

DER AUGER-EFFEKT IN KLEINEN MOLEKÜLEN



Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

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

von
Miriam Weller
aus Kirchen (Sieg)

Frankfurt 2020
(D 30)

Vom Fachbereich Physik der

Johann Wolfgang Goethe-Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. Michael Lang

1. Gutachter: Prof. Dr. Reinhard Dörner

2. Gutachter: Prof. Dr. Till Jahnke

Datum der Disputation: 28.01.2021

Für Karl
und Aloysius.

INHALTSVERZEICHNIS

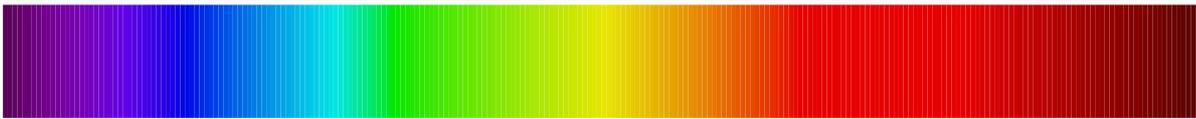
1. Einleitung	1
Grundlagen & Vorarbeiten	9
2. Theoretische Grundlagen	11
2.1. Moleküle in der Quantenmechanik	11
2.1.1. Die Born-Oppenheimer-Näherung	12
2.1.2. Molekülpotentiale	12
2.1.3. Molekülschwingungen	14
2.1.4. Molekülorbitale	19
2.1.5. Symmetrie von Molekülen	23
2.2. Übergänge zwischen Molekülzuständen	24
2.2.1. Strahlende Übergänge	24
2.2.2. Photoionisation	28
2.3. Auger-Zerfall	33
2.3.1. Auger-Zerfall in Molekülen	34
2.3.2. Lebensdauer-Vibrations Interferenz	36
2.4. Dissoziation und Energieaufteilung	39
2.4.1. Reflection Approximation	41
2.4.2. Axial Recoil Approximation	42
2.4.3. Prädissoziation	43
2.5. Eigenschaften der untersuchten Moleküle	44
3. Post Collision Interaction	51
3.1. Klassisches Modell	54
3.2. Semiklassisches Modell	54
3.2.1. Über die Sudden Approximation hinaus erweiterte Modelle	60
3.3. Quantenmechanische Modelle	62
3.3.1. Der shake-down Mechanismus	62
3.3.2. Modell der effektiven Ladung	63
3.4. Winkelabhängigkeiten	66
3.4.1. Intensität	66
3.4.2. Energieverschiebung	67

3.5. PCI-Effekt an Molekülen	69
3.6. PCI-Streaking	70
Experimentelle Umsetzung	73
4. Genutzte Techniken	75
4.1. Photoelektronenspektroskopie	75
4.2. Coulomb Explosion Imaging	77
5. Die Photonenquelle	79
5.1. Beschleuniger	81
5.2. Strahlungserzeugung	82
5.2.1. Emission von Synchrotronstrahlung	82
5.2.2. Undulatoren	83
5.3. Strahlrohr	84
6. COLTRIMS	87
6.1. Vakuumsystem	90
6.2. Molekülstrahl	92
6.3. Spektrometer	96
6.3.1. Fokussierende Elemente	97
6.3.2. Simulation des Spektrometerfeldes	100
6.4. Detektoren	114
6.4.1. Microchannelplates	114
6.4.2. Delay-Line-Anode	115
6.5. Auslese-Elektronik	116
7. Auswertung	117
7.1. Datenverarbeitung	117
7.1.1. Vorsortieren	117
7.1.2. Berechnungen	118
7.2. Kalibrieren der Messdaten	124
7.2.1. Photonen	124
7.2.2. Flugzeit-Start	128
7.2.3. Ionenenergie	131
7.2.4. Elektronenimpulse und -energien	133
7.2.5. Detektororientierung	138
7.3. Auswählen der relevanten Daten	139
7.3.1. Aufbruchskanal	139
7.3.2. Weitere Impulsbedingungen	141

7.4.	Bestimmung der Zerfallszeit	142
7.4.1.	Semiklassisches Modell	142
7.4.2.	Quantenmechanisches Modell	144
7.4.3.	Implementierung und Anpassung	145
7.5.	Diskussion der Messunsicherheiten	147
Ergebnisse		151
8.	Emissionswinkelverteilungen	153
8.1.	Das asymmetrische Molekül CO	154
8.1.1.	CO-Photoionisation aus der Sauerstoff K-Schale	160
8.2.	Das homonukleare Molekül N ₂	165
8.3.	Symmetriebrechungen im CO ₂ -Molekül	170
8.4.	Emissionswinkel der Auger-Elektronen	184
8.4.1.	O ₂	184
9.	Die Dauer des Auger-Zerfalls	189
9.1.	Das Photoelektronenenergiespektrum	190
9.2.	Lebensdauern	192
9.2.1.	Lebensdauern aus integrierten Photoelektronenenergiespektren	193
9.3.	Einfluss der Endzustandsauswahl auf die Zerfallsdauer	201
9.3.1.	Vibrationsaufgelöste Energie-Koinzidenzspektren	201
9.3.2.	Lebensdauer und internuklearer Abstand	208
9.3.3.	Vergleich des Auger-Zerfalls von CO C 1s ⁻¹ und CO O 1s ⁻¹	214
9.3.4.	N ₂	219
9.3.5.	O ₂	222
9.4.	Grenzen des PCI-Modells	228
9.4.1.	PCI und der Elektronen-Zwischenwinkel	228
9.4.2.	PCI und das molekulare Potential	232
10.	Paritätsaufgelöste Untersuchungen an N ₂	237
10.1.	Paritätsaufgelöste Energiespektren	238
10.1.1.	Trennung der Anfangszustände durch Modell-Anpassung	242
10.2.	Auswirkungen des Anfangszustandes auf die Augerelektronenemission	245
11.	Zusammenfassung & Ausblick	251

Anhang	259
A. Atomare Einheiten	261
B. Durchgeführte Messungen	263
B.1. 2016 O ₂	263
B.2. 2017 CO, N ₂ , CO ₂	264
B.2.1. Korrektur Ionenimpuls	265
B.3. 2018 CO ₂	266
C. Parameter der Modellanpassungen	269
C.1. Allgemeines	269
C.2. CO C 1s	271
C.3. CO O 1s	272
C.4. N ₂	272
C.5. O ₂	273
C.6. CO ₂	273
C.7. Bestimmtheitsmaße CO C 1s, vibrationsabhängig & -unabhängig	274
Verzeichnisse	275
Akronyme	277
Abbildungsverzeichnis	279
Tabellenverzeichnis	283
Literaturverzeichnis	285
Danksagung	303
Lebenslauf	305

EINLEITUNG



Das sichtbare Spektrum des Lichtes im Wellenlängenbereich $\lambda = 380 \text{ nm} - 780 \text{ nm}$.

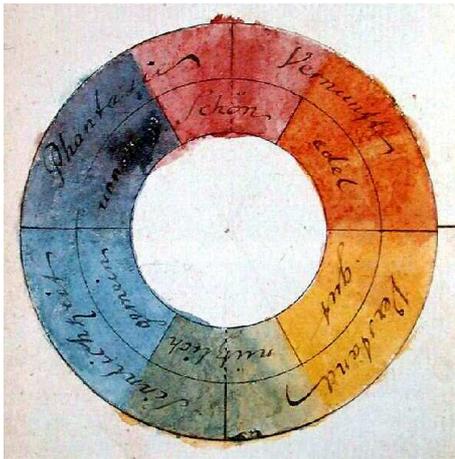
Die Natur des Lichtes und die Farben, welche wir als Menschen wahrnehmen können, beschäftigten die Wissenschaftler und Gelehrten schon seit tausenden von Jahren. Die griechischen Philosophen waren der festen Überzeugung, dass „reines Licht“ weiß sei und dass dieses die Farbe erst durch Interaktion mit Materie aufnehmen kann.

Sir Isaac Newton nahm sich der Spektralanalyse und Farbenlehre schließlich Ende des 17. Jahrhunderts wissenschaftlich und systematisch an. In seiner revolutionären Abhandlung „OPTICKS OR, A TREATISE OF THE REFLECTIONS, REFRACTIONS, INFLECTIONS & COLOURS OF LIGHT“ (erstmalig veröffentlicht im Jahre 1704) fasste Newton seine Erkenntnisse zusammen [New31]. Dabei brach er mit der bis dato gängigen Lehrmeinung und zeigte, dass alle Farben bereits im weißen Licht enthalten sind. Mit den damals neu entwickelten optischen Prismen konnte er den sichtbaren Bereich des „elektromagnetischen Spektrums“ darstellen und die Eigenschaften der einzelnen Spektralfarben untersuchen. Er entdeckte und bewies durch seine sorgfältige experimentelle und theoretische Arbeit, dass ein weißer Lichtstrahl bei dem Durchgang durch ein Prisma in die verschiedenen Farben aufgespalten und dabei jede dieser Farben in einem anderen Winkel gebeugt wird. Diese Farben lassen sich nicht weiter aufspalten, jedoch mittels eines weiteren Prismas wieder zu einem weißen Lichtstrahl bündeln.

Newton gelang mit diesen Erkenntnissen über Reflexion und Brechung der Lichtstrahlen etwa in Wassertröpfchen auch die erstmalige Erklärung der Farben des Regenbogens und damit eines Phänomens, welches ohne weitere Hilfsmittel für jeden Beobachter eindrucksvoll die Aufspaltung weißen Lichtes in Spektralfarben belegt [New31, Prop. IX]. Dabei war Newton selbst davon überzeugt, dass Licht aus Teilchen („Korpuskeln“) bestünde, deren unterschiedliche Massen den verschiedenen Farben entsprechen [New31, Query 29]. Er verbindet jedoch (wenn auch unwissentlich) Teilchen- und Welleneigenschaften des Lichtes bei der mathematischen Erklärung der später nach ihm benannten „Newton-Ringe“ über „Fits of easy Reflection and easy Transmission“, welche in der modernen Physik schließlich der Wellenlänge entsprechen [New31, Query 28].

1. EINLEITUNG

Aus heutiger Sicht gilt Isaac Newton daher als Begründer der Spektroskopie und die Thesen, welche er in den *OPTICKS* präsentierte, zeigen seine geniale wissenschaftliche Intuition. Zu seiner Zeit waren seine Ideen zur Lichtbrechung und Farbenlehre jedoch heftig umstritten. Vor allem Vertreter der Wellentheorie des Lichtes wie Newtons Zeitgenossen Christiaan Huygens und Robert Hooke kritisierten seine Aussagen stark. Selbst etwa einhundert Jahre nach der Veröffentlichung der *OPTICKS* sah sich ein weiterer Philosoph und Naturforscher, Johann Wolfgang von Goethe, dazu berufen, seine eigenen Experimente zur Farbenlehre durchzuführen.



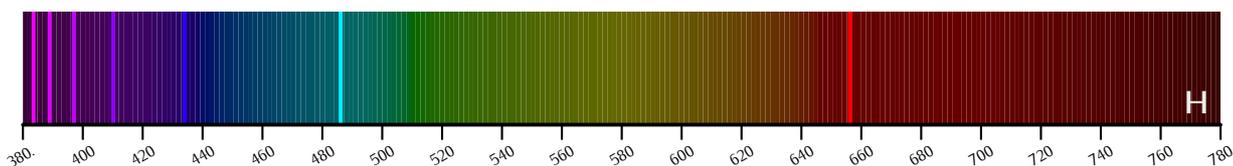
Farbkreis des Johann Wolfgang von Goethe.

Goethe war davon überzeugt, dass sich die Farben aus einer „Mischung von Helligkeit und Finsternis“ ergeben [Goe10]. Mit besonderem Blick auf Kunst und Malerei entwickelte er daraus eine Farbenlehre, welche die menschliche Farbwahrnehmung und auch den Einfluss der verschiedenen Farben auf die menschliche Psyche einbezieht. Dies zeigt auch Goethes Farbkreis, der den verschiedenen Farben Eigenschaften und Empfindungen zuordnet. Goethe selbst bezeichnet sein Werk „ZUR FARBENLEHRE“ als seine wichtigste Arbeit, deren Wert höher sei als der seiner gesamten Dichtung. Trotz der physikalisch nicht ganz korrekten Deutung seiner selbst durchgeführten Versuche zur Lichtbrechung wird Goethes Arbeit heute als Beginn der Farbpsychologie und der Farbenlehre in der Kunst betrachtet. Insbesondere die Anordnung im Farbkreis mit gegenüberliegenden Komplementärfarben wird seitdem in der künstlerischen Farbenlehre weiterentwickelt, beeinflusste selbst moderne Künstler wie den Bauhaus-Lehrer Johannes Itten („KUNST DER FARBE“, 1961) und wirkt damit bis heute nach.

Die physikalische Analyse des elektromagnetischen Spektrums entwickelte sich ab dem frühen 19. Jahrhundert weiter. „Spektroskope“ dienten der Untersuchung von Spektren verschiedener Lichtquellen. Diese optischen Geräte bestanden aus Blenden, Linsen und einem Prisma und ermöglichen es, die Spektralfarben verschiedener Lichtquellen visuell zu analysieren. Dabei wurde entdeckt, dass sich die Spektren verschiedener Lichtquellen unterscheiden, etwa, dass in den „Flammenspektren“ verschiedener Salze dunkle Linien an unterschiedlichen Positionen des Spektrums auftreten (John Herschel und William Talbot). Nachdem Joseph von Fraunhofer optische „Beugungsgitter“ entwickelte, konnte er damit ein Spektroskop mit höherer spektraler Auflösung gegenüber den vorher genutzten (Prismen-)Spektroskopen konstruieren. Damit analysierte er systematisch das Sonnenspektrum und die darin enthaltenen dunklen Linien, welche später nach ihm benannt werden sollten. Er etablierte eine Wellenlängenskala, welche eine Quantifizierung solcher „Spektrallinien“ ermöglichte.

Anders Ångström und Jean Foucault analysierten in der Mitte des 19. Jahrhunderts die Absorptions- und Emissionsspektren von Gasen und stellten dabei fest, dass die dunklen Linien in den Absorptionsspektren jeweils an den gleichen Positionen auf der Wellenlängenskala auftraten wie die hellen Linien der Emissionsspektren desselben Gases. Daraufhin entwickelten Robert Bunsen und Gustav Kirchhoff die „Spektralanalyse“, für die sie chemische Substanzen in Gasflammen erhitzen und deren charakteristische Spektrallinien analysierten. Diese Arbeiten von Kirchhoff und Bunsen führten darüber schließlich zur Entdeckung neuer Elemente. Zudem konnten sie mit Hilfe der Spektralanalyse die von Fraunhofer kategorisierten Linien im Sonnenspektrum spezifischen chemischen Elementen zuordnen. Diese Analyse des Sonnenspektrums führte nicht zuletzt zur Entdeckung des Elementes Helium.

Für den weiteren Fortschritt der Atomphysik maßgeblich war das hier gezeigte Emissionsspektrum von Wasserstoff. Die Wellenlängenskala ist in Nanometern (nm, $1 \text{ nm} \cong 1 \times 10^{-9} \text{ m}$) angegeben.



Für Wasserstoff spezifisch sind helle Spektrallinien bei bestimmten Wellenlängen zu sehen. Johann Balmer vermutete einen Zusammenhang zwischen der Emission bestimmter Spektrallinien und dem Aufbau der Atome. Mit seinen Versuchen entdeckte er im Jahr 1885, dass der Abstand der Spektrallinien des Wasserstoff-Spektrums mit abnehmender Wellenlänge immer kleiner wird (s.o.). Er entwickelte daraufhin die empirische Formel

$$\lambda = A \left(\frac{n^2}{n^2 - 4} \right) \text{ mit } n \in \mathcal{N} \text{ und } n > 2,$$

mit der die Wellenlängen λ der einzelnen mit n nummerierten Spektrallinien der nach ihm benannten „Balmer-Serie“ berechnet werden können. Die von ihm eingeführte empirische Konstante $A = 364.57 \text{ nm}$ entspricht einer Wellenlänge jenseits des sichtbaren Spektrums im ultravioletten (UV) Bereich. Nur drei Jahre später verallgemeinerte Johannes Rydberg den von Balmer gefundenen mathematischen Zusammenhang zu der nach ihm benannten „Rydberg-Formel“

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\infty} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ mit } n \in \mathcal{N},$$

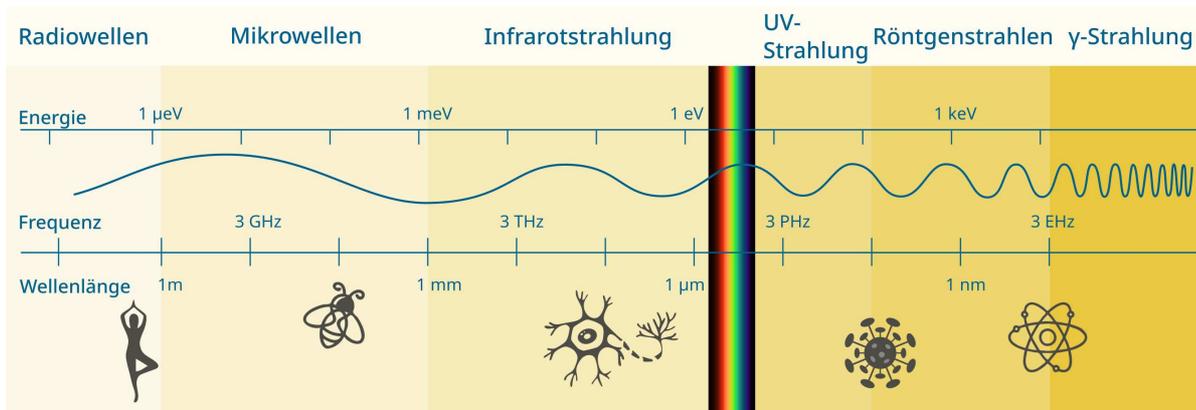
welche die „Rydberg-Konstante“ $R_{\infty} \approx 1.097 37 \times 10^7 \text{ m}^{-1} = 4/A$ enthält. Die Balmer-Formel entspricht der reziproken Rydberg-Formel für $n_1 = 2$. Mit der Rydberg-Formel

1. EINLEITUNG

wurden auch Spektrallinien vorhergesagt, welche außerhalb des sichtbaren Spektrums liegen. Anfang des 20. Jahrhunderts entdeckte **Theodore Lyman** schließlich die nach ihm benannte Serie von Spektrallinien im UV-Bereich und kurz später **Friedrich Paschen** eine im infraroten Bereich der Wellenlänge liegende Serie an Spektrallinien des H-Atoms. Damit wurde die Gültigkeit der Rydberg-Formel bestätigt.

Eine Erklärung des Zusammenhangs, den die empirischen Formeln von Balmer und Rydberg beschreiben, gelang im Rahmen des von **Niels Bohr** formulierten Atommodells [Boh13]. Dieses Modell beinhaltet diskrete Energieniveaus in der Atomhülle. Die Spektrallinien entsprechen jeweils einem Übergang von Elektronen von einem auf ein anderes Energieniveau. Die Nummerierung der diskreten Energieniveaus entspricht dem Parameter n in der Balmer- und Rydberg-Formel. Auch die Rydberg-Konstante konnte nun mit $R_\infty = m_e e^4 / (8 \pi \epsilon_0^2 h^3)$ auf Naturkonstanten zurückgeführt werden. Sie bezeichnet damit die Wellenzahl $1/\lambda$ einer Lichtwelle (Photon), deren Energie gerade der Ionisierungsenergie des Wasserstoffatoms, also dem Übergang eines Elektrons ins Kontinuum ($n_2 = \infty$) entspricht. Die elektromagnetische Strahlung interagiert also mit den Elektronen in der Hülle des untersuchten Atoms. Passt in etwa die Energie des einstrahlenden Lichtes zu der Energiedifferenz zweier Niveaus der Hülle, so kann ein Elektron auf ein höheres Niveau angeregt werden. Das Photon wird dabei absorbiert, es ergibt sich eine dunkle Linie im „Absorptionsspektrum“. Findet eine Abregung statt, so geht das Elektron wieder auf ein energetisch niedrigeres Niveau über, dabei wird ein Photon der Differenzenergie der Niveaus und damit einer bestimmten Wellenlänge emittiert - man beobachtet dies als helle Linie im „Emissionsspektrum“.

Die Spektroskopie mit stetig weiterentwickelten Gerätschaften beschleunigte den wissenschaftlichen Fortschritt im 19. und 20. Jahrhundert ungemein. Nicht nur gab sie der Astronomie neue Methoden an die Hand, die zu weitreichenden Entdeckungen führten (Spektralanalyse und Temperaturmessung von Sternen, Entdeckung der Rotverschiebung,...), sie bietet bis heute Einblick in den Aufbau der Hüllen einzelner Atome, Moleküle und Festkörper. Die Weiterentwicklung von Strahlungsquellen zur Produktion elektromagnetischer Strahlung und von Detektoren zu ihrem Nachweis ermöglichte es, mit elektromagnetischen Wellen auch weit abseits des sichtbaren Spektrums immer neue Eigenschaften der elektronischen Struktur der Atomhüllen zu entdecken. Das komplette elektromagnetische Spektrum erstreckt sich dabei kontinuierlich auf der niederenergetischen Seite von den viele Meter langen Radiowellen über die zwischen einem Meter und einem Millimeter langen Mikrowellen und die Infrarotwellen, deren Wellenlänge in der Größenordnung der Ausdehnung menschlicher Zellen liegt zum sichtbaren Spektrum. An das sichtbare Spektrum schließt sich zu höheren Energien bzw. kleineren Wellenlängen die UV-Strahlung an. Die Wellenlängen der noch energiereicheren Röntgenstrahlen ähneln den Abmessungen von Molekülen und Atomen. Noch energiereicher ist die γ -Strahlung, welche bei Kernzerfällen emittiert wird.



Das elektromagnetische Spektrum in Energie, Frequenz und Wellenlänge der Photonen.

Mit den Möglichkeiten zur Erzeugung und dem Nachweis höherenergetischer elektromagnetischer Strahlung wie etwa der Röntgenstrahlung wurde es möglich, auch die Elektronenhüllen schwererer Elemente, also Übergänge zwischen energetisch sehr weit auseinander liegenden Niveaus, zu untersuchen. Dafür wird zum Beispiel im Rahmen der Röntgenemissionsspektroskopie ein Elektron aus einer inneren Schale des zu untersuchenden Atoms hoch angeregt. Bei der Abregung emittiert das System wiederum Röntgenstrahlung. Das Spektrum dieser „Röntgenfluoreszenzstrahlung“ kann anschließend analysiert werden und gibt Aufschluss über den Abstand der Energieniveaus des Hüllenelektrons im angeregten und finalen Zustand. Für seine Arbeiten zur Röntgenspektroskopie und den daraus folgenden Einblick in die Elektronenhülle verschiedener Elemente erhielt Manne Siegbahn den Nobelpreis des Jahres 1924.

Die Gammaskopie dient der Analyse der Strahlungsspektren radioaktiver Quellen. Ähnlich der optischen Spektroskopie bietet dies die Möglichkeit, die in einer Probe enthaltenen Stoffe aufgrund spezifischer Spektrallinien zu bestimmen.

Untersucht man auf spektroskopische Weise die Hüllen von Molekülen, so treten zusätzliche Eigenschaften zu Tage, welche sich aus der gestiegenen Anzahl an Freiheitsgraden gegenüber einem Atom ergeben. Oft überlagern sich in der Molekülspektroskopie viele Spektrallinien zu so genannten „Spektralbanden“. Mit bloßem Auge sind Bandenspektren im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums vor allem in der Nähe der Pole unseres Planeten beobachtbar: Die meist grün erscheinenden Polarlichter (Aurora) sind Emissionsspektren der Sauerstoffmoleküle in der Erdatmosphäre. Aufgrund der geringeren Dichte in größerer Höhe wird dort die Emission einer roten Spek-



Aurora, fotografiert aus dem Weltall [NAS11].

1. EINLEITUNG

tralbande angeregt. Wegen der hohen Anregungsenergie viel seltener zu beobachten sind die blau/violetten Polarlichter des Stickstoffs.

In der Molekülspektroskopie wird auch die vom Bereich des sichtbaren Lichtes aus niederenergetische Seite des elektromagnetischen Spektrums genutzt. Beispiele für die Nutzung dieser Strahlung sind etwa die Mikrowellenspektroskopie, welche zur Analyse der Rotationen von Molekülen eingesetzt wird oder die Infrarotspektroskopie, mit der es möglich ist, das Schwingungsverhalten von Molekülen zu untersuchen.

Mit dem wachsenden Verständnis der Prozesse, welche nach der Interaktion von Strahlung mit Atomen, Molekülen und Festkörpern ablaufen, konnten weitere spektroskopische Methoden entwickelt werden. Die Absorption von elektromagnetischer Strahlung kann auch dazu führen, dass ein oder mehrere Elektronen ganz aus der Hülle entfernt werden (Ionisation). Nachdem **Albert Einstein** den bereits zuvor mehrfach beobachteten äußeren photoelektrischen Effekt im Jahr 1905 erklärte [Ein05], wurden zunehmend auch die so emittierten Elektronen (Photoelektronen) spektroskopisch untersucht. **Kai Siegbahn** entwickelte schließlich in der Mitte des 20. Jahrhunderts die Photoelektronenspektroskopie (PES, Nobelpreis 1981, [Sie81]). Hierbei stellte er unter anderem den Zusammenhang zwischen der Anzahl und der kinetischen Energie der emittierten Elektronen und ihrem Energieniveau in dem gebundenen Zustand, aus dem sie stammen, her. Werden durch die einstrahlenden Photonen Elektronen aufgrund des Photoeffektes aus einem Festkörper oder einem gasförmigen Atom oder Molekül herausgelöst, so hängt ihre kinetische Energie von der Energie der einstrahlten Photonen und der Bindungsenergie des Energieniveaus, aus dem sie stammen, ab. Die Bindungsenergie kann aus der kinetischen Energie der Elektronen bestimmt werden. Bei denjenigen Werten, welche der Bindungsenergie eines bestimmten Niveaus entsprechen, sind im Energiespektrum der Elektronen Intensitätsmaxima zu sehen, ähnlich der mehr als fünfzig Jahre zuvor gefundenen hellen Spektrallinien in (Photonen-)Emissionsspektren. Die genauere Untersuchung der Elektronen und der spektralen Verteilung ihrer Energie erforderte die Entwicklung neuer Geräte. Heute findet man zu diesem Zweck die verschiedensten Arten von „Elektronenspektrometern“.

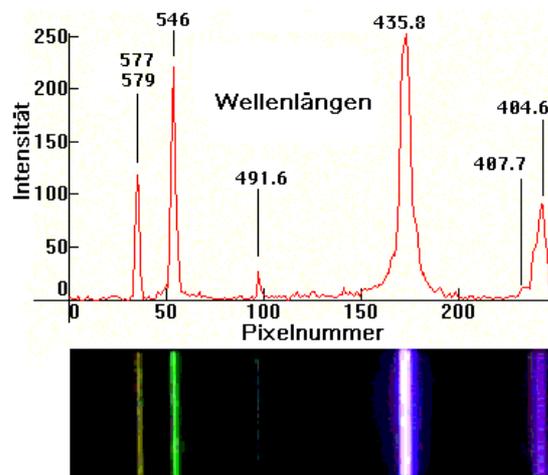
Die verschiedenen Möglichkeiten der Spektroskopie bieten also nunmehr seit vielen Dekaden Einblick in Aufbau und Struktur von Atomen, Molekülen und Festkörpern. Spektroskopische Methoden sind schon lange nicht nur in der Physik, sondern auch in der chemischen und biologischen Analytik sowie der Materialanalyse etabliert. Dabei wird in den meisten Fällen lediglich die Position der Spektrallinien in Absorptions- oder Emissionsspektren betrachtet. Die Spektrallinien sind allerdings nicht unendlich scharf, sondern weisen bestimmte Formen auf. Sie unterscheiden sich außer in ihrer **Position** im Spektrum in ihrer **Intensität** und ihrer **Breite**. Der Zusammenhang mit den im sichtbaren Spektrum beobachtbaren Spektrallinien ist in der Abbildung des Emissionsspektrums von Quecksilberdampf ersichtlich.

Die Linien im sichtbaren Spektrum sind unterschiedlich hell und verschieden breit. Betrachtet man die entsprechende Intensitätsverteilung (rotes Histogramm), so sieht man, dass die den Spektrallinien entsprechenden Maxima tatsächlich sehr unterschiedliche Höhen (Intensität) und Breiten aufweisen. Der Grund dafür ist nicht etwa die Auflösung der Messapparatur – die Intensität einer Spektrallinie ist abhängig von der Wahrscheinlichkeit des untersuchten Prozesses, aus dem die Absorption oder Emission resultiert. Die kleinstmögliche Breite einer Spektrallinie wird „natürliche Linienbreite“ genannt und resultiert aus der quantenmechanischen Natur des betrachteten Systems. Sie ergibt sich aus der Lebensdauer τ des angeregten Zustandes über die von Werner Heisenberg gefundene „Energie-Zeit-Unschärferelation“

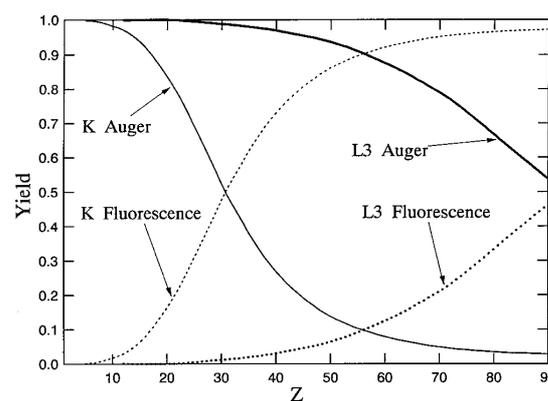
$$\Delta E \tau \geq \hbar$$

, hier für die Breite ΔE einer Linie in einem Energiespektrum [Hei27]. Die Form der Spektrallinie kann zudem durch weitere Effekte beeinflusst werden (Dopplerverbreiterung, „Post Collision Interaction“,...). Eine genauere Betrachtung der Spektrallinien bietet also die Möglichkeit, weitere Informationen nicht nur zu den Energieniveaus, zwischen denen ein Übergang stattfindet, sondern auch zur (Zerfalls-)Dynamik in diesem mikroskopischen System zu erhalten.

Diese in den Spektrallinien enthaltenen Informationen sollen in der vorliegenden Arbeit genauer untersucht werden. Dazu werden die Elektronenspektren betrachtet, welche durch (Röntgen-)Photoionisation kleiner Moleküle entstehen. Das Molekül zerfällt anschließend über den sogenannten „Auger-Zerfall“ unter Emission eines weiteren (Auger-)Elektrons. Dieser Zerfallsprozess wurde zuerst von Lise Meitner [Mei22] und unabhängig davon danach von Pierre Auger [Aug25] entdeckt. Beim Auger-Effekt wird bei der Abregung kein Photon (wie etwa bei der



Emissionsspektrum einer Quecksilberdampflampe mit Spektrallinien und Intensitätsverteilung [Wei08].



Wahrscheinlichkeit der Abregung über Auger-Zerfall und Fluoreszenz, abhängig von der Kernladungszahl Z [KS01].

Röntgenfluoreszenz), sondern ein Elektron emittiert. Dies ist vor allem für leichte Elemente (niedrige Kernladungszahl Z) der bevorzugte Abregungskanal (siehe Abbildung). Durch genaue Analyse der Linien im Photoelektronenenergiespektrum sollen dabei der Ionisations- und der Zerfallsschritt sowie die gegenseitige Interaktion der Photo- und Auger-Elektronen und dem verbleibenden Ion nachvollzogen werden.

Der Aufbau dieser Arbeit

Die vorliegende Arbeit ist in drei Teile gegliedert:

GRUNDLAGEN & VORARBEITEN Hier werden die theoretischen Grundlagen der untersuchten Effekte sowie die Vorarbeiten auf dem Gebiet zusammengefasst ([Kapitel 2](#)). Besonderes Augenmerk liegt dabei auf den Arbeiten zur „Post Collision Interaction“, also der Interaktion der verschiedenen nach Photoionisation und Auger-Zerfall verbleibenden geladenen Teilchen, welche die Form der hier betrachteten Spektrallinien maßgeblich beeinflusst ([Kapitel 3](#)).

EXPERIMENTELLE UMSETZUNG In diesem Teil wird die experimentelle Methodik ausgeführt, welche bei den hier durchgeführten Messungen Verwendung fand. [Kapitel 4](#) gibt dabei einen kurzen Überblick über die genutzten experimentellen Techniken. In [Kapitel 5](#) wird zunächst beschrieben, wie die zur Ionisation der kleinen Moleküle genutzte Röntgenstrahlung in einer Synchrotronanlage erzeugt wird. Daran schließt sich in [Kapitel 6](#) eine Beschreibung der verschiedenen Komponenten des COLTRIMS-Systems an, mit dem die Elektronen und Ionen detektiert wurden. Besonderes Augenmerk liegt hier auf der Konstruktion des Spektrometers, welches maßgeblich die spektrale Auflösung der Photoelektronenenergie beeinflusst ([Abschnitt 6.3](#)). Anschließend werden in [Kapitel 7](#) die Datenanalyse sowie die Kalibration des Messsystems erläutert.

ERGEBNISSE Zunächst wird in [Kapitel 8](#) vor allem der Ionisationsschritt genauer betrachtet. Die dort gezeigten Emissionswinkelverteilungen der Photoelektronen beleuchten dabei die Interaktion zwischen Elektron und Molekülpotential. In [Kapitel 9](#) wird die Auger-Zerfallsdauer bzw. die Lebensdauer des nach Ionisation angeregten Zustandes analysiert. Dabei wird ermittelt, wovon die Lebensdauer abhängig ist und wie sie sich für verschiedene Systeme unterscheidet. [Kapitel 10](#) dient der Ausführung der Symmetrieeigenschaften des Stickstoffmoleküls und ihrer Auswirkungen auf den Zerfall. [Kapitel 11](#) bietet schließlich die Zusammenfassung und Einordnung der vorher präsentierten Ergebnisse.

GRUNDLAGEN & VORARBEITEN

THEORETISCHE GRUNDLAGEN

Das folgende Kapitel dient der Zusammenfassung und Erläuterung des untersuchten Zerfallsprozesses und der zugrundeliegenden Zusammenhänge. Dabei wird zunächst in [Abschnitt 2.1](#) die theoretische Beschreibung von Molekülen als quantenmechanische Systeme mit den sich daraus ergebenden Potentialen und Energieniveaus zusammengefasst. Die rechnerische Beschreibung der möglichen Übergänge zwischen verschiedenen Niveaus wird in [Abschnitt 2.2](#) behandelt.

In [Abschnitt 2.3](#) werden die Mechanismen des Auger-Zerfalls in Molekülen behandelt sowie Effekte aufgezeigt, welche die Zerfallsraten beeinflussen. Anschließend wird speziell auf den Ablauf des hier betrachteten Prozesses bestehend aus der Photoionisation mit folgendem Auger-Zerfall eingegangen und die Dissoziation des verbleibenden doppelt positiv geladenen Molekülions untersucht ([Abschnitt 2.4](#)). Daran schließt sich in [Abschnitt 2.5](#) eine Übersicht über die besonderen Eigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Moleküle an.

2.1. Moleküle in der Quantenmechanik

Als *Molekül* werden zwei oder mehr Atome im Allgemeinen dann bezeichnet, wenn sie eine (meist kovalente) Bindung eingegangen sind. Die Eigenschaften eines solchen Moleküls unterscheiden sich deutlich von denen der beteiligten Atome. Im Molekül bilden die positiven Atomkerne das Gerüst. Aufgrund der Coulomb-Kraft stoßen sie sich gegenseitig ab, ihre Bindung aneinander geschieht durch die Elektronen in der gemeinsamen Hülle der Kerne. Das Kerngerüst eines Moleküls ist nicht starr, sondern befindet sich vielmehr ständig in Bewegung. Diese Bewegung kann unterteilt werden in die Translation im Raum sowie in Schwingungen entlang verschiedener und Rotationen des Moleküls um verschiedene Achsen.

Ein theoretisches Modell, welches die Eigenschaften von Molekülen beschreiben soll, muss all diese Möglichkeiten berücksichtigen. In den folgenden Abschnitten werden einige wichtige Grundbegriffe der theoretischen Beschreibung von Molekülen genannt. Dabei wird sich auf solche beschränkt, die im Rahmen dieser Arbeit von Belang sind. Insbesondere wird im Folgenden die Möglichkeit der Anregung von Rotationsniveaus ausgeklammert, da diese der hier vorliegenden Messung auflösungsbedingt nicht zugänglich sind.

2.1.1. Die Born-Oppenheimer-Näherung

Aufgrund ihrer Masse bewegen sich die Kerne eines Moleküls wesentlich langsamer als die Elektronen in der Molekülhülle. Dies zeigt sich auch im Energieverhältnis von elektronischer Anregung (E_e) zur Schwingungsenergie ($E_v/E_e \approx 0.01$). Der Ansatz der Born-Oppenheimer-Näherung trennt in den Berechnungen die Bewegung der Elektronen von der der Kerne [vgl. HS10, 11.2.1]. Betrachtet man ein Molekül mit n Elektronen, so ergibt sich für die Gesamt-Wellenfunktion Ψ des Molekülzustandes

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_R(\vec{r})\phi(\vec{R}) \quad (2.1)$$

mit der Wellenfunktion der Elektronen $\psi_R(\vec{r}) = \psi_R(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ abhängig von den Koordinaten \vec{r} der Elektronen, welche nur parametrisch von \vec{R} abhängt, und der Wellenfunktion der Kerne $\phi(\vec{R})$ abhängig von den Kernkoordinaten \vec{R} . Damit separiert die Schrödinger-Gleichung in einen elektronischen und einen Kernanteil. Zum Lösen des elektronischen Teils wird der entsprechende elektronische Teil des Hamilton-Operators mit festen Kernkoordinaten \vec{R} benutzt. Damit erhält man die elektronischen Quantenzahlen γ , welche den Zustand $\psi_\gamma(\vec{r})$ der Elektronenhülle festlegen und die elektronischen Energien bei genau diesen Kernkoordinaten abhängig von den Quantenzahlen. Für zweiatomige Moleküle kann die Rechnung nochmals vereinfacht werden, indem statt der Kernkoordinaten \vec{R} der Kernabstand $R = |\vec{R}_1 - \vec{R}_2|$ eingesetzt wird.

Für die Berechnung der Kernwellenfunktionen besteht die Näherung darin, dass die zweite Ableitung der elektronischen Wellenfunktion bezüglich der Kernkoordinaten \vec{R} , also $\Delta_R \psi_\gamma$, vernachlässigt wird. Damit wird angenommen, dass die Änderung der elektronischen Wellenfunktion mit sich änderndem Abstand der Kerne klein ist. Es ergibt sich mit diesen Näherungen eine Schrödinger-Gleichung für die Kernwellenfunktionen, die als Eigenwerte des Hamilton-Operators der Kerne das Kernpotential $V_\gamma(R)$ liefert [für Rechnungen und weitere Erläuterungen siehe HS10, 11.2.2].

2.1.2. Molekülpotentiale

Als Molekülpotential wird eine von den Kernkoordinaten \vec{R} abhängige Funktion benannt, welche die durch die Schrödinger-Gleichung bestimmten elektronischen Energieeigenwerte zu einem definierten Satz elektronischer Quantenzahlen γ beschreibt. Im Fall eines zweiatomigen Moleküls ist dies eine Potentialkurve. Hat das Molekül drei (oder mehr) Kerne, so ergibt sich eine Potential(hyper)fläche. Im Folgenden wird sich vor allem auf Potentialkurven beschränkt.

Bei einem gebundenen Molekül wirkt einerseits die Abstoßung der beiden Kerne, andererseits die Bindung des Moleküls durch die Elektronen der Hülle. Daraus erge-

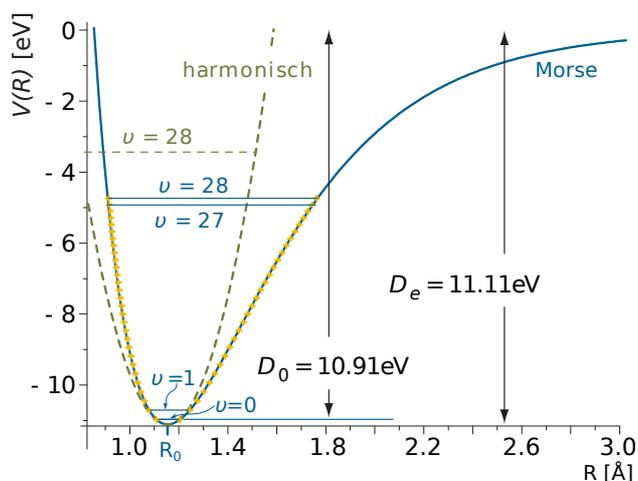


Abbildung 2.1.: Potentialkurven des harmonischen (grün) & Morse-Potentials (blau) für CO [aus HS10, 11.7]. Gelb sind Messdaten eingetragen, jeweils ein Paar entspricht den minimalen und maximalen Kernabständen eines Vibrationsniveaus [MWR⁺71, Table I]. Nahe R_0 stimmt die harmonische Näherung gut überein, jenseits davon werden jedoch die Grenzen der Näherung deutlich. Das Morse-Potential folgt dem Verlauf der Datenpunkte und kann die Position der Vibrationsniveaus deutlich besser vorhersagen.

ben sich charakteristische Verläufe solcher Potentialkurven mit grob drei Bereichen (siehe [HS10, Abb. 11.4] und auch [Abbildung 2.1](#)):

Kleine Kernabstände Ist der Abstand zwischen den beiden Molekülkernen sehr klein, so überwiegt die Coulomb-Abstoßung der beiden Kerne. Die Potentialkurve hat einen repulsiven Charakter, fällt also mit steigendem Kernabstand R stark ab (die Abstoßung ist antiproportional zum Kernabstand R).

Gleichgewichtsabstand Das Minimum der Potentialkurve ist der so genannte Gleichgewichtsabstand R_0 des Moleküls in dem durch die Quantenzahlen ν beschriebenen Zustand. Hier treten die Hüllenelektronen der konstituierenden Atome besonders stark in Wechselwirkung. Bei einem bindenden Zustand des Moleküls überlappen in diesem Bereich die Elektronenhüllen und es wird eine Molekülbindung ausgebildet. Im antibindenden Fall überlappen die Hüllen nicht und es gibt kein Energieminimum, die Kurve verläuft weiter repulsiv.

Große Kernabstände Bei großen Kernabständen überlappen die Elektronenhüllen der beiden Atome nicht mehr, die Molekülbindung ist sehr schwach und es besteht lediglich aufgrund der Polarisation der beiden Atomhüllen eine van der Waals-Anziehung ($\propto -1/R^6$).

Zur Näherung des Molekülpotentials werden diese abstoßenden und anziehenden Kräfte in Beziehung gesetzt. Das einfachste Modell für ein Molekülpotential ist das des harmonischen Oszillators. Setzt man das harmonische Potential in den Hamilton-Operator und in die Schrödinger-Gleichung ein und berechnet damit die Eigenfunktionen und Eigenwerte, so ergeben sich äquidistante Energieniveaus mit Eigenfunktionen für die verschiedenen Vibrationszustände ν des Oszillators. Dabei liegt der Vibrationsgrundzustand $\nu = 0$ energetisch höher als das Potentialminimum des Oszillators. Dies wird als Nullpunktsschwingung bezeichnet und der Abstand zwischen Potentialminimum und dem Energieeigenwert E_0 als Nullpunktenergie.

2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

Vergleicht man dieses Potential, welches sich über die harmonische Schwingung ergibt, mit einem echten, experimentell bestimmten Molekülpotential, so zeigt sich, dass die harmonische Näherung nur für Potentialwerte nahe des Minimums gut ist. Dies ist etwa in [Abbildung 2.1](#) zu sehen. Hier ist das harmonische Potential für den neutralen Grundzustand des Kohlenstoffmonoxid-Moleküls grün eingezeichnet, gelb dargestellt sind paarweise Datenpunkte, welche jeweils dem minimalen und maximalen Kernabstand eines Vibrationsniveaus entsprechen. Zu höheren Potentialen hin bzw. jenseits des Gleichgewichtsabstandes R_0 weicht das echte Potential und auch die Position der Vibrationsniveaus deutlich von der harmonischen Näherung ab.

Zur Näherung von Molekülpotentialen wurden verschiedene besser geeignete Modelle erdacht, welche sich etwa an Datenpunkte anpassen lassen. An der Stelle sei das Morse-Potential genannt:

Das Morse-Potential

Der Potentialverlauf eines zweiatomigen Moleküls kann durch das Morse-Potential deutlich besser beschrieben werden [[Dem10](#)], [[BJ90](#), 9.3]. Das Morse-Potential V für zwei Atome im Abstand R hat die Form

$$V(R) = D_e \cdot (1 - e^{-\alpha(R-R_0)})^2. \quad (2.2)$$

Dabei bezeichnet R_0 den Gleichgewichtsabstand der beiden Atome des Moleküls, D_e das Energieminimum des Potentialverlaufs am Gleichgewichtsabstand R_0 und α eine „Rückstellkonstante“, welche aus der Betrachtung des Systems als harmonischer Oszillator herrührt. Es gilt

$$\alpha = \frac{\omega_0}{\sqrt{2D_e}1/\mu} \quad (2.3)$$

mit der reduzierten Masse μ des Moleküls und der Frequenz ω_0 . Ein an die Datenpunkte angepasstes Morse-Potential ist in [Abbildung 2.1](#) blau eingezeichnet. Es vermag den Verlauf der Messdaten sehr gut zu beschreiben.

2.1.3. Molekülschwingungen

Wie oben bei der Erwähnung des harmonischen Oszillators angedeutet, sind Moleküle nicht starr, sondern das Kerngerüst zeigt eine Verteilung in verschiedenen Vibrationsmoden um den Gleichgewichtsabstand herum. Für den einfachsten Fall eines zweiatomigen Moleküls kann die Schwingung zunächst mit dem harmonischen Oszillator, welche mit dem oben angesprochenen harmonischen Potential beschrieben wird, verglichen werden. Für diesen ergeben sich beim Lösen der Schrödinger-Gleichung die

Energieeigenwerte

$$E_v = \hbar \omega_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (2.4)$$

mit dem Vibrationsniveau $v = 0, 1, \dots$ und der von der Federkonstante k_r des Oszillators und der reduzierten Masse μ abhängigen Schwingungsfrequenz $\omega_0 = \sqrt{k_r/\mu}$ [vgl. BJ90, 9.3]. Durch Einsetzen des Wertes $v = 0$ für den Vibrationsgrundzustand in Gleichung 2.4 ergibt sich als Nullpunktsenergie des Potentials

$$E_0 = \hbar \frac{\omega_0}{2}. \quad (2.5)$$

Das Molekül zeigt selbst im Grundzustand eine Verteilung an Kernabständen.

Wie in [Abbildung 2.1](#) deutlich zu sehen, ist die Näherung des harmonischen Oszillators, welcher einen parabelförmigen Potentialverlauf ergibt, lediglich für die niedrigsten Vibrationsniveaus anwendbar. Das oben genannte Morse-Potential bietet eine deutlich bessere Näherung für den Potentialverlauf eines zweiatomigen Moleküls. Die Energieeigenwerte für verschiedene Schwingungsmoden im Morse-Potential ergeben sich nach Lösung der Schrödinger-Gleichung als

$$E_v = \hbar \omega_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) - \frac{\hbar^2 \omega_0^2}{4D_e} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (2.6)$$

Daraus können die Positionen der Schwingungsniveaus berechnet werden. Diese sind für das Morse-Potential im Gegensatz zum harmonischen Oszillator nicht mehr äquidistant, sondern der Abstand zwischen benachbarten Niveaus verkleinert sich mit steigendem v aufgrund des zweiten Terms in der Klammer. Dieser hängt ab von der „Anharmonizität“

$$\beta \hbar \omega_0 = \frac{\hbar^2 \omega_0^2}{4D_e}. \quad (2.7)$$

Für die Potentialkurven vieler Zustände von zweiatomigen Molekülen wurden die Gleichgewichtsabstände R_0 , die harmonischen Abstände der Energieniveaus $\hbar \omega_0$ und Anharmonizitäten $\beta \hbar \omega_0$ (oft auch angegeben als $x \hbar \omega_0$) experimentell bestimmt. Die entsprechenden Werte werden als „spektroskopische Konstanten“ in der Literatur für die entsprechenden Molekülzustände angegeben (siehe etwa [Tabelle 2.1](#)).

Eigenzustände dissoziativer Molekülzustände

Eine Potentialkurve wird „repulsiv“ genannt, wenn sie im betrachteten Bereich kein Minimum aufweist, in dem das Molekül gebunden wäre. Der Zustand, den die Potentialkurve beschreibt, ist damit folglich instabil und das Molekül dissoziiert bis

2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

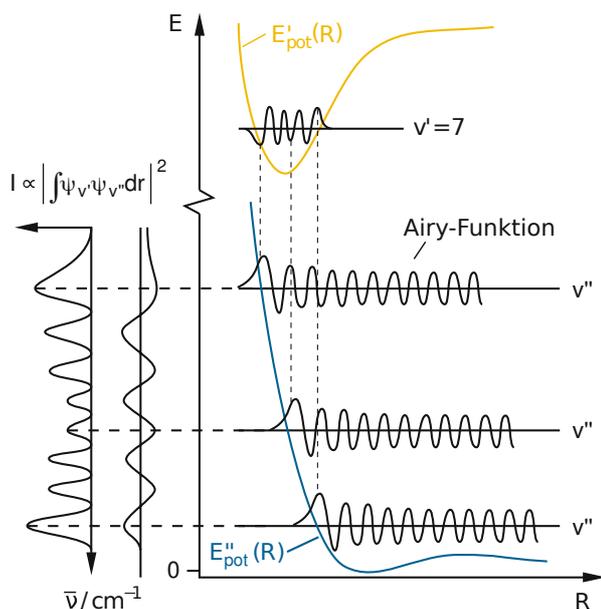


Abbildung 2.2.: Übergang zwischen verschiedenen Vibrationsniveaus zweier Zustände [Dem06, Fig. 9.69]. Die gelbe Kurve $E'_{pot}(R)$ zeigt das Potential des Anfangszustandes. Die Schwingungswellenfunktion des siebten Vibrationsniveaus $v' = 7$ ist eingezeichnet. Für die Potentialkurve $E''_{pot}(R)$ des Endzustandes sind drei der Kontinuumswellenfunktionen an unterschiedlichen Positionen des Potentials gezeigt. Auf der linken Seite ist der Überlapp zwischen dem siebten Vibrationsniveau des Anfangszustandes und dem Endzustand gezeigt.

zum asymptotischen Grenzfall getrennter Atome. Aufgrund der fehlenden Randbedingung unterstützen solche repulsiven oder auch dissoziativen Potentialkurven keine diskreten Vibrationsniveaus. Aufgrund der fehlenden Diskretisierung bilden die entsprechenden Eigenfunktionen dieses Zustandes ein Kontinuum. Die verschiedenen Kontinuumswellenfunktionen können mit der Airy-Funktion $Ai(x)$ genähert werden [Dem13, S. 161]. Die Form der Kontinuumswellenfunktionen hat Auswirkungen auf die Übergangswahrscheinlichkeiten vom Anfangszustand auf einen dissoziativen Endzustand (siehe dazu auch [Unterabschnitt 2.4.1](#) und die Auswirkungen auf die Messergebnisse in [Unterabschnitt 9.2.1](#)). [Abbildung 2.2](#) zeigt eine repulsive Potentialkurve (blau) mit verschiedenen eingezeichneten Kontinuumswellenfunktionen v'' . Ein möglicher Anfangszustand, aus dem das System auf diese Kurve zerfallen kann, ist gelb eingezeichnet und der Überlapp des entsprechenden Vibrationsniveaus mit den Kontinuumszuständen ist auf der linken Seite angegeben. Siehe auch [Abschnitt 2.2](#) zur Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten.

Schwingungen linearer triatomarer Moleküle

In einem zweiatomigen Molekül wird offensichtlich nur eine Vibrationsmode unterstützt: die Streckschwingung um den Gleichgewichtsabstand R_0 herum. Bei mehr als zwei Kernen ist jedoch die Anregung unterschiedlicher Schwingungsmoden möglich. An dieser Stelle soll mit Blick auf die späteren Messungen ein kurzer Abriss zum Schwingungsverhalten eines dreiatomigen, linearen Moleküls wie CO_2 präsentiert werden. Für eine ausführliche Beschreibung und die entsprechenden Berechnungen siehe [Dem10, 6.3].

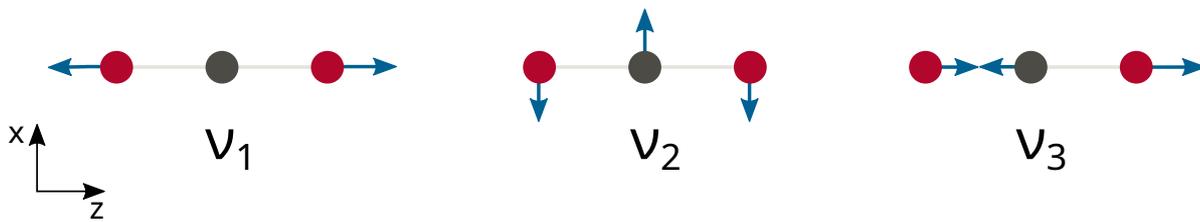


Abbildung 2.3.: Schwingungsmoden eines linearen, dreiatomigen Moleküls. v_1 bezeichnet die symmetrische Streckschwingung, bei der die Bindungslängen zwischen mittlerem und den beiden äußeren Atomen gleich bleiben. v_2 wird als Biegeschwingung bezeichnet, bei der das Molekül um die lineare Ausrichtung herum schwingt. Diese Schwingungsmode kann in der xz - oder in der yz -Ebene angeregt werden. Bei der asymmetrischen Streckschwingung v_3 verkürzt sich eine Bindung, während die andere gestreckt wird.

Ein lineares, dreiatomiges Molekül wie etwa Kohlenstoffdioxid hat für jeden Kern drei Freiheitsgrade, also insgesamt neun. Davon entfallen drei auf die Bewegung des gesamten Moleküls in den drei Raumrichtungen x , y & z und aufgrund der Linearität des Moleküls nur zwei auf die Rotation des Moleküls. Es bleiben $f = 4$ innere Freiheitsgrade, die zu vier unterstützten „Normalschwingungen“ führen. Mit diesem Begriff werden unabhängige harmonische Oszillationen in Normalkoordinaten, also aus der Gleichgewichtslage heraus bezeichnet. Für jede Normalschwingung schwingen alle Kerne mit gleicher Frequenz und gleicher Phase. Die Normalschwingungen sind unabhängig voneinander, und zu jeder ist die Anregung eigener Oberschwingungen $v_n > 0$ möglich.

Das Molekül unterstützt daher als Schwingungsmoden die symmetrische Streckschwingung v_1 , die Biegeschwingung v_2 , welche zweifach entartet ist und die asymmetrische Streckschwingung v_3 [Dem10, 6.3.1]. In [Abbildung 2.3](#) sind diese drei Möglichkeiten skizziert, die blauen Pfeile geben dabei die Auslenkung der jeweiligen Kerne an. Bei den beiden Moden der Streckschwingung v_1 und v_3 bleibt das Molekül immer linear, die Schwingung findet also in der z -Richtung statt. Im ersten Fall schwingen lediglich die beiden äußeren Kerne symmetrisch nach außen und innen, das heißt, die beiden Bindungen werden symmetrisch gestreckt und wieder gestaucht. Wie der Name schon sagt, ist es bei der asymmetrischen Streckschwingung umgekehrt. Hier wird eine Bindung gestaucht, während sich die andere dehnt. Der „Nullpunkt“ der Schwingung bzw. das Potentialminimum des genäherten harmonischen Oszillators ist der Gleichgewichtsabstand R_0 zwischen den Kernen. Im Falle der Biegeschwingung v_2 bewegen sich die Kerne aus der linearen Anordnung heraus, es entsteht ein „Knick“. Die Biegeschwingung ist in der angezeigten xz -Ebene und auch in der yz -Ebene möglich, was zu der oben angesprochenen zweifachen Entartung führt. Die Schwingungsenergie eines Moleküls kann berechnet werden als Summe der Schwingungsenergien der einzelnen angeregten Moden.

2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

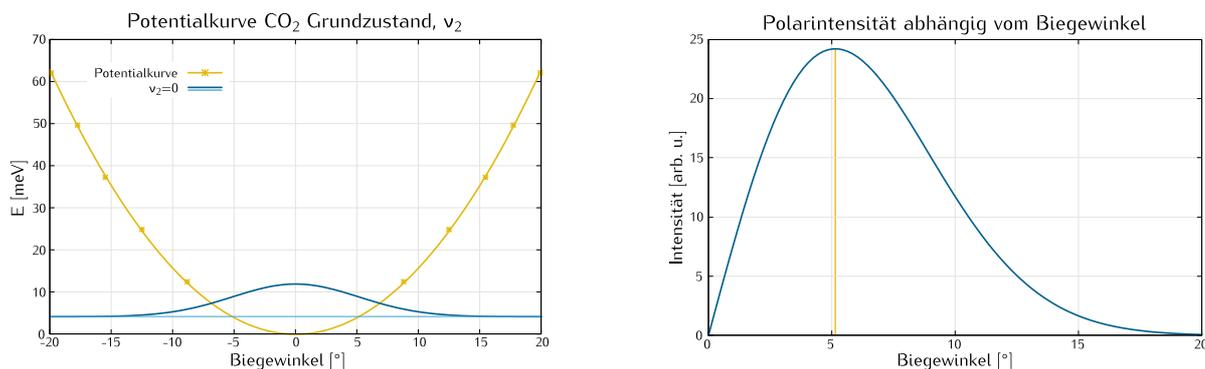


Abbildung 2.4.: Wahrscheinlichkeitsverteilung der Molekülkonfiguration aufgrund der Biegeschwingung im neutralen Grundzustand des CO₂-Moleküls abhängig vom Biegewinkel. Rechts ist die Verteilung unter Berücksichtigung der Zylindersymmetrie des Moleküls gezeigt. Im Mittel ist das Molekül um 5.14° aus der linearen Anordnung heraus gewinkelt.

Auswirkung der Biegeschwingung im Grundzustand Befindet sich ein lineares, dreiatomiges Molekül wie CO₂ im neutralen Grundzustand, so führt die Breite der Verteilung der Biegewinkel des Moleküls im Mittel zu einer nicht linearen Ausrichtung der Kerne. In [Abbildung 2.4](#) ist zur Veranschaulichung dessen auf der linken Seite die Potentialkurve für die Biegeschwingung des Moleküls abhängig vom Biegewinkel aus der linearen Anordnung heraus aufgetragen (Datenpunkte aus [[HBCR98](#), Figure 1], siehe [Abbildung 2.18](#), rechtes Diagramm). Aufgrund der Nullpunktsschwingung liegt der Vibrationsgrundzustand in dieser Mode $v_2 = 0$ bei der potentiellen Energie von 41.5 meV über dem Potentialminimum [[KKM⁺97](#)]. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung hat zwar ein Maximum bei linearer Ausrichtung des Moleküls, allerdings stellt sich die Verteilung eigentlich als radialsymmetrisch dar. Daher muss die Intensität mit dem Biegewinkel multipliziert werden, um alle möglichen Rotationswinkel des Moleküls zu berücksichtigen. Es ergibt sich die Wahrscheinlichkeitsverteilung auf der rechten Seite der Abbildung, die ein Maximum bei einem Biegewinkel von ca. 5.14° aus der linearen Anordnung heraus aufweist. Wie in dem Diagramm deutlich zu sehen ist, ist auch die Breite der Verteilung nicht zu vernachlässigen.

Vibronische Kopplung Die Formulierung als ungekoppelt harmonisch oszillierende Normalschwingungen ist eine erste Näherung zur Formulierung der möglichen Schwingungsmoden. Wie bereits in [Unterabschnitt 2.1.2](#) angesprochen wurde, trifft diese Näherung lediglich für die niedrigsten möglichen Schwingungszustände zu. Die Näherung gilt damit lediglich für kleine Auslenkungen aus der Gleichgewichtslage. Nimmt man allerdings ein asymmetrisches Potential an, in dem die Schwingung stattfindet, so gibt es keine getrennten Normalschwingungen mehr. Es kommt zu einer Kopplung der verschiedenen Schwingungsmoden und Schwingungsenergie kann zwischen bestimmten Moden übertragen werden [[Dem10](#), 9.3.4]. Diese ist beschränkt

auf Molekülzustände gleicher Symmetrie, im hier besprochenen Fall ist lediglich eine Kopplung der Moden ν_1 und ν_3 möglich [siehe Rechnungen und Erläuterungen in [Dem10](#), 6.3.5]. Auch die Berechnung der Gesamt-Schwingungsenergie des Moleküls wird damit komplizierter, da die Kopplung berücksichtigt werden muss. Wie stark die Kopplung ist, hängt von der Dichte der Schwingungsniveaus in den verschiedenen Moden und ihrer natürlichen Linienbreite Γ ab. Eine genaue rechnerische Behandlung dieser vibronischen Kopplung, also der Kopplung zwischen Vibrationsniveaus unterschiedlicher elektronischer Zustände, ist im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung nicht mehr möglich, da Freiheitsgrade der Elektronenhülle und der Kerne nicht mehr komplett voneinander getrennt werden können. Man spricht hier auch von nicht adiabatischen Kopplungsfällen.

2.1.4. Molekülorbitale

Als Molekülorbital wird eine Wellenfunktion $\varphi_i(\vec{r}_i)$ bezeichnet, welche den Zustand eines Elektrons e_i beschreibt, das sich im Potential der Molekülkerne und innerhalb der Ladungsverteilung der anderen Hüllenelektronen des Moleküls befindet. Da die Wellenfunktion abhängig von den Ortskoordinaten \vec{r}_i definiert ist, kann das Orbital aufgrund des Pauli-Prinzips maximal von zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin \vec{s} besetzt sein. Die Gesamtwellenfunktion eines Elektrons setzt sich dann mit der Spinwellenfunktion $\chi(\vec{s})$ zusammen als

$$\psi(\vec{r}, \vec{s}) = \varphi(\vec{r})\chi(\vec{s}), \quad (2.8)$$

welche durch einen Satz an Quantenzahlen bestimmt ist. Mit dem Betragsquadrat der Ortswellenfunktion $\varphi(\vec{r})$ wird die Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im Raum berechnet. Die Einordnung in diese Molekülorbitale bietet ein Modell, mit dessen Hilfe die elektronischen Zustände in der Hülle der Moleküls beschrieben und ihre Eigenschaften zu einem gewissen Grade verdeutlicht werden können. Die Molekülbindung besteht in diesem Modell darin, dass um die beiden Kerne herum gemeinsame Orbitale ausgebildet werden, die beiden Atome „teilen“ sich also die Hüllenelektronen.

Molekülorbitale lassen sich im Fall von zweiatomigen Molekülen näherungsweise bestimmen, indem man die Orbitale der beteiligten Atome linear kombiniert¹. Das bedeutet rechnerisch, dass sich das molekulare Orbital als gewichtete Summe der i atomaren Orbitale φ_i ergibt, bei einem Molekül mit k Kernen gilt also

$$\varphi_{ik}(\vec{r}; \vec{R}) = \sum_i \sum_k c_i \varphi_i(\vec{r}_k) \quad (2.9)$$

für das molekulare Orbital [[HS10](#), 11.5.2]. Die näherungsweise Bestimmung der Werte der Wichtungskoeffizienten c_i findet dabei über das Variationsverfahren statt [[HS10](#),

¹Diese Methode wird zu Englisch *Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO)* genannt.

2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

11.5.1]. Dabei werden die Parameter der Funktion φ_{ik} zur Minimierung der Gesamtenergie variiert:

Genauere Eigenfunktionen des Hamilton-Operators erfüllen die Schrödinger-Gleichung $H\varphi_g = E_g\varphi_g$ mit den Energie-Eigenwerten E_g . Der Energie-Erwartungswert eines Molekülorbitals mit genäherter Wellenfunktion φ wird berechnet als

$$E = \frac{\langle \varphi | H | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle}. \quad (2.10)$$

Minimiert man nun die Differenz zwischen dem genauen Energieeigenwert E_g und dem genäheren E , so führt die weitere Rechnung [siehe etwa in [Dem10](#), 2.5.1] zu einem linearen Gleichungssystem

$$\sum_k (H_{ik} - ES_{ik}) c_k = 0 \quad (2.11)$$

über das mit $H_{ik} = \int \varphi_i^* H \varphi_k d\vec{r}$ und $S_{ik} = \int \varphi_i^* \varphi_k d\vec{r}$ die besten Koeffizienten c_k bestimmt werden können [[HS10](#), 11.5.1]. Aufgrund der Normierung der Wellenfunktionen $\langle \varphi | \varphi \rangle = 1$ gilt $S_{ii} = S_{kk} = 1$.

Die Energieeigenwerte für ein Molekülorbital ψ_{AB} eines zweiatomigen Moleküls AB sind damit abhängig vom verbleibenden Überlappintegral

$$S_{AB} = \int \varphi_A^*(\vec{r}_A) \varphi_B(\vec{r}_B) d\vec{r}, \quad (2.12)$$

dem Resonanz- oder Austauschintegral

$$H_{AB} = \int \varphi_A^*(\vec{r}_A) \hat{H} \varphi_B(\vec{r}_B) d\vec{r} \quad (2.13)$$

und dem Coulomb-Integral

$$H_{AA} = \int \varphi_A^*(\vec{r}_A) \hat{H} \varphi_B(\vec{r}_A) d\vec{r}_A \quad (2.14)$$

der jeweiligen atomaren Orbitale ψ . Dabei bezeichnet der Vektor \vec{r}_A die Ortskoordinaten der atomaren Orbitale φ_A von Kern A aus, der Ursprung der Koordinaten \vec{r}_B ist folglich Kern B und die Koordinaten \vec{r} gelten für das Molekülsystem mit dem Schwerpunkt als Ursprung.

Das Coulomb-Integral H_{AA} berücksichtigt die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen in den Orbitalen ψ . Das Überlappintegral S_{AB} der Orbitale wird kleiner, wenn der Kernabstand R zunimmt. Zudem hängt es von den Symmetrieeigenschaften der atomaren Orbitale ab. Es wird null, wenn die beiden atomaren Orbitale unterschiedliche Symmetrien aufweisen. Dies gilt auch für das Austauschintegral H_{AB} , mit dem aufgrund der einbezogenen Vertauschung der beiden Orbitale die Symmetrie des Systems berücksichtigt wird [[Dem10](#), 2.6.1]. Molekülorbitale haben also, wie schon an den Matrixelementen [2.12](#) - [2.14](#) zu sehen ist, mehrere Zentren.

Moderne Näherungsmethoden Die einfache [LCAO](#) reicht unter anderem dadurch, dass die dynamische Interaktion der Elektronen bei der Berechnung der Molekülorbitale vernachlässigt wird, gerade bei größeren Molekülen nicht aus, um Energieeigenwerte mit zufriedenstellender Genauigkeit berechnen zu können. Moderne Methoden sind etwa die **Hartree-Fock-Näherung** oder die Methode der **Konfigurations-Wechselwirkung**. Bei der Hartree-Fock-Näherung wird die Interaktion der Elektronen gemittelt. Es wird dazu ein effektives Potential, in dem sich das betrachtete Elektron bewegt, angenommen, welches aus den beiden Komponenten 1. Coulomb-Potential der Kerne sowie 2. Ladungsverteilung der anderen Hüllenelektronen zusammengesetzt ist. In einem iterativen Prozess werden nun die gesuchte Wellenfunktion φ_i sowie das effektive Potential genähert (siehe auch [[Dem10](#), 2.8.1] und Referenzen darin).

Molekülbindungen

Bindende Molekülorbitale weisen eine endliche Elektronendichte zwischen den beiden Kernen auf. Ihre Energie liegt niedriger als die der entsprechenden atomaren Orbitale. Ergibt sich eine Knotenebene der Elektronendichte zwischen den Kernen, so heißt das Molekülorbital **antibindend**. Solche Zustände werden oft mit einem hochgestellten Stern gekennzeichnet. Folglich liegt auch die Energie des entsprechenden Zustandes höher als die Energie der beteiligten atomaren Orbitale. Gehören die atomaren Orbitale unterschiedlichen Symmetrietypen an und werden Überlappintegral [2.12](#) und Austauschintegral [2.13](#) folglich gleich Null, interagieren die atomaren Orbitale nicht und tragen nicht zu einer Molekülbindung bei. Man spricht von **nicht-bindenden** Orbitalen.

