eV und ca. 4.5 eV ab und finden ihr Maximum bei etwa 2 eV. Eine tabellarische Vorhersage der kinetischen Energien der ICD-Elektronen der einzelnen Zerfallskanäle ist in [Sto08a] zu finden. Auch dort werden die kinetischen Energien der betrachteten ICD-Kanäle kleiner als 5 eV vorhergesagt.

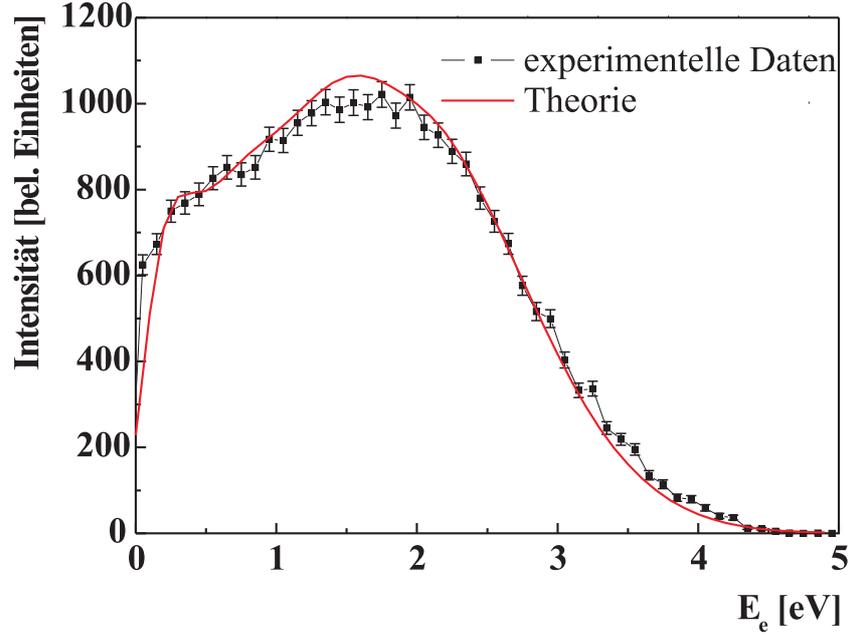
Aufgrund der mangelnden Auflösung der Kanäle C) und F) in 5.21 II) sowie der Überlagerung von Kanal E) durch Kanal  $\gamma_n$  in 5.21 IV) ist ein Vergleich der Verteilungen für die aus den verschiedenen ICD-Prozessen resultierenden Elektronen nur schwer möglich. So ist zum Beispiel eine, auf einer längeren Zerfallsdauer des Austauschanteils des ICD-Prozesses und des ETMD gegenüber dem direkten Anteil des ICD [San01, Zob01, Ave04, Ave05] basierende,



**Abbildung 5.21:** Verteilung der kinetischen Energie  $E_e$  der in I) im Anschluss an die  $2s$  Photoionisation emittierten ICD-Elektronen aus Kanal A). II), III) und IV) zeigt die Verteilung der ICD-Elektronen im Anschluss an einen Augerzerfall. II) stellt die in Kanal C) und F) emittierten ICD-Elektronen dar, wobei Kanal F) gegenüber Kanal C) etwa 16 % der Intensität besitzt. Die Elektronen aus Kanal C) resultieren aus einem  $ICD_{vp}$  während die Elektronen in Kanal F) in einem ETMD-Prozess emittiert werden. In III) ist die Energieverteilung der aus Kanal D) zu 50 % in einem  $ICD_{et}$  und zu 50 % in einem ETMD-Prozess emittierten Elektronen dargestellt. IV) zeigt die Verteilung der ebenfalls in einem  $ICD_{et}$  emittierten Elektronen aus Kanal E). Allerdings wird in IV) die Überlagerung von Kanal E) durch die Insel-Struktur aus Kanal  $\gamma_n$  deutlich. In allen Fällen wurde aufgrund einer besseren Energieauflösung des Ionendetektors die Elektronenenergie  $E_e$  über die Beziehung  $E_{ges} = E_e + KER$  aus dem  $KER$  berechnet.

intuitiv erwartete Verschiebung des Intensitätsmaximums hin zu kleineren kinetischen Energien bzw. ein bei großen Elektronenenergie schnellerer Abfall der Verteilung in Abb. 5.21 III) und IV) gegenüber Abb. 5.21 II) nicht zu erkennen. Diese erwartete Verschiebung der Energieverteilung basiert dabei darauf, dass die Energiedifferenz zwischen den am ICD-Übergang beteiligten Potentialkurven und damit die kinetische Energie des ICD-Elektrons kleiner wird mit geringer werdendem internuklearen Abstand.

Eine theoretische Vorhersage der Energieverteilung der ICD-Elektronen existiert bis jetzt nur für die in einem  $ICD_{vp}$ -Prozess emittierten Elektronen [Dem08]. In Abb. 5.22 ist die Theorie für die in [San03] berechnete Zerfallszeit des  $ICD_{vp}$  von 80 fs, entsprechend einer Zerfallsbreite von 8.2 meV bei  $R = 3.2 \text{ \AA}$ , in guter Übereinstimmung mit der bereits in Abb. 5.21 I) dargestellten, experimentell gemessenen Energieverteilung der in Kanal C) emit-



**Abbildung 5.22:** Vergleich der experimentell gemessenen Energieverteilung der in einem  $ICD_{vp}$  emittierten Elektronen aus Kanal C) mit der Berechnung dieser für eine Zerfallszeit des ICD-Prozesses von 80 fs. Für die Berechnung der theoretischen Verteilung wurde über die Zerfallsspektren der Anfangszustände  $^1\Sigma_{g,u}^+$ ,  $^1\Pi_{g,u}$  und der Endzustände  $^2\Sigma_{g,u}^{+,-}$ ,  $^2\Pi_{g,u}$ ,  $^2\Delta_{g,u}$  und  $^2\Phi_{g,u}$  integriert [Dem08].

tierten ICD-Elektronen gezeigt. Für einen Vergleich von Theorie und Experiment wurde hierfür eine Normierung auf das Integral beider Verteilungen durchgeführt. Die leichten Abweichungen von Theorie und Experiment sind zunächst auf die Überlagerung der experimentellen Daten durch Kanal F) zurückzuführen. Weitere Gründe für die Unterschiede könnten allerdings auch folgende sein: a) die in der Theorie verwendete  $1/R^6$ -Abhängigkeit der ICD-Rate auch für kleine internukleare Abstände trotz eines bereits vorhandenen Überlapps der Neonorbitale, b) die Integration des Wirkungsquerschnittes über die einzelnen molekularen Zustände  $^1\Sigma_{g,u}^+$ ,  $^1\Pi_{g,u}$  des Anfangszustands  $Ne^{2+}(2s^{-1}2p^{-1})[^1P] / Ne$  sowie über die molekularen Zustände  $^2\Sigma_{g,u}^{+,-}$ ,  $^2\Pi_{g,u}$ ,  $^2\Delta_{g,u}$ ,  $^2\Phi_{g,u}$  des Endzustands  $Ne^{2+}(2p^{-2})[^1D] / Ne^{1+}(2p^{-1})[^2P]$ <sup>8</sup> und c) die Vernachlässigung der Kerndynamik innerhalb des vor dem ICD-Prozess stattfindenden Augerzerfalls [Dem08], wobei c) aufgrund der um zwei Größenordnungen kleineren Zeitskala des Augerzerfalls (ca. 2.5 fs) gegenüber der einer Vibrationsperiode des Neondimers (ca. 300 fs) vernachlässigbar sein sollte.

Eine zu berücksichtigende Rolle spielt die Kerndynamik allerdings innerhalb des im Anschluss an den Augerzerfall mit einer Lebensdauer von ca. 80 fs

<sup>8</sup>Eine theoretische Vorhersage für die einzelnen Energieverteilungen der molekularen Anfangs- und Endzustände ist in [Dem08] zu finden.

stattfindenden ICD-Prozesses. Während sowohl die Photoionisation als auch der Augerzerfall im Neondimer als senkrechte Übergänge innerhalb des Korrelationsdiagramms beschrieben werden, hat das nukleare Wellenpaket während des ICD-Prozesses Zeit, sich entlang des attraktiven Potentials des in dem Augerprozess populierte einseitig doppelt geladenen Anfangszustands zu bewegen.

Das System gekoppelter Differentialgleichungen, welches die Zeitentwicklung des Wellenpakets in der gesamten Anregungs- und Zerfallskaskade des Neondimers, d.h. auch während der  $1s$  Photoionisation und dem Augerzerfall, beschreibt, hat folgende Form [Sche03, Sche06, Dem08]:

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi_i(R, t)\rangle &= H_i |\Psi_i(R, t)\rangle \\
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi_{d_1}(R, t)\rangle &= (H_{d_1} + E_{k_1}) |\Psi_{d_1}(R, t)\rangle + V_{1,k_1} |\Psi_i(R, t)\rangle \\
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi_{d_2}(E_{k_2}, R, t)\rangle &= (H_{d_2} + E_{k_1} + E_{k_2}) |\Psi_{d_2}(E_{k_2}, R, t)\rangle \\
&\quad + V_{2,k_2} |\Psi_{d_1}(R, t)\rangle \\
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi_f(E_{k_2}, E_{k_3}, R, t)\rangle &= (H_f + E_{k_1} + E_{k_2} + E_{k_3}) |\Psi_f(E_{k_2}, E_{k_3}, R, t)\rangle \\
&\quad + V_{3,k_3} |\Psi_{d_2}(E_{k_2}, R, t)\rangle
\end{aligned} \tag{5.12}$$

wobei  $|\Psi_i(R, t)\rangle$ ,  $|\Psi_{d_1}(R, t)\rangle$ ,  $|\Psi_{d_2}(E_{k_2}, R, t)\rangle$  und  $|\Psi_f(E_{k_2}, E_{k_3}, R, t)\rangle$  die nuklearen Wellenpakete des Anfangszustands  $i$ , der beiden Zwischenzustände  $d_1$  und  $d_2$  sowie des Endzustands  $f$  sind,  $E_{k_1}$ ,  $E_{k_2}$  und  $E_{k_3}$  stellen die kinetischen Energien der in den einzelnen Schritten emittierten Elektronen dar,  $H_{d_j} = H_{d_j} + \Delta_{d_j} - \frac{i}{2}\Gamma_{d_j}$  definiert, mit der Energiedifferenz  $\Delta_{d_j}$  zwischen den jeweiligen Zuständen und der Zerfallsbreite  $\Gamma_{d_j}$  des Zustands  $j$ , den effektiven nuklearen Hamiltonoperator der instabilen Zwischenzustände  $d_1$  und  $d_2$ ,  $H_i$  und  $H_f$  sind die nuklearen Hamiltonoperatoren des Anfangs- und des Endzustands, die Operatoren  $V_{1,k_1}$ ,  $V_{2,k_2}$  und  $V_{3,k_3}$  beschreiben die elektronische Kopplung zwischen den Zuständen  $i$  und  $d_1$ ,  $d_1$  und  $d_2$  bzw.  $d_2$  und  $f$ .

Die Operatoren  $V_{j,k_j}$  sind nun unter der Annahme der instantan stattfindenden Prozesse der  $1s$  Photoionisation sowie des Augerzerfalls unabhängig vom internuklearen Abstand  $R$  und lassen sich durch eine  $\delta$ -Funktion in der Zeit beschreiben. Das System gekoppelter Differentialgleichungen 5.12 lässt sich damit unter den entsprechenden Anfangsbedingungen vereinfachen zu [Dem08]:

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi_{d_2}(R, t)\rangle &= H_{d_2} |\Psi_{d_2}(R, t)\rangle \\
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi_f(E_{k_3}, R, t)\rangle &= (H_f + E_{k_3}) |\Psi_f(E_{k_3}, R, t)\rangle + V_{3,k_3} |\Psi_{d_2}(R, t)\rangle,
\end{aligned} \tag{5.13}$$

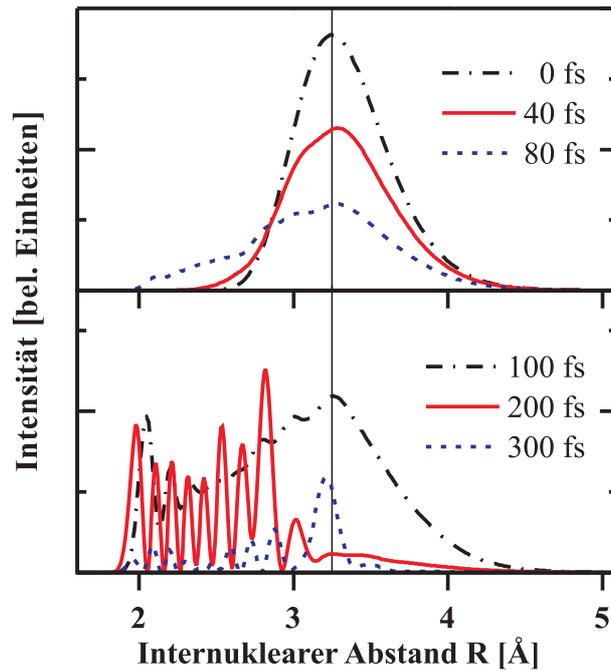
so dass sich der zeitabhängige Zerfall des Wellenpakets ausschließlich in der Verteilung der kinetischen Energie des dritten emittierten Elektrons, des ICD-Elektrons, widerspiegelt:

$$\begin{aligned}
\sigma_{ICD}(E_{k_3}, t) &= |\Psi_f(E_{k_3}, t)|^2 \\
\sigma_{ICD}(E_{k_3}) &= \lim_{t \rightarrow \infty} \sigma_{ICD}(E_{k_3}, t)
\end{aligned} \tag{5.14}$$

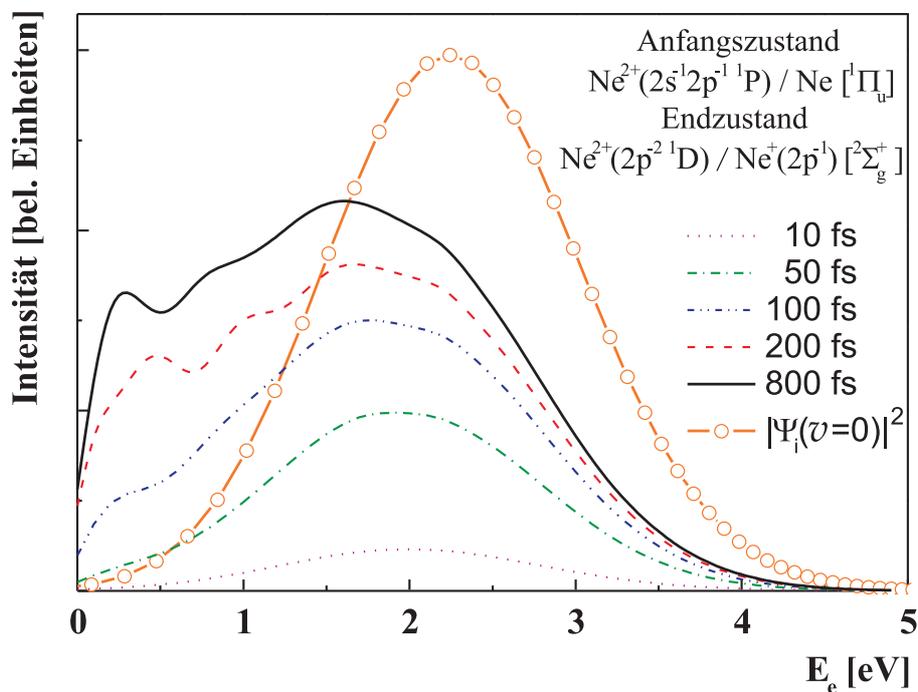
In Abb. 5.23 ist die auf dem Differentialgleichungssystem 5.13 basierende Berechnung der zeitlichen Entwicklung des Wellenpakets entlang der Potentialkurve des Zustands  $\text{Ne}^{2+}(2s^{-1}2p^{-1})[{}^1P] / \text{Ne} [{}^1\Pi_u]$  dargestellt. Das Wellenpaket entsteht dabei am rechten Umkehrpunkt der Potentialmulde, erreicht den linken Umkehrpunkt nach etwa 100 fs und beendet die Vibrationsperiode nach etwa 350 fs, wobei sich, aufgrund des ICD in den Zustand  $\text{Ne}^{2+}(2p^{-2})[{}^1D] / \text{Ne}^{1+}(2p^{-1})[{}^2P] [{}^2\Sigma_g^+]$ , das Integral des Wellenpakets mit der Zeit verringert.

In Abb. 5.24 wurde die auf dieser Bewegung des Wellenpakets basierende Zeitentwicklung des ICD-Spektrums für den Zerfall des Zustands  $\text{Ne}^{2+}(2s^{-1}2p^{-1})[{}^1P] / \text{Ne} [{}^1\Pi_u]$  in den Zustand  $\text{Ne}^{2+}(2p^{-2})[{}^1D] / \text{Ne}^{1+}(2p^{-1})[{}^2P] [{}^2\Sigma_g^+]$  berechnet. Hierbei wird eine Verschiebung des Intensitätsmaximums der Energieverteilung mit der Dauer des Zerfalls hin zu kleineren kinetischen Energien der ICD-Elektronen deutlich. Außerdem bildet sich mit fortschreitender Zeit, gegenüber dem Grundzustandswellenpaket, welches einen instantanen ICD-Zerfall widerspiegelt, bei kleinen Elektronenenergien eine Asymmetrie in Form einer Schulter. Sowohl das verschobene Intensitätsmaximum als auch die Asymmetrie in der Verteilung sind außerdem in den in Abb. 5.22 dargestellten experimentellen Daten zu erkennen.

Am Schluss soll nun noch auf die in Abb. 5.21 I) dargestellte Energieverteilung der ICD-Elektronen, welche direkt im Anschluss an die  $2s$  Photoionisation emittiert werden (Kanal A), eingegangen werden. Sie entspricht in guter Übereinstimmung den experimentellen Daten aus [Jah05], welche in einer Arbeit von Scheit *et al.* unter Verwendung der in [San00] angenommenen Zerfallsbreite von 1.5 meV bei  $R = 3.2 \text{ \AA}$  sehr gut durch die Theorie wiedergegeben



**Abbildung 5.23:** Zeitliche Entwicklung des Betragsquadrates des Wellenpakets während des ICD-Prozesses vom Zustand  $\text{Ne}^{2+}(2s^{-1}2p^{-1})[{}^1P] / \text{Ne} [{}^1\Pi_u]$  in den Zustand  $\text{Ne}^{2+}(2p^{-2})[{}^1D] / \text{Ne}^{1+}(2p^{-1})[{}^2P] [{}^2\Sigma_g^+]$ .



**Abbildung 5.24:** Berechnung der zeitlichen Entwicklung des ICD-Spektrums für den Zerfall des Zustands  $\text{Ne}^{2+}(2s^{-1}2p^{-1})[{}^1P] / \text{Ne} [{}^1\Pi_u]$  in den Zustand  $\text{Ne}^{2+}(2p^{-2})[{}^1D] / \text{Ne}^{1+}(2p^{-1})[{}^2P] [{}^2\Sigma_g^+]$ . Das ICD-Spektrum des instantanen Zerfalls ist durch die offenen Kreise dargestellt. Sie entspricht der Reflexion des Grundzustandswellenpakets an dem Potential des Endzustands. [Dem08].

werden konnte [Sche04]. Dagegen wird die oben diskutierte Energieverteilung der im Anschluss an einen Auger-Prozess emittierten ICD-Elektronen aus Kanal C) nach Abb. 5.22 durch eine Zerfallsbreite von 8.2 meV bei  $R = 3.2 \text{ \AA}$  beschrieben [Dem08]. Es lässt sich also auf eine etwa 5 mal größere Zerfallsdauer des ICD-Prozesses für Kanal A) gegenüber Kanal C) schließen. Die große Diskrepanz zwischen den Zerfallsbreiten in Kanal A) und C) lässt dabei allerdings keine Interpretation durch verschiedene elektronische Zerfallsraten des ICD-Prozesses zu. Aufgrund der Abhängigkeit der Emission eines ICD-Elektrons bei einem bestimmten internuklearen Abstand sowohl von der elektronischen Zerfallsrate an diesem Punkt als auch von der Kernwellenfunktion, resultiert die Diskrepanz zwischen Kanal A) und C) vielmehr aus den für beide Prozesse unterschiedlichen beteiligten Anfangs- und Endzuständen und den damit verbundenen verschiedenen Kernwellenfunktionen.

#### 5.4.1 ICD unter Einfluss des ‘Recoil-Effekts’

Eine detailliertere Untersuchung des zeitabhängigen Zerfalls des Wellenpakets anhand der Energieverteilung der ICD-Elektronen ist durch den Einfluss des sogenannten ‘Recoil-Effekts’ auf die Energieverteilung möglich. Als ‘Recoil-Effekt’ wird in der Literatur der Rückstoß eines hochenergetischen Elektrons auf die Kerne eines molekularen Systems bezeichnet. Der dabei auftretende nicht vernachlässigbare Impulsaustausch führt zu einer Verletzung der Born-Oppenheimer-Näherung sowie des Franck-Condon-Prinzips, welche in Kap. 2.2.1 und 2.5 beschrieben werden.

1978 wurde von Domcke und Cederbaum erstmals gezeigt, dass es durch diesen Impulsaustausch bei der Emission eines schnellen Photoelektrons zu Vibrations- und Rotationsanregungen in einem Molekül kommt, welche einem, dem Franck-Condon-Prinzip genügenden, senkrechten Übergang in einem Korrelationsdiagramm  $E(R)$  widersprechen [Dom78]. Das bedeutet, sowohl die Position als auch die Impulse der Kerne ändern sich während der Emission des schnellen Photoelektrons. Die Vibrationsanregungen in dem Molekül lassen sich dabei durch eine lokalisierte Ionisation des Moleküls erklären, welche auf einer Zeitskala sehr viel schneller als die Vibrationsperiode des Moleküls geschieht. Der Impulsübertrag  $p_{recoil} = p_e$  des schnellen Photoelektrons geschieht deshalb ausschließlich auf das emittierende Atom A des Moleküls und entspricht deshalb einem inelastischen Stoß mit dem Molekül. Der in der Vibrationsbewegung des Moleküls resultierende Rückstoßimpuls ist dabei  $p_{vib} = \mu \cdot p_e / M_A$  ( $\mu$  ist die reduzierte Masse des Moleküls). Unter Berücksichtigung der Impulserhaltung gilt dann [Kuk05]:

$$p_{vib} = p_e \cdot \frac{M_B}{M} \quad (5.15)$$

wobei  $M = M_A + M_B$  die Masse des gesamten Moleküls und  $M_B$  die Masse des die ‘Ionisation beobachtenden’ Teils des Moleküls ist. Für ein homonukleares diatomares Molekül gilt der einfache Zusammenhang  $p_{vib} = p_e/2 = p_{recoil}/2$ . Die sich aus dem Rückstoß ergebende Energie  $E_{recoil}$ , welche einer Anregung der Vibrationen im Molekül entspricht, ist:

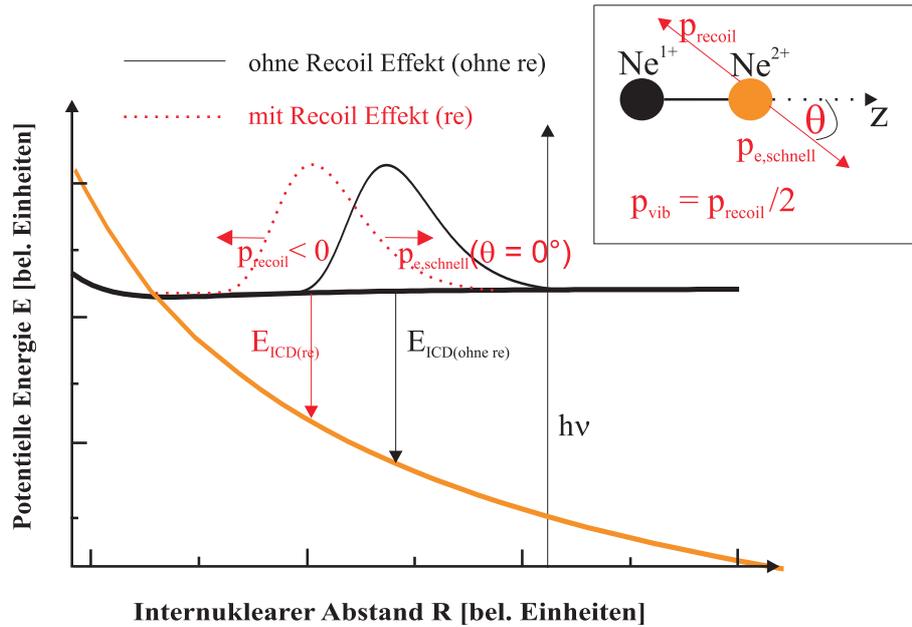
$$E_{recoil} = E_{e,schnell} \cdot \frac{m_e}{M_A} \quad (5.16)$$

Eine experimentelle Bestätigung des ‘Recoil-Effekts’ gelang 2005 erstmals Kukk *et al.* mithilfe der C 1s Photoionisation von Methan (CH<sub>4</sub>) [Kuk05]. Mit steigender Energie des emittierten 1s Photoelektrons konnten zusätzliche, außerhalb des Franck-Condon-Bereichs liegende Vibrationsanregungen mit einer Energie von ca. 11 meV festgestellt werden, welche durch den ‘Recoil-Effekt’ zu erklären waren. In einer Arbeit von Thomas *et al.* wurde der ‘Recoil Effekt’ dann 2008 anhand der C 1s Photoionisation von CF<sub>4</sub> untersucht, da in diesem System das Massenverhältnis  $M_C$  zu  $M_{F_4}$  von ionisiertem Atom zu restlichem Molekül einen gegenüber CH<sub>4</sub> größeren ‘Recoil-Effekt’ mit einer Vibrationsenergie von ca. 39 meV voraussagt [Tho08]. Es konnte festgestellt werden, dass bei Photonenenergien größer als 100 eV über der Schwelle der ‘Recoil-Effekt’ gegenüber der Franck-Condon-Anregung dominant die Vibrationsstruktur von CF<sub>4</sub> bestimmt.

In einer Arbeit von Ueda *et al.* äußert sich der in N<sub>2</sub> beobachtete ‘Recoil-Effekt’ in einer Variation des 1s Photoelektronenspektrums [Ued06]. Dank der möglichen Auflösung des *gerade* und *ungerade* Zustandes<sup>9</sup> sowie der Vibrationsniveaus  $\nu = 0$  und  $\nu = 1$  von N<sub>2</sub> konnte festgestellt werden, dass die, auf der von Cohen und Fano basierende Zwei-Zentren Interferenz [Coh66] in dem Wirkungsquerschnitt der Photoelektronen homonuklearer Moleküle durch den ‘Recoil-Effekt’ moduliert wird. Die auftretende Verschiebung des Interferenzmusters ist dabei durch die, auf dem ‘Recoil-Effekt’ basierende, Änderung des internuklearen Abstands zu erklären.

Auch in der in dieser Arbeit untersuchten 1s bzw. der in einigen Fällen auftretenden 2s Photoionisation von Ne<sub>2</sub> kann der ‘Recoil-Effekt’ durch das Auger- bzw. das schnelle Photoelektron festgestellt werden. Der Rückstoßimpuls des hochenergetischen Elektrons induziert dabei eine Vibrationsan-

<sup>9</sup>Eine Entartung der beiden symmetrisierten Zustände *g* und *u* würde zu einer Aufhebung beider Interferenzbilder führen, da diese gerade um 90° zueinander verschoben sind.



**Abbildung 5.25:** Schematische Darstellung des durch das hochenergetische Elektron induzierten Rückstoßimpulses  $p_{recoil}$  auf das Wellenpaket des Neondimers. Das Wellenpaket erfährt diesen Rückstoß entlang des Potentials des geladenen Dimers.

regung im Neondimer, welche sich in dem Energiespektrum  $E_e$  der in dem ICD-Prozess emittierten Elektronen sowie in dem Spektrum des zum Zeitpunkt der Coulomb-Explosion herrschenden internuklearen Abstands  $R$  bemerkbar macht. Dieser Zusammenhang ist schematisch in Abb. 5.25 für einen Rückstoßimpuls  $p_{recoil}$  durch den Impuls  $p_{e,schnell}$  des schnellen Elektrons unter  $\theta = 0^\circ$  relativ zur Dimerachse dargestellt. Das Wellenpaket erhält also durch diesen eine Anfangsgeschwindigkeit entlang der Potentialkurve  $Ne^{2+} / Ne$  bzw.  $Ne^{1+} / Ne$ , bevor es in einem ICD-Prozess zerfällt.

Die Rückstoßenergie des hochenergetischen Elektrons beträgt für das Augerelektron aus Kanal C) 21.2 meV und für das  $2s$  Photoelektron 22.6 meV. Diese Werte liegen in derselben Größenordnung wie die Steigung des Potentials des einseitig geladenen Dimers innerhalb des Franck-Condon-Bereiches, so dass der Rückstoß eine nicht zu vernachlässigende Störung der Bewegung des Wellenpakets erwarten lässt. Die Steigungen der Potentialkurven betragen in den einzelnen Fällen: 30 meV/Å für den Zustand  $Ne^{1+}(2s^{-1})[{}^2S] / Ne [{}^2\Sigma_g^+]$ , 80 meV/Å für den Zustand  $Ne^{1+}(2s^{-1})[{}^2S] / Ne [{}^2\Sigma_u^+]$  und 150 meV/Å für den Zustand  $Ne^{2+}(2s^{-1}2p^{-1})[{}^1P] / Ne [{}^1\Pi_u]$ .

Eine quantenmechanische Beschreibung der Bewegung des Wellenpakets im ICD-Prozess unter Einfluss des ‘Recoil-Effekts’ basiert, wie in Abb. 5.23, auf der in [Sche03] aufgeführten, zeitabhängigen Theorie. Innerhalb dieser lässt sich der Einfluss des ‘Recoil-Effekts’ auf das Wellenpaket durch eine zusätzli-

che Phase  $e^{i\vec{p}_e \vec{R}_L}$  beschreiben, wobei durch den Aufenthaltsort  $R_L$  die hier als Beispiel gewählte Emission des schnellen Elektrons vom ‘linken’ Atom des Neondimers beschrieben wird. Unter Vernachlässigung der Schwerpunktsbewegung, hat das Wellenpaket zum Zeitpunkt  $t = 0$  die Form:

$$|\Psi_{d_2}(t = 0)\rangle = |v_0\rangle e^{-i\frac{\vec{p}_e}{2} \vec{R}_{vib}} = |v_0\rangle e^{-i\frac{p_e}{2} R_{vib} \cos\theta} \quad (5.17)$$

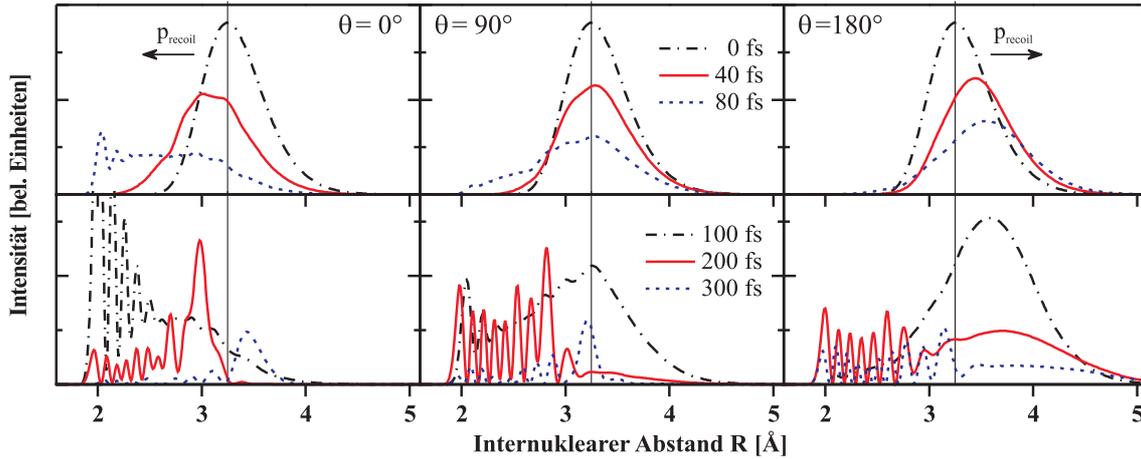
wobei  $R_{vib}$  die Ortskoordinate der Vibrationsbewegung und  $|v_0\rangle$  die nullte Vibrationsanregung des Grundzustands von  $\text{Ne}_2$  beschreibt. Der halbe Elektronenimpuls  $\vec{p}_e/2$  wird hier verwendet, um den Anteil des Rückstoßimpulses zu berücksichtigen, der für die Vibrationsbewegung des Moleküls verantwortlich ist (siehe Gl. 5.15).

In Abb. 5.26 ist die Berechnung des in einem ICD-Prozess zerfallenden Wellenpakets entlang der Potentialkurve des Zustands  $\text{Ne}^{2+}(2s^{-1}2p^{-1})[{}^1P] / \text{Ne} [{}^1\Pi_u]$  für die Rückstoßenergie des Augerelektrons von 21 meV dargestellt<sup>10</sup>. Die Bewegung des Wellenpakets wird für einen Rückstoßimpuls entlang den Emissionsrichtungen  $\theta = 0^\circ$  und  $\theta = 180^\circ$  des schnellen Elektrons (linke und rechte Spalte) gezeigt. Abhängig von der Richtung des Rückstoßimpulses wird die Vibrationsperiode im Gegensatz zum ungestörten Fall (mittlere Spalte) verkürzt (linke Spalte,  $\theta = 0^\circ$ ) oder verlängert (rechte Spalte,  $\theta = 180^\circ$ ), wobei der ungestörte Fall der bereits in Abb. 5.23 dargestellten Entwicklung des Wellenpakets entspricht.

Der Einfluss des ‘Recoil-Effekts’ auf die Energieverteilung  $E_e$  der ICD-Elektronen bzw. auf den aus dem  $KER$  des Dimers berechneten internuklearen Abstand  $R$  soll nun anhand der experimentellen Daten aus Kanal A), in welchem das hochenergetische Elektron durch das  $2s$  Photoelektron repräsentiert wird, sowie aus Kanal C), in welchem das Augerelektron die hohe Anregungsenergie abträgt, untersucht werden.

Betrachten wir zunächst für beide Kanäle ein senkrecht (unter  $\theta = 90^\circ$ ) zur Molekülachse emittiertes hochenergetisches Elektron. Dieses verursacht keine Vibrationsbewegung, sondern lediglich eine Rotation des Moleküls von etwa  $9^\circ$  pro 100 fs und wird deshalb in der hier geführten Diskussion der Ergebnisse vernachlässigt. Zur Bestätigung des vernachlässigbaren Effekts ist in Abb. 5.27 für Kanal A) und für Kanal C) die Energieverteilung der ICD-Elektronen einmal für den Fall senkrechter Emission (blaue, offene Symbole) und einmal integriert über alle Emissionsrichtungen (schwarze, volle Symbole) des schnellen Elektrons relativ zur Molekülachse gezeigt. Die Verteilungen

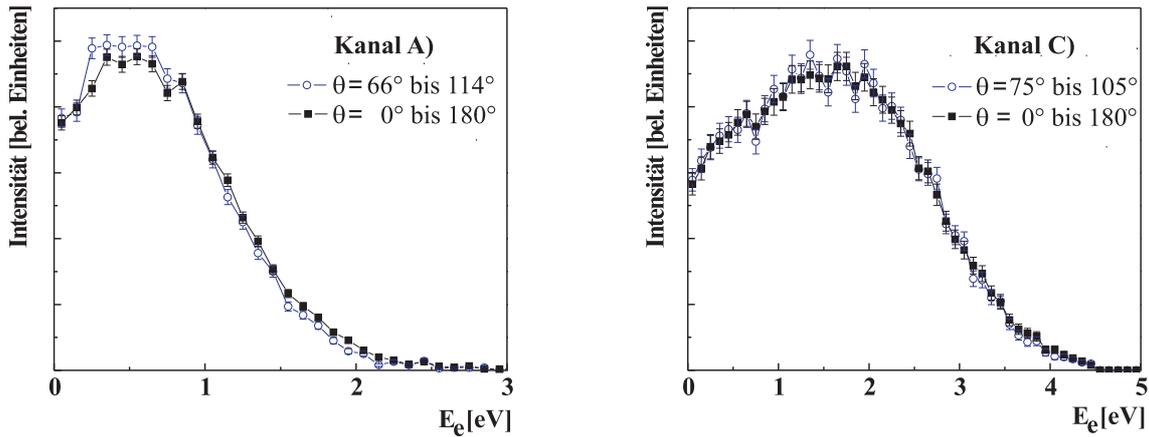
<sup>10</sup>Dieser Zerfall entspricht dem in Kanal C) stattfindenden ICD-Prozess.



**Abbildung 5.26:** Betragsquadrat des Wellenpakets während des ICD-Prozesses vom Zustand  $\text{Ne}^{2+}(2s^{-1}2p^{-1})[{}^1P] / \text{Ne} [{}^1\Pi_u]$  in den Zustand  $\text{Ne}^{2+}(2p^{-2})[{}^1D] / \text{Ne}^{1+}(2p^{-1})[{}^2P] [{}^2\Sigma_g^+]$  unter dem Einfluss des ‘Recoil-Effekts’. Die Vibrationsperiode des Wellenpakets variiert dabei abhängig vom Winkel  $\theta$ , unter dem das Augerelektron relativ zur Dimerachse emittiert wurde. Der auf die Vibrationsbewegung des Dimers übertragene Impuls  $p_e/2$  des Elektrons beträgt hier 3.77 a.u., entsprechend einer kinetischen Energie des Elektrons von 772 eV. Die Abbildung wurde entnommen aus [Krei09].

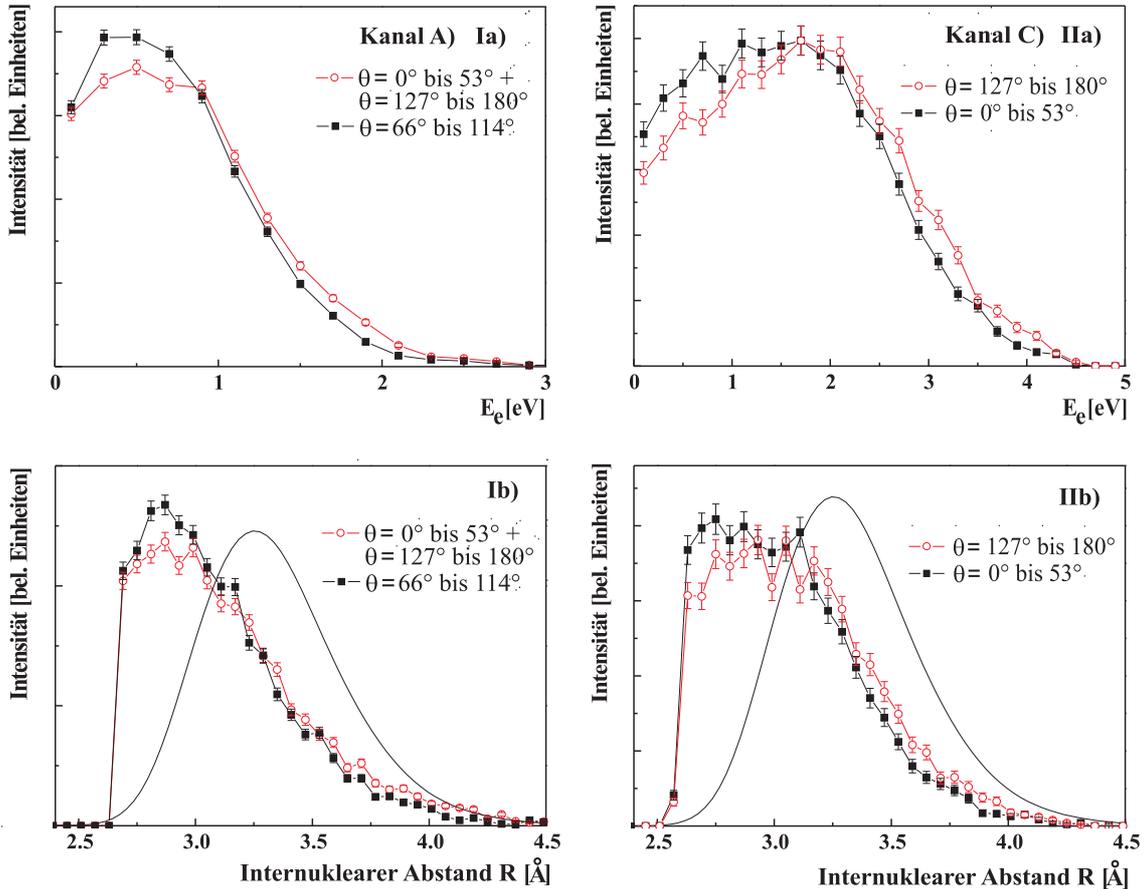
sind für Kanal C) vollkommen identisch und weisen für Kanal A) nur minimale, noch im Bereich der Fehlerbalken liegende, Abweichungen auf, so dass die Vernachlässigung der Rotation des Dimers in der folgenden Diskussion der ICD-Elektronenenergieverteilung gerechtfertigt ist.

In Abb. 5.28 sind sowohl die Energieverteilung  $E_e$  als auch die Verteilung des internuklearen Abstands  $R$  zum Zeitpunkt der Coulomb-Explosion des Dimers für verschiedene Emissionsrichtungen des hochenergetischen Elektrons gezeigt. Die linke Spalte (I) in Abb. 5.28 stellt dabei die Ergebnisse für Kanal A) dar, während die rechte Spalte (II) in Abb. 5.28 die Verteilungen für Kanal C) zeigt. Betrachten wir zunächst den in Abb. 5.28 I) dargestellten Fall. Das  $2s$  Photoelektron mit einer kinetischen Energie von 832 eV induziert nach Gleichung 5.16 eine Rückstoßenergie von 22.6 meV auf das Dimer. Es sind zwei Fälle dargestellt, in denen das Photoelektron einmal senkrecht ( $\theta = 90^\circ \pm 24^\circ$ ) zur Dimerachse (schwarze, volle Symbole) und einmal parallel ( $\theta = 0^\circ$  bis  $53^\circ$  und  $\theta = 127^\circ$  bis  $180^\circ$ ) zu dieser (rote, offene Symbole) emittiert wird. Die Fälle eines Rückstoßimpulses unter  $\theta = 0^\circ$  bis  $53^\circ$  und  $\theta = 127^\circ$  bis  $180^\circ$  sind in dem symmetrischen Ladungsaufbruch aufgrund der identischen Neonionen nicht zu unterscheiden, so dass die Kompression und die Streckung in der Vibrationsbewegung der internuklearen Bindung der Neonatome im Dimer nicht voneinander getrennt werden können. Die beiden identisch aussehenden parallelen Fälle wurden deshalb in Abb. 5.28 I) addiert.

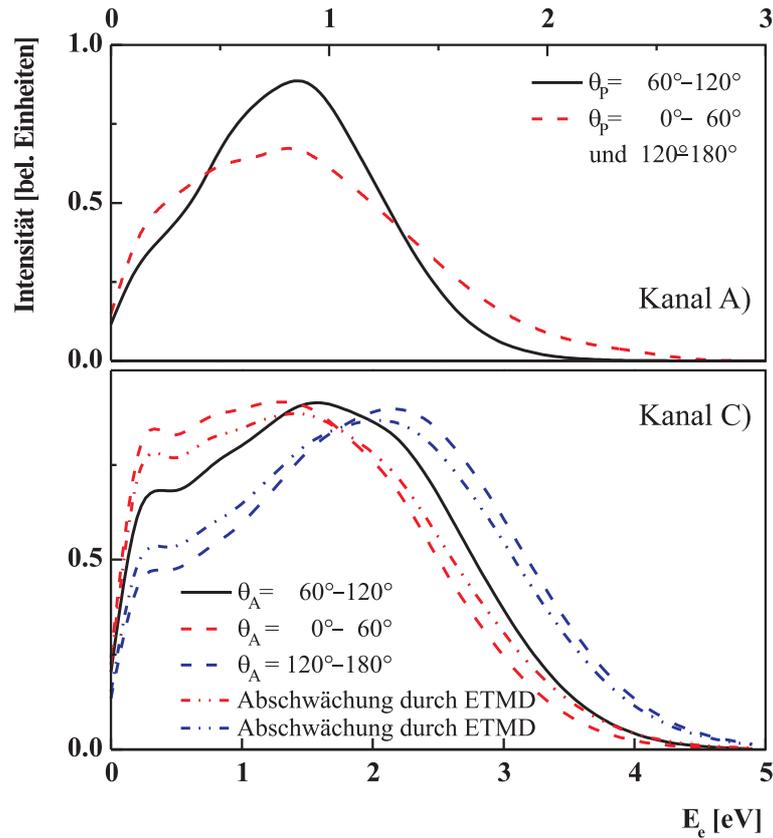


**Abbildung 5.27:** Energieverteilung der ICD-Elektronen aus Kanal A) und aus Kanal C) für den Fall senkrechter ( $90^\circ \pm 24^\circ$ ) Emission des schnellen Elektrons relativ zur Dimerachse (blaue, offene Symbole) und integriert über alle Emissionsrichtungen des schnellen Elektrons relativ zur Dimerachse (schwarze, volle Symbole). Die Kurven wurden auf ihr Integral normiert.

Ein Vergleich der Kurven der Energie- sowie der Abstandsverteilung für die parallele und die senkrechte Emission des schnellen Elektrons in Abb. 5.28 I) zeigt für den parallelen Fall eine deutlich höhere Intensität hin zu hohen kinetischen Energien  $E_e$  der ICD-Elektronen bzw. hin zu größeren internuklearen Abständen  $R$  des Dimers, welche sich durch einen nach außen gerichteten Rückstoßimpuls  $p_{recoil}$  und eine daraus resultierende Anfangsgeschwindigkeit des Wellenpakets in Richtung größerer internuklearer Abstände  $R$  erklären lässt (entspricht der rechten Spalte in Abb. 5.26). Das Wellenpaket wird letztendlich am Potential reflektiert und das Dimer beginnt zu schrumpfen bevor es in einem ICD zerfällt. Da diese zusätzliche Vibrationsbewegung des Dimers Zeit kostet, geschieht der ICD-Prozess bei, gegenüber dem Fall der senkrechten Emission des hochenergetischen Elektrons, größeren internuklearen Abständen, woraus gleichzeitig eine höhere kinetische Energie der ICD-Elektronen resultiert. Dementsprechend weisen die Verteilungen der parallelen Emission eine gegenüber der senkrechten Emission geringere Intensität im Bereich mittlerer kinetischer Energien der ICD-Elektronen zwischen 0.25 eV und 1 eV auf. Erwarten würde man nun für den entgegengesetzten Fall, in welchem der Elektronenimpuls einen die Bindungslänge des Dimers komprimierenden Rückstoß verursacht (entsprechend linke Spalte in Abb. 5.26), dass das Wellenpaket eine Anfangsgeschwindigkeit erhält, welche den ICD-Prozess bei kleineren  $R$  stattfinden lässt und somit gleichzeitig kleinere kinetische Energien der ICD-Elektronen mit sich bringt. Diese Intensitätserhöhung bei sehr kleinen kinetischen Energien  $E_e$  bzw. bei sehr klei-



**Abbildung 5.28:** Experimentelle Verteilung der kinetischen Energie  $E_e$  der ICD-Elektronen sowie des aus dem  $KER$  berechneten internuklearen Abstands  $R$  für verschiedene Emissionsrichtungen des hochenergetischen Elektrons für Kanal A) in I) und Kanal C) in II), wobei in II) etwa 16 % der Statistik Kanal F) zugeordnet werden muss. I): Emission des hochenergetischen  $2s$  Photoelektrons senkrecht ( $90^\circ \pm 24^\circ$ ) zur Dimerachse (schwarze, volle Symbole) bzw. parallel zur Dimerachse ( $0^\circ$  bis  $53^\circ$  und  $127^\circ$  bis  $180^\circ$ ) (rote, offene Symbole). II): Emission des hochenergetischen Augerelektrons relativ zur Dimerachse unter  $0^\circ$  bis  $53^\circ$  (schwarze, volle Symbole) und unter  $127^\circ$  bis  $180^\circ$  (rote, offene Symbole). Die schwarze durchgezogene Linie in I) und II) beschreibt die Abstandsverteilung des Grundzustands des Neondimers. Die Kurven wurden auf ihr Integral normiert.



**Abbildung 5.29:** Theoretische Energieverteilungen der ICD-Elektronen aus Kanal A) und Kanal C) für einen Rückstoßimpuls, welcher aus der zur Dimerachse senkrechten (durchgezogene schwarze Kurve), parallelen (gestrichelte rote Kurve) und antiparallelen (gestrichelte blaue Kurve) Emission des schnellen Elektrons resultiert. Es wurde jeweils über einen Winkelbereich von  $60^\circ$  integriert. Die strichgepunkteten Linien berücksichtigen die Abschwächung des Rückstoßimpulses in Kanal C) durch den überlagernden ETMD-Prozess. Die Kurven zeigen wie in Abb. 5.22 die Energieverteilung der ICD-Elektronen integriert über die einzelnen Symmetrien des Anfangszustands  $\text{Ne}^{2+}(2s^{-1}2p^{-1})[{}^1P]$  /  $\text{Ne}[{}^1S]$  und des Endzustands  $\text{Ne}^{2+}(2p^{-2})[{}^1D]$  /  $\text{Ne}^{1+}(2p^{-1})[{}^2P]$ . Für beide Kanäle wurde eine Zerfallsbreite von 8.2 meV bei einem  $R$  von 3.2 Å, entsprechend einer Zerfallszeit von 80 fs angenommen. Die Kurven wurden auf ihr Integral normiert. Die Abbildung wurde entnommen aus [Krei09].

nen internuklearen Abständen  $R$  ist allerdings in den experimentellen Daten nicht zu beobachten.

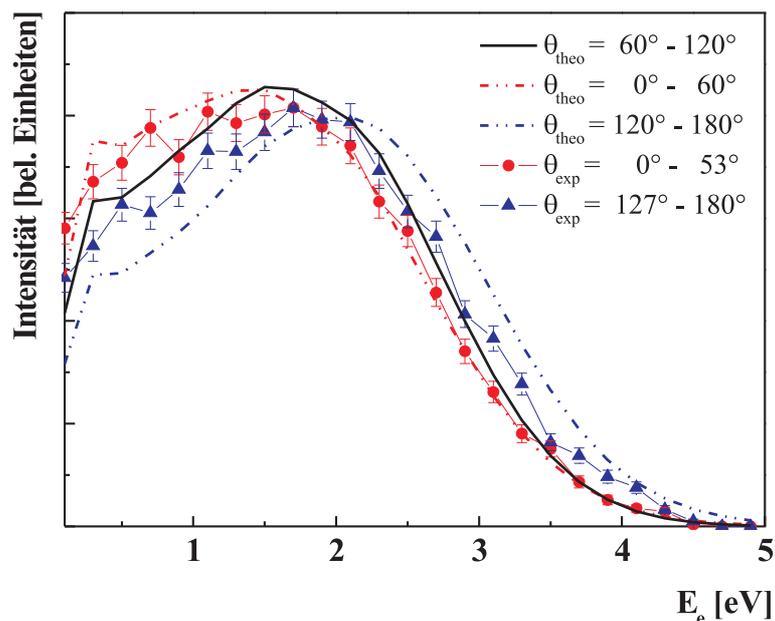
In Abb. 5.28 II) sind die Verteilungen nun für den im asymmetrischen Ladungsaufbruch  $\text{Ne}^{2+} + \text{Ne}^{1+}$  resultierenden Kanal C) (84 %) bzw. F) (16 %) dargestellt. Der hier auftretende ‘Recoil-Effekt’ wird durch die Summe der Impulse des niederenergetischen  $1s$  Photoelektrons (10 eV) sowie des hochenergetischen Augerelektrons (772 eV bzw. 748 eV<sup>11</sup>) beschrieben, da innerhalb des sehr schnellen Augerzerfalls (2.5 fs) die Photoelektronen- und Augerelektronenemission zu einem festen Kernabstand angenommen werden können. Dargestellt sind diesmal die Kurven für den zur Dimerachse parallelen und anti-

<sup>11</sup>kinetische Energie des Augerelektrons im Fall von Kanal F)

parallelen Fall, welche nun hier aufgrund der verschiedenen geladenen Neonionen des Dimers unterschieden werden können. Die roten, offenen Symbole beschreiben den Fall des zur Dimerachse antiparallelen (integriert von  $127^\circ$  bis  $180^\circ$ ) Summenimpulses von Photo- und Augerelektron (entspricht der rechten Spalte in Abb. 5.26). Der daraus resultierende Rückstoßimpuls auf das Wellenpaket macht sich durch eine Anhäufung der ICD-Zerfälle bei größeren internuklearen Abständen  $R$  und somit auch bei höheren kinetischen Energien  $E_e$  der ICD-Elektronen bemerkbar. Die schwarzen, vollen Symbole stellen die beiden Verteilungen unter der Bedingung des relativ zur Dimerachse parallelen Summenimpulses (integriert von  $0^\circ$  bis  $53^\circ$ ) dar (entspricht der linken Spalte in Abb. 5.26). Sie weisen jeweils eine Anhäufung bei sehr kleinen  $R$  bzw. sehr kleinen  $E_e$  auf, welche durch die Kompression der Bindung im Neondimer zu erklären ist. Diese Bewegung des Dimers bringt somit eine höhere Anzahl niederenergetischer ICD-Elektronen hervor, da der IC-Zerfall bei kleineren internuklearen Abständen stattfindet.

Der sich aus den kinetischen Energien der schnellen Elektronen (832 eV in Kanal A) und 772 eV + 10 eV in Kanal C)) ergebende Rückstoßimpuls beträgt im Mittel für beide Kanäle  $p_{recoil} = 7.7$  a.u.,  $p_{vib}$  beträgt dann nach Gleichung 5.15 für das Neondimer  $7.7/2$  a.u. = 3.85 a.u.. Aus diesem Rückstoß auf das Dimer ergibt sich eine Verschiebung der Energieverteilung, die weitaus größer ist, als die in den Daten beobachtete. In Abb. 5.29 ist die auf einer Zerfallszeit des ICD von 80 fs basierende Berechnung der Energieverteilung anhand der gestrichelten Linie dargestellt. Entsprechend den experimentellen Daten wurde dabei die Integration über einen bestimmten Winkelbereich des emittierten schnellen Elektrons durchgeführt. Für Kanal C) zeigt außerdem die strichgepunktete Kurve die Energieverteilung unter Berücksichtigung der zu 16 % vorhandenen Überlagerung von Kanal C) durch Kanal F), da im Gegensatz zu dem in Kanal C) stattfindenden ICD<sub>vp</sub>, in Kanal F) der ETMD-Prozess stattfindet. In diesem geschieht die Emission des Augerelektrons aus dem zum Zeitpunkt der Coulomb-Explosion zweifach geladenen Neonatom, woraus ein, relativ zu Kanal C), entgegengesetzter ‘Recoil-Effekt’ entsteht, welcher die resultierende Verschiebung der Energieverteilung abschwächt.

In Abb. 5.30 ist am Beispiel von Kanal C) der direkte Vergleich zwischen der Theorie und den experimentellen Daten dargestellt. Es ist zu erkennen, dass, für die Emission unter  $0^\circ$  -  $60^\circ$ , die experimentellen Daten durch die Berechnung der Energieverteilung unter Berücksichtigung des ETMD-Prozesses sehr gut wiedergegeben werden. Dagegen zeigt sich für die Emission unter  $120^\circ$  -  $180^\circ$  in der Theorie immernoch ein gegenüber den experimentellen Daten größerer Effekt in der Verschiebung der Energieverteilung der



**Abbildung 5.30:** Direkter Vergleich der in Abb. 5.28 II) dargestellten experimentellen Daten und der in Abb. 5.29 dargestellten berechneten Kurven für die Energieverteilung der ICD-Elektronen aus Kanal C) unter Berücksichtigung der Abschwächung durch die Überlagerung von Kanal F). Die Kurven wurden auf ihr Integral normiert.

ICD-Elektronen. Die Ursache für die Diskrepanz zwischen Experiment und Theorie könnte in der Integration über die aus den verschiedenen Symmetrien der Anfangs- und Endzustände resultierenden ICD-Anteile liegen, für die in der Theorie jeweils die gleiche Übergangswahrscheinlichkeit angenommen wurde [Dem08].

Es lässt sich abschließend festhalten, dass innerhalb des ICD Prozesses im Neondimer sowohl experimentell als auch theoretisch die Sensitivität der Energieverteilung der ICD-Elektronen auf den, durch das schnelle Elektron verursachten, Rückstoßimpuls gezeigt werden konnte, und diese somit ein hervorragend geeignetes Werkzeug zur Untersuchung des ‘Recoil-Effekts’ darstellt. Der Rückstoß äußert sich dabei in einer deutlichen Verschiebung der Energieverteilung, abhängig von der Richtung der auf das Wellenpaket induzierten Anfangsgeschwindigkeit, zu kleineren oder größeren Energien und indiziert damit den Zusammenbruch des Franck-Condon-Prinzips für Relaxationsprozesse, in denen ein hochenergetisches Elektron emittiert wird.

## 5.5 Lokalisierung oder Delokalisierung der Vakanzen in Ne<sub>2</sub>

Wie in Kap. 2.7 aufgezeigt, stellt die Winkelverteilung der Elektronen im molekül- bzw. dimerfesten Koordinatensystem eine gute Messgröße zur Untersuchung der seit vielen Jahren diskutierten Frage nach der Lokalisierung oder Delokalisierung von Vakanzen in einem homonuklearen diatomaren System dar. Eine 'rechts' oder 'links' lokalisierte Vakanz ruft dabei in dem Potential des homonuklearen diatomaren Systems eine Brechung der Symmetrie hervor, wodurch dann aufgrund der in diesem asymmetrischen Molekülpotential intramolekular getreuten Elektronenwelle Asymmetrien in der resultierenden Elektronenwinkelverteilung um die Molekülachse auftreten können. Die Lokalisierung oder Delokalisierung von Vakanzen soll im Verlauf dieses Kapitels für das Neondimer anhand der Winkelverteilungen der  $1s$  Photoelektronen sowie der ICD-Elektronen behandelt werden. Sie wird somit sowohl für die Innerschalenvakanzen als auch für die Vakanzen in der Valenzschale des Neondimers untersucht.

Für die Darstellung der Elektronenwinkelverteilungen werden die Emissionsrichtungen der Teilchen aus ihren Impulsen bestimmt. Die Darstellung im dimerfesten Koordinatensystem verlangt dabei die Kenntnis der Dimerachsenstellung zum Zeitpunkt der Photoionisation. Diese entspricht innerhalb der Axial-Recoil-Approximation (ARA) der Richtung des Relativimpulses der beiden Ionen des in der Coulomb-Explosion fragmentierenden Dimers [Web01] (siehe Kap. 4.2). Die ARA gilt dabei, sobald die Rotation des Dimers langsam gegenüber der Zerfallszeit des Systems zwischen Photoionisation und Coulomb-Explosion ist. Mit einer Rotationsperiode des Neondimers im Grundzustand von ca. 30 ps ergibt sich innerhalb der Dauer der im Anschluss an die  $1s$  Photoionisation stattfindenden ICD-Zerfälle des Neondimers von ca. 80 fs [San03] eine zu vernachlässigende Rotation des Dimers um etwa  $1^\circ$ . Die Rotation des Dimers wird allerdings verstärkt durch den in Kap. 5.4.1 diskutierten Rückstoßimpuls durch das hochenergetische Augerelektron bzw. im Fall der  $2s$  Photoionisation das Photoelektron, welcher im Grenzfall, das bedeutet, im Fall einer relativ zur Dimerachse senkrechten Emission des schnellen Elektrons, eine Drehung des Dimers um etwa  $9^\circ$  verursacht. Unter Berücksichtigung dieser Unsicherheit wird hier also die ARA für die Photo- und ICD-Elektronen des in dem symmetrischen Ladungsaufbruch auftretenden Kanals A) sowie der in dem asymmetrischen Ladungsaufbruch auftretenden Kanäle C) bis F) (siehe Abb. 5.9a) und b)) angenommen. Für den in Kanal B) stattfindenden Radiative Charge Transfer (RCT) kommt es dage-

gen während des Zerfalls zu einer mehrfachen Rotation des Neondimers. Die Winkelverteilung der Photoelektronen aus Kanal B) des symmetrischen Ladungsaufbruchs wird somit im Laborsystem, das bedeutet, relativ zur Polarisationsrichtung  $\vec{\epsilon}$  des Lichtes und integriert über alle Richtungen der Dimerachse, dargestellt.