Um die Bindungsordnung zu bestimmen, wird die Anzahl an Elektronen in antibindenden Orbitalen von der in bindenden Orbitalen abgezogen. Übrig bleibt, je nach Konfiguration, eine bestimmte Anzahl an Elektronen in bindenden Orbitalen. Davon entspricht jeweils ein mit zwei Elektronen gefülltes bindendes Molekülorbital einer Bindung. Dies zeigt auch die Bedeutung der Valenzelektronen, also Elektronen in den äußersten Schalen. In den unteren Energieniveaus gleichen sich jeweils ein bindendes und ein antibindendes Orbital aus. Nur in den äußeren Schalen sind mehr bindende Orbitale von Elektronen besetzt und sorgen damit für die Molekülbindung.

Zylindersymmetrie

Im Gegensatz zu Wellenfunktionen von Atomen kann bei einem linearen Molekül keine Aufteilung der Gesamtwellenfunktion in einen Radial- und einen Winkelanteil vorgenommen werden [[HS10](#), S. 53]. Das Potential ist nicht mehr radialsymmetrisch, sondern hängt vom Polarwinkel ϑ ab. Dieser ist bezüglich der Molekülachse definiert, die im Allgemeinen die z-Achse des molekülfesten Koordinatensystems festlegt. Damit stellt die Drehimpulsquantenzahl l keine gute Quantenzahl mehr dar. Aufgrund der Rotationssymmetrie und der damit verbundenen Erhaltung der Projektion des

2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

Drehimpulsoperators auf die Molekülachse bleibt allerdings m_l als Quantenzahl. Da das Vorzeichen von m_l keinen Einfluss auf die Energie des molekularen Orbitals hat, dient bei zweiatomigen Molekülen die Quantenzahl $\lambda = |m_l|$ der Einordnung der Elektronenzustände.

Anschaulich kann dieser Zusammenhang mit dem Coulomb-Potential der Kerne beschrieben werden. Die Kerne befinden sich in einem starken elektrischen Feld, das die Ausrichtung der Drehimpulse beeinflusst (Stark-Effekt).

Nomenklatur der Elektronenkonfiguration

Für den elektronischen Zustand eines zweiatomigen Moleküls wird eine Nomenklatur verwendet, welche an die Bezeichnung der atomaren elektronischen Zustände angelehnt ist. Der Gesamtzustand des Moleküls mit mehreren Hüllenelektronen ist aus den Molekülorbitalen, welche jeweils einen Einelektronenzustand beschreiben, zusammengesetzt. Die Symbole für die Gesamtzustände zweiatomiger Moleküle sind daher nach folgendem Schema aufgebaut:

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

E Energetische Reihenfolge, meist bezeichnet mit X für den Grundzustand, dann folgen alphabetisch A, B, C, \dots

Multiplizität Der vorangehende Index bezeichnet die Multiplizität $2S + 1$ des Gesamtspins S aller Elektronen.

Λ Die Symmetrie wird mittels großer griechischer Buchstaben $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ bezeichnet. Sie geben den Anteil des Gesamtbahndrehimpulses M_L entlang der Molekülachse an. Es gilt $\Lambda = |M_L|$.

Ω Die Projektion des Gesamtdrehimpulses $J = L + S = \sum_i l_i + \sum_i s_i$ der aus i Elektronen zusammengesetzten Hülle auf die Molekülachse, um die er präzediert.

+/- Die Spiegelsymmetrie an einer Ebene, die die beiden Kerne enthält, wird durch einen hochgestellten Index „+“ im Fall von erhaltenem Vorzeichen der Wellenfunktion bei der Spiegelung oder „-“, sofern das Vorzeichen nicht erhalten ist, bezeichnet.

g, u Parität der Wellenfunktion, nur bei spiegelsymmetrischen Molekülen relevant, s.u.

Grundsätzlich beeinflussen komplett gefüllte molekulare Orbitale den molekularen Zustand nicht, da immer die Summe der jeweiligen Quantenzahlen betrachtet wird. Voll besetzte Orbitale ergeben daher immer den Zustand Σ^+ .

Parität

Die Wellenfunktion Ψ , welche den Zustand eines punktsymmetrischen Moleküls beschreibt (etwa ein homonukleares Molekül), kann entweder *gerade* oder *ungerade* sein. Diese Definitionen beschreiben die Symmetrie des entsprechenden Zustandes bei (Punkt-)Spiegelung seiner Kern- und Elektronenkoordinaten \vec{r} am Koordinatenursprung, also dem Mittelpunkt der Molekülbindung. Es gilt

$$\begin{aligned} \text{gerade: } \Psi_g(\vec{r}) &= \Psi_g(-\vec{r}) \\ \text{und ungerade: } \Psi_u(\vec{r}) &= -\Psi_u(-\vec{r}). \end{aligned} \quad (2.15)$$

Die Parität des Zustandes wird im Rahmen der oben beschriebenen Nomenklatur durch einen nachgestellten Index g oder u angegeben. Ein Molekülorbital mit σ -Symmetrie ist im *gerade*-Zustand bindend und im *ungerade*-Zustand antibindend. Weist das Molekülorbital eine π -Symmetrie auf, so beschreibt umgekehrt die *ungerade* Wellenfunktion den bindenden Zustand und die *gerade* Wellenfunktion den antibindenden.

2.1.5. Symmetrie von Molekülen

Die Auswirkung der Symmetrieeigenschaften eines Moleküls wird schon beim oben erklärten Begriff der Parität eines molekularen Zustandes deutlich. Die Möglichkeit der *geraden* und *ungeraden* Parität dieses Zustandes bedingt eine Aufspaltung seiner Energieeigenwerte. Moleküle mit mehr als zwei Atomen können aufgrund ihrer Symmetrie in verschiedene Klassen eingeteilt werden, wobei Moleküle, welche der gleichen Klasse angehören ähnliche Eigenschaften bezüglich ihrer Energieniveaus und möglicher Übergänge zwischen diesen Niveaus haben.

Eine Möglichkeit, diese Klassen zu ordnen und zu benennen ist die Schönflies-Symbolik. Diese Nomenklatur bezeichnet mögliche Symmetrieeoperationen, also im mathematischen Sinne Abbildungen, bei denen die Orientierung des Kerngerüsts wieder in sich selbst übergeht [siehe auch [Dem10](#), 5]. Dazu werden Symmetrieachsen und -ebenen sowie Drehspiegelsymmetrieachsen und Inversionszentren für das Molekül bestimmt und angegeben.

Im Rahmen dieser Arbeit werden diatomare Moleküle mit gleichen und verschiedenen Kernen betrachtet, zudem ein im Grundzustand lineares triatomares Molekül. Ein aus zwei unterschiedlichen Atomen zusammengesetztes Molekül gehört der Symmetriegruppe $C_{\infty v}$ an. Das bedeutet, dieses Molekül hat eine winkelunabhängige Rotationsachse und zudem unendlich viele (Spiegel-)Symmetrieebenen, welche die Rotationsachse enthalten. Ist das Molekül homonuklear, gehört der Symmetriegruppe $D_{\infty h}$ an. Zusätzlich zu Rotationssymmetrie hat dieses Molekül ein Inversionszentrum, den Masseschwerpunkt. Auch ein lineares, dreiatomiges Molekül mit Inversionszentrum wie etwa Kohlenstoffdioxid gehört der Gruppe $D_{\infty h}$ an. Die Anregung verschiedener

Schwingungsmoden dieses Moleküls (siehe [Abbildung 2.3](#)) kann die Symmetrie jedoch beeinflussen. Während die symmetrische Streckschwingung ν_1 die Symmetrie des Moleküls erhält, führt die asymmetrische Streckschwingung zum Verlust der Inversionssymmetrie, die Symmetriegruppe ist nun $C_{\infty v}$, wie bei einem heteronuklearen, diatomaren Molekül. Wird in dem Molekül jedoch die Biegeschwingung ν_2 angeregt, geht es über in die Symmetriegruppe C_{2v} , da es nun lediglich zwei vertikale Spiegelebenen gibt (x/z und x/y).

2.2. Übergänge zwischen Molekülzuständen

Je nach der Konfiguration der Elektronen kann sich also das Molekül in verschiedenen Zuständen befinden, welche auf verschiedenen Energieniveaus liegen. Um einen Übergang des Systems von einem in ein anderes Niveau anzuregen, muss folglich Energie zu- oder abgeführt werden. Dies funktioniert zum Beispiel über die Absorption oder die Emission elektromagnetischer Strahlung. Ein solcher Prozess kann zu einer Anregung in einen energetisch höher gelegenen Zustand oder sogar zur Ionisation des Moleküls, also dem Übergang eines (oder mehrerer) der Elektronen ins Kontinuum führen.

Von Interesse sind bei der Betrachtung solcher Prozesse unter anderem die Übergangswahrscheinlichkeiten. Daher wird im folgenden Abschnitt angesprochen, wovon diese abhängig sind und wie sie sich abschätzen lassen.

2.2.1. Strahlende Übergänge

Die elektromagnetische Strahlung wird über Photonen beschrieben und quantifiziert. Es gilt für die Energie eines Photons

$$E_\gamma = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \quad (2.16)$$

mit der Wellenlänge λ und der Frequenz ν . Für den Einphotonen-Übergang zwischen dem Anfangszustand ψ_i und dem Endzustand ψ_f , welche sich in ihrer Energie um $\Delta E = E_i - E_f$ unterscheiden, muss folglich ein Photon der Wellenlänge $\lambda = h c / \Delta E$ absorbiert werden, liegt der Anfangszustand energetisch niedriger als der Endzustand bzw. emittiert werden, liegt der Anfangszustand energetisch höher als der Endzustand.

Im Folgenden sollen einige Grundbegriffe der quantenmechanischen Beschreibung von Übergängen zwischen verschiedenen Zuständen angesprochen werden. Für ausführliche Erläuterungen sowie Rechnungen sei auf die Ausarbeitungen in [BJ90, 4] verwiesen.

Bei der folgenden Betrachtungsweise wird ein zeitabhängiger störungstheoretischer Ansatz verfolgt, bei dem das absorbierte oder emittierte Photon in Form eines elektrischen Feldes als kleine Störung des Potentials betrachtet wird. Der Hamilton-Operator, welcher in die Schrödinger-Gleichung eingeht, bekommt einen zeitabhängigen Anteil. Es ergibt sich eine zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = [\hat{H}_0 + \hat{H}'(t)] \Psi. \quad (2.17)$$

Der zeitabhängige Teil $\hat{H}'(t)$ des Hamilton-Operators enthält das Vektorpotential des elektromagnetischen Feldes, welches als Überlagerung ebener Wellen genähert werden kann. Ein Lösungsansatz für diese Gleichung ist ein Satz an Wellenfunktionen, welche aus den statischen Eigenfunktionen ψ_k mit einem zeitabhängigen Faktor aufgebaut sind

$$\Psi = \sum_k c_k(t) \psi_k(\vec{r}) e^{-i/\hbar E_k}. \quad (2.18)$$

Bei der Bestimmung der Koeffizienten $c_k(t)$ und der Berechnung der Wahrscheinlichkeit eines Übergangs vom Zustand ψ_i des Systems in den Zustand ψ_f zeigt sich, dass die Übergangswahrscheinlichkeit abhängig vom Matrixelement

$$M_{fi} = \langle \psi_f | e^{i\vec{k}\vec{r}} \vec{\epsilon} \cdot \nabla | \psi_i \rangle \quad (2.19)$$

ist [siehe zur Herleitung die Rechnung in BJ90, 4.2]. Daher wird M_{fi} auch „Übergangsmatrixelement“ genannt, es ist abhängig vom Vektorpotential des elektromagnetischen Feldes des Photons mit Ausbreitungsrichtung \vec{k} und Polarisationsrichtung $\vec{\epsilon}$, welches absorbiert bzw. emittiert wird.

Die im Übergangsmatrixelement enthaltene Exponentialfunktion, deren Reihenentwicklung $e^{i\vec{k}\vec{r}} = 1 + i\vec{k}\vec{r} + 1/2(i\vec{k}\vec{r})^2 + \dots$ lautet, kann mit der so genannten „Dipolnäherung“ deutlich vereinfacht werden. Die Näherung besteht darin, anzunehmen, dass sich das Strahlungsfeld im Bereich des Atoms in den Ortskoordinaten \vec{r} räumlich nicht ändert. Die Entwicklung $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ kann so wegen des sehr kleinen Wertes $kr \approx 2\pi/\lambda \cdot r$ gleich eins gesetzt werden. Das Übergangsmatrixelement reduziert sich zu $M_{fi} = \vec{\epsilon} \langle \psi_f | \nabla | \psi_i \rangle$. Nach Umformung ergibt sich daraus das „Dipolmatrixelement“

$$D_{fi} = \frac{i}{\hbar} \vec{\epsilon} \langle \psi_f | \hat{p} | \psi_i \rangle \quad (2.20)$$

mit dem Impulsoperator $\hat{p} = -i\hbar \nabla$. Aus der oben genannten Beziehung $kr \approx 2\pi/\lambda \cdot r$ lässt sich auch ableiten, dass die Dipol-Näherung dann gut funktioniert, wenn die Wellenlänge der Strahlung deutlich größer ist als die Größe der betrachteten Orbitale mit den Ortskoordinaten \vec{r} . Wird die Wellenlänge sehr kurz, dies beginnt etwa im

2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

Bereich der harten Röntgenstrahlung, kann die Dipolnäherung nicht mehr genutzt werden [HGL04].

Bei den im Rahmen durchgeführten Messungen wurden Photonen im Energiebereich von ca. 300 eV – 550 eV verwendet. Dies entspricht Wellenlängen im Bereich von $3.6 \text{ \AA} < \lambda < 6.6 \text{ \AA}$. Die internuklearen Abstände der hier untersuchten Moleküle betragen um 1 \AA (siehe auch [Tabelle 2.1](#)), damit sind ihre Ausmaße kleiner als die Wellenlänge der verwendeten Strahlung und es handelt sich um „Dipolübergänge“.

Die Absorptionsrate für ein Photon ist dann am höchsten, wenn die Energie des Photons genau der Energiedifferenz der beteiligten Zustände entspricht. Dies ergibt sich auch aus der Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten, siehe dazu [BJ90, 4.2]. Allgemein lässt sich die Übergangsrate R_{if} zwischen zwei Zuständen ψ_i und ψ_f berechnen mit „Fermis Goldener Regel“:

$$R_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_f) |M_{fi}|^2, \quad (2.21)$$

in die neben dem jeweiligen Übergangsmatrixelement auch die „Zustandsdichte“ $\rho(E_f)$ der Endzustände, also die Anzahl der Endzustände pro Energieintervall dE eingeht.

Auswahlregeln

Aus den Rechnungen ergibt sich, dass (Dipol-)Übergänge nicht zwischen beliebigen Energieniveaus stattfinden können [BJ90, 4.5]. Es gelten Auswahlregeln, welche sich aufgrund von Symmetrien und der Drehimpulserhaltung ergeben [siehe auch HS10, 15.4.2]. Es gilt für Dipolübergänge für den **Bahndrehimpuls** $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ und für den **Spin** $\Delta S = 0$. Zudem müssen Anfangs- und Endzustand eines Dipolübergangs unterschiedliche Parität aufweisen.

Das Franck-Condon-Prinzip

Betrachtet man den Übergang zwischen zwei Energieniveaus eines Moleküls, so müssen die möglichen Schwingungsanregungen der beteiligten elektronischen Zustände berücksichtigt werden. Unter Berücksichtigung der Born-Oppenheimer-Näherung (2.1.1) kann angenommen werden, dass die Kerne des Moleküls ihre Positionen während des elektronischen Übergangs nicht ändern. Der Kernabstand R bleibt also konstant, man spricht hier von einem „vertikalen“ Übergang in Hinsicht auf die Potentialkurven der Zustände (siehe [Abbildung 2.5](#)). Die Übergangswahrscheinlichkeit ist in dem Fall groß, wenn die Vibrationswellenfunktionen des Anfangszustandes und des Endzustandes möglichst gut überlappen. Diese Überlegung wird als „*Franck-Condon-Prinzip*“ bezeichnet. Gleichen sich die mittleren internuklearen Abstände R_0 der beiden Zustände, so werden Übergänge bevorzugt, bei denen sich das Vibrationsniveau nicht ändert (2.5a). Unterscheiden sich die mittleren internuklearen Abstände

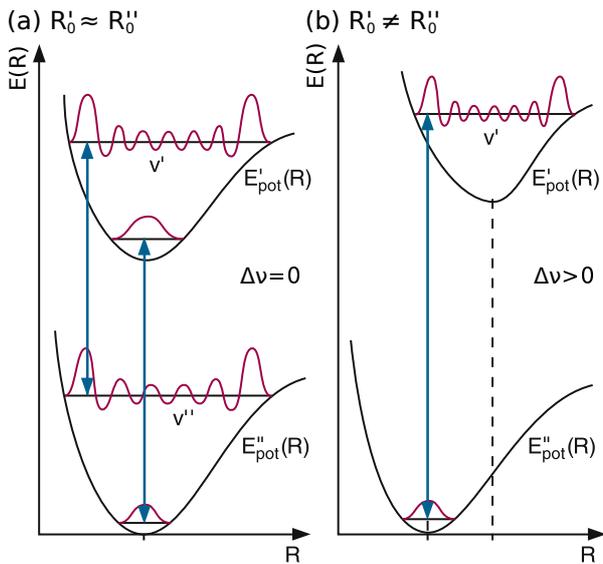


Abbildung 2.5.: Skizze zur Veranschaulichung des Franck-Condon-Prinzips [Dem06, Fig. 9.62]. Gezeigt sind die beiden Fälle (a) die mittleren internuklearen Abstände R'_0/R''_0 der beiden beteiligten Zustände sind gleich und (b) die Abstände R'_0/R''_0 unterscheiden sich. Die wahrscheinlichsten vertikalen Übergänge sind mit Pfeilen markiert. In Fall (a) werden Übergänge zwischen gleichen Vibrationsanregungen bevorzugt, da hier der Überlapp zwischen der Wellenfunktion des Anfangs- und des Endzustandes am größten ist. In Fall (b) findet hingegen ein elektronisch-vibronischer Übergang statt.

der beiden elektronischen Niveaus, so ändert sich meist das angeregte Vibrationsniveau (2.5b). Auch auf den Übergang von einem gebundenen auf einen Kontinuumszustand lässt sich das Franck-Condon-Prinzip anwenden, siehe dazu [Abbildung 2.2](#).

Quantenmechanisch formuliert findet man, wenn man mit Hilfe des elektrischen Dipoloperators das Übergangsmatrixelement der Molekülzustände $\Psi = \Phi R^{-1} \psi_v \phi_\gamma$, welche jeweils aus der elektronischen Wellenfunktion Φ , der Vibrationswellenfunktion ψ_v und der Rotationswellenfunktion ϕ_γ zusammengesetzt sind, berechnet (siehe [BJ90, 10.3] für die Herleitung)

$$\langle \Psi_f | \hat{D} | \Psi_i \rangle = \int \psi_{v,f}^* \phi_{\gamma,f}^* \vec{D}_{el}(R) \psi_{v,i} \phi_{\gamma,i} R^{-2} d\vec{R} \quad (2.22)$$

Die Annahme des Franck-Condon-Prinzips ist an dieser Stelle, dass der elektronische Teil des Dipolmatrixelements $\vec{D}_{el}(R) = -e \int \Phi_f^*(\sum_j r_j) \Phi_i d\vec{r}$ unabhängig vom Kernabstand R ist. Damit ist die Übergangsamplitude lediglich abhängig von dem Ausdruck

$$f_{v_f, v_i} = \int \psi_{v_f}^* \psi_{v_i} dR, \quad (2.23)$$

welcher „*Franck-Condon-Faktor*“ genannt wird. Der Franck-Condon-Faktor gibt also den Wert des Überlappintegrals der Vibrationswellenfunktionen des Anfangs- und Endzustandes des Übergangs an. Ist der Wert groß, sind die Vibrationswellenfunktionen also in hohem Maße deckungsgleich, so wird auch das Übergangsmatrixelement und damit die Übergangsrates [2.21](#) groß. Der Bereich der Endzustands-Potentialkurve, der über einen vertikalen Übergang aus dem Anfangszustand erreichbar ist, wird oft als „*Franck-Condon-Bereich*“ bezeichnet.

2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

Die Annahme des Franck-Condon-Prinzips, dass das elektronische Dipolmatrixelement \vec{D}_{el} unabhängig vom Kernabstand R ist, bedeutet, dass mit den Franck-Condon-Faktoren nur dann die Übergangswahrscheinlichkeit angegeben werden kann, wenn Übergänge in Systemen betrachtet werden, die abstandsunabhängig sind. Im Rahmen dieser Arbeit werden in [Kapitel 8](#) die Emissionswinkelverteilungen der Photoelektronen genauer untersucht. Diese sind aufgrund der entsprechenden elektronischen Dipolmatrixelemente in hohem Maße abhängig vom internuklearen Abstand der Kerne, sodass die Zerfallsraten beim betrachten hochdimensionaler Spektren (aufgelöst nach Vibrationsniveau und Winkel) deutlich vom Franck-Condon-Verhalten abweichen.

2.2.2. Photoionisation

Die Photoionisation ist ein Übergang aus einem wohldefinierten Zustand des Systems in einen Kontinuumszustand, in dem sich das Elektron mit einem bestimmten Impuls vom verbleibenden Ion weg bewegt [BJ90, 4.8]. Strahlt man ein Photon der Energie $E_\gamma = h\nu$, die größer als die Ionisationsschwelle IP des Moleküls ist, ein, so kann ein Elektron aus einem gebundenen Zustand ins Kontinuum befördert werden. Das Elektron trägt im Allgemeinen (sofern keine weitere Anregung des verbleibenden Ions stattfindet) den Überschuss der Photonenenergie als kinetische Energie

$$E_{e\nu} = h\nu - IP = \frac{\hbar^2 k_e^2}{2m_e} \quad (2.24)$$

mit dem Impuls des Elektrons k_e . Für die Photoionisation eines Moleküls ergibt sich unter Einbeziehung einer möglichen Vibrationsanregung des Anfangs- und des Endzustandes:

$$E_{e\nu} = h\nu - IP + E_{v,i} - E_{v,f}. \quad (2.25)$$

Für die Photoionisation aus der kernnahen Schale ist die gleichzeitige Vibrationsanregung ein typischer Effekt, welcher daraus resultiert, dass sich durch das fehlende Elektron die Ladungsverteilung der Hülle stark ändert [RKK⁺93]. Dies führt zu einer Änderung des molekularen Potentials, des internuklearen Abstandes und damit zur Vibrationsanregung (siehe [Abbildung 2.5b](#)).

Wie oben angesprochen, wird die Wahrscheinlichkeit zur Ionisation dann groß, wenn die Energiedifferenz zwischen zwei Zuständen mit der Photonenenergie getroffen wird. Für den Wirkungsquerschnitt der Photoionisation aus einem atomaren Orbital ψ_i in der Hauptschale n eines wasserstoffähnlichen Atoms ergibt sich in Dipol- und Born'scher Näherung² [HS08, Gl. 5.63]

$$\sigma = \frac{256\pi}{3} \alpha \frac{Z^5}{n^3} \frac{(h\nu - IP)^{3/2}}{(2h\nu)^5} a_0^2 \quad (2.26)$$

²Das Elektron wird als ebene Welle behandelt.

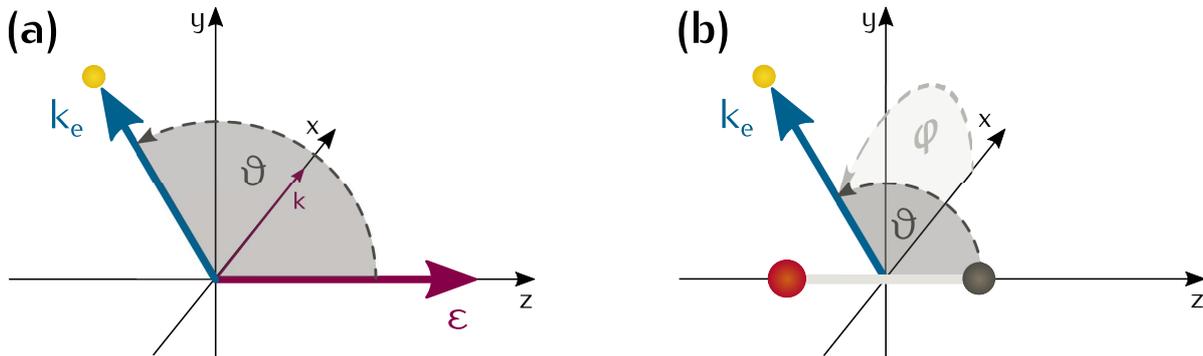


Abbildung 2.6.: Zwei Koordinatensysteme zur Beschreibung des Elektronen-Emissionswinkels nach Photoionisation. Der Polarwinkel ϑ des Elektronen-Impulsvektors \vec{k}_e wird in den differentiellen Wirkungsquerschnitten häufig verwendet. (a) zeigt das Laborkoordinatensystem, definiert über die Ausbreitungsrichtung \vec{k} und die Polarisationsrichtung $\vec{\epsilon}$ der Photonen. (b) zeigt das molekülfeste Koordinatensystem, bei dem die Molekülachse die z-Achse festlegt.

mit der Feinstrukturkonstante α und dem Bohr'schen Radius a_0 (atomare Einheiten). An der Ionisationsschwelle ist der Wirkungsquerschnitt gleich Null, ab dort wird er mit steigender Photonenenergie schnell maximal und fällt dann steil ab. Die Ionisationswahrscheinlichkeit ist für innere Orbitale (kleines n) am höchsten und fällt mit steigendem n immer weiter ab. Mit steigender Kernladungszahl wird die Photoionisation wahrscheinlicher.

All dies bietet die Möglichkeit, mit Photonen bekannter Energie Elektronen aus bestimmten Zuständen der Molekülhülle herauszulösen. Dazu ist ein schmalbandiger Photonenstrahl mit genau einstellbarer Photonenenergie in dem Bereich der entsprechenden Ionisationsschwelle nötig. Die 1s-Ionisierungsenergien kleiner Moleküle liegen im weichen Röntgenbereich bei einigen einhundert Elektronenvolt.

Emissionswinkel der Photoelektronen

Die Emissionswahrscheinlichkeit der Photoelektronen, welche in Summe mit dem Photoionisations-Wirkungsquerschnitt berechnet werden kann, ist auch abhängig vom Emissionswinkel im Laborkoordinatensystem. Dies liegt daran, dass das Feld eines Photons eine Vorzugsrichtung hat. Ein Photonenstrahl hat eine Ausbreitungsrichtung, welche durch den Wellenvektor \vec{k} angegeben wird und eine Polarisationsrichtung $\vec{\epsilon}$, welche die Richtung des elektrischen Feldes angibt. Für den differentiellen Wirkungsquerschnitt der Photoionisation mit linear polarisierten Photonen aus einem isotropen System gilt im Rahmen der Dipol-Näherung bezüglich des Raum-

2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

winkelelementes $d\Omega$

$$\frac{d\sigma_{hv,i}}{d\Omega} = \frac{\sigma_{hv,i}}{4\pi} (1 + \beta P_2(\cos \vartheta)) = \sum_{k=0,2} A_k P_k(\cos \vartheta) \quad (2.27)$$

mit dem nullten und zweiten Legendrepolynom $P_0(\cos \vartheta) = 1$ und $P_2(\cos \vartheta) = 1/2(3 \cos^2 \vartheta - 1)$ [HS08, 5.5.3], [Dil76]. ϑ bezeichnet den Emissionswinkel der Photoelektronen in Bezug auf die Polarisationsrichtung $\vec{\epsilon}$ (siehe [Abbildung 2.6a](#)). Für $\sigma_{hv,i}$ wird der absolute Wirkungsquerschnitt der Photoionisation, beispielsweise der in [Gleichung 2.26](#), eingesetzt. Dieser ist (aufgrund des Übergangsmatrixelementes) abhängig von der Energie der eingehenden Strahlung und dem Anfangszustand ψ_i . Der Parameter β bewegt sich im Wertebereich $[-1, 2]$. Er wird oft als Anisotropieparameter bezeichnet, da er angibt, wie sehr die Emissionswinkelverteilung der Photoelektronen von einer isotropen Verteilung ($\beta = 0$) abweicht. Sein Wert ist unter anderem abhängig von der Geometrie des gebundenen Zustandes, aus dem das Elektron stammt und von der Photonenenergie E_γ . Für die Photoionisation aus einem 1s-Orbital gilt $\beta = 2$. Damit ist die Emissionswahrscheinlichkeit parallel zum Polarisationsvektor $\vec{\epsilon}$ am höchsten und senkrecht dazu gleich null. Der Kontinuumszustand entspricht also einem Orbital mit der Drehimpulsquantenzahl $l = 1$.

Der Ausdruck in [Gleichung 2.27](#) gilt für die Photoionisation von Atomen und Molekülen, die isotrop im Raum ausgerichtet sind. Berücksichtigt man, wie die Molekülachse im Raum steht³, so verändert sich die erwartete Emissionswinkelverteilung. Da nun nicht mehr über die verschiedenen Ausrichtungen gemittelt wird, treten in der Emissionswinkelverteilung Strukturen hervor, die vorher nicht beobachtbar waren. Der differenzielle Wirkungsquerschnitt wird nun beschrieben durch

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{k=0}^{2l_{max}} \sum_m A_{km} Y_{km}(\vartheta, \phi) \quad (2.28)$$

mit dem maximalen Drehimpuls l_{max} des Zustandes des Photoelektrons und den Kugelflächenfunktionen Y_{lm} [Dil76]. Die Winkel ϑ und ϕ sind nun im molekülfesten Koordinatensystem definiert, dessen z-Achse die Molekülachse bildet (siehe [Abbildung 2.6b](#)). Im Vergleich zu [Gleichung 2.27](#) können nun mehr (bis $2 \cdot l_{max}$) und auch ungerade Kugelflächenfunktionen Y_{lm} zur Verteilung beitragen. Die Koeffizienten A_{km} der Legendrepolynome können berechnet werden mit Hilfe des Übergangsmatrixelementes. Sie hängen ab von der Photonenenergie sowie der Quantenzahlen des Drehimpulses l und seiner räumlichen Orientierung in z-Richtung m_l der beteiligten Zustände [DSD76, SAOY95]. Die Summen über die Quantenzahlen des Drehimpulses und der Drehimpulsprojektion zeigen, dass die ausgehende Elektronenwelle aus Komponenten zusammengesetzt ist, welche verschiedenen „Partialwellen“ ($l = 0, 1, 2, 3, \dots$

³Man spricht hier auch vom „Fixieren der Molekülachse im Raum“. In englischsprachigen Veröffentlichungen wird oft der Begriff „fix in space“ benutzt.

entspricht dabei einer s, p, d, f, \dots -Welle) entsprechen. Welche Anteile (abhängig von l und m) wie stark beitragen, ist wiederum abhängig von Anfangs- und Kontinuumszustand sowie E_γ .

Bezieht man nun zudem die Ausrichtung von Molekülachse, also der Quantisierungsachse des Systems, und dem Polarisationsvektor der ionisierenden Strahlung zueinander in die Rechnung ein, so hat dies Auswirkungen auf die Summe über die z -Projektion des Drehimpulses. Die beiden Extremfälle für die ausgehende Photoelektronenwelle sind

(a) Molekülachse parallel zum Polarisationsvektor, σ -Anregung

(b) Molekülachse senkrecht zum Polarisationsvektor, π -Anregung.

In Fall (a) gilt die Auswahlregel $\Delta m = 0$ und in Fall (b) $\Delta m = \pm 1$ [siehe für die rechnerische Herleitung z.B. Ker00, A.1.2]. Nach Rechnung [Dil76] ergibt sich aus Gleichung 2.28 für die Emissionswinkelverteilung im molekülfesten Koordinatensystem damit der vereinfachte Ausdruck

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{k=0}^{2l_{max}} A_k P_k(\cos \vartheta) \quad (2.29)$$

mit den Legendrepolynomen P_k . Dies gilt ausschließlich für zylindersymmetrische Moleküle, deren Achse senkrecht oder parallel zum Polarisationsvektor $\vec{\epsilon}$ ausgerichtet sind. Für die Berechnung der Koeffizienten A_k für σ und π -Anregungen siehe Gleichungen (3) und (4) in [SAOY95]. Möchte man eine experimentell ermittelte Emissionswinkelverteilung analysieren, können sie auch als Anpassungsparameter der Funktion an die Verteilung bestimmt werden. Stehen die Molekülachse und der Polarisationsvektor nicht parallel oder senkrecht zueinander, so ergibt sich die resultierende Verteilung als kohärente Überlagerung der Anteile der σ - und π -Anregung. Die erste Messung von Emissionswinkeln der Photoelektronen unterschieden nach σ - und π -Anregung wurde von Shigemasa et al. realisiert [SAOY95].

Ein Elektron, welches aus einem $1s$ -Orbital eines Moleküls ionisiert wird, kann aufgrund der Absorption des Photons maximal einen Drehimpuls von $1\hbar$ aufnehmen. Dass am Ende auch höhere Partialwellenanteile beobachtet werden können, liegt an der Streuung des Elektrons im molekularen Potential. Diese ist besonders stark, wenn die de Broglie-Wellenlänge ähnlich zum internuklearen Abstand des Moleküls ist (siehe [PDM12b, S. 7] und [CF66]).

2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

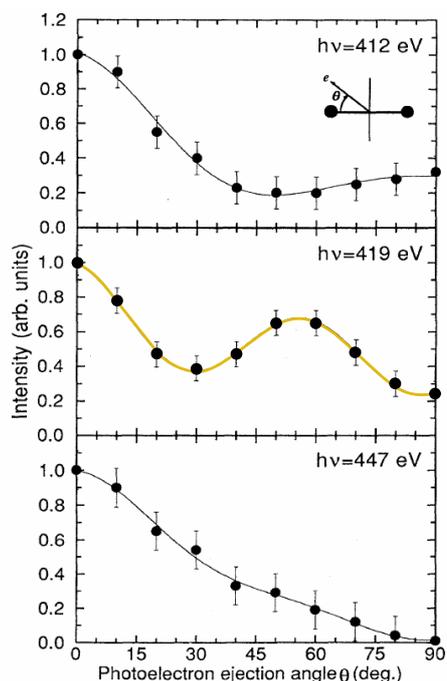


Abbildung 2.7.: Erste gemessene Emissionwinkelverteilung der Photoelektronen unter, auf und über der σ -Shape-Resonanz des Stickstoffmoleküls [SAOY95, FIG. 1]. Die Messung auf der Shape-Resonanz ($E_\gamma = 419$ eV) ist gelb hervorgehoben. Die Verteilung ändert sich aufgrund der Resonanz deutlich. An die Datenpunkte wurden Verteilungen nach Gleichung 2.29 angepasst. Auf der Shape-Resonanz überwiegt der Anteil der f -Partialwelle die anderen Partialwellenanteile deutlich. Dies ist zu sehen an dem charakteristischen Nebenmaximum bei $\approx 55^\circ$. Darüber und darunter werden hauptsächlich deutlich niedrigere Drehimpulsanteile angeregt [vgl. SAOY95, TABLE 1]. Die Verteilungen sind folglich weniger strukturiert.

Shape-Resonanzen

Bei der Photoelektronenspektroskopie eines Moleküls können durch die Interaktion der sich entfernenden Elektronenwelle mit dem komplizierten molekularen Potential und der sich ändernden Ladungsverteilung in der Hülle verschiedene Resonanzeffekte auftreten. Dazu zählen die Shape-Resonanzen [Pia99]. Aufgrund der anziehenden (Coulomb-Anziehung des Kernes) und abstoßenden (Abschirmung durch die Elektronenhülle, Zentrifugalkraft) Kräfte, denen das emittierte Elektron ausgesetzt ist, entsteht eine Potentialbarriere, in der das Elektron in einem quasigebundenen Zustand „gefangen“ sein kann. Die Barriere befindet sich am Rand des Moleküls und ist abhängig von dem molekularen Potential und damit besonders vom Kernabstand R . Die Form der Barriere beeinflusst die Energie des quasigebundenen Zustandes und damit die Überschussenergie, bei der die Shape-Resonanz auftritt [siehe Pia99, Fig. 1]. Durch die niedrige Potentialbarriere kann das Elektron schließlich tunneln und in das Kontinuum übergehen.

Die beobachteten Effekte sind über das Molekülpotential stark abhängig vom internuklearen Abstand der Kerne und damit auch vom Vibrationsniveau des verbleibenden Lochzustandes [DDW79]. Energetisch liegen die ersten Shape-Resonanzen typischerweise in der Nähe der Ionisationsschwelle. Ihre genaue Position ist auch abhängig von der Kernladungszahl der atomaren Bestandteile des Moleküls [Pia99, Fig. 3]. Die Resonanzen haben typischerweise eine Breite von einigen Elektronenvolt.

Für das Stickstoffmolekül ist bekannt, dass der antibindende Kontinuumszustand $3\sigma_u^*$

innerhalb der Potentialbarriere auftreten kann [HKR⁺01]. Das Elektron, welches nach der Ionisation aus dem 1σ -Orbital das Molekül als p-Welle ($l = 1$) verlässt, kann nun in diesem quasi-gebundenen Zustand, welcher $l = 3$ entspricht, eingefangen werden. Nach dem Tunneln ins Kontinuum verlässt es das molekulare Potential dann folglich als f-Welle, welche entlang der Molekülachse orientiert ist [Pia99, 4.2]. Dies konnte experimentell bestätigt werden, indem die Emissionswinkelverteilung der Photoelektronen unter, auf und über der Energie der Shape-Resonanz aufgenommen wurde (siehe [Abbildung 2.7](#)).

2.3. Auger-Zerfall

Der energetisch ungünstige Zustand, in dem sich das verbleibende Molekülion befindet, nach dem ein Elektron durch Photoionisation aus einem kernnahen Orbital entfernt wurde, zerfällt innerhalb von kurzen Zeitskalen. Hierbei kann ein strahlender Zerfall passieren, bei dem die überschüssige Energie in Form eines Photons abgegeben wird. Eine andere Möglichkeit der Abregung ist der Auger-Zerfall, bei dem ein weiteres Elektron emittiert wird. Der Ablauf dieses Zerfallsprozesses ist in [Abbildung 2.8](#) schematisch skizziert. Im ersten Schritt wird der angeregte Zustand des Atoms oder Moleküls produziert. Dies kann etwa wie hier gezeigt durch die Photoionisation aus einem tief liegenden Orbital geschehen. Das Loch wird durch ein Elektron aus einem energetisch höher liegenden Orbital aufgefüllt. Die Energie, die dabei frei wird (Differenz der potentiellen Energie der beiden Orbitale) geht durch die Coulomb-Wechselwirkung auf ein weiteres schwach gebundenes Elektron über. Dieses überwindet damit die Bindungsenergie des Orbitals, in dem es sich befindet und geht in das Kontinuum über. Es verbleibt ein doppelt positiv geladenes Ion, von dem sich das Photoelektron e_γ und das Auger-Elektron e_A weg bewegen. Die Energie des Auger-Elektrons lässt sich berechnen aus der Energiedifferenz der Potentiale des Anfangszustandes ψ_i und des Endzustandes ψ_f des Zerfalls und der Bindungsenergie des zweiten Elektrons. Es ergibt sich bezogen auf die Skizze in [Abbildung 2.8](#):

$$E_{e_A} = E_{\psi_i} - E_{\psi_f}. \quad (2.30)$$

Dabei beschreibt der Anfangszustand als „Lochzustand“ den einfach geladenen, angeregten Zustand des Atoms oder Moleküls. Dieser zerfällt unter der Emission des Auger-Elektrons zum zweifach ionisierten Endzustand. Können Ionisationsschritt und der Auger-Zerfall getrennt werden, spricht man von einem Zweistufenprozess („*Two-Step-Model*“). Dies setzt einen wohldefinierten Zwischenzustand, nämlich den Anfangszustand des Auger-Zerfalls ψ_i , voraus. Das Übergangsmatrixelement des Zerfalls von ψ_i nach ψ_f ist in diesem Fall gegeben durch

$$M_{if} = \left\langle \psi_f \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_i \right\rangle \quad (2.31)$$

2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

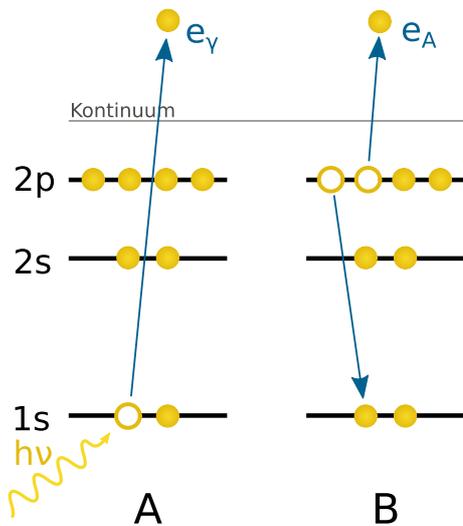


Abbildung 2.8.: Der Auger-Zerfallsprozess nach Photoionisation. Nach der Photoionisation aus einem tief liegenden Orbital (A) wird das Loch durch ein äußeres Hüllenelektron aufgefüllt (B). Durch Coulomb-Wechselwirkung wird die Energie auf ein anderes Elektron übertragen, welches damit die Ionisationsschwelle überwindet und ins Kontinuum übergeht. Es bleibt ein doppelt geladenes Ion, das Photoelektron e_γ und das Auger-Elektron e_A .

mit den Ortskoordinaten $r_{12} = |r_1 - r_2|$. Die Interaktion, die dadurch beschrieben wird, ist die Coulomb-Interaktion der beiden beteiligten Elektronen. Das Two-Step-Model gelangt an seine Grenzen, wenn die Photoionisation und der Auger-Zerfall nicht mehr unabhängig von einander betrachtet werden können. Ein Grund dafür kann zum Beispiel die Elektron-Elektron-Korrelation sein [WWB⁺03]. Bei der Behandlung als Einstufenprozess („One-Step-Model“) werden daher die Ionisation und der Auger-Zerfall als ein kohärenter Prozess betrachtet [BFT⁺08]. In diesem Rahmen kann auch die Lebensdauer-Vibrations-Interferenz (2.3.2) behandelt werden.

Spezialfälle des Auger-Zerfalls sind *Coster-Kronig-Übergänge*. Hier wird das Loch aus einem Elektron der selben Hauptschale aufgefüllt und ein Elektron aus einer weiter außen liegenden Schale emittiert. Stammt auch das emittierte Elektron aus der selben Hauptschale, handelt es sich um einen *Super-Coster-Cronig-Übergang*.

2.3.1. Auger-Zerfall in Molekülen

Der Auger-Zerfall ist besonders für leichte Elemente und damit auch für kleine Moleküle der bevorzugte Abregungskanal [CT91, NM12]. Betrachtet man den Auger-Zerfall in molekularen Systemen, so muss allerdings die Vibrationsanregung des Anfangszustandes ψ_i und des Endzustandes ψ_f mit berücksichtigt werden. Zudem liegen meist viele mögliche Anfangs- und Endzustände des Zerfalls so dicht beieinander, dass sie nur schwer oder gar nicht (siehe 2.3.2) im Spektrum getrennt werden können. Die Vibrationswellenfunktionen haben Einfluss auf die Auger-Zerfalls-Rate, welche mit Fermis Goldener Regel (Gleichung 2.21) berechnet werden kann.

Formuliert man die spektrale Intensität beim Einstufenprozess, so gehen die Raten der Photoionisation aus dem neutralen Grundzustand ψ_0 und die des Auger-Zerfalls

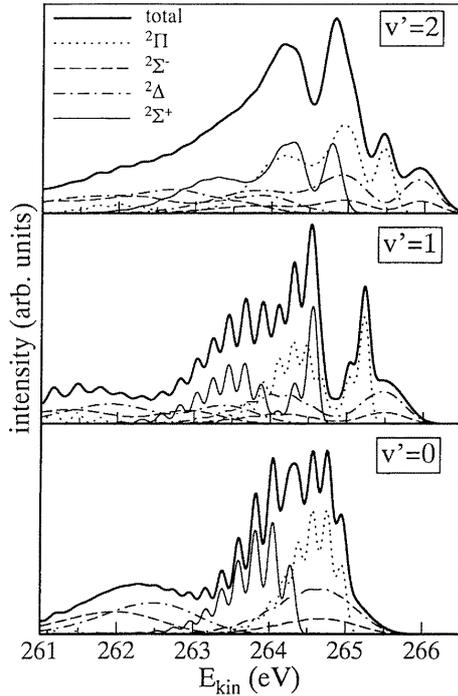


Abbildung 2.9.: Abhängigkeit der Auger-Zerfallsrate vom Vibrationsniveau des Anfangszustandes und vom Endzustand für den Auger-Zerfall von C 1s 2π angeregtem CO [PNK⁺97, Figure 4]. Die Spektren der verschiedenen erreichbaren Endzustände des Auger-Zerfalls sind mit unterschiedlichen Linienformen dargestellt, die durchgehende Linie zeigt jeweils die Summe der Beiträge der einzelnen Endzustände. Abhängig vom Vibrationsniveau v' des Anfangszustandes unterscheiden sich nicht nur die einzelnen Beiträge, sondern auch das Summenspektrum deutlich.

in die Gesamtintensität ein. Es gilt damit in der *One-center Approximation* (s.u.) die Kramers-Heisenberg-Gleichung

$$I_{0f} \propto \sum_f \left| \sum_i \frac{\langle \psi_f | \hat{M} | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \hat{D} | \psi_0 \rangle}{E_A - E_i + E_f + i\Gamma/2} \right|^2 \quad (2.32)$$

mit dem Dipoloperator \hat{D} für die Photoionisation und dem Operator \hat{M} , welcher die Interaktion von Anfangs- und Endzustand des Auger-Zerfalls beschreibt [CFRÄ⁺85]. Hier wird über die möglichen Anfangs- und Endzustände des Auger-Zerfalls summiert. An dieser Stelle wurde zudem angenommen, dass die Lebensdauer des Endzustandes lange ist im Vergleich zu der des Anfangszustandes Γ^{-1} , welcher schnell zerfällt und dass sich Γ zudem abhängig vom Kernabstand und der Energie nicht ändert (*Constant Γ approximation*, siehe [CFRÄ⁺85]). Die Kopplung der beiden Zustände beim Auger-Zerfall findet durch die Coulomb-Interaktion der beiden Elektronen statt und hängt damit von ihrem Abstand zu einander ab. Sie ist damit, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, proportional zu $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^{-1}$.

Ausgehend von verschiedenen Vibrationsniveaus des Anfangszustandes unterscheiden sich die Wahrscheinlichkeiten eines Auger-Übergangs auf einen wohldefinierten Endzustand. Dies ist in berechneten Spektren der Auger-Elektronenenergie E_A von Piancastelli et al. in [Abbildung 2.9](#) zu sehen und kann mit dem oben besprochenen Franck-Condon-Prinzip gut erklärt werden. Der Auger-Zerfall läuft so schnell ab, dass

2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

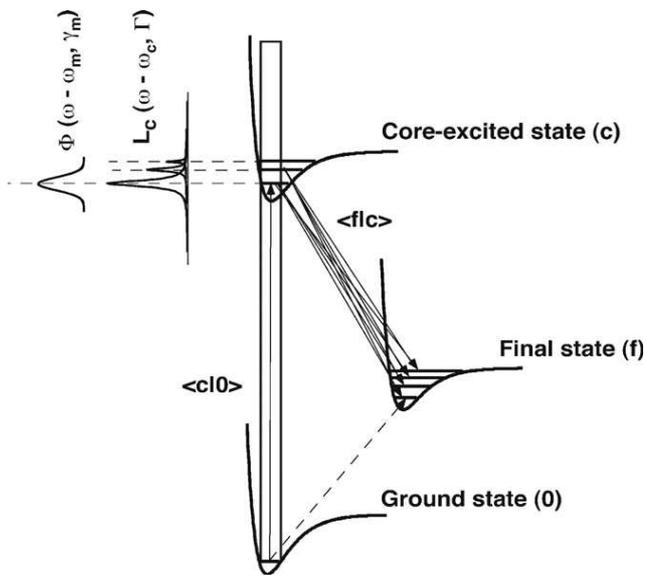


Abbildung 2.10.: Illustration der Lebensdauer-Vibrations Interferenz [FP11, Fig. 6]. Da die natürliche Linienbreite Γ des K-schalenangeregten Anfangszustandes (c) in der gleichen Größenordnung wie der Abstand der Vibrationsniveaus ist, überlappen die Vibrationsniveaus und werden kohärent angeregt (siehe die Verteilungen am linken Rand). Das führt zu verschiedenen möglichen Zerfallspfaden vom Grundzustand (0) zum Endzustand (f), die interferieren können.

der Kernabstand während des Zerfalls als konstant angenommen werden kann: Ist der Überlapp zwischen den vibrationsangeregten Wellenfunktionen des Anfangs- und Endzustandes groß, so steigt die Übergangswahrscheinlichkeit.

One-center Approximation

Bei dem Auger-Zerfall von 1s-ionisierten Molekülen trägt vornehmlich ein Teil der Wellenfunktion des Valenzelektrons zum Coulomb-Matrixelement des Auger-Zerfalls bei, nämlich der, der sich in der Nähe des angeregten Kerns befindet [SAK75]. Dieser Effekt beeinflusst stark, wann Auger-Zerfälle wahrscheinlich und wann weniger wahrscheinlich werden [NM12].

2.3.2. Lebensdauer-Vibrations Interferenz

Ist die Lebensdauer eines Zustandes in der gleichen Größenordnung wie die Zeit, welche sich über die Heisenbergsche Unschärferelation aus dem Abstand der Vibrationsniveaus des Zustandes ergibt, so kann es zur Lebensdauer-Vibrations Interferenz (LVI)⁴ kommen. Es wird also im Anregungsschritt des Auger-Zerfalls eine kohärente Überlagerung mehrerer Vibrationsniveaus des Anfangszustandes Ψ_i angeregt. Dies ist in [Abbildung 2.10](#) dargestellt (dort ist der Anfangszustand als (c) bezeichnet). Nun findet der Zerfall auf den Endzustand Ψ_f statt. Da es nun aufgrund der Überlagerung der Vibrationsniveaus unterschiedliche Wege vom neutralen Grundzustand Ψ_0 zum Endzustand Ψ_f des Systems gibt, interferieren diese, analog zu den verschiedenen Wegen, die zum Beispiel durch einen Doppelspalt oder Gitter möglich sind. Das

⁴Auch bekannt unter dem englischen Begriff *Lifetime Vibrational Interference*.

Interferenzmuster kann dann in den Energiespektren des Auger- und des Photoelektrons beobachtet werden [FP11]. Eine Anregung mit schmalbandigem Licht, dessen Bandbreite kleiner als die natürliche Linienbreite der angeregten Vibrationsniveaus ist, macht den Effekt deutlicher sichtbar [KKP⁺98].

Die LVI sorgt dafür, dass die Übergangsrates vom dem Verhalten, welches in einem Zweistufen-Prozess aufgrund des Franck-Condon-Prinzips zu erwarten wäre, abweicht. Dieser Effekt wurde zuerst bei der Analyse von Emissionsspektren kleiner Moleküle entdeckt und dann theoretisch beschrieben [GMK77]. Für die theoretische Beschreibung werden die Ionisation und der Auger-Zerfall als Einstufenprozess aufgefasst und die Franck-Condon-Faktoren (siehe Gleichung 2.23 in Abschnitt 2.2) zeitabhängig formuliert [CFRÅ⁺85].

Die 1s-Lochzustände einiger kleiner Moleküle erfüllen die Bedingung für starke Lebensdauer-Vibrations Interferenz. Hier sind die Abstände zwischen den Vibrationsniveaus sowie die natürliche Linienbreite dieser Niveaus fast gleich. Dies trifft vor allem für 1s-angeregten Sauerstoff zu. Hier ist das Verhältnis von natürlicher Linienbreite zum Abstand der Vibrationsniveaus nahezu 1:1. LVI-Effekte beeinflussen damit vor allem die Spektren von Auger-Zerfällen, bei denen als Anfangszustand O 1s⁻¹-Zustände stehen. Im Gegensatz dazu ist im Fall von N 1s- und C 1s-Anregungen in N₂ und CO der Unterschied zwischen den Linienbreiten und dem Abstand der Vibrationsniveaus so groß, dass der LVI-Effekt in den entsprechenden Spektren kaum zum Tragen kommt [GÅ99, 6.4]. In diesen Molekülen ist die natürliche Linienbreite meist kleiner als der Abstand der Vibrationsniveaus (siehe z.B. Tabelle 2.1).

Der Effekt der LVI tritt hier vor allem bei höheren Vibrationsanregungen auf. Dies hat zwei Gründe:

1. Die Wirkungsquerschnitt der Photoionisation aus dem neutralen Grundzustand ist für den Vibrationsgrundzustand eines 1s-Lochzustandes am größten. Eine Anregung dieses Zustandes wird wenig von den anderen Vibrationsniveaus beeinflusst. Wird jedoch ein höheres Vibrationsniveau angeregt, so ist dieses üblicherweise zum Teil von den niedrigeren Vibrationsniveaus mit höherer Intensität überlagert (siehe Abbildung 2.11).
2. Aufgrund der Anharmonizität des Morse-Potentials (Unterabschnitt 2.1.2, Seite 14) nimmt der Abstand der Vibrationsniveaus mit steigender Vibrationsanregung v ab. Dadurch wird das Verhältnis von natürlicher Linienbreite zum Abstand der Niveaus für LVI günstiger.

Abbildung 2.12 zeigt Energiespektren von Auger-Elektronen für den Zerfall von CO nach C 1s- und O 1s-Anregung für verschiedene Vibrationsniveaus des Auger-Anfangszustandes. Im Falle der C 1s-Anregung (links) ist das gemessene Spektrum kaum

2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

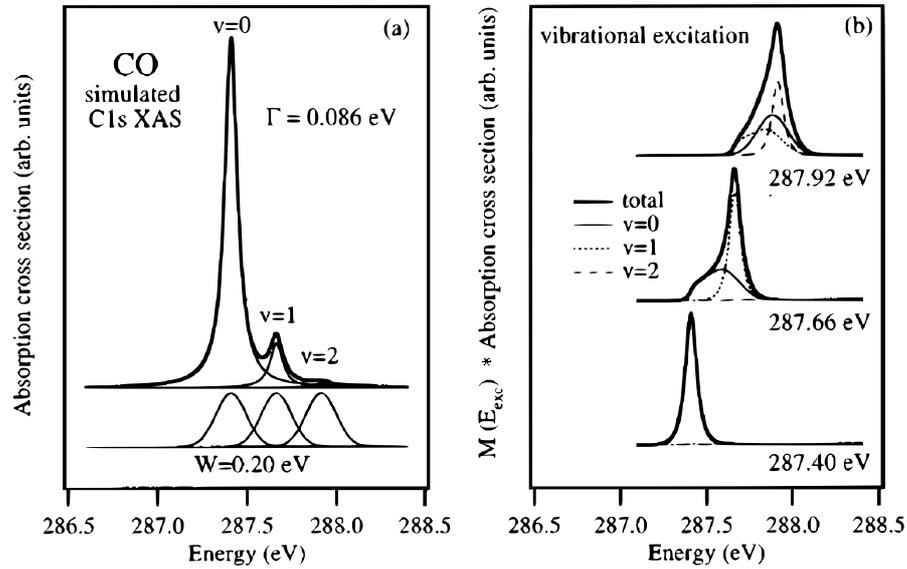


Abbildung 2.11.: (a) Simuliertes Röntgenabsorptionsspektrum für die Anregung eines C 1s-Lochzustandes von CO. (b) Verteilung der Anregungsenergie auf die verschiedenen Vibrationsniveaus bei der jeweiligen Nutzung der in (a) unten gezeigten Monochromatorfunktionen [SGG⁺97, FIG. 1]. Werden höhere Niveaus angeregt, ist die Verteilung auch von den Beiträgen der niedriger liegenden Niveaus beeinflusst.

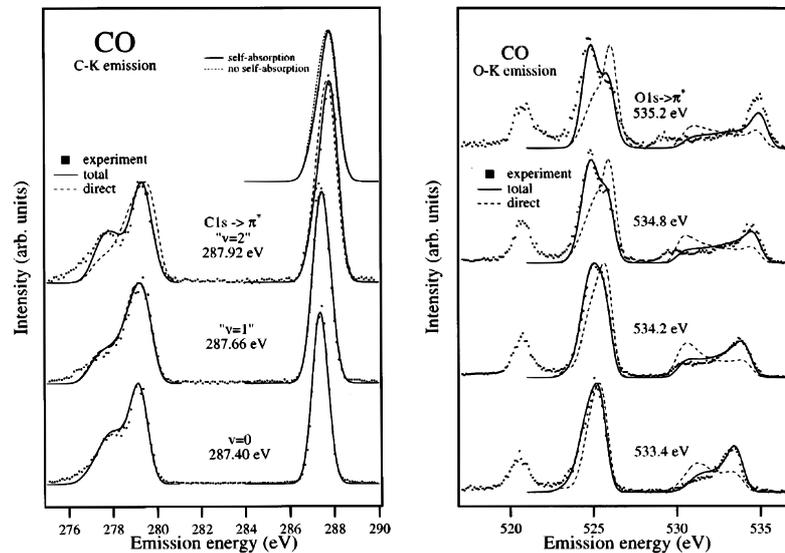


Abbildung 2.12.: Resonant X-Ray Scattering-Spektren aus [SGG⁺97, FIG. 5 & 6]. Die Punkte zeigen gemessene Daten, die gestrichelten Linien die simulierten Spektren ohne Einbeziehung der LVI, durchgehende Linien mit LVI. Der Effekt ist für die Anregung des C 1s-Lochzustandes (links) schwach, bei der Anregung des O 1s-Lochzustandes (rechts) beeinflusst die LVI die Verteilung, die beiden Kurven weichen daher deutlich von einander ab.

durch die Lebensdauer-Vibrations Interferenz beeinflusst. Erst bei der Anregung des zweiten Vibrationsniveaus $v' = 2$ des Lochzustandes weicht die ohne Einbeziehung der LVI simulierte Kurve (gestrichelt dargestellt) von den Messdaten ab. Anders stellt sich dies im Falle der Anregung des O 1s-Lochzustandes (rechts) dar, der einen kleineren Abstand der Vibrationsniveaus aufweist. Hier kann die Verteilung, vor allem für vibrationsangeregte Lochzustände, nur unter Einbeziehung der LVI gut nachvollzogen werden.

2.4. Dissoziation und Energieaufteilung

Der energetisch günstigste Zustand eines zum Beispiel nach dem Auger-Zerfall verbleibenden molekularen Dikations ist der, in dem beide Kerne einfach ionisiert verbleiben. Der Grund dafür ist, dass die Summe der beiden ersten Ionisierungsenergien der einzelnen Atome kleiner ist als die Summe der ersten und zweiten Ionisierungsenergie eines Kerns [EHK⁺04]. Aufgrund der beiden sich abstoßenden positiven Ladungen kommt es zur Dissoziation, an deren Ende zwei einfach ionisierte Fragmente verbleiben. Diese bewegen sich aufgrund der Coulomb-Abstoßung in entgegengesetzter Richtung voneinander weg.

Abbildung 2.13 zeigt die Potentialkurven des neutralen Grundzustandes von CO, des einfach ionisierten und angeregten Zustandes $C(1s^{-1})O^+$ und möglicher Endzustände des Auger-Zerfalls. Nach der Photoionisation mit einem Photon der Energie $E_\gamma = h\nu$ bewegt sich das Photoelektron mit der kinetischen Energie $E_{e_\gamma} = E_\gamma - IP$ von dem einfach positiven molekularen Ion weg. Je nachdem, in welches Vibrationsniveau das Molekülion bei der Photoionisation angeregt wird, ändert sich das Ionisationspotential und es steht mehr oder weniger Energie für E_{e_γ} zur Verfügung. Über das Spektrum der Photoelektronenenergie lässt sich also die Vibrationsanregung des Anfangszustandes bestimmen. Ein solches Spektrum ist in der Graphik oben links gezeigt. Die Maxima lassen sich den Vibrationsniveaus des Anfangszustandes zuordnen. Die Intensität der entsprechenden Maxima in diesem Spektrum ergibt sich aus den Franck-Condon-Faktoren (siehe Abschnitt 2.2, Gleichung 2.23) der Übergänge zwischen den jeweiligen Zuständen.

Das einfach ionisierte und angeregte Molekül zerfällt nach wenigen Femtosekunden über Auger-Zerfall auf einen der Endzustände $(CO)^{++}$. Dabei wird ein Auger-Elektron mit der kinetischen Energie E_A emittiert, die der Energiedifferenz des einfach ionisierten, angeregten Zustandes und des doppelt ionisierten Endzustandes entspricht (siehe Abschnitt 2.3). Der Zerfall kann dabei in einem metastabilen Zustand enden, der (lokale) Potentialminima aufweist, oder in einem dissoziativen Zustand, dessen Potentialkurve stetig abfällt. Die Vibrationswellenfunktionen der metastabilen und dissoziativen Zustände wurden oben besprochen (siehe Unterabschnitt 2.1.3). Die potentielle Energie der Zustände, die im Franck-Condon-Bereich des Auger-Zerfalls

2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

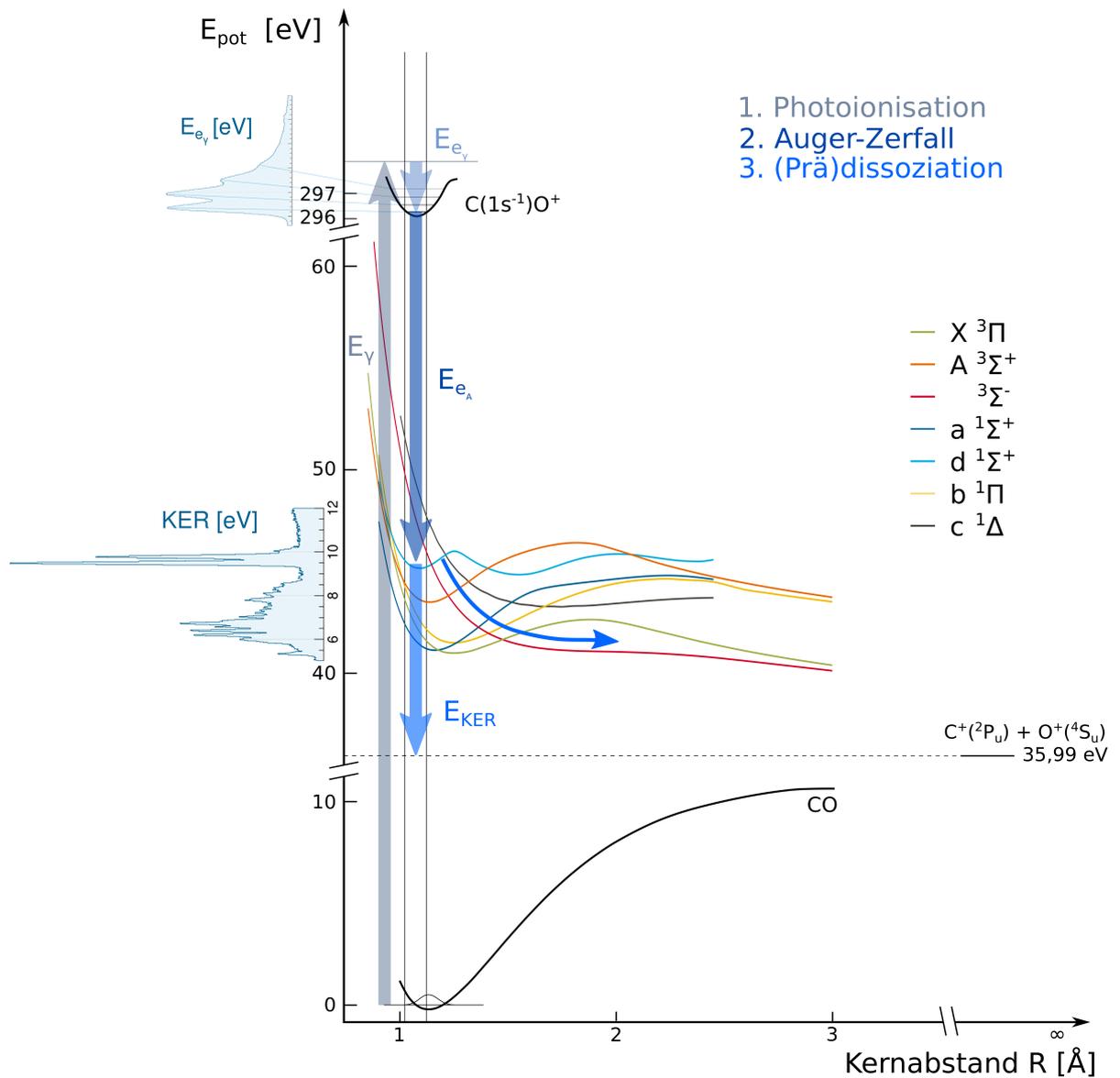


Abbildung 2.13.: Photoionisation, Auger-Zerfall und Dissoziation – Ablauf und Energieaufteilung im CO-Molekül. Die Vibrationsniveaus des Anfangszustandes des Auger-Zerfalls können im Spektrum der Photoelektronenenergie E_{e_γ} aufgelöst werden, die verschiedenen möglichen Endzustände und ihre Vibrationsanregung in der Energie des Auger-Elektrons oder der ionischen Fragmente (KER). Der Auger-Zerfall aus dem $C(1s^{-1})O^+$ -Zustand findet als vertikaler Übergang innerhalb des eingezeichneten Franck-Condon-Bereichs statt. Die Potentialkurve und Vibrationsniveaus des $C\ 1s$ -Lochzustandes stammen aus [KMK⁺97], die Kurven des neutralen Grundzustandes und des Endzustandes aus [EHK⁺04] und der dissoziative Grenzwert der Kurven aus [LDHF⁺89].

erreicht werden, liegt oberhalb der Dissoziationsenergie. Die Kerne des Moleküls entfernen sich folglich immer weiter voneinander, bis keine Molekülbindung mehr vorliegt und der dissoziative Grenzfall der getrennten Atome erreicht ist.

Die in der Bilanz $E_\gamma - E_{e_\gamma} - E_{e_A} - IP^{++}$ übrige Energie verbleibt zunächst als innere Energie des doppelt geladenen Molekülions. Bei der Dissoziation wird ein Teil oder der komplette Betrag in kinetische Energie der Ionen umgesetzt. Diese freigesetzte Energie wird zu Englisch als Kinetic Energy Release (**KER**) bezeichnet. Sie entspricht der Differenz zwischen der potentiellen Energie des Endzustandes und des dissoziativen Limits und enthält damit Informationen über den durch den Zerfall erreichten Endzustand. Enden die beiden einfach positiven atomaren oder molekularen Fragmente nach der Dissoziation nicht im Grundzustand, geht ihre Anregungsenergie vom **KER** ab. Das entsprechende dissoziative Limit liegt dann bei einer höheren potentiellen Energie. Das **KER**-Spektrum ist in [Abbildung 2.13](#) gezeigt. Die beiden größten Maxima des Spektrums lassen sich z.B. eindeutig den unteren Vibrationsniveaus des $d\ ^1\Sigma^+$ -Zustandes zuordnen. Für die energetisch niedriger liegenden Maxima ist die Zuordnung aufgrund der vielen überlappenden Endzustände schwieriger. Je nach Vibrationsniveau des Anfangszustandes unterscheidet sich zudem die Wahrscheinlichkeit, einen bestimmten Endzustand zu erreichen (siehe [Unterabschnitt 2.3.1](#), [Abbildung 2.9](#)). Dieser Effekt kann jedoch nur bei koinzidenter Messung des Photo- und Auger-Elektrons bzw. des Photoelektrons und des **KER** beobachtet werden.