Die Winkelverteilungen beider Kanäle A) und B) des symmetrischen Ladungsaufbruchs sind, unabhängig von der Wahl des Koordinatensystems (Labor- oder dimerfestes Koordinatensystem), per Definition aufgrund der Ununterscheidbarkeit beider gemessenen Neonionen ‘rechts-links’-symmetrisch. Eine eventuelle Asymmetrie aufgrund einer lokalisierten Vakanze könnte somit in diesem Aufbruch nicht festgestellt werden. Erst die Unterscheidbarkeit der Neonionen durch ihre Ladung im asymmetrischen Aufbruch lässt die eventuelle Asymmetrie in der Winkelverteilung der Photo- und ICD-Elektronen erkennen. Dennoch werden zunächst die Winkelverteilungen des symmetrischen Ladungsaufbruchs vorgestellt, um die verschiedenen Eigenschaften der Winkelverteilungen der Photo- und ICD-Elektronen zu diskutieren. Außerdem können aufgrund der per Definition vorhandenen Symmetrie der Winkelverteilungen anhand des symmetrischen Ladungsaufbruchs systematische Fehler des experimentellen Aufbaus sowie Ungenauigkeiten in der Kalibration der Daten ausgeschlossen werden.

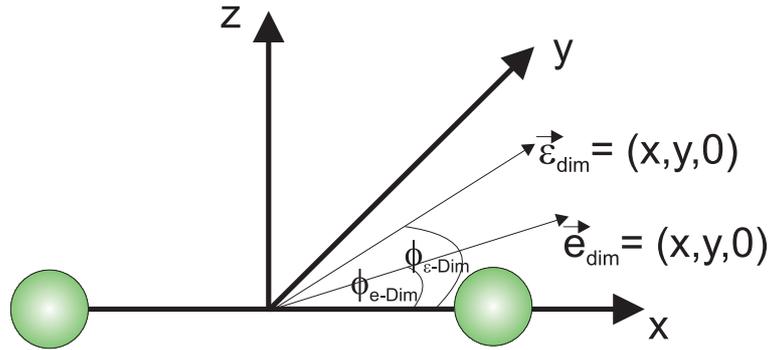
Bevor nun die Ergebnisse für beide Ladungsaufbrüche diskutiert werden, sollen im folgenden Kapitel die zur Darstellung der Winkelverteilungen der emittierten  $1s$  Photoelektronen und ICD-Elektronen verwendeten dimerfesten Koordinatensysteme vorgestellt und erläutert werden.

### 5.5.1 Das molekül- bzw. dimerfeste Koordinatensystem

In einem molekül- oder dimerfesten Koordinatensystem wird die Emissionsrichtung und somit die Winkelverteilung der Elektronen relativ zur Molekül- oder Dimerachse dargestellt. 1995 gelang dies zum ersten Mal Shigemasa *et al.* für die  $1s$  Photoelektronen von  $\text{N}_2$ -Molekülen [Shi95].

Die für die Verwendung dieses Koordinatensystems nötige Kenntnis über die Ausrichtung der Dimerachse zum Zeitpunkt der Reaktion erhält man, wie oben erwähnt, aus dem Relativimpuls der Ionen (siehe Kap. 4.2). Die Betrachtung der Elektronenwinkelverteilung geschieht dann jeweils für Ereignisse einer, bezüglich der Polarisationsrichtung  $\vec{\epsilon}$  des Lichts, festen Dimerachsenstellung.

Der Winkel zwischen dem Elektron und der Dimerachse wird nun in dem dimerfesten Koordinatensystem durch den azimuthalen Winkel  $\phi_{e-Dim}$  des

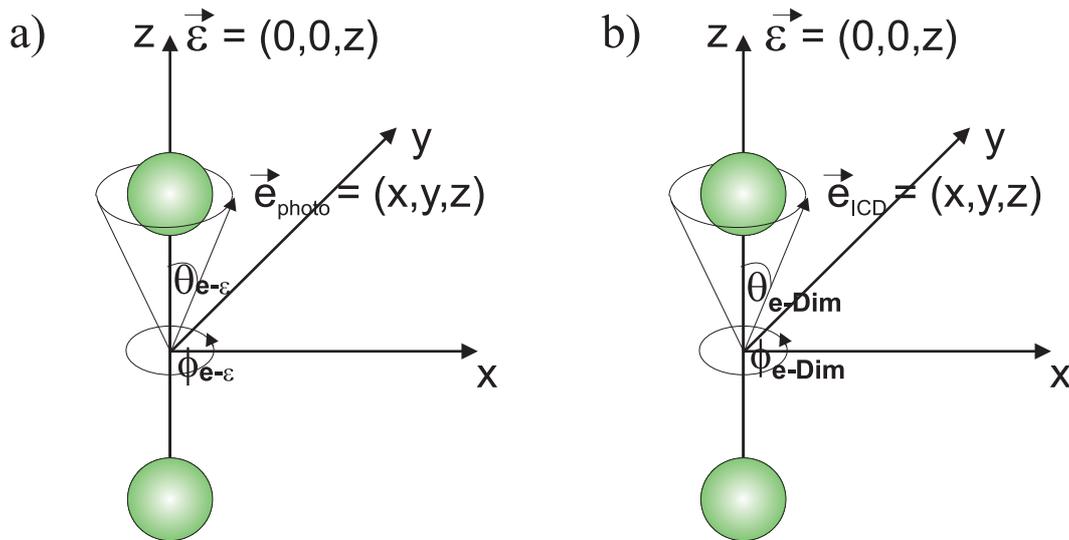


**Abbildung 5.31:** Darstellung des dimerfesten Koordinatensystems. Die Dimerachse wird hierfür auf die  $x$ -Achse, und die Polarisationsrichtung  $\vec{\epsilon}$  des Lichts in die  $xy$ -Ebene gedreht. Für die Ereignisse, in denen sich das Elektron in der  $xy$ -Ebene befindet, wird für einen festen Winkel  $\phi_{\epsilon\text{-Dim}}$  zwischen der Polarisationsrichtung und der Dimerachse der azimuthale Zwischenwinkel  $\phi_{e\text{-Dim}}$  zwischen dem Elektron und der Dimerachse betrachtet.

Elektrons um die Molekülachse beschrieben. Dazu müssen die für die Berechnung der Winkelverteilung nötigen Impulse der Fragmente in solcher Weise gedreht werden, dass der Relativimpuls der Ionen und damit die Dimerachse eine beliebige Achse, in unserem Fall die  $x$ -Achse, des neuen Koordinatensystems definiert. Die im Laborsystem entlang der Flugzeitrichtung  $z$  verlaufende Polarisationsrichtung  $\vec{\epsilon}$  des Lichts wird bei dieser Drehung gleichzeitig in die  $xy$ -Ebene gedreht.

Um nun die Elektronenwinkelverteilung relativ zur Dimerachse darstellen zu können, ist ein Filtern der Daten bezüglich der Emissionsrichtung der Elektronen notwendig. Es werden dabei nur die Ereignisse gewählt, in denen die Emission des Elektrons innerhalb der  $xy$ -Ebene geschieht. Mit dieser Bedingung kann dann für einen festen Azimuthalwinkel  $\phi_{\epsilon\text{-Dim}}$  zwischen der Lichtpolarisationsrichtung und der Dimerachse in der  $xy$ -Ebene der ebenfalls in dieser Ebene liegende Azimuthalwinkel  $\phi_{e\text{-Dim}}$  zwischen dem Elektron und der Dimerachse beobachtet werden. Das eben definierte dimerfeste Koordinatensystem ist in Abb. 5.31 aufgezeigt.

Dieses Koordinatensystem wird allerdings nur zur Darstellung der Winkelverteilung der Photoelektronen verwendet, da das ICD-Elektron, wie im Verlauf des Kapitels gezeigt wird, keine Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung des Lichts aufweist. Für das ICD-Elektron kann statt dessen das im folgenden Absatz beschriebene Koordinatensystem für alle Ausrichtungen der Dimerachse im Raum verwendet werden. Außerdem wird das folgende Koordinatensystem aus statistischen Gründen auch für die Winkelverteilung der Photoelektronen verwendet sobald die Dimerachse im Laborsystem zum Zeitpunkt der Reaktion parallel zur Polarisationsrichtung  $z$  ausgerichtet war. In diesen Fällen landen die Coulomb-explodierenden Ionen des Dimers nämlich



**Abbildung 5.32:** Darstellung des Polarwinkels  $\theta_e$  zwischen dem emittierten Elektron und der Dimerachse bei Integration über den azimuthalen Winkel  $\phi_e$  in der  $xy$ -Ebene. Die Dimerachse ist hier parallel zur Polarisationsrichtung, welche entlang der  $z$ -Achse verläuft, festgehalten. a) Winkel  $\theta_{e-\epsilon}$  zur Darstellung des Photoelektrons aufgrund der primären Abhängigkeit des Photoelektrons von der Polarisationsrichtung  $\vec{\epsilon}$ . b) Winkel  $\theta_{e-\text{Dim}}$  zur Darstellung des ICD-Elektrons aufgrund der Abhängigkeit des ICD-Elektrons von der Ausrichtung der Dimerachse. Da das ICD-Elektron unabhängig von  $\vec{\epsilon}$  ist (siehe Abb. 5.38a), wird  $\theta_{e-\text{Dim}}$  für alle Ausrichtungen der Dimerachse bezüglich  $\vec{\epsilon}$  zur Darstellung der ICD-Elektronenwinkelverteilung verwendet.

beide in der Mitte des Detektors. Ein großer Teil dieser Ereignisse kann somit aufgrund der Überlagerung durch ionisierte Neonmonomere, welche einen Großteil des Gasjets darstellen, nicht genutzt werden. Die verfügbare Statistik ist für diese Position der Dimerachse demnach zu gering, um, wie es für das in Abb. 5.31 dargestellte Koordinatensystem nötig ist, ein Filtern der Daten bezüglich der in der  $xy$ -Ebene emittierten Elektronen vorzunehmen. Der azimuthale Winkel zwischen dem Elektron und der Dimerachse wird deswegen durch den Polarwinkel  $\theta_e$  zwischen Elektron und Dimerachse ersetzt<sup>12</sup> (siehe Abb. 5.32). Der Vorteil bei der Betrachtung dieses Polarwinkels gegenüber dem Azimutalwinkel liegt darin, dass die Zylindersymmetrie der Elektronenverteilung um die Dimerachse ausgenutzt werden kann. Wie aus Abb. 5.32 zu entnehmen ist, ist es somit möglich, über den Azimutalwinkel  $\phi_e$  der Elektronen in der  $xy$ -Ebene zu integrieren und dadurch eine größere Statistik zur Darstellung der Elektronenwinkelverteilung relativ zur Dimerachse zu erreichen. Um bei dieser Integration um die Dimerachse den Raumwinkel zu berücksichtigen, wird allerdings, anstatt des Winkels  $\theta_e$  selbst, der Kosinus von  $\theta_e$  zur Darstellung der Winkelverteilung verwendet.

<sup>12</sup>Der Polar- bzw. der Azimutalwinkel sind in dieser Arbeit bezüglich der  $z$ -Achse definiert (siehe 4.4).

In diesem Koordinatensystem wird für das Photoelektron und das ICD Elektron jeweils ein anderer Bezug zur Darstellung des Kosinus von  $\theta_e$  gewählt. Während aufgrund der primären Abhängigkeit des Photoelektrons von der Polarisationsrichtung  $\vec{\varepsilon}$  des Lichts der Winkel  $\theta_{e-\varepsilon}$  zur Darstellung der Photoelektronen-Winkelverteilung verwendet wird, wählt man für die Winkelverteilung der ICD-Elektronen den Winkel  $\theta_{e-Dim}$  zwischen ICD-Elektron und Dimerachse.

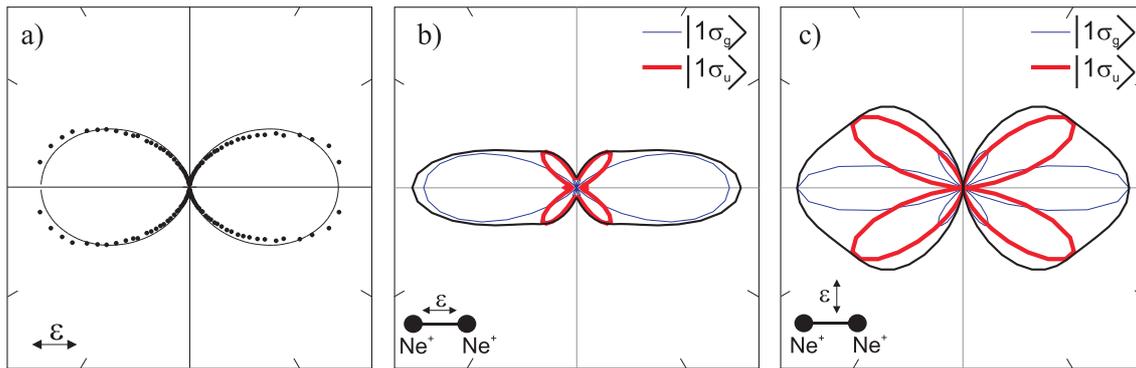
## 5.5.2 Winkelverteilungen im symmetrischen Ladungsaufbruch

### 5.5.2.1 Die Winkelverteilung der Photoelektronen

Die  $1s$  Photoelektronen des symmetrischen Ladungsaufbruchs sind Kanal B) zuzuordnen, in welchem der gegenüber der Rotationsperiode des Neondimers langsame Radiative Charge Transfer (RCT) stattgefunden hat. Durch die dabei entstehende Verletzung der ARA ist eine Festlegung der Dimerachsenstellung und somit eine Darstellung der Winkelverteilung im dimerfesten Koordinatensystem nicht möglich.

Die Winkelverteilung der Photoelektronen im Laborsystem ist ausschließlich abhängig von der Polarisationsrichtung  $\vec{\varepsilon}$  des absorbierten Photons. Die Struktur, welche der Verteilung der Photoelektronen durch linear polarisiertes Licht aufgeprägt wird, besitzt eine Nullstelle senkrecht zur Polarisation des Lichts und entspricht damit einer  $\beta = 2$ -Verteilung (siehe Abb. 2.7). In Abb. 5.33a) ist der Winkel  $\theta_{e-\varepsilon}$  zwischen den  $1s$  Photoelektronen und der Polarisationsrichtung, welche hier horizontal ausgerichtet ist, gezeigt. Die durchgezogene Linie entspricht einer  $\beta = 2$ -Verteilung und beschreibt die experimentellen Ergebnisse sehr gut.

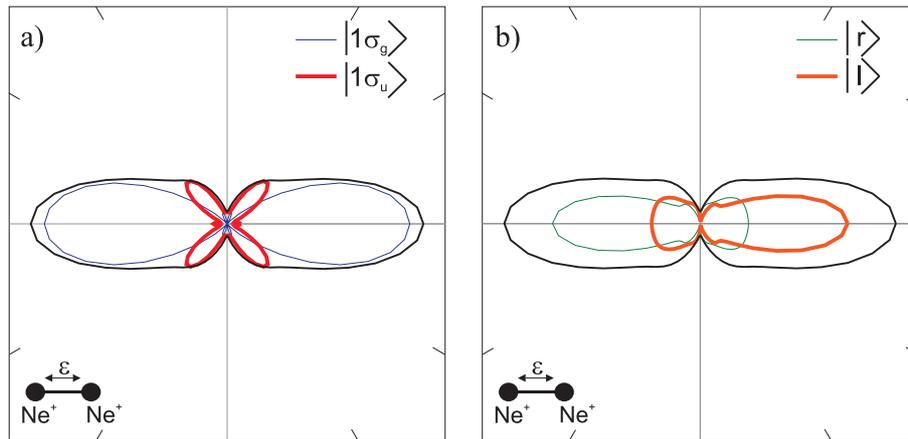
Die in Abb. 5.33b) und c) dargestellte, auf einer Hartree-Fock-Rechnung basierende Theorie [Sem00] zeigt die Winkelverteilung der  $1s$  Photoelektronen mit einer kinetischen Energie von 10 eV im dimerfesten System für verschiedene Winkel zwischen der Dimerachse und der Polarisationsrichtung. Obwohl die experimentellen Daten im Laborsystem dargestellt wurden, soll diese Theorie dazu dienen, die auch im dimerfesten System vorhandene primäre Abhängigkeit der Photoelektronenwinkelverteilung von der Polarisationsrichtung  $\vec{\varepsilon}$  zu zeigen. Entsprechend dieser theoretischen Vorhersage weist auch die in der Arbeit von Jahnke *et al.* durchgeführte experimentelle Untersuchung der Winkelverteilung von  $2s$  Photoelektronen im dimerfesten Koordinatensystem von  $\text{Ne}_2$  [Jah05], in guter Übereinstimmung mit der darin von Semenov *et al.*



**Abbildung 5.33:** Winkelverteilung der 10 eV  $1s$  Photoelektronen in Abhängigkeit der horizontalen gewählten Polarisationsrichtung  $\vec{\varepsilon}$  des Lichts für den Ladungsaufbruch  $\text{Ne}^{1+} + \text{Ne}^{1+}$  in Polarform. Die im Laborsystem dargestellten experimentellen Daten (a) zeigen eine  $\beta = 2$ -Verteilung, die durch die durchgezogene schwarze Linie dargestellt ist. b) und c) zeigen im dimerfesten System für die Fälle 'Dimerachse parallel zu  $\vec{\varepsilon}$ ' und 'Dimerachse senkrecht zu  $\vec{\varepsilon}$ ' die Ergebnisse einer Hartree-Fock-Rechnung [Sem00, Sem04]. Der geringe Einfluss des Nachbaratoms wird hier durch die minimale Abweichung von einer einfachen  $\beta = 2$ -Verteilung deutlich.

berechneten Verteilung, eine wesentlich geringere, von einer Dipolkeule abweichende Struktur auf, als es zum Beispiel für die Moleküle  $\text{N}_2$  oder  $\text{CO}$  der Fall ist [Web01, Jah02]. In diesen kovalent gebundenen Molekülen kommt es trotz des für einen Dipolübergang geforderten Drehimpulsübertrags von  $1\hbar$  zu höheren Drehimpulsbeiträgen in der Winkelverteilung des Elektrons. Diese werden aufgrund der Streuung des emittierten Elektrons in dem Molekülpotential durch das ionisierte Molekül in Form eines Rotationswellenpakets aufgenommen, so dass sich in der Summe wieder ein Drehimpulsübertrag von  $1\hbar$  ergibt. Im Fall des Neondimers ist nun der internukleare Abstand sehr groß und damit der Einfluss des Potentials des Nachbaratoms auf das emittierte Elektron so gering, dass nahezu keine Störung der Elektronenwelle existiert und somit keine höheren Drehimpulsbeiträge übertragen werden.

Die in Abb. 5.33b) und c) dargestellte Hartree-Fock-Rechnung für die dimerfeste Winkelverteilung der Photoelektronen in  $\text{Ne}_2$  setzt sich zusammen aus den symmetrisierten Beiträgen  $|1\sigma_g\rangle = 1/\sqrt{2}(|r\rangle + |l\rangle)$  und  $|1\sigma_u\rangle = 1/\sqrt{2}(|r\rangle - |l\rangle)$ , wobei  $|r\rangle$  und  $|l\rangle$  die 'rechts' und 'links' im Dimer lokalisierten Zustände darstellen. In Abb. 5.34 ist diese delokalisierte Betrachtung der Photoelektronenwelle nocheinmal im Vergleich zu der Winkelverteilung aufgezeigt, welche sich innerhalb der lokalisierten Betrachtungsweise der  $1s$  Photoelektronen ergibt. Die, aufgrund der Ununterscheidbarkeit von 'rechtem' und 'linkem' Atom im symmetrischen Ladungsaufbruch zwingende kohärente Überlagerung der lokalisierten, asymmetrischen Beiträge  $|r\rangle = 1/\sqrt{2}(|1\sigma_g\rangle + |1\sigma_u\rangle)$  und  $|l\rangle = 1/\sqrt{2}(|1\sigma_g\rangle - |1\sigma_u\rangle)$  entspricht der, sich aus den symmetrisierten Beiträgen ergebenden, Winkelverteilung, so dass eine Untersuchung der ge-



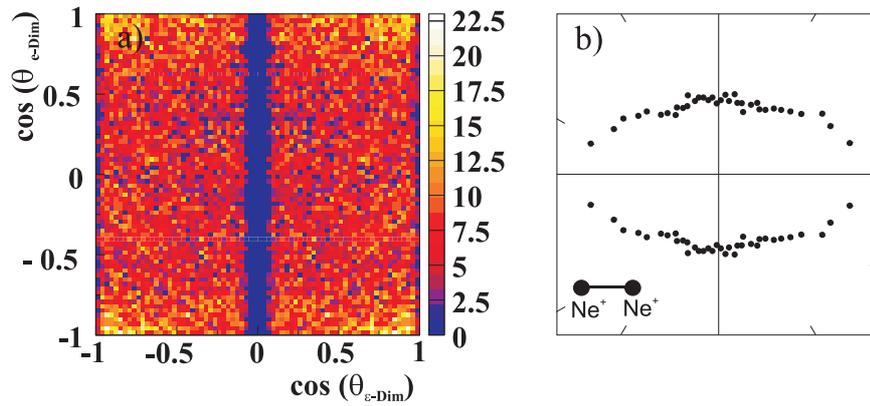
**Abbildung 5.34:** Die auf der Hartree-Fock-Rechnung basierende Theorie [Sem00, Sem04] für die Winkelverteilung der 10 eV  $1s$  Photoelektronen im dimerfesten Koordinatensystem von  $\text{Ne}_2$ . a): Winkelverteilung aus der kohärenten Überlagerung der symmetrisierten molekularen Zustände  $|1\sigma_g\rangle$  und  $|1\sigma_u\rangle$ . b): Die sich aus der kohärenten Überlagerung der rechts und links lokalisierten Zustände  $|r\rangle$  und  $|l\rangle$  ergebende Winkelverteilung.

eigneten Basis ( $g/u$  oder  $r/l$ ) anhand der experimentellen Daten des symmetrischen Ladungsaufbruchs nicht möglich ist. Die Fragestellung der Lokalisierung oder Delokalisierung der  $1s$  Vakanzen im Neondimer wird deshalb in Kap. 5.5.3 anhand des asymmetrischen Ladungsaufbruchs untersucht, in welchem sich am Ende der Reaktion das 'rechte' und das 'linke' Atom durch ihre Ladung voneinander unterscheiden und somit eine eventuelle Asymmetrie in der Elektronenwinkelverteilung sichtbar wird.

### 5.5.2.2 Die Winkelverteilung der ICD-Elektronen

Die Winkelverteilung der ICD-Elektronen für den symmetrischen Aufbruchkanal kann hier für den in Kap. 5.3.1.1 beschriebenen Zerfallskanal A) gezeigt werden, in welchem, trotz einer über der  $1s$  Schwelle von Neon liegenden Photonenenergie, in 3 % der Fälle die  $2s$  Schale ionisiert wurde. Die Vakanze der inneren Valenzschale zerfällt dann durch einen interatomic Coulombic decay (ICD).

Betrachtet man die Emission des Photoelektrons und des ICD-Elektrons, entsprechend dem Augerzerfall, als Zwei-Stufen-Modell [Kuz96], so weist das sekundär emittierte ICD-Elektron, im Gegensatz zum Photoelektron, keine Abhängigkeit von der Polarisation des ionisierenden Photons auf. Für den Augerprozess wurde 2001 dieses Zwei-Stufen-Modell zwar in Frage gestellt [Gui01], 2003 konnte dessen Gültigkeit allerdings von Weber *et al.* [Web03] sowie von Prümper *et al.* [Pru08] wieder bestätigt werden. Wie aus Abb. 5.35a) zu entnehmen, kann in dieser Arbeit die Unabhängigkeit der Winkelverteilung von  $\vec{\varepsilon}$  für das ICD-Elektron gezeigt werden, so dass bei der Darstellung der dimerfesten Elektronenwinkelverteilung eine Integration über



**Abbildung 5.35:** Winkelverteilung der ICD-Elektronen im symmetrischen Ladungsaufbruch des Neondimers. a): Kosinus des Winkels  $\theta_{e-Dim}$  zwischen ICD-Elektron und Dimerachse in Abhängigkeit vom Kosinus des Winkels  $\theta_{\epsilon-Dim}$  zwischen Dimerachse und Polarisationsrichtung  $\vec{\epsilon}$  des Lichts. Für  $\cos(\theta_{\epsilon-Dim}) = 0 \pm 0.04$  (dies entspricht einem Winkel von  $90^\circ \pm \approx 2^\circ$ ) erreichen beide Ionen den Detektor gleichzeitig bzw. mit einem Zeitversatz innerhalb der Totzeit des Detektors von ca. 10 ns. b): Polarform des Winkels  $\theta_{e-Dim}$  integriert über alle Winkel  $\theta_{\epsilon-Dim}$  zwischen Dimerachse und  $\vec{\epsilon}$ .

den Winkel  $\theta_{\epsilon-Dim}$  der Dimerachse zur Polarisationsrichtung  $\vec{\epsilon}$  möglich ist. In Abb. 5.35b) ist somit der in Abb. 5.32a) dargestellte Zwischenwinkel von ICD-Elektron und Dimerachse  $\theta_{e-Dim}$ , integriert über den Winkel  $\theta_{\epsilon-Dim}$  in Polarform dargestellt. Zu erkennen ist, wie auch in der Winkelverteilung der 1s Photoelektronen für den symmetrischen Ladungsaufbruch eine bezüglich der ‘rechten’ und ‘linken’ Seite des Dimers, symmetrische Winkelverteilung. Dabei ist eine bevorzugte Emission des ICD-Elektrons entlang der Dimerachse zu beobachten. Diese lässt sich anschaulich durch die intramolekulare Wechselwirkung des ICD-Prozesses, welche gerade entlang der Dimerachse wirkt, verstehen. Für die Winkelverteilung der ICD-Elektronen existiert leider noch keine theoretische Vorhersage, jedoch entspricht die aus dieser Messung hervorgegangene Winkelverteilung der im Anschluss an die 2s Photoionisation emittierten ICD-Elektronen den experimentellen Ergebnissen aus [Jah07a] in guter Übereinstimmung. In dieser Arbeit von Jahnke *et al.* wird die bevorzugte Ausrichtung der ICD-Elektronenwinkelverteilung entlang der Dimerachse, das bedeutet also in Richtung des Nachbaratoms, durch den Faktor  $1/(r_1-r_2)$  in dem ICD-Matrixelement begründet, wobei  $r_1$  die Ortskoordinate des, die 2s Vakanze auffüllenden, Elektrons und  $r_2$  die des aus der 2p Schale des Nachbaratoms emittierten ICD-Elektrons ist.

### 5.5.3 Winkelverteilungen im asymmetrischen Ladungsaufbruch

#### 5.5.3.1 Die Winkelverteilung der Photoelektronen

Die Existenz einer bevorzugten Emissionsrichtung der  $1s$  Photoelektronen für verschiedene Ausrichtungen der Neondimerachse und die damit verbundene Lokalisierung oder Delokalisierung der Innerschalenvakanzen in  $\text{Ne}_2$  soll in diesem Kapitel untersucht werden. Als Beispiel einer aus einer lokalisierten Photoionisation resultierenden gemessenen Elektronenwinkelverteilung sei hier auf die in [Web01] dargestellte Abb. 4 der Winkelverteilung der  $1s$  Photoelektronen mit einer Energie von 10.4 eV im molekülfesten Koordinatensystem des heteronuklearen CO-Moleküls hingewiesen. Die Atome des CO-Moleküls unterscheiden sich hierbei zunächst durch ihre verschiedenen Ionisationsenergien, so dass allein durch die Festlegung der Photonenenergie eine lokalisierte Photoionisation stattfindet. Die Winkelverteilung der Photoelektronen weist deshalb eine im dimerfesten Koordinatensystem starke 'rechts-links'-Asymmetrie auf.

Zur Untersuchung der Lokalisierung anhand der Winkelverteilung der  $1s$  Photoelektronen im dimerfesten System von  $\text{Ne}_2$ , ist es neben der möglichen Unterscheidung beider Atome notwendig, den, abhängig von dem jeweiligen Zerfallsprozess, variierenden Ursprung des Photoelektrons (einfach oder zweifach geladenes Neonatom) zu kennen, da sonst, trotz einer festen Stellung der Dimerachse, die Information über die Asymmetrie durch die kohärente Überlagerung der beiden Fälle '*Photoelektron resultiert aus einfach geladenem Neonatom*' und '*Photoelektron resultiert aus doppelt geladenem Neonatom*' verloren geht.

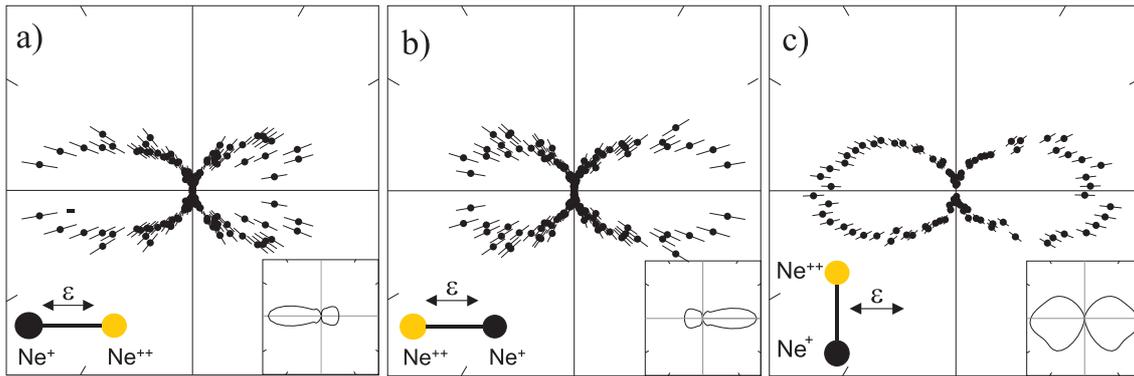
Bezüglich der Frage nach dem Ursprung des Photoelektrons betrachten wir die in Kap. 5.3.2 behandelten Zerfälle des asymmetrischen Ladungsaufbruchs des Neondimers. Das Photoelektron resultiert dabei in allen Zerfällen, bis auf den ETMD-Prozess (siehe Abb. 2.13 oder 5.14) sowie den dreistufigen Zerfällen entlang Pfad I.3 und II.3 (siehe Abb. 5.18), aus dem doppelt geladenen Neonion des Dimers. In Anlehnung an die in Kap. 5.3.5 aufgeführten Raten der einzelnen Kanäle geschehen der ETMD- sowie der Dreistufen-Zerfall mit resonantem ICD-Prozess durch Elektronentransfer in etwa 23% des gesamten asymmetrischen Ladungsaufbruchs  $\text{Ne}^{2+} + \text{Ne}^{1+}$ . In den übrigen 77% der asymmetrischen Ladungsaufbrüche resultiert das  $1s$  Photoelektron also aus dem doppelt geladenen Neonatom des Dimers.

Trotz einer Integration über alle Zerfallskanäle kommt es somit, aufgrund der Tatsache, dass das  $1s$  Photoelektron zu 77 % aus dem zweifach geladenen Ne-

onatom stammt, zu keiner vollständigen Auslöschung der eventuellen 'rechts-links'-Asymmetrie in der  $1s$  Photoelektronen-Winkelverteilung, und die Beobachtung dieser bezüglich der Dimerachse ist möglich.

In Abb. 5.36 ist nun die Winkelverteilung der  $1s$  Photoelektronen im dimerfesten System von  $\text{Ne}_2$ , integriert über alle Zerfallskanäle des asymmetrischen Ladungsaufbruchs, für drei, bezüglich der Polarisationsrichtung  $\vec{\varepsilon}$  des Lichts, gewählte Positionen der Dimerachse in Polarform dargestellt. In Abb. 5.36a) und b) ist der Kosinus des in Abb. 5.32 a) dargestellten laborfesten Winkels  $\theta_{e-\varepsilon}$  des Photoelektrons relativ zu  $\vec{\varepsilon}$  für die beiden parallelen Positionen der Dimerachse bezüglich  $\vec{\varepsilon}$  aufgetragen. In Abb. 5.36c) ist der Azimutalwinkel  $\phi_{e-Dim}$  des Photoelektrons um die Dimerachse in dem in Abb. 5.31 dargestellten dimerfesten Koordinatensystem gezeigt.

Zu erkennen ist in Abb. 5.36 zunächst eine dem Parameter  $\beta \approx 2$  entsprechende Winkelverteilung der  $1s$  Photoelektronen entlang der Polarisationsrichtung  $\vec{\varepsilon}$ . Für die zu  $\vec{\varepsilon}$  parallele Position der Dimerachse ist zusätzlich eine bevorzugte Emission des Photoelektrons in Richtung des einfach geladenen Neonatoms zu beobachten. Zur Verifizierung dieser Asymmetrie wurde die Elektronenwinkelverteilung in Abb. 5.36a) und b) für zwei im Laborsystem entgegengesetzte Emissionsrichtungen (parallel und antiparallel zu  $\vec{\varepsilon}$ ) des einfach geladenen Neonatoms dargestellt. Man erkennt hierbei deutlich den Wechsel der Asymmetrie von 'rechts' nach 'links'. Abb. 5.36c) zeigt die Winkelverteilung der Photoelektronen für die zur Polarisationsrichtung senkrechte Position der Dimerachse. Erwartungsgemäß ist hier keine 'rechts-links'-Asymmetrie zu beobachten. Eine theoretische Vorhersage der Winkelverteilung der  $1s$  Photoelektronen mit einer Energie von 10 eV ist jeweils rechts unten in Abb. 5.36 a), b) und c) dargestellt. Diese Vorhersage basiert, wie die in Abb. 5.34b) dargestellte Theorie, auf der in [Sem00, Sem04] beschriebenen Hartree-Fock-Rechnung. Zunächst wurde dabei der  $\text{Ne}_2$ -Grundzustand berechnet, um die symmetrisierten Grundzustands-Wellenfunktionen  $1\sigma_g$  und  $1\sigma_u$  zu erhalten. Mit Hilfe dieser wurden dann die Wellenfunktionen der Photoelektronen in einer 'Frozen-Core-Hartree-Fock-Näherung' für ein einfach geladenes Ion berechnet, wobei sich die 'rechts-links'-Lokalisierung der  $1s$  Vakanze im Anschluss an die Photoionisation aus der kohärenten Überlagerung der symmetrisierten Wellenfunktionen  $1\sigma_g$  und  $1\sigma_u$  ergibt:  $|r\rangle = 1/\sqrt{2}(|1\sigma_g\rangle + |1\sigma_u\rangle)$ ,  $|l\rangle = 1/\sqrt{2}(|1\sigma_g\rangle - |1\sigma_u\rangle)$ . Die Rechnung in Abb. 5.36 a), b) und c) zeigt das Ergebnis einer vollständig lokalisierten Emission des Photoelektrons aus dem, am Ende der Relaxation, doppelt geladenen Neonatom des Dimers. Im Vergleich von Theorie und Experiment ist eine qualitativ gute Übereinstimmung beider festzustellen. Jedoch ist die leichte Abweichung



**Abbildung 5.36:** Winkelverteilung der 10 eV  $1s$  Photoelektronen in Abhängigkeit der Polarisationsrichtung  $\vec{\epsilon}$  des Lichts sowie der Ausrichtung der Dimerachse. Die Polarisationsrichtung ist in allen drei Fällen horizontal gewählt. In a) und b) ist die Dimerachse mit einem Öffnungswinkel von  $18^\circ$  parallel zur Polarisationsrichtung festgehalten, wobei das einfach geladene Neonatom nach links (a) oder nach rechts (b) zeigt. In c) wird die Ebene durch die Dimerachse und die Polarisationsrichtung aufgespannt, wobei die Dimerachse senkrecht  $\pm 20^\circ$  zur Polarisationsrichtung steht und das Photoelektron in dieser Ebene  $\pm 10^\circ$  festgehalten ist. Die 'rechts-links'-Asymmetrie in a) und b) ist deutlich sichtbar. In a), b) und c) ist rechts unten die Hartree-Fock-Rechnung einer vollständig lokalisierten Vakanz für die entsprechenden Geometrien abgebildet.

der Elektronenwinkelverteilung von einer Dipolstruktur, wie sie in der theoretischen Vorhersage zu sehen ist, in den experimentellen Daten nicht zu erkennen. Dies ist zurückzuführen auf die Rotation des Dimers während des Zerfallprozesses um bis zu  $9^\circ$  durch den Rückstoßimpuls des hochenergetischen Augerelektrons. Des Weiteren ist die Ausprägung der 'rechts-links'-Asymmetrie in den experimentellen Daten gegenüber der theoretischen Vorhersage etwa um die Hälfte geringer (Abb. 5.36a) und b)), was zum Teil durch die Integration über alle Zerfallskanäle des asymmetrischen Ladungsaufbruchs von  $\text{Ne}_2$  und somit durch die etwa 23 % aller Ereignisse erklärt werden kann, in denen das Photoelektron aus dem einfach geladenen Neonatom des Dimers stammt. Dennoch ist selbst unter Berücksichtigung dieser Ereignisse für die experimentellen Daten keine vollständige Lokalisierung der  $1s$  Vakanz, wie sie für die Berechnung der Winkelverteilung angenommen wurde, zu beobachten. Die aus der Theorie hervorgehende leichte oben-unten-Asymmetrie der Winkelverteilung für den Fall einer gegenüber  $\vec{\epsilon}$  senkrechten Position der Dimerachse ist in Abb.5.36c) in den experimentellen Daten nicht zu erkennen.

Die in den experimentellen Daten in Abb. 5.36 zu beobachtende Asymmetrie in der Winkelverteilung der  $1s$  Photoelektronen im dimerfesten Koordinatensystem liefert hier ein eindeutiges Indiz für die Notwendigkeit einer lokalisierten Betrachtungsweise einer photoninduzierten Innerschalenvakanz im Neondimer und widerspricht somit den heute gängigen Theorien, in de-

nen die Zustände vollständig in einer delokalisierten Basis berechnet werden [Moi01, Sche03, Sche04].

### 5.5.3.2 Die Winkelverteilung der ICD-Elektronen

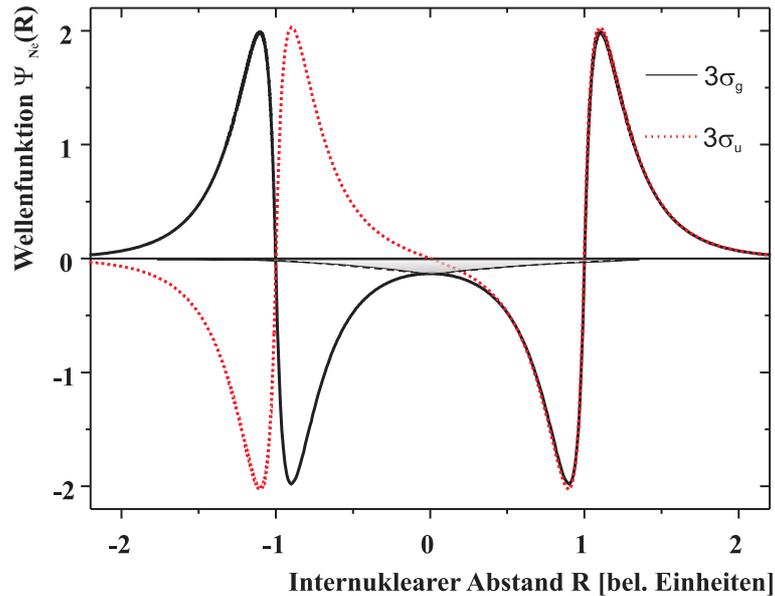
Während, trotz der in heute gängigen Theorien verwendeten delokalisierten Beschreibung der Orbitale des Neondimers, die Geometrie des Neondimers mit einem gegenüber dem K-Schalen-Radius ( $< 0.1 \text{ \AA}$ ) großen internuklearen Abstand von  $3.1 \text{ \AA}$  rein intuitiv relativ leicht eine lokalisierte Betrachtung der Innerschalenvakanzen in  $\text{Ne}_2$  zulässt, widerspricht die Lokalisierung von Vakanzen in der Valenzschale weitaus stärker der Anschauung.

Einen Widerspruch zu der lokalisierten Betrachtung der Valenzschale liefert zum Beispiel die in Abb. 5.37 dargestellte Wellenfunktion der Valenzorbitale  $3\sigma_g$  und  $3\sigma_u$  des Neondimers [Sem08], welche sich aus der kohärenten Überlagerung der  $2p_z$  Valenzorbitale der beiden Neonatome bilden. Der Überlapp der  $2p_z$  Orbitale kann dabei auf etwa 10 % geschätzt werden und ist damit gegenüber dem Überlapp der Innerschalenorbitale der beiden Neonatome nicht zu vernachlässigen.

Außerdem existiert zwischen den Zuständen  $g$  und  $u$  der, in dem ICD-Prozess populierte, repulsiven Zustände  $\text{Ne}^{2+} / \text{Ne}^{1+}$  im Mittel eine Energiedifferenz von etwa 200 meV, die unter Berücksichtigung der Gleichungen 2.52 und 2.53 eine Lokalisierungszeit der Elektronen von lediglich ca. 9 fs entspricht. Zusammen mit dem sich aus Abb. 5.37 ergebenden Überlapp der Wellenfunktion lässt sich somit eine Delokalisierung der Vakanzen in der Valenzschale vorstellen.

Den Widerspruch zu dieser Erwartung lieferten nun schon die Winkelverteilungen des  $1s$  Photoelektrons, da die Lokalisierung der Vakanzen in der Valenzschale bereits die Voraussetzung für die Beobachtung der lokalisierten  $1s$  Vakanzen darstellt.

Dennoch soll hier, für einen direkten Beweis der lokalisierten Valenzschalenvakanzen, die Winkelverteilung der ICD-Elektronen, welche gerade den Valenzelektronen des Neondimers entsprechen, im dimerfesten Koordinatensystem untersucht werden. Die kinetische Energie der ICD-Elektronen ist dabei für alle Kanäle  $\leq 5 \text{ eV}$  (siehe Kap. 5.4). Wie bei der Untersuchung der Winkelverteilung der  $1s$  Photoelektronen, ist es auch hier notwendig, den Ursprung der ICD-Elektronen ('rechtes' oder 'linkes' bzw. einfach oder doppelt geladenes Neonatom) zu kennen. Dazu betrachten wir wieder die in Kap. 5.3.2 beschriebenen Zerfallskanäle. Aus den verschiedenen Zerfallsmechanismen dieser geht hervor, dass das ICD-Elektron immer aus dem doppelt geladenen Neonatom stammt. Eine Ausnahme hierzu bildet nur Kanal C). In dem in diesem

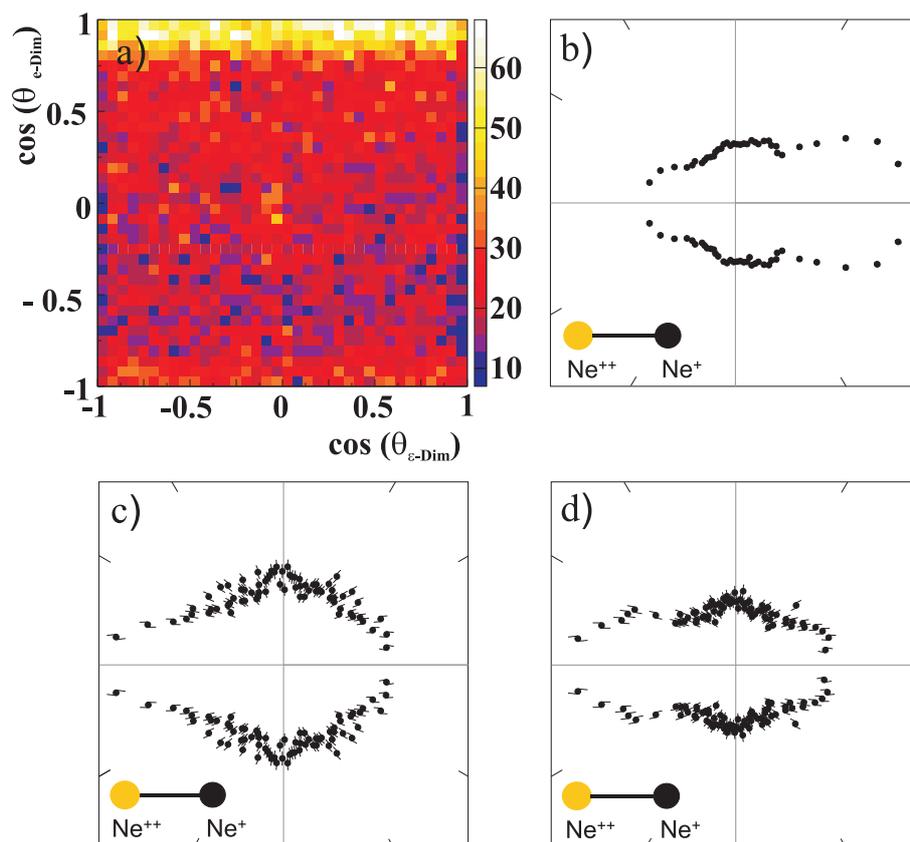


**Abbildung 5.37:** Berechnete Wellenfunktion nach [Sem08] der Zustände  $3\sigma_g$  und  $3\sigma_u$  des Neondimers. Der internukleare Abstand ist in beiden Fällen auf  $\pm 1$  normiert. Der Überlappbereich der atomaren Wellenfunktionen ist grau unterlegt.

Kanal stattfindenden direkten ICD-Prozess durch Austausch eines virtuellen Photons entspringt das ICD-Elektron dem einfach geladenen Neonatom.

In Abb. 5.38b) ist die Winkelverteilung der aus dem einfach geladenen Neonatom stammenden ICD-Elektronen aus Kanal C) im dimerfesten Koordinatensystem dargestellt. Abb. 5.38c) zeigt dagegen die Winkelverteilung aus Kanal D), in welchem ein  $ICD_{et}$  bzw. ein ETMD-Prozess stattgefunden hat und das ICD-Elektron somit aus dem doppelt geladenen Neonatom emittiert wurde. In beiden Abbildungen ist die Position der Dimerachse horizontal gewählt, wobei das doppelt geladene Neonatom in beiden Fällen nach links zeigt. Über die relative Orientierung der Polarisationsrichtung  $\vec{\epsilon}$  bezüglich der Dimerachse konnte integriert werden, da die emittierten ICD-Elektronen unabhängig von  $\vec{\epsilon}$  sind. Dass dies auch für den asymmetrischen Ladungsaufbruch gilt, ist in Abb. 5.38a) anhand der aus Kanal C) stammenden ICD-Elektronen gezeigt. In diesem ist der Winkel zwischen dem ICD-Elektron und der Dimerachse  $\theta_{e-Dim}$  in Abhängigkeit von der Stellung der Dimerachse  $\theta_{\epsilon-Dim}$  im Laborsystem dargestellt und es wird deutlich, dass sich die Elektronenwinkelverteilung nicht mit der Orientierung der Dimerachse im Laborsystem ändert.

In beiden in Abb. 5.38b) und c) dargestellten Winkelverteilungen ist eine ‘rechts-links’-Asymmetrie sichtbar, die, abhängig von dem Ursprung des ICD-Elektrons, eine bevorzugte Emission dieses entlang des einfach bzw. des doppelt geladenen Neonatoms aufweist. Während die Winkelverteilung in Abb. 5.38b), bei einem Ursprung des ICD-Elektrons aus dem einfach geladenen Ne-



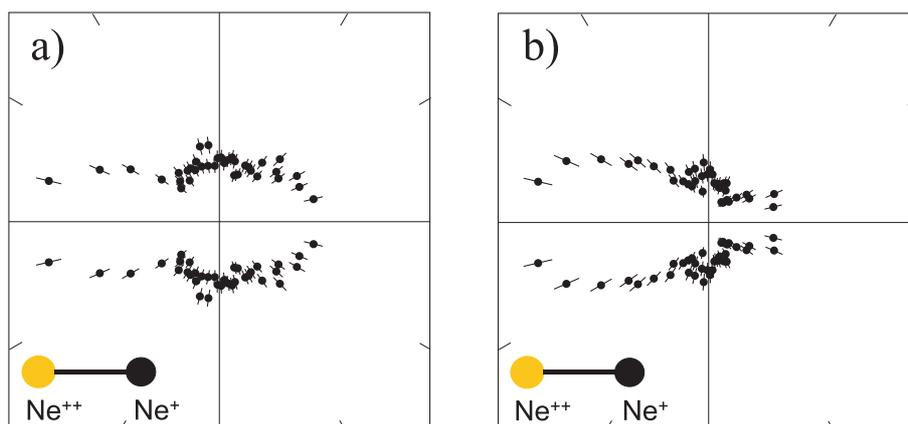
**Abbildung 5.38:** a): Kosinus des Zwischenwinkels ( $\theta_{e-Dim}$ ) von ICD-Elektron und Dimerachse in Abhängigkeit vom Kosinus des Winkels ( $\theta_{\epsilon-Dim}$ ) zwischen Dimerachse und  $\vec{\epsilon}$ . b), c) und d): Winkelverteilung der ICD-Elektronen im dimerfesten Koordinatensystem in Polarform. Die Dimerachse ist horizontal festgehalten und über  $\cos(\theta_{\epsilon-Dim})$  wurde integriert. b): Winkelverteilung der aus dem Ion  $\text{Ne}^{1+}$  emittierten ICD-Elektronen aus Kanal C), c): Winkelverteilung der aus  $\text{Ne}^{2+}$  emittierten ICD-Elektronen aus Kanal D), d): Winkelverteilung der entlang der ICD-Diagonalen von Kanal E) vorhandenen Elektronen. Diese in einem ICD- sowie in einem Autoionisationsprozess (Kanal  $\gamma_n$ ) entstandene Elektronen entstammen dem Ion  $\text{Ne}^{2+}$ . Der Wechsel der bezüglich der Dimerachse bevorzugten Emissionsrichtung der Elektronen, abhängig von ihrem Ursprung, wird bei einem Vergleich von Abb. b) zu Abb. c) und d) deutlich.

onatom (Kanal C), eine bevorzugte Emission entlang  $\text{Ne}^{1+}$  indiziert, stammt das ICD-Elektron in Abb. 5.38c) aus dem zweifach geladenen Neonatom und weist eine bevorzugte Emission entlang  $\text{Ne}^{2+}$  auf. Da eine Trennung von Kanal C) und F) in diesen Daten nicht möglich war, wurde in Abb. 5.38b) über beide Kanäle integriert. Das bedeutet, die ICD-Elektronen in Abb. 5.38b) stammen lediglich in etwa 84 % der Fälle aus  $\text{Ne}^{1+}$ . In den übrigen Ereignissen wird das ICD-Elektron aus  $\text{Ne}^{2+}$  emittiert. Die für einen eindeutigen Ursprung des ICD-Elektrons zu erwartende Asymmetrie kann somit als noch stärker ausgeprägt angenommen werden als die beobachtete Asymmetrie in Abb. 5.38b).

In Abb. 5.38d) ist zusätzlich die Winkelverteilung der ICD-Elektronen aus Kanal E) dargestellt. Zwar wird die ICD-Diagonale dieses Kanals durch die aus den Dreistufenprozessen in den Kanälen  $\gamma_n$  entstehenden 'Inselstrukturen' überlagert, (siehe Abb. 5.15b)), jedoch haben auch diese Autoionisations- oder ICD-Elektronen in 2/3 der möglichen Zerfälle ihren Ursprung in der  $2p$ -Schale des doppelt geladenen Neonatoms. Lediglich in einem der drei möglichen Pfade der Dreistufenprozesse resultiert das  $2p$ -Elektron aus dem einfach geladenen Neonatom (siehe Pfad I.1, Schritt 3b) in Abb. 5.18). Die sich entlang der ICD-Diagonalen E) befindlichen Elektronen weisen in Abb. 5.38d) somit eine, entsprechend der Winkelverteilung der ICD-Elektronen aus Kanal D), bevorzugte Emission in Richtung des doppelt geladenen Neonatoms auf.

Neben der in Kap. 5.5.3.1 gezeigten Lokalisierung der  $1s$  Vakanz der Photoelektronen ist somit auch der direkte Nachweis der Lokalisierung der Vakanz aus der Valenzschale von  $\text{Ne}_2$ , anhand der in Abb. 5.38 dargestellten, mit dem Ursprung des ICD-Elektrons wechselnden, Asymmetrie der Winkelverteilung von 'rechts' nach 'links' bzw. von einfach geladenem zu doppelt geladenem Neonatom, gezeigt. Das bedeutet, neben der lokalisierten Photoionisation des Neondimers wurde in dieser Arbeit belegt, dass das lokalisierte Bild über den gesamten Relaxationsprozess, welcher sich aus einem Augerzerfall und einem anschließenden ICD Prozess zusammensetzt, bestehen bleibt.

In Abb. 5.39 sind nun ausschließlich die Winkelverteilungen der beiden dominanteren in Kanal  $\gamma_n$  auftretenden 'Inselstrukturen' dargestellt, wobei ihr Untergrund noch durch die in diesen Bereichen liegenden Ereignisse aus Kanal E) bestimmt ist. Abb. 5.39a) zeigt die Winkelverteilung für die Ereignisse im Bereich des KER zwischen 8.9 eV und 9.9 eV und für die somit aus dem Zusammenhang  $KER + E_e = \textit{konstant}$  (siehe Abb. 5.8) resultierenden Elektronenenergie zwischen 2.5 eV und 3.5 eV. Abb. 5.39b) stellt die Winkelverteilung



**Abbildung 5.39:** Winkelverteilung der in Autoionisations- oder resonanten ICD Prozessen emittierten Elektronen aus Kanal  $\gamma_n$  im dimerfesten Koordinatensystem. Aufgezeigt sind die Winkelverteilungen für verschiedene Bereiche des KER bzw. für verschiedene Elektronenenergien  $E_e$ : a) KER = 8.9 eV bis 9.9 eV,  $E_e = 2.5$  eV bis 3.5 eV, b) KER = 10.3 eV bis 11.3 eV,  $E_e = 1.1$  eV bis 2.1 eV. Wie in Abb. 5.38 wurde über  $\cos(\theta_{\epsilon-Dim})$  integriert.

der Ereignisse für einen KER zwischen 10.3 eV und 11.3 eV und der daraus resultierenden Elektronenenergie zwischen 1.1 eV und 2.1 eV dar.

Zunächst einmal ist wie für Kanal E) in beiden Spektren die in Richtung des doppelt geladenen Neonions bevorzugte Emission des ICD-Elektrons zu beobachten. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass, wie oben erwähnt, das  $2p$ -Elektron in 2/3 der Dreistufenprozesse seinen Ursprung im doppelt geladenen Neonatom findet. Jedoch ist zu erkennen, dass für den Bereich kleinerer KER bzw. größerer  $E_e$  in Abb. 5.39a) die Winkelverteilung symmetrischer ist als für den in Abb. 5.39b) dargestellten Bereich größerer KER bzw. kleinerer  $E_e$ . Da allerdings anhand der experimentellen Daten den beiden einzelnen ‘Inselstrukturen’ kein eindeutiger Ursprung des ICD-Elektrons zugeordnet werden kann, lässt sich hier der Grund für die unterschiedlichen Ausprägungen der Asymmetrie in der Winkelverteilung nicht ausmachen. Denn neben dem Ursprung des ICD-Elektrons können auch die sich für Abb. 5.39a) und b) unterscheidenden Wellenlängen der in dem Dimerpotential gestreuten ICD-Elektronenwellen für diese Variation in der Elektronenwinkelverteilung verantwortlich sein. Der Einfluß der Wellenlänge der Elektronen auf die Winkelverteilung wird im folgenden Kapitel detaillierter diskutiert.

### 5.5.3.3 Die Winkelverteilungen bei Variation des KER und der Elektronenenergie

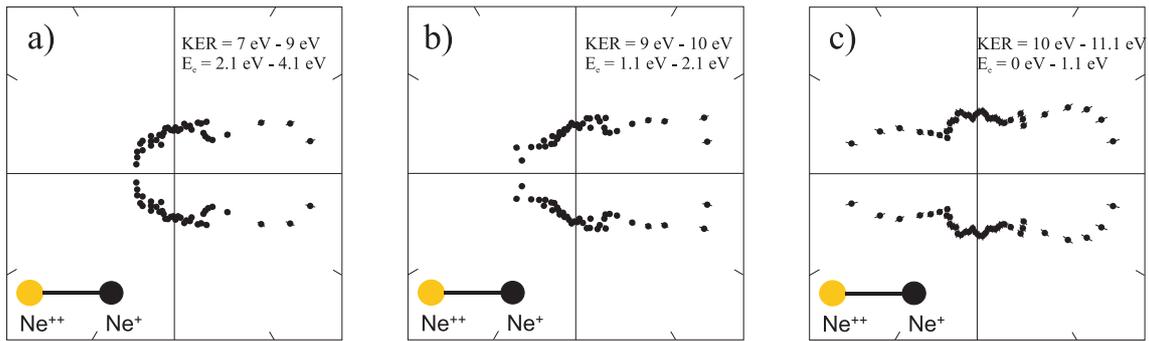
Während eine asymmetrische Winkelverteilung der Elektronen in einem molekül- bzw. dimerfesten Koordinatensystem ein eindeutiges Indiz für eine Lokalisierung der in der Ionisation entstandenen Vakanzen darstellt, so kann eine symmetrische Winkelverteilung um die Dimerachse verschiedene

Ursachen besitzen. Zunächst kann es sich um eine delokalisierte Vakanz handeln. Die Orbitale in dem betrachteten molekularen System werden dabei durch Zustände in der delokalisierten  $g/u$  Basis beschrieben, welche durch die kohärente Überlagerung der lokalisierten Zustände  $r$  und  $l$  gebildet werden. Ein Beispiel ist die Elektronenwinkelverteilung im asymmetrischen Ladungsaufbruch  $N^{2+} + N^{1+}$  des Stickstoffmoleküls. Hierbei lässt sich, trotz einer möglichen Unterscheidung von 'rechtem' und 'linkem' Atom anhand der Ladung, eine symmetrische Winkelverteilung beobachten [Web01]. Unabhängig von der, zur Beschreibung der Orbitale des molekularen Systems, richtigen Basis ( $g/u$  oder  $r/l$ ) ergibt sich außerdem eine symmetrische Winkelverteilung, sobald die Atome des Systems ununterscheidbar sind. Dies ist im Fall des symmetrischen Ladungsaufbruchs  $Ne^{1+} + Ne^{1+}$  des Neondimers zu erkennen (siehe Abb. 5.33 und 5.34). Trotz der, wie anhand des asymmetrischen Ladungsaufbruchs des Neondimers gezeigt, lokalisierten Vakanz im Neondimer, weist sowohl die Winkelverteilung der Photoelektronen sowie der ICD-Elektronen im Aufbruch  $Ne^{1+} + Ne^{1+}$  eine, entlang der Dimerachse, 'rechts-links'-symmetrische Winkelverteilung aufgrund der kohärenten Überlagerung von 'rechts' und 'links' auf.

Eine symmetrische Winkelverteilung der emittierten Elektronen im Ladungsaufbruch  $Ne^{2+} + Ne^{1+}$  kann außerdem, trotz der in der lokalisierten  $r/l$ -Basis beschriebenen Zustände, auch beobachtet werden, sobald die in dem asymmetrischen Dimerpotential intramolekular gestreute Elektronenwelle gerade die dafür zu dem internuklearen Abstand  $R$  passende Wellenlänge aufweist. Der Übergang einer asymmetrischen zu einer symmetrischeren Winkelverteilung mit der Variation der Elektronenenergie wurde in Abb. 5.1 am Beispiel des CO-Moleküls gezeigt.