2.4.1. Reflection Approximation

Mit der *Reflection Approximation* kann die Information über den internuklearen Abstand R des Moleküls zum Zeitpunkt des Zerfalls aus dem Spektrum des Kinetic Energy Release (**KER**) extrahiert werden [[SJC⁺12](#)]. Der Zusammenhang zwischen gemessenem **KER** und internuklearem Abstand R ist über die Potentialkurven der Endzustände wie etwa die in [Abbildung 2.13](#) gezeigten gegeben. Zerfällt das System auf einen Zustand wie etwa $^3\Sigma^-$, so wird dabei die Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Anfangszustand an der Potentialkurve des Endzustandes „gespiegelt“ und ergibt den **KER** [siehe zur Veranschaulichung [SJC⁺12](#), FIG. 2]. Aufgrund der Überlagerung von Beiträgen unterschiedlicher Endzustände und dissoziativer Limits zu der gemessenen Verteilung des **KER** bei einem Zerfall eines Moleküls ist eine solche Zuordnung im Detail jedoch oft schwierig oder gar unmöglich. In dem einfachsten denkbaren System H_2 gelang so allerdings zum Beispiel die Darstellung der Schwingungswellenfunktionen von H_2^+ [[SJC⁺12](#)]. Schmidt et al. zeigten mit diesem Experiment allerdings auch die Grenzen der Reflection Approximation. Dazu berechneten die Autoren den Überlapp zwischen einer bestimmten Vibrationswellenfunktion des Anfangszustandes ([2.14a](#)) und den Kontinuumswellenfunktionen des Endzustandes (siehe auch [Abbildung 2.2](#) zum Vergleich). Das Ergebnis ist in [Abbildung 2.14b](#) zu sehen. Der **KER** ergibt sich durch Integration über R im gezeigten Franck-Condon-

2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

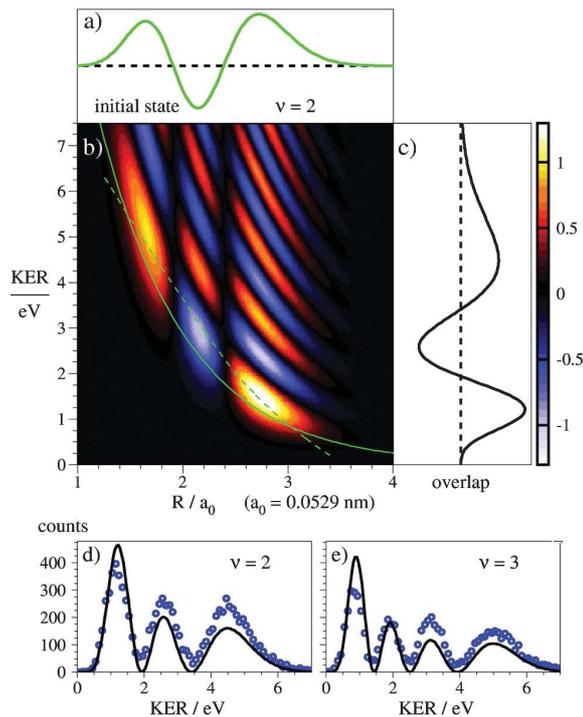


Abbildung 2.14.: Überlapp der Wellenfunktion des zweiten Vibrationsniveaus des Anfangszustandes (H_2^+) und der Kontinuumswellenfunktionen des Endzustandes ($\text{H}_2(b^3\Sigma_u^+)$) [SJC⁺12, FIG. 4]. **(a)** Vibrationswellenfunktion des Anfangszustandes. **(b)** Überlapp des Anfangszustandes mit den Kontinuumswellenfunktionen des Endzustandes im Franck-Condon-Bereich. Grün eingezeichnet: Funktion für die Reflection Approximation, durchgehend: „frozen core“, gestrichelt: „moving core“. **(c)** KER als Integration von (b) über R . **(d)** & **(e)** Vergleich der so berechneten Verteilung des KER mit gemessenen Daten.

Bereich als 2.14c. In die 2D-Verteilung in 2.14b sind zudem die Potentialkurven für die einfache Reflection Approximation als grüne Linien eingezeichnet (durchgehend: fester Kernabstand, gestrichelt: bewegliche Kerne, Details siehe [SJC⁺12]). Es zeigt sich, dass die Näherung der Spiegelung an der Potentialkurve lediglich für große internukleare Abstände (kleine KERs) zulässig ist. Bei den größeren Werten des KER, die nach der Näherung kleineren Abständen entsprechen sollten, gibt es jedoch Beiträge aus dem gesamten Integrationsbereich von R .

2.4.2. Axial Recoil Approximation

Die nach der Dissoziation gemessenen Impulsvektoren der ionischen Fragmente bieten mit Hilfe der *Axial Recoil Approximation* die Möglichkeit, die Struktur des Moleküls vor dem Aufbruch zu untersuchen. Aufgrund der Impulserhaltung entfernen sich die Coulomb-explodierenden Ionen in genau entgegengesetzte Richtungen⁵ voneinander. Es kann daher die räumliche Orientierung der Molekülachse aus den Impulsvektoren der Ionen rekonstruiert werden. Die Näherung lautet nun, dass die Dissoziation des Moleküls deutlich schneller verläuft als die Rotation des doppelt geladenen Molekülions. Soll zudem der Impulsvektor des Photoelektrons mit der Molekülachse in

⁵Der Impulsbeitrag des Photoelektrons ist aufgrund der kleinen Masse und Energie in diesem Fall vernachlässigbar.

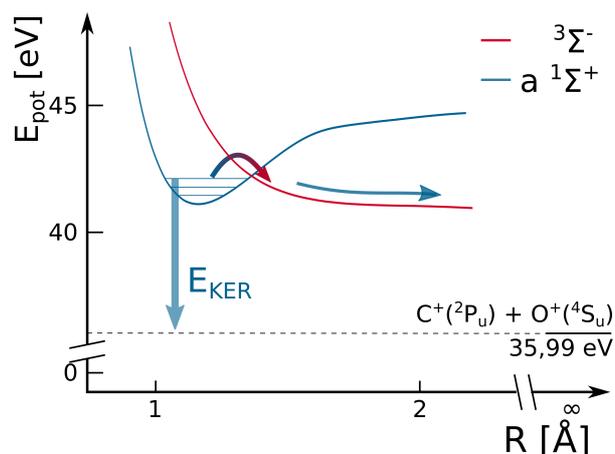


Abbildung 2.15.: Prädissociation durch Übergang auf eine repulsive Potentialkurve im CO-Molekül. Das System kann von dem metastabilen Zustand (blau) durch interne Umwandlung in einen dissoziativen Zustand (rot) übergehen. Die Übergangswahrscheinlichkeit hängt ab vom Überlapp der Vibrationswellenfunktionen der beiden Zustände.

Bezug gesetzt werden, so muss sogar die Summe aus Zerfallszeit und Dissoziationszeit diese Bedingung erfüllen.

Die Lebensdauer eines 1s-Lochzustandes beträgt wenige Femtosekunden (10^{-15} s), wie über die Heisenbergsche Unschärferelation aus den natürlichen Linienbreiten der entsprechen Zustände [z.B. zu finden in [NM12](#)] berechnet werden kann. Die Rotationsperiode eines Moleküls liegt im Bereich von Pikosekunden (10^{-12} s). Die Dissoziationszeit hängt auch davon ab, ob das Molekül in einen metastabilen oder in einen direkt dissoziativen Zustand zerfällt. Für niedrige Vibrationsniveaus der metastabilen Zustände sind die Lebensdauern deutlich kürzer als etwa die Lebensdauer des 1s-Lochzustandes [siehe dazu [EHK⁺04](#), Table 6].

Wie gut diese Näherung erfüllt ist, wurde für kleine Moleküle bereits untersucht [z.B. [WJH⁺01](#)]. Meist werden Bereiche des KER angegeben, in denen die Näherung zulässig ist. Für den Auger-Zerfall von CO $\text{C } 1\text{s}^{-1}$ versagt sie zum Beispiel für $\text{KER} < 10.2 \text{ eV}$.

2.4.3. Prädissociation

Befindet sich das System in einem Zustand, welcher zwar über der Dissoziationsenergie (dem dissoziativen Limit) liegt, aber eine Potentialbarriere aufweist, so kann er über *Prädissociation* zerfallen. Dazu gibt es unterschiedliche Möglichkeiten [siehe [Dem13](#)]. Ist die Potentialbarriere, die zur Dissoziation überwunden werden muss, klein und der Zustand liegt über der Dissoziationsenergie, spricht man von „Prädissociation durch Rotation“. Hier kann die Barriere durchtunnelt werden. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Tunnelprozess hängt von der Höhe und Breite der Barriere ab. Bei den in dieser Arbeit betrachteten Zerfällen ist vor allem die zweite Möglichkeit relevant: Wird die bindende Potentialkurve von einer repulsiven gekreuzt, so können die beiden Zustände aneinander koppeln und das System vom einen auf den anderen Zustand übergehen (siehe [Abbildung 2.15](#)). Die Wahrscheinlichkeit dafür hängt davon ab, wie groß der Überlapp der Vibrationswellenfunktionen (siehe [Unterabschnitt 2.1.3](#)) beider

Zustände ist. Dazu werden auch die Kontinuumswellenfunktionen der nicht gebundenen Zustände betrachtet. An einem Kreuzungspunkt zweier Potentialkurven ist der Überlapp und damit auch die Übergangswahrscheinlichkeit maximal.

Auch, wenn sich die Potentialkurven nicht kreuzen, kann der Übergang von einer auf die andere Kurve möglich sein. Dies passiert zum Beispiel, wenn die beiden Kurven über einen weiten Energiebereich dicht nebeneinander verlaufen. So kann auch ein Übergang zwischen zwei metastabilen oder zwei verschiedenen dissoziativen Zuständen stattfinden.

2.5. Eigenschaften der untersuchten Moleküle

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen an vier verschiedenen kleinen Molekülen durchgeführt: Das asymmetrische, zweiatomige Molekül Kohlenstoffmonoxid, die beiden symmetrischen, zweiatomigen Moleküle Stickstoff und Sauerstoff sowie das symmetrische, dreiatomige Molekül Kohlenstoffdioxid. All diese Moleküle stellen möglichst einfache Systeme dar, welche experimentell gut zu kontrollieren sind. Sie wurden in den vergangenen Jahren und Jahrzehnten eingehend spektroskopisch untersucht, daher sind die entsprechenden Energieniveaus, zwischen denen die Übergänge, welche hier untersucht werden sollen stattfinden, bekannt. Die entsprechenden Werte und spektroskopischen Konstanten für die $1s$ -Lochzustände, welche im Experiment die Anfangszustände der in den genannten Molekülen untersuchten Auger-Zerfälle darstellen, in [Tabelle 2.1](#) zusammengestellt. Weitere Besonderheiten, auf die bei der Untersuchung der einzelnen Moleküle zu achten ist, sind im Folgenden kurz erläutert.

Molekül	Zustand	IP [eV]	$\hbar\omega_0$ [meV]	$x\hbar\omega_0$ [meV]	R_0 [Å]	Γ [meV]
CO	C $1s^{-1}$	296.069(1)	308.7(10)	2.8(7)	1.079	96(2)
	O $1s^{-1}$	542.543(50)	230.8(10)	3.8(15)	1.167	171(4)
N ₂	N $1\sigma_u^{-1}$	409.82	297.9(29)	0.7*	1.0743(8)	124
	N $1\sigma_g^{-1}$	409.93	299.7(29)	0.5*	1.0798(7)	116
O ₂	$^4\Sigma^-$	543.39(5)	180(10)	1.8	1.2277	140(5)
	$^2\Sigma^-$	544.43(5)	145(5)	2.2	1.2689	140(5)
CO ₂	O $1s^{-1}$	541.254	309(1)		1.1193(3)	163(4)

Tabelle 2.1.: Spektroskopische Eigenschaften der untersuchten Moleküle. Werte für CO aus [PLF⁺07]; für N₂ aus [ENM⁺06], wobei die Werte mit (*) berechnet sind; für O₂ aus [SBF⁺08] und für CO₂ aus [HML⁺07], die Ionisationsschwelle aus [SUF⁺05].

Kohlenstoffmonoxid

Das gasförmige Kohlenstoffmonoxid ist zusammengesetzt aus einem Kohlenstoff- und einem Sauerstoffatom. Mit den sechs Elektronen des Kohlenstoffs und den acht des Sauerstoffs besteht die Molekülhülle des Kohlenstoffmonoxids aus 14 Elektronen. Die Elektronenkonfiguration des Moleküls im neutralen Grundzustand lautet $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2$. Das Molekül ist damit über eine Dreifachbindung stark gebunden. Die beiden $1s$ -Orbitale der Kerne bilden im Molekül das 1σ - und das 2σ -Orbital mit großem energetischen Abstand. Im neutralen Grundzustand beträgt der mittlere Kernabstand $R_0 = 1.128 \text{ \AA}$ [KMK⁺97]. Nach dem Auger-Zerfall ist eine Fülle verschiedener Endzustände möglich, von denen viele metastabil sind und über Prädissoziation zerfallen. Die Lebensdauer der metastabilen Zustände unterscheidet sich deutlich. Messungen an einigen wenigen zugänglichen Niveaus lieferten Werte von wenigen Nanosekunden bis zu Mikrosekunden [EHK⁺04, 2.1]. Rechnungen von Eland et al. ergaben, dass je nach angeregtem Vibrationsniveau auch deutlich kürzere Prädissoziationszeiten möglich sind [EHK⁺04, Table 6].



Die $1s$ -Lochzustände am Kohlenstoffkern (2σ) und am Sauerstoffkern (1σ) des Kohlenstoffmonoxids unterscheiden sich deutlich in ihren Eigenschaften (siehe [Tabelle 2.1](#)). Aufgrund des kleineren Abstandes der Vibrationsniveaus ist bei einem Auger-Zerfall des O $1s^{-1}$ -Zustandes eine deutlich stärkere LVI zu erwarten als bei der Anregung durch Ionisation aus dem C $1s$ -Orbital (siehe auch [Unterabschnitt 2.3.2](#) und [CFRÄ⁺85]).

Stickstoff

Im neutralen Grundzustand des Stickstoffmoleküls beträgt der mittlere internukleare Abstand 1.0977 \AA [ENM⁺06]. Die Elektronenkonfiguration dieses Zustandes lautet $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_g)^4(3\sigma_g)^2$, damit liegt eine Dreifachbindung vor. Da das N_2 -Molekül symmetrisch ist, liegen die $1\sigma_g$ und $1\sigma_u$ -Zustände sehr dicht beieinander, so dass sie fast entartet sind. [Abbildung 2.16](#) zeigt die Potentialkurven der beiden Zustände nach [ENM⁺06]. Die *gerade*- und *ungerade*-Zustände sind in der potentiellen Energie lediglich um ca. 100 meV getrennt. Ihre natürlichen Linienbreiten hingegen betragen 116 meV für den $1\sigma_g^{-1}$ -Zustand und 124 meV für den $1\sigma_u^{-1}$ -Zustand. Zu beachten ist zudem, dass die Potentialminima dieser beiden Zustände bei unterschiedlichen Kernabständen des Stickstoffmoleküls liegen. Im dem 1σ -Zustand ungerader Parität ist der Gleichgewichtsabstand der Kerne kleiner als in dem mit gerader Parität. Dieser Unterschied beläuft sich nach den Rechnungen und Messungen von Ehara et al. auf $5 \times 10^{-3} \text{ \AA}$.



2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

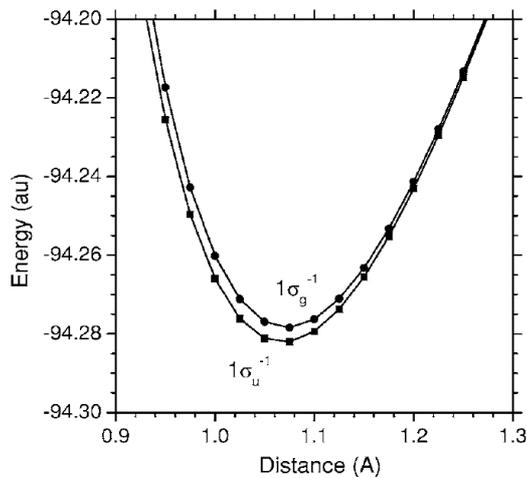


Abbildung 2.16.: Berechnete Potentialkurven der N_2 $1\sigma^{-1}$ Zustände gerader und ungerader Parität aus [ENM⁺06]. Der internukleare Abstand der beiden Zustände unterscheidet sich minimal und der Abstand in der potentiellen Energie beträgt lediglich 100 meV.

Die Zerfallswahrscheinlichkeiten dieser angeregten Lochzustände können sich also je nach Überlapp ihrer Wellenfunktionen mit dem jeweiligen Endzustand leicht unterscheiden. Dies wurde von Semenov et al. experimentell bestätigt [SST⁺10, C.].

Trotz des nur sehr geringen Energieunterschiedes der Zustände $1\sigma_g^{-1}$ und $1\sigma_u^{-1}$ tritt bei der Betrachtung der Emissionswinkelverteilung der Photoelektronen im Bereich der Shape-Resonanz (siehe [Unterunterabschnitt 2.2.2](#), S. 32) ein Unterschied zu Tage. Hergenahn et al. konnten zeigen, dass die Shape-Resonanz fast ausschließlich für die Emission aus dem $1\sigma_u$ -Orbital zu beobachten ist [HKR⁺01]. Die entsprechenden Emissionswinkelverteilungen wurden danach von Rolles et al. gezeigt [RBC⁺05].

Sauerstoff

Der stabile neutrale Grundzustand des Sauerstoffmoleküls ${}^3\Sigma_g^-$ befindet sich im Gleichgewicht bei dem internuklearen Abstand $R_0 = 1.207 \text{ \AA}$ und hat die Elektronenkonfiguration $[1\sigma_g^2 1\sigma_u^2](2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^2$ [BFT⁺08, 2.]. Das Molekül ist im Grundzustand folglich doppelt gebunden.



Sauerstoff hat in diesem Zustand eine „offene“ Schale, da die π -Orbitale nicht vollständig besetzt sind. In [Abbildung 2.17](#) ist ein Spektrum der Bindungsenergien der Zustände gezeigt, die bei Photoionisation aus der K-Schale eines der Sauerstoffkerne des Moleküls erreicht werden können. Bei kleineren Bindungsenergien liegt ein Maximum, welches dem Zustand ${}^4\Sigma^-$ entspricht. Der mittlere internukleare Abstand der beiden Sauerstoffatome beträgt für diesen Quartett-Zustand 1.2277 \AA . Aufgrund der Symmetrie des O_2 -Moleküls ist der Quartett-Zustand, ähnlich wie der $1\sigma^{-1}$ -Zustand des Stickstoffmoleküls, nach der Parität der Wellenfunktionen in ${}^4\Sigma_g^-$ und ${}^4\Sigma_u^-$ aufgespalten. Die g - und u -Zustände liegen nach theoretischen Rechnungen energetisch 50 meV von einander getrennt [SBF⁺08]. Die entsprechen-

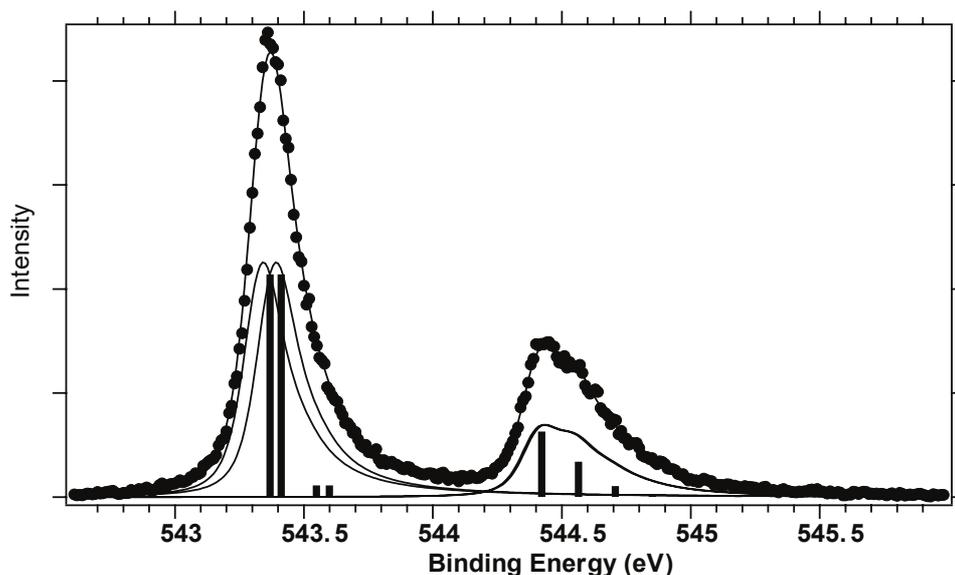


Abbildung 2.17.: Bindungsenergien der unterschiedlichen Energieniveaus des K-Schalenlochs von O_2 aus [SBF⁺08]. Die Punkte zeigen die Messdaten, mit den Balken sind die Positionen der Vibrationsniveaus der beiden elektronischen Zustände $^4\Sigma^-$ und $^2\Sigma^-$ angezeigt. Aufgrund der Symmetrie des Moleküls sind die Zustände in g und u aufgespalten. Dieser Effekt ist jedoch nur im Falle von $^4\Sigma^-$ groß genug, um hier dargestellt zu werden.

den Gleichgewichtsabstände R der beiden Molekülkerne unterscheiden sich jedoch lediglich um $2.8 \text{ m}\text{\AA}$ ($R_0(^4\Sigma_u) = 1.2292 \text{ \AA}$ und $R_0(^4\Sigma_g) = 1.2264 \text{ \AA}$) [SBF⁺08, Table 1].

Bei einer um 1.04 eV höheren Bindungsenergie liegt der Dublett-Zustand $^2\Sigma^-$ mit einem mittleren internuklearen Abstand von 1.2689 \AA . Auch hier werden die Zustände *gerader* oder *ungerader* Parität angeregt, ihr energetischer Abstand liegt allerdings lediglich bei 7 meV . Damit ist die Aufspaltung hier deutlich kleiner als die natürliche Linienbreite der Vibrationsniveaus. Diese liegen für den $^2\Sigma^-$ -Zustand um $145(5) \text{ meV}$ getrennt, die natürliche Linienbreite beträgt $140(5) \text{ meV}$. Es kommt also zu starker LVI (siehe Unterabschnitt 2.3.2).

Kohlenstoffdioxid

Das lineare, dreiatomige Molekül Kohlenstoffdioxid ist im neutralen Grundzustand linear und spiegelsymmetrisch. Der Gleichgewichtsabstand der beiden C-O Bindungen beträgt in diesem Zustand 1.162 \AA [HNT⁺06]. Aufgrund der



Spiegelsymmetrie treten wie bei den Molekülen N_2 und O_2 jeweils gerade und ungerade Zustände auf. CO_2 hat als dreiatomiges Molekül im Vergleich zu den vormals

2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

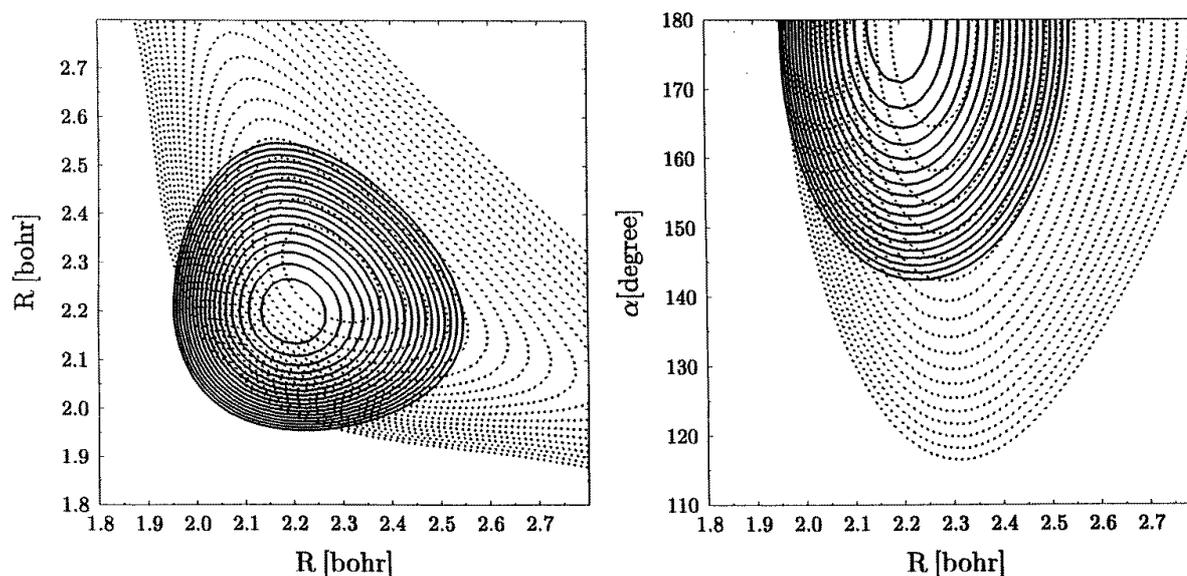


Abbildung 2.18.: Potentialflächen der Grundzustände von CO_2 (dunkle, durchgehende Linie) und CO_2^{++} ($X^3\Sigma_g^-$, helle, gestrichelte Linie). In der linken Graphik ist der Winkel zwischen den Bindungen auf $\alpha(\text{OCO}) = 180^\circ$ festgelegt, in der rechten Graphik hingegen wurde eine der Bindungslängen $R(\text{C} - \text{O})$ auf $2.3 a_0$ fixiert. Die Normalkoordinate der symmetrischen Streckmode ν_1 liegt im linken Bild auf der Geraden $y = x$, die der asymmetrischen Streckmode ν_3 auf der Geraden $y = -x + b$, die das jeweilige Potentialminimum kreuzt. Die Normalkoordinate der Biegeschwingung ν_2 hingegen liegt im rechten Bild senkrecht bei dem entsprechenden Wert von R .

genannten Beispielen jedoch mehr Freiheitsgrade, die die Spektren der Fragmente beeinflussen. Im neutralen Grundzustand sind verschiedene Schwingungsmoden möglich (siehe [Unterabschnitt 2.1.3](#)). Durch Anregung der asymmetrischen Streckschwingung ν_3 wird die Spiegelsymmetrie des Moleküls gebrochen. Die Biegeschwingungen führen dazu, dass das Molekül aus seiner im Gleichgewicht linearen Anordnung heraus schwingt. Der energetische Abstand $\hbar\omega_0$ der Vibrationsniveaus der verschiedenen Moden im Grundzustand unterscheidet sich deutlich, er liegt bei 165 meV für die symmetrische Streckschwingung ν_1 (σ_g), bei 83 meV für die Biegeschwingungen ν_2 (π_u) und bei 291 meV für die asymmetrische Streckschwingung ν_3 (σ_u) [KKM+97]. Die Potentialflächen des neutralen Grundzustandes von CO_2 und des Grundzustandes von CO_2^{++} sind in [Abbildung 2.18](#) gezeigt. Die Normalkoordinate der asymmetrischen Streckschwingung ν_3 kreuzt das Potentialminimum im linken Diagramm mit der Steigung $m = -1$. Die Normalkoordinate der symmetrischen Streckschwingung ν_1 hingegen liegt senkrecht dazu auf der Linie mit der Steigung $m = 1$. Die Normalkoordinate der Biegeschwingung ν_2 liegt in der rechten Abbildung senkrecht bei dem entsprechenden Wert für den Kernabstand R .

2.5. EIGENSCHAFTEN DER UNTERSUCHTEN MOLEKÜLE

	R_0^+ [Å]	$R_{\nu'_3=0}^+$ [Å]	$R_{\nu'_3=1}^+$ [Å]	$R_{\nu'_3=2}^+$ [Å]	$R_{\nu'_3=3}^+$ [Å]
C-O ₍₁₎	1.205	1.183	1.233	1.280	1.320
C-O ₍₂₎	1.119	1.141	1.091	1.044	1.004

Tabelle 2.2.: Internukleare Abstände des O 1s-ionisierten CO₂-Moleküls in der asymmetrischen Streckschwingung ν'_3 , berechnet unter Näherung unbeweglicher Kerne [HNT⁺06, 4.]. C-O₍₁₎ und C-O₍₂₎ bezeichnen die beiden in diesem Fall verschiedenen Bindungen des Moleküls.

Über die vibronische Kopplung (siehe [Abschnitt 2.1.3](#), S. 18) ist es bei der Photoionisation aus der 1s-Schale eines der Sauerstoffkerne des Moleküls im neutralen Grundzustand möglich, die asymmetrische Streckschwingung anzuregen, obwohl der Übergang eigentlich Dipol-verboden wäre. Dies wurde theoretisch vorhergesagt [DC77] und später experimentell bestätigt [KKM⁺97]. Kivimäki et al. zeigten dabei, dass der Anteil der angeregten symmetrischen Streckschwingung ν'_1 bei der O 1s-Photoionisation sehr klein ist und das Photoelektronenspektrum abseits vom Vibrationsgrundzustand deutlich von der antisymmetrischen Mode ν'_3 dominiert ist. Die Anregung dieser Vibrationsmode führt allerdings dazu, dass die beiden Sauerstoffatome nicht mehr äquivalent sind. Die beiden im Grundzustand der Symmetrie $D_{\infty h}$ fast entarteten Orbitale $1\sigma_g$ und $1\sigma_u$ gehen in der Punktgruppe $C_{\infty v}$ über in die getrennten Orbitale 1σ und 2σ . Dabei ist die Ionisation aus dem 2σ -Orbital wahrscheinlicher, weil das System in einem stabileren Zustand verbleibt. Da jedoch eine inkohärente Überlagerung des Lochs an jeweils einem Sauerstoffkern angeregt wird, ist der Gesamtzustand trotzdem symmetrisch [KKM⁺97].

In [Tabelle 2.2](#) sind die charakteristischen internuklearen Abstände im O 1s-ionisierten CO₂-Molekül angegeben. Diese wurden unter der Näherung der starren Kerne berechnet für den Fall, in dem die asymmetrische Streckschwingung ν'_3 angeregt wurde [HNT⁺06]. Schon die Gleichgewichtsabstände R_0^+ unterscheiden sich. Mit steigender Vibrationsanregung dehnt sich die längere der beiden Bindungen C-O₍₁₎ immer weiter, während die kürzere C-O₍₂₎ immer weiter gestaucht wird.

POST COLLISION INTERACTION

Bei der Untersuchung der Spektren von Autoionisationselektronen nach Ionenstoß-Anregung fiel bereits vor über 50 Jahren eine Abweichung der Spektrallinien von den eigentlich erwarteten Lorentz-Profilen ([Gleichung 7.19](#)) auf. Anstatt ein schmales, symmetrisches Profil mit einem Maximum bei der Energie, welche der Differenz der Potentiale der beiden beteiligten Zustände entspricht aufzuweisen, sind die gemessenen Spektrallinien asymmetrisch verzerrt und verbreitert. Die beobachteten Maxima waren zu kleineren Energien hin verschoben. Die Reaktion, welche betrachtet wurde, läuft dabei wie folgt ab:



Ein langsames Ion I stößt mit einem neutralen Atom A und regt dieses durch den Stoß an. Das angeregte Atom A^* zerfällt nach kurzer Zeit und emittiert dabei ein schnelles Elektron e_A . Es verbleibt ionisiert als A^+ . Zuerst versuchten Barker und Berry im Jahr 1966, diesen Effekt, den sie experimentell nachgewiesen hatten, auch theoretisch zu erklären [[BB66](#)]. Sie vermuteten eine Coulomb-Interaktion des durch Autoionisation emittierten Elektrons e_A mit dem langsamen, anregenden Ion I (siehe [Abschnitt 3.1](#)).

Einige Jahre später wurde der Effekt auch in den Spektren der emittierten Elektronen nach einer Anregung durch Elektronenstoß bemerkt [[HCC⁺74](#)]. Der Prozess läuft analog zum Ionenstoß (3.1) ab, lediglich das Ion I wird durch ein langsames Elektron e_S ersetzt:



Die Asymmetrie der Spektrallinien der beobachteten schnellen Elektronen war allerdings im Vergleich zu denen nach Ionenstoßanregung beobachteten gespiegelt. Auch die Energieverschiebung fand hier zu größeren Energien hin statt. Die Erklärung von Barker und Berry über die Interaktion mit dem anregenden Teilchen schien also zuzutreffen, lediglich aufgrund der entgegengesetzten Ladung war der Effekt umgekehrt. Diese Energieverschiebung wurde daher von Hicks et al. als Post Collision Interaction (PCI) bezeichnet [[HCC⁺74](#)]. Es wird also die Interaktion der geladenen Teilchen nach dem eigentlichen anregenden Stoß betrachtet.

3. POST COLLISION INTERACTION

Findet die Anregung des Atoms A durch Photoionisation aus einer inneren Schale statt läuft der Prozess ab als:



Der einzige Unterschied in der Interaktion im Vergleich zu PCI nach Elektronenstoßanregung (Gleichung 3.2) ist, dass das Atom schon nach dem Anregungsschritt einfach positiv geladen ist und sich durch die Emission des Auger-Elektrons die Ladung auf zweifach positiv ändert.

Kuchiev und Sheinerman fassten schließlich all die oben genannten Prozesse zusammen zu [KS89]:



Durch den inelastischen Stoß von X und Y werden die Teilchen A und D produziert. D befindet sich dabei in einem quasistationären Zustand und zerfällt schließlich in B und C . Es werden also drei geladene Teilchen A , B , C produziert, deren Interaktion analysiert werden muss, um die beobachteten Energieverschiebungen zu erklären.

In den Jahren und Jahrzehnten nach der Entdeckung wurden verschiedene theoretische Modelle entwickelt, um diese Interaktion der Teilchen zu untersuchen und die Energiespektren der in Reaktionen wie Gleichung 3.1 - 3.4 produzierten Elektronen nachzuvollziehen. Nach dem oben angesprochenen klassischen und sehr empirischen Modell von Barker und Berry (siehe auch Abschnitt 3.1), wurden die ersten semiklassischen Modelle formuliert [MNT76, MNT77, Nie77] (siehe Abschnitt 3.2). Diese frühen Modelle nutzten die *Sudden Approximation*. Für diese Näherung wird ausgenutzt, dass sich das zweite durch Autoionisation oder den Auger-Effekt emittierte Elektron wesentlich schneller bewegt als das erste geladene Teilchen I oder e_S , welches auch PCI-induzierendes Teilchen genannt wird. Die Rechnung kann aufgrund dessen vereinfacht werden, wenn angenommen wird, dass der Zerfall und das „Einholen“ des langsamen Teilchens instantan passieren.

Insbesondere bei ähnlichen Energien von e_S und e_A trifft diese Näherung nicht mehr zu. Das Modell muss erweitert werden, um die gemessenen Verteilungen adäquat reproduzieren zu können. Helenelund et al. wandelten das Modell von Niehaus et al. ab, um auch die Spektren für höhere Überschussenergien, also höhere kinetische Energien von e_S qualitativ zu beschreiben [HHA⁺83]. Ogurtsov bezog schließlich erstmals die Zeitspanne, die das Auger-Elektron e_A braucht, um das langsame Elektron e_S zu überholen in eine klassische Rechnung ein [Ogu83]. Kuchiev und Sheinerman formulierten ein semiklassisches Modell der Interaktion dreier geladener Teilchen und betrachteten die Abhängigkeit der Energieverschiebung von dem Verhältnis der Teilchengeschwindigkeiten [KS89]. Van der Straten et al. bezogen schließlich zusätzlich dazu auch den Zwischenwinkel der emittierten Elektronen bei einem Auger-Prozess

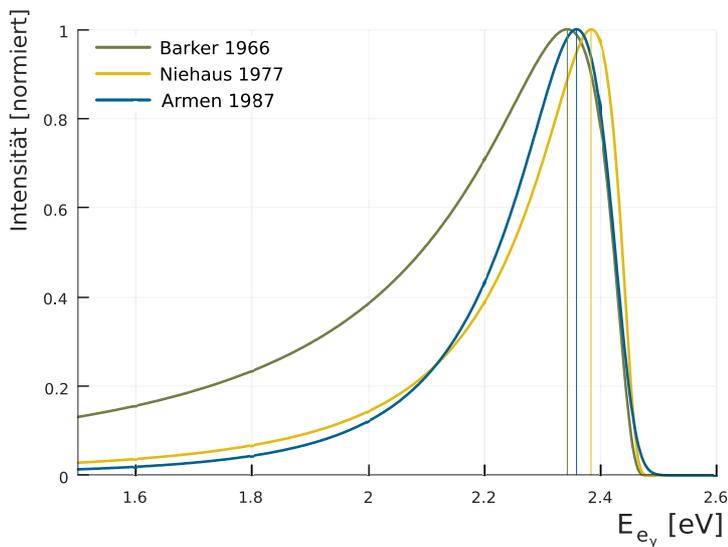


Abbildung 3.1.: Vergleich von Elektronen-Energiespektren, berechnet mit drei verschiedenen Modellen zur Beschreibung der PCI. Grün: Klassisches Modell von Barker & Berry [BB66]. Gelb: Semiklassisches Modell von Niehaus [Nie77]. Blau: Quantenmechanisches Modell von Armen et al. [ATÄC87]. Die Einstellungen für die Teilchenenergien und Zerfallszeiten sind jeweils gleich. Die Maxima der Verteilungen unterscheiden sich für den hier gezeigten Fall um 41 meV.

in die semiklassische Rechnung ein [SMN88]. Dazu formulieren die Autoren das Potential, in dem sich die beiden Elektronen nach dem Zerfall bewegen, abhängig von ihren Geschwindigkeitsvektoren.

Parallel wurden komplett quantenmechanische Modelle der Interaktion veröffentlicht. Diese beruhen auf dem *Shake-Down*-Modell, welches King et al., 1975 vorschlugen [KRB75, Rea75] (siehe Abschnitt 3.3). Dabei wird die Zustandsänderung, welche durch die Änderung des Potentials, in dem sich das als quantenmechanisches Teilchen formulierte emittierte Elektron bewegt, betrachtet. Die ersten quantenmechanischen Beschreibungen des Problems von King und Read vernachlässigen allerdings die Interaktion zwischen den beiden geladenen Teilchen I bzw. e_S und e_A , die produziert werden. Tulkki und Armen entwickelten daraufhin ein Modell, in dem diese Interaktion berücksichtigt wird und der Ionisations- und der Zerfallsschritt als Einstufenprozess behandelt werden [TAÄ+87, ATÄC87]. Dieses Modell wird in Abschnitt 3.3 genauer beschrieben.

Neuere Modelle [Rob12] bedienen sich numerischer Methoden, um die zeitabhängige Schrödingergleichung für das Problem ohne weitere Annahmen oder Vereinfachungen zu lösen. Für die Erläuterung der Methodik und einen Vergleich mit den meist genutzten stationären Modellen, welche analytisch lösbar sind, sei an dieser Stelle auf [WSR14] verwiesen.

Abbildung 3.1 zeigt die Energieprofile der Photoelektronen, welche die typische Verzerrung durch PCI aufweisen. Die drei Kurven wurden mit dem ersten klassischen Modell von Barker und Berry [BB66], dem semiklassischen Modell von Niehaus [Nie77] und mit dem quantenmechanisch berechneten Modell von Armen et al. [ATÄC87], welches mit dem erweiterten semiklassischen von Russek und Melhorn [RM86] über-

3. POST COLLISION INTERACTION

einstimmt, berechnet. Die Position der Maxima unterscheidet sich um wenige Millielektronenvolt, die Form der Kurve ist qualitativ ähnlich. Quantitativ weichen die genaueren Modelle von Niehaus und Armen et al. deutlich von der ersten klassischen Beschreibung ab.

3.1. Klassisches Modell

Barker und Berry boten bereits 1966 ein Modell, um die Effekte der verschobenen Elektronenenergien in den durch Autoionisation eines nach Ionenstoß angeregten Atoms gemessenen Spektren zu erklären [BB66]. Dafür betrachteten sie die Coulomb-Interaktion des Ions, welches sich nach dem Stoß langsam vom angeregten Atom entfernt und dem nach kurzer Zeit (der Lebensdauer des angeregten Zustandes) emittierten Elektron. Sie stellten fest, dass die Coulomb-Anziehung zwischen Ion und Elektron zu einer Verminderung der gemessenen Elektronenenergie führt. Wie stark diese Interaktion ist, hängt ab von dem Abstand der beiden geladenen Teilchen und damit (ausgegangen von konstanten Geschwindigkeiten des Ions und des Elektrons) von der Zerfallszeit. Es ergibt sich aus diesen Überlegungen der Ausdruck

$$P(\Delta\varepsilon) = \frac{b}{\Delta\varepsilon^2} e^{-\frac{b}{\Delta\varepsilon}} \quad \text{mit} \quad b = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{v\tau}. \quad (3.5)$$

Der Faktor b beschreibt die potentielle Energie des emittierten Elektrons im Coulomb-Feld des Ions. $\Delta\varepsilon$ bezeichnet die Verminderung der kinetischen Energie des emittierten Elektrons gegenüber der nominellen Energie, welche bei unendlich großem Abstand vom Ion gemessen werden würde. $P(\Delta\varepsilon)$ gibt dann die relative spektrale Intensität an, die für die entsprechende Energiedifferenz $\Delta\varepsilon$ zu erwarten ist. Ein solches Spektrum ist in [Abbildung 3.1](#) (grüne Linie) dargestellt, hier für ein Elektron mit nomineller Energie von ≈ 2.5 eV für eine Lebensdauer τ von 5 fs. Das Maximum ist aufgrund der Interaktion zu niedrigeren Energien hin verschoben, zudem ist die Kurve zu kleineren Energien hin verbreitert.

3.2. Semiklassisches Modell

Mit dem Aufkommen höher aufgelöster Messungen wurden die Grenzen des eher qualitativen klassischen Modells von Barker und Berry schnell deutlich [BB66, HCC+74]. Als wesentlich detailliertere theoretische Beschreibung des Prozesses, welche auch die möglichen Effekte der kohärenten Anregung mehrerer Anfangszustände des Systems zu berücksichtigt, wurde von Morgenstern, Niehaus und Thielmann das *semiklassische* Modell der Post Collision Interaction entwickelt und auf die verschiedenen bis dahin beobachteten PCI-Prozesse angewandt [MNT76, MNT77, Nie77]. Semiklassisch bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Übergangswahrscheinlichkeiten

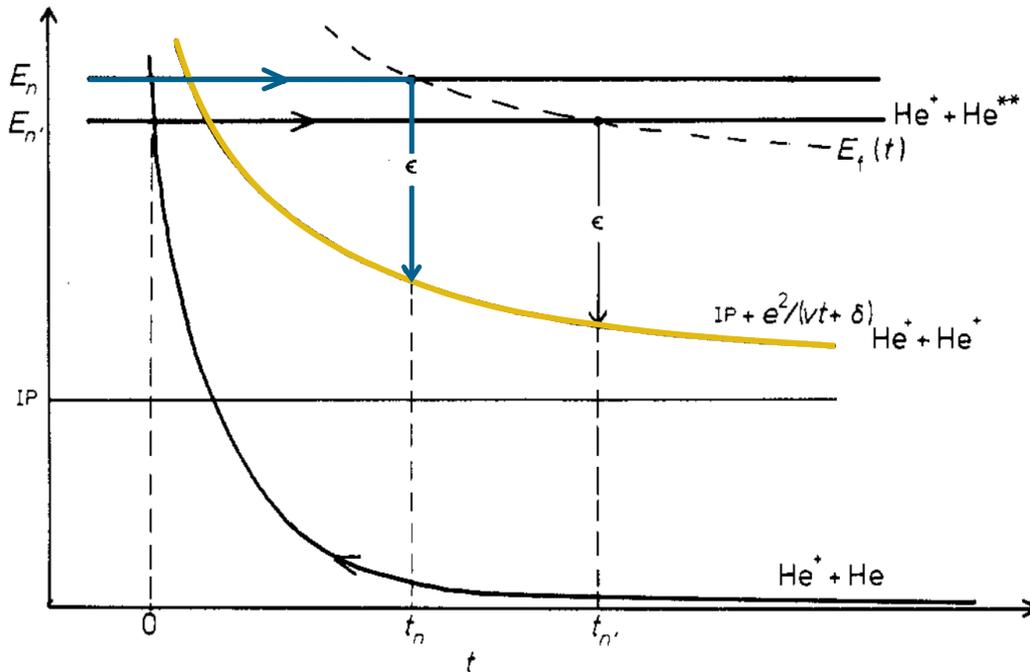


Abbildung 3.2.: Ablaufschema des PCI-Prozesses nach Morgenstern für konstante Geschwindigkeit des Post Collision Interaction (PCI)-induzierenden Teilchens (hier He^+). Nach der Anregung mit der Energie E_n zum Zeitpunkt $t = 0$ zerfällt das System nach dem Zeitintervall t_n durch Emission eines Elektrons der Energie ϵ . Die Energie E_f des Endzustandes wird berechnet mit der Ionisationsschwelle IP , der Energie des emittierten Elektrons ϵ und dem Energiebetrag $e^2/(vt_n + \delta)$, welcher sich aus der Änderung der Potentials im Zeitraum t_n ergibt.

zwischen den verschiedenen quantenmechanischen Zuständen berechnet werden, die Bewegung der Interaktionspartner jedoch klassisch behandelt wird.

Die Vorgehensweise ist in [MNT77] ausgeführt und soll hier kurz erläutert werden.¹ Sie orientiert sich an dem Ablaufschema in [Abbildung 3.2](#). Zum Zeitpunkt $t = 0$ wird das System in den Anfangszustand ψ_i mit der Energie E_n angeregt. Nach dem Zeitintervall t_n zerfällt das System durch Emission eines (Auger-)Elektrons der kinetischen Energie ϵ . Die Gesamtenergie des Endzustandes Ψ_f setzt sich zusammen aus ϵ , der Ionisationsschwelle IP und der potentiellen Energie $e^2/(vt_n + \delta)$ aus der Interaktion der Teilchen (siehe die Kurven in [Abbildung 3.2](#)).

Der Anfangszustand Ψ_i des Auger-Zerfalls² kann als kohärente Überlagerung von n verschiedenen Zuständen ψ dargestellt werden. Mit den potentiellen Energien E_n

¹Sämtliche Rechnungen werden in atomaren Einheiten durchgeführt (siehe [Anhang A](#)). Dabei gilt insbesondere $e = \hbar = m_e = 1/(4\pi\epsilon_0) = 1$.

²Allgemeiner auch: Der Anfangszustand der Autoionisation.

3. POST COLLISION INTERACTION

der Anfangszustände gilt dann

$$\Psi_i(t) = \sum_n a_n(t) \psi_n e^{-iE_n t}. \quad (3.6)$$

Die Besetzungswahrscheinlichkeiten $a_n(t)$ der Anfangszustände sind zeitabhängig formuliert, um einen Zerfall des Anfangszustandes zum Zeitpunkt t zuzulassen. Das System zerfällt nach einer bestimmten Zeitspanne in den Endzustand $\Psi_f(t)$, dessen Energie E_f zeitabhängig ist. Es gilt, wie in [Abbildung 3.2](#) ersichtlich, $E_f = \epsilon + IP + (vt + \delta)^{-1}$ mit der Energie des Auger-Elektrons ϵ , der Ionisationsschwelle IP und dem Summanden $(vt + \delta)^{-1}$, welcher die zeitliche Entwicklung der Potentialkurve aufgrund der Bewegung des PCI-induzierenden Teilchens mit der Geschwindigkeit v berücksichtigt. Dabei beschreibt δ den Abstand zwischen Atom und anregendem Teilchen zum Zeitpunkt der Anregung. Für den Anfang wird dabei v als konstant angenommen³. Der Endzustand kann damit beschrieben werden durch

$$\Psi_f(t) = \psi_f \exp\left(-i \int_0^t (\epsilon + IP + (vt + \delta)^{-1}) dt'\right). \quad (3.7)$$

Nun wird mit dem Variationsverfahren die Übergangswahrscheinlichkeit berechnet, welche sich aufgrund der Störung V_{if} zwischen Anfangszustand [3.6](#) und Endzustand [3.7](#) ergibt:

$$\begin{aligned} W_{if}(\epsilon) &= \langle \Psi_i | V_{if} | \Psi_f \rangle \\ &= \left| \sum_n \int_0^\infty dt' \left(V_{if}^n(t') a_n(t') \exp \left[-i \left((\epsilon_0^n - \epsilon) t' - \int_0^{t'} (vt + \delta)^{-1} dt \right) \right] \right) \right|^2. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Zur Vereinfachung wurde hierbei der Ausdruck $E_n - IP$ in der Energie des Endzustandes durch ϵ_0^n ersetzt. Dieser Energiebetrag entspricht der nominellen Energie des emittierten Elektrons ohne PCI. Zur Lösung der Integrale nutzen die Autoren die Sattelpunktnäherung mit der Phase

$$\phi_n(t) = (\epsilon_0^n - \epsilon)t - \int_0^t (vt' - \delta)^{-1} dt'. \quad (3.9)$$

Nach Substitution lautet der Ausdruck [3.8](#) für die Übergangswahrscheinlichkeit

$$W_{if}(\epsilon) = \left| \sum_n V_{if}^n(t_*^n) \sqrt{2\pi \left(\frac{d^2 \phi_n(t)}{dt^2} \Big|_{t_*^n} \right)^{-1}} e^{-i\phi_n(t_*^n)} \right|^2 \quad (3.10)$$

³Dies ist eine gute Näherung beispielsweise für eine Anregung durch Ionenstoß wie in [Abbildung 3.2](#) gezeigt.

Der stationäre Punkt t_*^n des Phasenterms $\phi_n(t)$ entspricht dem Zeitpunkt, an dem der Zustand der Energie E_n ins Kontinuum übergehen kann, also dem Zerfallszeitpunkt bzw. in [Abbildung 3.2](#) dem Kreuzungspunkt von E_n und E_f . Daher wird er definiert über den Zusammenhang $\epsilon_0^n - \epsilon = (vt_*^n - \delta)^{-1}$. Die zeitabhängigen Besetzungswahrscheinlichkeiten der n Anfangszustände ψ_n lassen sich damit abhängig von den Besetzungswahrscheinlichkeiten bei der Anregung $a_n(0)$ zum Zeitpunkt $t = 0$ ausdrücken als

$$a_n(t_*^n) = a_n(0) e^{-\frac{t_*^n - t_0^n}{2\tau_n}}. \quad (3.11)$$

Dabei beschreibt der Exponentialterm die Abnahme der Besetzungswahrscheinlichkeit abhängig von der Zeitspanne t_0^n bis zum Zerfall. Die Lebensdauer des entsprechenden Zustandes findet sich als τ_n im Exponenten wieder. Mit Fermis Goldener Regel (siehe [Gleichung 2.21](#)) lässt sich nun das Übergangsmatrixelement V_{if} bestimmen:

$$\Gamma_n = \frac{1}{\tau_n} = 2\pi q_f |V_{if}|^2 \Leftrightarrow V_{if} = (2\pi q_f \tau_n)^{-0.5}. \quad (3.12)$$

Damit kann [Gleichung 3.10](#) gelöst werden, indem die Funktionen

$$\begin{aligned} a_n(t_*^n) &= a_n(0) e^{-0.5\epsilon v \tau_n \epsilon_0^n (\epsilon_0^n - \epsilon)} \\ \phi_n(t_*^n) &= \frac{1}{v} \left(1 - \frac{\epsilon_0^n - \epsilon}{E_a} + \ln \frac{\epsilon_0^n - \epsilon}{E_a} \right) \\ \left. \frac{d^2 \psi_n(t)}{dt^2} \right|_{t_*^n} &= v(\epsilon_0^n - \epsilon)^2 \end{aligned} \quad (3.13)$$

in sie eingesetzt werden. Dabei wurde der Abstand δ zwischen dem PCI-induzierenden Teilchen und angeregtem Atom zum Zeitpunkt der Anregung $t = 0$ durch die Energie $1/E_a$ ersetzt. Die spektrale Verteilung wird damit beschrieben durch den Ausdruck

$$\begin{aligned} P(\epsilon) &= W_{if}(\epsilon) q_f \\ &= \left| \sum_n \frac{a_n(0) e^{-0.5\epsilon v \tau_n \epsilon_0^n (\epsilon_0^n - \epsilon)}}{\sqrt{v \tau_n (\epsilon_0^n - \epsilon)}} \exp \left[-i \frac{1}{v} \left(1 - \frac{\epsilon_0^n - \epsilon}{E_a} + \ln \frac{\epsilon_0^n - \epsilon}{E_a} \right) \right] \right|^2 \\ &= \left| \sum_n C_n(\epsilon_0^n, v, \epsilon) e^{-i\alpha_n(\epsilon_0^n, v, \epsilon)} \right|^2 \end{aligned} \quad (3.14)$$

Ist das Teilchen, welches die Post Collision Interaction induziert, ein Elektron, so sind einige Näherungen, welche für die Rechnung oben getroffen wurden, nicht zulässig [siehe [MNT77](#), 3]. Die Rechnung muss angepasst werden, um die folgenden Sachverhalte zu berücksichtigen:

3. POST COLLISION INTERACTION

- a) Eine Anregung in die verschiedenen möglichen Anfangszustände ψ_n führt zu unterschiedlichen kinetischen Energien und damit verschiedenen Geschwindigkeiten $v_n = \sqrt{2(E_0 - E_n)}$ des PCI-induzierenden Elektrons. Dabei bezeichnet E_0 den Betrag an Energie, der in das System eingebracht wurde, im Falle einer Photoionisation gilt $E_0 = h\nu$.
- b) Die Geschwindigkeit v_n ist nicht konstant. Aufgrund der Bewegung im Coulomb-Potential des verbleibenden Ions verringert sich die Geschwindigkeit des langsamen Elektrons.
- c) Der Endzustand kann auch ohne den Umweg über Anregung und Zerfall direkt vom Grundzustand aus besetzt werden.

Aufgrund der veränderlichen Geschwindigkeit kann kein zeitabhängiges Schema wie in [Abbildung 3.2](#) gezeichnet werden. Die Potentialkurven werden stattdessen abhängig vom Abstand R zwischen Atom und langsamem Elektron gezeichnet (z.B. [Abbildung 3.3](#) für PCI nach Photoionisation).

Den Gegebenheiten (a) - (c) wird durch Änderungen der oben beschriebenen Gleichungen Rechnung getragen. Für (a) wird in den Gleichungen v durch den Ausdruck $v_n = \sqrt{2(E_0 - E_n)}$ ersetzt. Um (b) zu berücksichtigen, müssen diese v_n zeitabhängig formuliert werden. Dies führt zu einer Änderung des Phasenterms α_n im Exponenten in [Gleichung 3.14](#), da hier die Anfangsgeschwindigkeit v_n^i und die Geschwindigkeit nach dem Zerfall $v_n^f(t)$ eingesetzt werden müssen. Es ergibt sich für den neuen Phasenterm durch Einsetzen in [Gleichung 3.9](#) am stationären Punkt t_*^n

$$\tilde{\alpha}_n = (v_n^i)^2 t_*^n + \int_{v_n^f(0)}^{v_n^f(t_*^n)} \frac{(v_n^f)^2 dv_n^f}{(0.5(v_n^f)^2 + (\epsilon_2 - \epsilon_0^n) - \epsilon_1^n)^2}. \quad (3.15)$$

Zur Ausführung des Integrals werden die Geschwindigkeiten zum Zeitpunkt $t = 0$, $v_n^f(0) = \sqrt{2(E_0 - ((\epsilon_2 - \epsilon_0^n) - \epsilon_1^n))}$ und zum Zeitpunkt des Zerfalls $t = t_*^n$, $v_n^f(t_*^n) = \sqrt{2\epsilon_1^n} = \sqrt{2(E_0 - E_n)}$ eingesetzt. Die Möglichkeit der direkten Ionisation aus dem Grundzustand wird in der Berechnung des Spektrums berücksichtigt, indem die Wahrscheinlichkeitsamplitude A für diesen Prozess mit in das Betragsquadrat aufgenommen wird. Das Energiespektrum ergibt sich dann als

$$P(\epsilon_2) = \left| A + \sum_n C_n(\epsilon_2) e^{-i\tilde{\alpha}_n(\epsilon_2)} \right|^2, \quad (3.16)$$

für $\tilde{\alpha}_n$ mit ausgewertetem Integral siehe [[MNT77](#), Gl. 21 & 22].

Um die PCI nach Photoionisation mit anschließendem Auger-Zerfall in diesem Formalismus zu beschreiben, müssen die folgenden weiteren Änderungen beachtet werden:

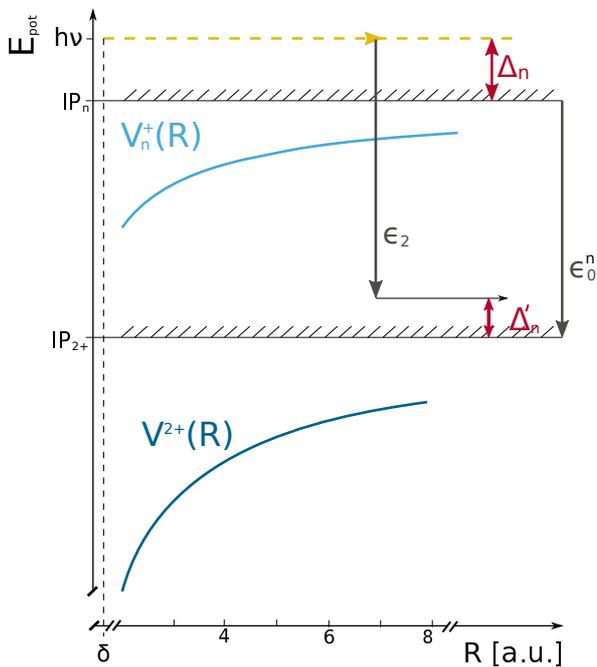


Abbildung 3.3.: Ablaufschema für den PCI-Prozess nach Niehaus für die Photoionisation knapp über der Ionisationsschwelle mit folgendem Auger-Zerfall [frei nach Nie77, Figure 1]. Die Potentialkurven sind aufgrund der sich ändernden Geschwindigkeit der Elektronen abhängig vom Abstand R zwischen Elektron und Atom gezeichnet. Das Atom wird durch ein Photon der Energie $E_\gamma = h\nu$ ionisiert. Das Photoelektron bewegt sich mit der kinetischen Energie $\Delta_n = h\nu - IP_n$ im Potential $V_n^+(R)$. Anschließend zerfällt das angeregte Ion unter Emission eines weiteren Elektrons (Auger-Elektron) der Energie ϵ_2 . Dadurch reduziert sich die kinetische Energie des Photoelektrons auf Δ'_n , da es sich nun im tieferen Coulomb-Potential V^{2+} bewegt. Es gilt für die Energie des Photoelektrons $\Delta'_n < \Delta_n$ und für die des Augerelektrons $\epsilon_2 > \epsilon_0^n$.

- d) Auch das langsame Elektron bewegt sich nach der Ionisation in einem Coulomb-Feld, nämlich dem des einfach positiven Ions. Dies führt auch für dieses Elektron zu einer zeitabhängigen Geschwindigkeit.
- e) Nach dem Auger-Zerfall ist das Ion nicht einfach, sondern doppelt ionisiert.

Um diese Punkte in die Rechnung einzubeziehen, passte Niehaus die Formulierung der spektralen Intensität von Morgenstern et al. (vorherige Gleichungen) dahingehend an. Zudem beschrieb er das langsame Elektron in Form von Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) Wellenfunktionen, das sich vor dem Zerfall mit der kinetischen Energie Δ_n in einem komplexen Potential $V_n^+(R) - 1/2i\Gamma$ bewegt. Nach dem Zerfall lautet das Potential $V^{2+}(R)$ und die kinetische Energie Δ' , es wird auch hier die Sattelpunktsnäherung angewandt. Der Ablauf des Zerfalls ist in [Abbildung 3.3](#) skizziert. Nach der Ionisation durch ein Photon der Energie $h\nu$ beschreibt die Potentialkurve $V_n^+(R)$ das Coulomb-Potential des Ions, in dem sich das Photoelektron mit Abstand R zum Ion bewegt. Das Photoelektron trägt die kinetische Energie $\epsilon_i^n = h\nu - V_n^+(R)$, welche sich bei großem Abstand zum Ion ($R \rightarrow \infty$) der Energie $\Delta_n = h\nu - IP_n$ annähert. Aus diesem Anfangszustand findet der Auger-Zerfall auf den Endzustand statt, welcher durch die Potentialkurve V^{2+} beschrieben wird. Zum Zeitpunkt des Zerfalls ändert sich die Energie des Photoelektrons auf den Wert $\epsilon_f(R) = h\nu - \epsilon_2 - V^{2+}(R)$, bei großen Abständen gilt folglich $\epsilon_f(R) \rightarrow \Delta' = h\nu - \epsilon_2 - IP^{2+}$. An dieser Stelle wurde die Born-Oppenheimer-Näherung ([Unterabschnitt 2.1.1](#)) für den Abstand R zwischen

3. POST COLLISION INTERACTION

Photoelektron und Ion genutzt, da sich das Photoelektron deutlich langsamer als die Hüllenelektronen und das schnelle Auger-Elektron bewegen. Aufgrund des zeitabhängigen Potentials des Anfangszustandes ändert sich der stationäre Punkt der Phase, welcher im Rahmen der Sattelpunktsnäherung bestimmt wird zu

$$t_*^n = \frac{1}{\sqrt{2}\Delta_n} \left(\frac{\sqrt{\epsilon_2 - \epsilon_0^n + \Delta_n}}{\epsilon_2 - \epsilon_0^n} - \frac{\sqrt{E_a - \Delta_n}}{E_a} + \frac{1}{2\sqrt{\Delta_n}} \left(\ln \frac{\sqrt{\epsilon_2 - \epsilon_0^n + \Delta_n} - \sqrt{\Delta_n}}{\sqrt{\epsilon_2 - \epsilon_0^n + \Delta_n} + \sqrt{\Delta_n}} - \ln \frac{\sqrt{E_a + \Delta_n} - \sqrt{\Delta_n}}{\sqrt{E_a + \Delta_n} + \sqrt{\Delta_n}} \right) \right). \quad (3.17)$$

Die sich daraus ergebenden Ausdrücke für C_n und α_n , welche in [Gleichung 3.16](#) eingesetzt werden, sind in [Unterabschnitt 7.4.1](#) bzw. [[Nie77](#), 2., Gl. 5-10] zu finden. Die aufgrund der anderen Ionenladungen veränderten Potentialkurven führen außerdem aufgrund der anderen Abstandsabhängigkeit zu $E_a = -2/\delta$. Niehaus führt allerdings aus, dass die Ergebnisse von t_*^n und α_n nur schwach abhängig vom korrekten Wert von E_a sind.

Die Funktion $P(\epsilon_2)$ ist nicht definiert für den Fall, in dem die Photonenenergie $h\nu$ exakt der Ionisationsschwelle IP_n entspricht⁴. Außerdem lässt sich dieses Modell wie oben bereits angesprochen nur dann anwenden, wenn sich das Photoelektron im Vergleich zum Auger-Elektron sehr langsam bewegt. Helenelund et al. passten das Modell von Niehaus später an, um den Effekt von [PCI](#) auch für Messungen mit Photoelektronen höherer kinetischer Energie beschreiben zu können [[HHA+83](#)].

3.2.1. Über die Sudden Approximation hinaus erweiterte Modelle

Das oben beschriebene Modell funktioniert lediglich für [PCI](#)-Prozesse, bei denen die Sudden Approximation angewandt werden kann. In diesem Fall kann der Zerfall als vertikaler Übergang zwischen den Potentialkurven des Anfangs- und Endzustandes betrachtet werden (siehe [Abbildung 3.3](#) und [Abbildung 3.4a](#)). Die Interaktion der Elektronen beeinflusst jedoch den Zerfallsprozess [[SMN88](#)]. Im Potentialbild ([Abbildung 3.4b](#)) bedeutet dies einen nicht vertikalen Übergang zwischen den Zuständen, da sich der Abstand R in der Zeit, in der das Auger-Elektron das langsame Elektron einholt, ändert. Um dieser Interaktion Rechnung zu tragen, finden sich in der Literatur weitere Verbesserungen des Modells.

Nachdem Ogurtsov zuerst die Idee vorbrachte, diese Zeitspanne des Überholens zu berücksichtigen und eine klassische Rechnung dazu zeigte [[Ogu83](#)], wurde dieser Ansatz von Russek und Melhorn in das Modell von Niehaus einbezogen [[RM86](#)]. [Abbildung 3.5](#) zeigt die Überlegungen von Russek und Melhorn. Nach dem Zeitin-

⁴Diese Abbruchbedingung ist bedingt durch die verwendete [WKB](#)-Wellenfunktion für die Elektronen im Kontinuum [[Nie77](#)] sowie der Anwendung der Sattelpunktsnäherung [[RM86](#), 1.].

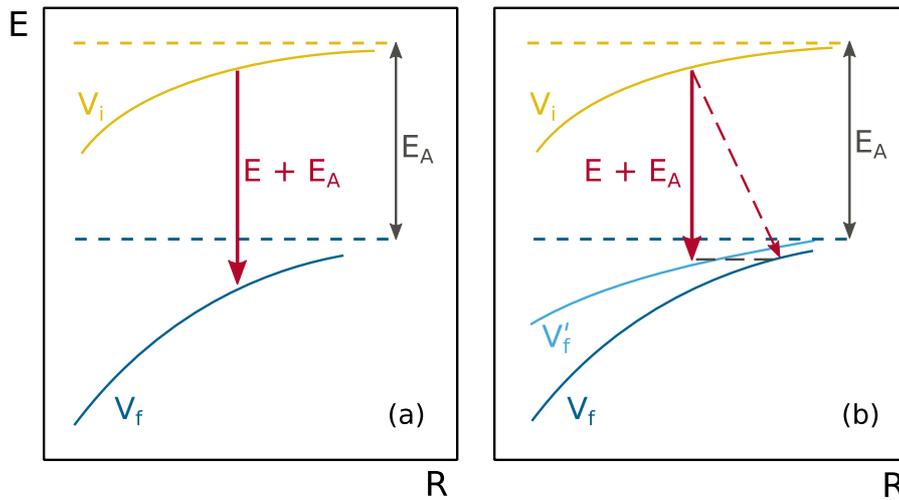


Abbildung 3.4.: Einfluss der Sudden Approximation auf die Beschreibung des PCI-Prozesses [nach SMN88, Fig. 1]. (a): Im Rahmen der Sudden Approximation findet ein vertikaler Übergang zwischen der Potentialkurve des Anfangszustandes $V_i(R)$ und der des Endzustandes $V_f(R)$ statt. (b): Bezieht man die Elektron-Elektron-Interaktion ein, entspricht dies einem nicht vertikalen Übergang (gestrichelter Pfeil) bzw. dem vertikalen Übergang auf ein angepasstes Potential $V'_f(R)$, in das die Geschwindigkeitsvektoren der Elektronen eingehen.

tervall τ überholt das zweite Elektron e_A das erste. Aufgrund der vorherigen Abschirmung führt dies zu einer Änderung des Potentials, in dem sich das erste Elektron e_S bewegt von V_f^{1+} nach V_f^{2+} . Erst zum Zeitpunkt des Überholens tauschen die beiden Elektronen in diesem Modell Energie aus, das Photoelektron wird langsamer und das Auger-Elektron schneller. Wie groß der ausgetauschte Energiebetrag S ist, hängt von τ ab (siehe [Abbildung 3.5](#)). Aus dem Modell von Russek und Melhorn folgt allerdings auch, dass bei einer hohen Überschussenergie, bei der kein Einholen stattfindet, keine Verschiebung aufgrund von PCI zu beobachten sei. Dieser Effekt wird *no-passing*-Effekt genannt. Die Rechnungen ergeben in diesem Fall ein Lorentz-Profil für die Energieverteilung der Elektronen.