Eine Änderung in der Asymmetrie der Winkelverteilung für verschiedene KER bzw. verschiedene Elektronenenergien wurde in dieser Arbeit auch anhand der in Kanal  $\gamma_n$  emittierten  $2p$  Elektronen beobachtet (siehe Abb. 5.39). Jedoch konnte dabei keine Aussage darüber gemacht werden, ob diese aus der variierenden Elektronenwellenlänge oder aus dem wechselnden Ursprung des Elektrons resultiert.

Der Einfluss der Elektronenwellenlänge auf die Winkelverteilung wird deshalb anhand der in Abb. 5.38b) dargestellten Winkelverteilung der ICD<sub>vp</sub>-Elektronen aus Kanal C) untersucht. In Abb. 5.40 ist diese für verschiedene Bereiche des KER bzw. für verschiedene Elektronenenergien  $E_e$  dargestellt. Abb. 5.40a) zeigt die Winkelverteilung für einen Bereich des KER zwischen 7 eV und 9 eV bzw. einen Bereich  $E_e$  zwischen 2.1 eV und 4.1 eV, Abb. 5.40b)

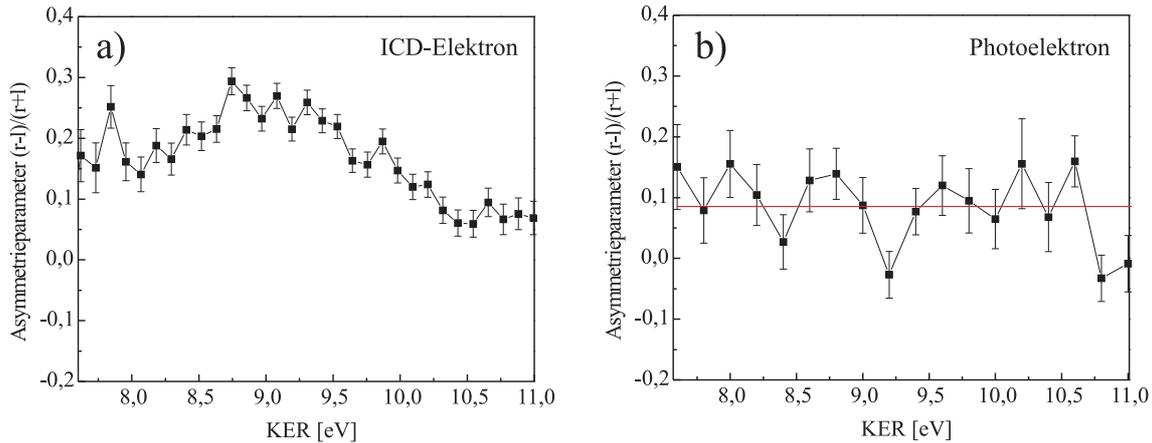


**Abbildung 5.40:** Winkelverteilung der in einem  $\text{ICD}_{vp}$  Prozess emittierten ICD-Elektronen aus Kanal C) im dimerfesten Koordinatensystem. a), b) und c) zeigen diese für verschiedene Bereiche des KER bzw. für verschiedene kinetische Energien  $E_e$  der ICD-Elektronen. Über  $\cos(\theta_{\varepsilon-Dim})$  wurde integriert.

zeigt sie für einen KER zwischen 9 eV und 10 eV bzw. ein  $E_e$  zwischen 1.1 eV und 2.1 eV und Abb. 5.40c) für einen KER zwischen 10 eV und 11.1 eV bzw. ein  $E_e$  zwischen 0 eV und 1.1 eV. Es ist eine deutliche Variation in der Asymmetrie der Winkelverteilung zu beobachten. Während die Asymmetrie in Abb. 5.40a) am stärksten ausgeprägt ist, wird die Winkelverteilung beim Übergang zu immer größeren KER bzw. immer kleineren  $E_e$  in Abb. 5.40b) und c) immer symmetrischer. Die Ursache hierfür bilden nun die verschiedenen Wellenlängen der in dem Dimerpotential gestreuten ICD-Elektronen, so dass trotz einer lokalisierten Emission der ICD-Elektronen eine nahezu symmetrische Winkelverteilung in Abb. 5.40c) zu beobachten ist.

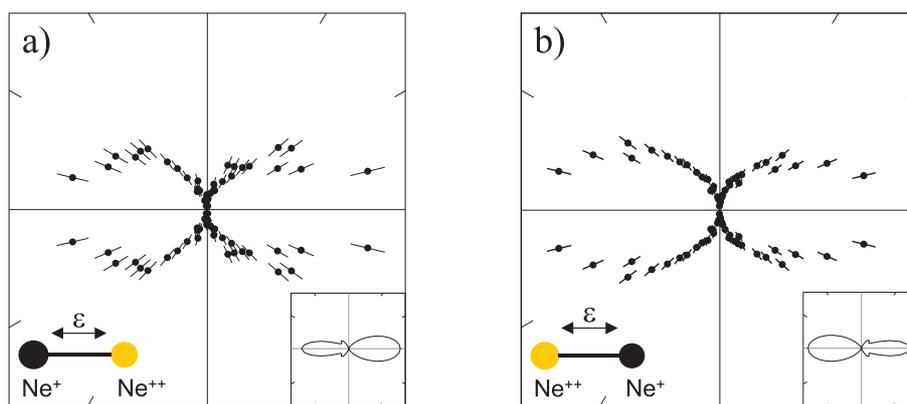
Da der hier betrachtete Kanal C), in welchem das ICD-Elektron in einem  $\text{ICD}_{vp}$  aus  $\text{Ne}^{1+}$  emittiert wird, zu 16 % durch Kanal F), in welchem  $\text{Ne}^{2+}$  den Ursprung des ETMD-Elektrons darstellt, überlagert wird, muss hier noch untersucht werden, ob, wie Abb. 5.40 vermuten lässt, wirklich die Wellenlänge der Elektronen die Variation in der Asymmetrie der Winkelverteilung verursacht oder ob der in dem  $\text{ICD}_{vp}$ - und dem ETMD-Prozess unterschiedliche Ursprung des  $2p$  Elektrons für diese verantwortlich ist. Denn da die Wahrscheinlichkeit eines ETMD-Prozesses exponentiell mit dem internuklearen Abstand abfällt, ist davon auszugehen, dass der ETMD gegenüber dem  $\text{ICD}_{vp}$  vorwiegend bei kleineren internuklearen Abständen und somit bei größeren KER stattfindet. Das bedeutet, in Abb. 5.40c) ist gegenüber Abb. 5.40a) ein größerer Anteil des ETMD-Prozesses und somit eine stärkere gegenseitige Aufhebung der Asymmetrien aus Kanal C) und Kanal F) zu erwarten, so dass die symmetrischere Winkelverteilung in Abb. 5.40c) auch mit dieser Überlagerung von Kanal C) und Kanal F) zu erklären sein könnte.

Um nun zu untersuchen, ob die verschiedenen Zerfallsprozesse oder die Elektronenwellenlänge für die Veränderung in der Asymmetrie der Winkelver-



**Abbildung 5.41:** Ausprägung der ‘rechts-links’-Asymmetrie in der Winkelverteilung der a) ICD-Elektronen und b)  $1s$  Photoelektronen in Abhängigkeit des KER. Die Größen  $r$  und  $l$  des Asymmetrieparameters ergeben sich aus der Integration über die Ereignisse, in denen das Elektron nach ‘rechts’ (in Richtung des  $\text{Ne}^{1+}$ ) bzw. nach ‘links’ (in Richtung des  $\text{Ne}^{2+}$ ) emittiert wird. Die durchgezogene rote Linie in b) definiert den Mittelwert des Asymmetrieparameters von 0.08.

teilung verantwortlich ist, wird außerdem das den Zerfällen zugehörige  $1s$  Photoelektron untersucht. Denn in einem  $\text{ICD}_{vp}$ - und einem ETMD-Prozess unterscheidet sich auch der Ursprung des Photoelektrons (in einem  $\text{ICD}_{vp}$  resultiert das Photoelektron aus dem Ion  $\text{Ne}^{2+}$ , in einem ETMD resultiert es aus dem Ion  $\text{Ne}^{1+}$ ), so dass die Veränderung in der Asymmetrie der Winkelverteilung bei Variation des KER auch für das Photoelektron sichtbar sein muss. Um die Asymmetrien in der Winkelverteilung des  $1s$  Photoelektrons und des ICD-Elektrons zu untersuchen und zu vergleichen, ist in Abb. 5.41 der Asymmetrieparameter  $(r - l)/(r + l)$  in Abhängigkeit des KER aufgetragen.  $r$  bzw.  $l$  repräsentieren hierbei die Anzahl der Elektronen, welche in Richtung des einfach bzw. des zweifach geladenen Neonions emittiert werden. Ein Asymmetrieparameter von 0 entspricht also gerade einer ‘rechts-links’-symmetrischen Winkelverteilung. Abb. 5.41a) zeigt diesen Asymmetrieparameter in Abhängigkeit des KER für das in Kanal C) bzw. F) emittierte ICD- bzw. ETMD-Elektron und Abb. 5.41b) stellt ihn für das  $1s$  Photoelektron dar. Für das ICD- bzw. ETMD-Elektron ist dabei, entsprechend der Beobachtung aus Abb. 5.40, ein mit größer werdendem KER deutlicher Abfall der Kurve zu sehen. Im Gegensatz dazu ist für das Photoelektron ausschließlich ein Schwanken des Asymmetrieparameters um einen festen Mittelwert von etwa 0.08 zu erkennen. Die Asymmetrie in der Winkelverteilung des  $1s$  Photoelektrons ändert sich also nicht stetig mit dem KER, so wie es für das ICD- bzw. ETMD-Elektron der Fall ist. Es lässt sich somit schlussfolgern, dass die für das ICD-Elektron beobachtete Variation in der Asymmetrie der Winkelverteilung nicht auf die verschiedenen Zerfallsmechanismen  $\text{ICD}_{vp}$  und ETMD



**Abbildung 5.42:** Winkelverteilung der  $1s$  Photoelektronen mit einer kinetischen Energie von 22 eV in Abhängigkeit der Ausrichtung der Dimerachse sowie der Polarisationsrichtung  $\vec{\epsilon}$  des Lichts. Die Polarisationsrichtung ist in beiden Fällen horizontal gewählt. In a) ist die Dimerachse unter  $0^\circ$  bis  $35^\circ$  und in b) unter  $145^\circ$  bis  $180^\circ$  relativ zu  $\vec{\epsilon}$  festgehalten. Zu erkennen ist die, gegenüber Abb. 5.36, 'rechts-links' symmetrischere Winkelverteilung. Dies zeigt sich sowohl in den Daten als auch in der jeweils rechts unten dargestellten Theorie, welche auf einer Hartree-Fock Rechnung [Sem00, Sem04] für eine vollständig lokalisierte Vakanz basiert.

und den damit verbundenen Ursprungswechsel des Elektrons zurückzuführen ist, sondern aus den unterschiedlichen Wellenlängen der ICD-Elektronen resultiert.

Dieser Einfluss der Elektronenwellenlänge auf die Winkelverteilung ist bei einer Änderung der Photonenenergie auch für die  $1s$  Photoelektronen zu beobachten. In Abb. 5.42 ist für eine Photonenenergie von 892.2 eV die gemessene Winkelverteilung der  $1s$  Photoelektronen mit einer kinetischen Energie von 22 eV für den gesamten Aufbruch  $\text{Ne}^{2+} + \text{Ne}^{1+}$  abgebildet. Die intramolekulare Streuung der  $1s$  Photoelektronen mit dieser kinetischen Energie erzeugt eine bezüglich der 'rechts-links'-Ausprägung symmetrischere Winkelverteilung als für die Photoelektronen mit einer kinetischen Energie von 10 eV. Rechts unten in Abb. 5.42 a) und b) ist, wie in Abb. 5.36, die Berechnung der Elektronen-Winkelverteilung für eine vollständig lokalisierte  $1s$  Vakanz dargestellt.

Abschließend soll hier noch kurz auf die Methode zur Erzeugung von Abb. 5.41b) eingegangen werden. Aufgrund der primären Abhängigkeit des Photoelektrons von der Polarisationsrichtung des Lichts  $\vec{\epsilon}$ , wurde bisher in dieser Arbeit zur Darstellung der Winkelverteilung des  $1s$  Photoelektrons (siehe Abb. 5.36 und 5.42) die Dimerachse parallel zu  $\vec{\epsilon}$  mit einem Öffnungswinkel von  $18^\circ$  bzw.  $35^\circ$  festgehalten, so dass nur ein Teil der Statistik verwendet werden konnte. Zur Darstellung von Abb. 5.41b), welche die Asymmetrie der Photoelektronen-Winkelverteilung für nur kleine Bereiche des KER aufzeigt, war allerdings eine höhere Statistik erforderlich. Die deshalb hierfür verwendete Methode der Datenanalyse ist die sogenannte 'Projection Me-

thod' [Liu06a, Luc07, Fuk08, Liu08]. In dieser können bei der Betrachtung der Elektronenwinkelverteilung im molekülfesten Koordinatensystem im Gegensatz zu der bisherigen Methode alle Datenpunkte des Experimentes verwendet werden [Liu08]. Zunächst werden hierzu die Winkel in das in Abb. 5.31 dargestellte molekülfeste Koordinatensystem transformiert. Die Winkelabhängigkeit wird dann untersucht, indem die Intensität  $I(\theta_e, \phi_e, \theta_n^{lab})$  auf eine Basis projiziert wird, welche sich für jede Richtung des Photoelektrons und des Moleküls aus einem vollständigen Satz von Kugelflächenfunktionen zusammensetzt [Fuk08]:

$$I(\theta_e, \phi_e, \theta_n^{lab}) = \sum_{L'LN} H_{L'LN} Y_{L'N}(\theta_e, \phi_e) Y_{LN}^*(\theta_n^{lab}, 0) \quad (5.18)$$

Hierbei sind  $H_{L'LN}$  die Expansionskoeffizienten.

Für lineare Moleküle und linear polarisiertes Licht gilt für  $I(\theta_e, \phi_e, \theta_n^{lab})$  explizit [Liu06, Luc07, Fuk08]:

$$I(\theta_e, \phi_e, \theta_n^{lab}) = F_{00}(\theta_e) + F_{20}(\theta_e) P_2^0(\cos\theta_n^{lab}) \quad (5.19)$$

$$+ F_{21}(\theta_e) P_2^1(\cos\theta_n^{lab}) \cos\phi_e + F_{22}(\theta_e) P_2^2(\cos\theta_n^{lab}) \cos 2\phi_e \quad (5.20)$$

Hierbei sind  $\theta_e$  und  $\phi_e$  der Polar- und der Azimutalwinkel des Elektrons relativ zur Molekülachse und  $\theta_n^{lab}$  ist der Winkel der Molekülachse relativ zu  $\vec{e}$ . Die gesamte Information des Experimentes ist damit in den vier eindimensionalen Funktionen  $F_{LN}(\theta_e)$  gespeichert,  $P_L^N(\cos\theta)$  repräsentieren die Legendre-Polynome. Die Funktionen  $F_{LN}(\theta_e)$  setzen sich wiederum zusammen aus:

$$F_{LN}(\theta_e) = \sum_L C_{L'LN} P_L^N(\cos\theta_e) \quad (5.21)$$

wobei die Faktoren  $C_{L'LN}$  wieder Expansionskoeffizienten darstellen. Eine ausführliche Beschreibung dieser Expansionskoeffizienten  $C_{L'LN}$  und  $H_{L'LN}$  ist in [Luc07] zu finden.

In diesem Ausdruck 5.20 für  $I(\theta_e, \phi_e, \theta_n^{lab})$  sind folgende Symmetrien des molekularen Systems automatisch berücksichtigt:

$$F(\theta_n^{lab}, \theta_e) = F(\pi + \theta_n^{lab}, \theta_e) = F(-\theta_n^{lab}, -\theta_e) = F(\pi - \theta_n^{lab}, -\theta_e) \quad (5.22)$$

und, falls gilt  $\theta_n^{lab} = 0, \pi/2, \pi, 3\pi/2$ :

$$F(\theta_n^{lab}, \theta_e) = F(\theta_n^{lab}, -\theta_e) = F(\pi + \theta_n^{lab}, \theta_e) = F(\pi + \theta_n^{lab}, -\theta_e) \quad (5.23)$$

Für den uns hier interessierenden Fall der zur Polarisationsrichtung des Lichts parallelen Ausrichtung der Dimerachse ( $\theta_n^{lab} = 0^\circ$ ) ergibt sich für  $I(\theta_e, \phi_e, \theta_n^{lab})$ :

$$I(\theta_e, \phi_e, \theta_n^{lab}) = F_{00}(\theta_e) + F_{20}(\theta_e) \quad (5.24)$$

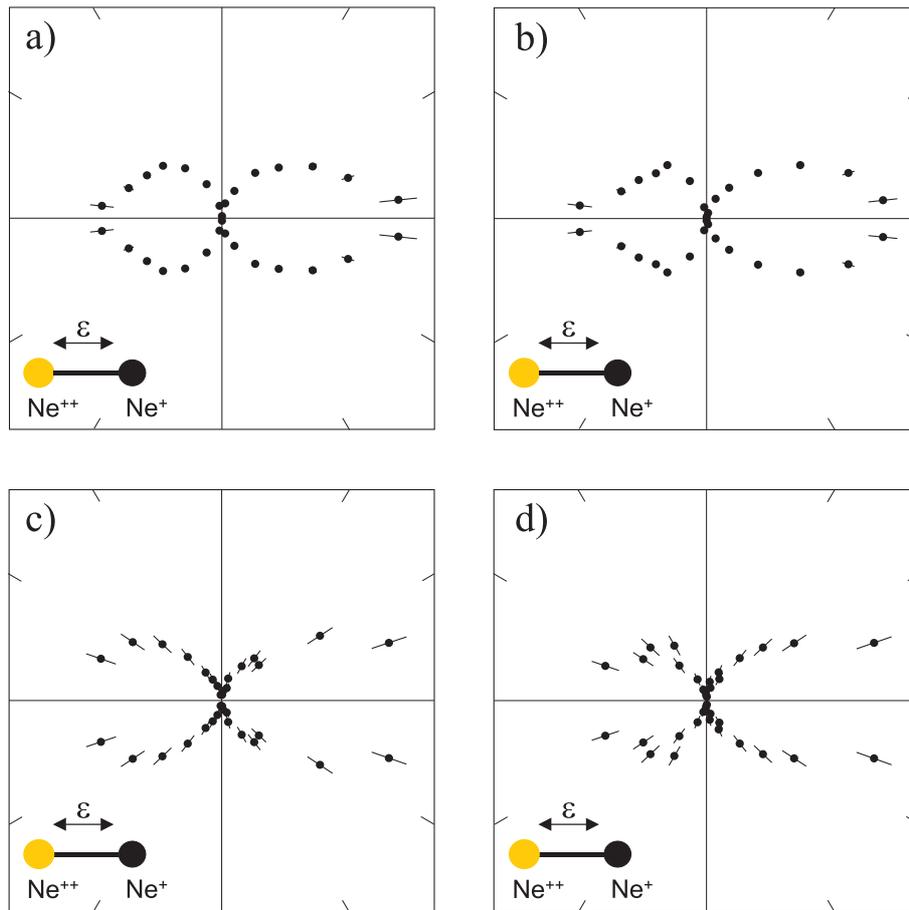
In der praktischen Anwendung der ‘Projection Method’ wird die Winkelverteilung des Elektrons relativ zur Molekülachse erzeugt, indem die Verteilung von  $\theta_e$  mit den Faktoren  $f_{LN, \theta_e}$  gewichtet wird. Für diese gilt:

$$f_{LN, \theta_e} = \frac{1}{\sin \theta_e} \frac{(L - N)! 2L + 1}{(L + N)! 4\pi^2} P_L^N(\cos \theta_n^{lab}) \cos(N \cos \phi_e) \times \begin{cases} 1; & N \neq 0 \\ 1/2; & N = 0 \end{cases} \quad (5.25)$$

Setzt man nun die Wichtungsfaktoren aus Gleichung 5.25 in Gleichung 5.24 ein, so ergibt sich der in Abb. 5.41 verwendete Wichtungsfaktor zu:

$$f_{00, \theta_e} + f_{20, \theta_e} = \frac{1}{\sin \theta_e} \cdot \frac{1}{4\pi^2} \cdot 1/2 + \frac{1}{\sin \theta_e} \cdot \frac{5}{4\pi^2} \cdot 1/2 \cdot (3 \cos^2 \theta_n^{lab} - 1) \cdot 1/2 \quad (5.26)$$

Um ein Gefühl für die sich aus der ‘Projection Method’ ergebende Winkelverteilung des 1s Photoelektrons zu bekommen, ist diese in Abb. 5.43a) und b) im Vergleich zu der konventionellen Winkelverteilung in Abb. 5.43c) und d) dargestellt. Die mit beiden Methoden erzeugten Abbildungen sind für zwei verschiedene Bereiche des KER dargestellt. Abb. 5.43a) und c) zeigt die Verteilung für einen KER zwischen 7.5 eV und 9.5 eV und Abb. 5.43b) und d) zeigt sie für einen KER zwischen 9.5 eV und 11.5 eV. Bei einem Vergleich der Methoden werden die wesentlich kleineren Fehlerbalken in Abb. 5.43a) und b) deutlich. Jedoch ist für beide Analysemethoden, entsprechend Abb. 5.41,



**Abbildung 5.43:** Winkelverteilung der  $1s$  Photoelektronen mit einer kinetischen Energie von 10 eV in Abhängigkeit der Ausrichtung der Dimerachse sowie der Polarisationsrichtung  $\vec{\epsilon}$  des Lichts. Zur Darstellung der Spektren a) und b) wurde die ‘Projection Method’ verwendet, bei der durch geeignete Wichtungsfaktoren  $f_{LN,\theta_e}$  alle Datenpunkte des Experimentes genutzt werden konnten, c) und d) zeigt die entsprechenden Winkelverteilungen mit der konventionellen Methode, in der lediglich die Ereignisse für eine bestimmte Ausrichtung der Dimerachse im Raum verwendet wurden. Abb. a) und c) wurde für einen Bereich des KER zwischen 7.5 eV und 9.5 eV, b) und d) für einen KER zwischen 9.5 eV und 11.5 eV generiert.

kein signifikanter Unterschied in der Ausprägung der Asymmetrie bei einer Veränderung des KER-Bereiches zu erkennen.

#### 5.5.3.4 Die Winkelverteilung des Neonisotops $^{22,20}\text{Ne}_2$

Die Frage der Lokalisierung oder Delokalisierung der Vakanzen im Neondimer kann im Fall der Unterscheidbarkeit beider Neonatome anhand der Winkelverteilung der Elektronen im dimerfesten Koordinatensystem beantwortet werden. Die Unterscheidung der Atome geschieht in dieser Arbeit durch die unterschiedlichen Ladungen des ‘rechten’ und des ‘linken’ Neonatoms. Nun existiert in dem für die Messung verwendeten Neongas mit einem natürlichen Anteil von 9.22 % das Isotop  $^{22}\text{Ne}$ , aus welchem sich ein Anteil von fast 17 % an isotopischen Dimeren  $^{22,20}\text{Ne}_2$  ergibt [Jah05]. Dieser ist in dem in Abb.

4.3 dargestellten PIPICO-Spektrum in dem symmetrischen Ladungsaufbruch  $^{22}\text{Ne}^{1+} + ^{20}\text{Ne}^{1+}$  des Neondimerisotops zu erkennen.

Geht man allein von der Born-Oppenheimer-Näherung aus, also von einer vollständig separaten Beschreibung der Elektronenbewegung von der Bewegung der Kerne, so ist, aufgrund desselben Coulombpotentials von Isotop und Reinelement, keine Veränderung der emittierten Elektronenwelle zu erwarten. Da allerdings die elektronischen Zerfälle (ICD und RCT) des Neondimers im Anschluss an die  $1s$  Photoionisation langsam genug sind, um bei einem, gegenüber dem des Grundzustands kleineren, internuklearen Abstand stattzufinden, ist durch die massenabhängige Kernbewegung eine Variation in der Elektronenwinkelverteilung im Vergleich beider Aufbrüche vorstellbar. In [Jah05] zeigt jedoch ein Vergleich der Winkelverteilungen der  $2s$  Photoelektronen sowie der ICD-Elektronen des isotopischen Neondimers  $^{22,20}\text{Ne}_2$  mit denen des Reinelementes  $^{20,20}\text{Ne}_2$  im dimerfesten System, dass innerhalb der Messgenauigkeit keine Unterschiede in den Verteilungen zu erkennen sind.

In einer Arbeit von Rolles *et al.* machte sich dagegen der Isotopeneffekt in dem Isotop  $^{14,15}\text{N}_2$  in der Photoelektronenrate bemerkbar [Rol05]. Die von der Photoelektronenrate aus  $^{14,14}\text{N}_2$  abweichende Verteilung basiert dabei darauf, dass die Zustände  $1\sigma_g$  und  $1\sigma_u$  aufgrund der Symmetriebrechung im Isotop keine reinen Eigenfunktionen mehr darstellen. Sie vermischen sich, wodurch es zu einer Änderung des Wirkungsquerschnittes und der Elektronenwinkelverteilung kommt. Diese abweichenden Verteilungen lassen in [Rol05] auf eine partielle Lokalisierung der Vakanzen im Stickstoffmolekül schließen.

In der in dieser Arbeit durchgeführten Messung konnte eine Auswertung des Aufbruchs des Neondimerisotops  $^{22,20}\text{Ne}_2$  leider nicht durchgeführt werden, da die Fälle, in denen  $^{22}\text{Ne}$  und die Fälle, in denen  $^{20}\text{Ne}$  zuerst den Detektor erreichen, aufgrund der flugzeitfokussierenden Geometrie des Spektrometers sowie aufgrund des großen Rückstoßimpulses durch das hochenergetische Elektron, nahezu vollständig überlappen.

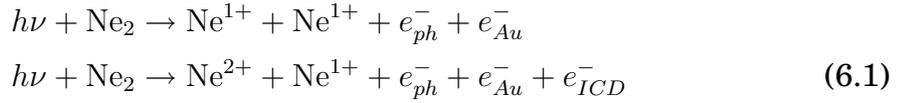


# 6. Zusammenfassung und Ausblick

## 6.1 Zusammenfassung

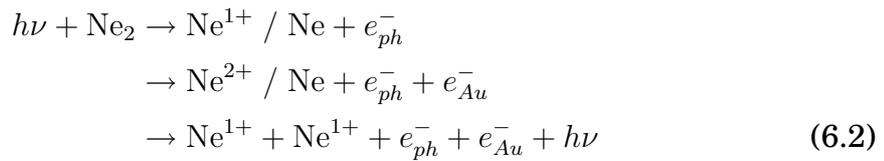
Die seit vielen Jahren untersuchte Frage nach der Lokalisierung oder Delokalisierung von Vakanzen in einem homonuklearen diatomaren System wird in dieser Arbeit anhand des Neondimers untersucht. Dafür wird mit linear polarisiertem Licht mit einer Energie von 10 eV über der  $1s$  Schwelle die Photoionisation von  $\text{Ne}_2$  durchgeführt. Die Winkelverteilungen der Innerschalen-Photoelektronen sowie der, in der Relaxation durch einen interatomic Coulombic decay (ICD)-Prozess emittierten, Valenzelektronen werden dann im dimerfesten Koordinatensystem untersucht. Tritt in den Elektronen-Winkelverteilungen eine Asymmetrie bezüglich der Dimerachse auf, ist das, aufgrund der intramolekularen Streuung der emittierten Elektronenwelle in dem asymmetrischen Molekülpotential, ein eindeutiges Indiz für eine lokalisierte Vakanz bzw. eine lokalisierte Photoionisation [Dill78].

Die Durchführung der Messung geschieht durch Impulsspektroskopie der geladenen Fragmente, welche im Anschluss an die  $1s$  Photoionisation entstehen. Die verschiedenen intra- und interatomaren Relaxationsprozesse des Neondimers führen dabei zu einer Emission von zwei oder drei Elektronen. Anschließend stehen sich die Neonionen positiv geladen gegenüber, so dass das Dimer in einer ladungssymmetrischen ( $\text{Ne}^{1+} + \text{Ne}^{1+}$ ) oder -asymmetrischen ( $\text{Ne}^{2+} + \text{Ne}^{1+}$ ) Coulomb-Explosion unter  $180^\circ$  fragmentiert.



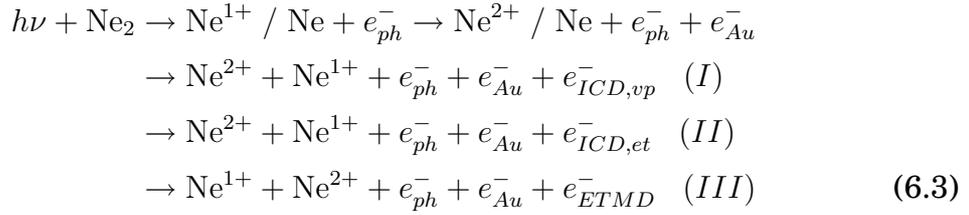
Die hier verwendete Impulsspektroskopie basiert auf der COLTRIMS (COLD Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy)-Technik [Doe00, Ull03, Jah04b], in welcher sowohl die Flugzeiten als auch die Auftrefforte der Fragmente in Koinzidenz und mit einer Raumwinkelakzeptanz von  $4\pi$  gemessen werden. Durch diese Art der Messung ist es möglich, Fragmente eines Reaktionsereignisses einander zuzuordnen und die Richtung der aus dem Dimer emittierten Elektronen relativ zur Dimerachse zu bestimmen. Die Ausrichtung der Dimerachse wird dabei, basierend auf der ‘Axial-Recoil-Approximation’, durch die Ausbreitungsrichtung der Ionen in der Coulomb-Explosion bestimmt.