Van der Straten, Morgenstern und Niehaus veröffentlichten anschließend ein in dieser Hinsicht verbessertes Modell. Sie konstatierten, dass die beiden Elektronen in jedem Fall interagieren und der *no-passing*-Effekt lediglich aus der Näherung des langsamen Elektrons als s -Welle ($l = 0$) herrührt [SMN88, 5.]. Die Rechnungen von van der Straten et al. ergeben, dass der Betrag der Energieverschiebung mit steigender Überschussenergie immer weiter abnimmt. Ist die Überschussenergie gleich der Auger-Elektronenenergie, so ist die Energieverschiebung gleich Null. Steigt die Überschussenergie weiter, so steigt der Betrag der Energieverschiebung wieder an, jedoch in die jeweils entgegengesetzte Richtung [siehe SMN88, Fig. 8]. Mit dem ver-

3. POST COLLISION INTERACTION

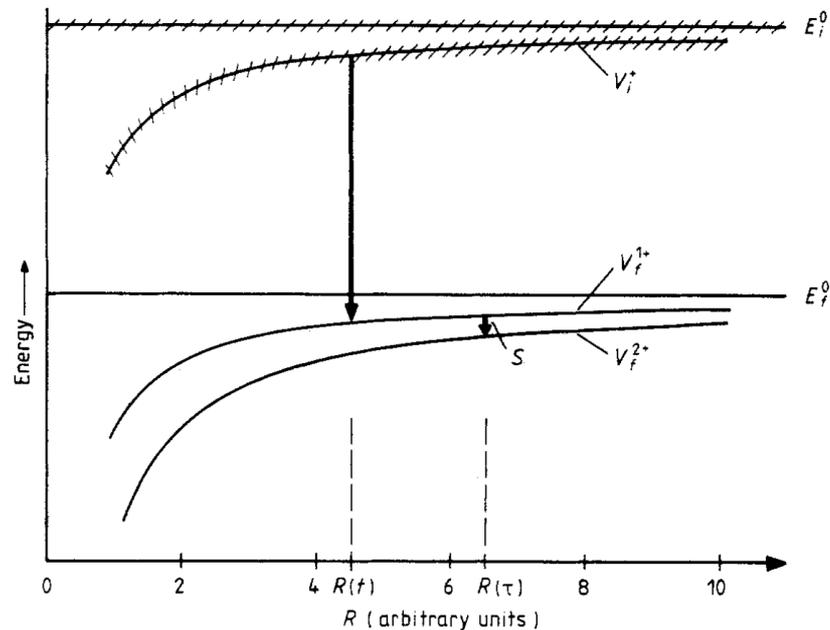


Abbildung 3.5.: Einbeziehen des Überholvorgangs („passing time“) des Auger-Elektrons in das Modell der PCI [RM86, Figure 1]. Im Zeitintervall vom Zerfall (t) bis τ befindet sich das Elektron e_A zwischen dem Ion und dem ersten Elektron. Beim Überholen im Abstand $R(\tau)$ vom Ion tritt eine Änderung des Potentials von V_f^{1+} nach V_f^{2+} ein.

besserten Modell, welches diese Näherung der ausgehenden s-Welle nicht benötigt, konnte zudem die Abhängigkeit der Interaktion der beiden Elektronen von ihrem Zwischenwinkel untersucht werden (siehe [Abschnitt 3.4](#)).

3.3. Quantenmechanische Modelle

3.3.1. Der shake-down Mechanismus

Die ersten komplett quantenmechanischen Rechnungen zur PCI basieren auf dem so genannten *shake-down*-Modell [Rea75, KRB75]. Die Argumentation verläuft dabei analog zu den *shake-up* und *shake-off*-Prozessen [siehe z.B. DSBW⁺04]: Nach der Photoionisation bzw. der Elektronenstoßanregung kann das langsame Elektron als Kontinuums-Coulombwellenfunktion $\psi_{k'l}^{(1)}$ beschrieben werden oder sich in einem Rydberg-Zustand des angeregten Atoms, welcher durch die Quantenzahlen nl beschrieben wird, befinden. Im zweiten Fall wäre sein Zustand beschrieben durch die Wellenfunktion $\psi_{nl}^{(1)}$. Die aufgrund des Auger-Zerfalls schnelle Änderung des Potentials, in dem sich dieses emittierte Elektron befindet, kann dazu führen, dass der

Zustand des Elektrons von $\psi_{kl}^{(2)}$ in entweder $\psi_{k'l}^{(1)}$ oder $\psi_{nl}^{(1)}$ übergeht. Aufgrund der Interaktion mit dem Potential kann es also entweder zu einer Impulsänderung $k \rightarrow k'$ oder zu einem Wiedereinfang des Elektrons in den Rydberg-Zustand nl kommen.

3.3.2. Modell der effektiven Ladung

Eine weitere komplett quantenmechanische Herangehensweise an die PCI stellten Tulkki, Armen et al. etwa zehn Jahre nach der semiklassischen Beschreibung durch Niehaus vor [TAA⁺87, ATÄC87]. Hervorzuheben ist bei diesem Modell, dass der Effekt der Abschirmung des einfach positiven Ions nach der Photoionisation durch das Auger-Elektron berücksichtigt wird. Zu Englisch wird in der Literatur von dem *screening effect* geredet, es wird dabei einbezogen, dass das Auger-Elektron das Photoelektron nicht sofort überholt (Sudden Approximation), sondern je nach Geschwindigkeit eine bestimmte Zeitspanne dafür benötigt. Insbesondere in dem Fall, in dem die beiden Elektronen ähnliche kinetische Energien aufweisen, führt dies zu deutlich anderen Ergebnissen für die Interaktion und damit zu anderen Elektronenenergiespektren.

Um das Problem zu vereinfachen und zu formalisieren, betrachten Armen et al. das Photoelektron und das Auger-Elektron gemeinsam als eine Zwei-Elektronen Kontinuumswellenfunktion. Die Photoionisation und der folgende Auger-Zerfall werden als Einstufenprozess aufgefasst. Die Wahrscheinlichkeit dieses Prozesses hängt ab von der Überschussenergie $E_{exc} = h\nu - IP_n$, welche in das System eingebracht wird, der Lebensdauer des Anfangszustandes Γ_i des Auger-Prozesses und der Ladungsänderung Q des Ions aufgrund der Emission des Auger-Elektrons. Die Elektronen werden in diesem Modell als Coulomb-Wellen mit $l = 0$ betrachtet, welche sich in dem selben ionischen Feld ausbreiten. Mit diesen Vereinfachungen ergibt sich für die spektrale Energieverteilung des Auger-Elektrons

$$P_Q(\varepsilon) = \frac{\Gamma_i}{2\pi} |\langle \varepsilon | \tau' \rangle|^2 \quad (3.18)$$

mit

$$\langle \varepsilon | \tau' \rangle = \int_0^\infty \frac{\langle \varepsilon | \tau \rangle}{E_{exc} - \tau + i\Gamma_i/2} d\tau. \quad (3.19)$$

Dabei gilt für das Photoelektron der Energie $\tau = 1/2 \kappa'^2$

$$|\tau\rangle = \frac{1}{r} \sqrt{\frac{2}{\pi \kappa'}} \sin(\kappa' r) \quad (3.20)$$

und für das Auger-Elektron der Energie $\varepsilon = 1/2 \kappa^2$

$$|\varepsilon\rangle = \frac{1}{r} \sqrt{\frac{2}{\pi \kappa}} \sin\left(\kappa r + \frac{Q}{\kappa} \ln(2\kappa r) + \arg(\Gamma(1 - iQ/\kappa))\right). \quad (3.21)$$

3. POST COLLISION INTERACTION

Setzt man nun für die Ladungsänderung $Q = Q_f - Q_i = 1$ ein, so erhält man die Verteilung, welche auch die Berechnungen im shake-down-Modell ergeben [ATÄC87, II.A]. Hier wird lediglich die Interaktion mit dem Ion betrachtet und die Interaktion der beiden Elektronen mit einander vernachlässigt. Setzt man $Q = 0$, so erhält man eine Lorentz-Verteilung für gemessene Energie des Auger-Elektrons (siehe dazu auch die Rechnungen in [ATÄC87, Gl. 8-10] und den Anhang der Veröffentlichung).

Um die Interaktion der beiden Elektronen angemessen zu berücksichtigen, wird der Faktor Q umformuliert, so dass an dieser Stelle die gegenseitige Abschirmung der Ladung des Ions durch die beiden Elektronen eingebracht wird. Diese gegenseitige Abschirmung („mutual screening“) untersuchen Armen et al. über die Zwei-Elektronen Kontinuumswellenfunktion $\Psi_{\vec{\kappa}_1, \vec{\kappa}_2}(\vec{r}_1 \rightarrow \infty, \vec{r}_2 \rightarrow \infty, \vec{r}_{12} \rightarrow \infty)$ [ATÄC87, II.B]. Dabei wird lediglich der asymptotische räumliche Anteil von Ψ betrachtet, das bedeutet, dass die Struktur des Ions vernachlässigt wird. Es gilt für den Prozess $h\nu + A^{Z-1} \rightarrow A^{Z+1} + e^- + e^-$ näherungsweise [ATÄC87, Gl. 12]

$$\begin{aligned} \Psi_{\vec{\kappa}_1, \vec{\kappa}_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &\sim r^{-5/2} \exp(ikr + iW(\vec{\kappa}_1, \vec{\kappa}_2) \ln(kr)) \\ \text{mit } k &= \sqrt{2(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}, \quad r = \sqrt{r_1^2 + r_2^2} \\ \text{und } W(\vec{\kappa}_1, \vec{\kappa}_2) &= \frac{Z+1}{\kappa_1} + \frac{Z+1}{\kappa_2} - \frac{1}{|\vec{\kappa}_1 - \vec{\kappa}_2|} \end{aligned} \quad (3.22)$$

Das Produkt der beiden Wellenfunktionen ψ_2 und ψ_1 , welche das Photo- und das Auger-Elektron beschreiben, soll nun in diesem Grenzfall für große \vec{r} mit der Zwei-Elektronen-Wellenfunktion $\Psi_{\kappa_1 \kappa_2}$ übereinstimmen. Es gilt mit den effektiven Ladungen \hat{Z}_1 und \hat{Z}_2

$$\begin{aligned} \psi_1(\hat{Z}_1, \vec{r}_1) \psi_2(\hat{Z}_2, \vec{r}_2) &= r^{-5/2} \exp(ikr + iw(\vec{\kappa}_1, \vec{\kappa}_2) \ln(kr)) \\ \text{mit } w(\vec{\kappa}_1, \vec{\kappa}_2) &= \frac{\hat{Z}_1}{\kappa_1} + \frac{\hat{Z}_2}{\kappa_2}. \end{aligned} \quad (3.23)$$

Die effektiven Ladungen hängen vom Winkel zwischen den Impulsvektoren $\vec{\kappa}_1$ und $\vec{\kappa}_2$ ab. Durch Vergleich der Phasen in Gleichung 3.22 und Gleichung 3.23 zeigt sich also, dass gelten muss $w(\vec{\kappa}_1, \vec{\kappa}_2) = W(\vec{\kappa}_1, \vec{\kappa}_2)$. Es gilt unter der Bedingung, dass $\kappa_1 > \kappa_2$ im räumlichen Mittel

$$\frac{Z_1}{\kappa_1} + \frac{Z_2}{\kappa_2} = \frac{Z+1}{\kappa_1} + \frac{Z+1}{\kappa_2} - \frac{1}{\kappa_1}. \quad (3.24)$$

Die Ladung, mit der das schnellere Elektron (1) interagiert, ist die des Kernes nach dem Zerfall: $Z_1 = Z + 1$. Das langsame Elektron (2) sieht die Ladung $Z_2 = Z + Q_d$. Der Summand Q_d bezeichnet dabei die dynamische Ladung, welche aus der Abschirmung resultiert. Einsetzen in Gleichung 3.24 ergibt dafür abhängig von den Impulsen der

Elektronen

$$Q_d = 1 - \frac{\kappa_2}{\kappa_1}. \quad (3.25)$$

Setzt man die Startimpulse des Photoelektrons $\kappa' = \sqrt{2E_{exc}}$ und des Auger-Elektrons $\kappa = \sqrt{2\varepsilon_A}$ ein, so ergibt sich

$$Q = 1 - \frac{\kappa'}{\kappa} = 1 - \sqrt{\frac{E_{exc}}{\varepsilon_A}} \quad (3.26)$$

für den Fall, in dem das Photoelektron langsamer ist als das Auger-Elektron. Im umgekehrten Fall gilt $Q = 0$ und die gemessene Auger-Elektronenenergie entspricht einem Lorentz-Profil.

Um nun das Profil der Elektronenenergie mit PCI zu berechnen, nutzen Armen et al. Gleichung 3.18 unter der Bedingung, dass Q/κ klein ist [vgl. ATÄC87, III.]. Die Energieverteilung des gemessenen Auger-Elektrons ergibt sich zu

$$\bar{P}_Q(\varepsilon) = \frac{\Gamma_i}{2\pi \left((\varepsilon_A - \varepsilon)^2 + \Gamma_i^2/4 \right)} \kappa(\varepsilon) \quad (3.27)$$

mit

$$\kappa(\varepsilon) = \frac{\pi\xi}{\sinh \pi\xi} \exp \left(2\xi \arctan \frac{2(\varepsilon_A - \varepsilon)}{\Gamma_i} \right) \quad (3.28)$$

und

$$\xi = -\frac{Q_d}{\kappa'}. \quad (3.29)$$

Möchte man das Spektrum der Energie ε' des Photoelektrons berechnen, ersetzt man

$$\varepsilon = E_{exc} + \varepsilon_A - \varepsilon' = h\nu - IP^{2+} - \varepsilon'. \quad (3.30)$$

Damit ergibt sich eine Kurve wie die in [Abbildung 3.1](#) mit den Parametern $E_{exc} \approx 2.5$ eV, $\varepsilon_A \approx 272$ eV und $\tau_i = 1/\Gamma_i = 5$ fs blau eingezeichnete.

3. POST COLLISION INTERACTION

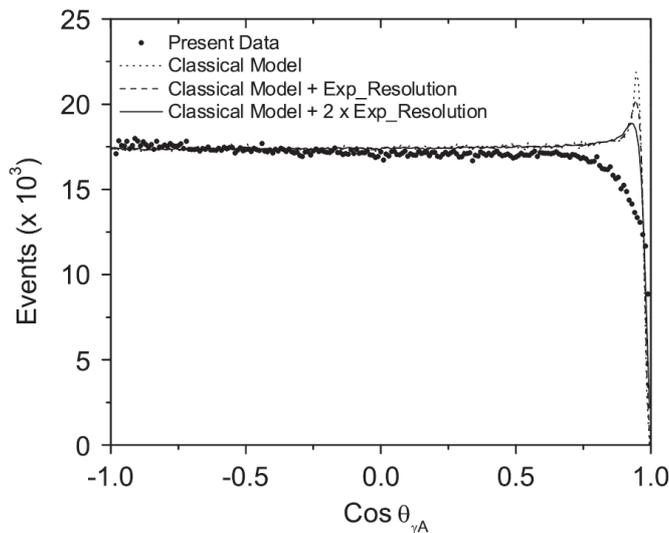


Abbildung 3.6.: Anzahl der gemessenen Elektronen aufgetragen gegen den Kosinus des Zwischenwinkels von Auger-Elektron und Photoelektron aus [LRJ⁺09]. Die Punkte sind Messdaten, die Linien unterschiedliche Modellrechnungen. Deutlich zu sehen ist das Abfallen der Intensität bei kleinen Zwischenwinkeln ($\cos \theta_{\gamma A}$).

3.4. Winkelabhängigkeiten

Schon in der vorangegangenen Diskussion der unterschiedlichen theoretischen Modelle, welche die PCI beschreiben sollen klang an, dass der Winkel zwischen den Emissionsrichtungen des Photo- und Auger-Elektrons aufgrund der Elektron-Elektron-Interaktion von großer Bedeutung sein könnte.

3.4.1. Intensität

Eine Winkelabhängigkeit der Intensität der gemessenen Elektronen wurde von Landers et al. für den Auger-Zerfall nach K-Schalenionisation von Neon bereits untersucht [LRJ⁺09]. Hier wurde die Korrelation der Impulse der Photo- und Auger-Elektronen nach K-Schalenionisation gemessen. Die Messung zeigte, dass bei diesem Prozess eine nahezu parallele Emission der beiden Elektronen sehr unwahrscheinlich wird. Die Messergebnisse konnten durch Monte Carlo-Simulationen, bei denen klassische Teilchentrajektorien für die beiden Elektronen angenommen wurden, bis auf ein Detail sehr gut reproduziert werden: Aus der Simulation ergibt sich, dass die Ereignisse mit Elektronen, welche mit kleinem Zwischenwinkel emittiert werden, zu größeren Winkeln verschoben werden. Es ergibt sich in Abbildung 3.6 ein regelrechtes Maximum bei $\cos(\vartheta) \approx 0.95$, bevor die Intensität steil abnimmt. Dies ist in den Messdaten nicht zu beobachten, dort nimmt der Fluss der Ereignisse ab ca. $\cos(\vartheta) = 0.75$ etwa exponentiell ab.

Bei Rechnungen wurde keinerlei Korrelation zwischen den beiden Elektronen angenommen, lediglich die Änderung des Molekülpotentials wurde betrachtet. Die Erklärung der Autoren für das Nachlassen der Intensität bei paralleler Emission der beiden Elektronen war, dass an dieser Stelle die Betrachtung des Zerfalls als Zwei-

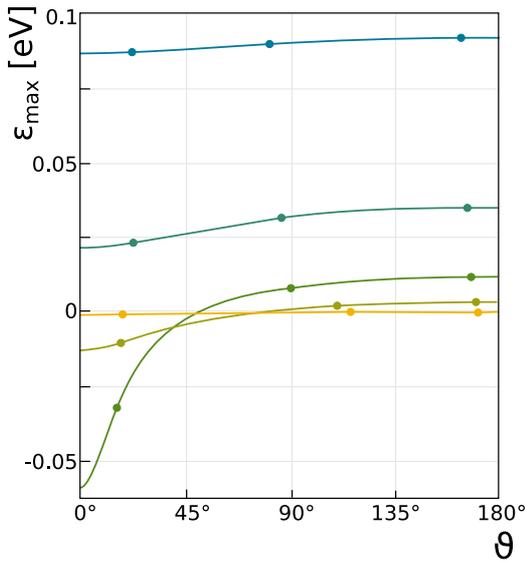


Abbildung 3.7.: Berechnete Elektronenenergieverschiebung durch PCI abhängig vom Zwischenwinkel der Impulse des Photo- und Auger-Elektrons ($E_A = 201$ eV) für unterschiedliche Energien des Photoelektrons aus [SMN88]: 5 eV, 25 eV, 125 eV, 625 eV, 6000 eV. Gerade bei ähnlichen Energien der Elektronen ist der Effekt der Energieverschiebung am stärksten. Deutlich zu sehen ist der starke Abfall der 125 eV-Linie ab 45°. Je unterschiedlicher die Elektronenenergien sind, desto mehr entspricht die Verteilung dem zu erwartenden Fall ohne Einbeziehen des Winkeleffektes.

stufenprozess nicht mehr valide ist. Im Detail konnte der Winkeleffekt 2012 von Robicheaux et al. theoretisch beschrieben werden [RJS⁺12]. Die Rechnung zeigte, dass das System für den Fall von parallel emittierten Elektronen nur quantenmechanisch zu verstehen ist.

3.4.2. Energieverschiebung

Van der Straten, Morgenstern und Niehaus präsentierten 1988 ein PCI-Modell, in dem sie die Winkelabhängigkeit der PCI-Verschiebung betrachteten. Betrachtet man die PCI klassisch, so leuchtet es direkt ein, dass eine Winkelabhängigkeit zwischen beiden Elektronen bestehen muss. Eine Coulomb-Wechselwirkung hängt vom quadrierten Abstand der beteiligten geladenen Teilchen ab.

Van der Straten et al. bezogen den Winkeleffekt in ihr Modell ein, indem sie das Potential des Endzustandes (V_f' in [Abbildung 3.4b](#)) abhängig von den Geschwindigkeitsvektoren der beiden emittierten Elektronen formulierten. Sie berechneten daraus die Energieverschiebung abhängig vom Zwischenwinkel ϑ der Vektoren als

$$\epsilon_{max} = \frac{\Gamma_i}{2\sqrt{2}E_{exc}} \left(1 - \sqrt{\frac{1}{E_{exc} + E_A - 2\sqrt{E_{exc}E_A} \cos \vartheta}} \right) \quad (3.31)$$

für Überschussenergien größer 5 eV [SMN88, 4]. Die mit dieser Formel berechneten Energieverschiebungen für unterschiedliche Überschussenergien sind in [Abbildung 3.7](#) gezeigt. Der Betrag der Energieverschiebung ändert sich am stärksten an bei kleinen Zwischenwinkeln und ähnlichen Energien des Auger-Elektrons E_A und des Photoelektrons E_{exc} (grüne Kurve in der [Abbildung](#)). Befinden sich die Elektronen also

3. POST COLLISION INTERACTION

im Phasenraum dicht beieinander, so ist die Interaktion am größten. Der Effekt ist hingegen sehr klein, wenn sich die Elektronengeschwindigkeiten ohnehin stark unterscheiden, wie im Fall der Überschussenergie von 5 eV (blaue Kurve) und minimal für den größten Energieunterschied bei der Überschussenergie von 6 keV (gelbe Kurve), wo keine winkelabhängige Verschiebung mehr erkennbar ist.

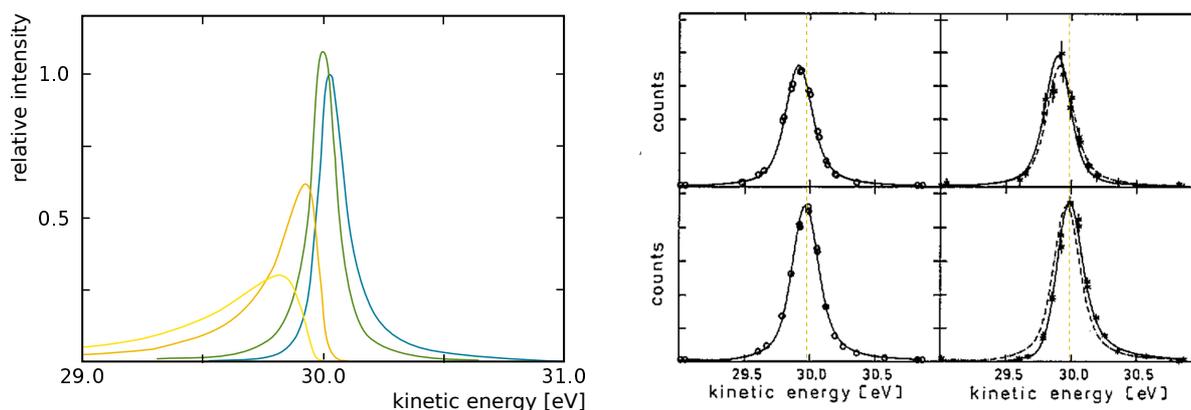
Diese Vorhersagen werden gestützt durch die Messungen von Kämmerling et al. an Xenon [KKS93]. Um die Messergebnisse zu beschreiben, betrachten sie die Bewegung von Photo- und Auger-Elektron in zwei Potentialen. Zum einen dem Coulomb-Potential zwischen Photoelektron im Abstand r_1 vom einfach geladenem Ion $V_i(r_1)$. Nach dem Auger-Zerfall ergibt sich ein Potential $V_f(r_1, r_2, \vartheta_{12})$, welches durch die Coulomb-Wechselwirkung der beiden Elektronen und des Ions gegeben ist. Da sich die beiden Elektronen nicht in der gleichen Richtung vom Ionenrumpf entfernen, ist dieses Potential abhängig vom Winkel ϑ_{12} zwischen ihnen. Nun wählen die Autoren einen zerfallszeitabhängigen Ansatz analog zu [SMN88], um die Energieverschiebung $S_A(t)$ aus den Potentialen V_a und V_f zu berechnen (siehe Abbildung 3.5). Die komplizierte Rechnung wird dadurch vereinfacht, dass die Geschwindigkeiten der beiden Elektronen im Potential V_f als konstant angenommen werden. Auch der Zwischenwinkel ϑ_{12} der Elektronen soll sich im Verlauf der Fragmentation nicht ändern. Daraus folgt für die Intensität in einem bestimmten Raumwinkelelement und für eine bestimmte gemessene kinetische Energie des Auger-Elektrons ε_A

$$\frac{d^3\sigma}{d\varepsilon_2 d\Omega_1 d\Omega_2} = \frac{d^2\sigma}{d\Omega_1 d\Omega_2} \frac{\Gamma_i}{2\pi} \frac{1}{(\varepsilon_2 - E_A^0)^2 + (\frac{\Gamma_i}{2})^2} K\left(\frac{C(v_1, v_2, \vartheta_{12})}{v_1}, \varepsilon_2 - E_A^0\right) \quad (3.32)$$

mit dem Winkelfaktor $K(C/v_1, (\varepsilon_2 - E_A^0))$, der in [KKS93, 4b] gegeben ist. Für $K = 1$ ergibt sich eine Lorentz-Verteilung mit der nominellen Auger-Elektronenenergie E_A^0 als Maximum. Dies trifft näherungsweise zu, wenn $v_2 \ll v_1$, das Auger-Elektron also deutlich langsamer als das PCI-induzierende Teilchen ist.

Abbildung 3.8a zeigt die PCI-Kurven für ein Auger-Elektron, errechnet mit Gleichung 3.32. Auch hier ist deutlich zu erkennen, dass für kleine Zwischenwinkel die Verschiebung größer wird. Eine Ausnahme ist die Kurve für den Zwischenwinkel $\vartheta_{12} = 55^\circ$ (grün). Trotz $v_1 \approx v_2$ ergibt sich in der Rechnung mit den gegebenen Energien bei einem Winkel $\vartheta_{12} = 57^\circ$ für den winkelabhängigen Faktor K der Wert $K = 1$. Dies führt zu der gezeigten fast exakten Lorentz-Verteilung bei $\vartheta_{12} = 55^\circ$ in Abbildung 3.8.

Für die Zwischenwinkel $\vartheta_{12} = 55^\circ$ (oben) und $\vartheta_{12} = 165^\circ$ (unten) konnten Kämmerling et al. die PCI-Profile des Auger-Elektrons messen. In der rechten Spalte der unteren Abbildung von Abbildung 3.8b sind die Messergebnisse und daran angepasste berechnete Verteilungen (durchgehende Linien) zu sehen (in der linken Spalte sind die Daten aus nicht koinzidenter Messung aufgetragen). Es konnte tatsächlich eine



(a) Berechnete Energieverteilung der Auger-Elektronen für unterschiedliche Zwischenwinkel ϑ_{12} : 165°, 55°, 20° und 10°.

(b) Messergebnisse für $\vartheta_{12} = 55^\circ$ (oben) und $\vartheta_{12} = 165^\circ$ (unten) zum Vergleich mit (a). Links: nicht koinzident, rechts: koinzident aufgenommen.

Abbildung 3.8.: Berechnete und gemessene Energieverschiebung abhängig der Emissionswinkel der Elektronen aufgrund der Elektron-Elektron-Interaktion nach Photoionisation mit darauf folgendem Auger-Zerfall aus [KKS93]. Es gilt für beide Abbildungen $v_{e_{Auger}} \approx v_{e_{Photo}}$. Die theoretisch berechnete Verteilung aus (a) wurde an die gemessenen Daten in (b) angepasst (durchgehende Linie).

Verschiebung der Energie des Maximums abhängig vom Zwischenwinkel der beiden Elektronen festgestellt werden.

3.5. PCI-Effekt an Molekülen

Alle Modelle zur Beschreibung der PCI gehen von einem einfachen Coulomb-Potential des verbleibenden Ions aus, in dem sich die beiden Elektronen bewegen. Wie die Ladungsverteilung im Molekül die PCI beeinflusst wurde bisher nicht untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit konnten Effekte des molekularen Potentials auf die Energieverschiebung der Photoelektronenenergie beobachtet werden. Die Ergebnisse sind in [Unterabschnitt 9.4.2](#) zusammengestellt.

Auch die oben genannten Winkeleffekte werden deutlich schwieriger zu verstehen, wenn man in Betracht zieht, dass sich der Zwischenwinkel zwischen den beiden emittierten Elektronen ändern kann. Dies ist gerade in einem molekularen Potential naheliegend, Streuprozesse in Molekülpotentialen wurden bereits in der Vergangenheit eingehend untersucht (siehe dazu [Kapitel 8](#)).

3. POST COLLISION INTERACTION

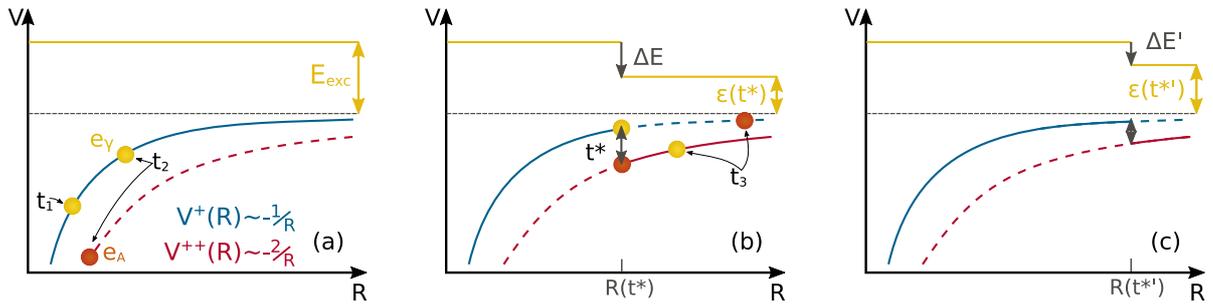


Abbildung 3.9.: Skizze zur Zeitmessung über *PCI-Streaking*. (a): Ohne *PCI* das langsame Photoelektron die Überschussenergie E_{exc} als kinetische Energie erhalten. (b): Überholt das Auger-Elektron das Photoelektron zum Zeitpunkt t^* , so befindet sich dieses nicht mehr im $1/R$ -Potential des Ions, sondern in einem $2/R$ -Potential, seine kinetische Energie um ΔE wird auf $\epsilon(t^*)$ vermindert. (c): Findet das Überholen zu einem späteren Zeitpunkt $t^{*'}$ statt, so fällt die Energieverminderung $\Delta E'$ kleiner aus.

3.6. PCI-Streaking

Bereits Barker und Berry nutzten ihr klassisches Modell der Post Collision Interaction zur Extraktion der Information über die Zerfallszeit des angeregten Zustandes [BB66]: Da in dem Ausdruck für die Intensität, welcher in Gleichung 3.5 gegeben ist, die Lebensdauer des durch Autoionisation zerfallenden Zustandes enthalten ist, kann durch Anpassung des Profils an eine gemessene Verteilung bei Kenntnis der Geschwindigkeit v des *PCI*-induzierenden Teilchens die Lebensdauer des Zustandes bestimmt werden. Aufgrund der sehr groben Näherungen des genutzten Modells unterschied sich die so gemessene Lebensdauer τ jedoch um eine Größenordnung von den bis dato bekannten auf anderem Wege ermittelten Werten [BB66, S. 19].

Erst in den letzten Jahren erlebte die Zeitmessung über *PCI* eine Renaissance. Schütte et al. zeigten, dass ein emittiertes Auger-Elektron aufgrund der Post Collision Interaction eine Energieverschiebung abhängig von der Zeitspanne zwischen Photoionisation und Augerelektronenemission aufweist [SBF+12]. Abbildung 3.9 zeigt den Ablauf des Prozesses. Nach der Photoionisation zum Zeitpunkt t_1 bewegt sich das langsame Photoelektron e_v im $1/R$ -Potential des Ions. Zum Zeitpunkt t_2 wird das Auger-Elektron e_A emittiert. Dieses schirmt die zweite positive Ladung des Ions vom Photoelektron ab, so dass sich dieses weiter im $1/R$ -Potential bewegt. Das schnelle Auger-Elektron bewegt sich hingegen im $2/R$ -Potential, bis es zum Zeitpunkt t^* im Abstand $R(t^*)$ vom Ion das langsame Photoelektron einholt (Abbildung 3.9b). Hier ändert sich das Potential für das Photoelektron von $1/R$ zu $2/R$, wodurch es den Betrag ΔE an kinetischer Energie verliert. Das Auger-Elektron hingegen wechselt in das $1/R$ -Potential und gewinnt den Betrag ΔE zu seiner kinetischen Energie hinzu. Findet das Einho-

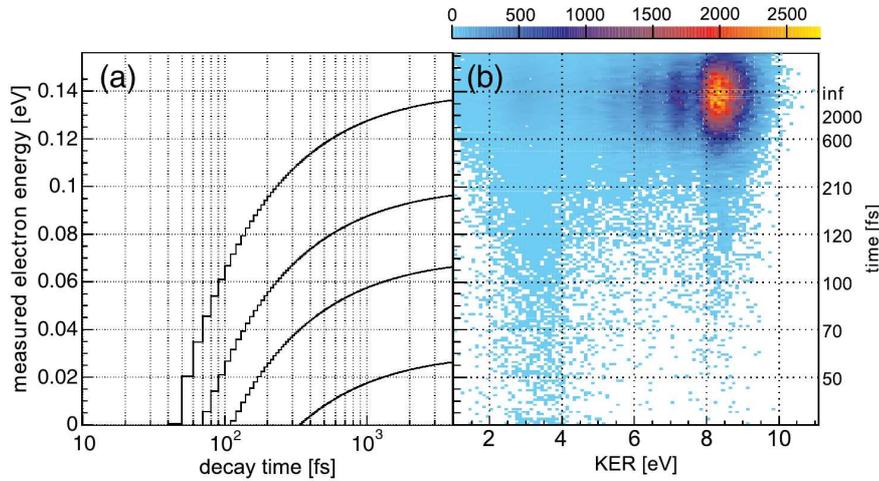


Abbildung 3.10.: Entwicklung des KER nach ICD in Helium-Dimeren [TWW⁺13, FIG. 3]. Die gemessene kinetische Energie des Photoelektrons wurde über die klassische Näherung der PCI in die Zerfallszeit übersetzt (a). Dies erlaubt die Betrachtung des KER-Spektrums der Ionen abhängig von der Zerfallszeit (b).

len später statt (Abbildung 3.9c), so ist der zwischen den Elektronen ausgetauschte Energiebetrag ΔE kleiner. Bei der Annahme konstanter Geschwindigkeiten der Elektronen findet das Einholen dann später statt, wenn zwischen Photoionisation und Auger-Zerfall mehr Zeit vergeht. Analog zu den gängigen Pump-Probe-Messungen entspricht die Photoionisation und gleichzeitige Anregung des Systems in diesem Bild dem „Pump“-Schritt und der Zerfall dem „Probe“-Schritt.

Die Kodierung der Lebensdauer in der kinetischen Energie des Photoelektrons nutzen Trinter et al. 2013, um den Zerfall über schnellen Energieaustausch zwischen zwei Atomen (Interatomarer Coulomb Zerfall (ICD)) zeitaufgelöst nachzuvollziehen [TWW⁺13]. Mit einem klassisch genäherten Modell [siehe die Erläuterung in Tri17, 2.4.5] konnte die kinetische Energie jedes gemessenen Elektrons in eine Zerfallszeit umgerechnet werden. Der Zusammenhang ist für unterschiedliche Startenergien des Photoelektrons (30, 70, 100 & 140 meV) in Abbildung 3.10a dargestellt. Die koinzidente Messung der Elektronen und der produzierten Ionen erlaubte es, die Entwicklung der KER-Verteilung abhängig von der Zerfallszeit zu analysieren (Abbildung 3.10b). Die Achsen auf der rechten und auf der linken Seite in 3.10 zeigen die Abbildung von Energieverschiebung auf Zerfallszeit.

Durch Anpassen eines der theoretischen Modelle der PCI an das komplette Spektrum der Elektronenenergie lässt sich die mittlere Lebensdauer τ des ionisierten und angeregten Anfangszustandes des Auger-Zerfalls bestimmen. Die Form des Pro-

3. POST COLLISION INTERACTION

files, also die Position des Maximums, die Breite und die Asymmetrie der Verteilung der gemessenen Elektronenenergie werden von der Lebensdauer des Lochzustandes beeinflusst. Um diese zu bestimmen, wird eines der Modelle aus [Kapitel 3](#) durch Variieren der Zerfallszeit an die gemessene Verteilung angepasst. Diese Methode eignet sich vor allem, wenn mehrere mögliche Anfangszustände dicht beieinander liegen und im Spektrum daher nicht oder nicht vollständig getrennt werden können. Diese Methode wurde im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit genutzt. Die Vorgehensweise in der Datenanalyse ist in [Abschnitt 7.4](#) erklärt. Die Ergebnisse der Messungen und Modellanpassungen finden sich im Ergebnisteil dieser Arbeit ab Seite [153](#).

Zusammengefasst bietet die Untersuchung der Zerfallszeit über Post Collision Interaction wie hier beschrieben die folgenden Vorteile:

- Der gesamte Prozess wird mit einem einzigen Synchrotronphoton angestoßen. Dies ermöglicht aufgrund der Schmalbandigkeit der Strahlung nicht nur eine gute Auflösung der Messung, auch ist es möglich, den Anfangszustand genau auszuwählen.
- Mittels Synchrotronstrahlung ist eine Ionisation aus einer der inneren Schalen eines Atoms oder Moleküls mit hohem Wirkungsquerschnitt möglich. Bei laserbasierten Methoden kann dies nur bei hoher Intensität über Multiphotonenionisation oder über die Anregung hoher Harmonischer realisiert werden, wobei die Intensität allerdings sehr stark nachlässt. Beides verkompliziert das Experiment deutlich.
- Aufgrund der koinzidenten Messung aller Teilchen ist es nicht nötig, einen Abfrage-Puls („Probe“) zu verwenden. Dies vereinfacht die mathematische Formulierung des Zerfalls und nicht zuletzt auch die Durchführung des Experiments. Die Auflösung des Experimentes wird zudem nicht durch einen weiteren äußeren Puls weiter beeinträchtigt.

EXPERIMENTELLE UMSETZUNG

GENUTZTE TECHNIKEN

Das Ziel dieser Arbeit ist es, den Auger-Zerfall in den Molekülen Kohlenstoffmonoxid, Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid zeitaufgelöst zu untersuchen. Dazu muss so genau wie möglich bestimmt werden, von welchem Zustand aus der Zerfall startet (Anfangszustand) und in welchem er endet (Endzustand). Aus den möglichen Anfangs- und Endzuständen ergeben sich Parameter, welche das Experiment erfüllen muss. Dies bezieht sich vor allem auf Auflösung und Bandbreite der aufgezeichneten Daten. Dazu werden in der Durchführung der experimentellen Arbeit verschiedene etablierte experimentelle Techniken genutzt. Diese sind im Folgenden kurz aufgeführt, um darzulegen, auf welcher Grundlage die experimentelle Umsetzung geplant wurde.

4.1. Photoelektronenspektroskopie

Mithilfe der Photoelektronenspektroskopie ist es möglich, Ionisationsschwellen und damit die potentielle Energie von Molekülorbitalen genau zu bestimmen. Diese Technik ist seit Jahrzehnten etabliert und führte zu weitreichenden Erkenntnissen über die Struktur der Hülle von Molekülen [Sie81], da hier die Wechselwirkung der Elektronen der verschiedenen Kerne untereinander einen großen Einfluss auf die Energie des molekularen Orbitals hat (siehe [Unterabschnitt 2.1.4](#)). Misst man nicht nur die Energie der Photoelektronen, sondern auch ihre Emissionswinkelverteilung, so lässt diese weitere Schlüsse auf den Zustand des Moleküls bei der Photoionisation zu. So beinhaltet die Emissionswinkelverteilung der Photoelektronen Informationen über die beteiligten Orbitale und die Struktur des Moleküls (siehe [Kapitel 8](#)). Diese Informationen dienen im vorliegenden Experiment der genauen Bestimmung des Anfangszustandes auf die im Folgenden erklärte Weise.

Energieinformation

Als Anfangszustand aller hier untersuchten Auger-Zerfälle sollen die $1s$ -Lochzustände der untersuchten Moleküle dienen. Dazu muss ein Elektron aus dem $1s$ -Energieniveau eines der Molekülkerne entfernt werden. Die Nutzung von schmalbandiger Synchrotronstrahlung macht es möglich, einen solchen Zustand exakt zu präparieren. Infor-

4. GENUTZTE TECHNIKEN

mationen zur Erzeugung dieser Strahlung und zu ihren Eigenschaften finden sich in [Kapitel 5](#).

In dem $1s$ -Lochzustand, der so erzeugt wird, können im Allgemeinen mehrere Vibrationsniveaus angeregt werden (siehe [Unterabschnitt 2.1.3](#)), welche um einige 10 meV bis 100 meV energetisch voneinander getrennt sind. Diese und symmetriebedingt je nach Molekül auch weitere Aufspaltungen müssen experimentell im Energiespektrum der Photoelektronen trennbar sein, um den Anfangszustand eindeutig zu bestimmen. Dies bedeutet für die Messung der Photoelektronen, dass deren Energieauflösung nicht schlechter als 100 meV sein sollte. Dann können die verschiedenen angeregten Niveaus im Energiespektrum der Photoelektronen unterschieden werden (die Ergebnisse dazu sind in [Abschnitt 9.1](#) gezeigt). Die maximale Elektronenenergie, welche zu erwarten ist, ergibt sich als Differenz der Photonenenergie sowie der jeweiligen Ionisationsschwelle. Sie kann also durch die monochromatischen Photonen beliebig eingestellt werden.

Zudem beinhaltet das Energiespektrum der Photoelektronen die Information über die Zerfallszeit des angeregten Zustandes. Diese kann bei genügend guter Auflösung durch die Anpassung von theoretischen Modellen der Interaktion des Photo- und des Auger-Elektrons (siehe [Kapitel 3](#)) an die gemessenen Verteilungen aus dem Spektrum extrahiert werden. Die Vorgehensweise, welche dazu in der vorliegenden Arbeit gewählt wurde, ist in [Abschnitt 7.4](#) beschrieben.

Winkelinformation

Nachdem das Molekül photoionisiert wurde, bewegt sich das Photoelektron aus dem Molekülpotential heraus. Dabei findet eine Interaktion zwischen der Elektronenwelle und dem Potential des einfach geladenen Molekülions statt. Die ausgehende Elektronenwelle wird dabei am Potential gestreut und gebeugt. Die resultierenden Emissionswinkelverteilungen der Photoelektronen sind damit abhängig vom internuklearen Abstand des Molekülions, da eine Änderung des Abstandes selbstverständlich zu einem geänderten Molekülpotential führt. Der internukleare Abstand ist ein wichtiger Parameter bei der Bestimmung von Übergangswahrscheinlichkeiten und den daraus resultierenden Zerfallsraten. Die Analyse der Emissionswinkelverteilungen dient also auch dazu, den Einfluss dieses Parameters genauer untersuchen zu können.

Zur Messung der Emissionswinkelverteilungen der Photoelektronen im molekülfesten Koordinatensystem ist es in diesem Fall nötig, die Impulsvektoren der Fragmente mit vollem Raumwinkel zu messen. Dies beeinflusst die Konstruktion des Spektrometers, welches die aus der Reaktion resultierenden Impulsvektoren der Elektronen (und Ionen) auf die Detektoren abbildet (siehe [Abschnitt 6.3](#)).

4.2. Coulomb Explosion Imaging

Information über den Endzustand des Auger-Zerfalls tragen sowohl das emittierte Auger-Elektron als auch der Überrest des Moleküls - ein doppelt geladenes Molekülion. Aufgrund der zwei positiven Ladungen kann es zur Coulomb-Explosion kommen, bei der die Molekülbindung bricht und sich die beiden Fragmente in entgegengesetzte Richtungen voneinander entfernen. Mit der Möglichkeit, die Impulsvektoren der beiden ionischen Fragmente zu bestimmen, kann dadurch die Orientierung der Molekülachse im Raum rekonstruiert werden. Dies diente sogar bei größeren, mehratomigen Molekülen bereits der genauen Analyse der Struktur ihres Kerngerüsts [PKJ⁺13].

Das Molekülion kann sich jedoch am Ende des Auger-Zerfalls in verschiedenen elektronischen Zuständen befinden. Zur Analyse des Auger-Zerfalls sind auch diese Endzustände von Interesse. Da sich die Potentialkurven der verschiedenen möglichen Endzustände bei den hier betrachteten Molekülen oft überlappen, kann dieser Endzustand nur in einigen Fällen eindeutig bestimmt werden. Dazu dient entweder die kinetische Energie des Auger-Elektrons, welche der Differenz der Energie des Anfangs- und des Endzustandes entspricht oder die Energie, welche das verbleibende Molekülion trägt. Die Differenz zwischen dem Endzustand des Auger-Zerfalls und dem Zustand, in dem das System nach der auf die Coulomb-Explosion folgende Dissoziation endet, kann in Form der Aufbruchsenergie der Ionen, auch Kinetic Energy Release (**KER**) genannt, gemessen werden. Eine hochaufgelöste Messung des **KER** bietet also die Möglichkeit, den Endzustand gegebenenfalls vibrationsaufgelöst zu bestimmen. Dazu ist eine Auflösung dessen von mindestens einigen 10 meV notwendig. Die **KER**-Verteilungen der untersuchten Moleküle sind in der Fachliteratur bereits bekannt. In allen Fällen ist der für die hier geplanten Messungen relevante Energiebereich kleiner als 20 eV. Das Experiment muss es also zulassen, diesen **KER**-Bereich komplett abzudecken.

Auch der Abstand der beiden Kerne zum Zeitpunkt des Aufbruchs hat Einfluss auf den **KER** der Ionen. Über die Reflection Approximation (siehe [Unterabschnitt 2.4.1](#)) kann bei Kenntnis der Potentialkurve des Endzustandes sowie deren asymptotischen Limits der internukleare Abstand der Ionen bestimmt werden [Gis73, SJC⁺12].

DIE PHOTONENQUELLE

Im [Unterabschnitt 2.2.1](#) wurde besprochen, dass die Photoionisation aus einem bestimmten Energieniveau genau dann wahrscheinlich wird, wenn das einfallende Photon energetisch nah an der Ionisierungsenergie ebendieses Niveaus liegt. Der Energiebereich, welcher den Ionisierungsenergien verschiedener Energieniveaus kleiner Moleküle entspricht, erstreckt sich vom UV- bis in den Röntgenbereich. Als Lichtquellen für monochromatische Strahlung kommen zunächst verschiedene Laser in Frage, jedoch lässt sich mit Lasern lediglich ein Energiespektrum vom Infrarot- bis etwa zum VUV-Bereich abdecken. Über die Erzeugung höherer Harmonischer Moden der Laserfrequenz lässt sich die Energie der Laserphotonen zwar bis in den XUV- und weichen Röntgenbereich erhöhen, dies geht allerdings zu Lasten der Brillanz.

Eine intensive Strahlungsquelle mit guter Energieauflösung für diesen in der Molekülspektroskopie interessanten Bereich der Photonenenergie sind Synchrotronstrahlungsquellen. Hier wird die elektromagnetische Strahlung von beschleunigten Elektronen (selten auch Positronen) emittiert. Im Folgenden wird die Erzeugung von Synchrotronstrahlung genauer diskutiert.

Abbildung [5.1](#) zeigt die maximale Brillanz sowie die maximale Strahlungsleistung verschiedener aktueller Photonenquellen für den Forschungsbetrieb. In die Maßeinheit Brillanz gehen der Photonenfluss $\Delta^3\Phi$, also die Photonen pro Flächenelement in einer bestimmten Zeitspanne sowie die spektrale Bandbreite $\Delta\omega/\omega$ der Strahlung in einem Raumwinkelelement $\Delta\Omega$ ein [[HS08](#), Kapitel 10.8.2]:

$$B = \frac{\Delta^3\Phi}{\Delta\Omega\Delta\omega/\omega}. \quad (5.1)$$

Die Brillanz hat die Einheit $1\text{Photon}/(\text{s} \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{mrad}^2 \cdot 0.1\% \text{ Bandbreite})$, gelegentlich abgekürzt als 1 Sch (Schwinger). Im linken Panel von [Abbildung 5.1](#) ist die Brillanz gegen die Photonenenergie in eV aufgetragen. Der Undulator U49 des Synchrotrons BESSY II bietet eine hohe Brillanz in dem für diese Arbeit interessanten Energiebereich zwischen ca. 100 und 1000 Elektronenvolt (eV). Die in den folgenden Kapiteln diskutierten Daten wurden am Strahlrohr U49-2_PGM-1 dieses Undulators gemessen. Eine deutlich höhere Brillanz in diesem Energiebereich bieten Freie-Elektronen-Laser wie der European XFEL in Hamburg und die LCLS in Stanford. Freie-Elektronen-Laser, welche

5. DIE PHOTONENQUELLE

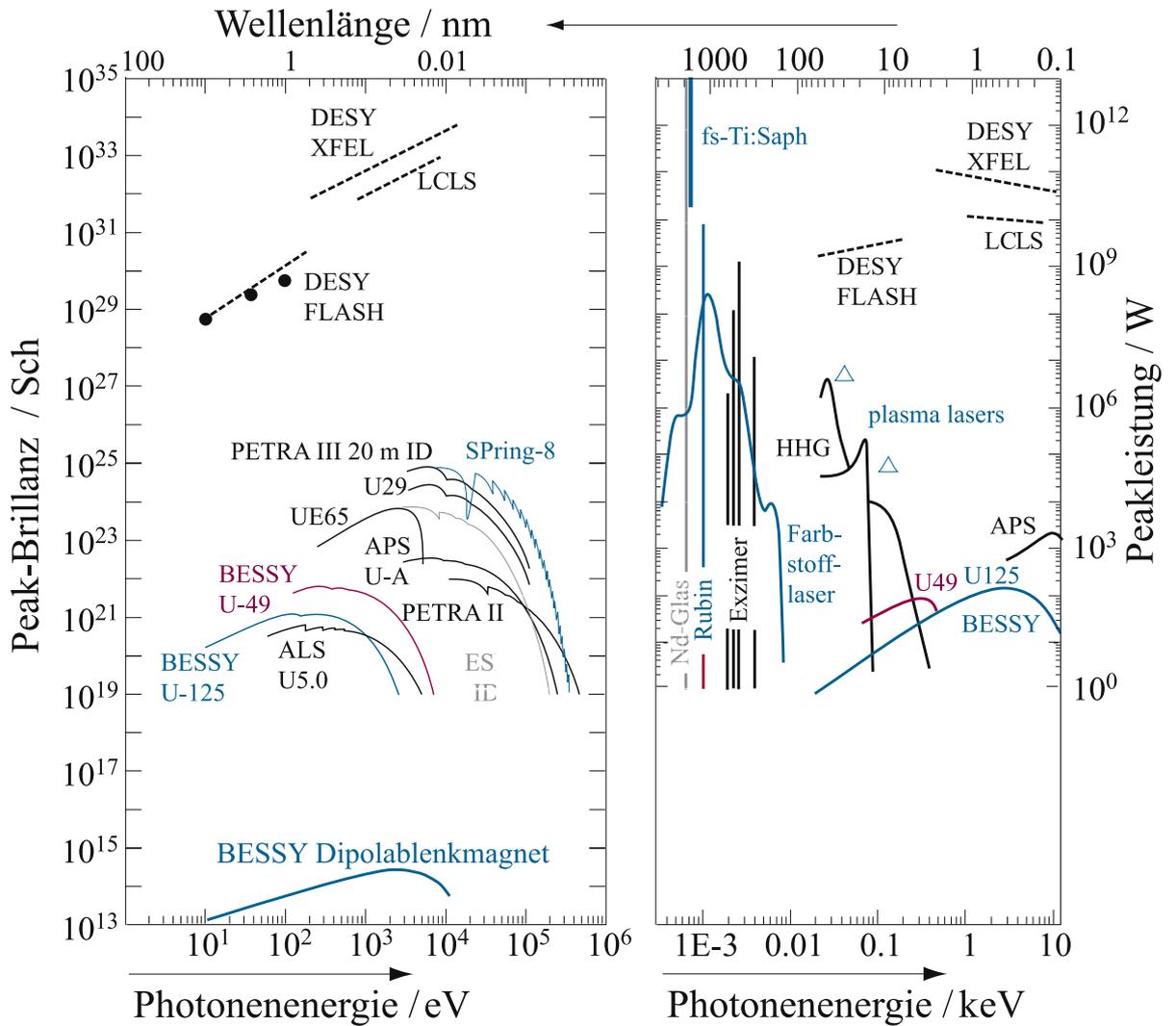


Abbildung 5.1.: Vergleich unterschiedlicher Photonquellen in maximaler Brillanz und maximaler Leistung abhängig von der Photonenergie [HS08, Abb. 10.20, angepasst]. BESSY U-49 wurde für die hier vorliegenden Messungen genutzt.

Strahlung im Röntgenbereich emittieren, gibt es wenige und erst seit kurzer Zeit. Sie stellen in gewisser Weise eine Weiterentwicklung eines Synchrotrons mit Undulatoren als Lichtquelle dar (siehe dazu auch [Abschnitt 5.2](#)).

5.1. Beschleuniger

Bei der Synchrotronstrahlung handelt es sich um Bremsstrahlung, welche von bewegten, geladenen Teilchen emittiert wird. Im Gegensatz zur Erzeugung in der Röntgenröhre werden die Teilchen dabei nicht in einem Metall komplett abgebremst, sondern mithilfe von Ablenkmagneten auf eine Kreisbahn gezwungen. Die Strahlungsleistung ist dabei um so höher, je schneller sich die Teilchen bewegen (siehe [Gleichung 5.3](#)). In modernen Elektronensynchrotrons wie dem BESSY II in Berlin beträgt die kinetische Energie der Elektronen im Speicherring einige GeV. Bedenkt man, dass ein eV definiert ist als die Energie, welche ein einfach geladenes Teilchen erhält, wenn es ein elektrisches Feld mit der Potentialdifferenz 1 V durchquert, so wird schnell klar, dass zur Beschleunigung von Elektronenpaketen in den GeV-Bereich größere Anlagen notwendig sind. In einer Synchrotronanlage wie dem BESSY II werden die Elektronen nach der Freisetzung in der Elektronenquelle zunächst in einem Mikrotron auf Kreisbahnen beschleunigt. Es folgt ein Linearbeschleuniger und schließlich das kreisrunde Synchrotron. Im Gegensatz zum Mikrotron bewegen sich die Elektronen im Synchrotronring auf einem festen Radius. Da ihre kinetische Energie allerdings durch die Beschleunigung ständig ansteigt, muss das Feld der Ablenkmagneten synchron mit der Energie gesteigert werden, daher der Name. Nach der Beschleunigung auf 1.7 GeV werden die Elektronenpakete in einen Speicherring injiziert. Dieser Speicherring hat am BESSY II einen Umfang von 240 m und enthält Ablenkmagnete, Elemente zur Strahlfokussierung und Strahldiagnose sowie verschiedene Strukturen zur Erzeugung der Röntgenstrahlung. Da die Elektronen dabei Energie verlieren, passieren sie einmal pro Umlauf Hochfrequenzresonatoren, in denen ihnen dieser Energiebetrag wieder zugeführt wird. Durch ständiges Nachfüllen der im Speicherring umlaufenden Elektronenpakete (zu Englisch „*Bunches*“) kann ein konstanter Strahlstrom gewährleistet werden. Um zeitaufgelöste Messungen zu ermöglichen, kann die Anlage im „Few-“ oder im „Single-Bunch-Mode“ betrieben werden. In diesen Modi zirkulieren wenige oder sogar nur ein Elektronenpaket im Speicherring. Die Umlaufzeit dieses Pakets beträgt etwa im hier genutzten „Single-Bunch“-Modus des BESSY II konstant ≈ 800 ns. Um die Zeitinformation in der Messung nutzen zu können, wird jedes Mal, wenn ein Elektronenpaket einen bestimmten Punkt im Synchrotron passiert, ein Signal erzeugt, welches am Messplatz zur Verfügung gestellt wird. Dieses kann im Verlauf der Messung mit aufgenommen und zu den eigenen Messdaten in Beziehung gesetzt werden (siehe dazu auch [Unterabschnitt 7.1.2, Flugzeiten](#)).

5. DIE PHOTONENQUELLE

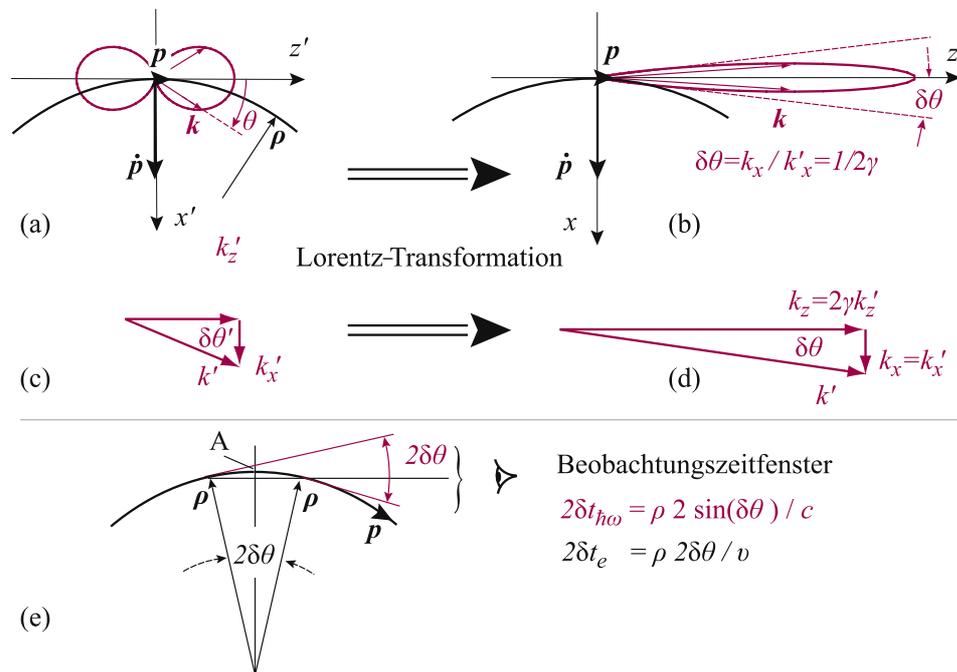


Abbildung 5.2.: Lorentz-Transformation der emittierten Synchrotronstrahlung ins Laborsystem [HS08, Abb. 10.21]. (a) zeigt die Dipol-Abstrahlcharakteristik im mitbewegten Koordinatensystem des Elektrons, (c) die Wellenvektoren dazu. In (b) ist die Lorentz-transformierte Abstrahlung im Laborsystem aufgetragen mit den entsprechenden Wellenvektoren (d). Der Zeit- und Winkelbereich, in dem die Synchrotronstrahlung im Laborsystem beobachtet wird, ist in (e) angegeben.

5.2. Strahlungserzeugung

5.2.1. Emission von Synchrotronstrahlung

Mit dem Bau der ersten großen Ringbeschleuniger für geladene Teilchen wurde auch die Synchrotronstrahlung als Quelle des Energieverlustes dieser beschleunigten Teilchen entdeckt. Sie begrenzte die weitere Beschleunigung der Teilchen auf immer höhere Energien. Julian Schwinger untersuchte 1949 die Eigenschaften dieser Strahlung [Sch49]:

Schon mit einem Dipolmagneten kann ein beschleunigtes Elektron abgelenkt werden, sodass es Synchrotronstrahlung emittiert. Im magnetischen Feld wirkt die Lorentz-Kraft auf das Elektron. Die Ablenkung auf eine Kreisbahn bedeutet für das Elektron eine beschleunigte Bewegung. In seinem Ruhesystem emittiert es daher tangential zur Bewegungsrichtung Strahlung in Dipolcharakteristik. Da das Elektron allerdings auf relativistische Geschwindigkeiten beschleunigt wurde, muss die Verteilung der emittierten Strahlung über eine Lorentz-Transformation ins Laborsystem überführt werden. Dies ist in Abbildung 5.2 dargestellt [HS08, Kapitel 10.2.8]: Das auf eine

relativistische Energie beschleunigte Elektron mit dem Impuls p emittiert auf der Kreisbahn, die es aufgrund des Feldes des Ablenkmagneten fliegt, Synchrotronstrahlung in Dipolcharakteristik. Diese wird durch den Wellenvektor \vec{k}' mit den Komponenten k'_x und k'_z beschrieben. Die Transformation vom mitbewegten Koordinatensystem ins ruhende Laborsystem führt zu einer massiven Änderung der Komponente k_z des Wellenvektors. Die Strahlung wird dadurch in einem schmalen Kegel tangential zur Kreisbahn des Elektrons gebündelt. Der Divergenzwinkel $\delta\Theta$ der Strahlung lässt sich mit dem relativistischen Faktor $\gamma = W_e/(m_e c^2)$ berechnen als [HS08, Gleichung 10.56]

$$\delta\Theta \simeq \frac{1}{2\gamma}. \quad (5.2)$$

Da γ über die Gesamtenergie des Elektrons W_e von der kinetischen Energie des Elektrons abhängt, wird die Divergenz der Synchrotronstrahlung um so kleiner, je stärker das Elektron vor der Ablenkung beschleunigt wurde. Durch weitere Umformungen [siehe HS08] lässt sich ein Ausdruck für die Strahlungsleistung der Synchrotronstrahlung ableiten:

$$P = \frac{e_0^2 c}{6\pi\epsilon_0} \frac{\gamma^4}{\rho^2} = \frac{e_0^2 c}{6\pi\epsilon_0} \frac{1}{\rho^2} \frac{W_e^4}{m_e^4 c^8}. \quad (5.3)$$

Dabei steht der Krümmungsradius ρ der Elektronentrajektorie (siehe auch Abbildung 5.2) quadriert im Nenner, die Leistung steigt also mit stärkerer Krümmung. Aufgrund des relativistischen Faktors γ skaliert die Strahlungsleistung also mit m^{-4} . Daher werden in Synchrotronstrahlungsquellen Elektronen oder Positronen beschleunigt anstatt schwererer Teilchen wie etwa Ionen.

5.2.2. Undulatoren

Zur weiteren Verbesserung von Brillanz und Strahlungsleistung der Synchrotronstrahlung werden in Anlagen der aktuellen 3. Generation anstatt einfacher Ablenkmagnete Undulatoren¹ als „Insertion device“ genutzt. Ein solcher Undulator besteht aus einer langen, periodischen Anordnung von abwechselnd gepolten Dipolmagneten. Zwischen diesen Magneten folgen die Elektronen einer periodischen Bahn. Im speziellen Fall des für diese Arbeit verwendeten U49 am BESSY II durchfliegt das Elektronenpaket 84 Perioden mit einer Länge von jeweils 49 mm [SSG01]. Nun wird bei jeder Ablenkung ein Synchrotronstrahlungskegel emittiert. Diese Strahlungskegel überlagern sich entlang des Undulators und interferieren bei einer bestimmten Wellenlänge konstruktiv. Dadurch erhöht sich die Brillanz der Strahlung, da die Bandbreite reduziert und die Intensität erhöht wird. Durch das Ändern des Abstandes der Magnete und damit der Stärke des auf die Elektronen wirkenden Magnetfeldes

¹Der Name stammt vom englischen Verb „undulate“, zu Deutsch „sich wellenförmig bewegen“ und beschreibt die Bahn des Elektrons im Undulator.

5. DIE PHOTONENQUELLE

lassen sich unterschiedliche Photonenenergien vornehmlich erzeugen. Die resonant abgestrahlte Wellenlänge lässt sich über die Undulatorgleichung

$$\lambda_n = \frac{\lambda_u}{2\gamma^2 n} \left(1 + \frac{K^2}{2} + \gamma^2 \Theta^2 \right) \quad (5.4)$$

berechnen [HS08, Gleichung 10.66]. Dabei bezeichnet $K = \varepsilon_0 B_0 \lambda_u / (2\pi m_e c)$ den *Undulatorparameter*, in den die Periodenlänge λ_u sowie die Magnetfeldstärke B_0 des Undulators eingehen. Mit n wird die Nummer der Oberschwingung oder *höheren Harmonischen* der Resonanzwellenlänge des Undulators bezeichnet. Die Photonen der höheren Harmonischen haben eine kleinere Wellenlänge als die Grundschiwingung und damit eine höhere Energie. Durch Einstellen der Monochromator-Optiken im Strahlrohr (Abschnitt 5.3) können sie zur Verwendung im Experiment ausgewählt werden.

Bei dem Undulator U49-2 am BESSY II in Berlin handelt es sich um einen planaren Hybridundulator [Cla04, Kapitel 7.4]. Mit diesem Design ist es möglich, hohe magnetische Feldstärken zu erreichen.

Die neueste Weiterentwicklung solcher Strahlungsquellen stellen die Freie-Elektronen-Laser dar. Hier interagieren nicht nur die Photonen durch konstruktive Interferenz miteinander, sondern auch die undulierenden Elektronen selbst werden vom Lichtfeld beeinflusst. Dies führt zu dem sogenannten *microbunching*, über das kohärentes Licht erzeugt werden kann [MSS⁺19].

5.3. Strahlrohr

Nach der Erzeugung im Undulator werden die emittierten Photonen mithilfe verschiedener optischer Elemente in einem Strahlrohr zu einem im Experiment verwendbaren Photonenstrahl geformt.

Die vorliegenden Daten wurden am Strahlrohr U49-2_PGM-1 des BESSY II in Berlin gemessen². Dieses Strahlrohr bietet mit dem Undulator U49 eine Lichtquelle, die linear horizontal polarisierte Photonen im Energiebereich von 85 eV bis 1600 eV produzieren kann. Das Design der Optiken im Strahlrohr ist auf einen hohen Photonenfluss bei hoher spektraler Auflösung ausgelegt [SSG01, FSS⁺04]. Die optischen Elemente des Strahlrohres und ihre Positionen sind in Abbildung 5.3 skizziert. Das im Undulator produzierte Lichtbündel wird von einem horizontal positionierten Ringspiegel³ M_1 gebündelt auf einen ebenen Spiegel⁴ fokussiert. Dieser ebene Spiegel M_2 stellt den Vorspiegel des Monochromators dar. Er reflektiert den Strahl auf das ebene

²Mehr dazu auf der [Webpräsenz des Helmholtz-Zentrums Berlin](#).

³Zu Englisch: „torodial mirror“.

⁴Zu Englisch: „plane mirror“.

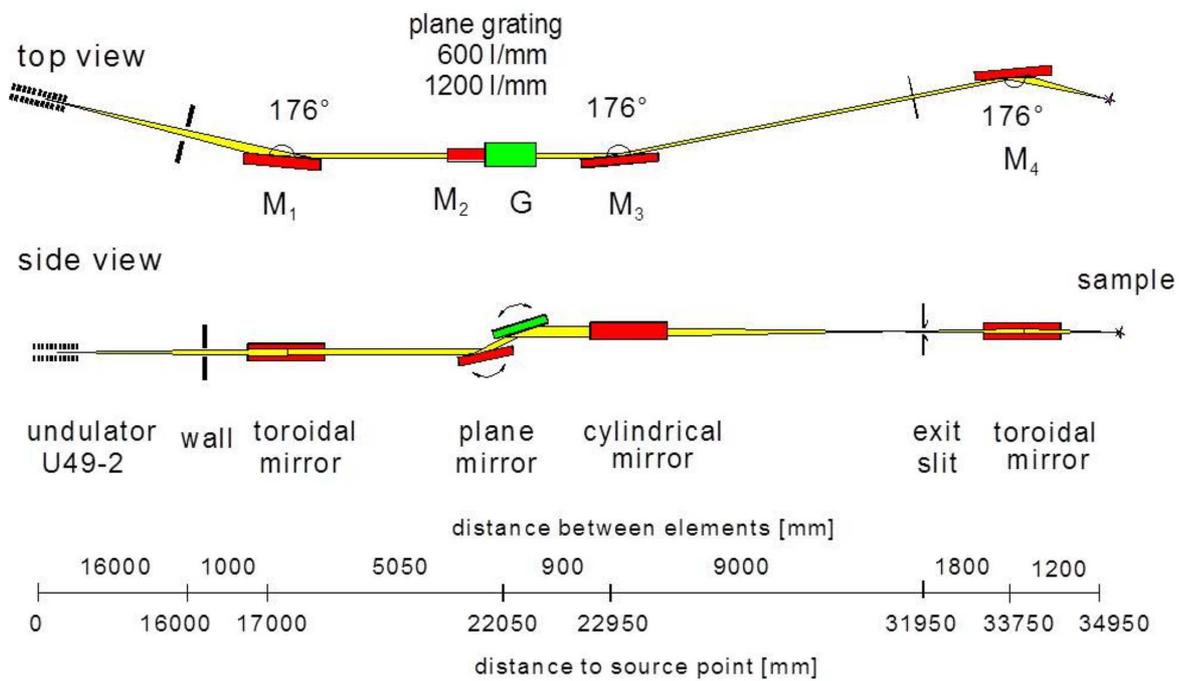


Abbildung 5.3.: Optische Elemente des Strahlrohrs U49-2_PGM-1 am Synchrotron BESSY II in Berlin [SSG01]. Hinter dem Undulator trifft das Lichtbündel auf eine Anordnung verschiedener Schlitze, Spiegel und Gitter. Mehr zu den verschiedenen Elementen und den fokussierenden Eigenschaften des Strahlrohres im Text.

5. DIE PHOTONENQUELLE

Blazegitter⁵ *G*. Blazegitter bieten eine hohe Effizienz der Beugung genau einer Beugungsordnung und ermöglichen damit einen hohen Photonenfluss bei kleinem Fokus. Wichtig dafür sind Einfallswinkel α und Ausfallswinkel β des Photonenstrahls, welche durch den sogenannten c_{ff} -Wert mit $c_{ff} = \cos\beta/\cos\alpha$ definiert werden. Der optimale c_{ff} -Wert wird für die verwendeten Photonenenergien genau ausgemessen. Anschließend an *G* fokussiert der zylindrische Spiegel M_3 den Strahl in der vertikalen Ebene auf den Ausgangsschlitz („exit slit“). Die Wahl der Breite der vertikalen Schlitzöffnung entscheidet über die Bandbreite der Photonenenergie sowie den Photonenfluss und die vertikale Fokusgröße, welche im Experiment anliegen. Hinter dem Ausgangsschlitz fokussiert ein weiterer Ringspiegel das Bild des Ausgangsschlitzes auf den Fokuspunkt, in dem der Photonenstrahl den Molekülstrahl (siehe [Abschnitt 6.2](#)) kreuzt.

Mit diesem Aufbau kann eine Fokusgröße von $80\ \mu\text{m} \times 22\ \mu\text{m}$ in horizontaler zu vertikaler Richtung erreicht werden. Die Divergenz des Photonenstrahls beträgt $0.4\ \text{mrad}$ in horizontaler und $0.2\ \text{mrad}$ in vertikaler Richtung. Das heißt, dass die Strahlgröße in $1\ \text{m}$ Entfernung vom Fokuspunkt ca. $0.48\ \text{mm} \times 0.22\ \text{mm}$ beträgt. Das System aus Undulator, Schlitzen, Gittern und Spiegeln ist komplett computergesteuert. Mithilfe einer graphischen Nutzeroberfläche lassen sich Werte wie Photonenenergie, Bandbreite, c_{ff} -Wert und Weiteres setzen, sowie das passende Gitter auswählen.

Um zu verhindern, dass sich Kontaminationen aus der Umgebungsluft auf den optischen Elementen niederschlagen können, befindet sich das Strahlrohr ständig unter Ultrahochvakuum. Zwischen den unterschiedlichen Elementen befinden sich druckluftbetriebene Ventile, welche sich bei einem Überschreiten eines bestimmten Drucks automatisch in Sekundenschnelle schließen. Ein Öffnen des letzten Ventils in Richtung Experimentierkammer ist folglich erst möglich, wenn die Apparatur sich dem Innendruck des Strahlrohrs angenähert hat. Um das Experiment zu pausieren oder wenn Arbeiten an der Experimentierkammer nötig sind, kann am Eingang des Strahlrohrs, zwischen Undulator und Eingangsschlitz, der „*Beamshutter*“ in den Strahlengang gefahren werden. Dieses Bauteil absorbiert sämtliche Photonen.

⁵Der Name „*Blazegitter*“ kommt vom englischen Verb „*blaze*“ (auflodern, strahlen, funkeln). Dies bezeichnet die Eigenschaft des Blazegitters, das Licht für genau eine Wellenlänge maximal in einer Ordnung zu beugen.

Die Messungen wurden mit der Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy (COLTRIMS) Methode durchgeführt [DMJ⁺00]. Diese Methode erlaubt es, die Impulsvektoren aller aus einer Reaktion resultierenden Teilchen koinzident zu messen. Im folgenden Kapitel werden die einzelnen Komponenten des Systems genauer beschrieben.

Das zu untersuchende Molekül wird in einem Überschall-Molekularstrahl bereitgestellt. Zur Präparation des Strahls dient ein mehrstufiges Expansionssystem, während ein differentiell gepumptes Dump-System die verbleibenden, nicht reagierenden Moleküle des Strahls hinter der Reaktionszone auffängt. In [Abschnitt 6.2](#) ist der Aufbau näher beschrieben. Die Hauptkammer des COLTRIMS-Reaktionsmikroskops ist über eine differentielle Pumpstufe an das vom Speicherring kommende Strahlrohr angeschlossen. So können Druckunterschiede abgefangen werden. In der Hauptkammer befindet sich das Spektrometer ([6.3](#)), mit dem die Reaktionsprodukte auf die Detektoren ([6.4](#)) abgebildet werden. An die Detektoren ist die Auslese-Elektronik ([6.5](#)) angeschlossen, die die von den Detektoren kommenden Signale so aufbereitet, dass sie am Ende von einem PC verarbeitet werden können ([7.1](#)).

Um die Vakuumkammer des Experimentes herum sind in allen drei Raumrichtungen Spulen montiert: Parallel zu den Detektoren ein leistungsstarkes Helmholtz-Spulenpaar, mit dem entlang der Spektrometerachse in z-Richtung ein homogenes magnetisches Feld erzeugt werden kann, um bei Bedarf die Elektronen auf den Detektor zu lenken (siehe auch [Unterabschnitt 7.2.2](#)). In den Richtungen x und y sind kleinere Spulenpaare montiert (in [Abbildung 6.2](#) aus Übersichtsgründen ausgeblendet). Diese dienen dem Ausgleich des Erdmagnetfeldes und weiterer Streumagnetfelder.

Das Herz der COLTRIMS-Kammer ist die Reaktionszone, in der sich der Molekülstrahl und der Photonenstrahl kreuzen. Von dort aus spannt sich auch das im Folgenden verwendete Laborkoordinatensystem auf (siehe [Abbildung 6.1](#)): Die **x-Achse** ist durch den Photonenstrahl definiert, die **y-Achse** durch den Molekülstrahl. Dann ergibt sich in einem rechtshändigen Koordinatensystem als **z-Achse** die Orthogonale zu den Detektoroberflächen. Spektrometer und Detektoren befinden sich in einer Kammer unter Ultrahochvakuum (UHV), um Stöße mit Restgasteilchen zu verhindern. [Abbildung 6.2](#) zeigt die technische Zeichnung des hier verwendeten COLTRIMS-

6. COLTRIMS

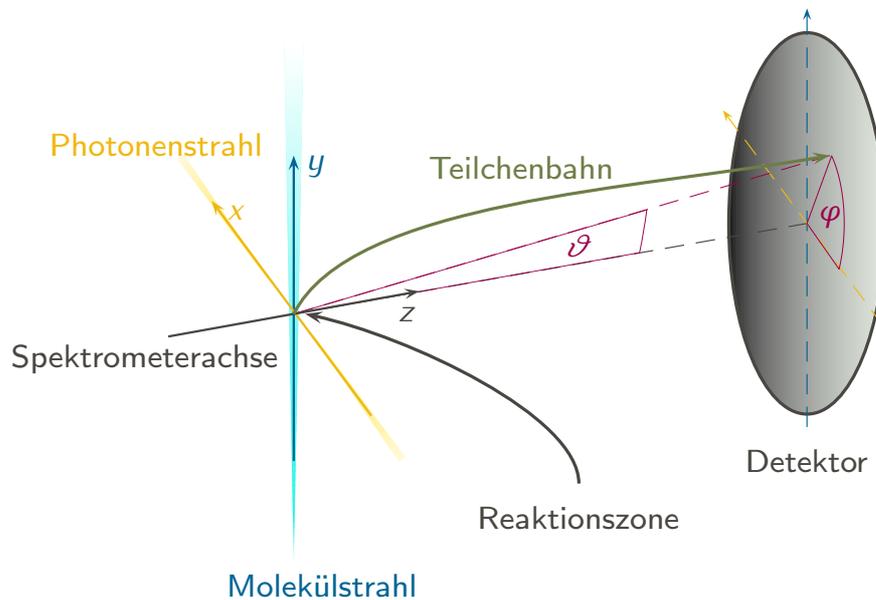


Abbildung 6.1.: Laborkoordinatensystem, welches durch die Richtung des Photonenstrahls (x), des Molekülstrahls (y) und die Rotationsachse des Spektrometers (z) definiert wird.

Systems. Der Molekülstrahl wird mit einer Düse in der Expansionskammer auf der rechten Seite produziert und breitet sich nach links durch die Hauptkammer aus. Der Photonenstrahl bewegt sich auch in der horizontalen Ebene senkrecht dazu. Hinter der Hauptkammer ist ein weiteres Rohr montiert, an dessen Ende der Photonen-Dump montiert ist. Damit wird der Photonenstrahl aufgefangen und Rückreflexionen in die Hauptkammer werden minimiert. In der Mitte der Hauptkammer ist das Spektrometer angedeutet, ober- und unterhalb davon sind die beiden Detektoren zu sehen. Die Ausmaße des gesamten Systems sind ca. $1\text{ m} \times 2\text{ m} \times 2\text{ m}$ in x -, y - und z -Richtung (ohne Photonen-Dump).

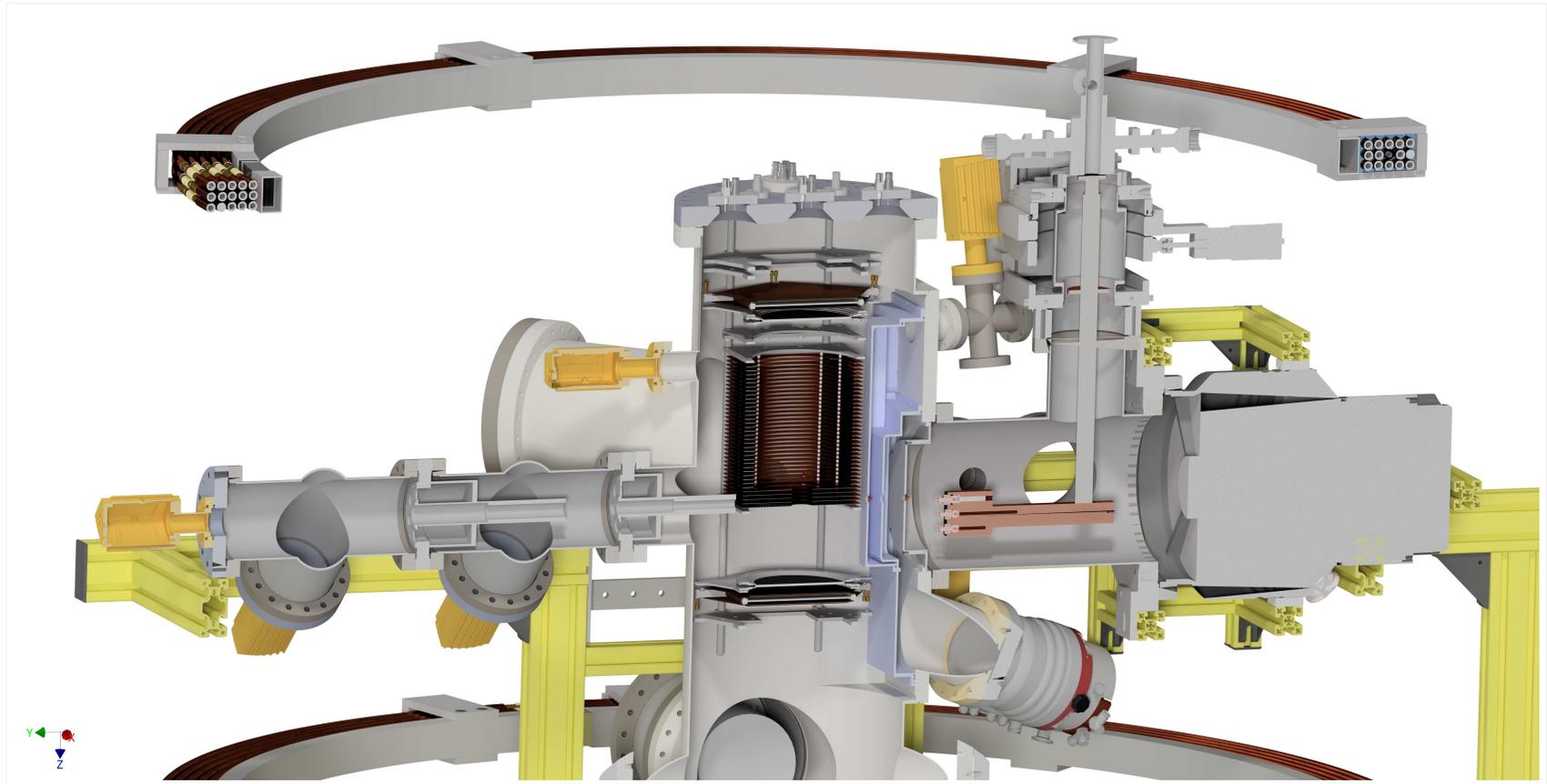


Abbildung 6.2.: 3D CAD-Modell der verwendeten COLTRIMS-Kammer [Kas18]. Gezeigt ist ein Schnitt durch die Kammermitte in der Molekülstrahl-Spektrometerebene. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde das Vorvakuumssystem sowie die Verkabelung und Elektronik für die Ansicht ausgeblendet. Im Modell zeigt der Photonenstrahl in die Bildebene hinein und der Molekülstrahl von rechts nach links. Mittig in der Kammer sind das Spektrometer und die Detektoren zu sehen, oben und unten sind jeweils die Hälften des großen Helmholtz-Spulenpaars dargestellt.

6. COLTRIMS

6.1. Vakuumsystem

Innerhalb des Reaktionsmikroskops ist es während des Experiments unbedingt erforderlich, dass ein hohes Vakuum aufrechterhalten wird. Daher besteht der Aufbau aus mehreren dicht verbundenen Edelstahlkammern, in denen die unterschiedlichen Komponenten untergebracht sind. Das System während der Messung unter Vakuum zu betreiben ist aus folgenden Gründen wichtig:

Interlock Die Kammer lässt sich nur dann mit dem Strahlrohr verbinden, wenn ein Vakuum von besser als 1×10^{-8} mbar in der differentiellen Pumpstufe erreicht wird. Damit wird verhindert, dass aus Versehen das Strahlrohr oder sogar der Speicherring belüftet werden.

Restgas Ist das Vakuum zu schlecht, so wird die Wahrscheinlichkeit größer, dass nicht etwa die im Molekularstrahl präparierten Targetmoleküle ionisiert werden, sondern zufällige Teilchen aus dem Restgas. Dies führt zu einem Untergrund, von dem die Messdaten nicht immer zu trennen sind.

Molekularstrahl Ein Überschallstrahl lässt sich nur mit entsprechend niedrigem Druck in der Expansionskammer bereitstellen.

Mittlere freie Weglänge Damit die Photonen ungehindert zur Reaktionszone und die dort produzierten Teilchen ungehindert von der Reaktionszone bis zum Detektor gelangen können, muss ihre mittlere freie Weglänge größer sein als es die Abmessungen der Vakuumkammer sind.

Die mittlere freie Weglänge lässt sich bei einem bestimmten Druck p berechnen mit

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma} = \frac{k_B T}{\sqrt{2}\pi d_{\text{Molekül}}^2 \cdot p} \quad (6.1)$$

aus [Mes06, Kap. 5.2.7]. Dabei beschreibt n die Anzahl der Teilchen pro Volumeneinheit. Diese kann aus dem Druck p und der Temperatur T mit der Boltzmann-Konstante k_B über $n = p/(k_B T)$ bestimmt werden. $\sigma = \pi d_{\text{Molekül}}^2$ bezeichnet den Stoßquerschnitt und ist die einzige molekülabhängige Größe. In den Stoßquerschnitt geht mit $d_{\text{Molekül}}$ die Größe der Moleküle ein. Bei einem gegebenen Druck p fliegt ein Molekül mit Stoßquerschnitt σ im Mittel λ , bevor es mit einem anderen Molekül stößt. In jedem Volumenelement $\sigma\lambda$ befindet sich im Mittel also ein Molekül. Der Faktor $\sqrt{2}$ im Nenner kommt daher, dass sich nicht nur ein Molekül, sondern alle Moleküle des Gases bewegen [Mes06, S. 222]. Im Folgenden werden verschiedene Vakuumbereiche unterschieden [Cha05, Kapitel 1.4], welche in Tabelle 6.1 inklusive der entsprechenden mittleren freien Weglänge von Stickstoffmolekülen aufgelistet sind.

Name	Druckbereich [mbar]		λ
Großvakuum	1000	- 1	64 nm - 64 μ m
Feinvakuum	1	- 1E-3	64 μ m - 64 mm
Hochvakuum (HV)	1E-3	- 1E-8	64 mm - 6.4 km
Ultrahochvakuum (UHV)	1E-8	- 1E-12	6.4 km - 6.4 $\times 10^4$ km
Extremes Ultrahochvakuum (XHV)	<	1E-12	> 6.4 $\times 10^4$ km

Tabelle 6.1.: Vakuumdruckbereiche und entsprechende mittlere freie Weglängen von Stickstoffmolekülen bei 273 K nach Gleichung 6.1.

Um ein Vakuum im Bereich 1×10^{-9} mbar in der Hauptkammer zu erlangen, sind folgende Maßnahmen nötig: Beim Bauen der In-Vakuum-Komponenten sollte auf Sauberkeit geachtet werden. Metall- und Keramikteile werden vor der Montage im Ultraschallbad gereinigt oder mit Lösemitteln abgewischt. Auch bei den verwendeten Werkzeugen sollte auf Sauberkeit geachtet werden, um eine Verunreinigung durch Öl etc. zu vermeiden. Zur Abdichtung der Flanschverbindungen der unterschiedlichen Edelstahlkammern werden wo möglich Kupferdichtungen verwendet. An allen Flanschen befinden sich Schneidkanten, die beim Verschrauben in die Kupferringe hineingepresst werden. Dabei ist wichtig, dass die Schneidkanten unversehrt und staubfrei sind. Verbindungen, welche nicht mit Kupferdichtungen versehen werden können, werden mit Vitonringen abgedichtet.

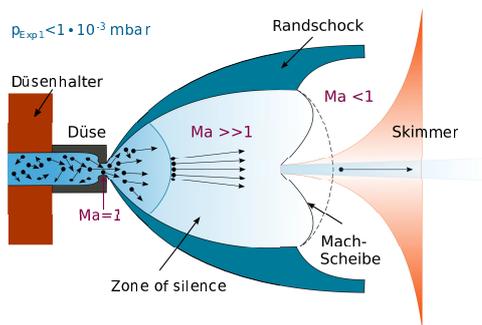
Die komplette Experimentierkammer wird über ein mehrstufiges Pumpsystem evakuiert. Turbomolekularpumpen sind unter anderem direkt an der Hauptkammer angebracht. Ihr Kompressionsvermögen beträgt für Stickstoff $\approx 1 \times 10^{11}$ unter idealen Bedingungen¹. Um den gewünschten Enddruck zu erreichen, benötigen diese Pumpen jedoch ein **Vorvakuum**system, da das oben genannte Kompressionsvermögen nur bei niedrigem Vordruck erreicht werden kann. Das Vorvakuumsystem besteht an der differentiellen Pumpstufe sowie an der Hauptkammer aus kombinierten Pumpständen mit einer kleinen Turbomolekularpumpe sowie einer Membranpumpe². Der große Gasanfall bei laufendem Molekularstrahl in der Expansion wird separat über einen Pumpstand aus einer Roots- und einer Scroll-Pumpe, welche sich durch einen hohen Gasdurchsatz auszeichnen, abgepumpt. Zur Verwendung am BESSY II in Berlin sind ausschließlich sogenannte *ölfreie* Pumpen zugelassen. Das bedeutet, dass das Pumpvolumen nicht mit Schmiermittel in Kontakt kommt. Damit wird eine Kontamination des UHVs im Speicherring über die Hochvakuumseite und die zusammengeschlossene Abluft verhindert.

Um Bereiche unterschiedlichen Drucks voneinander zu trennen, wird zwischen

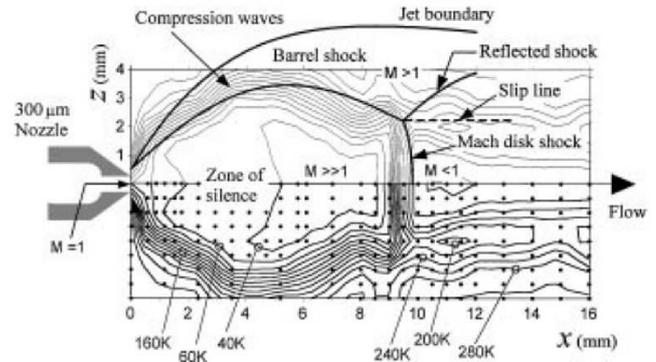
¹Parameter der verwendeten Pumpen finden sich zum Beispiel auf der Website von [Pfeiffer Vacuum](#). Hier wurden an der Hauptkammer zwei [HiPace700](#) genutzt.

²Zum Beispiel der HiCube 80 von Pfeiffer Vacuum.

6. COLTRIMS



(a) Schema der Überschallexpansion [abgeändert übernommen aus BOF+12].



(b) Gemessene Rotationstemperatur [TMFSM96, FIG.2].

Abbildung 6.3.: Das Versuchsgas expandiert durch die Düse. Durch die adiabatische Expansion wird die thermische Bewegung der Gasteilchen nahezu komplett in eine gerichtete Bewegung entlang der Molekülstrahlachse umgeformt. Der Überschall-Molekülstrahl wird mit einem Skimmer aus der „Zone of Silence“ ausgeschnitten. In (b) sind die Isothermen der Rotationstemperatur der Moleküle im Gasstrahl abgebildet. Deutlich zu sehen ist, dass in der Zone of silence auch eine Kühlung der internen Freiheitsgrade erreicht wird. Während der Expansion ändert sich die lokale Mach-Zahl Ma (M), siehe Text.

Strahlrohr und Hauptkammer sowie zwischen den verschiedenen Expansions- und Jetdumpstufen (siehe nächster Abschnitt) differentiell gepumpt. Das bedeutet, dass zwischen zwei Kammern mit unterschiedlichem Druck eine kleine Blende montiert ist. Jede Kammer hat ihre eigene, leistungsstarke Pumpe. Dadurch wird ein Rückströmen von Gas drastisch verringert [Cha05, 5.6.2 & 5.8].

6.2. Molekülstrahl

Die zu untersuchenden Gase werden in einem durch Überschallexpansion gekühlten Molekülstrahl präpariert. Über ein Panel außerhalb der COLTRIMS-Kammer wird die Gasflasche mit einer Gasleitung, welche in das Vakuum der Expansionskammer führt, verbunden. Diese Leitung läuft durch einen an einem 3D-Manipulator angebrachten Kryostaten und endet abhängig vom gewählten Targetgas an einer einige $10\ \mu\text{m}$ kleinen Düse (siehe auch [Abbildung 6.2](#)). Die Öffnung der Düse zeigt in die Expansionskammer, welche von einer leistungsstarken Turbomolekularpumpe selbst bei hohem Gasanfall auf einem Hochvakuum im Bereich unter 1×10^{-3} mbar gehalten werden kann. Dies ist wichtig, damit der Gasstrahl, in dem das Targetmolekül präpariert werden soll, nicht durch Stöße mit Restgasteilchen zusammenbricht. In der Gasleitung wird nun ein Vordruck von einigen bar angelegt. Dadurch ist die mittlere freie Weglänge $\lambda_{\text{Hochdruck}}$ der Teilchen mit einigen Nanometern viel kleiner als die Öffnung der Düse, vgl. [Dem13, Kapitel 12.4.8], [MBM08], [Lev81]. Beim schnellen

Austreten aus der Düse aufgrund des hohen Druckunterschiedes findet eine adiabatische³ und isentrope Expansion des Gases statt. Die Kühlung des Gases während der Expansion funktioniert nun über die Stöße der Moleküle miteinander [Dem13]:

Zentrale Stöße führen zu einer Angleichung der Geschwindigkeiten der einzelnen Teilchen.

Nichtzentrale Stöße lenken die Teilchen aus der Strahlachse.

Inelastische Stöße führen zu einer Umwandlung von Vibrations- und Rotationsenergie in Translationsenergie.

Die Wirkungsquerschnitte der Energieüberträge der elastischen Stöße sowie der Rotations- und Vibrationsabregungen durch inelastische Stöße sind jedoch unterschiedlich. Dies führt zu unterschiedlich starker Abkühlung der verschiedenen Freiheitsgrade, es gilt immer $T_{Translation} < T_{Rotation} < T_{Vibration}$.

Die vormals thermische Bewegung der Gasteilchen, welche über eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung

$$N = N_0 e^{-\frac{m}{2k_B T_1} \cdot v^2} \quad (6.2)$$

beschrieben werden kann, wird durch die Expansion also nahezu komplett in eine gerichtete Bewegung aus der Düse hinaus umgeformt. Schon wenige Millimeter hinter der Düsenöffnung sind die Geschwindigkeiten der Teilchen durch die Stöße so weit angeglichen, dass keine weiteren Kollisionen mehr stattfinden. Dieser Bereich maximaler Kühlung wird zu Englisch „*Zone of silence*“ genannt. Bei näherer Betrachtung der Entwicklung der mittleren Geschwindigkeit der Gasmoleküle wird zudem klar, warum man von einer Überschallexpansion spricht. In [DF87] wird die Entwicklung der mittleren Geschwindigkeit entlang der Ausbreitungsachse z ⁴ hergeleitet:

$$u(z) = \sqrt{\frac{2 \cdot \chi}{\chi - 1} \frac{k_B T(z)}{m} \left(\frac{T_0}{T(z)} - 1 \right)}. \quad (6.3)$$

Mit χ wird das Verhältnis der spezifischen Wärme pro Masseneinheit c_p des Gases zur spezifischen Wärme $c_v = f \cdot k_B T/2$, welche abhängig ist von der Anzahl der Freiheitsgrade f des Moleküls, bezeichnet. Es ergibt sich nach Umformung daraus der Ausdruck $\chi = f+2/f$. Die Geschwindigkeitsverteilung hängt folglich zusammen mit der Temperaturverteilung

$$T(z) = T_0 \left[1 + \frac{\chi - 1}{\chi} Ma^2(z) \right]^{-1} \quad (6.4)$$

³Adiabatisch: Es findet kein Wärmeaustausch mit der Umgebung statt.

⁴Im gängigen Koordinatensystem eines COLTRIMS-Aufbaus (Abbildung 6.1) wird die Ausbreitungsrichtung des Molekülstrahls mit „ y “ bezeichnet.

6. COLTRIMS

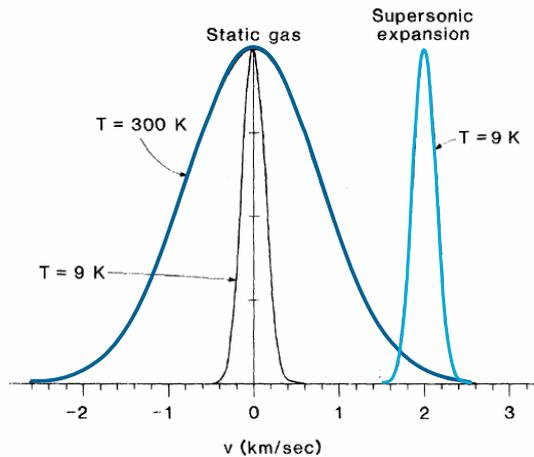


Abbildung 6.4.: Geschwindigkeitsverteilungen der Gasmoleküle vor (dunkelblau) und nach (hellblau) der Überschallexpansion [Lev81, Fig. 2]. Die Überschallexpansion führt zu einer wesentlich schmaleren Geschwindigkeitsverteilung des Gases mit einem Maximum bei der Geschwindigkeit u des Molekularstrahls.

entlang derselben Achse. Hierbei bezeichnet die Mach-Zahl Ma das Verhältnis der Strömungsgeschwindigkeit $u(z)$ zur lokalen Schallgeschwindigkeit $c(z) = \sqrt{k_B T(z)/m}$. Gilt $Ma > 1$, so bewegt sich der Strahl schneller als die lokale Schallgeschwindigkeit und es handelt sich um einen Überschallstrahl, auch *Jet* genannt.⁵ Bei großen Mach-Zahlen, also bei Überschall-Molekularstrahlen mit hohen Strömungsgeschwindigkeiten wird die Temperatur $T(z)$ klein und eine gute Kühlung erreicht. Demtröder und Foth heben zudem hervor, dass für einen Überschallstrahl $Ma = 1$ bereits in der engsten Stelle der Düse erlangt werden muss, damit die Mach-Zahl von dort an weiter steigt und eine Überschallexpansion wie in Abbildung 6.3 skizziert stattfindet [DF87, Bild C].

Um nur den gekühlten Teil des Molekülstrahls als Target in die Hauptkammer zu lassen, wird der Bereich mithilfe eines Strahlabschälers (zu Englisch „*skimmer*“) aus der „*Zone of Silence*“ ausgeschnitten. Die Form dieses Skimmers ist dabei so gewählt, dass das Ausschneiden des Molekülstrahls diesen selbst so wenig wie möglich verformt. Durch die scharfe Kante an der Eintrittsöffnung werden zudem Verwirbelungen am Rand minimiert.

Die Geschwindigkeitsverteilung der Gasteilchen nach der Überschallexpansion ist gegenüber der rein thermischen vor der Expansion (Gleichung 6.2) modifiziert zu beschreiben als [DF87, Informationskasten]:

$$N = N_0 e^{-\frac{m}{2k_B T} (v_z - u)^2}. \quad (6.5)$$

Abbildung 6.4 zeigt die Verteilung der Teilchengeschwindigkeiten im Gas vor und nach einer Überschallexpansion. Das Verhältnis von Strömungsgeschwindigkeit u zur Breite der Geschwindigkeitsverteilung um diese Geschwindigkeit herum

$$S = \frac{u}{\Delta v} \quad (6.6)$$

⁵Bei $Ma \leq 1$ würde es sich hingegen um einen *effusiven Strahl* handeln.

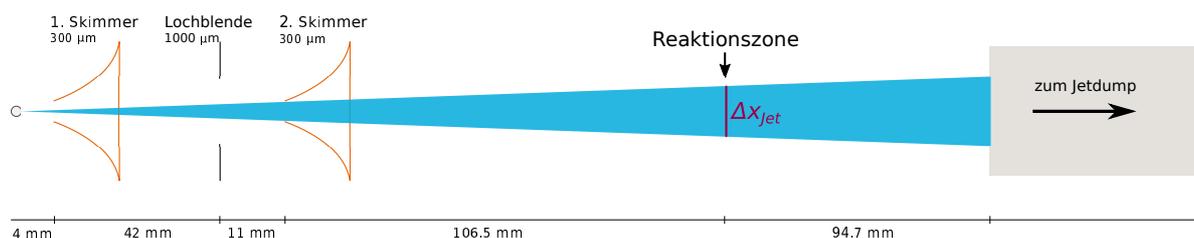


Abbildung 6.5.: Skizze des Jetsystems mit Abmessungen. Der Molekülstrahl breitet sich von der Düse aus strahlenförmig aus. Seine Ausdehnung in der Reaktionszone wird durch die Abstände zum sowie die Größe des zweiten Skimmers definiert, siehe auch Formel 6.7. Hinter der Reaktionszone wird das verbleibende Gas im Jetdump abgepumpt.

wird „*Speed ratio*“ genannt [CRE06]. Dieses Geschwindigkeitsverhältnis ist ein Maß für die Güte des Molekülstrahls, es gibt Aufschluss über die Breite der Impulsverteilung der im Strahl fliegenden Teilchen. Diese Breite beeinflusst direkt die Auflösung der später mit dem COLTRIMS-Aufbau zu messenden Teilchenimpulse. Mit der Masse der Moleküle des verwendeten Gases kann der mittlere Impuls der Teilchen im Strahl ausgerechnet werden. Findet in der Reaktionszone ein Aufbruch statt, dessen Fragmente später detektiert werden sollen, so addiert sich aufgrund der Jetgeschwindigkeit für alle Fragmente zu dem Impuls, den sie aus der Aufbruchsreaktion erhalten, ein konstanter Betrag p_{Jet} , der der Geschwindigkeit des Molekülstrahls u multipliziert mit der Masse der Jet-Teilchen entspricht. Dieser Impulsbetrag, der im verwendeten Labor-Koordinatensystem in y -Richtung steht, wird „*Jetoffset*“ genannt. Er muss bei der nachfolgenden Analyse vom gemessenen Impulsbetrag in diese Richtung abgezogen werden (siehe zur Berechnung 7.1.2).

Um das Vakuum der Hauptkammer so wenig wie möglich zu beeinträchtigen, wird zusätzlich nach der zweiten Expansionsstufe eine Blende eingebaut, die ein weiteres differentielles Pumpen erlaubt. Ein zweiter Skimmer dient der zusätzlichen Kollimation des Strahls (siehe Abbildung 6.5). Da sich die Teilchen stoßfrei im Jet bewegen, kann die weitere Ausbreitung des Molekülstrahls durch die Hauptkammer nun mit dem Durchmesser des Skimmers rein geometrisch bestimmt werden. Die Breite der Verteilung in der Reaktionszone, in der der Molekülstrahl vom Photonenstrahl gekreuzt wird, ergibt sich über den II. Strahlensatz unter Anwendung der Kleinwinkelnäherung mit den Maßen aus Abbildung 6.5 wie folgt:

$$\Delta x_{Jet} = 300 \mu\text{m} \frac{163.5 \text{ mm}}{57 \text{ mm}} \approx 860 \mu\text{m}. \quad (6.7)$$

Dieses Maß ist wichtig beim Konstruieren des Spektrometers, weil es zusammen mit der verbleibenden Translations-, Rotations- und Vibrationstemperatur zur Messunsicherheit der Impulse der späteren Reaktionsprodukte beiträgt.

Diejenigen Moleküle des Strahls, welche nicht reagieren, treten nach dem Passieren

6. COLTRIMS

der Hauptkammer in den Jetdump ein. Der Molekülstrahl wird dazu an der der Expansion gegenüberliegenden Seite der Hauptkammer in ein Röhrchen mit einer ca. 10 mm großen Öffnung gefädelt, welche ein differentielles Pumpen ermöglicht. Um eine Rückströmung des Gases in die Hauptkammer zu verhindern, muss der Gasanfall auch in diesem ersten Jetdump gering gehalten werden. Dazu gibt es ein zweites Röhrchen mit etwas größerer Öffnung, welches das Ende des ersten Jetdumps mit dem zweiten Jetdump verbindet. An dessen Ende ist ein Quadrupol-Massenspektrometer angebracht, welches die Analyse der Zusammensetzung des Molekülstrahls ermöglicht. Die restlichen Moleküle des Jets werden mit Turbomolekularpumpen abgepumpt.

Beim Zusammenbau des Systems mit den besprochenen Komponenten (Düse, 1. Skimmer, Lochblende, 2. Skimmer, 1. Dumpröhrchen, 2. Dumpröhrchen, Massenspektrometer) wird mit einer Lichtquelle und mit einem Theodoliten die axiale Ausrichtung sichergestellt. Später, während des Experiments, ist es lediglich mithilfe des 3D-Manipulators möglich, die Düse vor dem ersten Skimmer zu bewegen. Dies dient dazu, unterschiedliche Düsen, welche am Kryostaten befestigt sind, auszuwählen und die Düse der Wahl so vor dem Skimmer zu positionieren, dass dieser gerade den gut gekühlten Bereich aus der „*Zone of Silence*“ ausschneidet, in dem das Geschwindigkeitsverhältnis S (Gleichung 6.6) am besten ist.

6.3. Spektrometer

Bei der Planung des Spektrometers für ein COLTRIMS-Experiment gibt es unterschiedliche Randbedingungen, die beachtet werden müssen:

- Welche Teilchen werden pro Ereignis erwartet, welche davon sollen gemessen werden?
- Welche Impulsbeträge erwartet man für diese Teilchen?
- Wie gut muss die Impuls- bzw. Energieauflösung sein, damit das Experiment gelingt?
- Sollen Emissionswinkelverteilungen betrachtet werden? Falls ja, in welchem Koordinatensystem? Muss das Spektrometer so aufgebaut sein, dass es den vollen Raumwinkel der Impulsverteilung abdeckt?

Wie eingangs erwähnt, ist das Ziel dieser Messung, Informationen über die Zerfallszeit durch genaues Messen der Elektronenenergie herauszufinden. Essentiell für den Erfolg des in dieser Arbeit durchgeführten Experimentes ist folglich eine sehr gute Auflösung der Elektronenenergie. Die Literaturrecherche im Vorfeld hat ergeben, dass die Unsicherheit in der Elektronenenergie nicht größer sein darf als 100 meV, damit die Vibrationsniveaus unterschieden und die Zerfallszeit ausreichend genau bestimmt werden können. Da Emissionswinkelverteilungen der Photoelektronen im

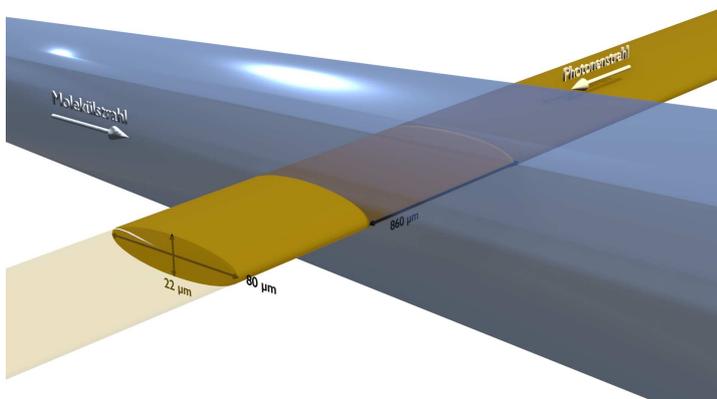


Abbildung 6.6.: Illustration der Reaktionszone, nicht maßstabsgetreu (Durchmesser des Molekülstrahls aus Darstellungsgründen verkleinert). Die Größe der Reaktionszone wird in zwei Raumrichtungen durch die Ausmaße des Photonenstrahls, welcher den Molekülstrahl kreuzt, definiert. Sie hat bei idealen Strahlprofilen etwa die Form eines elliptischen Zylinders, für die Simulation wird sie als Quader genähert.

molekülfesten Koordinatensystem gemessen werden sollen, soll es das Spektrometer ermöglichen, den kompletten Raumwinkel ($\Omega = 4\pi \text{ sr}$) der Impulsverteilung von Elektronen bis zu einer kinetischen Energie von 3 eV zu messen.

6.3.1. Fokussierende Elemente

Abbildung 6.6 zeigt eine Illustration der Reaktionszone des Experiments. Diese befindet sich im Zentrum der COLTRIMS-Kammer und wird durch die Überlagerung des Molekülstrahls und des Photonenstrahls gebildet. Die beiden Strahlen definieren über ihre Ausdehnung im Raum die Ausmaße der Reaktionszone: In x-Richtung wird sie durch den Durchmesser des Molekülstrahls begrenzt, siehe Gleichung 6.7 auf Seite 95, in y- und z-Richtung durch die Form des Photonenstrahls im Fokusbereich (siehe Kapitel 5.3). Sie hat damit in etwa die Ausdehnung $V_{\text{Reaktion}}(x, y, z) = 860 \mu\text{m} \cdot 80 \mu\text{m} \cdot 22 \mu\text{m}$. Um die zu messenden Energie- und Impulsspektren der Fragmente genau genug aufzulösen, muss die Unsicherheit, welche sich aus dem Volumen der Reaktionszone ergibt, durch Fokussierung ausgeglichen werden.

Linsen zur Fokussierung in x- und y-Richtung

Eine Fokussierung in x-y-Richtung kann mithilfe einer elektrostatischen Linse im Spektrometerfeld realisiert werden [EP97, LHD02]. Die zugrundeliegende Eigenschaft, welche dies ermöglicht, ist die Ablenkung von elektrisch geladenen Teilchen in einem Gradientenfeld. Da die Elektronen mit einem homogenen Feld aus der Reaktionszone in Richtung Detektor gelenkt werden, handelt es sich bei den im COLTRIMS-Spektrometer verwendeten Linsen um sogenannte Immersionslinsen⁶, vgl. [Mes06, S. 509].

⁶In der Elektronenoptik ist es auch möglich, Einzellinsen zu realisieren. Diese befinden sich im Gegensatz zu Immersionslinsen im ansonsten feldfreien Raum.

6. COLTRIMS

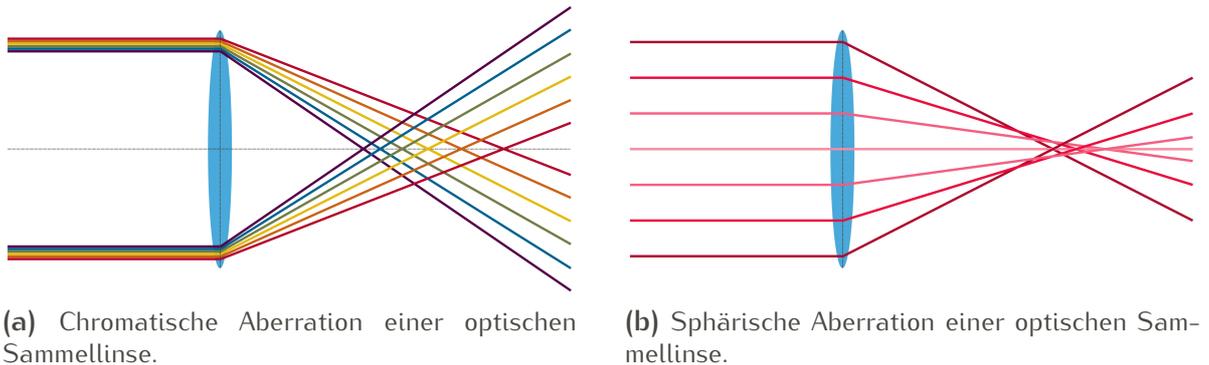


Abbildung 6.7.: Aberrationen, die bei Verwendung von Sammellinsen auftreten. (a) zeigt, wie Licht unterschiedlicher Wellenlängen auf unterschiedliche Punkte fokussiert wird. Die verschiedenen Wellenlängen übersetzen sich bei der elektrostatischen Linse des Spektrometers in unterschiedliche Teilchenenergien. (b) verdeutlicht die Fokuspunktverschiebung je nachdem, bei welchem Radius das Lichtbündel bzw. das Teilchen durch die Linse trifft.

Durch die Spannungen, welche an den Elektroden des Spektrometers angelegt werden, können Linsen mit verschiedenen Eigenschaften realisiert werden:

- Eine **fokussierende** Linse entsteht, wenn das Teilchen von einem Bereich niedrigen Feldes in einen Bereich hohen Feldes übergeht.
- Eine **defokussierende** Linse entsteht, wenn das Teilchen von einem Bereich hohen Feldes in einen Bereich niedrigen Feldes übergeht.

Diese Linsen können zudem zu größeren Linsensystemen mit bestimmten Eigenschaften zusammengesetzt werden. Mit dem Implementieren einer solchen Linse in das Spektrometerfeld kommt es allerdings aufgrund der auch aus der Strahlenoptik bekannten Linseneigenschaften zu Aberrationen, welche die durch die eigentliche Reaktion bedingte Impulsverteilung auf dem Weg zum Detektor verfälschen. Dazu zählen vor allem die sogenannte chromatische und die sphärische Aberration.

Die **chromatische Aberration** (Abb. 6.7a) einer Linse bewirkt, dass der Fokuspunkt für Elektronen unterschiedlicher Energie nicht übereinstimmt. Es ist möglich, diesen Fehler einzudämmen, indem man das Spektrometer so konzipiert, dass die Trajektorien der Teilchen nicht durch den Randbereich der Linse laufen, sondern lediglich durch den mittleren Bereich.

Die **sphärische Aberration** (Abb. 6.7b) wiederum führt dazu, dass Teilchen auf Trajektorien, die auf unterschiedlichen Radien durch die Linse fliegen, unterschiedlich abgebildet werden. Optisch kann dieses Problem mithilfe der kartesischen Ovale gelöst werden (siehe [MSB11, MD13] für aktuelle Anwendungen und Referenzen darin

zur mathematischen Beschreibung). Als Kartesische Ovale werden solche Kurven bezeichnet, welche in Bipolarkoordinaten die Gleichung

$$mr \pm nr' = k \quad (6.8)$$

erfüllen. Dabei bezeichnen r und r' die Abstände von den beiden Polen des Ovals. Ihre geometrische Form erlaubt die Konstruktion einer sogenannten aplanatischen Linse ohne sphärische Aberration. Umgekehrt wird jedoch ein sphärisches Objekt durch eine sphärische Linse auf ein kartesisches Oval abgebildet [Far51]. Auch der Effekt der sphärischen Aberration wird verkleinert, wenn die Strahlen nur durch den mittleren Bereich der Linse treffen.

Eine **Diakaustik** entsteht, wenn die Trajektorien der Elektronen nicht exakt parallel zur optischen Achse durch die Linse gehen. Die Fokussierung erfolgt dann nicht mehr auf einen Brennpunkt, sondern vielmehr auf eine Brennebene („Koma“).

Solche aus der Optik bekannten Linsenfehler treten selbstverständlich auch bei der Benutzung elektrostatischer Linsen auf. Dem wird in Strahlführungssystemen der Teilchenoptik mit komplizierten elektromagnetischen und elektrostatischen Feldkorrekturen entgegengewirkt [siehe etwa Wei01]. Solche komplizierten Geometrien sind allerdings in einem Experiment wie dem in dieser Arbeit vorgestellten allein aus Platzgründen schwer zu realisieren. Der Einfluss der Aberrationen auf die Auflösung der gemessenen Teilchenimpulse muss also so klein wie möglich gehalten und ggf. nach der Messung korrigiert werden.

Weitere Verzerrungen der Abbildung können durch Inhomogenitäten im Spektrometerfeld, instabile Spektrometerspannungen, ein vom Mittelpunkt verschobenes Reaktionsvolumen sowie in das Spektrometerfeld hinein streuende magnetische Felder entstehen. Bei Planung und Bau des Spektrometers können diese Effekte nur bis zu einem bestimmten Grad ausgeschlossen werden. Es muss also bei der Konzeption des Spektrometers darauf geachtet werden, dass es zumindest im relevanten Bereich robust gegen diese Fehlerquellen funktioniert.

Fokussierung in z-Richtung

Um zusätzlich eine Fokussierung in z-Richtung, also eine Fokussierung der Flugzeit von Teilchen, die innerhalb des Reaktionsvolumens in unterschiedlichen Entfernungen zum Detektor starten, zu erreichen, kann eine Feldanordnung in der „Wiley-McLaren-Geometrie“ eingesetzt werden. Diese Geometrie bedeutet für ein homogenes elektrisches Feld und eine feldfreie Driftregion ein 2:1-Verhältnis zwischen Beschleunigungs- und Driftstrecke für die geladenen Teilchen. Begründet werden kann dies mit rein geometrischen Überlegungen [siehe dazu WM55, Abschnitt „Space Resolution“]. Ein Teilchen, welches innerhalb des Reaktionsvolumens näher zum entsprechenden Detektor startet, durchfliegt eine kürzere Beschleunigungsstrecke als

6. COLTRIMS

eines, welches innerhalb des Kreuzungsvolumens in die Gegenrichtung versetzt startet. Die beiden Teilchen treten also am Ende des Beschleunigungsfeldes mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten in die Driftregion ein. Durch Einhalten der Wiley-McLaren-Geometrie ist ihre Flugzeit beim Auftreffen auf den Detektor allerdings gleich. Damit wurde die Unsicherheit des Startortes ausgeglichen.

Befindet sich in der Anordnung jedoch eine elektrostatische Linse, so muss diese bei der Einstellung der Länge der Driftstrecke berücksichtigt werden. Im Bereich der Linse herrschen wesentlich höhere elektrostatische Felder, deshalb verlängert sich die Driftstrecke, welche nötig ist, um die Flugzeiten von Teilchen gleicher Startimpulse, aber unterschiedlicher Startorte in Übereinstimmung zu bringen. Zudem liegen in der Linse je nach Radius unterschiedliche elektrische Felder an. Dies führt dazu, dass die Flugzeitfokussierung nicht mehr auf eine Ebene senkrecht zur z-Richtung möglich ist, sondern die Fokusebene zu einem Kugelausschnitt verzerrt wird.

6.3.2. Simulation des Spektrometerfeldes

Mithilfe einer Simulation der elektrischen Felder im Spektrometer sowie der Teilchentrajektorien können die aufgrund der elektrostatischen Linse zu erwartenden Aberrationen genau bestimmt und das Auflösungsvermögen des Spektrometers berechnet werden. Hier wurde die Software Simlon⁷ genutzt, um die Eigenschaften der Geometrie der Elektroden sowie verschiedene elektrostatische Spektrometerfelder, die angelegt werden können, zu testen. Dazu wurde zunächst die Geometrie der im Spektrometer vorhandenen Elektroden definiert. Dabei konnte die Zylindersymmetrie des Spektrometers ausgenutzt werden. Dies führt zu einer drastischen Verkleinerung der Größe der Simulation. Simlon berechnet die Potentialverläufe zwischen den definierten Elektroden innerhalb des Simulationsvolumens durch die numerische Lösung der Laplace-Gleichung (Gl. 6.9) mit der Methode der finiten Differenzen. Dazu wird das Simulationsvolumen in ein „*potential array*“ aufgeteilt. Dieses bezeichnet ein Gitter äquidistanter Punkte, welche entweder als Elektrode oder als leerer Raum definiert sein können. Die Elektroden bekommen ein Potential zugewiesen und das Potential V wird an jedem der freien Punkte numerisch bestimmt, so dass es die Laplace-Gleichung

$$\Delta V = \text{div}(\text{grad } V) = 0 \quad (6.9)$$

erfüllt. Dabei bietet Simlon zwei Möglichkeiten zur Simulation der Potentiale an den einzelnen Gitterpunkten:

1. Die Elektroden bekommen vor der Simulation feste Potentiale zugewiesen. Anschließend werden die Potentiale an den freien Stellen wie oben beschrieben

⁷Offizielle Webseite: simion.com. Informationen zur Funktionsweise des Programms stammen aus dem Handbuch zum Programm [MD07].

simuliert („*basic potential array*“). Das Resultat ist das sich aus den Elektrodenpotentialen ergebende Spektrometerfeld, in dem die Teilchentrajektorien berechnet werden können. Für andere Elektrodenpotentiale muss das Feld neu simuliert werden.

2. Für ein schneller anpassbares elektrisches Feld („*fast adjust definition array*“) wird die Simulation des gesamten Gitters nacheinander für jede Elektrode einzeln durchgeführt. Anschließend werden die daraus resultierenden einzelnen Potentiale an jedem Gitterpunkt linear kombiniert. Die Simulationsdauer multipliziert sich also mit der Anzahl der verwendeten Elektroden. Die Potentiale, welche an den Elektroden angelegt werden, können allerdings anschließend ohne neue Simulation verändert werden. Danach muss lediglich die Linearkombination der Potentiale an den einzelnen Gitterpunkten neu berechnet werden („*fast adjust*“).

Die Genauigkeit der Simulation hängt nun natürlich davon ab, wie groß der Abstand der Punkte des Simulationsgitters ist. Dies kann bei der Definition des Simulationsgitters und der Elektrodenpositionen in Form von „*grid units*“ (gu) eingestellt werden. Dabei bleibt der Abstand der „*grid units*“ immer gleich, die Größe der Elektroden im Vergleich dazu kann jedoch mittels eines Faktors skaliert werden.

Weiteren großen Einfluss auf die Genauigkeit der Simulation haben die Bedingungen, mit denen der Iterationsalgorithmus zur Bestimmung der Potentiale an den Gitterpunkten eingestellt wird. Dazu ist es wichtig, genauer zu verstehen, wie dieser arbeitet: Im Programm Simlon wird dazu das Potential an einem Gitterpunkt auf Basis seiner am nächsten benachbarten Punkte geschätzt. Dabei wird für das gesamte „*potential array*“ Punkt für Punkt nacheinander das Potential als Durchschnitt der Potentiale der nächsten Nachbarn errechnet. Jeder Durchgang durch das komplette Simulationsgitter wird als ein Iterationsschritt bezeichnet. Bei der ersten Iteration bekommen daher lediglich die Gitterpunkte nahe an den Elektroden ein Potential zugewiesen. Mit steigender Anzahl an Iterationen wandert dieses Potential allerdings immer weiter in den feldfreien Raum der Simulation hinein, bis schließlich jedem Punkt innerhalb der Simulation ein Potential zugewiesen wurde. Dieser Iterationsprozess wird im Programm „*refining*“ genannt. Am Ende des Iterationsprozesses ändern sich bei weiterem Abrastern des Gitters die als Durchschnitt gebildeten Potentiale an den Gitterpunkten kaum noch. Hier kommt das Konvergenzkriterium („*convergence objective*“) zum Tragen, welches vor der Simulation eingestellt werden muss. Damit kann bestimmt werden, an welchem Punkt die Iteration als abgeschlossen erklärt wird. Dazu wird ein Wert des Potentials V eingegeben, um den sich das Potential an jedem Punkt des Simulationsgitters maximal ändern darf, um die Iteration abzuschließen. Es kann mit dem Konvergenzkriterium also gesteuert werden, wie genau die Näherung des elektrischen Feldes sein soll. Ein grobes Konvergenzkriterium führt dazu, dass die Iteration schneller abgebrochen wird. Das ermittelte Feld

6. COLTRIMS

ist jedoch ungenau. Bei einem sehr feinen Konvergenzkriterium dauert der Iterationsprozess sehr lange, dafür sind die ermittelten Felder wesentlich genauer bestimmt (aber immer noch nur eine Näherung). Je nach Feldgeometrie kann ein zufriedenstellendes Ergebnis mit unterschiedlichen Konvergenzkriterien erreicht werden. Im einfachsten Fall ist die Anordnung der Elektroden so, dass sich ein homogenes elektrisches Feld ergibt. Hier ist im Idealfall eine perfekte Simulation möglich. Bei einer komplizierteren Anordnung der Elektroden sind jedoch je nach angelegtem Potential hohe Feldgradienten zu erwarten. Um ein solches Feld, beispielsweise für eine elektrostatische Linse, genau genug zu nähern, muss das Konvergenzkriterium sehr fein eingestellt werden.

Durch die Durchschnittsbildung wird auch klar, wie wichtig es ist, bei hohen Feldgradienten ein feineres Simulationsgitter zu definieren. Je ähnlicher sich die Potentiale von benachbarten Gitterpunkten sind, desto genauer stimmt der Durchschnittswert für jeden einzelnen Punkt mit dem echten Feld überein. Die Simulationssoftware bietet mehrere Möglichkeiten, um den langen Simulationsprozess zu beschleunigen. Diese sind allerdings nicht immer anwendbar. Für weitere Informationen dazu sei an dieser Stelle auf das Handbuch verwiesen [MD07, 6.2.2].

Design des verwendeten Spektrometers

Die Parameter, welche die Messung erfüllen muss, sind in [Kapitel 4](#) aufgeführt. Die Ionenseite des Spektrometers kann einfach gehalten werden. Hier kann die benötigte Energieauflösung mit einem homogenen elektrischen Feld erlangt werden. Es muss lediglich darauf geachtet werden, dass für alle Ionen eine Messung der Impulse im kompletten Raumwinkel Ω möglich ist. Natürlich kann durch kompliziertere Feldgeometrien die Auflösung weiter verbessert werden, doch dies ist an dieser Stelle nicht notwendig. Um die Detektionseffizienz (siehe [Unterabschnitt 6.4.1](#)) der einfach geladenen Ionen am Detektor zu verbessern, muss ihre kinetische Energie jedoch vor dem Auftreffen auf die Detektoroberfläche erhöht werden. Dazu wird zwischen dem Ende des Beschleunigungsfeldes der Ionen und der Detektoroberfläche eine „Nachbeschleunigung“ eingeplant, in der die Ionen eine weitere Potentialstufe von ≈ 2 kV durchlaufen.

In der Reaktionszone herrscht also ein homogenes Feld, das die Trajektorien der Elektronen und Ionen aufgrund ihrer Ladung in unterschiedliche Richtungen lenkt. Um die erstrebte Energieauflösung für die Elektronen in allen drei Raumrichtungen zu erzielen, muss hier allerdings eine Fokussierung mittels elektrostatischer Linse (siehe [Unterabschnitt 6.3.1](#)) erfolgen. Diese Linse muss zwischen Reaktionszone und Elektronendetektor positioniert werden. Um ihre grobe Position zu ermitteln, helfen die folgenden Überlegungen:

Auswirkungen auf die Ionenseite Die Linse soll nach Möglichkeit die Trajektorien der zu messenden Ionen nicht beeinflussen. Sie muss also so weit weg von der

Reaktionszone positioniert werden, dass dies vermieden wird.

Flugzeitfokussierung der Elektronen Wie in [Unterabschnitt 6.3.1](#) diskutiert, wird eine Fokussierung der Flugzeit durch das Verhältnis von Beschleunigungs- zu Driftstrecke des Teilchens im Spektrometer erreicht. Es muss also feldfreier Raum zwischen der fokussierenden Linse und der Detektoroberfläche eingeplant werden, um dies zu ermöglichen. Die Länge der Driftstrecke sollte ungeachtet des Linsenfeldes in sehr grober Näherung mindestens doppelt so groß sein wie die Region, welche von elektrischem Feld durchsetzt ist.

Weitere limitierende Faktoren sind das Ausmaß der Vakuumkammer, in der das Spektrometer platziert wird sowie die Bauteile, welche zur Verfügung stehen. So müssen für den Detektor inklusive Verkabelung mindestens 80 mm Länge veranschlagt werden. Auch ist die aktive Fläche des Detektors auf einen Kreis mit dem Durchmesser 120 mm festgelegt. Die Linse muss also so stark fokussieren, dass alle Elektronentrajektorien auf diese Fläche geführt werden können. Da aufgrund des großen Potentialsprungs der elektrostatischen Linse eine möglichst lange Driftstrecke vonnöten ist, wird die Simulation mit einer möglichst langen Elektronenseite, die diese Beschränkungen erfüllt, begonnen. Die exakte Position der Linse innerhalb dieser Strecke muss nun durch genauere Analysen ihrer Abbildungseigenschaften und schließlich des Auflösungsvermögens des Spektrometerfeldes ermittelt werden. Zudem ist auch das Verhältnis von Beschleunigungsfeld zu Linsenstärke für die fokussierende Wirkung ausschlaggebend.

Die Stärke des Beschleunigungsfeldes hat vor allem Auswirkungen auf die Breite der Flugzeitverteilung der emittierten Elektronen: Ein Elektron, welches in Richtung des Elektronendetektors startet, hat eine deutlich kürzere Flugzeit als eines, welches in entgegengesetzter Richtung startet, ein Stück in diese Richtung fliegt, dann vom elektrischen Feld umgedreht wird und danach erst die Strecke zum Detektor zurücklegt. Die Messung der Flugzeit des Elektrons gibt also Aufschluss über die Impulskomponente in der z-Richtung des Laborsystems. Je breiter diese Verteilung in der Flugzeit ausgedehnt ist, desto genauer ist die Messung des Impulses in dieser Richtung. Ein schwaches elektrisches Feld im Bereich der Reaktionszone führt zu einer breiten Verteilung der gemessenen Elektronenflugzeiten und ein hohes Feld komprimiert die Flugzeitverteilung. Für eine hohe Auflösung der z-Impulskomponente sollte also ein möglichst schwaches Beschleunigungsfeld gewählt werden.⁸ Das elektrische Feld im Bereich der Reaktionszone muss jedoch so stark sein, dass es auch die schnellen Ionen in Richtung des Ionendetektors führen kann. Auch aufgrund der Fertigungsgenauigkeiten der elektrischen Bauteile sowie der Spannungsstabilität der

⁸Eine andere Möglichkeit der Verbreiterung der Flugzeitverteilung ist die aktive Abbremsung der Elektronen durch das Spektrometerfeld im Verlauf ihrer Flugbahnen („Retarding“). Diese Methode hat jedoch Nachteile, die sie in diesem Fall ausschließen. Siehe dazu auch die Ausführungen in [Kas20, 4.3.3].

6. COLTRIMS

verwendeten Module zur Stromversorgung ist die einstellbare Feldstärke nach unten begrenzt. In der Simulation wird mit diesem Wissen auf der Ionenseite und im Bereich der Reaktionszone ein Feld eingestellt, welches gerade so ausreicht, um die Trajektorien der schnellsten Ionen auf die Oberfläche des Ionendetektors zu lenken. Von diesem Wert wird ausgegangen, um die Stärke und Position der Elektronenlinse einzustellen.

[Abbildung 6.8](#) zeigt die Simulation des hier verwendeten Spektrometers. Als Skalierungsfaktor für das Simulationsgitter wurden 10 gu eingestellt und das Konvergenzkriterium für den Abbruch der Iteration war 5×10^{-7} V. Gezeigt ist das komplette Simulationsgitter. Die parallelen Elektroden sind braun eingezeichnet. Links und rechts sind die Detektoren für Ionen und Elektronen zu sehen. Die Äquipotentiallinien des elektrischen Spektrometerfeldes sind hellrot im Abstand von ≈ 3 V eingezeichnet. Deutlich ist hier die elektrostatische Linse und die sich daran anschließende Driftregion auf der Elektronenseite zu erkennen. Im Bereich der Reaktionszone herrscht hingegen ein homogenes Feld, welches durch ein Gitter vom kurzen Nachbeschleunigungsbereich zum Ionen-Detektor hin getrennt ist.

Nachdem das elektrische Feld genähert wurde, können innerhalb des Programms die Flugbahnen beliebiger geladener Teilchen in diesem Feld simuliert werden. Aus den Vorüberlegungen zur Messung sind die erwarteten Teilchenenergien bekannt. Die aus der Messung resultierenden Impulsvektoren der Teilchen können in alle Raumrichtungen zeigen. Da bei dieser Messung der volle Raumwinkel Ω abgedeckt werden soll, werden also Teilchenpakete simuliert, deren Impulsvektoren den gleichen Betrag haben, aber über den kompletten Bereich des Polarwinkels ϑ des Laborkoordinatensystems verteilt ausgerichtet sind. Das untere Bild in [Abbildung 6.8](#) zeigt von drei verschiedenen Startorten aus jeweils für 36 verschiedene Ausrichtungen der Startimpulse der Elektronen berechnete Trajektorien. Dabei befindet sich ein Startort im Zentrum der Reaktionszone und die beiden anderen am oberen bzw. unteren Rand. Die Wirkung der Linse auf die Elektronentrajektorien ist deutlich zu sehen. Für jede Ausrichtung des Startimpulses werden die Teilchen auf einen anderen Punkt fokussiert. Der Fokuspunkt ist jeweils die Stelle, an der sich die drei verschiedenfarbigen Trajektorien schneiden. Es ergibt sich eine gekrümmte Fokusebene (Kaustik).

Für die Fokussierung in den Richtungen des Auftreffortes x und y auf dem Detektor muss im Vergleich zum homogenen Beschleunigungsfeld ein deutlich stärkeres Linsenfeld eingestellt werden. Während der Simulation zeigte sich, dass die Verzerrung des homogenen Beschleunigungsfeldes durch das Linsenfeld bis über die Reaktionszone hinaus in die Ionenseite des Spektrometers hineinragt. Die Elektronenlinse sorgt also dafür, dass auch die Trajektorien der Ionen gestaucht werden. Um diesen Effekt zu minimieren, wurden zwischen Reaktionszone und Linse einige

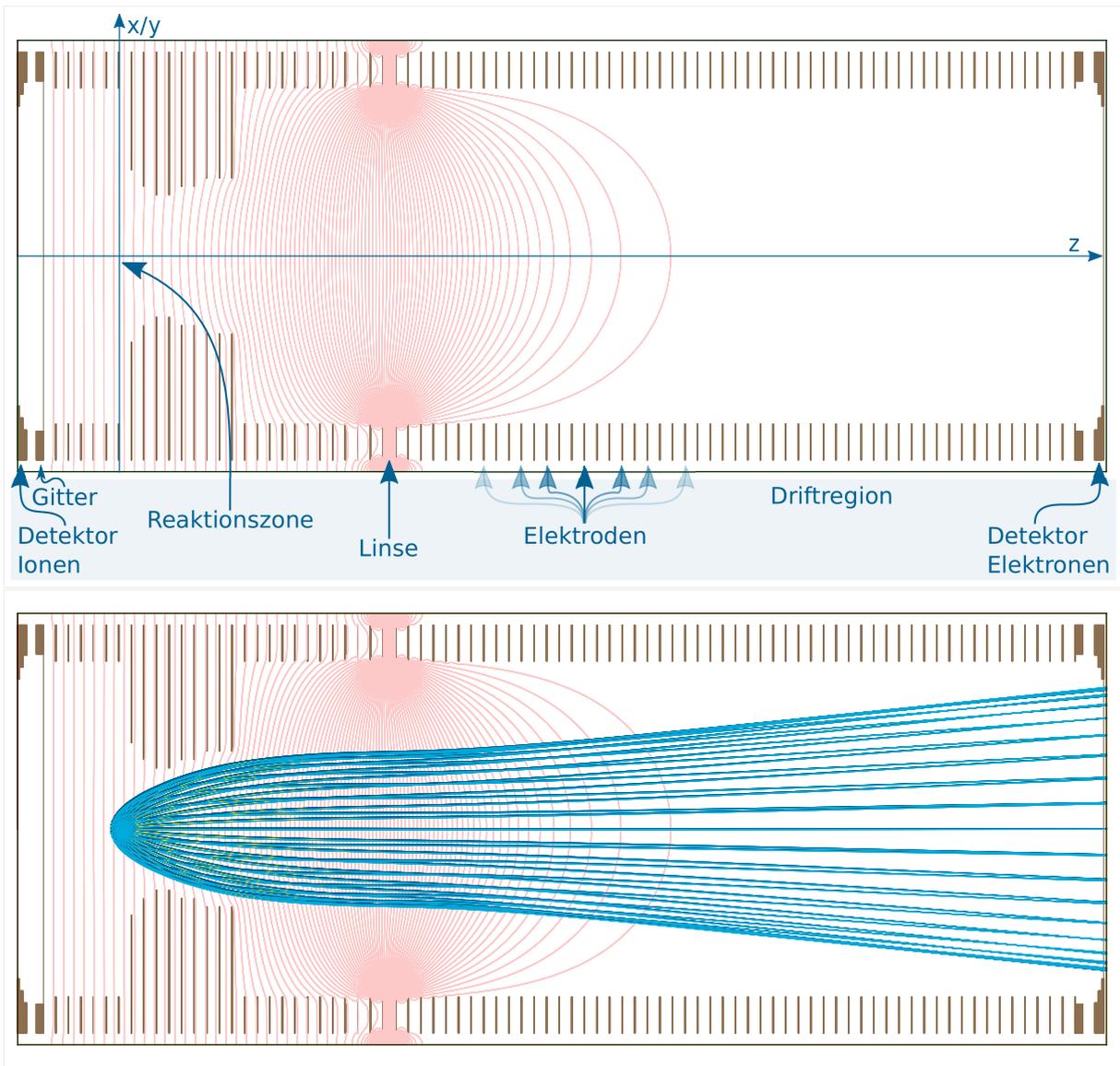
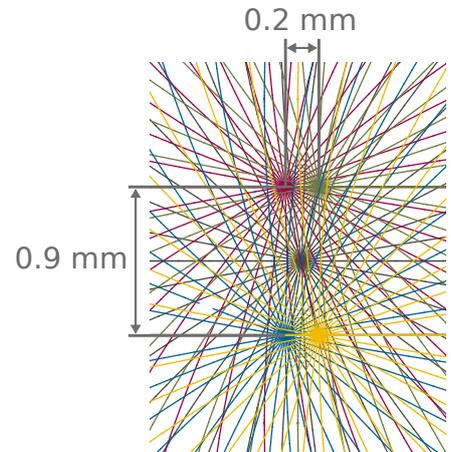


Abbildung 6.8.: Simulation des Spektrometers mit den Detektoren für Ionen und Elektronen auf der linken bzw. rechten Seite. Die Äquipotentiallinien des elektrischen Feldes sind im Abstand von $\approx 3V$ hellrot eingezeichnet. Deutlich erkennbar ist die elektrostatistische Linse mit der darauf folgenden Driftregion zum Detektor hin. Die Elektroden mit kleinerem Radius dienen dazu, die Reaktionszone vom Linsenfeld abzuschirmen. Die Reaktionszone definiert den Ursprung des Laborkoordinatensystems. Im unteren Bild sind die Trajektorien von drei Paketen à 36 in verschiedene Richtungen startenden Elektronen gezeigt. Dabei startet ein Paket aus dem Mittelpunkt der Reaktionszone (gelb) und die anderen beiden an den Rändern der Reaktionszone (dunkel- und hellblau). Die Wirkung der Linse auf die Teilchentrajektorien ist deutlich zu sehen. An der Stelle, an der sich die drei verschiedenfarbigen Trajektorien jeweils schneiden, liegt der Fokus für den entsprechenden Impuls. Die Position des Detektors wurde so gewählt, dass dieser Impuls über alle Ausrichtungen im Mittel optimal fokussiert wird.