Der symmetrische ( $\text{Ne}^{1+} + \text{Ne}^{1+}$ ) und der asymmetrische Ladungsaufbruch ( $\text{Ne}^{2+} + \text{Ne}^{1+}$ ) aus Gleichung 6.1 treten dabei mit einer Wahrscheinlichkeit von 3:1 auf, wobei der symmetrische Ladungsaufbruch in 90 % der Fälle aus einem sogenannten Radiative Charge Transfer resultiert, bei dem unter Aussendung eines Photons ein Ladungsaustausch zwischen den beiden Neonatomen des Dimers stattfindet [Krei08b].



Die Dauer dieses intermolekularen, strahlenden Zerfalls liegt bei etwa 100 ps [Zob01] und ist damit langsamer als die Rotationsperiode des Dimers von etwa 30 ps, wodurch die Elektronenwinkelverteilungen dieses Aufbruchs nicht im dimerfesten Koordinatensystem beobachtet werden können.

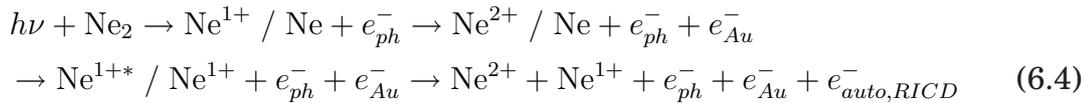
Der asymmetrische Ladungsaufbruch  $\text{Ne}^{2+} + \text{Ne}^{1+}$  geht in etwa 90 % aus einem ICD oder einem Electron Transfer Mediated Decay (ETMD) hervor. Hierbei konnten innerhalb der 4 dominant zu beobachtenden Zerfallskanäle die folgenden Relaxationsarten beobachtet werden:



Die Indizes an den jeweils in den Reaktionen 6.3 (I), (II) und (III) emittierten ICD-Elektronen repräsentieren die verschiedenen Anteile des ICD-Prozesses bzw. den ETMD-Prozess. In dem ‘direkten’ Anteil des ICD geschieht durch den Austausch eines virtuellen Photons ( $ICD_{vp}$ ) der Energietransfer vom photoionisierten (Atom 1) zum neutralen Neonatom (Atom 2), wodurch es zur Emission des ICD-Elektrons aus Atom 2 kommt. Der Austauschanteil ( $ICD_{et}$ ) und der Electron Transfer Mediated Decay (ETMD) geschehen jeweils durch einen Elektronentransfer von Atom 2 zu Atom 1 und führen dann zur Emission eines weiteren Elektrons aus Atom 1 im Fall des  $ICD_{et}$  bzw. aus Atom 2 im Fall des ETMD.

Der ICD, 1997 von Cederbaum *et al.* theoretisch vorhergesagt [Ced97], sowie der ETMD [Zob01] stellen dabei Relaxationsprozesse in Van-der-Waals gebundenen Systemen dar, welche im Mittel innerhalb von etwa 100 fs stattfinden [San03]. Sie sind damit, gegenüber der Rotation des Dimers, schnell genug, um die Definition der räumlichen Ausrichtung des Dimers zum Zeitpunkt der Photoionisation zu erlauben, und damit die Untersuchung der Elektronenwinkelverteilungen im dimerfesten System zu ermöglichen. Zusammen mit der Möglichkeit, die Neonionen anhand ihrer Ladung voneinander unterscheiden zu können, sind somit die Voraussetzungen für eine Untersuchung der Lokalisierung der Vakanzen im Neondimer geschaffen. Im Fall ununterscheidbarer Neonionen, wie es im symmetrischen Ladungsaufbruch der Fall ist, kann dagegen der Ursprung der emittierten Elektronen nicht festgelegt werden und somit würde eine eventuelle Asymmetrie durch die kohärente Überlagerung des ‘rechts’ lokalisierten und des ‘links’ lokalisierten Falls ausgelöscht werden.

Neben den Hauptzerfallskanälen existieren die etwa einen Faktor zehn schwächeren Zerfälle, in denen die  $1s$  Vakanz in einem dreistufigen Prozess über die Population von Satellitenzuständen und einer anschließenden Autoionisation (*auto*) oder einem resonanten ICD (*RICD*) Prozess relaxiert:



Mit einer Rate von etwa 1 % wurden außerdem Zerfälle der  $1s$  Vakanz über Doppel-Augerprozesse festgestellt.

Anhand der Intensitäten aller identifizierten Zerfallskanäle des asymmetrischen Ladungsaufbruchs konnte abgeschätzt werden, dass mit einer Wahrscheinlichkeit von etwa 77% das zweifach geladene Neonion den Ursprung des Photoelektrons darstellt. Eine eventuelle Asymmetrie in der Elektronenwinkelverteilung erscheint somit, aufgrund der Überlagerung mit den 23 % der Fälle der aus dem einfach geladenen Nachbaratom emittierten Photoelektronen, in einer um diesen Wert abgeschwächten Form.

Die in dieser Arbeit gemessene Winkelverteilung der  $1s$  Photoelektronen, relativ zur Polarisationsrichtung des linear polarisierten Lichts für verschiedene Ausrichtungen der Dimerachse, zeigte eine deutliche Bevorzugung der in Richtung des einfach geladenen Neonions emittierten Elektronen. Die mit dem Wechsel der Dimerachsenstellung umklappende Asymmetrie in der Elektronenwinkelverteilung konnte als eindeutiges Indiz für eine Lokalisierung der Innerschalenvakanz des Neondimers festgestellt werden [Krei08a]. Die experimentell erhaltene Winkelverteilung wies eine qualitativ gute Übereinstimmung mit der in einer Hartree-Fock-Rechnung [Sem00] für eine vollständig lokalisierte  $1s$  Vakanz errechnete Winkelverteilung auf. Quantitativ zeigte das Experiment gegenüber der Rechnung allerdings eine nur etwa halb so stark ausgeprägte Asymmetrie. Diese Diskrepanz konnte zu einem Teil auf den im Experiment nicht eindeutigen Ursprung des Photoelektrons zurückgeführt werden, zum Anderen verriet sie eine nicht, wie für die Berechnung angenommene, vollständige Lokalisierung der  $1s$  Vakanz im Neondimer.

Des Weiteren wurde die Winkelverteilung der Valenzelektronen anhand der in den Hauptzerfallskanälen 6.3 (I), (II) und (III) emittierten ICD-Elektronen untersucht, welche in (I) ihren Ursprung in dem einfach geladenen Neonion, in (II) und (III) aber in dem zweifach geladenen Neonion besitzen. In den experimentellen Daten lässt sich der Prozess (I) von den Prozessen (II) und (III) anhand der kinetischen Energie der Ionen, welche gerade den internuklearen Abstand der Ionen zum Zeitpunkt der Reaktion widerspiegelt, voneinander trennen. Der Grund für diese mögliche Separation der Prozesse anhand des internuklearen Abstands  $R$  liegt darin, dass die Wahrscheinlichkeit des  $\text{ICD}_{et}$

(II) bzw. des ETMD (III) aufgrund des nötigen Überlapps der Orbitale der beiden Neonatome exponentiell mit  $R$  abfällt und somit für große internukleare Abstände des Neonatoms ausstritt, während die für den  $\text{ICD}_{vp}$  (I) nötige Dipol-Dipol-Wechselwirkung nur mit  $1/R^6$  abfällt und somit für größere internukleare Abstände existiert [San01, Zob01, Ave04, Jah07].

Die mögliche separierte Darstellung der ICD-Elektronenwinkelverteilung für die einzelnen ICD-Kanäle 6.3 (I), (II) und (III) erlaubt dann die Beobachtung der mit dem Ursprung des Valenzelektrons wechselnden Asymmetrie für eine feste Position der Dimerachse. Es wurde also, anhand der in dieser Arbeit vorgestellten experimentellen Untersuchungen, nicht nur für die Elektronen der  $1s$  Schale, sondern auch direkt für die Elektronen der Valenzschale der Neonatome im Dimerverband, entgegen den heute gängigen Theorien zur Beschreibung des Neondimers (z. Bsp. [Moi01, Sche03, Sche04]), eine Lokalisierung festgestellt [Krei08a]. Es konnte demnach gezeigt werden, dass sich entgegen dem thermischen Modell, in welchem ein System nach einer Störung wieder den Gleichgewichtszustand anstrebt, das Neondimer die Erinnerung an die lokalisierte Photoionisation über den gesamten Relaxationsprozess bewahrt.

Innerhalb der Untersuchung der einzelnen Relaxationsprozesse, wurde für die verschiedenen Anteile des ICD-Prozesses jeweils die Energieverteilung der ICD-Elektronen sowie die Verteilung des internuklearen Abstands des Neondimers untersucht [Krei08b]. Die Energieverteilung der in einem ‘direkten’ ICD emittierten Elektronen wurde dann mit der Theorie verglichen und wies mit dieser eine hervorragende Übereinstimmung auf [Dem08]. Außerdem konnte eine Verschiebung der Energieverteilung in Abhängigkeit der Emissionsrichtung des hochenergetischen Augerelektrons relativ zur Dimerachse festgestellt werden [Krei09]. Diese Verschiebung ließ sich mit dem sogenannten ‘Recoil-Effekt’ erklären. Während des ICD-Prozesses führt dieser, durch den Rückstoß des Augerelektrons auf ein Ion des Dimers, zu einer Stauchung oder einer Streckung des internuklearen Abstands, so dass die Born-Oppenheimer-Näherung und das Franck-Condon-Prinzip verletzt werden [Dom78, Kuk05, Ued06, Tho08]. Die im Experiment beobachtete Verschiebung der Energieverteilung wies allerdings eine leichte Abweichung von der Theorie auf, welche auf die, in der Theorie gemachte, Annahme einer gleichmäßigen Population aller Symmetrien des Anfangs- und Endzustands in dem ICD-Prozess zurückgeführt wurde.

## 6.2 Ausblick

Die Ergebnisse der Untersuchung der Elektronen-Winkelverteilungen im dimerfesten Koordinatensystem belegen die Lokalisierung der Vakanzen in dem homonuklearen, Van-der-Waals gebundenen Neondimer. Die Beschreibung der Vakanzen in der lokalisierten ‘rechts/links’ ( $r/l$ )-Basis ergibt sich dabei gerade aus einer kohärenten Überlagerung der symmetrisierten *gerade/ungerade* ( $g/u$ )-Zustände:

$$\begin{aligned}\Psi_r(r) &= 1/\sqrt{2}(\Psi_g(r) + \Psi_u(r)) \\ \Psi_l(r) &= 1/\sqrt{2}(\Psi_g(r) - \Psi_u(r))\end{aligned}\tag{6.5}$$

Dieses Ergebnis widerspricht den, in der Theorie angenommenen, symmetrisierten Zuständen  $g$  und  $u$  eines homonuklearen Systems, unter deren Verwendung sich die Berechnungen der Potentialkurven sowie der Dynamik der Systeme während den Anregungs- und Relaxationsprozessen in hervorragender Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen befinden.

Die dennoch in dieser Arbeit gefundene Lokalisierung der Innerschalenvakanzen lässt sich mit einem, gegenüber der natürlichen Linienbreite des Zustands  $\text{Ne}_2^+(1s^{-1})$ , geringen Energiesplitting zwischen dem  $g$ - und dem  $u$ -Zustand des Neondimers erklären. Während die natürliche Linienbreite mit etwa 260 meV angegeben werden kann, womit sie die Zerfallsdauer des Augerzerfalls der  $1s$  Vakanz von nur ca. 2.5 fs [Sto08a] widerspiegelt, beträgt das Energiesplitting zwischen  $g$  und  $u$  des  $1s$  ionisierten Zustands nur etwa 3 meV, was eine Lokalisierungszeit der Vakanz von etwa 650 fs widerspiegelt. Das gegenüber der natürlichen Linienbreite geringe Energiesplitting zwischen  $g$  und  $u$ , führt zu einer Entartung bzw. Überlagerung der delokalisierten Zustände  $g$  und  $u$  und damit zu einer Beschreibung der  $1s$  Vakanzen in der lokalisierten Basis (siehe Gleichung 6.5). Dieser Zusammenhang wird durch die in dieser Arbeit erzielte experimentelle Beobachtung bestätigt. Die ‘Erinnerung’ des Systems an die Lokalisierung bis zur Fragmentation des Dimers in einer Coulomb-Explosion, lässt sich dagegen nicht so einfach verstehen, da vor der Fragmentation ein weiterer Relaxationsprozess des Neondimers, der interatomic Coulombic decay (ICD) stattfindet, welcher eine Zerfallsdauer von etwa 80 fs besitzt. Der in dem ICD-Prozess populierte Zustand  $\text{Ne}^{2+} / \text{Ne}^{1+}$  besitzt im Mittel ein Energiesplitting des  $g$ - und  $u$ -Zustands von etwa 200 meV und eine damit verbundenen Lokalisierungszeit der Vakanz in der Valenzschale von nur etwa 9 fs. Aus den experimentellen Ergebnissen

lässt sich demnach ableiten, dass lediglich 9 fs ausreichen, um die Information über die Lokalisierung der Innerschalenvakanz bis zur Fragmentation des Neondimers zu speichern, bzw. um direkt eine Lokalisierung der Elektronen in der Valenzschale anhand ihrer Winkelverteilungen nachweisen zu können.

Erstaunlich erscheint nun die Lokalisierung der  $1s$  Vakanz im Neondimer, wenn man die für die Entstehung der  $1s$  Vakanz verwendete Photonenenergie betrachtet. Die Energie wurde mit 10 eV über der  $1s$  Schwelle gewählt und betrug somit 880.2 eV. Die entsprechende Wellenlänge der Photonen von 13 Å ist somit weitaus größer als der internukleare Abstand des Neondimers von 3.1 Å, so dass eine delokalisierte Photoionisation aus der Überlagerung beider möglichen Fälle ('rechts ionisiertes Atom' oder 'links ionisiertes Atom'), entgegen den hier erzielten Ergebnissen, zu erwarten gewesen wäre.

Um den Einfluss der Wellenlänge des Photons auf die Lokalisierung von Vakanzen in homonuklearen Systemen erforschen zu können, wäre eine Untersuchung der Elektronen-Winkelverteilungen im Anschluss an die  $1s$  Photoionisation schwererer Dimere, wie z.Bsp  $\text{Ar}_2$  oder  $\text{Kr}_2$  aufschlussreich. Die, für eine Photoionisation mit 10 eV über der  $1s$  Schwelle, notwendige Photonenenergie beträgt für Argon 3216 eV und für Krypton 14336 eV, entsprechend einer Wellenlänge der Photonen von 3.5 Å bzw. 0.8 Å. Für beide Systeme ist somit der internukleare Abstand ( $\text{Ar}_2$ :  $R \approx 3.8$  Å,  $\text{Kr}_2$ :  $R \approx 4.0$  Å) größer als die Wellenlänge des Photons. Ein Vergleich der  $1s$  Photoionisation beider Systeme  $\text{Ar}_2$  und  $\text{Kr}_2$  mit der von  $\text{Ne}_2$  ermöglicht somit die Untersuchung des Einflusses der Wellenlänge des Photons auf die Ausprägung der Asymmetrie in der Elektronenwinkelverteilung und damit auf die Lokalisierung der Vakanzen bzw. die Lokalisierung des Photoeffektes.

In dieser Arbeit wurde bewusst ein Van-der-Waals gebundenes System gewählt, da aufgrund des großen internuklearen Abstands und der relativ schwachen Bindung zwischen den Atomen eine eventuelle Lokalisierung am deutlichsten dargestellt werden kann. Basierend auf der in dieser Arbeit gefundenen Lokalisierung der Vakanzen in  $\text{Ne}_2$ , ist nun von großem Interesse, ob diese auch in kovalent gebundenen diatomaren Systemen zu beobachten ist. Im Anschluss an diese Messung fand diesbezüglich eine Untersuchung der Elektronenwinkelverteilungen des homonuklearen Stickstoffmoleküls statt [Schoe08]. Dabei diente das in dem Augerprozess emittierte Augerelektron im Anschluss an die  $1s$  Photoionisation von  $\text{N}_2$  dem Nachweis des Ursprungs des Photoelektrons. Eine koinzidente Messung beider Elektronen ermöglichte die Beobachtung einer Lokalisierung der Vakanzen abhängig vom Emissionswinkel der Elektronen im molekülfesten Koordinatensystem, wobei der

Emissionswinkel den Zustand  $g$  oder  $u$  des jeweiligen Elektrons repräsentiert. Bestimmte man also für eine feste Parität des ionischen Zustands<sup>1</sup> die Emission des Augerelektrons entlang einer Richtung, in welcher nur der Anteil des delokalisierten  $g$ -Zustands beiträgt, so ist für das Photoelektron eine Winkelverteilung, die einem reinen  $u$ -Zustand entspricht, zu beobachten und umgekehrt. Fixiert man die Emission des Augerelektrons dagegen entlang einer Richtung, in welcher gleichermaßen  $g$  und  $u$  beitragen, die delokalisierten Zustände also entartet sind, so weist die Winkelverteilung des Photoelektrons eine starke Asymmetrie auf, welche mit der Emissionsrichtung des Augerelektrons von ‘rechts’ nach ‘links’ wechselt und somit gerade die Lokalisierung der Vakanzen aufzeigt. Die Antwort auf die Lokalisierung der Vakanzen in dem kovalent gebundenen  $N_2$ -Molekül wurde also durch die Verschränkung von Photo- und Augerelektron in einem sogenannten Bellzustand beantwortet, für den sowohl die kohärente Superposition der symmetrisierten Zustände  $g$  und  $u$  als auch der lokalisierten Zustände  $l$  und  $r$  verwendet werden kann [Schoe08]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_{k_a} d\Omega_{k_p}} = \sum_f |\langle \Psi_f^{2+} \psi_{k_a} | V | \Psi_{\sigma_g}^+ \rangle \langle \Psi_{\sigma_g}^+ \psi_{k_p} | d | \Psi_0 \rangle| + \langle \Psi_f^{2+} \psi_{k_a} | V | \Psi_{\sigma_u}^+ \rangle \langle \Psi_{\sigma_u}^+ \psi_{k_p} | d | \Psi_0 \rangle|^2 \quad (6.6)$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_{k_a} d\Omega_{k_p}} = \sum_f |\langle \Psi_f^{2+} \psi_{k_a} | V | \Psi_{\sigma_l}^+ \rangle \langle \Psi_{\sigma_l}^+ \psi_{k_p} | d | \Psi_0 \rangle| + \langle \Psi_f^{2+} \psi_{k_a} | V | \Psi_{\sigma_r}^+ \rangle \langle \Psi_{\sigma_r}^+ \psi_{k_p} | d | \Psi_0 \rangle|^2 \quad (6.7)$$

Hierbei stellt  $\Psi_0$  den Anfangszustand und  $\Psi_f^{2+}$  den Endzustand des  $N_2$ -Moleküls dar,  $\psi_{k_p}$  und  $\psi_{k_a}$  repräsentieren die Wellenfunktion des Photo- bzw. Augerelektrons und  $\Psi_{\sigma_{g,u}}^+$  bzw.  $\Psi_{\sigma_{r,l}}^+$  beschreiben den  $1s$  ionisierten Zwischenzustand in der delokalisierten  $g/u$ - bzw. in der lokalisierten  $r/l$ -Basis.

Um die Frage nach der Lokalisierung von Vakanzen in homonuklearen diatomaren Systemen quantenmechanisch zu beantworten, ist es notwendig, die Zerfallsmechanismen bzw. die Zerfallsdauer des jeweiligen Moleküls zu berücksichtigen. So entspricht im  $N_2$ -Molekül das Energiesplitting  $\Delta E$  von etwa 100 meV einer Lokalisierungszeit des Elektrons an einem Atom von ca. 20 fs. Gleichzeitig weist die natürliche Linienbreite  $\Gamma$  der  $1s$  ionisierten Zustände,

<sup>1</sup>In  $N_2$  kann die Parität des ionischen Zustands anhand der kinetischen Energie der Ionen (Kinetic Energy Release =  $KER$ ) festgelegt werden.

welche aus der Zerfallsdauer des Augerprozesses resultiert, in etwa den gleichen Wert auf. Die Frage nach der Lokalisierung lässt sich also, im Gegensatz zur Situation im Neondimer ( $\Delta E = 3 \text{ meV}$ ,  $\Gamma = 260 \text{ meV}$ ) nicht eindeutig beantworten. Vielmehr ist die Basis zur Beschreibung der Zustände abhängig von dem Emissionswinkel der beiden verschränkten Elektronen relativ zur Molekülachse.

Die Untersuchung der Lokalisierung von Vakanzen im Neondimer führte in dieser Arbeit eine detaillierte Untersuchung des in der Relaxation des Dimers auftretenden ICD-Prozesses mit sich, weshalb sich neben dem Ausblick zur Untersuchung der Lokalisierung auch einige Ideen zur weiteren Erforschung dieses 1997 von Cederbaum *et al.* vorausgesagten interatomaren Zerfalls [Ced97] ergeben.

Der eindeutige experimentelle Nachweis des ICD als ein dominanter Zerfallsmechanismus einer inneren Valenzschale in Van-der-Waals gebundenen Systemen gelang 2004 Jahnke *et al.* am Beispiel des Neondimers [Jah04]. Dabei konnte im Anschluss an die  $2s$  Photoionisation sowohl der  $\text{ICD}_{vp}$  als auch beim Zerfall einiger Shakeup Zustände der  $\text{ICD}_{et}$  im Neondimer beobachtet werden, wobei, wie in dieser Arbeit, die Separation beider Anteile anhand des internuklearen Abstands  $R$  durchführbar war [Jah07].

Der Nachweis und die Untersuchung des ICD im Anschluss an den Augerzerfall einer Vakanz wurde bis heute sowohl an homonuklearen als auch an heteronuklearen Van-der-Waals gebundenen Systemen theoretisch [San03, Sto08, Sto08a, Dem08] sowie experimentell [Mor06, Ued07, Mor07, Ued08] durchgeführt. Jedoch konnte erst anhand des in dieser Arbeit untersuchten Neondimers der  $\text{ICD}_{vp}$  und der  $\text{ICD}_{et}$  deutlich als konkurrierende Zerfälle des in einem  $\text{KL}_{2,3}\text{L}_{2,3}$ -Augerprozess populierte Zustands identifiziert werden, wodurch eine direkte Untersuchung ihrer Abhängigkeit vom internuklearen Abstand  $R$  und ein Vergleich ihrer relativen Intensitäten möglich war. Des Weiteren gelang die Identifizierung eines zusätzlichen interatomaren Zerfalls, des ETMD, welcher, wie der  $\text{ICD}_{et}$ , eine exponentielle Abhängigkeit von  $R$  aufweist. Auch diese beiden Prozesse stellen im Anschluss an einen  $\text{KL}_1\text{L}_1$ -Augerprozess konkurrierende Zerfallsprozesse des Neondimers dar. In keinem vorangehenden Experiment konnte ein gleichzeitiges Auftreten beider Prozesse festgestellt werden, so dass bis heute keine Aussagen über die relativen Intensitäten des  $\text{ICD}_{et}$  und des ETMD zueinander gemacht werden konnten. Auch eine theoretische Vorhersage hierzu existiert noch nicht.

Leider konnte jedoch in dieser Messung der Zerfall des Zustands  $\text{Ne}^{2+(2s^{-2})} / \text{Ne}$  in einem ETMD-Prozess nicht vollständig separiert beobach-

tet werden, da die, für die Elektronen erzielte, Energieauflösung nicht ausreichte. Somit war lediglich eine Abschätzung der relativen Intensitäten des  $ICD_{et}$  und des ETMD möglich. Um eine bessere Aufklärung bezüglich der relativen Intensitäten beider Prozesse für das Neondimer zu erlangen, ist somit eine Messung mit einer höheren Energieauflösung der Elektronen anzustreben.

Eine höhere Auflösung und die damit verbundene vollständige Trennung der einzelnen ICD-Kanäle sowie eine Verbesserung der Statistik tragen außerdem dazu bei, die, aus der Emission des schnellen Augerelektrons resultierenden, Rückstoßimpulse auf das Dimer klarer darstellen zu können. Der Rückstoßimpuls prägt dem Wellenpaket eine Anfangsgeschwindigkeit auf, welche abhängig von der Richtung des Rückstoßimpulses ist, und sich in einer Verschiebung der Energieverteilung der ICD Elektronen  $E(R)$  äußert, wobei  $R$  der internukleare Abstand des Dimers ist. Ein Vergleich der gegeneinander verschobenen Energieverteilungen beinhaltet somit die Kenntnis der relativen Geschwindigkeit der Wellenpakete zueinander. Im Fall einer Energieverteilung mit kleineren Fehlerbalken, welche außerdem eindeutig einem ICD-Prozess zugeordnet werden kann, ist somit eine experimentell hervorragende Möglichkeit zur Ermittlung der elektronischen Zerfälle pro Zeit in dem jeweiligen ICD-Prozess geschaffen.

Bis heute konnte innerhalb der konventionellen Spektroskopie lediglich die in Clustern, bestehend aus mehr als 100 Atomen, herrschende Zerfallszeit von etwa 3 fs experimentell, anhand der relativ großen natürlichen Linienbreite (FWHM  $\approx 250$  meV) des in einem ICD-Prozess zerfallenden  $2s$  ionisierten Zustands, bestimmt werden. Die relativ lange Dauer des ICD-Zerfalls von etwa 80 fs in einem Dimer verhindert dagegen, selbst mit Hilfe eines hochauflösenden Spektrometers, die Auflösung der entsprechenden natürlichen Linienbreite von nur etwa 7 meV.

Neben sogenannten ‘pump and probe’ Experimenten der Laser-Physik, welche mit Hilfe von Attosekunden-Laserpulsen das Atom oder Molekül in weniger als einer fs ionisieren (‘pump-Puls’) und anschließend mit dem verzögerten ‘probe’-Puls die Relaxation des Systems mit einer Auflösung im Attosekundenbereich zeitlich abtasten können [Bal03, Dre02, Kie03], wurde in dieser Arbeit, anhand der durch den Rückstoß beeinflussten Energieverteilungen der ICD-Elektronen, gezeigt, dass auch innerhalb der hier vorgestellten COLTRIMS-Impulsspektroskopie die Möglichkeit einer Messung der ICD-Zerfallsraten besteht.

# A. Atomare Einheiten

Aufgrund der gegenüber der makroskopischen Welt um viele Größenordnungen kleineren ‘atomphysikalischen Welt’, wird zur Beschreibung dieser ein atomares Einheitensystem definiert, welches in [a.u.] = atomic units angegeben wird. Die Einheit [a.u.] basiert dabei auf den Größen des Elektrons im Grundzustand des Wasserstoffatoms und erleichtert durch die entstehenden einfacheren Zahlenwerte die Berechnung atomphysikalischer Größen.

In der folgenden Tabelle werden nun die Definitionen dieses Einheitensystems sowie einige gängige Umrechnungsfaktoren zwischen den atomaren Einheiten (a.u.) und den internationalen Standardeinheiten (SI) dargestellt.

Größe	a.u.	SI
Masse des Elektrons $m_e$	1 a.u.	$9.1094 \cdot 10^{-31}$ kg
Ladung des Elektrons $q_e$	1 a.u.	$1.6022 \cdot 10^{-19}$ As
Bahnradius des Elektrons $r_e$	1 a.u.	$5.2919 \cdot 10^{-11}$ m
Geschwindigkeit des Elektrons $v_e$	1 a.u.	$2.1877 \cdot 10^6$ m/s
Drehimpuls des Elektrons $\hbar = h/2\pi$	1 a.u.	$1.05 \cdot 10^{-34}$ kg m <sup>2</sup> /s
Zeit	1 a.u.	$2.4189 \cdot 10^{-17}$
Spannung	1 a.u.	27.212 V
Impuls	1 a.u.	$1.992798 \cdot 10^{-24}$ kg m/s
Energie	1 a.u.	$4.36 \cdot 10^{-18}$ J



## B. Parameter der experimentellen Durchführung

<b>Spektrometer</b>	
Beschleunigungsstrecke Elektronen	42 mm
Driftstrecke Elektronen	84 mm
Beschleunigungsstrecke Ionen	24 mm
Driftstrecke Ionen	48 mm
Elektrisches Feld	20 V/cm
Magnetfeld	6 G
Spektrometergitter	250 $\mu\text{m}$ (80 % Transmission)
Abstand Düse-Skimmer	8 mm
Abstand Skimmer Spektrometermitte	82 mm
Detektion der Elektronen mit $4\pi$ -Raumwinkel	$\leq 12$ eV
Detektion der Ionen mit $4\pi$ -Raumwinkel	$\leq 8$ eV
Energieauflösung der Elektronen mit einer Energie von 10 eV in Flugzeitrichtung	1eV
Energieauflösung der Elektronen mit einer Energie von 10 eV in Ortsrichtung	0.3 eV
Energieauflösung der Ionen mit einer Energie von 8 eV in Flugzeitrichtung	0.01 eV
Energieauflösung der Ionen mit einer Energie von 8 eV in Ortsrichtung	0.1 eV

<b>Jetsystem</b>	
Gasvordruck	7.5 bar
Skimmerdurchmesser	0.3 mm
Düsendurchmesser	30 $\mu\text{m}$
Düsentemperatur	180 K
Jetgeschwindigkeit	610 m/s
Druckanstieg im Jetdump	$1.2 \cdot 10^{-6}$ mbar
Druckanstieg in der Experimentierkammer	$4 \cdot 10^{-7}$ mbar
Druckanstieg in der Expansionskammer	$1.4 \cdot 10^{-3}$ mbar
Lokaler Druck in der Reaktionszone	$1 \cdot 10^{-4}$ mbar
Clusterausbeute	0.5 %

<b>Detektorraten</b>	
MCP Durchmesser	80 mm
Elektronenrate	15 kHz
Ionenrate	3 kHz
Koinzidenzrate (Triggerrate)	300 Hz
Totzeit der Datenaufnahme	10 ns

# Literaturverzeichnis

- [Ako07] D. Akoury, K. Kreidi, T. Jahnke, Th. Weber, A. Staudte, M. Schöffler, N. Neumann, J. Titze, L. Ph. H. Schmidt, A. Czasch, O. Jagutzki, R. A. Costa Fraga, R. E. Grisenti, R. Díez Muiño, N. A. Cherepkov, S. K. Semenov, P. Ranitovic, C. L. Cocke, T. Osipov, H. Adaniya, J. C. Thompson, M. H. Prior, A. Belkacem, A. L. Landers, H. Schmidt-Böcking und R. Dörner: *The Simplest Double Slit: Interference and Entanglement in Double Photoionization of H<sub>2</sub>* Science **318**, 949 (2007).
- [Aot06] 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].
- [Aug25] P. Auger: *Sur l'effet photoélectrique composé* J. Phys. Radium **6**, 205 (1925).
- [Arn99] M. Arndt, O. Nairz, J. Vos-Andreae, C. Koller, G. van der Zouw und A. Zeilinger: *Wave-particle duality of C<sub>60</sub> molecules* Nature **401**, 680 (1999).
- [Ave04] V. Averbukh, I. B. Müller und L. S. Cederbaum: *Mechanism of Interatomic Coulombic Decay in Clusters* Phys. Rev. Lett **93**, 263002 (2004).
- [Ave05] 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).
- [Bag72] P. Bagus und H. F. Schaefer: *Localized and Delocalized 1s Hole States of the O<sub>2</sub><sup>+</sup> Molecular Ion* J. Chem. Phys. **56**, 224 (1972).
- [Bal03] A. Baltuska, Th. Udem, M. Uiberacker, M. Hentschel, E. Goulielmakis, Ch. Gohle, R. Holzwarth, V. S. Yakovlev, A. Scrinzi, T. W. Hänsch und F. Krausz: *Attosecond control of electronic processes by intense light fields* Nature, **421**, 611 (2003).
- [Bar05] S. Barth, S. Joshi, S. Marburger, V. Ulrich, A. Lindblad, G. Öhrwall, O. Björneholm und U. Hergenhahn: *Observation of resonant Interatomic Coulombic Decay in Ne clusters*, J. Chem. Phys. **122**, 241102 (2005).
- [Bec89] U. Becker, R. Wehlitz, O. Hemmers, B. Langer und A. Menzel: *Observation of Participator Auger Decay following Valence Photoionization with Excitation*, Phys. Rev. Lett. **63**, 1054 (1989).
- [Björ00] O. Björneholm, M. Bäessler, A. Ausmees, I. Hjelte, R. Feifel, H. Wang, C. Miron, M. N. Piancastelli, S. Svensson, S. C. Sorensen, F. Gel'mukhanov und H. Agren: *Doppler Splitting of In-Flight Auger Decay of Dissociating Oxygen Molecules The Localisation of Delocalized Core Holes* Phys. Rev. Lett **84** 2826 (2000).

- [Bro81] R. Broer und W. C. Nieuwpoort: *Broken Orbital-Symmetry and the Description of Hole States in the Tetrahedral  $[\text{CrO}_4]^-$  Anion. I. Introductory Considerations and Calculations on Oxygen 1s Hole States* Chem. Phys. **54**, 291 (1981).
- [But77] S. E. Butler, S. L. Guberman und A. Dalgarno: *Radiative charge transfer between H and  $C^{++}$ ,  $C^{+++}$ , and  $N^{++}$*  Phys. Rev. A **16**, 500 (1977).
- [Car65] T. A. Carlson und M. O. Krause: *Experimental Evidence for Double Electron Emission in an Auger Process* Phys. Rev. Lett **14** 390 (1965).
- [Car66] T. A. Carlson und M. O. Krause: *Measurement of the Electron Energy Spectrum resulting from a Double Auger Process in Argon* Phys. Rev. Lett **17** 1079 (1966).
- [Ced77] L. S. Cederbaum und W. Domcke: *Localized and delocalized core holes and their interrelation* J. Chem. Phys. **66** 5084 (1977).
- [Ced97] L. S. Cederbaum, J. Zobeley und F. Tarantelli: *Giant Intermolecular Decay and Fragmentation of Clusters* Phys. Rev. Lett **79**, 4778 (1997).
- [Coh66] H. Cohen und U. Fano: *Interference in the Photo-Ionization of Molecules* Phys. Rev. **150**, 30 (1966).
- [Coh78] J. S. Cohen und J. N. Bardsley: *Calculation of radiative single-charge-transfer cross sections for collisions of  $\text{He}_{2+}$  with He at low energy* Phys. Rev. A **18** 1004 (1978).
- [Cor85] N. Correia, A. Flores-Riveros, H. Ågren, K. Helenelund, L. Asplund und U. Gelius: *Theory of band shape formation in Auger and autoionization spectra of molecules. Numerical applications and new high-resolution spectra for CO* J. Chem. Phys. **83**, 2035 (1985).
- [Cos35] D. Coster und R. de L. Kronig: *A new type of Auger effect and its influence on the X-Ray Spectrum* Communication from Natuurkundig Laboratorium tier Rijks-Universiteit te Groningen (1935).
- [Dem] W. Demtröder: *Experimentalphysik3: Atome, Moleküle, Festkörper* Springer Verlag, 3.Auflage.
- [Dem08] Ph. V. Demekhin, S. Scheit, S. D. Stoychev und L. S. Cederbaum: *Dynamics of Interatomic Coulombic decay in Ne dimer following the  $K-L_1L_{2,3}(^1P)$  Auger transition in the Ne atom* Phys. Rev. A **78**, 043421 (2008).
- [Deu77] A. van Deursen und J. Reuss: *Molecular beam intensities and collision cross-sections of small Ne,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ , NO and  $\text{O}_2$  Clusters\** J. Mass Spec. Ion Phys., **23**, 109 (1977).
- [Dill74] D. Dill und J. L. Dehmer: *Electron-molecule scattering and molecular photoionization using the multiple scattering method* J. Chem. Phys. **61**, 692 (1974).
- [Dill76] D. Dill: *Fixed-molecule photoelectron angular distribution* J. Chem. Phys. **65**, 1130 (1976).
- [Dill76a] D. Dill, J. Siegel und J. L. Dehmer: *Spectral variation of fixed-molecule photoelectron angular distributions* J. Chem. Phys. **65**, 3158 (1976).

- [Dill78] D. Dill, J. Siegel und J. L. Dehmer: *Molecular-Photoelectron Angular Distributions as a Probe of Dynamic Symmetry Breaking* Phys. Rev. Lett. **41**, 1230 (1978).
- [Dill80] D. Dill und J. R. Swanson: *Angular Distribution of Molecular K-Shell Auger Electrons: Spectroscopy of Photoabsorption Anisotropy* **45**, 1393 (1980).
- [Doe00] R. Dörner, V. Mergel, O. Jagutzki, L. Spielberger, J. Ullrich, R. Moshhammer und H. Schmidt-Böcking: *Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy: A 'Momentum Microscope' to View Atomic Collision Dynamics* Physics Reports, **330**, 96 (2000).
- [Dom77] W. Domcke und L. S. Cederbaum: *Vibronic Coupling and Symmetry Breaking in Core Electron Ionization*, Chem. Phys., **25**, 189 (1977).
- [Dom78] W. Domcke und L. S. Cederbaum: *Electronic Recoil Effects in high-energy Photoelectron Spectroscopy*, J. Elec. Spec. and Rel. Phen., **13**, 161-173 (1978).
- [Dör02] R. Dörner, H. Schmidt-Böcking, V. Mergel, Th. Weber, L. Spielberger, O. Jagutzki, A. Knapp und H. P. Bräuning: *Many-Particle Quantum Dynamics in Atomic and Molecular Fragmentation*, e.D. J. Ullrich, V. P. Shevelko Springer Verlag, 245-261 (1992).
- [Dre02] M. Drescher, M. Hentschel, R. Kienberger, M. Uiberacker, V. Yakovlev, A. Scrinzi, Th. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann und F. Krausz: *Time-resolved atomic inner-shell spectroscopy*, Nature **419**, 803-807 (2002).
- [Eha06] M. Ehara, H. Nakatsuji, M. Matsumoto, T. Hatamoto, X. J. Liu, T. Lischke, G. Prümper, T. Tanaka, C. Makochekanwa, M. Hoshino, H. Tanaka, J. R. Harries, Y. Tamenori und K. Ueda: *Symmetry-dependent vibrational excitation in N 1s photoionization of N<sub>2</sub>: Experiment and theory* J. Chem. Phys. **124**, 124311 (2006).
- [Ein05] A. Einstein: *Ueber einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt* AdP **4**, 132 (1905).
- [Fan65] U. Fano und W. Lichten: *Interpretation of Ar<sup>+</sup>-Ar Collisions at 50 KeV* Phys. Rev. Lett. **14**, 627 (1965).
- [Fuk08] H. Fukuzawa, X.-J. Liu, R. Montuoro, R. R. Lucchese, Y. Morishita, N. Saito, M. Kato, I. H. Suzuki, Y. Tamenori, T. Teranishi, T. Lischke, G. Prümper und K. Ueda: *Nitrogen K-shell photoelectron angular distribution from NO molecules in the molecular frame* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **41**, 045102 (2008).
- [Gis73] E. A. Gislason: *Series expansions for Franck-Condon factors. I. Linear potential and the reflection approximation* J. Chem. Phys. **58**, 3702 (1973).
- [Gla96] P. Glans, K. Gunnelin, P. Skytt, J.-H. Guo, N. Wassdahl, J. Nordgen, H. gren, F. Kh. Gel'mukhanov und T. Warwick: *Resonant X-Ray Emission Spectroscopy of Molecular Oxygen* Phys. Rev. Lett. **76** 2448 (1996).
- [Gol97] A. V. Golovin, F. Heiser, C. J. K. Quayle, P. Morin, M. Simon, O. Gessner, P.-M. Guyon und U. Becker: *Observation of Site-Specific Electron Emission in the Decay of Superexcited O<sub>2</sub>* Phys. Rev. Lett. **79** 4554 (1997).

- [Gra76] E. Graham, M. A. Biondi und R. Johnsen: *Spectroscopic studies of the charge-transfer reaction  $He^+ + Hg \rightarrow He + (Hg^+)^*$  at thermal energy* Phys. Rev. A **13**, 965 (1976).
- [Gri00] R. E. Grisenti, W. Schöllkopf, J. P. Toennies, G. C. Hegerfeldt, T. Köhler und M. Stoll: *Determination of the Bond Length and Binding Energy of the Helium Dimer by Diffraction from a Transmission Grating* Phys. Rev. Lett. **85**, 2284 (2000).
- [Gui01] R. Guillemin, E. Shigemasa, K. Le Guen, D. Ceolin, C. Miron, N. Leclercq, P. Morin und M. Simon: *Dynamical Angular Correlation in Molecular Auger Decay* Phys. Rev. Lett. **87**, 203001-1 (2001).
- [Hack04] L. Hackermüller, K. Hornberger, B. Brezger, A. Zeilinger und M. Arndt: *Decoherence of matter waves by thermal emission of radiation* Nature **427**, 711 (2004).
- [Hag81] O. F. Hagen: *Nucleation and growth of clusters in expanding nozzle flows* Surface Science **106**, 101-116 (1981).
- [Hat76] G. J. Hatton: *The noncrossing rule and spurious avoided crossings* Phys. Rev. A **14**, 901 (1976).
- [Hat04] M. Hattass: *Koinzidenz-Spektroskopie an Oberflächen: Zwei-Elektronen-Photoemission von Cu(111)* Dissertation, Institut für Kernphysik Frankfurt am Main (2004).
- [Hav06] T. Havermeier: *Photoionisation und doppelt angeregte Zustände in Wasserstoff- und Deuterium-Molekülen* Diplomarbeit, Institut für Kernphysik Frankfurt am Main (2006).
- [HaWo] H. Haken und H. C. Wolf: *Molekülphysik und Quantenchemie* Springer Verlag, 5.Auflage.
- [Her92] R. Herrmann, M. H. Prior, R. Dörner, H. Schmidt-Böcking, C. M. Lyneis und U. Wille: *Multiple electron transfer in slow  $Ne^{9+}$ -Ne collisions* Phys. Rev. A **46**, 5631 (1992).
- [Her01] U. Hergenhahn, O. Kugeler, A. Rüdell, E. E. Rennie und A. M. Bradshaw: *Symmetry-Selective Observation of the N 1s Shape Resonance in N<sub>2</sub>* J. Phys. Chem. A **105**, 5704 (2001).
- [Hik06] Y. Hikosaka, T. Aoto, P. Lablanquie, F. Penent, E. Shigemasa und K. Ito: *Auger decay of Ne 1s photoionization satellites studied by a multi-electron coincidence method* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **39**, 3457-3464 (2006).
- [Jah02] T. Jahnke, Th. Weber, A. L. Landers, A. Knapp, S. Schössler, J. Nickles, S. Kammer, O. Jagutzki, L. Schmidt, A. Czasch, T. Osipov, E. Arenholz, A. T. Young, R. Díez Muiño, D. Rolles, F. J. Garcia de Abajo, C. S. Fadley, M. A. Van Hove, S. .K. Semenov, N. A. Cherepkov, J. Rösch, M. H. Prior, H. Schmidt-Böcking, C. L. Cocke und R. Dörner: *Circular Dichroism in K-shell Ionization from Fixed-in-Space CO and N<sub>2</sub> Molecules* Phys. Rev. Lett. **88**, 073002 (2002).

- [Jah04] 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).
- [Jah04a] T. Jahnke, L. Foucar, J. Titze, R. Wallauer, T. Osipov, E. P. Benis, A. Alnaser, O. Jagutzki, W. Arnold, S. K. Semenov, N. A. Cherepkov, L. Ph. H. Schmidt, A. Czasch, A. Staudte, M. Schöffler, C. L. Cocke, M. H. Prior, H. Schmidt-Böcking und R. Dörner: *Vibrationally Resolved K-shell Photoionization of CO with Circularly Polarized Light* Phys. Rev. Lett. **93**, 083002 (2004).
- [Jah04b] T. Jahnke, Th. Weber, T. Osipov, A. L. Landers, O. Jagutzki, L. Ph. H. Schmidt, C. L. Cocke, M. H. Prior, H. Schmidt-Böcking und R. Dörner: *Multicoincidence studies of photo and Auger electrons from fixed-in-space molecules using the COLTRIMS technique* J. Elec. Spec. Rel. Phen., **141**, 229 (2004).
- [Jah05] T. Jahnke, 'Interatomic Coulombic Decay' - *Experimentelle Untersuchung eines neuartigen, interatomaren Abregungsmechanismus* Dissertation, Institut für Kernphysik Frankfurt am Main (2005).
- [Jah07] T. Jahnke, A. Czasch, M. Schöffler, S. Schössler, M. Kász, J. Titze, K. Kreidi, R. E. Grisenti, A. Staudte, O. Jagutzki, L. Ph. H. Schmidt, Th. Weber, H. Schmidt-Böcking, K. Ueda und R. Dörner *Experimental Separation of Virtual Photon Exchange and Electron Transfer in Interatomic Coulombic Decay of Neon Dimers* Phys. Rev. Lett. **99**, 153401 (2007).
- [Jah07a] T. Jahnke, A. Czasch, M. Schöffler, S. Schössler, M. Kász, J. Titze, K. Kreidi, R. E. Grisenti, A. Staudte, O. Jagutzki, L. Ph. H. Schmidt, S. K. Semenov, N. A. Cherepkov, H. Schmidt-Böcking und R. Dörner: *Photoelectron and ICD electron angular distributions from fixed-in-space neon dimers* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **40**, 2597-2606 (2007).
- [Jel88] R. J. Jelitto *Theoretische Physik 5: Quantenmechanik II* AULA-Verlag Wiesbaden, 2.Auflage (1988).
- [Joh73] R. Johnsen und M. A. Biondi *Studies of Nonresonant Charge Transfer between Atomic Ions and Atoms* Phys. Rev. A **8**, 1808 (1973).
- [Joh78] R. Johnsen und M. A. Biondi: *Measurements of radiative charge-transfer reactions of doubly and singly charged rare-gas ions with rare-gas atoms at thermal energies* Phys. Rev. A **18** 996 (1978).
- [Jön61] C. Jönsson: *Elektroneninterferenzen an mehreren künstlich hergestellten Feinspalten* Zeitschrift für Physik **161**, 454-474 (1961).
- [Kan00] B. Kanngießer, M. Jainz, S. Brünken, W. Benten, Ch. Gerth, K. Godehusen, K. Tiedtke, P. van Kampen, A. Tutay, P. Zimmermann, V. F. Demekhin und A. G. Kochur: *Simultaneous determination of radiative and nonradiative decay channels in the neon K shell* Phys. Rev. A **62**, 014702 (2000).
- [Kan07] T. Kaneyasu, Y. Hikosaka, E. Shigemasa, F. Penent, P. Lablanquie, T. Aoto und K. Ito: *Autoionization of the Ne<sup>+</sup> Rydberg states formed via valence photoemission* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **40**, 4047, (2007).
- [Kel75] H. P. Kelly: *Auger rates calculated for Ne<sup>+</sup>* Phys. Rev. A **11**, 556 (1975).

- [Kie03] R. Kienberger, M. Hentschel, M. Uiberacker, Ch. Spielmann, M. Kitzler, A. Scrinzi, M. Wieland, Th. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann, M. Drescher und F. Krausz: *Steering Attosecond Electron Wave Packets with Light* Science **297**, 1144 (2003).
- [Kin91] J. A. Kintop, W. V. M. Machado und L. G. Ferreira: *Hole localization versus delocalization in symmetric molecular ions* Phys. Rev. A **43** 3348 (1991).
- [Kna05] A. Knapp: *Photodoppelionisation von Helium - Dynamik von Zweielektronenprozessen bei Absorption von linear und zirkular polarisierten Photonen* Dissertation, Institut für Kernphysik Frankfurt am Main (2005).
- [Kob84] P. H. Kobrin, S. Southworth, C. M. Truesdale, D. W. Lindle, U. Becker und D. A. Shirley: *Threshold measurements of the K-shell photoelectron satellites in Ne and Ar* Phys. Rev. A **29** 194 (1984).
- [Koc04] A. G. Kochur, V. L. Sukhorukov und V. F. Demekhin: *Probabilities of double Auger processes upon the decay of the K-vacancy in neon* J. Elec. Spec. and Rel. Phen. **137-140** 325-328 (2004).
- [Kok01] D. A. Kokorowski, A. D. Cronin, T. D. Roberts und D. E. Pritchard: *From Single- to Multiple-Photon Decoherence in an Atom Interferometer* Phys. Rev. Lett. **86**, 2191 (2001).
- [Kör66] H. Körber und W. Mehlhorn: *Das K-Auger-Spektrum von Neon* Zeitschrift für Physik **191**, 217 (1966).
- [Kos03] N. Kosugi: *Exchange interaction in core excitation of diatomic systems* Chem. Phys. **289**, 117 (2003).
- [Kra64] M. O. Krause, M. L. Vestal, W. H. Johnston und T. A. Carlson: *Readjustment of the Neon Atom Ionized in the K-Shell by X-Rays* Phys. Rev. A **133**, A385 (1964).
- [Krei05] K. Kreidi: *Photodoppelionisation von H<sub>2</sub> - eine Analogie zum Doppelspalt* Diplomarbeit, Institut für Kernphysik Frankfurt am Main (2005).
- [Krei08] K. Kreidi, D. Akoury, T. Jahnke, Th. Weber, A. Staudte, M. Schöffler, N. Neumann, J. Titze, L. Ph. H. Schmidt, A. Czasch, O. Jagutzki, R. A. Costa Fraga, R. E. Grisenti, M. Smolarski, P. Ranitovic, C. L. Cocke, T. Osipov, H. Adaniya, J. C. Thompson, M. H. Prior, A. Belkacem, A. L. Landers, H. Schmidt-Böcking und R. Dörner: *Interference in the Collective Electron Momentum in Double Photoionization of H<sub>2</sub>* Phys. Rev. Lett. **100**, 133005 (2008).
- [Krei08a] K. Kreidi, T. Jahnke, Th. Weber, T. Havermeier, R. E. Grisenti, X. Liu, Y. Morisita, S. Schössler, L. Ph. H. Schmidt, M. Schöffler, M. Odenweller, N. Neumann, L. Foucar, J. Titze, B. Ulrich, F. Sturm, C. Stuck, R. Wallauer, S. Voss, I. Lauter, H. K. Kim, M. Rudloff, H. Fukuzawa, G. Prümper, N. Saito, K. Ueda, A. Czasch, O. Jagutzki, H. Schmidt-Böcking, S. K. Semenov, N. A. Cherepkov und R. Dörner: *Localization of inner-shell photoelectron emission and interatomic Coulombic decay in Ne<sub>2</sub>* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **41**, 101002 (2008).
- [Krei08b] K. Kreidi, T. Jahnke, Th. Weber, T. Havermeier, X. Liu, Y. Morisita, S. Schössler, L. Ph. H. Schmidt, M. Schöffler, M. Odenweller, N. Neumann, L. Foucar, J. Titze, B. Ulrich, F. Sturm, C. Stuck, R. Wallauer, S. Voss, I. Lauter, H. K. Kim, M. Rudloff, H. Fukuzawa, G. Prümper, N. Saito, K. Ueda, A. Czasch,

- O. Jagutzki, H. Schmidt-Böcking, S. Stoychev, Ph. V. Demekhin und R. Dörner: *Relaxation processes following  $1s$  photoionization and Auger decay in  $Ne_2$*  Phys. Rev. A **78**, 043422 (2008).
- [Krei09] K. Kreidi, Ph. V. Demekhin, T. Jahnke, Th. Weber, T. Havermeier, X. Liu, Y. Morisita, S. Schössler, L. Ph. H. Schmidt, M. Schöffler, M. Odenweller, N. Neumann, L. Foucar, J. Titze, B. Ulrich, F. Sturm, C. Stuck, R. Wallauer, S. Voss, I. Lauter, H. K. Kim, M. Rudloff, H. Fukuzawa, G. Prümper, N. Saito, K. Ueda, A. Czasch, O. Jagutzki, H. Schmidt-Böcking, S. Scheit, L. S. Cederbaum und R. Dörner: *Photo and Auger electron recoil induced dynamics of interatomic Coulombic decay* eingereicht bei Phys. Rev. Lett.
- [Krü79] H. Krüger: *Uniform Approximate Franck-Condon Matrix Elements for Bound-Continuum Vibrational Transitions* Theoret. Chim. Acta (Berl.) **51**, 311 (1979).
- [Kug04] O. Kugeler, G. Prümper, R. Hentges, J. Viefhaus, D. Rolles, U. Becker, S. Marburger und U. Hergenhahn: *Intramolecular Electron Scattering and Electron Transfer Following Autoionization in Dissociating Molecules* Phys. Rev. Lett. **93**, 033002 (2004).
- [Kuk05] E. Kukk, K. Ueda, U. Hergenhahn, X.-J. Liu, G. Prümper, H. Yoshida, Y. Tamenori, C. Makohekanwa, T. Tanaka, M. Kitajima und H. Tanaka: *Violation of the Franck-Condon Principle due to Recoil Effects in High Energy Molecular Core-Level Photoionization* Phys. Rev. Lett. **95**, 133001 (133001).
- [Kul07] A. I. Kuleff und L. S. Cederbaum: *Tracing Ultrafast Interatomic Electronic Decay Processes in Real Time and Space* Phys. Rev. Lett. **98**, 083201 (2007).
- [Kut94] G. Kutlukt, T. Takaku, M. Kanno, T. Nagata, E. Shigemasa, A. Yagishita und F. Koike: *Ne valence correlation satellites in the photon energy region 80-220 eV* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **27** 5637-5646 (1994).
- [Kuz96] V. V. Kuznetsov und N. A. Cherepkov: *Auger decay of fixed-in-space linear molecules* J. Elec. Spec. and Rel. Phen. **79**, 437-440 (1996).
- [Kyl97] T. Kylli, H. Aksela, O.-P. Sairanen, A. Hiltunen und S. Aksela: *Cascade versus shake-off satellite Auger transitions in the Ar LMM spectrum* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **30**, 3647 (1997).
- [Lab00] P. Lablanquie, F. Penent, R. I. Hall, H. Kjeldsen, J. H. D. Eland, A. Muehleisen, P. Pelicon, Ž. Šmit, M. Žitnik und F. Koike: *Coster-Kronig Decay of the Ar  $2s$  Hole Observed by Auger-Threshold Photoelectron Coincidence Spectroscopy* Phys. Rev. Lett. **84**, 47 (2000).
- [Lee85] Soo-Y. Lee: *Energy shift correction for the reflection approximation* J. Chem. Phys. **82**, 4588 (1985).
- [Liu06] 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-tripleion-coincidence spectroscopy* J. Phys. B **40**, F1-F7 (2007).

- [Liu06a] X.-J. Liu, R. R. Lucchese, A. N. Grum-Grzhimailo, Y. Morishita, N. Saito, G. Prümper und K. Ueda: *Molecular-frame photoelectron and electron-frame photoion angular distributions and their interrelation* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **40**, 485 (2007).
- [Liu08] X.-J. Liu, H. Fukuzawa, T. Teranishi, A. De Fanis, M. Takahashi, H. Yoshida, A. Cassimi, A. Czasch, L. Schmidt, R. Dörner, K. Wang, B. Zimmermann, V. McKoy, I. Koyano, N. Saito, und K. Ueda: *Breakdown of the Two-Step Model in K-Shell Photoemission and Subsequent Decay Probed by the Molecular-Frame Photoelectron Angular Distributions of CO<sub>2</sub>* Phys. Rev. Lett. **101**, 083001 (2008).
- [Luc07] R. R. Lucchese, R. Montuoro, A. N. Grum-Grzhimailo, X.-J. Liu, G. Prümper, Y. Morishita, N. Saito und K. Ueda: *Projection methods for the analysis of molecular-frame photoelectron angular distributions I: Minimal parameterizations in the dipole limit* J. Elec. Spec. and Rel. Phen. **155**, 95 (2007).
- [Luk84] A. Lukasiak und W. Nörenberg: *Diabatic Interaction Potential for Nucleus-Nucleus Collisions* Phys. Lett. **139B**, 239 (1984).
- [Luo93] F. Luo, G. C. McBane, G. Kim, C. F. Giese und W. R. Gentry: *The weakest bond: Experimental observation of helium dimer* J. Chem. Phys. **98**, 3564 (1993).
- [Luo96] F. Luo, C. F. Giese und W. R. Gentry: *Direct measurement of the size of the helium dimer* J. Chem. Phys. **104**, 3564 (1996).
- [Mai77] W. B. Maier und B. Stewart: *Electron transfer in collisions of doubly charged atomic ions with rare-gas atoms for primary-ion energies below 100 eV* J. Chem. Phys. **68**, 4228 (1977).
- [Mar03] S. Marburger, O. Kugeler, U. Hergenhahn und T. Möller: *Experimental Evidence for Interatomic Coulombic Decay in Ne Clusters* Phys. Rev. Lett. **90**, 203401-1 (2003).
- [Mar07] F. Martín, J. Fernández, T. Havermeier, L. Foucar, Th. Weber, K. Kreidi, M. Schöffler, L. Schmidt, T. Jahnke, O. Jagutzki, A. Czasch, E. P. Benis, T. Osipov, A. L. Landers, A. Belkacem, M. H. Prior, H. Schmidt-Böcking, C. L. Cocke und R. Dörner: *Single photon induced symmetry breaking of H<sub>2</sub> dissociation* Science, **315**, 629 (2007).
- [Meh65] W. Mehlhorn: *MMN Coster-Kronig Transitions of Krypton* Phys. Lett. **15**, 46 (1965).
- [Meh98] W. Mehlhorn: *70 years of Auger spectroscopy, a historical perspective* J. Elec. Spec. and Rel. Phen. **93** 1- 15 (1998).
- [Mil88] D. R. Miller: *Free Jet Sources in Atomic and Molecular Beam Methods* Editor: G. Scoles, Oxford University Press, Oxford/New York, S. 14ff, (1988).
- [Moi01] 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 (2001).
- [Mor06] 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).

- [Mor07] Y. Morishita, N. Saito, I. H. Suzuki, H. Fukuzawa, X.-J. Liu, K. Sakai, G. Prümper, K. Ueda, H. Iwayama, K. Nagaya, M. Yao, K. Kreidi, M. Schöffler, T. Jahnke, S. Schössler, R. Dörner, T. Weber, J. Harries und Y. Tamenori: *Evidence of interatomic Coulombic decay in ArKr after Ar 2p Auger decay* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **41**, 025101 (2008).
- [Mui] R. Diez Muino: Persönliche Mitteilung.
- [Mül05] I. B. Müller und L. S. Cederbaum: *Electronic decay following ionization of aqueous  $Li^+$  microsolvation clusters* J. Chem. Phys. **122**, 094305 (2005).
- [Nist] [www.nist.gov](http://www.nist.gov)
- [Noe95] M. W. Noel und C. R. Stroid, Jr.: *Young's Double-Slit Interferometry within an Atom* Phys. Rev. Lett. **75**, 1252 (1995).
- [Pav98] A. A. Pavlychev, N. G. Fominykh, N. Watanabe, K. Soejima, E. Shigemasa und A. Yagishita: *Dynamic Properties of N and O  $1s^{-1}\sigma_u^*$  Shape Resonances in  $N_2$  and  $CO_2$  Molecules* Phys. Rev. Lett. **81**, 3623 (1998).
- [Pru08] G. Prümper, H. Fukuzawa, D. Rolles, K. Sakai, K. C. Prince, J. R. Harries, Y. Tamenori, N. Berrah und K. Ueda: *Is CO Carbon KVV Auger Electron Emission Affected by the Photoelectron?* Phys. Rev. Lett. **101**, 233202 (2008).
- [Rol05] D. Rolles, M. Braune, S. Cvejanović, O. Geßner, R. Hentges, S. Korica, B. Langer, T. Lischke, G. Prümper, A. Reinköster, J. Viehhaus, B. Zimmermann, V. McKoy und U. Becker: *Isotope-induced partial localization of core electrons in the homonuclear molecule  $N_2$*  Nature **437**, 711 (2005).
- [Ros23] S. Rosseland: *Zur Quantentheorie der radioaktiven Zerfallsvorgänge* ZS. f. Phys. **14**, 173, (1923).
- [Sai07] N. Saito, Y. Morishita, I. H. Suzuki, S. D. Stoychev, A. I. Kuleff, L. S. Cederbaum, X.-J. Liu, H. Fukuzawa, G. Prümper und K. Ueda *Evidence of radiative charge transfer in argon dimers* Chem. Phys. Lett. **441** 16 - 19 (2007).
- [San00] R. Santra, J. Zobeley L. S. Cederbaum und N. Moiseyev: *Interatomic Coulombic Decay in van derWaals Clusters and Impact of Nuclear Motion* Phys. Rev. Lett. **85** 4490 (2000).
- [San01] R. Santra, J. Zobeley und L. S. Cederbaum *Electronic decay of valence holes in clusters and condensed matter* Phys. Rev. B **64** 245104 (2001).
- [San03] R. Santra und L. S. Cederbaum *Coulombic Energy Transfer and Triple Ionization in Clusters* Phys. Rev. Lett. **90** 153401 (2003). R. Santra und L. S. Cederbaum, Phys. Rev. Lett. **94**, 199901(E)(2005).
- [Sche03] 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 (2003).
- [Sche04] 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 (2004).