6. COLTRIMS

Abbildung 6.9.: Beginn der simulierten Trajektorien von $n = 5$ Elektronenpaketen, welche am Rand (rot, grün, blau, gelb) und mittig in der Reaktionszone (schwarz) starten. Durch die Simulation wurde der volle Winkelbereich in 10° -Schritten abgedeckt. Die Reaktionszone wurde in der durch den Photonenstrahl definierten Richtung deutlich größer als im Idealfall möglich angenommen. Dadurch soll sichergestellt werden, dass die Messung auch dann gelingt, wenn der Fokuspunkt des Photonenstrahls nicht genau getroffen wird. Da die Simulation nur in zwei Dimensionen ausgeführt wurde, wurde für die Breite der Reaktionszone in der anderen Raumrichtung der größere Wert (y -Richtung) gewählt.



Elektroden mit kleinerem Öffnungsradius eingeplant.⁹ Diese wirken als Abschirmung für die Reaktionszone. Ein weiterer positiver Effekt ist, dass die Elektronen beim Eintritt in das Linsenfeld einen größeren Feldgradienten durchlaufen. Dieses bedeutet im optischen Analogon eine größere Brechkraft der Linse und damit eine stärker fokussierende Wirkung. Der Durchmesser der Elektrodenplatten wurde genau so klein gewählt, dass sie keine im späteren Experiment relevanten Elektronentrajektorien schneiden. Dass schnellere Elektronen und solche mit anderen Trajektorien auf die Elektroden treffen und von ihnen abgefangen werden, ist an dieser Stelle sogar gewünscht. So kann Messuntergrund, vor allem durch Übersprechen der Detektoren¹⁰ deutlich unterdrückt werden. Das Anpassen an die Teilchentrajektorien führt zu einem trichterförmigen Verlauf der Innenradien der verwendeten Elektroden zu den beiden Detektoren hin (siehe [Abbildung 6.8](#)).

Für die Feineinstellung der Linsenposition und der Linsenstärke muss nun das Auflösungsvermögen genauer betrachtet werden. Dazu wird die Bewegung der im Experiment erwarteten Elektronen im Spektrometerfeld untersucht. Um die Versuchsbedingungen nachzubilden, werden fünf Elektronenpakete von unterschiedlichen Orten aus starten gelassen. Diese Elektronenpakete (siehe [Abbildung 6.9](#)) enthalten jeweils 36 Elektronen, deren Impulsvektoren in 10° -Schritten den kompletten Polarwinkelbereich abdeckend ausgerichtet sind. Als Startorte wurden die vier Ecken der simulierten Reaktionszone und ihr Mittelpunkt gewählt. Die Reaktionszone ist das Volumen, in dem sich Molekül- und Photonenstrahl kreuzen ([Abbildung 6.6](#)). Ihre Ausmaße werden also durch die Breite der beiden Strahlen an dieser Stelle definiert. Da

⁹Die nachträgliche Korrektur des trotzdem verbleibenden Resteffektes ist in [Unterabschnitt 7.2.3](#) beschrieben.

¹⁰Damit sind etwa Elektronen gemeint, welche beim Einschlag der Ionen auf der Oberfläche des Ionen-detektors produziert und durch das Spektrometer auf den gegenüberliegenden Elektronendetektor beschleunigt werden.

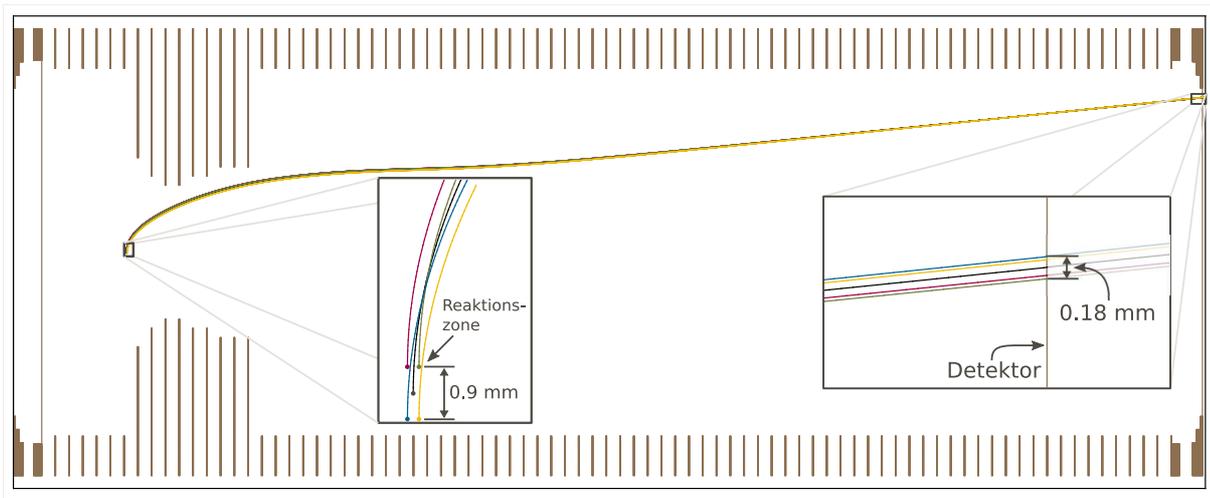


Abbildung 6.10.: Fokussierung in y -Richtung. Gezeigt sind die Trajektorien von fünf an unterschiedlichen Orten in der Reaktionszone startenden Elektronen mit gleichem Startimpuls. Aufgrund der fokussierenden Eigenschaft des Spektrometerfeldes unterscheiden sich ihre Auftrefforte auf dem Detektor deutlich weniger als ihre Startorte (beides vergrößert dargestellt). Aus der Verteilung der Auftrefforte lässt sich das Auflösungsvermögen des Spektrometers abschätzen.

der Fokuspunkt des Photonenstrahls beim Aufbau des kompletten Reaktionsmikroskops (siehe [Abbildung 6.2](#)) nur auf einige Zentimeter genau getroffen werden kann, wurde die Breite des Photonenstrahls in z -Richtung in der Simulation mit 0,2 mm deutlich größer angenommen, als sie im besten Fall sein sollte. Wie in [Abschnitt 5.3](#) auf S. 86 beschrieben, würde dieser Fall jedoch nur eintreten, wenn der Fokuspunkt um ca. 1 m verfehlt würde. Für die Breite der Reaktionszone in der zweiten Richtung der Simulation wurde ihre Ausdehnung in der y -Richtung des Laborsystems, also der Durchmesser des Molekülstrahls in der Mitte der Experimentierkammer angenommen. Da die x -Richtung der Reaktionszone durch die Fokusgröße des Photonenstrahls begrenzt ist, sollte die Auflösung in dieser Raumrichtung im echten Experiment deutlich besser sein und muss daher nicht zusätzlich simuliert werden. Die so für die Simulation gesetzten Elektronenpakete entsprechen damit einer sehr konservativen Abschätzung der im Experiment zu erwartenden Bedingungen.

Als kinetische Energie der Elektronen wurde für die Simulation $E_{e,sim} = 3\text{ eV}$ eingestellt. Dies ergibt einen Impulsbetrag der Elektronen von $p_{e,sim} = 0.4696\text{ a.u.}$. Nun werden die Teilchen in der Simulation fliegen gelassen, bis sie auf den Detektor auftreffen. An diesem Punkt werden Auftreffort und Flugzeit gespeichert. Diese Werte können daraufhin für an verschiedenen Orten in der Reaktionszone gestarteten Elektronen verglichen werden. [Abbildung 6.10](#) zeigt die Trajektorien von fünf Elektronen mit gleichem Startimpuls, aber unterschiedlichen Startorten bis zum Auftreffen auf

6. COLTRIMS

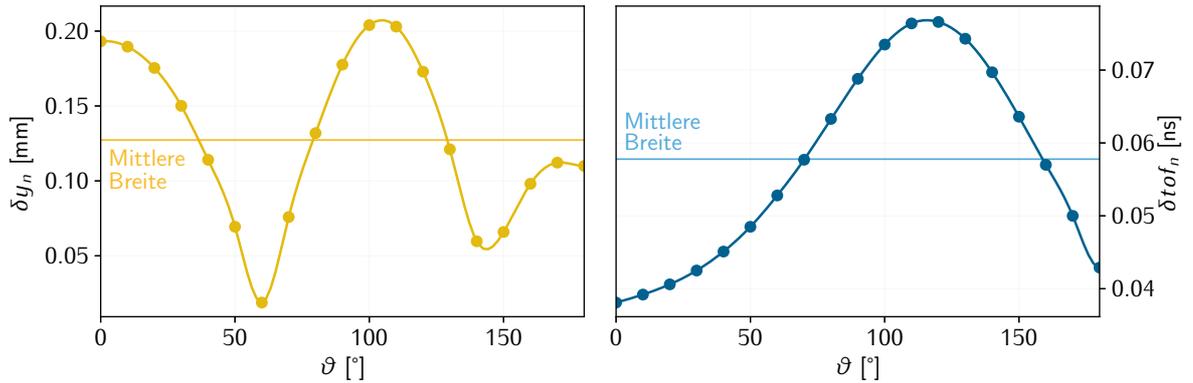


Abbildung 6.11.: Über die Simulation ermittelte Orts- und Zeitfehler abhängig von der Ausrichtung der Startimpulse im Laborsystem. $\vartheta = 0^\circ$ entspricht der Ausrichtung des Impulsvektors direkt auf den Elektronendetektor, $\vartheta = 180^\circ$ der entgegengesetzten Ausrichtung auf den Ionendetektor zu. Es ist deutlich zu sehen, welche Impulse von der Linse in y -Richtung am besten fokussiert werden, nämlich die unter $\vartheta = 60^\circ$ und $\vartheta = 140^\circ$.

die Detektoroberfläche. Bei einer perfekten Fokussierung sollten alle Elektronen mit gleichem Startimpuls nach der selben Flugzeit auf exakt dem selben Punkt auf dem Detektor auftreffen. Um das Auflösungsvermögen des Spektrometerfeldes abzuschätzen, wird nun analysiert, wie sehr die Flugzeiten und Auftrefforte für die $n = 36$ simulierten Startimpulse von diesem Ideal abweichen.

Aus der maximalen und minimalen Auslenkung in y -Richtung pro gleichem Startimpuls p_n ($i = 5$ Möglichkeiten) ergibt sich als Differenz der „Ortsfehler“ δy_n des jeweiligen Startimpulses. Äquivalent wird der „Flugzeitfehler“ δtof_n aus der minimalen und maximalen Flugzeit der entsprechenden Elektronen gebildet:

$$\begin{aligned} \delta y_n &= \max(y_{p_{n,1}}, y_{p_{n,2}}, \dots, y_{p_{n,5}}) - \min(y_{p_{n,1}}, y_{p_{n,2}}, \dots, y_{p_{n,5}}) \\ \delta tof_n &= \max(tof_{p_{n,1}}, tof_{p_{n,2}}, \dots, tof_{p_{n,5}}) - \min(tof_{p_{n,1}}, tof_{p_{n,2}}, \dots, tof_{p_{n,5}}). \end{aligned} \quad (6.10)$$

Abbildung 6.11 zeigt die so berechneten „Orts-“ und „Zeitfehler“ bei unterschiedlichen Ausrichtungen der Startimpulse \vec{p}_n im Laborsystem. Da die Linse nicht auf eine Ebene, sondern auf eine gekrümmte Fläche fokussiert (siehe auch **Abbildung 6.8**), unterscheidet sich der Fehler je nach Ausrichtung des Impulsvektors. Am besten fokussiert werden die Elektronen, welche unter Polarwinkeln von $\vartheta = 60^\circ$ bzw. $\vartheta = 140^\circ$ starten.

Um aus den „Orts-“ und „Zeitfehlern“ die Impulsauflösung in atomaren Einheiten a.u. zu berechnen, wird aus der größten Auslenkung auf der Detektorfläche r_{max} und der gesetzten Startenergie der Elektronen $E_{e,sim}$ ein Skalierungsfaktor f_{mm} in a.u. mm^{-1} berechnet, analog dazu ergibt sich der Skalierungsfaktor f_{ns} für die z -Richtung aus

dem Impulsbetrag und der halben Flugzeitverteilung der Elektronen Δt_{of} :

$$f_{\text{mm}} = \frac{p_{e,\text{sim}}}{r_{\text{max}}} = \frac{\sqrt{2m_e E_{e,\text{sim}}}}{r_{\text{max}}} \quad \text{und} \quad f_{\text{ns}} = \frac{p_{e,\text{sim}}}{0.5 \cdot \Delta t_{of}}. \quad (6.11)$$

Der Fehler, der bei der Impulsmessung in den beiden Raumrichtungen y und z trotz Fokussierung bleibt, beträgt dann die Differenz in Ort δy oder Zeit δt_{of} für einen der n simulierten Startimpulse multipliziert mit dem entsprechenden Skalierungsfaktor

$$\delta p_{y,n} = f_{\text{mm}} \cdot \delta y_n \quad \text{und} \quad \delta p_{z,n} = f_{\text{ns}} \cdot \delta t_{of,n}. \quad (6.12)$$

Nun kann der maximale zu erwartende Impulsfehler in der y -Richtung δp_y und in der z -Richtung δp_z bestimmt werden:

$$\delta p_{y,\text{max}} = \max_n (\delta p_{y,n}) \quad \text{und} \quad \delta p_{z,\text{max}} = \max_n (\delta p_{z,n}). \quad (6.13)$$

Je nachdem, in welche Richtung der Impulsvektor des Elektrons beim Start, also in der Reaktionszone zeigte, unterscheiden sich seine Anteile in der y - und z -Richtung. Das führt dazu, dass sich der Radius auf dem Detektor je nach y -Impulsbetrag unterscheidet. Bei $p_{e,y} = 0$ ist auch der Abstand zum Detektormittelpunkt 0 mm. Steigt der Impulsanteil in y -Richtung, so steigt auch der Abstand des Auftreffortes zum Mittelpunkt an.

Nimmt man den wie oben ermittelten maximalen Impulsfehler für alle auf dem Detektor auftreffenden Teilchen an, so wird der tatsächliche Fehler deutlich überschätzt. Elektronenpakete mit anderen Startimpulsen als etwa das in [Abbildung 6.10](#) gezeigte werden zum Teil deutlich besser fokussiert, wie etwa in [Abbildung 6.11](#) zu sehen ist. Daher lohnt es, einen „mittleren Impulsfehler“ abzuschätzen. Dies wird für die beiden Richtungen y und z durchgeführt:

$$\delta p_y = \frac{\sum_n \delta p_{y,n}}{n} \quad \text{und} \quad \delta p_z = \frac{\sum_n \delta p_{z,n}}{n}. \quad (6.14)$$

Mit diesen Werten kann nun das simulierte Spektrometer für unterschiedliche Einstellungen des Beschleunigungsfeldes, der Linsenposition, der Linsenstärke und der Position des Detektors getestet werden. Dabei gilt es, eine Einstellung zu finden, bei der die mittlere Impulsauflösung sowohl in x/y - als auch in z -Richtung gut genug ist. Es ist zu beachten, dass auch die verwendeten Detektoren in der Auflösung von Flugzeit und Auftreffort limitiert sind (siehe [Abschnitt 6.4](#)). Um kombiniert eine maximale Auflösung zu erreichen, sollte beim Einstellen der Spektrometerfelder darauf geachtet werden, dass nicht nur die Flugzeitverteilung der gemessenen Teilchen so breit wie möglich ist, sondern auch die gesamte aktive Fläche des Detektors genutzt wird. [Abbildung 6.12](#) zeigt die mit der Simulation berechneten Impulsfehler δp_y abhängig von den drei Parametern Linsenstärke, Linsenposition und Position des

6. COLTRIMS

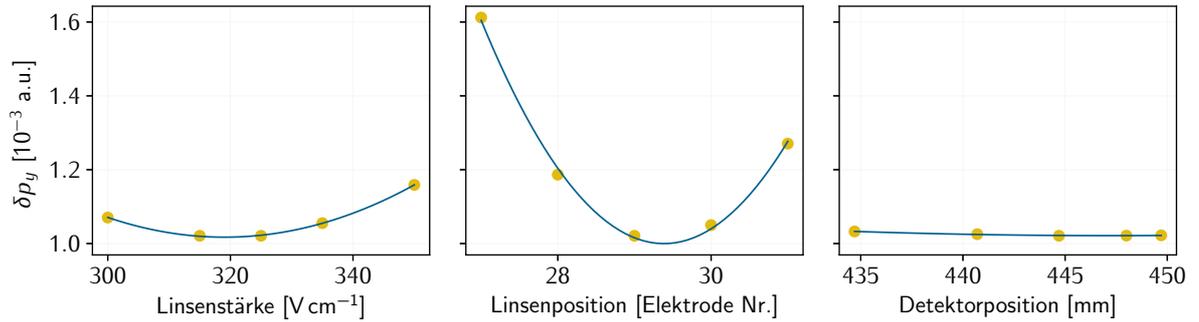


Abbildung 6.12.: Aus der Simulation berechneter mittlerer Impulsfehler der Elektronen in y-Richtung abhängig von der Stärke und der Position der Linse sowie der Position des Detektors. Der Einfluss der Parameter ist unterschiedlich stark.

Detektors als Abstand von der Reaktionszone. Der Einfluss einer Variation der Parameter auf den mittleren Impulsfehler ist unterschiedlich stark. Mit solchen Tests wurden die optimalen Spektrometereinstellungen für das Experiment ermittelt. Im hier umgesetzten Spektrometer etwa wurde als Linsenstärke 325 V cm^{-1} eingestellt, die Linse befand sich an Elektrode Nr. 29 und die Oberfläche des Elektronendetektors war 444.7 mm von der Oberfläche des Ionendetektors (Nullpunkt der Simulation, entspricht einem Abstand von 401.9 mm von der Reaktionszone) entfernt. Damit ergibt sich für die y-Richtung ein Impulsfehler von $1.02 \times 10^{-3} \text{ a.u.}$ bei einem Elektronenimpuls von $469.57 \times 10^{-3} \text{ a.u.}$.

In der z-Richtung verkleinert sich der mittlere Fehler δp_z mit sinkender Linsenstärke bzw. steigendem Abstand zwischen Reaktionszone und Detektor. Der mittlere Fehler in z-Richtung mit den hier gewählten Einstellungen beträgt $3.32 \times 10^{-3} \text{ a.u.}$. Dabei ist zu bedenken, dass die Fokusgröße in der Simulation um ca. einen Faktor 10 überschätzt wurde. Im echten Experiment wird die Auflösung in dieser Richtung daher mit hoher Wahrscheinlichkeit besser sein. Insgesamt ergibt sich aus den für die Simulation angenommenen Werten als mittlerer Fehler des gemessenen Impulses

$$\begin{aligned} \delta p &= \sqrt{\delta p_x^2 + \delta p_y^2 + \delta p_z^2} \\ &= \sqrt{(1.02 \cdot 10^{-3})^2 + (1.02 \cdot 10^{-3})^2 + (3.32 \cdot 10^{-3})^2} \text{ a.u.} = 3.62 \times 10^{-3} \text{ a.u.}, \end{aligned} \quad (6.15)$$

wobei für die Ausdehnung der Reaktionszone in x-Richtung der selbe Wert wie die Breite in y-Richtung angenommen wurde.¹¹ Diese Unsicherheit bezieht sich auf einen Startimpuls der Elektronen von $p_e = 469.57 \times 10^{-3} \text{ a.u.}$. Das Auflösungsvermögen des Spektrometers für diesen Impulsbetrag ist also ≈ 130 . Umgerechnet in die Energie ergibt sich für die simulierten 3 eV -Elektronen eine mittlere Bandbreite von 46.41 meV .

¹¹Auch in dieser Richtung ist also im echten Experiment eine bessere Auflösung zu erwarten, siehe auch die Abschätzung der Strahlgröße auf 86.

Das Simulationsprogramm kann zusätzlich zu den Flugzeiten und Auftrefforten der Teilchen die kinetische Energie angeben, mit der sie auf den Detektor treffen. In dem hier gezeigten Spektrometer ist diese für die Elektronen ≈ 247.5 eV. Dieser Wert ist wichtig, da die Detektionseffizienz des verwendeten Detektors für Elektronen energieabhängig ist (siehe [Unterabschnitt 6.4.1](#)). Die genannte kinetische Energie der Elektronen ist ausreichend, um ein Signal auf dem Detektor zu erzeugen und es ist keine Nachbeschleunigung wie etwa für die Ionen nötig. Daher kann hier auch auf ein Gitter verzichtet werden, welches aufgrund der Mikro- und Makrolinseneffekte der Gittermaschen [[WRB93](#)] sowie einer limitierten Transmission negative Effekte auf die Messung der Flugzeiten und Auftrefforte der Elektronen hätte.

Vorab-Analyse von simulierten Daten

Nachdem das Spektrometerfeld, welches in der Messung genutzt werden soll, ermittelt wurde, können mit der Simulation die Abbildungseigenschaften des Spektrometers genauer analysiert werden. Es stellt sich dabei etwa die Frage, wie gut die Abbildung von Elektronen mit unterschiedlichen Startenergien funktioniert (\rightarrow chromatische/sphärische Aberration, siehe S. 98). Indem innerhalb des simulierten Spektrometers eine wie im Experiment erwartete isotrope Impulsverteilung der Elektronen für unterschiedliche Energien fliegen gelassen wird, kann ein Datensatz an Flugzeiten und Auftrefforten der Teilchen erzeugt werden. Wie später mit echten Ereignissen werden aus diesen Daten wiederum die Impulse und Energien der Teilchen berechnet. Die dazu nötigen Gleichungen sind in [Unterabschnitt 7.1.2](#) ausgeführt, lediglich die Berechnung des z-Impulses weicht ab, sie wurde hier mit $p_z = E/q_e(t_{of} - t_0)$ linear genähert. Dabei bezeichnet E die elektrische Feldstärke in der Reaktionszone (7 V cm^{-1}) und t_0 die mittlere Flugzeit (69.94 ns) der Elektronen in der Simulation. Durch Vergleichen mit den in der Reaktionszone definierten Startimpulsen und -energien kann untersucht werden, wie sehr etwa die Linse die gemessenen Impulsverteilungen verzerrt. Auf dieser Grundlage kann dann entschieden werden, ob die Möglichkeit besteht, die Aberrationen später in den real gemessenen Daten zu korrigieren. Auch die Kalibrationsmessungen, die dafür nötig sind, können so geplant werden.

Solche aus den simulierten Flugzeiten und Auftrefforten berechneten Elektronenimpulse und -energien sind in [Abbildung 6.13](#) gezeigt. Hier wurden als Startimpulse 467 Impulsvektoren für Elektronen der Energie 3 eV und 467 Impulsvektoren für Elektronen der Energie 2.5 eV in der Reaktionszone isotrop in alle Raumrichtungen verteilt definiert. Von dort aus durchfliegen die Elektronen die simulierte Linse und die Daten an der Position des Detektors werden aufgezeichnet. In den daraus berechneten Impuls- und Energieverteilungen ist der Einfluss der Linse deutlich zu sehen. Die Impulse in x- und y-Richtung (erstes Bild von [Abbildung 6.13](#)) werden wie zu erwarten nicht verzerrt. Allerdings wurden die gemessenen Impulse durch das Linsenfeld

6. COLTRIMS

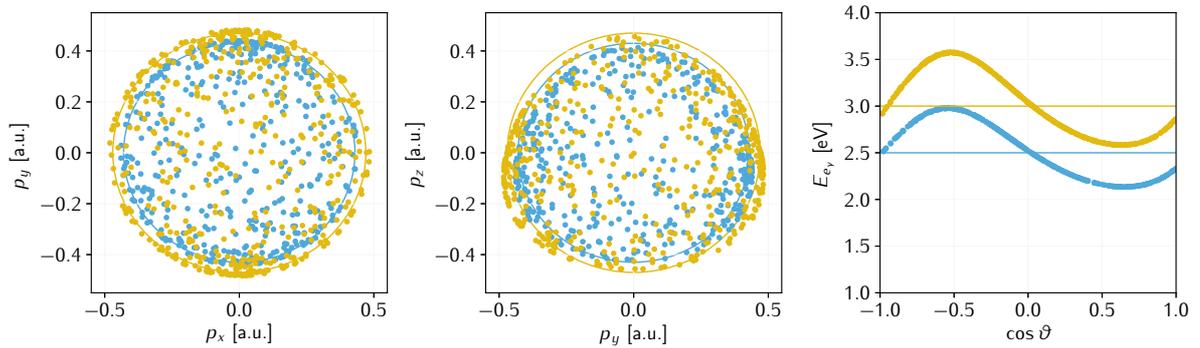


Abbildung 6.13.: Analyse der simulierten Daten für Elektronen der Energien 3 eV und 2.5 eV. Gezeigt sind die aus den Flugzeiten und Auftrefforten berechneten Impulse der Elektronen in x-/y- und y-/z-Richtung. In der rechten Abbildung ist die berechnete Elektronenenergie aufgetragen gegen den Kosinus des Polarwinkels im Laborsystem. Die ursprünglich definierten Werte des Impulses und der Energie sind jeweils als durchgehende Linien eingezeichnet.

in diesen Richtungen gestaucht, so dass sie in der Berechnung um einen Faktor 1.25 gestreckt werden mussten, um den Startwert abzubilden.

Die Linienaberrationen werden in der zweiten Verteilung in [Abbildung 6.13](#) deutlich. Der Betrag der Impulsvektoren wird abhängig von seinem Anteil in z-Richtung verzerrt. Dies führt zu einer Ei-förmigen Verteilung der berechneten Impulse (Kartesisches Oval, siehe [S. 99](#)), die hier deutlich von der anfangs definierten, isotropen Verteilung abweichen. Dies ist typisch für die Aberration der Linse: Je nachdem, in welchem Radius das Elektron die Linse durchfliegt, wird die Trajektorie unterschiedlich stark vom Linsenfeld beeinflusst. Auch die unterschiedlichen Geschwindigkeiten der Elektronen beim Durchfliegen der Linse führen zu einer Verzerrung. Diese ist etwa als Asymmetrie positiver und negativer p_z -Werte zu sehen. Auch in der dritten Abbildung von [6.13](#) ist dieser Effekt deutlich erkennbar. Die Energie wird aus dem Impulsbetrag der gemessenen Elektronen berechnet: $E_e = p^2/(2m_e)$. Betrachtet man sie in Abhängigkeit des Kosinus des Polarwinkels ϑ im Laborsystem, so ist auch hier die Verzerrung durch die sphärische Aberration der Linse deutlich zu sehen. Allerdings zeigt sich auch, dass die Verzerrung der Elektronenenergie nur schwach energieabhängig zu sein scheint. Im realen Experiment kann die sphärische Aberration also über eine Korrekturfunktion ausgeglichen werden.

Daten aus den Kalibrationsmessungen des real durchgeführten Experimentes sind zum Vergleich mit [Abbildung 6.13](#) in [Abbildung 7.7](#) in der mittleren Spalte zu sehen. Die große Ähnlichkeit der Verteilungen zeigt, dass die Umsetzung der Simulation in ein reales Spektrometer gut geglückt ist. In [Unterabschnitt 7.2.4](#) ist beschrieben, welche Korrekturen auf die Impulsverteilungen der Elektronen angewandt wurden, um die Linseneffekte auszugleichen.

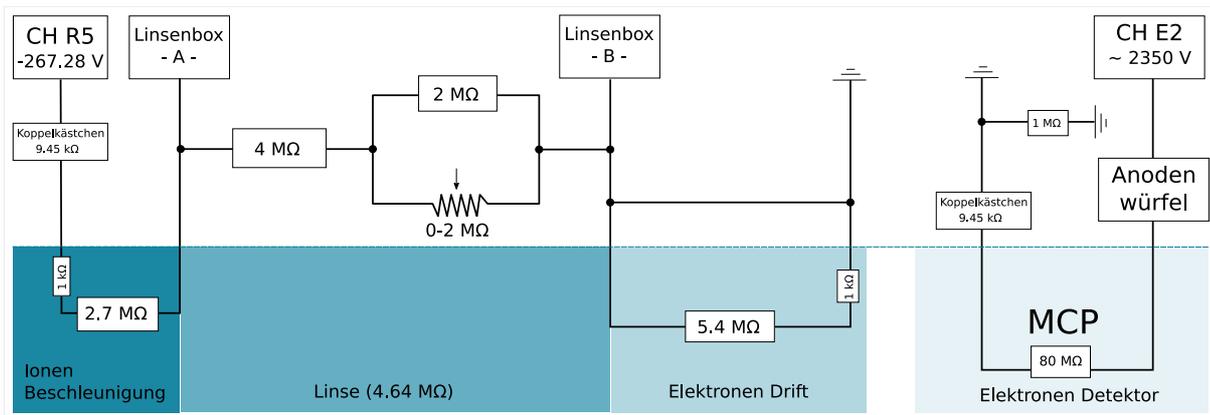


Abbildung 6.14.: Schaltskizze der elektronischen Bauteile des Spektrometers und des direkt angrenzenden Elektronen-Detektors inklusive Spannungszuleitung. Alle farbig hinterlegten Teile befinden sich innerhalb der Vakuumkammer, die anderen außerhalb. Die „Koppelkästchen“ und „Anodenbox“ dienen der Auskopplung der Hochfrequenzsignale, die „Linsenbox“ der Einstellung der Linsenspannung.

Technische Umsetzung

Am Ende sind die optimalen Potentiale, welche an den Elektroden angelegt werden müssen, bekannt. Für das Experiment wird dies über eine Widerstandskette realisiert, damit im Bereich des homogenen Feldes nicht für jede Elektrode eine eigene Spannungsversorgung benötigt wird. [Abbildung 6.14](#) zeigt das Schaltbild des Spektrometers und des Elektronendetektors. Um die Linse in der simulierten Stärke einstellen zu können, werden die Kontakte der entsprechenden Elektroden aus der Vakuumkammer herausgeführt. Mittels eines Potentiometers („Linsenbox“) kann nun außerhalb der Widerstand eingestellt werden, der zum gewünschten Spannungsabfall an dieser Elektrode führt. Zur Realisierung der Driftstrecke vom Linsenende bis zum Elektronendetektor wurden alle Elektroden ab der Linse bis zum Spektrometerende auf dieser Seite kurzgeschlossen (siehe [Abbildung](#)). Der Kurzschluss außerhalb der Vakuumkammer, der bei Bedarf entfernt werden kann, bietet die Möglichkeit, das Spektrometer auch mit einem homogenen Beschleunigungsfeld auf der Elektrosenseite zu betreiben. Dies ist etwa für bestimmte Kalibrierungsmessungen (siehe [Unterabschnitt 7.2.2](#)) von Vorteil.

Die zum Spektrometer zeigende Seite des Elektronendetektors sowie das Ende des Spektrometers auf dieser Seite wurden geerdet. Von dort aus kommt zunächst der Potentialsprung der Linse über ≈ 169 V in die negative Richtung und anschließend ein weiterer Anstieg des negativen Potentials bis zum Gitter auf der Ionenseite, welches auf -267.3 V gesetzt wird. Damit befindet sich die Reaktionszone auf einem Potential von etwa -245 V. Die Vorderseite des Ionendetektors wurde auf das Potential -2 kV gesetzt, um die Ionen vom Spektrometerende aus auf die aktive Detektorfläche zu

6. COLTRIMS

beschleunigen und damit die Detektionseffizienz zu steigern.

In der technischen Zeichnung der Experimentierkammer in [Abbildung 6.2](#) ist in der mittleren Vakuumkammer eine Schnittzeichnung eines Spektrometers zu sehen. Die Elektroden bestehen aus 0.2 mm dünnen Bronze-Platten, welche isoliert in immer gleichem Abstand von 5 mm montiert sind. Alle Elektroden, außer denen der Linse, werden über Widerstände von 100 k Ω verbunden, die dafür sorgen, dass an jeder Elektrode der gleiche Anteil an der angelegten Gesamtspannung abfällt. Am Ende des Elektrodenstapels ist auf der Ionenseite ein feines Gitter auf einem Aluminiumträger montiert, auf der Elektronenseite ein ebensolcher Aluminiumträger ohne Gitter. Um den Molekülstrahl und den Photonenstrahl aufeinander treffen zu lassen, wurde im Bereich der Reaktionszone eine Elektrode mit 1 cm großen Ausschnitten versehen. Dies verhindert, dass sie von den Strahlen gestreift wird.

6.4. Detektoren

Für das COLTRIMS-System unverzichtbar sind zeit- und ortsauflösende Detektoren mit einer an die Eigenschaften des Spektrometers angepassten aktiven Fläche. Im hier verwendeten Aufbau wurden zwei Anoden vom Typ „Hex120L-Batman“ mit Microchannelplates mit einem Durchmesser von 120 mm verwendet. Im folgenden Abschnitt wird die Funktionsweise grob und sehr verkürzt zusammengefasst, für ausführlichere Erläuterungen siehe [[Kas20](#), 2.5] und [[Roe19a](#)]. Die typische Auflösung des Detektorsystems wird vom Hersteller angegeben mit <0.1 mm für den detektierten Auftreffort und <0.2 ns für die gemessene (Flug-)Zeit. Um diese Auflösung zu erreichen, wurde beim Zusammenbau der Detektoren unter anderem auf die Abschirmung der Signale und auf Hochfrequenzterminierung [siehe [Roe19a](#)] geachtet.

6.4.1. Microchannelplates

Die aus der Reaktion resultierenden Teilchen durchfliegen das Spektrometerfeld und treffen an dessen Ende zunächst auf die Mikrokanalplatte (MCP)¹². Das MCP hat zwei Funktionen, zum einen die Verstärkung der einzelnen auftreffenden Teilchen und zum anderen die Messung der Flugzeit dieser Teilchen. Es besteht aus einer Glasplatte mit dicht beieinander liegenden, durchgehenden Poren von ca. 13 μ m Durchmesser [[Roe19a](#)]. Wichtig für die Detektionseffizienz ist das Verhältnis von offener Fläche zur Gesamtoberfläche des MCPs, das Open Area Ratio (OAR).

Die Glasoberfläche ist metallisch bedampft, sodass durch Anlegen einer Spannung ein Potentialgradient von der Vorderseite zur Rückseite der Glasplatte erzeugt werden kann [[Kle05](#)]. Die Verstärkung des Signals funktioniert damit über die „Sekundärelektronenvervielfachung“. Trifft ein zu detektierendes Teilchen auf die Platte auf,

¹²Zu englisch: „Microchannelplate“.

so löst es sekundäre Elektronen aus dem Material. Diese werden aufgrund des Potentialgradienten durch die Pore in Richtung Rückseite der Glasplatte beschleunigt. Aufgrund des Länge-zu-Durchmesser-Verhältnisses der Pore von 80 : 1 treffen die Sekundärelektronen wiederum auf die Wände der Pore und lösen weitere, tertiäre Elektronen aus. Dieser Vorgang wiederholt sich entlang der Pore, bis am Ende eine Elektronenlawine das MCP verlässt. Um ein Zurückdriften positiver Teilchen zu verhindern [Kle05], durchziehen die Poren die Glasplatte unter einem Winkel von ca. 8°. Die Verstärkung wird dadurch weiter erhöht, dass am Ausgang des ersten MCPs ein zweites montiert ist, in dem die Elektronenlawine nochmals verstärkt wird. Insgesamt lässt sich mit einem solchen MCP-Stapel¹³ in der sogenannten „Chevron-Anordnung“ eine Verstärkung der Größenordnung 10^7 erreichen.

Die Effizienz zur Detektion eines Teilchens mittels MCPs ist abhängig von seiner Masse, seiner Ladung und seiner kinetischen Energie. Daher wurde bei der Simulation des Spektrometers darauf geachtet, dass die Elektronen und Ionen im elektrischen Feld genügend beschleunigt werden, bevor sie auf der Detektoroberfläche auftreffen. So sollten Elektronen mindestens eine kinetische Energie von 100 eV haben, bevor sie auf den Detektor treffen [Fra83]. Die Effizienz von MCPs zum Nachweis von Ionen wurde in [KZTD05] untersucht. Sie sollten mit mindestens einem keV auf dem MCP auftreffen, um mit genügend hoher Effizienz nachgewiesen zu werden.

Verlässt die Ladungswolke das MCP, so ist ein deutlicher Spannungsabfall zu messen. Dieses Signal wird aus der Vakuumkammer herausgeführt und zur Messung der Flugzeit der auftreffenden Teilchen genutzt (siehe für die Rechnungen 7.1.2, *Flugzeiten*).

6.4.2. Delay-Line-Anode

Zur Messung des Auftreffortes auf der Detektorfläche ist hinter dem MCP eine Delay-Line-Anode montiert. Diese Anode besteht aus drei Drahtlagen. Eine Lage wird jeweils aus einem dünnen Draht gebildet, welcher in parallelen Wicklungen um den „Anodenkörper“ gewunden ist.¹⁴ Trifft nun die von der Rückseite des MCPs ausgehende Elektronenwolke auf den Anodendraht, so ergeben die auftreffenden Ladungen einen elektrischen Puls, welcher sich nach dem Auftreffen mit konstanter Geschwindigkeit zu den Enden des Drahtes hin bewegt. Nun wird die Laufzeit an den beiden Enden des Anodendrahtes gemessen. Die Summe dieser beiden Zeiten ist konstant, aus der Differenz kann berechnet werden, an welcher Stelle die Ladungswolke auf den Draht getroffen ist. Dazu wird die Zeitdifferenz mit einem konstanten Faktor, welcher der Ausbreitungsgeschwindigkeit in der Richtung senkrecht zu den Draht-

¹³Üblich ist die englische Bezeichnung „MCP-Stack“.

¹⁴Zusätzlich zu diesem „Signaldraht“ hat jede Lage einen „Referenzdraht“ zur Untergrundunterdrückung. Details dazu finden sich in [Kas20, 2.5.2].

6. COLTRIMS

wicklungen entspricht, multipliziert (siehe die Rechnungen in [7.1.2](#)). Damit ist der Auftreffort jedoch nur in einer Raumrichtung bestimmt. Für eine 2D-Ortsinformation ist mindestens eine weitere Drahtlage vonnöten, die senkrecht zur ersten steht.

Bei der verwendeten Anode wurden wie oben beschrieben drei Drahtlagen verwendet. Deren hexagonale Anordnung bietet einerseits durch die Redundanz aufgrund der dritten Drahtlage die Möglichkeit, den Auftreffort auch dann zu messen, wenn von einer der Lagen kein Signal aufgezeichnet werden konnte (etwa, weil es zu klein war). Andererseits wird dadurch die Auflösung des Detektors in dem Fall verbessert, in dem zwei Teilchen in sehr kurzem Zeitabstand sehr dicht nebeneinander auftreffen. Eine korrekte Zuordnung der verschiedenen Signale zueinander ist mit Hilfe der dritten Lage einfacher [[JCC⁺02](#)].

6.5. Auslese-Elektronik

Die Signale von Vorder- und Rückseite des [MCPs](#) sowie der Drähte der Anodenlagen werden aus der Vakuumkammer herausgeführt. Dabei wird das wichtige Zeitsignal des [MCPs](#) mittels eines Koaxialkabels abgeschirmt, um das elektrische Rauschen zu minimieren und eine möglichst schmale Signalbreite sicherzustellen. Da die gemessenen Signale auf den gleichen Kabeln laufen, welche auch die an den entsprechenden Detektorebenen angelegten Hochspannungen führen, werden sie gleich nach der Vakuum-Durchführung kapazitiv ausgekoppelt. Von dort aus laufen sie über geschirmte Leitungen zur weiteren elektronischen Verarbeitung. Die einige Millivolt kleinen Signale werden nun zunächst verstärkt. Dazu wurde hier der RoentDek FAMP6 verwendet [[Roe19c](#)]. Nach der Verstärkung wird das analoge Signal mit dem Constant Fraction Discriminator RoentDek CFD8c [[Roe19b](#)] in einen Rechteckpuls umgesetzt. Die Schnittstelle zum Messrechner, welcher die Signale abspeichert, bildet der Time to Digital Converter ([TDC](#)) RoentDek TDC8HP [[Roe15](#)].

7.1. Datenverarbeitung

Die TDC-Schnittstelle am Messrechner wird mittels des Programms COBOLD der Firma RoentDek [Roe06] gesteuert. COBOLD bietet die Möglichkeit einer ersten Analyse noch während der Messung. Die Flugzeiten und Auftrefforte neu eintreffender Elektronen und Ionen werden dabei berechnet und in vordefinierte Spektren eingefüllt. Dies bietet die Möglichkeit, die Einstellungen von Photonenstrahl, Detektoren und Spektrometer zu überprüfen. Durch das Betrachten von Koinzidenzspektren der ionischen Fragmente ist es möglich abzuschätzen, ob der für das Experiment interessante Aufbruch tatsächlich stattfindet und wie das Ratenverhältnis relevanter Messdaten zum Untergrund ist. Schlussendlich werden die Daten von COBOLD als List Mode File (LMF) abgespeichert. Die Besonderheit daran ist, dass pro gemessenem Ereignis die Daten aller eingehenden Signale abgespeichert werden. Durch die andauernde Messung ergibt sich daraus eine lange Liste zu Ereignissen zugeordneter Messdaten, die es ermöglicht, das Experiment im Nachhinein wieder und wieder nachzuverfolgen. Vor dem Abspeichern wird abgesehen von einer Untergrundunterdrückung, welche in der verwendeten Elektronik verschaltet ist, keine Auswahl getroffen.

Aufgrund der großen Datenmenge, die in einer mehrtägigen Messkampagne anfällt, wird nach dem Aufzeichnen der gemessenen Ereignisse als erster Schritt der Datensatz „vorsortiert“. Ab hier findet die weitere Analyse nicht mehr in COBOLD statt, sondern wird innerhalb der Software ROOT¹ durchgeführt. ROOT unterstützt die Darstellung der Daten in Histogrammen sowie Methoden zur statistischen Analyse. Durch Makros kann die Software auf die eigene Analyse angepasst werden.

7.1.1. Vorsortieren

Der erste Schritt der offline-Datenverarbeitung ist das „Vorsortieren“. Dabei werden gleich zwei wichtige Schritte durchgeführt:

1. Berechnen von Positionen auf den Detektoren aus den gemessenen Laufzeiten der Drahtanoden.

¹Website zum Software-Paket: root.cern.ch.

7. AUSWERTUNG

2. Reduzieren der Datenmenge durch Auswählen relevanter Bereiche bzw. wenn möglich, Koinzidenzen (siehe [Abschnitt 7.3](#)).

Für Punkt 1 wird während des Vorsortierens die „*Rekonstruktionsroutine*“ genutzt. Sie analysiert die mit dem TDC gemessenen Ankunftszeiten der Signale aus den unterschiedlichen Lagen des Detektors, also des MCPs und der drei Anodenlagen. Da für eine Berechnung des Auftreffortes eines Teilchens auf dem Detektor nur insgesamt drei Signale nötig sind, werden die übrigen der insgesamt bis zu sieben gemessenen Zeitsignale für die eindeutige Identifikation mehrerer Teilchen sowie zur Verbesserung der Auflösung genutzt. Bei dieser Analyse wird insbesondere das Wissen verwendet, dass die Summe der Laufzeiten eines Signals zu den beiden Enden der Drahtlagen eine durch die Drahtlänge gegebene Konstante ist. Nach dem Vorsortieren wird der Datensatz in einer root-Datei gespeichert.

7.1.2. Berechnungen

Von den Detektoren werden, wie in den Kapiteln 6.4 und 7.1 dargelegt, lediglich die Ankunftszeiten der Signale (im Weiteren vereinfacht „Zeitsignale“ genannt) registriert und anschließend elektronisch weiterverarbeitet. Aus diesen Zeitsignalen der Detektorlagen müssen nun die Auftrefforte und Flugzeiten der Teilchen berechnet werden. Daraus wiederum können schließlich die aus der Reaktion resultierenden Impulse der Teilchen sowie die kinetischen Energien, welche die Teilchen aus dem Aufbruch erhalten, bestimmt werden. Mittels der Impulsvektoren können Emissionswinkel der Teilchen zueinander berechnet werden, sogar eine Transformation der Impulsvektoren etwa des Photoelektrons in ein neues, molekülfestes Koordinatensystem ist für jedes Ereignis möglich.

Auftrefforte

Die Auftrefforte werden aus den Laufzeiten des Signals auf den Drahtlagen der Delay-Line-Anode bestimmt [siehe dazu [Roe19a](#), Kapitel 1.1.1]. Dadurch, dass die Anode drei Drahtlagen besitzt, ist die Ortsinformation redundant (siehe [Unterabschnitt 6.4.2](#)). Als Rohdaten wurden die Laufzeiten des Signals auf den drei Lagen x_1 , x_2 , y_1 , y_2 und z_1 , z_2 abgespeichert. Zur Berechnung des Auftreffortes werden zunächst die Laufzeitdifferenzen $u = d_1(x_1 - x_2)$, $v = d_2(y_1 - y_2)$ und $w = d_3(z_1 - z_2) + o$ gebildet. Die Faktoren d_i dienen der Umrechnung der Laufzeit in ns in einen Ort in mm. Sie errechnen sich über die Laufzeit des Signals über genau eine Anodenwicklung und unterscheiden sich für die verschiedenen Lagen. Der Summand o dient dem Ausgleich des geometrischen Versatzes zwischen den Drahtlagen und stellt damit sicher, dass die Zeit- und Ortsnullpunkte aus allen drei Lagen übereinstimmen.

Aus den Signalen jeweils zweier Lagen kann damit der Ort in x- und y-Richtung

bestimmt werden über folgende Koordinatentransformation:

$$\begin{aligned} x_{uv} &= u + O_x & x_{uw} &= x_{uv} & x_{vw} &= w + v + O_x \\ y_{uv} &= \frac{u - 2v}{\sqrt{3}} + O_y & y_{uw} &= \frac{2w - u}{\sqrt{3}} + O_y & y_{vw} &= \frac{w - v}{\sqrt{3}} + O_y \end{aligned} \quad (7.1)$$

Das Ausnutzen der Redundanzen zur Linearisierung der Zeitsummen sowie die Kalibration der Faktoren d_i und Verschiebungen O_x , O_y & o wird über die mit dem Detektor gelieferte Software erledigt.

Flugzeiten

Für die Berechnung der Flugzeiten (zu Englisch: Time-of-Flight (*tof*)) müssen die gemessenen MCP-Zeitsignale der Detektoren t_{MCP} mit dem Eintreffen des Photonenstrahls in der Reaktionszone in Beziehung gesetzt werden. Dazu wird vom Synchrotron ein Trigger-Signal² t_{bm} an den Experimentierplatz geliefert, welches über die Elektronik zusammen mit den Detektorsignalen eingelesen werden kann. Dieses Signal gibt an, wann das Elektronenpaket („Bunch“) eine bestimmte Stelle im Speicherring passiert. Die Zeitdifferenz t_0 zwischen der Messung des Bunchmarkers und dem Eintreffen des Photonenpaketes in der Reaktionszone der Kammer sowie die Kabellaufzeiten aller Signale, bis sie schließlich über die TDC-Schnittstelle eingelesen werden, müssen bei den Kalibrierungsmessungen genau bestimmt werden (siehe [Unterabschnitt 7.2.2](#)). Zudem ist bekannt, dass die Elektronen im Speicherring entsprechend ihrer Geschwindigkeit und dem Radius des Rings eine konstante Umlaufzeit haben. Die Synchrotronstrahlungspakete treffen also in einem konstanten zeitlichen Abstand t_{bs} , dem „Bunchspacing“ in die COLTRIMS-Kammer. Dieser Abstand beträgt am BESSY II im Singlebunch-Modus immer 800.5515 ns. Bei den Messungen im Modus 4-Bunch muss allerdings das kürzere „Bunchspacing“ von ca. 200 ns berücksichtigt werden.

Mit dieser Information lässt sich die korrekte Flugzeit zunächst für jedes detektierte Elektron berechnen

$$tof_e = (t_{e,MCP} + t_0 - t_{bm}) \bmod t_{bs}. \quad (7.2)$$

Durch die Rechenoperation im ersten Term erhält man einen Wert für die Elektronenflugzeit, welche jedoch um ein Vielfaches von t_{bs} gegenüber der wirklichen Flugzeit der Elektronen verschoben sein kann. Beim verwendeten Spektrometer trifft es für diese Messung immer zu, dass die Flugzeit der Elektronen kürzer ist als t_{bs} . Mit dieser Information kann mittels der Modulo-Funktion („mod“) berechnet werden, wie viel Zeit das Elektron tatsächlich ab der Reaktion bis zum Detektor gebraucht hat.

²Dieses Signal wird „Bunchmarker“ genannt.

7. AUSWERTUNG

Die Ionen treffen aufgrund ihrer höheren Masse nach einer wesentlich längeren Flugzeit auf den Detektor. Die Simulation ergibt, dass hier Flugzeiten in der Größenordnung einiger 1000 ns zu erwarten sind, also deutlich länger als t_{bs} . Daher wird die Ionenflugzeit tof_I dank der Koinzidenzmessung mithilfe der zugehörigen Elektronenflugzeit tof_e aus dem aufgezeichneten Detektor-Zeitsignal $t_{I,MCP}$ berechnet:

$$tof_I = t_{I,MCP} - t_{e,MCP} + tof_e. \quad (7.3)$$

Impulse

Aus den Flugzeiten und mit Kenntnis der vorherrschenden Spektrometerfelder kann nun der Impulsvektor eines jeden detektierten Teilchens im Laborsystem berechnet werden. Bei einem homogenen elektrischen Spektrometerfeld wie auf der Ionenseite wirkt die Beschleunigung durch das Feld ausschließlich in der Richtung senkrecht zur Detektorebene auf die Impulse. Der Rückschluss auf die Start-Impulse der Ionen in x- und y-Richtung stellt sich damit einfach über Flugzeit und Auftreffort des Ions der Masse m_I dar als

$$p_{I,x} = m_I v_{I,x} = m_I \frac{x_I}{tof_I} \quad \text{und analog} \quad p_{I,y} = m_I v_{I,y} = m_I \frac{y_I}{tof_I}. \quad (7.4)$$

Wie in [Abschnitt 6.2](#) besprochen, erhalten die Ionen in y-Richtung zusätzlich zu $p_{I,y}$ einen Impuls aus der Geschwindigkeit des Molekülstrahls, welcher sich in dieser Richtung ausbreitet. Dessen Betrag p_{jet} wird vor allen weiteren Rechnungen von $p_{I,y}$ abgezogen. Dabei ist es wichtig, dass die Detektorausrichtung von x und y absolut mit dem Laborkoordinatensystem wie in [Abbildung 6.1](#) definiert übereinstimmt.

Durch die auf der Elektronenseite des Spektrometers implementierte elektrostatische Linse und deren Abbildungseigenschaften wird die Impulsabbildung auf den Detektor beeinflusst. Diese Abbildungseigenschaften bewirken eine Fokussierung der Teilchenbahnen zur Detektormitte. Dies wird durch einen zusätzlichen Faktor in [Gleichung 7.5](#) korrigiert. Dieser „Linsenfaktor“ f_{xy} beträgt laut Simulation ≈ 1.25 (siehe [Unterabschnitt 6.3.2](#), Seite 100). Es ergibt sich also für die Elektronenimpulse

$$p_{e,x} = m_e \frac{x_e \cdot f_{xy}}{tof_e} \quad \text{und} \quad p_{e,y} = m_e \frac{y_e \cdot f_{xy}}{tof_e}. \quad (7.5)$$

Bei der Kalibration der Messdaten wird der simulierte Wert für f_{xy} überprüft (siehe [Unterabschnitt 7.2.4](#)).

In der verbleibenden Richtung z durchfliegen die Teilchen unterschiedlich starke Feldregionen des Spektrometers. Für homogene Felder kann die Bewegungsgleichung eines Teilchens in dieser Richtung noch analytisch gelöst werden, bei mehreren Beschleunigungs- und Driftstrecken wird diese Lösung allerdings sehr kompliziert [siehe dazu [Jah05](#), Kapitel 4.2].

Besonders auf der Elektronenseite des Spektrometers ist die Zuordnung von Flugzeiten zu Impulsen aufgrund der elektrostatischen Linse unmöglich analytisch nachzuvollziehen. Der Impuls in z-Richtung wird daher numerisch mit dem Newton-Verfahren bestimmt. Dazu wird im Analysecode eine Beschleunigung des Teilchens durch ein maximal dreiteiliges elektrisches Feld angenommen. Diese Feldbereiche haben die Längen l_n . Die Gleichung für die Teilchengeschwindigkeit in dieser Richtung v_z , welche iterativ zu nähern ist, lautet

$$v_z = -a_1 t + \sqrt{2a_1 l_1} - \frac{a_1}{a_2} \sqrt{2a_1 l_1} + \frac{a_1}{a_2} \sqrt{2(a_1 l_1 + a_2 l_2)} - \frac{a_1}{a_3} \sqrt{2(a_1 l_1 + a_2 l_2)} + \frac{a_1}{a_3} \sqrt{2(a_1 l_1 + a_2 l_2 + a_3 l_3)} \quad (7.6)$$

mit a_n als Beschleunigung in der jeweiligen Feldregion. Sie kann über die Feldstärke in der entsprechenden Region für ein Teilchen der Ladung q und der Masse m berechnet werden über

$$a_n = \frac{qE_n}{m}. \quad (7.7)$$

Ist ein Wert für v_z gefunden worden, so wird der Impuls des Teilchens in diese Richtung berechnet über

$$p_z = mv_z. \quad (7.8)$$

Da in alle Impulsberechnungen die Teilchenmassen eingehen, verlangt die Zuordnung der Ionenmassen bei einem asymmetrischen Aufbruch nach einer gesonderten Betrachtung. In der folgenden Analyse werden lediglich Aufbrüche in zwei Ionen untersucht, deswegen ist die nachfolgende Erklärung auf diesen Spezialfall beschränkt.

In der Analyse werden die gemessenen Ionen zunächst nach ihrem Auftreffen auf dem Detektor sortiert. Dabei wird dem Ion Nr. 1 die leichtere Masse zugeordnet und Ion Nr. 2 die schwerere Masse. Je nachdem, in welche Richtung die Startimpulse der beiden Ionen zeigen, kann jedoch der Fall eintreten, dass das schwerere Ion zuerst am Detektor ankommt. Um nun die Massen korrekt zuzuordnen, wird die Impulserhaltung ausgenutzt. Sind die Massen richtig zugeordnet, sollte der Summen- oder Schwerpunktsimpuls

$$\vec{p}_{cm} = \vec{p}_{I1} + \vec{p}_{I2} \quad (7.9)$$

der Ionen klein, nahe Null sein³. Der Schwerpunktsimpuls \vec{p}_{cm} wird nun für jeden gemessenen Aufbruch in beiden Konfigurationen (a) $m_1 < m_2$ und (b) $m_1 > m_2$ berechnet. Dann werden die Beträge dieser beiden Schwerpunktsimpulse verglichen und die Konfiguration gewählt, bei der $|\vec{p}_{cm}|$ am kleinsten ist.

³Der Schwerpunktsimpuls ist nicht exakt Null, da auch die beiden Elektronen aus der Reaktion einen Impuls erhalten. Zudem führt die begrenzte Auflösung des Messsystems zu einer Verbreiterung.

7. AUSWERTUNG

Außer dem Schwerpunktsimpuls \vec{p}_{cm} ist der Relativimpuls

$$\vec{p}_{rel} = \frac{\vec{p}_{I1} - \vec{p}_{I2}}{2} \quad (7.10)$$

der Ionen von Interesse. Die Richtung dieses Vektors entspricht (im Rahmen der Axial Recoil Approximation, siehe [Unterabschnitt 2.4.2](#)) bei einer Coulomb-Explosion des Moleküls der Orientierung der Molekülachse. Sein Betrag hängt mit der Aufbruchenergie der Ionen zusammen.

Energien

Ist der Impulsbetrag p eines Teilchens der Masse m bekannt, so lässt sich seine Energie berechnen über

$$E = \frac{p^2}{2m}. \quad (7.11)$$

Diese Beziehung wird verwendet zur Berechnung der Energien E_e der gemessenen Elektronen und der Ionenenergien E_{I1} und E_{I2} .

Für eine Reaktion, welche mit einem Coulomb-explodierenden Molekül endet, ist zudem die Aufbruchenergie E_{KER} oder im Folgenden auch einfach **KER** der resultierenden Ionen wichtig (siehe [Abschnitt 2.4](#) und [Abschnitt 4.2](#)). Dieser Kinetic Energy Release ergibt sich aus dem Relativimpuls \vec{p}_{rel} als

$$KER = \frac{|\vec{p}_{rel}|^2}{2\mu_R} \quad \text{mit der reduzierten Masse} \quad \mu_R = \frac{m_{I1} \cdot m_{I2}}{m_{I1} + m_{I2}}. \quad (7.12)$$

Die reduzierte Masse dient der Beschreibung des aus zwei einzelnen Ionen zusammengesetzten molekularen Systems. Im Fall eines symmetrischen Aufbruchs mit $m_{I1} = m_{I2} = m_I$ ergibt sich $\mu_R = m_I/2$.

Emissionswinkel

Um die Korrelationen der in Koinzidenz gemessenen Teilchen zu analysieren, ist es oft hilfreich, deren Emissionswinkel zu vergleichen. Das Laborkoordinatensystem mit den darin definierten Winkeln ist in [Abbildung 6.1](#) dargestellt. Der Azimutwinkel φ eines Impulsvektors \vec{p} ist in der x/y-Ebene des Koordinatensystems definiert als

$$\varphi = \arctan \frac{p_y}{p_x}. \quad (7.13)$$

$$\vartheta = \arccos \frac{p_z}{|\vec{p}|} = \arccos \frac{p_z}{\sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}} \quad (7.14)$$

bezeichnet den Polarwinkel. Die Wertebereiche dieser beiden Winkel betragen folglich $[0 : 2\pi]$ für den Azimutwinkel φ (im Analysecode umgesetzt mit der Funktion „atan2“) und $[0 : \pi]$ für den Polarwinkel ϑ .

Im Laborkoordinatensystem können damit die Beziehungen zwischen den Teilchenimpulsen und feststehenden Größen wie etwa der Ausbreitungsrichtung x oder der Polarisationsrichtung y des linear polarisierten Photonenstrahls untersucht werden. Auch die sogenannten Molecular Frame Photoelectron Angular Distributions (MFPADs) der Elektronen können so bereits dargestellt werden, etwa indem die Zwischenwinkel der Molekülachse \vec{p}_{rel} und des Elektronenimpulses \vec{p}_e als

$$\angle(\vec{p}_{rel}, \vec{p}_e) = \arccos \frac{\vec{p}_{rel} \cdot \vec{p}_e}{|\vec{p}_{rel}| |\vec{p}_e|} \quad (7.15)$$

berechnet werden.

Molekülfestes Koordinatensystem

Da die Moleküle durch die Präparation im Molekülstrahl im Laborkoordinatensystem isotrop verteilt sind, ist es für eine weitergehende Betrachtung der Emissionswinkelverteilungen der Elektronen aus dem Molekül nötig, die Impulsvektoren der Elektronen in ein molekülfestes Koordinatensystem zu transformieren. Dazu muss zunächst das neue Koordinatensystem definiert werden. Sinnvoll ist es, als eine Achse die Molekülachse \vec{p}_{rel} zu verwenden. Da der Polarwinkel ϑ des emittierten Elektrons zur Molekülachse oft von Interesse ist, bietet es sich an, mit diesem Vektor die z -Achse des neuen Koordinatensystems zu definieren. Um ein rechtshändiges Koordinatensystem zu definieren, ist lediglich ein weiterer Vektor des Laborkoordinatensystems nötig. In diesem Fall von Messungen an linear polarisiertem Licht bietet sich dazu die Polarisationsachse y an. Die Basisvektoren des neuen, molekülfesten Koordinatensystems MF lauten damit

$$\begin{aligned} \vec{z}_{MF} &= \|\vec{p}_{rel}\| \\ \vec{y}_{MF} &= \|\vec{p}_{rel} \times \vec{y}\| \\ \vec{x}_{MF} &= \|\vec{y}_{MF} \times \vec{p}_{rel}\|. \end{aligned} \quad (7.16)$$

Die Transformation des Impulsvektors eines Elektrons in das so definierte neue Koordinatensystem geht über das Skalarprodukt mit den Basisvektoren \vec{x}_{MF} , \vec{y}_{MF} und \vec{z}_{MF} :

$$\vec{p}_{e, MF} = \begin{pmatrix} p_{e, MF, x} \\ p_{e, MF, y} \\ p_{e, MF, z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{p}_e \cdot \vec{x}_{MF} \\ \vec{p}_e \cdot \vec{y}_{MF} \\ \vec{p}_e \cdot \vec{z}_{MF} \end{pmatrix}. \quad (7.17)$$

7.2. Kalibrieren der Messdaten

Während der Messung werden diverse Parameter eingestellt, welche die aufgenommenen Messdaten direkt beeinflussen. Dazu zählen nicht nur die Eigenschaften des Projektils wie die Photonenenergie und -bandbreite, sondern auch Parameter, die die COLTRIMS-Apparatur betreffen. Hierzu zählen vor allem die innerhalb des Spektrometers herrschenden elektrischen und magnetischen Felder. Um genaue Ergebnisse für die gemessenen Impulse der Teilchen zu erhalten, müssen diese Parameter so genau wie möglich bestimmt werden. Dazu wurden zusätzlich zu den eigentlichen Messdaten eigens Kalibrationsdatensätze aufgenommen, aus denen Korrekturparameter für die Analyse der eigentlichen Messdaten gewonnen werden.

7.2.1. Photonen

Mithilfe des Strahlrohr-Kontrollrechners lässt sich die gewünschte Photonenenergie und mithilfe der Ausgangsschlitze auch deren Bandbreite einstellen. Allerdings können die tatsächlichen Werte aus technischen Gründen von den dort angezeigten abweichen. Die Energie des Photoelektrons hängt direkt von der Photonenenergie ab und der im Kapitel 3 beschriebene PCI-Effekt hängt wiederum empfindlich von der kinetischen Energie des Photoelektrons ab. Daher muss die Photonenenergie sehr genau bekannt sein. In Kapitel 5.3 wurde der Aufbau des Strahlrohres technisch beschrieben. Da, um Photonen unterschiedlicher Energiebereiche bereitzustellen, andere Einstellungen und manchmal sogar ein anderes Gitter des Strahlrohres benutzt werden, müssen alle später in der Messung relevanten Energiebereiche kalibriert werden. Es ist also vor dem eigentlichen Experiment eine Kalibrierungsmessung der Photonenenergie nötig.

Eine gängige Methode zur Bestimmung der Energieauflösung von Photonenstrahlen im weichen Röntgenbereich ist die Messung der Absorptionsprofile gut bekannter Übergänge, allen voran die Photoabsorption nahe der Stickstoff K-Kante [CS89]. Dazu wird die vom Strahlrohr gelieferte Photonenenergie in einem bestimmten Bereich in festgesetzten Intervallen geändert. Für ein Spektrum wird lediglich die Intensität der auf dem Detektor auftreffenden Teilchen gegen die Photonenenergie, welche der Strahlrohr-PC ausgibt, aufgetragen.

Abbildung 7.1 zeigt die Kalibrierungsmessung für diese Arbeit nach dem oben genannten Verfahren. Pro Energieschritt werden die gemessenen Aufbruchereignisse im gleichen Zeitintervall gezählt und gegen die Photonenenergie aufgetragen. Es ergibt sich ein Absorptionsprofil mit Maxima auf den Resonanzen der Vibrationsniveaus des angeregten $1s^{-1}$ -Lochzustandes. Die Breite der Maxima im gemessenen Spektrum setzt sich zusammen aus der natürlichen Linienbreite Γ des Zustandes sowie der kombinierten Auflösung des Photonenstrahls und der Mess-Apparatur. Da lediglich Aufbruchereignisse pro Zeitintervall gezählt werden, ist dies von der Spektrometer- und Detektorauflösung unabhängig. Eine Verbreiterung über die natürliche Linien-

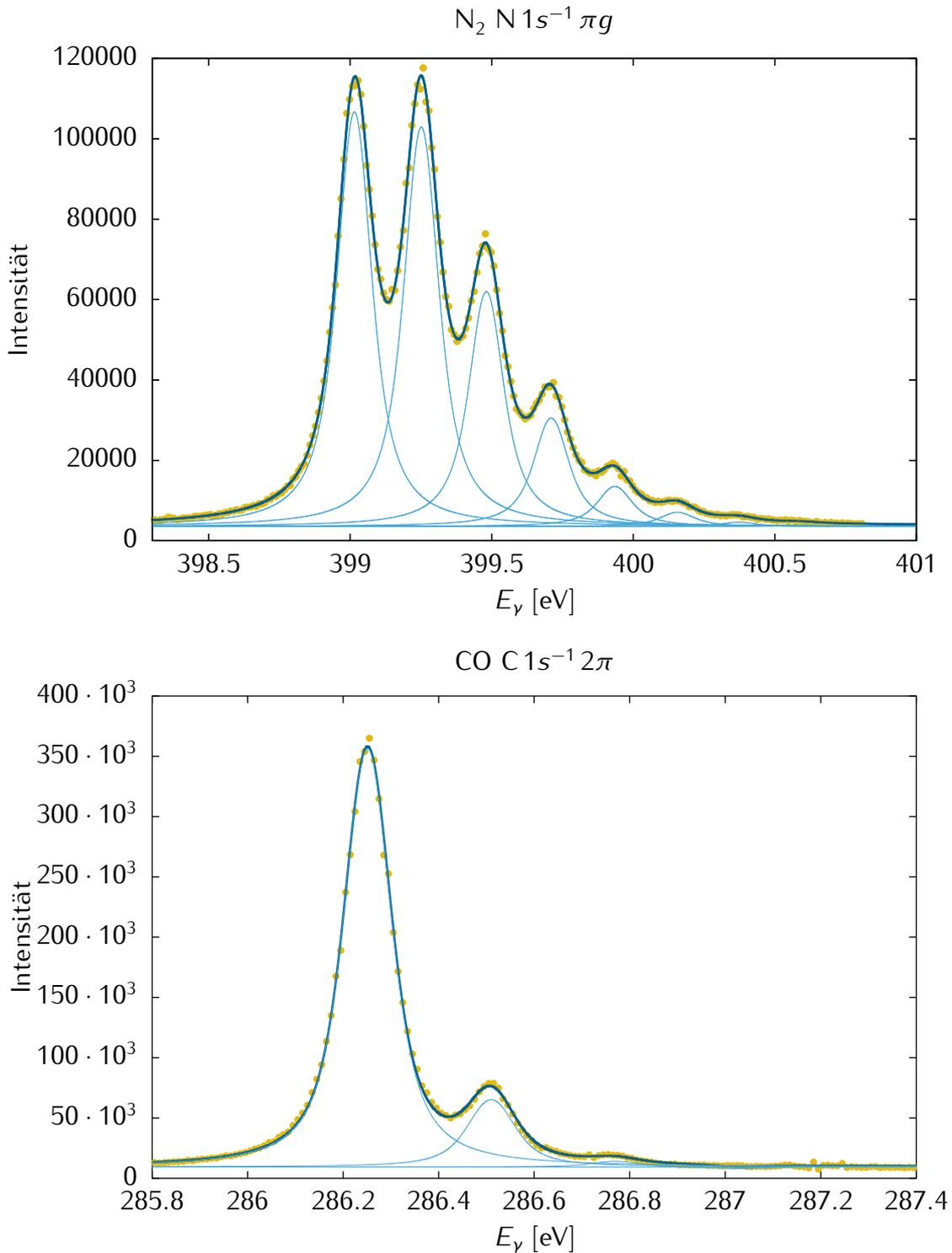


Abbildung 7.1.: Spektren zum Kalibrieren der Photonenenergie und -bandbreite in zwei unterschiedlichen Energiebereichen. Gelb dargestellt ist die Anzahl der Treffer auf dem Detektor pro Zeitintervall bei gegebener Photonenenergie. Die aus der Anpassung resultierende Kurve liegt dunkelblau darüber, hellblau sind die einzelnen Voigt-Profile, die zu dieser Kurve beitragen, dargestellt.

7. AUSWERTUNG

breite hinaus kommt also in guter Näherung allein durch die Energiebreite der einstrahlenden Photonen. Diese kann durch eine Gauß-Verteilung

$$G(x, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-(x-x_0)^2/2\sigma^2} \quad (7.18)$$

mit dem Maximum bei x_0 und der Standardabweichung σ angegeben werden. Die natürliche Linienbreite wird üblicherweise mit der halben Halbwertsbreite $\gamma = 0.5\Gamma$ durch eine Lorentz-Funktion

$$L(x, \gamma) = \frac{\gamma}{\pi(x^2 + \gamma^2)} \quad (7.19)$$

beschrieben. Die Faltung dieser beiden Funktionen wird als Voigt-Profil $V(x, \sigma, \gamma)$ bezeichnet.

$$V(x, \sigma, \gamma) = (G * L)(x) = \int G(\tau)L(x - \tau)d\tau \quad (7.20)$$

Da für dieses Integral keine analytische Lösung besteht, wird es in numerischen Rechnungen durch den Realteil der Faddeeva-Funktion⁴ $w(z)$ angenähert. Die Variablen von Gauß- und Lorentz-Funktion gehen in die Faddeeva-Funktion ein über

$$V(x, \sigma, \gamma) = \frac{\text{Re}[w(z)]}{\sqrt{2\pi}\sigma} \quad \text{mit} \quad z = \frac{x + i\gamma}{\sqrt{2}\sigma}. \quad (7.21)$$

Diese Funktion kann nun an ein gemessenes Spektrum angepasst werden. Als Resultate erhält man die natürliche Linienbreite $\Gamma = 2\gamma$ und die Energiebreite des Photonenstrahls σ .

In [Abbildung 7.1](#) ist das gemessene Spektrum des $\text{N}_2 1s \rightarrow \pi^*$ Übergangs aufgetragen. Dafür wurde im Bereich von 398 eV bis 401 eV die Energie mit einer Schrittweite von 0.01 eV durchgefahen. Die durchgehenden hellblauen Kurven zeigen die acht Voigt-Profile, deren Summe an die Verteilung mit der Methode der kleinsten Quadrate⁵ angepasst wurde. Die Summenfunktion ist als durchgehende, dunkelblaue Kurve dargestellt. Die Ergebnisse der Regression finden sich in [Tabelle 7.1](#). Dort ist der Bereich ΔE_{Scan} angegeben, in dem die Photonenenergie betrachtet wurde, die Energiedifferenz zwischen am Strahlrohr eingestellter und wirklich gelieferter Photonenenergie ΔE_{Offset} , welche durch Vergleich der Positionen der Maxima mit den Literaturwerten aus [\[FAO+04\]](#) bestimmt wurde. Zudem sind die durch die Regressionsanalyse bestimmten Werte für die natürliche Linienbreite Γ zum Vergleich mit der Literatur und die Breite σ der Gauß-Verteilung zur Bestimmung der Bandbreite der Photonenenergie eingetragen.

⁴Die Faddeeva-Funktion ist die skalierte komplexe Fehlerfunktion, benannt nach der russischen Mathematikerin Vera Faddeeva.

⁵Im Folgenden wird die gängigere englische Version Least Squares (LS) oder ihre Abkürzung benutzt.

Molekül	Übergang	ΔE_{Scan} [eV]	ΔE_{Offset} [eV]	Γ [meV]	σ [meV]
Stickstoff	$N_2 1s \rightarrow \pi^*$	[398,401]	-1.853	121.4(14)	26.65(89)
Kohlenstoffmonoxid	$CO C 1s \rightarrow \pi^*$	[285.8,287.4]	-1.149	91.1(14)	23.27(77)

Tabelle 7.1.: Zur Kalibrierung der Photonenenergie durchgeführte Messungen. Für die untersuchten Übergänge sind der Scanbereich ΔE_{Scan} , die Energieverschiebung am 1. Maximum ΔE_{Offset} (siehe Text), die gemessene natürliche Linienbreite Γ und die gemessene Photonenenergiebandbreite σ angegeben. Als Unsicherheit ist in Klammern jeweils die Standardabweichung der Anpassungsparameter mit angegeben.

Stickstoff

Der Vibrations-Grundzustand von $N 1s^{-1} \pi g$ hat eine natürliche Linienbreite im Bereich um die 120 meV. Der genaue Wert ist umstritten, bei unterschiedlichen Messungen und Rechnungen variiert er um bis zu 15 meV [PVK+99, Tabelle 2], [ZZF+04]. Daher wurde er bei der Regression nicht fest gesetzt, sondern mit variiert. Der hier bestimmte Wert von 121.35(139) meV liegt sehr nah an den Literaturwerten. Die Bandbreite der Photonenenergie kann damit abgeschätzt werden auf 26.65(89) meV. Dieser Wert stimmt sehr gut überein mit der für die Messung eingestellten Bandbreite von 24.2 meV. Das Strahlrohr ist also im Bereich um 400 eV auf der 1. Harmonischen (siehe Abschnitt 5.3) bis auf die große Energieverschiebung von -1.853 eV gut kalibriert.

Kohlenstoffmonoxid

Um die Energie des Strahlrohres in dem Bereich der Kohlenstoff K-Ionisationsschwelle zu kalibrieren, wurde analog zur Messung am Stickstoff das Absorptionsspektrum des $CO C 1s \rightarrow \pi^*$ Übergangs aufgenommen. Die Resonanz des Vibrations-Grundzustandes des $C 1s^{-1} 2\pi$ Zustandes liegt bei 287.4 eV [vgl. DXP+90, SHP+01]. Das ergibt bei Vergleich mit der Messung einen Energieoffset von -1.149 eV der Photonen aus dem Strahlrohr zur gesetzten Energie am Kontrollsystem. Die natürliche Linienbreite liegt etwa zwischen 80 meV und 100 meV [PVK+99, Tabelle 1]. Bei der Messung eingestellt war eine Photonenenergiebandbreite von 29.5 meV, mit Hilfe der LS-Analyse bestimmt wurde eine Bandbreite von 23.27(77) meV bei einer natürlichen Linienbreite von 91.1(14) meV.

Die Messung wurde für die 1. und 3. Harmonische durchgeführt, um auszuschließen, dass ein Ändern der Beugungsordnung die Kalibration beeinflusst. Tatsächlich stellte sich heraus, dass sich die Bandbreite der Photonen beim Wechseln der Beugungsordnung nicht ändert, jedoch der Energieoffset der Photonen gegenüber dem eingestellten Wert: $\Delta E_{Offset,3} = -1.135$ eV. Der Unterschied von 14 meV muss bei der Messung beachtet werden, da er einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die

7. AUSWERTUNG

Energie des Photoelektrons und damit auf die über die [PCI-Verschiebung](#) bestimmte Zerfallszeit haben kann.

Einschränkungen der verwendeten Methode

Bei modernen Strahlrohren mit einem solch hohen Auflösungsvermögen stößt die oben beschriebene und angewandte Methode an ihre Grenzen. Sind die Maxima und Minima der Verteilung so scharf, wird es schwierig, die Anteile der Lorentz- und der Gauß-Verteilung aus dem Voigt-Profil zu extrahieren [[PBD+98](#)]. Das liegt daran, dass es bei hochaufgelösten Spektren mit sehr kleinen Verbreiterungen verglichen mit der natürlichen Linienbreite auch möglich ist, eine gute Anpassung mit lediglich einer Lorentz-Verteilung zu erreichen. Die Verbesserung durch Faltung mit einer Gauß-Verteilung ist dann nur noch marginal und die Werte für die verschiedenen Breiten sind nicht mehr uneingeschränkt verlässlich. Da es hier lediglich um eine Abschätzung und Überprüfung der bereits angegebenen Werte geht, wurde diese noch immer sehr gängige Methode jedoch trotzdem angewandt.

Ausgleichen von Energieschwankungen

Die Betrachtung der gemessenen Photoelektronenenergie abhängig von der laufenden Nummer des aufgenommenen Ereignisses, aufgetragen in [Abbildung 7.2a](#), zeigt Schwankungen über den Verlauf der Messung. Dies kann einerseits an einer Schwankung der Photonenenergie, welche vom Synchrotronstrahlrohr geliefert wurde, liegen. Andererseits können auch kleine Änderungen der Spannungsversorgung des Spektrometers einen solchen Effekt auf die gemessene Energie der Elektronen haben. Aufgrund der Sensitivität der Messung und der darauf folgenden weiteren Analyse auf den genauen Wert der Photoelektronenenergie muss auch diese Schwankung korrigiert werden. Dazu wird das Maximum des Impulsbetrages des Photoelektrons in 200 Schritten entlang der Achse der Ereignisnummer bestimmt. Innerhalb dieser Schritte wird der Impulswert in 3D mit dem Quotienten aus erwartetem Impuls und dem so bestimmten gemessenen Impuls multipliziert. Eine solche Korrektur wird für alle aufgenommenen Messreihen einzeln implementiert. Für die Messung an Stickstoff ist das Ergebnis der Korrektur in [Abbildung 7.2b](#) zu sehen.

7.2.2. Flugzeit-Start

Wie in Kapitel [7.1.2](#) beschrieben, ist für die Messung des Teilchenimpulses der Startzeitpunkt der Teilchen im Spektrometer von zentraler Bedeutung. Um diese „Zeitnull“ t_0 herauszufinden, wurde eine dedizierte Kalibrierungsmessung durchgeführt. Dazu wurde die elektrostatische Linse im Spektrometer ausgeschaltet und die Elektronen von der Reaktionszone bis zum Detektor mit einem homogenen Feld durchgehend

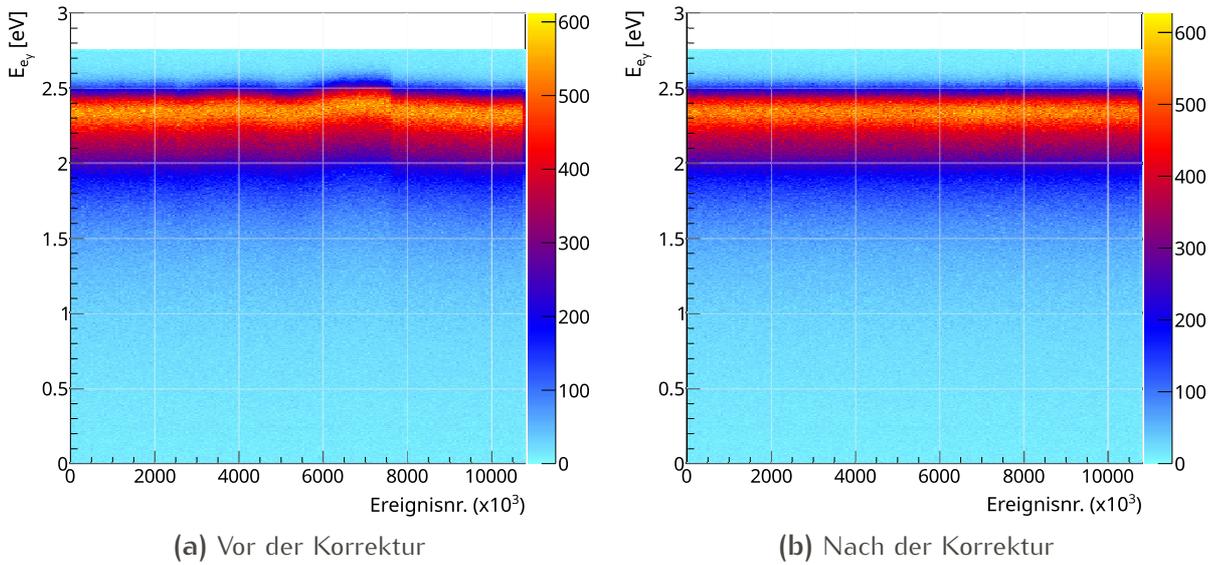


Abbildung 7.2.: (a): Schwankung der Energie im Verlauf der Messung. Aufgetragen ist die gemessene kinetische Energie des Photoelektrons $E_{e\gamma}$ gegen die laufende Nummer des aufgenommenen Ereignisses. Die Schwankung ist zurückzuführen auf die nicht konstante Photonenenergie des vom Strahlrohr gelieferten Photonenstrahls und wird vor der weiteren Analyse im Programmcode korrigiert. Auf der rechten Seite (b) ist das Histogramm nach Anwenden der Korrekturfunktion abgebildet.

beschleunigt. Mithilfe der Helmholtz-Spulen des Reaktionsmikroskops wurde zusätzlich ein homogenes Magnetfeld parallel zum elektrischen Feld des Spektrometers angelegt. Aufgrund ihres Startimpulses und der Lorentz-Kraft werden die Elektronen nun auf Zykloidenbahnen durch das Spektrometer gelenkt. Mit den gemessenen Daten lässt sich diese Bewegung darstellen, indem man die eine Koordinate des Auftreffortes auf dem Detektor (also x oder y) gegen die gemessene Flugzeit (tof) der Elektronen aufträgt. Es ergibt sich das Histogramm in [Abbildung 7.3](#). Dazu wurde hier das elektrische Beschleunigungsfeld während der Aufnahme kontinuierlich variiert, um einen möglichst großen Flugzeitbereich abzudecken. Die Knotenpunkte der Verteilung tauchen nach jeweils einer Gyrationperiode t_{gyr} auf. Nach dieser Zeitspanne passieren die Elektronen in den Raumrichtungen x/y immer wieder den selben Punkt. Der n . Knotenpunkt ist daher in der Flugzeit immer exakt n Gyrationperioden vom Startzeitpunkt der Reaktion entfernt. Der Abstand der Knotenpunkte ist allein abhängig von der Stärke B des Magnetfeldes:

$$t_{gyr} = 2\pi \frac{m_e}{eB}. \quad (7.22)$$

Mit einem Histogramm wie dem in [Abbildung 7.3](#) gezeigten kann daher der Startzeitpunkt bestimmt werden: Oberhalb des Histogramms ist eine Projektion der Daten im Bereich $-3 \text{ mm} < x < -4.5 \text{ mm}$ auf die Flugzeitachse gezeigt. Hier kann die Position

7. AUSWERTUNG

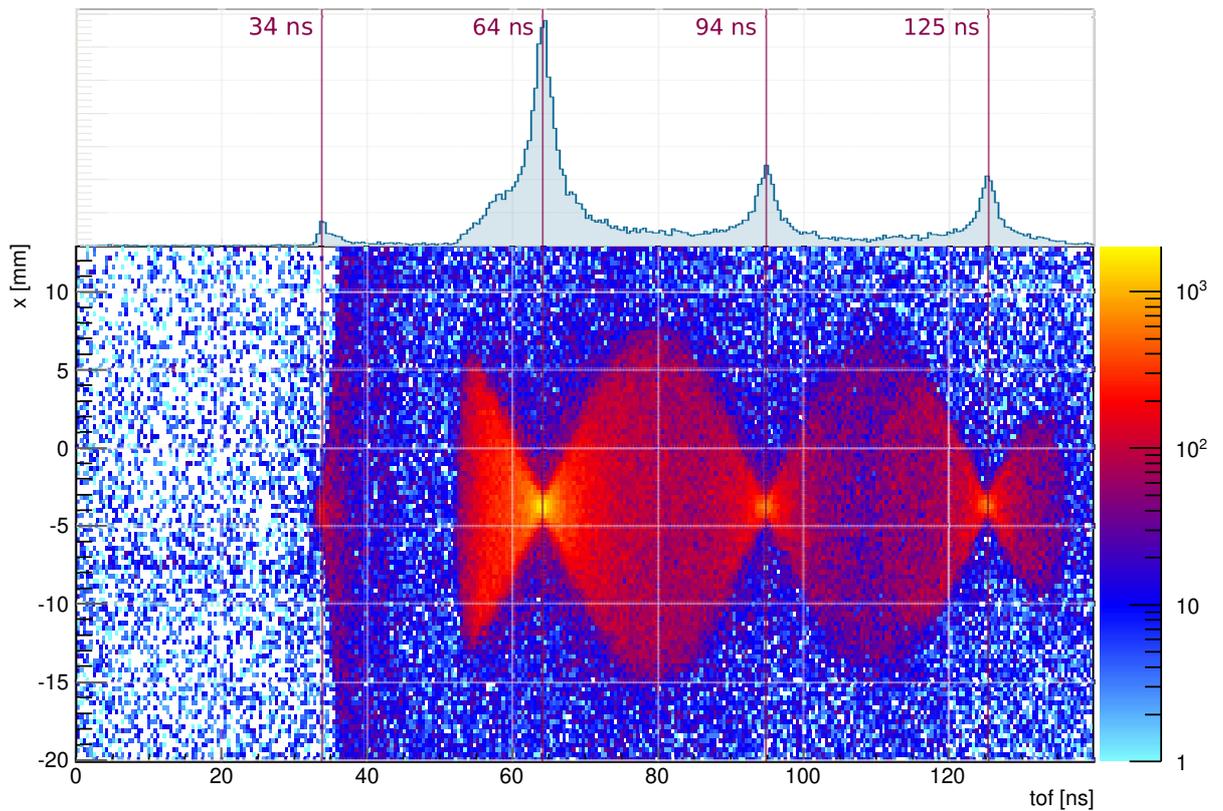


Abbildung 7.3.: Kalibrierungsmessung für den Flugzeit-Start. Gezeigt ist der Auftreffort des Elektrons auf dem Detektor in x -Richtung aufgetragen gegen seine Flugzeit. Oben ist die Projektion der Daten im Bereich $-3\text{ mm} < x < -4.5\text{ mm}$ auf die tof -Achse gezeigt. Der Abstand der Knotenpunkte ist abhängig von der Stärke des Magnetfeldes. Mit ihm kann der Flugzeit-Start t_0 , also die Position des 0. Knotenpunktes ermittelt werden.

der ersten vier Knotenpunkte abgelesen werden. Sie liegen fast exakt um 30 ns voneinander getrennt. Daraus lässt sich extrapolieren, dass der 0. Knotenpunkt bei 4 ns liegen muss. Die Flugzeit muss also noch um diese 4 ns verschoben werden, um den Impuls in z -Richtung korrekt zu berechnen.

7.2.3. Ionenenergie

Die gemessene Energie der in der Reaktion produzierten Ionen wird kalibriert über den Kinetic Energy Release (KER) des N_2^{++} -Aufbruchs (Berechnung in 7.1.2). Das gemessene Spektrum dieser Aufbruchenergie wird mit den Literaturwerten von Lundqvist et al. [LEBW96] verglichen. Es sind hier deutliche Maxima zu erkennen, die bestimmten Übergängen vom angeregten N_2^+ in den dissoziierenden N_2^{++} -Zustand entsprechen. Das Zuordnen der Maxima zu den korrekten elektronischen und Vibrationszuständen des N_2^{++} mithilfe der Literaturwerte ermöglicht es, die in die Analyse eingehenden Werte für Spektrometertlänge und -spannung sowie die Detektorparameter so einzustellen, dass die richtigen Übergänge auf der korrekten Energie liegen.

Abbildung 7.4 zeigt dieses Spektrum für die Ionen, deren Impulsvektoren im Laborsystem im Bereich $\cos \vartheta > 0.85$, also in Richtung Detektor starten. Diese Bedingung wurde gesetzt, um die Auflösung des Spektrums zu verbessern. Es muss sichergestellt werden, dass die Energieverteilung im Bereich $0 \text{ eV} < E_{\text{KER}} < 20 \text{ eV}$ linear abgebildet wird. Dazu werden die erkennbaren Maxima der Verteilung mittels Anpassung einer Gauß-Funktion bestimmt. Die Standardabweichung σ der jeweils angepassten Gauß-Funktion (siehe Gleichung 7.18) wird dabei als Unsicherheit des ausgelesenen Wertes verwendet. Diese Werte, die den verschiedenen Übergängen entsprechen, werden den Literaturwerten aus [LEBW96] zugeordnet, welche ihrerseits mit einer Halbwertsbreite von $< 0.07 \text{ eV}$ (entspricht einer Standardabweichung von $\sigma < 0.03 \text{ eV}$) ausgelesen wurden. Nach dem Variieren der entsprechenden Parameter zu Spektrometer und Ionendetektor in der Datenanalyse ergibt sich bei guter Kalibration als Vergleich ein Bild wie in Abbildung 7.4b. Dort sind die gemessenen Werte gegen die Literaturwerte aufgetragen. Eine lineare Regression ergibt die blaue Gerade mit der Steigung 1.00 und der y-Verschiebung von 0.01 eV. Die Abweichung (abgebildet in 7.4c) der Messdaten vom Literaturwert beträgt über den gesamten relevanten Energiebereich weniger als 0.7%.

Um auszuschließen, dass Parameter wie Spektrometerspannungen im Verlauf der Messzeit langsam und unbemerkt driften und damit die Kalibration unwirksam wird, wurde ein Vergleich dieser Art außerdem über das KER-Spektrum des weiteren Versuchsgases CO mit den entsprechenden Literaturwerten [LBE⁺95] angestellt.

Die Messungen an O_2 wurden in einer anderen Messkampagne durchgeführt (siehe Anhang B). Bei dieser war die Geometrie des Spektrometers anders, folglich wurden auch diese Daten eigens kalibriert, hier mithilfe von [LEB⁺96].

Wie in Abbildung 6.8 zu sehen ist, wirkt trotz der Abschirmung durch Elektroden kleineren Durchmessers das Linsenfeld weit in Richtung Reaktionszone. Ionen, deren Impulsvektoren nach der Reaktion in Richtung des Elektronendetektors zeigen, können in diesen inhomogenen Feldbereich gelangen. Dies führt zu einer Verzerrung

7. AUSWERTUNG

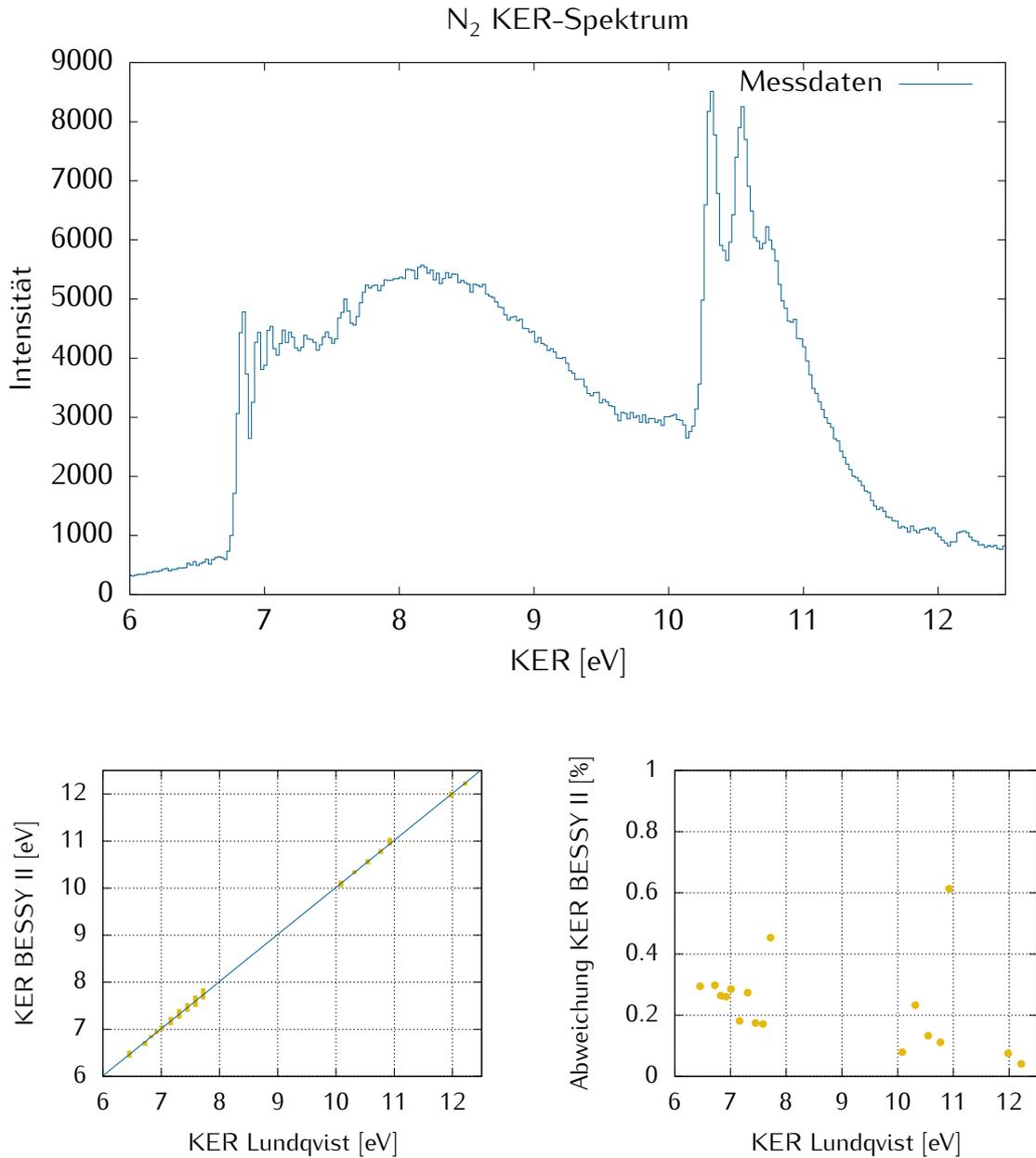


Abbildung 7.4.: Spektren zur Kalibrierung der Ionenenergie. Im oberen Panel ist das KER-Spektrum von N_2^{++} , welches am BESSY II gemessen wurde, abgebildet. Die Maxima wurden mit [LEBW96] verglichen. Das Panel unten links veranschaulicht dies: Auf der x-Achse sind die Literaturwerte aufgetragen, auf der y-Achse die der gemessenen Daten nach allen Korrekturen. Eine lineare Regression unter Einbeziehung der Messfehler, welche im Plot durch die Boxen um die Datenpunkte dargestellt sind, zeigt, dass die Übereinstimmung sehr gut ist (Gleichung der Regressionsgerade: $y = 1.001x + 0.010$). Im rechten unteren Panel ist schließlich die Abweichung der Maxima der gemessenen Daten von den Literaturwerten (x-Achse) in Prozent angegeben. Diese ist über den gesamten relevanten Bereich der Ionenenergie kleiner als 0.7% und der Datensatz damit gut kalibriert.

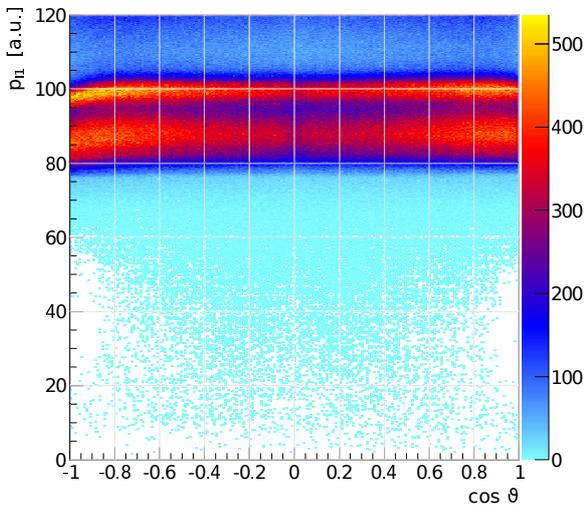


Abbildung 7.5.: Impulsbetrag der Ionen gegen den Kosinus des Polarwinkels im Laborsystem. Dargestellt sind die Daten des N^+/N^+ -Aufbruchs von Stickstoff. Die Ionen, welche in Richtung des Elektronendetektors starten ($\cos \vartheta \approx -1$), fliegen ein Stück weit in das Linsenfeld hinein. Dies führt zu einer Verzerrung ihrer gemessenen Impulse aufgrund der Feldinhomogenität.

der gemessenen Impulse (siehe [Abbildung 7.5](#)), welche korrigiert werden muss, um korrekte Teilchenenergien zu berechnen. Die Korrektur wurde über eine polynomielle Funktion realisiert, die an den Verlauf der Impulsbeträge des ersten Ions p_{11} und des zweiten Ions p_{12} angepasst und anschließend im Analysecode auf die Messdaten angewandt wurde. Die Korrekturfunktionen sind im Anhang in [Abschnitt B.2](#) aufgeführt.

Auch nach dem Implementieren dieser Korrekturen fällt im Spektrum der Ionenimpulse p_{11} und p_{12} gegen den Azimutwinkel φ auf, dass die Impulsbeträge auch in den Richtungen x und y schwanken. Dies deutet auf weitere Inhomogenitäten im Spektrometerfeld hin, die ausgeglichen werden müssen. Analog zur Korrektur abhängig vom Polarwinkel ϑ wird auch hier jeweils eine Korrekturfunktion bestimmt, die in der weiteren Analyse auf die Daten angewendet wird. Die ausgelesenen Datenpunkte mit der angepassten polynomiellen Korrekturfunktion sind in [Abbildung 7.6](#) dargestellt. Auch diese Korrekturfunktionen finden sich im Anhang [B.2](#).

7.2.4. Elektronenimpulse und -energien

Die gemessenen Impulsvektoren der Elektronen werden aufgrund der Aberrationen der elektrostatischen Linse (siehe Erläuterungen unter [6.3.1](#)) verzerrt auf dem Detektor abgebildet. Zudem ist das Innere der COLTRIMS-Kammer und damit auch des Spektrometers nicht absolut frei von magnetischen Streufeldern. Da die Elektronen wesentlich leichter sind, werden sie von der Lorentz-Kraft

$$\vec{F}_{L,e} = e\vec{v} \times \vec{B} = e \frac{\vec{p}}{m_e} \times \vec{B} \quad (7.23)$$

7. AUSWERTUNG

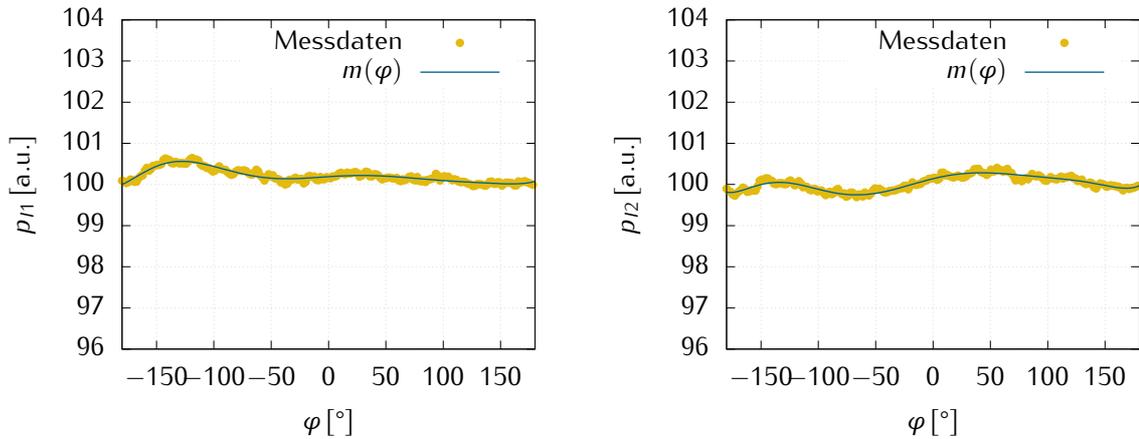


Abbildung 7.6.: Durch Anpassung an die gemessene Verteilung ermittelte Werte des Impulsbetrags (gelbe Punkte) und die angepassten Korrekturfunktionen $m(\varphi)$ für die Ionen-Impulsanteile in den Richtungen x und y.

deutlich mehr beeinflusst als die mehr als einen Faktor 10^4 schwereren und damit viel langsameren ionischen Fragmente. Um die korrekten Impulsbeträge und damit auch die korrekten Energien in jedem Raumwinkelelement zu berechnen, müssen die Aberrationen vor der weiteren Analyse so genau wie möglich korrigiert werden.

Dazu wurde zur Kalibration ein über die Innerschalenphotoionisation von Argon produzierter Datensatz aufgenommen. Die Abregung kann hier über zwei Prozesse ablaufen:

- a) Strahlender Zerfall: $\text{Ar} + \gamma \rightarrow \text{Ar}^{+*} + e_{\gamma} \rightarrow \text{Ar}^{+} + e_{\gamma} + \gamma$
- b) Auger-Zerfall: $\text{Ar} + \gamma \rightarrow \text{Ar}^{+*} + e_{\gamma} \rightarrow \text{Ar}^{++} + e_{\gamma} + e_{\text{Auger}}$

Die Impulsverteilung der Photoelektronen sollte im Laborsystem für beide Fälle isotrop sein. Damit ist hier gemeint, dass in allen Raumrichtungen ein konstanter Impulsbetrag gemessen werden müsste. [Abbildung 7.7](#) zeigt Impuls- und Energieverteilungen in Fall (b) für die verschiedenen Schritte der Kalibrierung der Elektronenimpulse. Dargestellt sind in den ersten drei Zeilen jeweils zwei Impulskomponenten in den Raumrichtungen des Laborkoordinatensystems gegeneinander in atomaren Einheiten (a.u.). Dabei wurde die jeweils dritte Koordinate auf ± 0.5 a.u. begrenzt, um die ringförmige Verteilung besser erkennen zu können. Darunter ist die gemessene Energie des Photoelektrons gegen den Kosinus des Polarwinkels ϑ sowie in der letzten Zeile gegen den Azimutwinkel φ aufgetragen. Die linke Spalte zeigt die Daten vor der Korrektur. Im obersten Bild (p_y aufgetragen gegen p_x) ist zu sehen, dass alle Daten innerhalb eines Kreises von $|p| \leq 0.4$ a.u. liegen. Dieser Radius entspricht der Ausdehnung der aktiven Fläche des Detektors, außerhalb derer keine Teilchen nachgewiesen werden können. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Verteilung der aus der

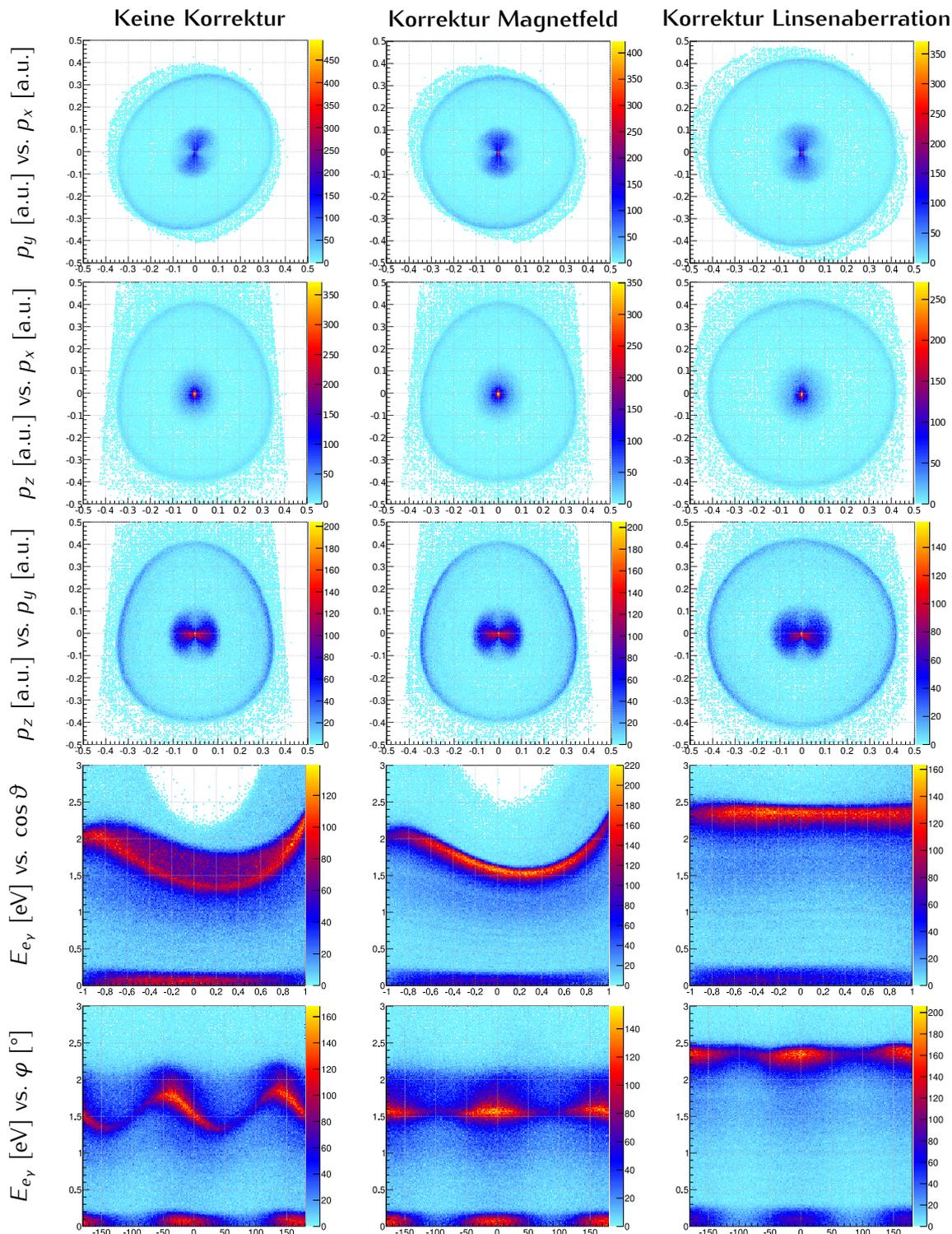


Abbildung 7.7.: Korrektur der Elektronenimpulsverteilungen. Die drei Spalten zeigen die Daten 1. unkorrigiert, 2. nach Korrektur des Streumagnetfeldes und 3. nach zusätzlicher Korrektur der Linsenaberrationen. In den oberen drei Zeilen sind jeweils zwei Laborkoordinaten der Impulskomponenten in a.u. gezeigt, jeweils mit Beschränkung in der dritten Koordinate auf ± 0.5 a.u.. Darunter ist der gemessene Energiebetrag des Photoelektrons in eV gegen den Kosinus des Polarwinkels ϑ sowie den Azimutwinkel φ in Grad aufgetragen.

7. AUSWERTUNG

Reaktion resultierenden Elektronen, welche sich vom hellblauen Untergrund abhebt, anstatt eines Kreises ein Oval beschreibt. Dies ist zurückzuführen auf ein Streumagnetfeld, welches während der Messung schräg über dem Spektrometerfeld gelegen hat. Mittels eines Milligaußmeters konnte dies während der Messung am Messplatz bestätigt werden. Versuche, dieses Magnetfeld mit μ -Metall abzuschirmen, führten nicht zum Erfolg und auch die an der Kammer montierten Korrekturspulen (siehe [Kapitel 6](#)) waren nicht stark genug, um das Streufeld auszugleichen. Glücklicherweise bewirkt das Magnetfeld lediglich eine Verschiebung der Daten entlang einer Diagonalen in der x/y-Ebene und ist damit leicht über die Auftrefforte der Elektronen auf dem Detektor auszugleichen über

$$x = x + 0.15 \cdot y. \quad (7.24)$$

In Spalte 2 ist zu sehen, dass die Verteilung in den Ortsrichtungen x und y nach der Korrektur nun wie zu erwarten auf einem Kreis liegt. Die Darstellungen in der x/z- sowie in der y/z-Ebene zeigen jedoch die Ei-förmige Verzerrung entlang der „Flugzeitrichtung“ z. Diese Verzerrung ist zylindersymmetrisch und begründet in den Aberrationen der elektrostatischen Linse des Spektrometers (siehe die Simulation des Effektes in [6.3.2](#), insbesondere [Abbildung 6.13](#)). Unter Ausnutzung der Zylindersymmetrie wurden diese Verzerrungen korrigiert, indem das Maximum des Impulsbetrages abhängig von $\cos \vartheta$ ausgelesen und ein Polynom 5. Grades an die Kurve angepasst wurde. Mit dieser Funktion wurden die Messdaten korrigiert:

$$F_{corr,pe}(x) = 0.021 \cdot x^5 - 0.009 \cdot x^4 + 0.021 \cdot x^3 + 0.064 \cdot x^2 - 0.034 \cdot x + 0.336 \quad (7.25)$$

mit $x = \cos \vartheta$

Daraus wird ein Korrekturfaktor $f_{corr,pe}(x) = p_{theo}/F_{corr,pe}(x)$ berechnet, mit dem der Impulsbetrag jedes gemessenen Photoelektrons multipliziert wird⁶. Für p_{theo} wird dabei der Impulsbetrag eingesetzt, der nach der Photoionisation mit einem Photon bekannter Energie für diese Ionisationsschwelle zu erwarten ist.

Nachdem die 3D-Impulsverteilungen korrigiert sind, kann überprüft werden, ob die Abbildung der Elektronenenergien durch das Spektrometer korrekt und linear erfolgt. Dazu wurden weitere Argon-Photoionisationsdatensätze bei unterschiedlichen Photonenenergien E_γ aufgenommen. Die Ionisationsschwellen E_I von Ar sind gut bekannt, für diese Messung liegen die 2p-Schwellen mit $Ar\ 2p_{1/2} = 250.6\text{ eV}$ und $Ar\ 2p_{3/2} = 248.4\text{ eV}$ [siehe [TKA⁺09](#)] in einem am Strahlrohr U49 des BESSY II gut zugänglichen Energiebereich. Die Energie des Photoelektrons sollte nun genau $E_{e_\gamma} = E_\gamma - E_I$ betragen. Dabei ist zu beachten, dass im Fall (b) des Auger-Zerfalls des einfach ionisierten, angeregten Zustandes die gemessene kinetische Energie des Photoelektrons

⁶Damit wird an dieser Stelle auch die durch die Linse verkleinerte Abbildung ausgeglichen, siehe Erläuterung in [6.3.1](#) und die Berechnung unter [7.1.2](#).

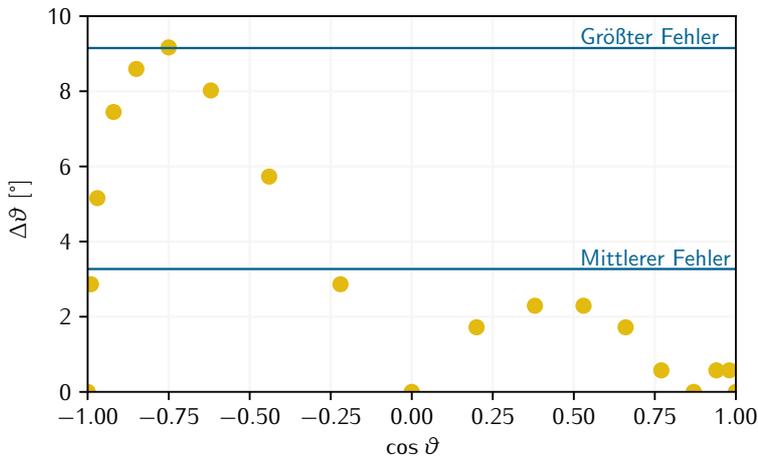


Abbildung 7.8.: Simulierte Winkelabweichung nach Durchfliegen der elektrostatischen Linse. Gezeigt ist der Fehler in $^{\circ}$ abhängig vom Kosinus des Polarwinkels ϑ , unter dem das Teilchen gemessen wurde. Der maximale Fehler beträgt 9.02° , der mittlere 3.27° .

aufgrund von PCI (siehe Kapitel 3) zu niedrigeren Energien verschoben ist. Daher wird nun vor allem der strahlende Zerfall (a), der in einem Elektron und einem Ar^+ -Ion resultiert, betrachtet. Analog zur Kalibrierung der Ionenenergie im vorherigen Abschnitt wird nun auch für die unterschiedlichen Fälle die berechnete Photoelektronenenergie $E_{e\gamma, \text{theo}}$ mit der gemessenen $E_{e\gamma}$ verglichen.

Änderungen an den Parametern wie Spektrometerfeld und -länge haben wiederum Auswirkungen auf die Impulsverteilung, welche im ersten Schritt korrigiert wurde. Die verwendete Korrekturfunktion muss ggf. wiederum angepasst werden, was die Abbildung der Energie wieder ändert. In einem iterativen Prozess können allerdings sowohl der Impulsbetrag als auch die Energieabbildung so weit korrigiert werden, dass die Genauigkeit für die folgende Analyse ausreichend ist.

Ausrichtung der Impulsvektoren im Laborsystem

Es ist zu beachten, dass die Korrektur, so wie sie hier beschrieben ist, zwar den Betrag des Impulses der gemessenen Elektronen korrigiert, nicht aber deren Winkel im Laborkoordinatensystem. Auch diese werden durch das Linsenfeld verzerrt. [Abbildung 7.8](#) zeigt die simulierte Winkelabweichung, welche sich aus den Linsenaberrationen ergibt. Die Differenz zwischen dem Polarwinkel ϑ , unter dem der Impulsvektor zum Startzeitpunkt ausgerichtet war und dem, der nach der Abbildung durch das Spektrometerfeld durch die Messung ermittelt wurde, ist hier in Abhängigkeit vom Kosinus des gemessenen Polarwinkels dargestellt. Da in der folgenden Analyse winkelaufgelöste Verteilungen lediglich im molekülfesten Koordinatensystem von Interesse sind und die Abweichung laut den simulierten Daten im Mittel nur 3.27° beträgt, wurde an dieser Stelle auf eine weitere Korrektur verzichtet.

7. AUSWERTUNG

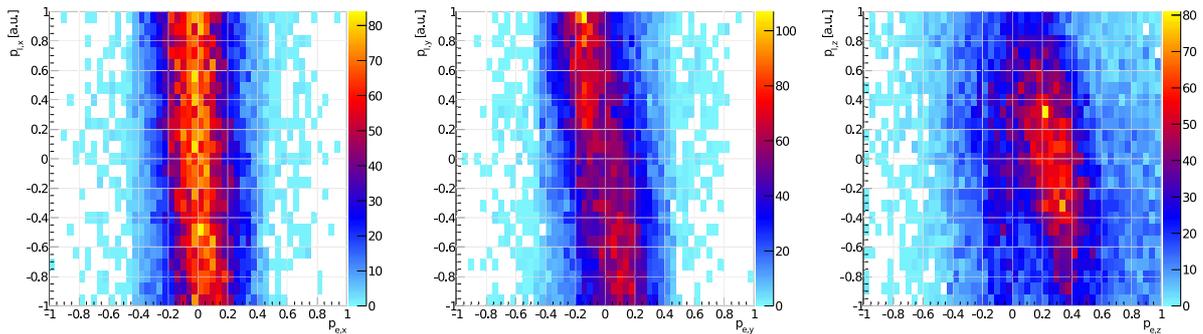


Abbildung 7.9.: Histogramme der Impulsanteile von Ion und Elektron des strahlenden Zerfalls von Ar in x-, y- und z-Richtung zum Überprüfen der Detektorausrichtung. Ist diese korrekt, so wird die Impulserhaltung in allen drei Raumrichtungen wie oben gezeigt erfüllt.

7.2.5. Detektororientierung

In der weitergehenden Analyse ist geplant, Emissionswinkelverteilungen der Elektronen im molekülfesten Koordinatensystem zu betrachten. Dazu muss sichergestellt werden, dass die Koordinatenachsen der Elektronen- und Ionenimpulse übereinstimmen. Konstruktionsbedingt und aufgrund der zu jeder Messung neu aufgesteckten Verkabelung vom Detektor bis zum Rechner kann dies vor der Messung nicht absolut festgelegt werden und muss daher aus den gemessenen Daten bestimmt werden. Dazu sind die folgenden Möglichkeiten etabliert:

1. Aus der Einfachionisation eines Atoms resultieren genau ein Ion und ein Elektron. Wegen der Impulserhaltung müssen die Impulsvektoren dieser beiden Teilchen in genau entgegengesetzte Richtungen zeigen.
2. Sind die Detektoren nicht korrekt zueinander ausgerichtet, schlägt die Transformation der Elektronenimpulse ins molekülfeste Koordinatensystem fehl mit entsprechenden Auswirkungen auf die berechneten MFPADs. Es kann also eine Emissionswinkelverteilung des Photoelektrons im molekülfesten Koordinatensystem für verschiedene mögliche Ausrichtungen berechnet werden. Durch Vergleichen mit einem in der Literatur bekannten Spektrum kann damit die korrekte Detektororientierung ermittelt werden.

Methode Nr. 1 funktioniert nur, wenn die Impulsauflösung für die Elektronen und Ionen ausreichend hoch ist. Da das vorliegende Spektrometer auf der Ionenseite auf den Nachweis großer Impulse aus der Dissoziation optimiert ist, ist die absolute Auflösung des Ionenimpulses für niederenergetische Ionen sehr grob. [Abbildung 7.9](#) zeigt die Impulse der gemessenen Ar^+ -Ionen und der in Koinzidenz gemessenen Photoelektronen gegeneinander aufgetragen. Trotz der limitierten Auflösung des Ionenimpulses in diesem kleinen Impulsbereich ist zu erkennen, dass in allen drei Raumrichtungen der Impuls des ersten Teilchens kleiner wird, wenn der des zweiten Teilchens größer

wird. Für Methode Nr. 2 sei an dieser Stelle auf die in [Kapitel 8](#) gezeigten Emissionswinkelverteilungen, welche aus den verschiedenen Datensätzen berechnet wurden, verwiesen.

7.3. Auswählen der relevanten Daten

7.3.1. Aufbruchskanal

Die Koinzidenzmessung der Impulse der aus der Zerfallsreaktion resultierenden Ionen und Elektronen bietet die Möglichkeit, die relevanten Daten durch Ausnutzen der Impulserhaltung auszuwählen. Damit kann der Messuntergrund an zufällig detektierten Teilchen drastisch reduziert werden. Dies geschieht schon im ersten Schritt der Auswertung, dem „Vorsortieren“. Hier werden mithilfe von Einschränkungen der Flugzeit der Teilchen genau die Ereignisse ausgewählt, die zu einer bestimmten Aufbruchreaktion gehören. Nach der Coulomb-Explosion (siehe [Abschnitt 4.2](#)) entfernen sich die beiden Ionen in entgegengesetzte Richtungen voneinander. Das Spektrometerfeld führt sie anschließend beide auf die Detektoroberfläche. Steht die Molekülachse zum Zeitpunkt des Aufbruchs parallel zur Detektoroberfläche, so sind die Flugzeiten der beiden Ionen bei einem symmetrischen Aufbruch wie dem N^+/N^+ -Aufbruch von N_2 genau gleich lang. Ist die Molekülachse gegenüber dieser Ausrichtung verdreht, so nimmt die Flugzeit eines Ions ab, während das andere Ion länger braucht, bis es auf den Detektor trifft. So führt die Impulserhaltung zu den scharfen Strukturen im Koinzidenzspektrum der Ionenflugzeiten.

[Abbildung 7.10](#) zeigt ein solches Photoion-Photoion-Koinzidenzspektrum (PiPiCo) des N_2 -Aufbruchs. In den Histogrammen ist jeweils die Flugzeit tof_{i1} des ersten detektierten Ions gegen die des zweiten Ions tof_{i2} aufgetragen. Die Krümmung der Linien ist ein Resultat der Nachbeschleunigung und des damit nicht auf der ganzen Strecke konstanten Spektrometerfeldes. Im linken abgebildeten Histogramm sind alle aufgenommenen Ereignisse ohne Einschränkungen eingefüllt. Deutlich zu sehen sind hier die Koinzidenzlinien, die zu verschiedenen Aufbruchkanälen des Stickstoffmoleküls nach K-Schalen-Photoionisation gehören. Bei längeren Flugzeiten findet sich der N^+/N^+ -Aufbruch, der im Folgenden weiter analysiert werden soll. Bei kürzeren Flugzeiten des ersten Ions ist der N^{++}/N^+ -Aufbruch zu finden. Hier wird aufgrund der doppelten Ladung das erste Ion im elektrischen Feld stärker beschleunigt, die Flugzeiten werden folglich kürzer. Die dritte Aufbruchlinie kann so dem N^{++}/N^{++} -Aufbruch zugeordnet werden.

Neben diesen Linien, welche den Aufbruchkanälen des im Molekülstrahl präparierten Gases entsprechen, ist in der hier gezeigten logarithmischen Darstellung zusätzlich der zufällige Messuntergrund zu sehen. Dieser besteht einerseits aus zufälligen Ereignissen, bei denen etwa ein Restgasteilchen ionisiert und anschließend

7. AUSWERTUNG

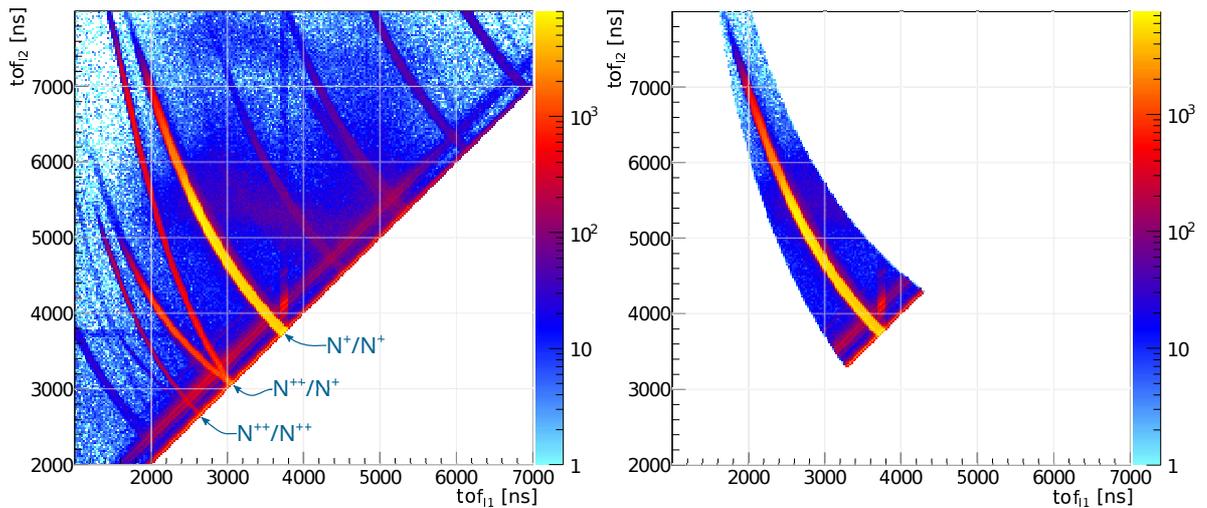


Abbildung 7.10.: Flugzeit-Koinzidenzspektren des N₂-Aufbruchs in logarithmischer Darstellung. Auf der linken Seite ist das Histogramm ohne Auswahl der eingefüllten Ereignisse gezeigt. Die verschiedenen Aufbruchskanäle sind deutlich zu identifizieren, zudem liegt zufälliger Messuntergrund unter den relevanten Ereignissen, Erklärung siehe Text. Auf der rechten Seite ist das gleiche Histogramm nach dem „Vorsortieren“ mit Einschränkung auf den N⁺/N⁺-Aufbruch gezeigt.

detektiert wird. Zusätzlich zu diesem diffusen Untergrund sind aber auch deutlicher hervortretende Strukturen zu sehen:

Falsche Koinzidenzen sind als senkrechte oder waagerechte Linien im PiPiCo-Spektrum zu identifizieren, im gezeigten Spektrum etwa die vertikale Linie bei $tof_{i1} = 3725$ ns. Hier wird einem N⁺-Ion fälschlicherweise ein zufälliges anderes Teilchen als zweites Ion zugeordnet. Die horizontale Linie bei $tof_{i2} = 3725$ ns zeigt den umgekehrten Fall: Einem zufälligen ersten Teilchen wird ein N⁺-Ion als zweites Teilchen zugeordnet.

Falsche Bunchmarkerzuordnung Die zu der des N⁺/N⁺-Aufbruchs parallelen Linien resultieren aus der Zuordnung einer richtigen Koinzidenz zum falschen Zeitsignal („Bunchmarker“). Sie sind jeweils exakt um den zeitlichen Abstand zweier Photonenpakete im Experiment $t_{bm} \approx 800$ ns verschoben.

Da in der folgenden Analyse lediglich der N⁺/N⁺-Aufbruch weiter von Interesse ist, kann die Datenmenge deutlich reduziert werden, indem nur die Ereignisse, welche diesem Aufbruch zuzuordnen sind, weiter berücksichtigt werden. Auf der rechten Seite von [Abbildung 7.10](#) ist das Photoion-Photoion-Koinzidenzspektrum nach dem Vorsortieren und dem Einschränken der Daten zu sehen. Es bleibt nur noch die N⁺/N⁺-Linie übrig. In diesem Fall konnte damit die Datenmenge um $\approx 50\%$ reduziert werden.

7.3.2. Weitere Impulsbedingungen

Aufgrund der Impulserhaltung sollte der Schwerpunktsimpuls der Ionen p_{cm} bei $0 \text{ a.u.} \pm p_e$ liegen. Er wird verbreitert durch die Impulse der Elektronen sowie die begrenzte Auflösung der Messung. Durch Einschränken des Summenimpulses kann daher der Messuntergrund nochmals deutlich reduziert werden. Im Folgenden wird für alle untersuchten Aufbrüche der Schwerpunktsimpuls in den drei Raumrichtungen x , y und z des Laborsystems jeweils auf den Bereich $-8 \text{ a.u.} < p_{cm} < 8 \text{ a.u.}$ eingeschränkt.

Für das Elektron ist der maximale Impuls bekannt. Er lässt sich aus der Überschussenergie des Photons zur Ionisationsschwelle berechnen. In den meisten folgenden Messungen wurde diese Überschussenergie auf $\approx 2.5 \text{ eV}$ (entspricht 0.09 a.u.) eingestellt. Damit ergibt sich für den maximalen Elektronenimpuls

$$p_e = \sqrt{2m_e E} = \sqrt{2 \cdot 1 \cdot 0.09} \text{ a.u.} = 0.43 \text{ a.u.} \quad (7.26)$$

Die Einschränkung der analysierten Ereignisse auf solche, bei denen der Elektronenimpuls kleiner als 0.45 a.u. ist, beschneidet also nicht die Verteilung, reduziert den Messuntergrund aber weiter.

7.4. Bestimmung der Zerfallszeit

Um die Zerfallszeit der gemessenen Zustände aus den Elektronenenergiespektren zu bestimmen, wurden zwei der in [Kapitel 3](#) beschriebenen Modelle genutzt. Dies ist zum einen das semiklassische Modell von Niehaus aus dem Jahr 1977 [[Nie77](#)] und zum anderen das quantenmechanische Modell von Armen, Tulkki, Åberg und Crasemann aus dem Jahr 1987 [[ATÅC87](#)]. Die Ergebnisse aus den Regressionen der beiden sehr unterschiedlichen Modelle an die gemessenen Daten wurden verglichen, um sicherzugehen, dass die Ergebnisse belastbar sind. Alle in diesem Abschnitt gezeigten Gleichungen beziehen sich auf Rechnungen in atomaren Einheiten (a.u., siehe [Anhang A](#)).

7.4.1. Semiklassisches Modell

Aufbauend auf dem ersten semiklassischen Modell zur Analyse von Post Collision Interaction-Effekten aus dem Jahre 1976 [[MNT76](#)] präsentierte A. Niehaus 1977 ein semiklassisches Modell zur Analyse von [PCI](#) in Auger-Zerfällen nach Innerschalen-photoionisation nahe der Ionisationsschwelle. Dabei werden drei Fälle behandelt, einer davon entspricht dem im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Prozess der Photoionisation mit darauf folgenden Auger-Zerfall, der zur Doppelionisation führt (kein Wiedereinfang, siehe [Kapitel 3](#)). In dieses Modell gehen die folgenden Parameter ein:

A : Wahrscheinlichkeit zur direkten Besetzung des Endzustandes vom neutralen Grundzustand aus.

$a_n(0)$: Besetzungswahrscheinlichkeit des n . Anfangszustandes zum Zeitpunkt der Photoionisation ($t = 0$).

$h\nu$: Energie des ionisierenden Photons

IP_n : Ionisationsschwelle des Anfangszustandes n

IP_{2+} : Adiabatisches Doppelionisationspotential des Moleküls

Δ_n : Überschussenergie (Photoelektronenenergie vor [PCI](#)), $\Delta_n = h\nu - IP_n$

Δ' : Photoelektronenenergie nach [PCI](#)

ϵ_0^n : „Nominelle“ Auger-Elektronenenergie (ohne [PCI](#)), $\epsilon_0^n = IP_n - IP_{2+}$

ϵ_2 : Kinetische Energie des Auger-Elektrons

E_a : Abhängig vom Abstand δ zwischen Ion und dem langsamen Photoelektron zum Zeitpunkt des Auger-Zerfalls ($E_a = \delta^{-1}$). Hier gesetzt auf $E_a = 1$ a.u..

τ_n : Zerfallszeit des Anfangszustandes n

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung ist in atomaren Einheiten gegeben als

$$P(\epsilon_2) = \left| A + \sum_n C_n(\epsilon_2) \exp[-i\alpha_n(\epsilon_2)] \right|^2 \quad (7.27)$$

mit den Amplituden des Anfangszustandes n

$$C_n(\epsilon_2) = a_n(0) \exp\left(\frac{-t_*^n}{2\tau_n}\right) \sqrt[4]{2\tau_n^2(\Delta_n + \epsilon_2 - \epsilon_0^n)} (\epsilon_2 - \epsilon_0^n)^{-1}. \quad (7.28)$$

t_*^n wird im hier betrachteten Fall $\Delta_n > 0$ berechnet über den Ausdruck

$$t_*^n = \frac{1}{\sqrt{2}\Delta_n} \left(\frac{\sqrt{\epsilon_2 - \epsilon_0^n + \Delta_n}}{\epsilon_2 - \epsilon_0^n} - \frac{\sqrt{E_a - \Delta_n}}{E_a} \right) + \frac{1}{\sqrt{8}\Delta_n\sqrt{\Delta_n}} \left(\ln \frac{\sqrt{\epsilon_2 - \epsilon_0^n + \Delta_n} - \sqrt{\Delta_n}}{\sqrt{\epsilon_2 - \epsilon_0^n + \Delta_n} + \sqrt{\Delta_n}} - \ln \frac{\sqrt{E_a + \Delta_n} - \sqrt{\Delta_n}}{\sqrt{E_a + \Delta_n} + \sqrt{\Delta_n}} \right). \quad (7.29)$$

Die Phasen α_n werden berechnet über

$$\alpha_n(\epsilon_2) = I_1 - I_2 \quad (7.30)$$

mit

$$I_1 = \frac{\sqrt{2}}{2\sqrt{\Delta_n}} \left(\ln \frac{\sqrt{E_a + \Delta_n} - \sqrt{\Delta_n}}{\sqrt{E_a + \Delta_n} + \sqrt{\Delta_n}} - \ln \frac{\sqrt{\epsilon_2 - \epsilon_0^n + \Delta_n} - \sqrt{\Delta_n}}{\sqrt{\epsilon_2 - \epsilon_0^n + \Delta_n} + \sqrt{\Delta_n}} \right) - \frac{\sqrt{2(E_a + \Delta_n)}}{E_a} \quad (7.31)$$

und

$$I_2 = \sqrt{\frac{2}{\Delta_n - (\epsilon_2 - \epsilon_0^n)}} \cdot \ln \frac{\sqrt{2E_a + \Delta_n - (\epsilon_2 - \epsilon_0^n)} - \sqrt{\Delta_n - (\epsilon_2 - \epsilon_0^n)}}{\sqrt{2E_a + \Delta_n - (\epsilon_2 - \epsilon_0^n)} + \sqrt{\Delta_n - (\epsilon_2 - \epsilon_0^n)}} - \sqrt{\frac{2}{\Delta_n - (\epsilon_2 - \epsilon_0^n)}} \cdot \ln \frac{\sqrt{\Delta_n + (\epsilon_2 - \epsilon_0^n)} - \sqrt{\Delta_n - (\epsilon_2 - \epsilon_0^n)}}{\sqrt{\Delta_n + (\epsilon_2 - \epsilon_0^n)} + \sqrt{\Delta_n - (\epsilon_2 - \epsilon_0^n)}} - \sqrt{2} \cdot \frac{2E_a + \Delta_n - (\epsilon_2 - \epsilon_0^n)}{E_a}. \quad (7.32)$$

Beim Umsetzen dieser Gleichungen in ein GNU Octave-Skript zum Anpassen an die Messdaten muss vor allem die Bedingung $\Delta_n > 0$ beachtet werden. Für jeden Anfangszustand n wird daher die Energie berechnet, bei der $\Delta_n = 0$ gilt und die entsprechende Amplitude nur für kleinere Photoelektronen-Energiewerte berechnet.

7. AUSWERTUNG

Das mit [Gleichung 7.27](#) berechnete Profil ist abhängig von der kinetischen Energie des Auger-Elektrons ϵ_2 . Da in dem hier durchgeführten Experiment die Energiespektren der Photoelektronen betrachtet werden, müssen die Gleichungen umgeformt werden. Die Augerelektronenenergie ϵ_2 wird ersetzt durch den Ausdruck $h\nu - IP_{2+} - \Delta'$, der die kinetische Energie des Photoelektrons Δ' nach [PCI](#) beinhaltet. Damit wird $P(h\nu - IP_{2+} - \Delta')$ unabhängig von ϵ_2 und abhängig von Δ' .

Zum Anpassen der Verteilung aus [Gleichung 7.27](#) an das gemessene Spektrum der Photoelektronenenergie Δ' werden die Parameter der Besetzungswahrscheinlichkeit der Anfangszustände $a_n(0)$ und der Zerfallszeiten der Anfangszustände τ_n variiert.

7.4.2. Quantenmechanisches Modell

Armen, Tulkki, Åberg und Crasemann präsentierten 1987 eine quantenmechanische Theorie über die Interaktion der beiden Elektronen, in der der „screening effect“ berücksichtigt wurde [[ATÅC87](#)]. Die Autoren dieser Veröffentlichung nutzen eine „dynamische Ladung“ Q_d , um die sich ändernden Potentialverhältnisse auch zwischen den beiden Elektronen vom Zeitpunkt der Photoionisation bis zum „Überholen“ des Photoelektrons vom Auger-Elektron in das Modell zu integrieren.

Die durch das Modell in der analytischen und winkelgemittelten Form gegebene spektrale Verteilung für einen Übergang vom Anfangszustand i mit der Lebensdauer $\tau_i = \Gamma_i^{-1}$ in den Endzustand f ergibt sich zu

$$\bar{P}_Q(\epsilon) = \frac{\Gamma_i/2\pi}{(\epsilon_A - \epsilon)^2 + \Gamma_i^2/4} \kappa(\epsilon) \quad (7.33)$$

mit der Energie des Auger-Elektrons ϵ_A ohne [PCI](#)-Verschiebung (entspricht ϵ_0^n in [7.4.1](#)) und der Energie des Photoelektrons ϵ mit [PCI](#)-Verschiebung (entspricht Δ' in [7.4.1](#)). Der Faktor $\kappa(\epsilon)$ wird berechnet über

$$\kappa(\epsilon) = \frac{\pi\xi}{\sinh(\pi\xi)} e^{2\xi \arctan\left(\frac{2(\epsilon_A - \epsilon)}{\Gamma_i}\right)}. \quad (7.34)$$

Diese Verteilung ist in [[ATÅC87](#), Glg. 31 u. 32] gegeben. Dabei enthält der Faktor $\xi = -Q_d/\kappa_s$ die angesprochene dynamische Ladung Q_d . Diese wird abhängig von den Impulsen κ der beiden Elektronen berechnet mit

$$Q_d = 1 - \frac{\kappa_s}{\kappa_A} = 1 - \sqrt{\frac{E_{exc}}{\epsilon_A}} \quad (7.35)$$

wie in [[ATÅC87](#), Glg. 18] gegeben. E_{exc} (entspricht Δ_n in [7.4.1](#)) bezeichnet die Überschussenergie des Photons gegenüber der Ionisationsschwelle: $E_{exc} = h\nu - IP_n$. κ_s

bezeichnet den Impuls des Photoelektrons und wird aus der Überschussenergie berechnet als $\kappa_s = \sqrt{2E_{exc}}$. Diese Gleichungen gelten ausschließlich für den Fall, dass das Photoelektron langsamer ist als das Auger-Elektron. Diese Einschränkung ist in den hier durchgeführten Experimenten immer erfüllt.