- [Sche06] 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**, 154305 (2006).
- [Schi83] J. Schirmer, L. S. Cederbaum und O. Walter: *New approach to the one-particle Green's function for finite Fermi systems* Phys. Rev. A **28**, 1237 (1983).
- [Schm00] L. Schmidt: *Effekte molekularer Symmetrien in der Elektronenemission bei langsamen He<sup>2+</sup>-He - Stoessen: Eine kinematisch vollstaendige experimentelle Untersuchung* Dissertation, Institut für Kernphysik Frankfurt am Main (2000).
- [Schnei02] T. Schneider, P. L. Chocian und J.-M. Rost: *Separation and Identification of Dominant Mechanisms in Double Photoionization* Phys. Rev. Lett. **89** 073002 (2002).
- [Schnei03] T. Schneider und J.-M. Rost: *Double photoionization of two-electron atoms based on the explicit separation of dominant ionization mechanisms* Phys. Rev. A **67** 062704 (2003).
- [Schoe06] M. Schöffler: *Grundzustandskorrelationen und dynamische Prozesse untersucht in Ion-Helium-Stößen* Dissertation, Institut für Kernphysik Frankfurt am Main (2006).
- [Schoe08] M. S. Schöffler, J. Titze, N. Petridis, T. Jahnke, K. Cole, L. Ph. Schmidt, A. Czasch, D. Akoury, O. Jagutzki, J. B. Williams, N. A. Cherepkov, S. K. Semenov, C. W. McCurdy, T. N. Rescigno, C. L. Cocke, T. Osipov, S. Lee, M. H. Prior, A. Belkacem, A. L. Landers, H. Schmidt-Böcking, Th. Weber und R. Dörner: *Ultrafast Probing of Core Hole Localization in N<sub>2</sub>* Science, **320**, 920 (2008).
- [Sem00] S. K. Semenov, N. A. Cherepkov, G. H. Fecher und G. Schönhense: *Generalization of the atomic random-phase-approximation method for diatomic molecules: N<sub>2</sub> photoionization cross-section calculations* Phys. Rev. A **61**, 032704 (2006).
- [Sem04] S. K. Semenov, N. A. Cherepkov, A. De Fanis, Y. Tamenori, M. Kitajima, H. Tanaka und K. Ueda: *Interplay of different partial waves on vibrationally resolved photoionization of the O K shell of the CO molecule* Phys. Rev. A **70**, 052504 (2004).
- [Sem06] S. K. Semenov, N. A. Cherepkov, M. Matsumoto, K. Fujiwara, K. Ueda, E. Kukk, F. Tahara, T. Sunami, H. Yoshida, T. Tanaka, K. Nakagawa, M. Kitajima, H. Tanaka und A. De Fanis: *Vibrationally resolved photoionization of the 1σ<sub>g</sub> and 1σ<sub>u</sub> shells of N<sub>2</sub> molecule* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **39**, 375 (2006).
- [Sem08] Persönliche Mitteilung.
- [Shi95] E. Shigemasa, J. Adachi, M. Oura und A. Yagishita: *Angular Distribution of 1s Photoelectrons from Fixed-in-Space N<sub>2</sub> Molecules* Phys. Rev. Lett. **74**, 359 (1995).
- [Sis71] P. E. Siska, J. M. Parson, T. P. Schafer und Y. T. Lee: *Intermolecular Potentials from Crossed Beam Differential Elastic Scattering Measurements. III. He + He and Ne + Ne* J. Chem. Phys. **55**, 5762 (1971).

- [Smi80] D. Smith, N. G. Adams, E. Alge, H. Villinger und W. Lindinger: *Reactions of  $Ne^{2+}$ ,  $Ar^{2+}$ ,  $Kr^{2+}$ ,  $Xe^{2+}$  with rare gases at low energies* J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. **13**, 2787 (1980).
- [Sny71] L. C. Snyder: *Core-Electron Binding Energies and Slater Atomic Shielding Constants* J. Chem. Phys. **55**, 95 (1971).
- [Sto08] S. D. Stoychev, A. I. Kuleff, F. Tarantelli und L. S. Cederbaum: *On the doubly ionized states of Ar<sub>2</sub> and their intra- and interatomic decay to  $Ar_2^{3+}$*  J. Chem. Phys. **128**, 014307 (2008).
- [Sto08a] S. D. Stoychev, A. I. Kuleff, F. Tarantelli und L. S. Cederbaum: *On the interatomic electronic processes following Auger decay in neon dimer* J. Chem. Phys. **129**, 074307 (2008).
- [Tao92] F. Tao, Y. Pan *An accurate ab initio calculation of the  $Ne_2$  potential* Chem. Phys. Lett. **194**, 162 (1992).
- [Thi03] A. Thiel, J. Schirmer und H. Köppel: *An intermediate state representation approach to K-shell ionization in molecules. II. Computational tests* J. Chem. Phys. **119**, 2088 (2003).
- [Tho08] T. D. Thomas, E. Kukk, R. Sankari, H. Fukuzawa, G. Prümper, K. Ueda, R. Püttner, J. Harries, Y. Tamenori, T. Tanaka, M. Hoshino und H. Tanaka: *Recoil excitation of vibrational structure in the carbon 1s photoelectron spectrum of  $CF_4$*  J. Chem. Phys. **128**, 144311 (2008).
- [Ued91] K. Ueda, E. Shigemasa, Y. Sato, A. Yagishita, M. Ukai, H. Maezawa, T. Hayashi und T. Sasaki: *Threshold behaviour of the multiply-charged photoion yields near the Ar K edge* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **24**, 605 (1991).
- [Ued06] K. Ueda, X.-J. Liu, G. Prümper, T. Lischke, T. Tanaka, M. Hoshino, H. Tanaka, I. Minkov, V. Kimberg und F. Gel'mukhanov: *Role of the recoil effect in two-center interference in X-ray photoionization* Chem. Phys., **329**, 329-337 (2006).
- [Ued07] K. Ueda, X.-J. Liu, G. Prümper, H. Fukuzawa, Y. Morishita und N. Saito: *Electron-ion coincidence momentum spectroscopy: Its application to Ar dimer interatomic decay* J. Elec. Spec. Rel. Phen., **155**, 113 (2007).
- [Ued08] K. Ueda, H. Fukuzawa, X.-J. Liu, K. Sakai, G. Prümper, Y. Morishita, N. Saito, I.H. Suzuki, K. Nagaya, H. Iwayama, M. Yao, K. Kreidi, M. Schöffler, T. Jahnke, S. Schössler, R. Dörner, Th. Weber, J. Harries, Y. Tamenori: *Interatomic Coulombic decay following the Auger decay: Experimental evidence in rare-gas dimers* J. Elec. Spec. Rel. Phen., **166-167**, 3 (2008).
- [Ull03] J. Ullrich, R. Moshhammer, A. Dorn, R. Dörner, L. Ph. Schmidt und H. Schmidt-Böcking: *Recoil-ion and electron momentum spectroscopy: reaction-microscopes* Rep. Prog. Phys., **66**, 1463 (2003).
- [Vie04] J. Viefhaus, A. N. Grum-Grzhimailo, N. M. Kabachnik und U. Becker: *Electron electron coincidence study of double Auger processes in atoms* J. Electron Spec. Related Phenom. **141**, 121 (2004).
- [Vie04a] J. Viefhaus, S. Cvejanovic, B. Langer, T. Lischke, G. Prümper, D. Rolles, A. V. Golovin, A. N. Grum-Grzhimailo, N. M. Kabachnik und U. Becker: *Energy and Angular Distributions of Electrons Emitted by Direct Double Auger Decay* Phys. Rev. Lett. **92**, 083001-1 (2004).

- [Wal00] M. Walter, *Photo(doppel)ionisation von Helium und einfachen Molekülen* Dissertation, Fakultät der Physik der Albert-Ludwig-Universität Freiburg im Breisgau (2000).
- [Walt73] M. Walter, *Photo(doppel)ionisation von Helium und einfachen Molekülen* Dissertation, Fakultät der Physik der Albert-Ludwig-Universität Freiburg im Breisgau (2000).
- [Web01] Th. Weber, O. Jagutzki, M. Hattass, A. Staudte, A. Nauert, L. Schmidt, M. H. Prior, A. L. Landers, A. Bräuning-Demian, H. Bräuning, C. L. Cocke, T. Osipov, I. Ali, R. Díez Muiño, D. Rolles, F. J. García de Abajo, C. S. Fadley, M. A. Van Hove, A. Cassimi, H. Schmidt-Böcking und R. Dörner: *K-shell photoionization of CO and N<sub>2</sub>: Is there a link between the photoelectron angular distribution and the molecular decay dynamics?* J. Phys. B **34**, 3669 (2001).
- [Web03] Th. Weber, M. Weckenbrock, M. Balsler, L. Schmidt, O. Jagutzki, W. Arnold, O. Hohn, M. Schöffler, E. Arenholz, T. Young, T. Osipov, L. Foucar, A. De Fanis, R. Díez Muiño, H. Schmidt-Böcking, C. L. Cocke, M. H. Prior und R. Dörner: *Auger Electron Emission from Fixed-in-Space CO* Phys. Rev. Lett. **90**, 153003-1 (2003).
- [Web03a] T. Weber, *Untersuchung der verschränkten Bewegung freier Elektronenpaare emittiert aus Ein- und Zweizentren Coulomb-Potentialen in Photoabsorptionsprozessen* Dissertation, Institut für Kernphysik Frankfurt am Main (2003).
- [Web04] Th. Weber, A. Czasch, O. Jagutzki, A. Müller, V. Mergel, A. Kheifets, J. Feagin, E. Rotenberg, G. Meigs, M. H. Prior, S. Daveau, A. L. Landers, C. L. Cocke, T. Osipov, H. Schmidt-Böcking und R. Dörner: *Fully Differential Cross Sections for Photo-Double-Ionization of D<sub>2</sub>* Phys. Rev. Lett., **92**, 163001-1 (2004).
- [Web04a] T. Weber, A. O. Czasch, O. Jagutzki, A. K. Müller, V. Mergel, A. Kheifets, E. Rotenberg, G. Meigs, M. H. Prior, S. Daveau, A. Landers, C. L. Cocke, T. Osipov, R. Díez Muiño, H. Schmidt-Böcking und R. Dörner: *Complete photo-fragmentation of the deuterium molecule* Nature, **431**, 437 (2004).
- [webe] [www.webelements.com](http://www.webelements.com)
- [Wei94] K.-M. Weitzel, M. Penno, J. Mähnert und H. Baumgärtel: *On the role of dissociative ionization in the formation of argon dimer ions* Z. Phys. D, **29**, 195-201 (1994).
- [Wil55] W. C. Wiley und I. H. McLaren: *Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution* Rev. Sci. Instrum., **26**, 1150 (1955).
- [Wüe03] A. Wüest und F. Merkt: *Determination of the interaction potential of the ground electronic state of Ne<sub>2</sub> by high-resolution vacuum ultraviolet laser spectroscopy* J. Chem. Phys. **118**, 8807 (2003).
- [Wui74] F. Wuilleumier und M. O. Krause: *Photoionisation of neon between 100 and 2000 eV: Single and multiple processes, angular distributions, and subshell cross sections* Phys. Rev. **A10**, 242 (1974).
- [Zim08] B. Zimmermann, D. Rolles, B. Langer, R. Hentges, M. Braune, S. Cvejanovic, O. Geßner, F. Heiser, S. Korica, T. Lischke, A. Reinköster, J. Viefhaus, R. Dörner, V. McKoy und U. Becker: *Localization and loss of coherence in molecular double-slit experiments* Nature Physics **4**, 649 (2008).

- [Zob01] J. Zobeley, R. Santra und L. S. Cederbaum: *Electronic decay in weakly bound heteroclusters: Energy transfer versus electron transfer* J. Chem. Phys. **115**, 5076 (2001).



# Danksagung

Auch wenn die Danksagung mit dem physikalischen Hintergrund dieser Arbeit nichts zu tun hat, so lässt sich doch eine Verbindung zu der Durchführung dieser wissenschaftlichen, experimentellen Arbeit herstellen. Ich hoffe, dass ich mit meiner Danksagung deutlich machen kann, wie wichtig tolle Kollegen und auch Freunde innerhalb der Arbeitsgruppe zur Durchführung einer so umfangreichen Arbeit sind.

So beginnt diese Arbeit mit dem Aufbau der großen und vor allem schweren Experimentierkammer, und das eben nicht nur hier vor Ort, sondern auch an den Synchrotronanlagen in Hamburg und Berlin. Allein die LkW-Reisen dorthin, inklusive dem gesamten Equipment mit einem Gewicht von etwa einer Tonne, ist für eine Person allein nicht zu bewältigen. Während der Strahlzeit geht es dann weiter mit einer 2-3wöchigen 24-Stunden-Betreuung des Experimentes. Um ab und zu auch mal schlafen zu können und trotzdem die gesamte zur Verfügung stehende Strahlzeit zu nutzen, ist es nötig, in Schichten zu arbeiten. Aber es sind nicht nur diese äußeren Umstände einer Strahlzeit, welche die Arbeit in einer Gruppe erfordern, sondern auch der Austausch von Ideen untereinander, sowohl bei der Vorbereitung und der Durchführung des Experimentes als auch im Nachhinein bei der Analyse und Interpretation der Daten. Erst diese Zusammenarbeit, wie sie in unserer Arbeitsgruppe stattfindet, ermöglichen es, die Arbeit mit viel Spaß und auch Erfolg zu meistern und somit bis zu dem Punkt zu gelangen, an dem ich nun hier sitze und mit dieser Danksagung die letzten Worte meiner Doktorarbeit verfasse. Deswegen möchte ich mich hier als Allererstes bei der gesamten Gruppe für dieses tolle Arbeitsklima bedanken.

Im Einzelnen möchte ich mich dann zunächst bei Reinhard Dörner für die Motivation, die er mir für diese Arbeit gegeben hat, bedanken. Seine Art und Weise, mir die Ideen und Zusammenhänge, die in der Atomphysik und speziell in dem Thema dieser Arbeit stecken, so ansteckend begeistert zu erzählen, weckte einfach mein Interesse und meine Motivation zur Durchführung dieses Experimentes. Auch möchte ich mich dafür bedanken, dass ich die Mög-

lichkeit bekommen habe, die Physik an vielen Orten der Welt kennenzulernen. Die Reisen nach Berkeley oder Japan waren, neben der Tatsache, diese Länder sehen und entdecken zu können, einzigartige Möglichkeiten, meinen 'physikalischen Horizont' zu erweitern und neue Kollegen und Arbeitsweisen kennenzulernen.

Horst Schmidt-Böcking danke ich für seine vielen inspirierenden physikalischen Ideen und vor allem für seine Einstellung, dass sich diese am Besten in der Nähe des Kaffeeautomaten diskutieren lassen.

Mein nächster großer Dank geht an Thorsten. Denn als Mitglied der Helmholtz-Hochschul-Nachwuchsgruppe unter Thorstens Leitung begann ich meine Zeit als Doktorandin. Mit ihm als Mentor genoss ich sehr viel Unterstützung in der Vorbereitungsphase dieser experimentellen Arbeit. Mit jedem Problem sowohl in der Planung als auch im Bau der Experimentierkammer konnte ich mich an ihn wenden und erhielt immer eine geduldige und hilfreiche Antwort oder auch tatkräftige Unterstützung. Im Anschluss an die Vorbereitung betreute er dann meine Strahlzeit in Hamburg, welche durch sehr viele arbeitsintensive und kopfzerbrechende Tage in Erinnerung bleibt.

An dieser Stelle will ich mich außerdem bei all denen bedanken, die mir sowohl auf der Strahlzeit in Hamburg als auch auf der Strahlzeit in Berlin geholfen haben. Danke, dass ihr euch die Tage und Nächte um die Ohren geschlagen habt, um auf das Experiment aufzupassen, mit Rat und Tat zur Seite zu stehen oder den Erfolg in der schönen Kneipe in Adlershof zu feiern. Und natürlich auch dafür, dass, trotz vieler stressiger Situationen während der Strahlzeit und der Tatsache, dass eine Strahlzeitcrew nahezu 24 Stunden am Tag miteinander verbringt, alles harmonisch und (meist) mit guter Laune verlaufen ist.

Ein riesen Dankeschön geht natürlich auch an Till, der sich während meiner Strahlzeit in Berlin aufopferungsvoll darum gekümmert hat, dass 'alles gut wird'. Auch bei der späteren Analyse oder Interpretation meiner Daten konnte ich mit jeder physikalischen oder programmiertechnischen Frage oder auch einfach mal nur für ein Schwätzchen zu ihm gehen. Hinzu kommt, dass er es an Tagen, an denen der Arbeitsfrust vielleicht mal groß war, geschafft hat, durch Geschichten, (die vor allem durch seine Art, sie zu erzählen so lustig wurden) oder durch ein einfaches *'Alles wird gut!'* die Arbeit wieder leichter erscheinen zu lassen. Wahrscheinlich war auch dies der Grund für das schadenlose bzw. das oft mit viel Spaß verbundene Überstehen aller Strahlzeiten in Hamburg, Berlin und Berkeley.

Eine tolle (Arbeits)- Zeit hatte ich auch mit meinen Zimmerkollegen/Innen, wobei das Wort Arbeit nicht aufgrund der nicht getanen Arbeit in Klammern steht, sondern eher hervorheben soll, dass nicht nur die Arbeit uns verbunden hat. Bis vor kurzer Zeit bestand unser Zimmer aus Markus, Jasmin, Nadine und mir, wobei man allein aufgrund dieser Tatsache dem Markus ein großes Lob für sein Durchhaltevermögen aussprechen muss. Dann hat er Frankfurt für seine neue Stelle in Berkeley verlassen, und für ihn kam dann Ute in unser Zimmer. So bestand unser Büro ausschließlich aus Mädchen (und das in der Physik!). Ich bin sehr froh und dankbar für unsere tolle Bürokonstellation, in der wir sowohl physikalische Probleme diskutieren konnten, uns aber auch, obwohl wir alle ziemlich verschieden sind, außerhalb der Physik sehr gut verstanden haben. Zu meinen 'Lieblingskolleginnen' gehört aber neben Nadine und Jasmin auch die Birte, die allerdings am anderen Ende des Ganges ihr Büro hat und so für jede Unterhaltung 'unter Frauen' einen ganz schön langen Weg zurücklegen musste.

Zusammen mit Markus war ich auf einer Strahlzeit in Japan während der ich neben neuen physikalischen Sicht- und Arbeitsweisen die fremde Kultur und Landschaft dieses Landes entdecken konnte. Außerdem arbeitete ich dort zusammen mit Kiyoshi Ueda, mit dem ich bis dahin Themengebiete meiner Arbeit nur per email diskutieren konnte. Für diese Diskussionen und für die Unterstützung in Interessenkonflikten mit anderen Arbeitsgruppen möchte ich ihm hier danken.

Dann ist da noch Lothar, der vor allem bei elektronischen (na ja, eigentlich bei allen physikalischen) Problemen immer eine Erklärung parat hat und diese im Zweifelsfall auch mehrmals geduldig wiederholt.

All unseren Administratoren, Sven, Klaus, Nikos, Hong-Keun und Rui, möchte ich für jede Hilfe bei den doch immer wieder auftretenden kleineren und größeren Computerproblemen danken.

Auch außerhalb der Arbeitszeit, hat sich der 'harte Kern' der Gruppe ab und zu getroffen. Vom Bowlen bis zum Kanufahren waren dies immer sehr lustige Unternehmungen, die uns noch einmal mehr zusammengeschweißt haben.

Ich möchte mich hiermit also bei der gesamten Gruppe für die sehr tolle Zeit hier bedanken. Es hat mir viel Spaß gemacht, in dieser und für diese Gruppe zu arbeiten und zu lernen.

Nicht zuletzt danke ich auch den Werkstätten und der Beschleunigermannschaft, die mir beim Auf- und Zusammenbau sowie beim Zusammensuchen aller für die Experimentierkammer nötigen Bauteile immer sehr freundlich und entgegenkommend geholfen haben.

Ganz viel zu verdanken habe ich natürlich auch den Menschen um mich herum außerhalb der Physik. Mit meiner Familie, meinem Freund Patrick und meinen 6 Mädels habe ich einfach so viel, dass ich das hier eigentlich nicht in nur ein paar Worte fassen kann. Vielleicht würde ich ohne sie zwar trotzdem meine Doktorarbeit in Physik geschrieben haben (wie gesagt: vielleicht!), aber sie sind dafür verantwortlich, dass ich mich in meinem Leben sooo wohl und gut aufgehoben fühle! Und ich denke, unter dieser Voraussetzung lässt sich neben vielem anderen auch so eine Doktorarbeit wohl wesentlich leichter und damit auch wesentlich besser meistern.

# Lebenslauf

Katharina Kreidi,  
geboren am 17. April 1981 in Ankum  
Eltern: Dr. Maged Kreidi und Christel Kreidi, geb. Wehrmeyer  
Geschwister: Annalena Kreidi

## Schulausbildung

1987 - 1988 1. Jahr Grundschule in Münster, Nordrhein-Westfalen  
1988 - 1991 2. bis 4. Jahr Grundschule, Stadtschule in Bad Vilbel  
1991 - 2000 Gymnasium: Georg-Büchner-Gymnasium in Bad Vilbel  
Juni 2000 Abschluss: Abitur (1,7)

## Hochschulausbildung

Oktober 2000 Physikstudium an der Goethe-Universität in Frankfurt am Main  
August 2002 Vordiplom (sehr gut)  
Februar 2004 Beginn der Diplomarbeit  
April 2005 Abschluss: Diplom (sehr gut)  
Juni 2005 Beginn der Promotion

## Forschungsaufenthalte

5. November - 11. November 2003	Bessy II, Berlin
4. Januar - 1. April 2004	ALS, Berkeley
4. März - 1. April 2005	ALS, Berkeley
6. Juni - 28. Juni 2006	HASYLAB, Hamburg
4. März - 7. April 2007	Bessy II, Berlin
4. Juli - 26. Juli 2007	SPring-8, Japan
13. September - 2. Oktober 2007	ALS, Berkeley
4. November - 12. November 2007	Bessy II, Berlin
4. März - 7. April 2008	Bessy II, Berlin
27. November - 8. Dezember 2008	Bessy II, Berlin
24. Februar - 11. März 2009	ALS, Berkeley

## Publikationen

- K. Kreidi: *Photodoppelionisation von  $H_2$  - eine Analogie zum Doppelspalt* Diplomarbeit (2005).
- T. Jahnke, A. Czasch, M. S. Schöffler, S. Schössler, A. Knapp, M. Käs, 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 (2006).
- T. Jahnke, A. Czasch, M. Schöffler, S. Schössler, M. Käs, J. Titze, K. Kreidi, R. E. Grisenti, A. Staudte, O. Jagutzki, L. Ph. H. Schmidt, Th. Weber, H. Schmidt-Böcking, K. Ueda und R. Dörner: *Experimental Separation of Virtual Photon Exchange and Electron Transfer in Interatomic Coulombic Decay of Neon Dimers* Phys. Rev. Lett. **99**, 153401 (2007).
- T. Jahnke, A. Czasch, M. Schöffler, S. Schössler, M. Käs, J. Titze, K. Kreidi, R. E. Grisenti, A. Staudte, O. Jagutzki, L. Ph. H. Schmidt, S. K. Semenov, N. A. Cherepkov, H. Schmidt-Böcking und R. Dörner: *Photoelectron and ICD electron angular distributions from fixed-in-space neon dimers* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **40**, 2597-2606 (2007).
- D. Akoury, K. Kreidi, T. Jahnke, Th. Weber, A. Staudte, M. Schöffler, N. Neumann, J. Titze, L. Ph. H. Schmidt, A. Czasch, O. Jagutzki, R. A. Costa Fraga, R. E. Grisenti, R. Díez Muiño, N. A. Cherepkov, S. K. Semenov, P. Ranitovic, C. L. Cocke, T. Osipov, H. Adaniya, J. C. Thompson, M. H. Prior, A. Belkacem, A. L. Landers, H. Schmidt-Böcking und R. Dörner: *The Simplest Double Slit: Interference and Entanglement in Double Photoionization of  $H_2$*  Science **318**, 949 (2007).
- F. Martín, J. Fernández, T. Havermeier, L. Foucar, Th. Weber, K. Kreidi, M. Schöffler, L. Schmidt, T. Jahnke, O. Jagutzki, A. Czasch, E. P. Benis, T. Osipov, A. L. Landers, A. Belkacem, M. H. Prior, H. Schmidt-Böcking, C. L. Cocke und R. Dörner: *Single photon induced symmetry breaking of  $H_2$  dissociation* Science **315**, 629 (2007).
- Y. Morishita, N. Saito, I. H. Suzuki, H. Fukuzawa, X.-J. Liu, K. Sakai, G. Prümper, K. Ueda, H. Iwayama, K. Nagaya, M. Yao, K. Kreidi, M. Schöffler, T. Jahnke, S. Schössler, R. Dörner, T. Weber, J. Harries und Y. Tamenori: *Evidence of interatomic Coulombic decay in ArKr after Ar 2p Auger decay* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **41**, 025101 (2007).
- K. Kreidi, T. Jahnke, Th. Weber, T. Havermeier, R. E. Grisenti, X. Liu, Y. Morishita, S. Schössler, L. Ph. H. Schmidt, M. Schöffler, M. Odenweller, N. Neumann, L. Foucar, J. Titze, B. Ulrich, F. Sturm, C. Stuck, R. Wallauer, S. Voss, I. Lauter, H. K. Kim, M. Rudloff, H. Fukuzawa, G. Prümper, N. Saito, K. Ueda, A. Czasch, O. Jagutzki, H. Schmidt-Böcking, S. K. Semenov, N. A. Cherepkov und R. Dörner: *Localization of inner-shell photoelectron emission and interatomic Coulombic decay in  $Ne_2$*  J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **41**, 101002 (2008).

- K. Kreidi, D. Akoury, T. Jahnke, Th. Weber, A. Staudte, M. Schöffler, N. Neumann, J. Titze, L. Ph. H. Schmidt, A. Czasch, O. Jagutzki, R. A. Costa Fraga, R. E. Grisenti, M. Smolarski, P. Ranitovic, C. L. Cocke, T. Osipov, H. Adaniya, J. C. Thompson, M. H. Prior, A. Belkacem, A. L. Landers, H. Schmidt-Böcking und R. Dörner: *Interference in the Collective Electron Momentum in Double Photoionization of H<sub>2</sub>* Phys. Rev. Lett. **100**, 133005 (2008).
- M. S. Schöffler, K. Kreidi, D. Akoury, T. Jahnke, A. Staudte, N. Neumann, J. Titze, L. Ph. H. Schmidt, A. Czasch, O. Jagutzki, R. A. Costa Fraga, R. E. Grisenti, M. Smolarski, P. Ranitovic, C. L. Cocke, T. Osipov, H. Adaniya, S. Lee, J. C. Thompson, M. H. Prior, A. Belkacem, Th. Weber, A. Landers, H. Schmidt-Böcking und R. Dörner: *Photo-double-ionization of H<sub>2</sub>: Two-center interference and its dependence on the internuclear distance* Phys. Rev. A **78**, 013414 (2008).
- K. Kreidi, T. Jahnke, Th. Weber, T. Havermeier, X. Liu, Y. Morisita, S. Schössler, L. Ph. H. Schmidt, M. Schöffler, M. Odenweller, N. Neumann, L. Foucar, J. Titze, B. Ulrich, F. Sturm, C. Stuck, R. Wallauer, S. Voss, I. Lauter, H. K. Kim, M. Rudloff, H. Fukuzawa, G. Prümper, N. Saito, K. Ueda, A. Czasch, O. Jagutzki, H. Schmidt-Böcking, S. Stoychev, Ph. V. Demekhin und R. Dörner: *Relaxation processes following 1s photoionization and Auger decay in Ne<sub>2</sub>* Phys. Rev. A **78**, 043422 (2008).
- K. Ueda, H. Fukuzawa, X.-J. Liu, K. Sakai, G. Prümper, Y. Morishita, N. Saito, I.H. Suzuki, K. Nagaya, H. Iwayama, M. Yao, K. Kreidi, M. Schöffler, T. Jahnke, S. Schössler, R. Dörner, Th. Weber, J. Harries, Y. Tamenori: *Interatomic Coulombic decay following the Auger decay: Experimental evidence in rare-gas dimers* J. Elec. Spec. Rel. Phen. **166-167**, 3 (2008).
- K. Kreidi, Ph. V. Demekhin, T. Jahnke, Th. Weber, T. Havermeier, X. Liu, Y. Morisita, S. Schössler, L. Ph. H. Schmidt, M. Schöffler, M. Odenweller, N. Neumann, L. Foucar, J. Titze, B. Ulrich, F. Sturm, C. Stuck, R. Wallauer, S. Voss, I. Lauter, H. K. Kim, M. Rudloff, H. Fukuzawa, G. Prümper, N. Saito, K. Ueda, A. Czasch, O. Jagutzki, H. Schmidt-Böcking, S. Scheit, L. S. Cederbaum und R. Dörner: *Photo and Auger electron recoil induced dynamics of interatomic Coulombic decay* eingereicht bei Phys. Rev. Lett.
- T. Jahnke, H. Sann, T. Havermeier, K. Kreidi, C. Stuck, M. Meckel, M. Schöffler, N. Neumann, R. Wallauer, S. Voss, A. Czasch, O. Jagutzki, F. Afaneh, Th. Weber, H. Schmidt-Böcking und R. Dörner: *Ultrafast Energy Transfer between Water Molecules* eingereicht bei Nature