Bei der Umsetzung dieses Modells in Programmcode wurde $\tau_n = \Gamma_{i=n}^{-1}$ gesetzt. Um die aus mehreren Anfangszuständen zusammengesetzte Verteilung der Photoelektronenenergie zu berechnen, wurde ähnlich zu dem Verfahren im semiklassischen Modell das Betragsquadrat aus der Summe der einzelnen Profile $\overline{P}_{Q,n}(\varepsilon)$ gebildet. Zur Skalierung der normierten Verteilung wurde auch hier jedes Profil $\overline{P}_{Q,n}(\varepsilon)$ mit einem Faktor $a_n(0)$ multipliziert, um die Besetzungswahrscheinlichkeiten abzubilden.

7.4.3. Implementierung und Anpassung

Im Experiment ist die Auflösung, mit der die Elektronenenergie gemessen werden kann, begrenzt durch die Bandbreite der Photonenenergie des einfallenden Lichtes, das Auflösungsvermögen des Spektrometers und die Auflösung der Detektoren. Um die Verbreiterung, die sich aus der Summe dieser Messunsicherheiten ergibt, angemessen zu berücksichtigen, wurde die theoretische PCI-Kurve aus dem verwendeten Modell anschließend mit einer Gauß-Verteilung

$$G(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\varepsilon^2/2\sigma^2} \quad (7.36)$$

gefaltet (siehe auch [Unterabschnitt 7.2.1](#) auf Seite 124). Die gefaltete Verteilung ergibt sich dann für die Anpassung als

$$(P * G)(\varepsilon, a_0(0), \dots, a_n(0), \tau_0, \dots, \tau_n). \quad (7.37)$$

Faltungen sind in der verwendeten Software bereits als Funktionen implementiert (`convolute` aus `optim` in GNU Octave sowie `convolve` aus `numpy` in Python). Um den Messuntergrund in die simulierte Verteilung mit einzubeziehen, wurde auf das gefaltete Profil anschließend noch ein weiterer Parameter `add` aufaddiert.

Anschließend wurde die Kurve mit der Methode der kleinsten Quadrate (MKQ)⁷ an die Messdaten angepasst. Dazu wurden unterschiedliche LS-Algorithmen der Programme GNU Octave (`leasqr` aus `optim`) und Python (`curve_fit` aus dem Paket `scipy`) verwendet. Die oben angegebenen festen Parameter, welche die Form der Verteilung bestimmen, wurden wie folgt festgelegt:

hν: Die Energie der einstrahlenden Photonen wird am Strahlrohr eingestellt. Mit einer Kalibrierungsmessung wird der Wert so genau wie möglich festgelegt

⁷Zu Englisch: "least-squares fit"

7. AUSWERTUNG

(siehe [Unterabschnitt 7.2.1](#)). In Energiebereichen, in denen dies nicht möglich ist, wird auch die Photonenenergie in einem ersten Schritt der Anpassung mit variiert.

IP_n : Die jeweiligen Ionisationsschwellen sind aus der Literatur bekannt. Für die Abstände der Vibrationsniveaus wurde die harmonische Näherung benutzt (äquidistante Niveaus). Diese Näherung ist hier zulässig, da lediglich die niedrigsten Vibrationsniveaus betrachtet werden. Die Anharmonizität $\beta\hbar\omega$ ist mit wenigen meV kleiner als die Messunsicherheit. Siehe dazu auch [[OAS⁺95](#)] und die Werte in [Tabelle 2.1](#).

IP_{2+} : Die Werte sind in der Literatur zu finden. Aufgrund der im Vergleich zum Photoelektron sehr großen Energie des Auger-Elektrons sind die Ergebnisse der Anpassung jedoch robust gegenüber kleinen Änderungen des Wertes um einige Elektronenvolt.

σ : Als Startwert für die Breite der Gauß-Kurve wird die simulierte Auflösung gesetzt. Diese ist jedoch nur ein grob geschätzter Wert. Außerdem ist die Auflösung wie oben erwähnt abhängig von weiteren Parametern, daher wird sie für jede Messung nochmals einzeln ermittelt. Dazu wird das Profil mit σ als Anpassungsparameter an ein strukturiertes Spektrum der Photoelektronenenergie ([KER](#)-Bereich eingeschränkt) angepasst.

A : Der Summand für den direkten Übergang vom Grundzustand in den Endzustand wird auf $A = 0$ gesetzt.

Anzupassen sind dann für die einzelnen Spektren noch die Amplituden des Anfangszustandes $a_n(0)$ sowie die Zerfallszeiten τ_n .

Es kann zur Berechnung des Gesamtprofils entweder die kohärente Summe oder die inkohärente Summe der Beiträge der n beteiligten Anfangszustände gebildet werden. Eine Analyse dieser beiden unterschiedlichen Vorgehensweisen wird in [Abschnitt 9.1](#) dargelegt. Eine Tabelle mit den Einstellungen der verschiedenen durchgeführten Anpassungen und auch der Startwerte für die Parameter $a_n(0)$, τ_n und add der Anpassung befindet sich in [Anhang C](#).

Der Vergleich der Anpassungen beider oben genannten Modelle zeigt ähnliche Zerfallszeiten. Da sich das quantenmechanische Modell in den Rechnungen und Anpassungen robuster verhält und die Beschränkung auf $\Delta_n = 0$ hier wegfällt, wird es für alle im Folgenden gezeigten Anpassungen verwendet. Die Anpassungen des Modells mit den [LS](#)-Algorithmen von GNU Octave und Python zeigten keine signifikanten Unterschiede. Die gezeigten Anpassungen für die präsentierten Werte wurden alle mit `leasqr` aus dem Paket `optim` von GNU Octave durchgeführt.

7.5. Diskussion der Messunsicherheiten

Systembedingte Fehlerquellen

Im [Kapitel 6](#) wurde bereits erwähnt, welche Messunsicherheiten durch die einzelnen Komponenten des COLTRIMS-Systems bedingt sind. Die Orts- und Zeitunsicherheiten der verwendeten Detektoren werden vom Hersteller angegeben mit < 0.1 mm bzw. < 0.2 ns. Zudem hat der Detektor eine Totzeit. Diese ist allerdings so klein, dass sie lediglich zum Tragen kommt, wenn zwei Ereignisse kurz nacheinander und sehr dicht nebeneinander auf den Detektor auftreffen. Dieser Fall tritt im hier durchgeführten Experiment nicht auf. Pro Ereignis wird nur ein Elektron gemessen und der Flugzeit- bzw. Ortsabstand der Ionen ist bei den betrachteten Aufbrüchen immer groß genug.

In [Abschnitt 6.3](#) wurde das Auflösungsvermögen des hier verwendeten Spektrometers eingehend besprochen. Vergleicht man dies mit der Detektorauflösung, so ergibt sich, dass in den beiden Raumrichtungen x und y das Spektrometer der limitierende Faktor der Impulsauflösung ist und in z-Richtung der Detektor: Die gesamte Flugzeitbreite beträgt laut Simulation 16.356 ns. Daraus ergibt sich mit dem Impulsbetrag der simulierten Elektronen von 469.56×10^{-3} a.u., dass mit einer Detektorauflösung von 0.2 ns ein Impulsintervall von 11.48×10^{-3} a.u. aufgelöst werden kann. Die Impulsabbildung des Spektrometers mit 3.32×10^{-3} a.u. (siehe [Unterabschnitt 6.3.2](#)) ist in dieser Richtung deutlich besser.

In x- und y-Richtung hingegen wird laut Simulation die 469.56×10^{-3} a.u. breite Impulsverteilung auf einen Radius von 58.54 mm verteilt. Pro 0.1 mm entfallen hier also 0.8×10^{-3} a.u.. Aus der Spektrometersimulation ergab sich im schlechteren Fall der y-Richtung ein Auflösungsvermögen von 1.02×10^{-3} a.u..

Die Gesamtauflösung des Systems aus Spektrometer und Detektoren hängt also hier vor allem von der Zeitauflösung des Detektors ab. Diese kann nicht genau angegeben werden, es wurden jedoch beim Bau des Detektors alle Maßnahmen ergriffen, um das Zeitsignal so gut wie möglich vor Störungen zu schützen (Terminierung des Hochfrequenzsignals, Führung über geschirmte Kabel auf ganzer Länge, sorgfältige Einstellung des „*Constant Fraction Discriminators*“).

Die Energieauflösung der gemessenen Photoelektronen zusätzlich zum Auflösungsvermögen von Spektrometer und Detektoren ist direkt abhängig von der Bandbreite der Photonenenergie des einfallenden Synchrotronlichtes. Ihre Größenordnung wurde in [Unterabschnitt 7.2.1](#) diskutiert. Die Bandbreite wurde in allen Messungen auf < 50 meV eingestellt, um die Verteilungen nicht weiter zu verbreitern.

Auflösungsvermögen des Systems

Mit den Kalibrierungsmessungen für Elektronen- und Ionenenergie lässt sich die erzielte Energieauflösung abschätzen:

Ionenenergie Im Spektrum des Kinetic Energy Release können Maxima getrennt werden, welche um weniger als 100 meV getrennt liegen. Die Abweichung von gemessenen Werten zu Literaturwerten liegt über den gesamten relevanten Bereich des Kinetic Energy Release bei weniger als 0.7 % (siehe Abbildungen und Text in [Unterabschnitt 7.2.3](#)).

Elektronenenergie Laut Kalibrierungsmessung beträgt die maximale Abweichung von gemessener Energie der Photoelektronen zur berechneten in dem betrachteten Energiebereich weniger als 60 meV. Die Breite der Maxima ist auch abhängig von Effekten wie Post Collision Interaction ([PCI](#)). Die Anpassung der entsprechenden Profile an die Photoelektronen-Energiespektren bestätigte auch eine experimentelle Auflösung von besser als 80 meV (siehe auch [Abschnitt 9.2](#) und [Anhang C](#))⁸.

Emissionswinkel Photoelektron Die größte Unsicherheit bei der Messung der Emissionswinkel der Photoelektronen ist bedingt durch die Abbildungseigenschaften der elektrostatischen Linse im Spektrometer (siehe [Abbildung 7.8](#) und Text dazu). Hier liegt der mithilfe der Simulation berechnete mittlere Winkelfehler bei 3.27°. Aufgrund der limitierten Anzahl der Ereignisse sind die Winkelschritte, in denen die gemessene Intensität in den gezeigten Emissionswinkelverteilungen summiert wird, größer als dieser Wert.

Genauigkeit der Modellanpassungen

Auch die Regressionsanalyse, mit der das [PCI](#)-Modell an die Daten angepasst wird (siehe [Abschnitt 7.4](#)), ist fehlerbehaftet. Bei der verwendeten Methode der kleinsten Quadrate wird zur Anpassung mittels eines Algorithmus die Summe der Residuenquadrate, also der Quadrate der Abweichungen der Datenpunkte von der Modellfunktion, minimiert. Diese Quadrate ergeben sich aus dem Abstand eines Messpunktes von der Regressionskurve in x- und in y-Richtung. Teilt man die Quadratsumme, welche durch die Regressionskurve erklärt werden kann, durch die totale Quadratsumme, so erhält man das Bestimmtheitsmaß R^2 , welches im Wertebereich von 0 bis 1 liegen kann. Das Bestimmtheitsmaß R^2 gibt damit einen Eindruck über die Güte der am Ende resultierenden Anpassung des Modells an die Daten. Dieser Wert bezeichnet die Abweichung der Datenpunkte von der angepassten Kurve und je höher der Wert, desto kleiner die Abweichung und desto besser ist im Allgemeinen die Anpassung gelungen.

⁸Hiervon ausgenommen sind die Messungen an O_2 , welche mit einem anderen Reaktionsmikroskop durchgeführt wurden, siehe [Anhang B](#) und [C](#).

Am Ende der Anpassung wird die sogenannte Kovarianzmatrix Σ für den Vektor \vec{p}_i der i variierten Anpassungsparameter berechnet. Die Elemente dieser Matrix geben die Beziehung jeweils zweier angepasster Parameter zu einander an. Auf der Hauptdiagonalen dieser Matrix sind die Varianzen σ_i^2 der einzelnen angepassten Parameter zu finden. Die Varianz eines Parameters misst seine mittlere quadratische Abweichung von seinem Erwartungswert. Die positive Wurzel der Varianz ergibt damit die Standardabweichung σ_i dieses Parameters. Sie wird in den folgenden Kapiteln mit den aus der Anpassung ermittelten Werten zusammen angegeben.

Bei der Anpassung des Profils an die Messdaten mittels der Methode der kleinsten Quadrate kann es passieren, dass, unter anderem je nach gesetzten Startwerten und Bedingungen, die Anpassung in einem lokalen Minimum endet und nicht die bestmöglichen Parameter gefunden werden. Dies resultiert in Ungenauigkeiten der Werte wie Zerfallszeit und Übergangsamplituden der Zustände im Spektrum.

Die festen Parameter, welche in die Berechnung der anzupassenden Profile eingehen, sind nicht alle genau bekannt. So wurde etwa die Photonenenergie $h\nu$ zwar kalibriert, doch auch diese Kalibrationsmessung ist fehlerbehaftet. Zudem kann sie nur in einem bestimmten Energiebereich durchgeführt werden. Die Abweichung der Photonenenergie vom tatsächlich am Strahlrohr eingestellten Wert ist jedoch nicht konstant. Weicht die zur Berechnung angenommene Photonenenergie von der tatsächlichen ab, so führt dies zu schlechteren Anpassungen des berechneten Profils an die Messdaten. Im schlimmsten Fall werden die extrahierten Zerfallszeiten verfälscht.

Auch der Wert der experimentellen Unsicherheit der Photoelektronenenergie, welche durch die Breite der Gauß-Verteilung in das anzupassende Modell integriert wurde, ist nicht genau bekannt. Zudem variiert sie, da die Auflösung des COLTRIMS-Spektrometers in unterschiedlichen Raumrichtungen im Laborsystem unterschiedlich gut ist. Beim Anpassen wird allerdings nur eine mittlere Auflösung angenommen. Abweichungen davon können zu Ungenauigkeiten in der bestimmten Zerfallszeit führen, da sie wie die Zerfallszeit die Breite der einzelnen Profile beeinflusst. Wird eine zu große Messunsicherheit angenommen, so ist die durch die Anpassung ermittelte Zerfallszeit zu groß und umgekehrt.

ERGEBNISSE

EMISSIONSWINKELVERTEILUNGEN

Um den dieser Arbeit titelgebenden Auger-Zerfallsprozess experimentell untersuchen zu können, muss das zu untersuchende Molekül im ersten Schritt in einen angeregten Anfangszustand versetzt werden. Bei den am BESSY II in Berlin im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden dazu kleine Moleküle mit linear polarisierten Photonen mehrerer einhundert Elektronenvolt Energie K-schalenionisiert. Dazu wurden Photonenenergien von ca. 2.5 eV über der K-Schalenionisationsschwelle gewählt. Die aus der Ionisation resultierenden 1s-Photoelektronen werden aufgrund der Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$ als p-Welle initiiert. Diese Photoelektronenwellen werden auf dem Weg zum Detektor am Molekülpotential gebeugt. Zusätzlich können an symmetrischen Molekülen wie N₂ die Teilwellen, welche an den 1s-Orbitalen der beiden Stickstoffatome entstehen, miteinander interferieren. Die Photoelektronenstreuung und die Interferenz führen zu höheren Drehimpulsbeiträgen in der Photoelektronenwelle, was reich strukturierte Winkelverteilungen ermöglicht (siehe auch [Unterabschnitt 2.2.1](#)). Da die Photoelektronen in Koinzidenz mit den ionischen Fragmenten des nach der Ionisation zerfallenden Moleküls gemessen wurden, können sie in der weiteren Datenanalyse mit ihnen in Beziehung gesetzt werden. Über die Axial Recoil Approximation (siehe [Unterabschnitt 2.4.2](#)) wird mit den gemessenen Ionenimpulsen die Ausrichtung des Moleküls im Laborsystem bestimmt. Anschließend werden die Impulsvektoren der gemessenen Photoelektronen ins molekülfeste Koordinatensystem transformiert (für die Rechnungen siehe [7.1.2](#)). Die Betrachtung der daraus folgenden Intensitätsverteilungen zeigt, in welche Richtungen sich die Photoelektronen vorzugsweise von den Molekülionen entfernen [[JWO⁺04](#)]. Die molekülfesten Winkelverteilungen (MFPADs) der emittierten Elektronen tragen damit sowohl Informationen über das Orbital, aus dem die Elektronen ursprünglich stammen als auch über das Molekülpotential und damit das Kerngerüst des Moleküls, in dem die Elektronenwelle gebeugt und gestreut wird, bevor sie das Kontinuum erreicht. Das Untersuchen dieses Molekülpotentials mit Hilfe einer ausgehenden Elektronenwelle wird *Photoelectron Diffraction Mapping*, also Bildgebung durch Photoelektronenbeugung genannt [[LWA⁺01](#)].

Im folgenden Kapitel sollen die Emissionswinkelverteilungen der Photoelektronen nun vibrationsaufgelöst untersucht werden. Dabei wird der Einfluss des internuklearen Abstandes der Kerne und der Shape-Resonanzen (siehe Erläuterungen in [2.2.2](#)),

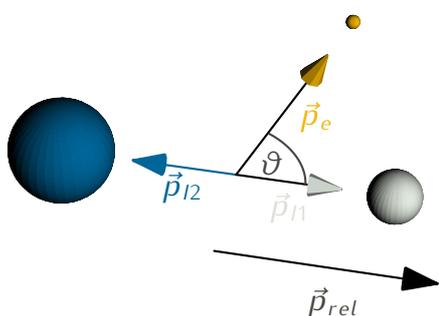


Abbildung 8.1.: Elektron im molekülfesten Koordinatensystem. Im Bild ist Ion 1 das leichtere und Ion 2 das schwerere Fragment. Der Relativimpuls \vec{p}_{rel} der Ionen definiert die z-Achse des molekülfesten Koordinatensystems. In Bezug zu ihr ist der Polarwinkel ϑ definiert, unter dem der Impulsvektor des Elektrons zur z-Achse (Molekülachse) steht.

in deren Nähe die Messungen durchgeführt wurden, auf die Verteilungen berücksichtigt. Die Auswahl der untersuchten Targetmoleküle CO, N₂ und CO₂ (siehe für ausführliche Erläuterungen der Eigenschaften auch [Abschnitt 2.5](#)) bietet dabei die Möglichkeit, Vergleiche anzustellen und insbesondere die Auswirkungen der Molekülsymmetrie zu untersuchen.

8.1. Das asymmetrische Molekül CO

Kohlenstoffmonoxid ist als zweiatomiges Molekül rotations- jedoch aufgrund der beiden unterschiedlichen Kerne nicht spiegelsymmetrisch und gehört damit zur Symmetriegruppe $C_{\infty v}$. Die Vibrationsniveaus des C 1s⁻¹-Zustandes von Kohlenstoffmonoxid sind mit 301 meV so weit von einander getrennt, dass sie in dem gemessenen Spektrum der Photoelektronenenergie deutlich unterschieden werden können.¹

[Abbildung 8.2](#) zeigt in der oberen Zeile die kinetische Energie aller gemessenen Elektronen aufgetragen gegen den Kosinus des Polarwinkels ϑ der Photoelektronen-Impulsvektoren im molekülfesten Koordinatensystem (siehe [Abbildung 8.1](#)). Dieses Spektrum ist in der Abbildung einerseits gezeigt für den Fall, in dem das Molekül senkrecht zur Richtung der linearen Polarisierung steht ($\vec{p}_{rel} \perp \vec{\epsilon}$, π -Anregung) und andererseits für den Fall, in dem es parallel zur Polarisationsrichtung ausgerichtet ist ($\vec{p}_{rel} \parallel \vec{\epsilon}$, σ -Anregung). In der unteren Zeile sind die Emissionswinkelverteilungen in Polardarstellung gezeigt. Dazu wurde pro Winkelschritt die komplette Intensität über die Photoelektronenenergie E_{e_v} integriert aufgetragen. Zustände des CO⁺⁺, die zu einem KER kleiner 10 eV führen, sind metastabil und dissoziieren so langsam, dass die Axial Recoil Approximation ihre Gültigkeit verliert [[WJH⁺01](#)]. Daher wurden die in der Polardarstellung gezeigten Datenpunkte auf solche Ereignisse eingeschränkt, bei

¹Das Spektrum der Photoelektronenenergie wird in [Abschnitt 9.1](#) im nächsten Kapitel ausführlich besprochen.

8.1. DAS ASYMMETRISCHE MOLEKÜL CO

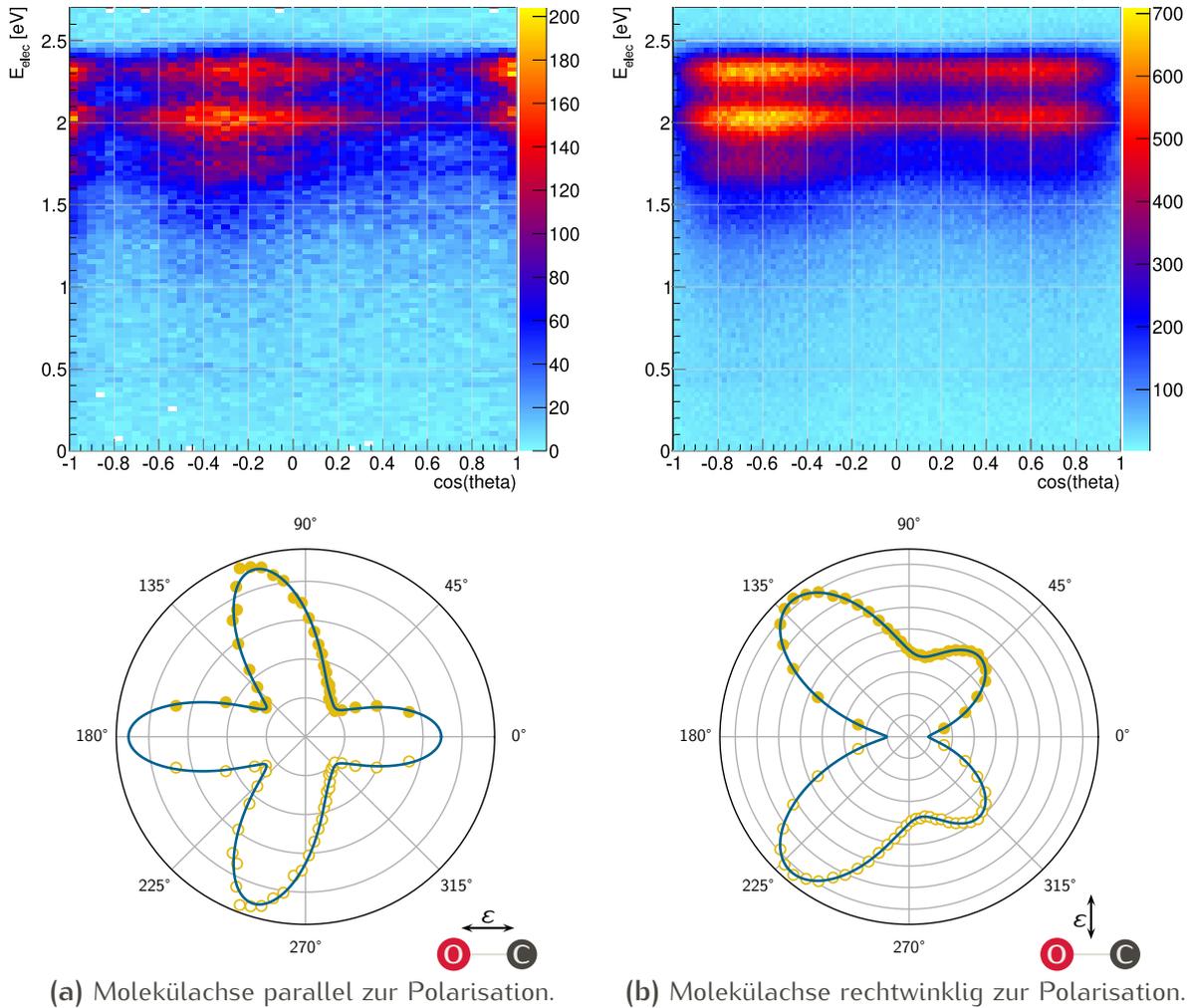


Abbildung 8.2.: Gemessene kinetische Energie E_{e_v} aufgetragen gegen den Kosinus des Emissionswinkels der Photoelektronen nach der C 1s-Ionisation von CO mit Photonen der Energie $E_\gamma = 298.6$ eV. Der Winkel ist relativ zur Molekülachse definiert, das Kohlenstoffatom zeigt dabei nach rechts (0°), das Sauerstoffatom nach links (180°). Dargestellt sind die Emissionswinkel in **a** für den Fall, dass das Molekül parallel (Zwischenwinkel $<20^\circ$) zur Polarisationsrichtung steht und in **b** für den Fall, dass die Molekülachse rechtwinklig zur Polarisationsrichtung ausgerichtet ist (Zwischenwinkel im Bereich 70° bis 110°). In der unteren Zeile ist jeweils die Polardarstellung der Intensitätsverteilung abhängig vom Emissionswinkel gezeigt. Die kinetische Energie der Ionen ist in allen Fällen beschränkt auf $KER > 10$ eV. Die blauen Linien zeigen den Verlauf der an die gemessenen Datenpunkte angepassten Legendrepolynome ($l_{max} = 7$).

denen die Aufbruchenergie der Ionen mehr als 10 eV beträgt. In dieser Darstellung liegt das CO-Molekül horizontal, das Kohlenstoffatom zeigt in Richtung 0° und das Sauerstoffatom in Richtung 180° . Der Polarwinkel ϑ ist nur von 0° bis 180° definiert. Da das System um die Molekülachse rotations- (σ) bzw. spiegelsymmetrisch (π) ist, wurden zur Abdeckung des kompletten Winkelbereiches in der bildlichen Darstellung die Messdaten an der Molekülachse gespiegelt. Die gespiegelten Punkte sind in den Polardarstellungen als hohle Datenpunkte dargestellt. An die gemessenen Emissionswinkelverteilungen wurden Legendrepolynome bis $l = 7$ angepasst. Die angepassten Funktionen sind als dunkelblaue Linien in die Polarverteilungen eingezeichnet.

In den Verteilungen ist in beiden Fällen eine Asymmetrie zu erkennen. Ein deutlich größerer Anteil der Elektronen wird in Richtung des Sauerstoff-Kerns emittiert. Laut Landers et al. ist dies begründet durch die Interferenz der direkten, vom Kohlenstoffkern ausgehenden Teilwelle mit der, die am benachbarten Sauerstoffkern gestreut wird [LWA⁺01]. Die Verteilungen sind weniger strukturiert als die von Landers et al. gemessenen. Dies leuchtet ein, da die Anregung im hier gemessenen Datensatz mit einem Impulsbetrag der Photoelektronen von $|\vec{p}_{e_y}| \leq 0.4$ a.u. deutlich abseits der von Landers et al. angeregten Shape-Resonanz liegt. Die kleineren Nebenmaxima der f -Wellenanteile sind daher im Vergleich zu [LWA⁺01, FIG. 2] nicht mehr sichtbar.

Betrachtet man die 2D-Histogramme in [Abbildung 8.2](#) genauer, so ist zu sehen, dass sich die Form der MFPADs abhängig von $\cos \vartheta$ für die unterschiedlichen Vibrationsniveaus ν' des CO C $1s^{-1}$ -Zustandes durchaus unterscheidet. Die relativen Intensitäten der Maxima ändern sich von Niveau zu Niveau. In [8.2a](#) fällt beispielsweise auf, dass das Maximum bei $\cos \vartheta = 1$ mit steigendem ν' immer kleiner wird und schließlich verschwindet. Das Intensitätsmaximum bei $\cos \vartheta = -1$ hingegen wird von $\nu' = 0$ zu $\nu' = 1$ stärker und dann zu höheren Vibrationsniveaus hin wieder schwächer. Auch im Fall $p_{rel} \perp \varepsilon$ ([8.2b](#)) ist eine Änderung der Intensitäten zu sehen: Das Verhältnis der Maxima bei $\cos \vartheta = -0.6$ und $\cos \vartheta = 0.6$ ändert sich mit steigendem Vibrationsniveau. Für steigende ν' wird die Verteilung der Intensitäten immer unsymmetrischer gegenüber dem Vibrationsgrundzustand.

Für eine genauere vibrationsaufgelöste Analyse der Emissionswinkelverteilungen der verschiedenen angeregten Niveaus wurde für Schritte auf der $\cos \vartheta$ -Achse nun jeweils das theoretische PCI-Profil von [ATÄC87] für die fünf im Spektrum erkennbaren Vibrationsniveaus berechnet, inkohärent überlagert und an das projizierte Spektrum angepasst. Dadurch sind für jeden Winkelschritt die Profile der einzelnen Vibrationsniveaus bekannt und es können nun die Spektren aus [8.2](#) nach Vibrationsniveau getrennt dargestellt werden. Um daraus MFPADs zu erhalten, wurde die Intensität für jedes Niveau über die Achse der Elektronenenergie integriert und pro Winkelschritt in Polarkoordinaten aufgetragen. An diese Verteilungen wurden Legendre-Polynome (siehe [Unterunterabschnitt 2.2.2](#)) angepasst. Die Verteilungen, die daraus resultieren, sind in [Abbildung 8.3](#) gezeigt. Dabei wurden die Intensitätsverteilungen auf die je-

8.1. DAS ASYMMETRISCHE MOLEKÜL CO

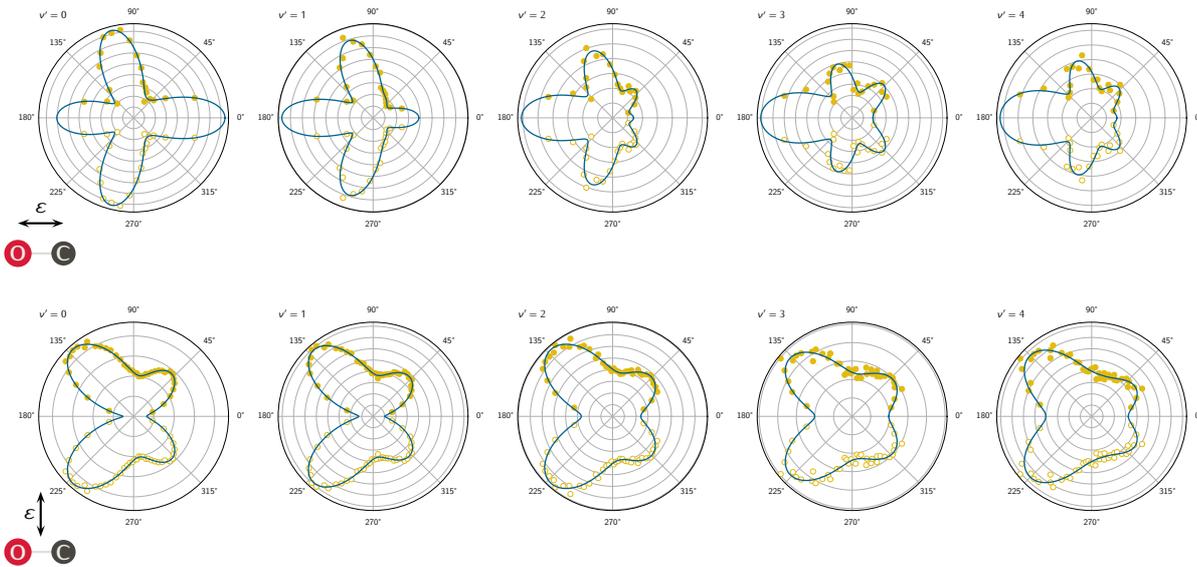


Abbildung 8.3.: Emissionswinkelverteilungen des Photoelektrons nach Ionisation aus dem CO C 1s-Orbital, aufgelöst nach dem Vibrationsniveau des $1s^{-1}$ -Zustandes, jeweils auf die maximale Intensität normiert. Von 0° bis 180° sind die durch Anpassung der PCI-Profile bestimmten Daten aufgetragen, die Punkte größer 180° ergeben sich aufgrund der Symmetrie des Systems durch Spiegelung an der Horizontalen. Es sind die MFPADs die Fälle $\vec{p}_{rel} \parallel \vec{\epsilon}$ in der oberen Zeile und $\vec{p}_{rel} \perp \vec{\epsilon}$ in der unteren Zeile dargestellt. Die durchgehenden Linien zeigen an die Verteilungen angepasste Legendre-Polynome bis $l_{max} = 7$.

weiligen Maxima normiert. In der oberen Zeile der Abbildung sind die MFPADs für eine parallel zur Polarisationsrichtung ausgerichtete Molekülachse gezeigt (σ), in der unteren Zeile für den Fall, dass sie senkrecht zur Polarisationsrichtung steht (π). Zur besseren Ansicht wurden auch hier die wie oben beschrieben ermittelten Datenpunkte (gefüllte Punkte) an der Horizontalen, also der Molekülachse, gespiegelt, um den vollen Winkelbereich abzudecken (hohle Datenpunkte).

Die Änderung der Intensität der Maxima in der Emissionswinkelverteilung, welche schon im 2D-Histogramm in [Abbildung 8.2](#) zu sehen war, wird in den vibrationsaufgelösten Verteilungen von [Abbildung 8.3](#) nun noch viel deutlicher. Für die parallele Ausrichtung von Molekülachse und Polarisierung fällt die Intensität des Maximums bei 0° mit steigendem Vibrationsniveau stark ab, bis es schließlich bei $v' = 3$ verschwunden ist. Dafür bilden sich mit steigendem v' bei $\approx 45^\circ$ zusätzliche Nebenmaxima aus. Auch das anfangs sehr starke Maximum bei $\approx 105^\circ$ wird mit steigendem v' immer schwächer, während die Intensität des Maximums bei 180° in Relation zu den anderen Maxima mit steigendem v' immer weiter ansteigt.

[Abbildung 8.4](#) zeigt die über den kompletten Winkel integrierten Intensitäten für die beiden Ausrichtungen von Molekülachse und Polarisationsrichtung zueinander (σ -

8. EMISSIONSWINKELVERTEILUNGEN

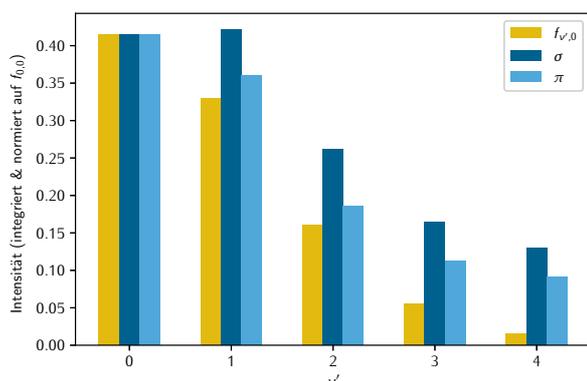


Abbildung 8.4.: Vergleich der aus [Abbildung 8.3](#) integrierten Intensität pro Vibrationsniveau für den Fall der σ -Anregung (dunkelblau), der π -Anregung (hellblau) und berechneter Franck-Condon-Faktoren (gelb) aus [CM76]. Die absoluten gemessenen Werte wurden jeweils auf den Literaturwert $f_{0,0}$ normiert.

Anregung, π -Anregung). Dazu sind die berechneten Franck-Condon-Faktoren $f_{v',0}$ aus [CM76] gelb eingezeichnet und die gemessenen Intensitäten wurden auf $f_{0,0}$ normiert. Die gemessenen Intensitäten unterscheiden sich für die verschiedenen Anregungskanäle, weichen zudem aber auch von den berechneten Franck-Condon-Faktoren ab. Die Abweichung von den berechneten Werten einerseits durch die Auswahl der Endzustände über die Einschränkung des KER-Bereichs zu erklären. Andererseits zeigt sich hier die Abhängigkeit des elektrischen Dipolmatrixelementes vom Kernabstand R , es handelt sich also nicht mehr um einen reinen Franck-Condon-Übergang.

Zum Vergleich sind in [Abbildung 8.5](#) Ergebnisse vorheriger Arbeiten zur C 1s-Photoionisation von CO gezeigt. [Abbildung 8.5a](#) zeigt bei verschiedenen Photonenenergien gemessene MFPADs, aufgelöst nach Vibrationsniveau des CO C 1s⁻¹-Zustandes. Dabei liegt das CO-Molekül horizontal, allerdings gespiegelt zu den Darstellungen in [Abbildung 8.3](#) mit dem Sauerstoffatom bei 0° und dem Kohlenstoffatom bei 180°. In allen Fällen ist der Polarisationsvektor parallel zur Molekülachse ausgerichtet. Es ist deutlich zu sehen, dass sich die Intensitäten der Maxima sowohl abhängig von Photonenenergie als auch abhängig vom Vibrationsniveau ändern. Die Energieabhängigkeit wird vor allem mit den berechneten Partialwellenanteilen von Plesiat et al. deutlich, welche in [Abbildung 8.5b](#) dargestellt sind. Oben ist die σ -Anregung, also der Fall paralleler Ausrichtung von Molekülachse und Polarisationsrichtung gezeigt, unten die π -Anregung, also der andere Extremfall für eine senkrechte Ausrichtung der Molekülachse zum Polarisationsvektor. In beiden Fällen ist zu sehen, dass sich die ausgehende Elektronenwelle mit steigendem Impulsbetrag des Photoelektrons aus mehr und mehr Partialwellen zusammensetzt. Dies liegt unter anderem daran, dass sich mit dem steigendem p_{e_v} beziehungsweise der steigenden Energie der Elektronen ihre de Broglie-Wellenlänge $\lambda_{dB} = h/p$ verkürzt. Dadurch ändert sich die Interaktion mit dem Molekülpotential. Die Beugung der aus der K-Schale des Kohlenstoffatoms emittierten Elektronen am benachbarten Sauerstoffatom wird etwa immer wahrscheinlicher, je näher die Wellenlänge der Elektronen dem internuklearen Abstand des CO-Moleküls kommt [PDM12b]. Die Zusammensetzung der ausgehenden

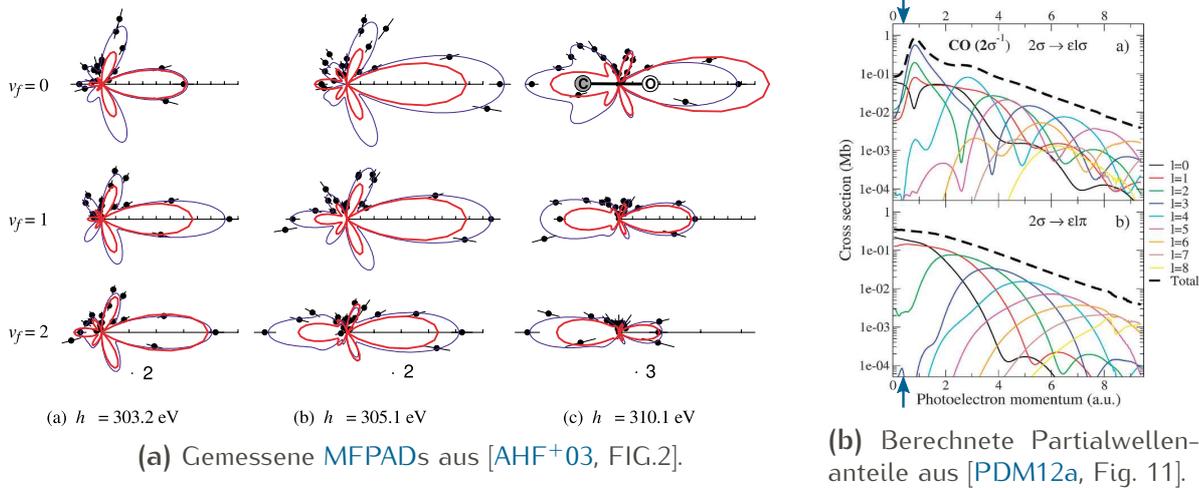


Abbildung 8.5.: Gemessene MFPADs und berechnete Partialwellenanteile der CO C 1s Photoelektronen. Die vibrationsaufgelösten MFPADs in a wurden für verschiedene Photonenenergien in der Nähe der Shape-Resonanz gemessen. In allen Fällen liegt die Molekülachse parallel zur Polarisationsrichtung. Bei den gemessenen Partialwellenanteilen in b ist sowohl eine deutliche Energieabhängigkeit zu erkennen als auch unterschiedliche Anteile abhängig von der Ausrichtung der Molekülachse zur Polarisation.

Elektronenwellen ist allerdings sehr unterschiedlich für die beiden Anregungen σ und π . Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Photoelektronen tragen einen Impuls von maximal 0.4 a.u.. Dieser Wert ist in [Abbildung 8.5b](#) mit blauen Pfeilen markiert. Dort lässt sich ablesen, dass für die π -Anregung weniger Partialwellenanteile und damit niedrigere Drehimpulscomponenten zu erwarten sind als für die σ -Anregung. Auch Landers et al. beobachteten in [LWA+01], dass im Falle der π -Anregung weniger hohe Drehimpulscomponenten zur Verteilung beitragen.

Da Beugung und Streuung einer ausgehenden Elektronenwelle mit dem Verhältnis der de Broglie-Wellenlänge λ_{dB} des Elektrons und dem Kernabstand R des Moleküls zusammenhängen, ist auch ersichtlich, dass sich die MFPADs der Photoelektronen mit steigendem Vibrationsniveau des 1s-Lochzustandes ändern. Die mittleren internuklearen Abstände der Vibrationsanregungen sind unterschiedlich, im Falle der C 1s-Ionisation des CO-Moleküls wachsen sie für höhere Vibrationsanregungen v' [SCJD04]. Entsprechend sinkt auch die energetische Position der Shape-Resonanz zu kleineren Anregungsenergien hin. Adachi et al. bezifferten die Verminderung der Position der Shape-Resonanz pro Steigerung der Vibrationsanregung v' um eins mit einem Wert von 2 eV [AHF+03]. Die Analyse der vibrationsaufgelösten Photoelektronenemissionswinkelverteilungen in [Abbildung 8.3](#) zeigt, dass diese vor allem für die σ -Anregung mit steigendem v' tatsächlich strukturierter werden. Der Anteil höherer Drehimpulscomponenten steigt also mit steigendem internuklearen Abstand.

Dies erklärt das für die f -Welle ($l = 3$) charakteristische Nebenmaximum, welches in den Emissionswinkelverteilungen für den Fall der σ -Anregung ab $\nu' = 2$ auftaucht. Das [MFPAD](#) wird mit steigendem ν' den an der Position der σ Shape-Resonanz gemessenen Verteilungen von Adachi et al. in [Abbildung 8.5a](#) immer ähnlicher.

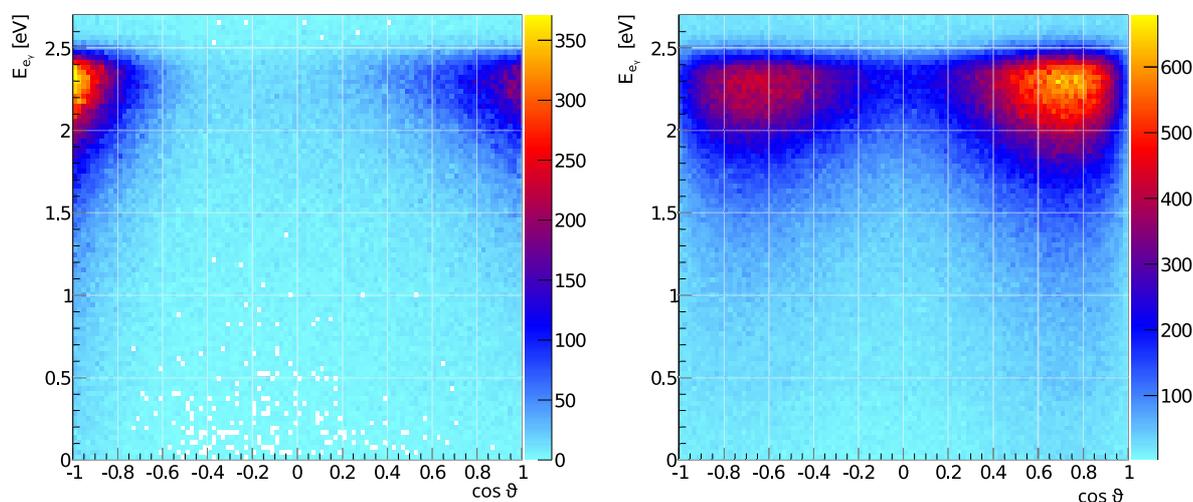
8.1.1. CO-Photoionisation aus der Sauerstoff K-Schale

Für die Photoionisation aus dem O $1s$ -Orbital des CO-Moleküls verhält sich dieser Zusammenhang der Position der Shape-Resonanz in Abhängigkeit vom Niveau der Vibrationsanregung jedoch genau entgegengesetzt [[MFK⁺03](#), [HNT⁺06](#)]. Hier nimmt der internukleare Abstand mit steigender Vibrationsanregung ab und dadurch steigt die Energie, bei der die Shape-Resonanz angeregt wird.

Die Gleichgewichtsabstände der beiden Zustände CO C $1s^{-1}$ und CO O $1s^{-1}$ unterscheiden sich um 0.1 Å (siehe [Unterabschnitt 9.3.3](#)). Auch die [MFPADs](#) der Photoelektronen nach C- und O-K Schalenionisation sollten sich also unterscheiden. Zudem wird nun die Elektronenwelle am anderen Zentrum des asymmetrischen Moleküls erzeugt und die positive Ladung, welche das elektrische Potential des Molekülions, in dem sich die Elektronenwelle bewegt, mitformt, befindet sich nun am Kern des Sauerstoffatoms. All dies beeinflusst die Interaktion der Elektronenwelle mit dem Molekülpotential.

[Abbildung 8.6](#) zeigt die Spektren der Photoelektronenenergie aufgetragen gegen den Kosinus des Polarwinkels ϑ der Photoelektronenimpulse im molekülfesten Koordinatensystem zum Vergleich mit den Spektren nach Photoionisation aus dem $1s$ -Orbital des Kohlenstoffkerns in [Abbildung 8.2](#). Schon im 2D-Histogramm sind deutliche Unterschiede bei der Ionisation aus den K-Schalen der beiden unterschiedlichen Kerne zu sehen. Die Spektren der Elektronenenergie unterscheiden sich aufgrund des kleineren energetischen Abstandes der Vibrationsniveaus des O $1s^{-1}$ -Zustandes von 230 meV und der größeren natürlichen Linienbreite [[PLF⁺07](#), 4]. Die einzelnen Anregungen sind daher im Spektrum nicht mehr deutlich getrennt wie etwa im Falle des CO C $1s^{-1}$ -Zustandes. Doch auch die Verteilung entlang der Polarwinkelachse unterscheidet sich deutlich von der in [Abbildung 8.2](#). Für den Fall der σ -Anregung ([Abbildung 8.6a](#)) ist das Maximum bei $\cos \vartheta = -0.3$ oder 105° komplett verschwunden. Im Fall der π -Anregung ([Abbildung 8.6b](#)) sind die Intensitäten der beiden Maxima umgekehrt verteilt.

Auch für diese Messung wurden die Verteilungen, welche in [Abbildung 8.6](#) als Summe zu sehen sind, nach dem Vibrationsniveau des Anfangszustandes aufgeteilt. Dazu wurden auch hier entlang der $\cos \vartheta$ -Achse Intervalle festgelegt, innerhalb derer die Modellfunktion, welche Anteile aller Vibrationsniveaus enthält, an das Spektrum der Elektronenenergie angepasst wurde (siehe [Abschnitt 7.4](#)). Anschließend wurden die



(a) Molekülachse parallel zur Polarisation.

(b) Molekülachse rechtwinklig zur Polarisation.

Abbildung 8.6.: Gemessene Energie aufgetragen gegen den Kosinus des Emissionswinkels der Photoelektronen nach der O 1s-Ionisation von CO ($E_y = 545.06$ eV). Der Winkel ist relativ zur Molekülachse definiert, das Kohlenstoffatom zeigt dabei nach rechts ($\cos \vartheta = 1$), das Sauerstoffatom nach links ($\cos \vartheta = -1$). Dargestellt sind die Emissionswinkel in (a) für den Fall, dass das Molekül parallel (Zwischenwinkel $< 20^\circ$) zur Polarisationsrichtung steht und in (b) für den Fall, dass die Molekülachse rechtwinklig zur Polarisationsrichtung ausgerichtet ist (Zwischenwinkel im Bereich 70° bis 110°).

Profile der einzelnen Vibrationsniveaus im Spektrum für jedes Intervall berechnet. Die summierte spektrale Intensität dieses berechneten Profils wurde anschließend für jeden Schritt in $\cos \vartheta$ in polaren Koordinaten dargestellt. Es ergeben sich die in [Abbildung 8.7](#) gezeigten vibrationsaufgelösten Emissionswinkelverteilungen. Auch hier ist in der oberen Zeile der Fall der σ -Anregung zu sehen ($\vec{p}_{rel} \parallel \vec{\epsilon}$) und in der unteren Zeile der Fall der π -Anregung ($\vec{p}_{rel} \perp \vec{\epsilon}$). Zur Erfüllung der „Axial Recoil Approximation“ wurden auch diese Ereignisse auf solche beschränkt, bei denen die Aufbruchenergie **KER** der Ionen größer 10 eV ist.

Der Vergleich der **MFPADs** für den Fall der senkrechten Ausrichtung von Polarisationsvektor und Molekülachse mit denen, welche nach C K-Schalenionisation gemessen wurden ([Abbildung 8.3](#)) zeigt fast exakt gespiegelte Verteilungen. Dies leuchtet ein, da die Emission des Elektrons wie oben beschrieben nun aus dem anderen Atom erfolgt. Jedoch fällt auf, dass das Minimum bei 90° für die O 1s Ionisation deutlicher ist. Mit steigender Vibrationsanregung ν' werden die Minima immer mehr aufgefüllt. Dies liegt jedoch auch darin begründet, dass aufgrund der geringeren Intensität die Varianz bei der Anpassung der **PCI**-Profile an die Datenpunkte größer wird. Die relativen

8. EMISSIONSWINKELVERTEILUNGEN

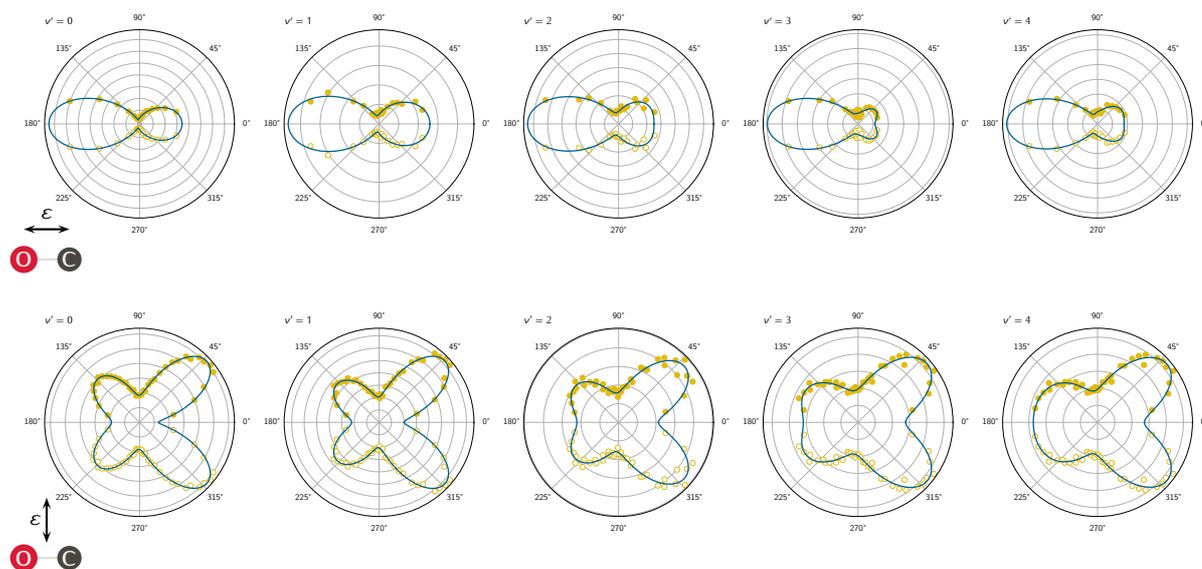


Abbildung 8.7.: Emissionswinkelverteilungen des Photoelektrons nach Ionisation aus dem O $1s$ -Orbital, aufgelöst nach dem Vibrationsniveau des $1s^{-1}$ Zustandes von CO analog zu [Abbildung 8.3](#). Die Ereignisse sind auf solche beschränkt, bei denen die Bedingung $KER > 10$ eV erfüllt ist. Es sind die MFPADs für $\vec{p}_{rel} \parallel \vec{E}$ in der oberen Zeile und für $\vec{p}_{rel} \perp \vec{E}$ in der unteren Zeile dargestellt. Die durchgehenden Linien zeigen an die Datenpunkte angepasste Legendrepolynome.

Intensitäten der Maxima insgesamt ändern sich jedoch auch hier nicht.

Auch bei paralleler Ausrichtung von Molekülachse und Polarisationsvektor \vec{E} ist die Änderung der Emissionswinkelverteilungen abhängig von v' weniger auffällig als im Falle der CO C $1s$ -Ionisation. Es lässt sich allerdings beobachten, dass bei Anregung in $v' = 1$ das Maximum bei 0° zunächst relativ zu dem bei 180° wächst. Ab $v' = 2$ schrumpft es allerdings zu höheren Vibrationsniveaus hin immer weiter, bis es schließlich nahezu verschwindet. Dabei bildet sich stattdessen ein kleines Nebenmaximum bei $\approx 40^\circ$ aus.

Zum Vergleich mit [Abbildung 8.4](#) sind in [Abbildung 8.8](#) die aus [8.3](#) über die kompletten Winkel integrierten Intensitäten pro Vibrationsniveau des Anfangszustandes im Vergleich mit den berechneten Werten aus [CM76] gezeigt. Hier weichen nicht nur die Intensitäten für die σ - und π -Anregung stärker voneinander ab als im Falle der C $1s$ -Ionisation von CO. Auch ist die Abweichung von den berechneten Franck-Condon-Faktoren deutlicher. Dies ist ein Hinweis darauf, dass im Falle der CO O $1s$ -Ionisation der Einfluss des abstandsabhängigen elektronischen Matrixelementes größer ist als im Falle der CO C $1s$ -Ionisation.

In [Abbildung 8.9](#) sind zum Vergleich berechnete 3D-MFPADs sowie die Anteile der Partialwellen für Photonenenergien von der Ionisationsschwelle bis 1.1 keV von Plesi-

8.1. DAS ASYMMETRISCHE MOLEKÜL CO

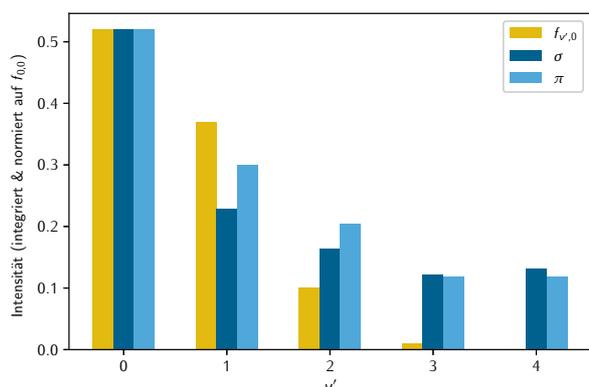


Abbildung 8.8.: Vergleich der aus [Abbildung 8.7](#) integrierten Intensität pro Vibrationsniveau für den Fall der σ -Anregung (dunkelblau), der π -Anregung (hellblau) und berechneter Franck-Condon-Faktoren (gelb) aus [CM76].

at et al. gezeigt [PDM12b]. Die 3D-MFPADs sind nur bedingt mit den hier gemessenen Verteilungen in [Abbildung 8.7](#) zu vergleichen, da sie für höhere Photonenenergien berechnet wurden. Als niedrigste Photonenenergie wurde dort in den Fällen (a) die Schwelle der Shape-Resonanz gewählt. Die Rechnung zeigt aber einen Unterschied für die σ und π -Anregungen, welcher auch in den hier gemessenen Daten zu sehen ist: Die Emissionswinkelverteilung der Photoelektronen ändert sich deutlich für verschiedenen Vibrationsniveaus im Falle der σ -Anregung, im Falle der π -Anregung bleibt sie jedoch fast gleich. Auch ist in den Darstellungen der Partialwellenanteile zu sehen, dass für den Fall der σ -Anregung bei gleicher Photonenenergie höhere Drehimpulsanregungen l der ausgehenden Elektronenwelle möglich sind als im Fall der π -Anregung.

Vergleicht man die Beträge der Partialwellenanteile des Gesamt-Wirkungsquerschnittes in den beiden Fällen abhängig vom Vibrationsniveau v' , so bestätigt dies die Vermutung vom Anfang dieses Abschnittes: Im Gegensatz zu dem Fall der CO C 1s-Photoionisation sind die Partialwellenanteile höherer Drehimpulse im Bezug zum Gesamtquerschnitt im vibrationsangeregten Zustand $v' = 2$ kleiner als im Vibrationsgrundzustand. Tatsächlich führt die Vibrationsanregung also aufgrund der Änderung des internuklearen Abstandes für die ausgehende Elektronenwelle zu weniger Aufnahme von Drehimpuls durch Interaktion mit dem Molekülpotential.

8. EMISSIONSWINKELVERTEILUNGEN

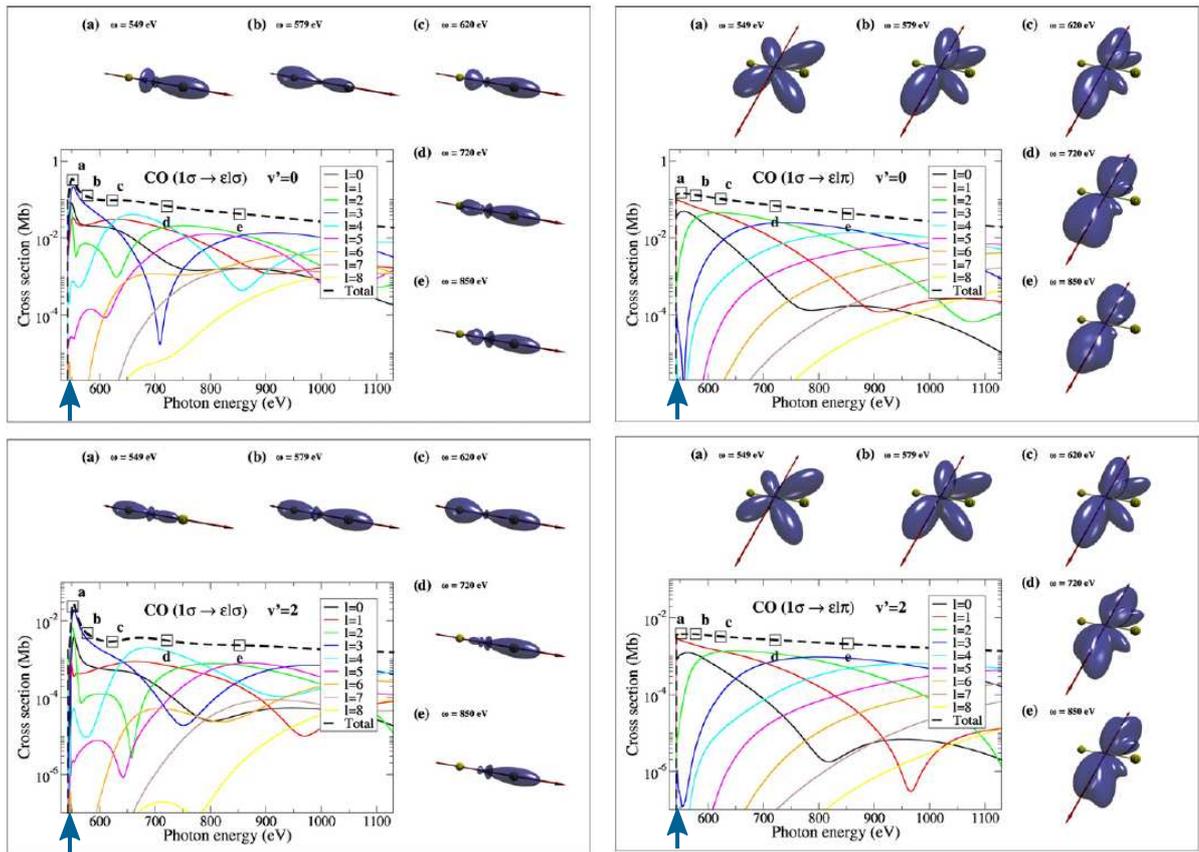


Abbildung 8.9.: Berechnete MFPADs und berechnete Partialwellenanteile am Gesamt-Wirkungsquerschnitt der CO C 1s Photoelektronenemission von Plesiat et al. [PDM12b, Figure 7]. Die vibrationsaufgelösten 3D-MFPADs sind für verschiedene Photonenenergien dargestellt. Für die Abbildungen links liegt die Molekülachse parallel zur Polarisation der Photonen, rechts stehen Molekülachse und Polarisation senkrecht aufeinander. Die oberen Abbildungen gelten für den Vibrationsgrundzustand $v' = 0$ und die unteren für den zweiten angeregten Vibrationszustand $v' = 2$. Zusätzlich zu den 3D-MFPADs sind die Partialwellenanteile in Abhängigkeit von der Photonenenergie aufgetragen. Mit blauen Pfeilen ist die im Rahmen dieser Arbeit eingestellte Photonenenergie von 545.06 eV markiert.

8.2. Das homonukleare Molekül N₂

Das ebenfalls zweiatomige Stickstoffmolekül N₂ unterscheidet sich vom Kohlenstoffmonoxid vor allem durch seine Symmetrie. Als lineares, homonukleares Molekül gehört es zur Symmetriegruppe $D_{\infty h}$. Es ist damit zusätzlich zur Rotationssymmetrie spiegelsymmetrisch zu einer Ebene, welche senkrecht auf der Molekülachse steht und den Masseschwerpunkt beinhaltet. Da die Kerne nicht unterscheidbar sind, ist es gleich wahrscheinlich, dass die Ionisation aus dem 1s-Orbital des einen oder des anderen Stickstoffkerns erfolgt. Folglich muss die Emission des Elektrons als kohärente Überlagerung der Emission aus den 1s-Orbitalen der beiden Stickstoffkerne angesehen werden. Dies führt dazu, dass auch die Emissionswinkelverteilungen der Photoelektronen symmetrisch zur Spiegelebene sind. Die Koeffizienten der ungeraden Legendrepolynome zur Anpassung an die gemessenen Verteilungen werden daher gleich null gesetzt. Aus der Symmetrie ergibt sich zudem die energetische Aufspaltung in die Zustände mit Wellenfunktion *gerader* und *ungerader* Parität (siehe 2.1.4, *Parität*), welche in der folgenden Analyse berücksichtigt werden müssen. Aufgrund der unterschiedlichen Wellenfunktionen der $1\sigma_g$ - und $1\sigma_u$ -Elektronen unterscheiden sich je nach angeregtem Zustand die Drehimpulse, welche zu den Wellenfunktionen der Photoelektronen beitragen. Aufgrund der Auswahlregeln tragen paritätsabhängig lediglich ungerade- beziehungsweise gerade l als Partialwellen zum emittierten Photoelektron bei [RBC⁺05]. Dies führt in Folge zu unterschiedlichen Emissionswinkelverteilungen [LCS⁺06].

Auch der Effekt der Shape-Resonanz (siehe 2.2.2, *Shape-Resonanzen*) unterscheidet sich für die Ionisation aus den 1σ -Zuständen unterschiedlicher Parität. Die N₂ 1s Shape-Resonanz entspricht dem temporären Einfangen der Elektronenwellen in einem $3\sigma_u$ -Orbital [HKR⁺01]. Aufgrund der Dipol-Auswahlregeln (siehe 2.2.1, *Auswahlregeln*) kann die Shape-Resonanz nur bei der Ionisation aus dem N₂ N $1\sigma_g$ -Orbital beobachtet werden. Umfassende Rechnungen zeigen allerdings, dass ein kleiner Resonanzeffekt aufgrund der Kopplung der nahe aneinander liegenden *gerade*- und *ungerade*-Kanäle auch bei der Ionisation aus dem N₂ N $1\sigma_u$ Orbital beobachtet werden kann [LL01]. Dies wurde experimentell von Hergenbahn et al. bestätigt. Der Effekt der Shape-Resonanz ist im $1\sigma_g$ -Ionisationskanal deutlich stärker als bei der Photoionisation aus N₂ N $1\sigma_u$, wo das Maximum experimentell kaum beobachtbar ist. Auch die Position des Resonanzmaximums unterscheidet sich für die 1σ -Zustände unterschiedlicher Parität leicht [HKR⁺01, Figure 5].

Die vibrationsaufgelösten Photoelektronenemissionswinkelverteilungen im Fall der Photoionisation aus dem N₂ 1σ Orbital wurden analog zum Fall der CO O 1s-Daten über die Anpassung der Modellfunktion ermittelt (siehe [Unterabschnitt 7.4.3](#)). Im Gegensatz zu der Messung an Kohlenstoffmonoxid musste hier keine Einschränkung der Ionen-Aufbruchsenergie vorgenommen werden, da die Axial Recoil Approximation für den gesamten durch die Messung zugänglichen KER-Bereich erfüllt ist [WJH⁺01].

Abbildung 8.10 zeigt in der oberen Zeile die integrierten Emissionswinkelverteilungen für die beiden Ausrichtungen $\vec{p}_{rel} \parallel \vec{\epsilon}$ und $\vec{p}_{rel} \perp \vec{\epsilon}$. Darunter sind die aus den Gesamtspektren der gemessenen Daten extrahierten Emissionswinkelverteilungen aufgelöst nach Parität und Vibrationsanregung des Anfangszustandes aufgetragen. Es konnte neben der des Grundzustandes jeweils nur die Emissionswinkelverteilung des ersten vibrationsangeregten Zustandes bestimmt werden, da mit steigendem Vibrationsniveau der Beitrag des entsprechenden Zustandes zum Gesamtspektrum stark sinkt. Dies führt aufgrund der geringeren Intensität zu größeren Varianzen in der Anpassung des Modells und damit zu einer geringeren Auflösung der gezeigten Verteilungen für höhere Vibrationsniveaus.² Die Molekülachse liegt in allen Verteilungen horizontal, die Kerne zeigen damit in Richtung 0° und 180° . Für die Messdaten in den Verteilungen der linken Hälfte der Abbildung sind Molekülachse \vec{p}_{rel} und Polarisationsrichtung des Lichts $\vec{\epsilon}$ parallel zueinander ausgerichtet (σ -Kanal), für die rechten Hälfte stehen sie senkrecht zueinander (π -Kanal). Es sind die aus den gemessenen Spektren durch Anpassung der kohärenten Überlagerung der einzelnen PCI-Profile (Einstellungen wie in [Unterabschnitt 9.3.4](#)) extrahierten Datenpunkte dargestellt sowie als durchgehende Linie eine Anpassung von Legendrepolyomen ($l = 0, 2, 4, 6$) an diese Datenpunkte. Die Ordnung l der anzupassenden Legendrepolyome wurde analog zu den Rechnungen von Shigemasa et al. [[SAOY95](#)] gewählt, wo die Beiträge von Drehimpulscomponenten zur Photoelektronenwellenfunktion betrachtet wurden.

Die Unterschiede, welche sich durch die Ausrichtung der Molekülachse zur Polarisationsrichtung ergeben, wurden bereits in den vorherigen Abschnitten besprochen. Deutlich zu sehen sind allerdings auch die signifikanten Unterschiede der Emissionswinkelverteilungen für die beiden verschiedenen Zustände *gerader* und *ungerader* Parität. Vor allem in den Verteilungen des Vibrationsgrundzustandes ist deutlich zu sehen, dass die Maxima und Minima der Verteilungen für diese beiden Fälle an unterschiedlichen Winkelpositionen liegen. So ist im Falle der σ -Anregung für die Ionisation aus dem $1\sigma_g$ -Orbital des Stickstoffmoleküls deutlich zu sehen, dass sich die für die σ -Shape-Resonanz charakteristischen f -Wellen Nebenmaxima ausbilden. Im Fall der der Anregung aus dem *ungerade*-Orbital sind solch hohe Drehimpulsbeiträge offensichtlich nicht angeregt. Dies ändert sich für den ersten vibrationsangeregten Zustand, bei dem in der Emissionswinkelverteilung die Nebenmaxima deutlich zu sehen sind.

Die Emissionswinkelverteilung der Photoelektronen aus dem $1\sigma_u$ -Orbital im Falle der π -Anregung ($\vec{p}_{rel} \perp \vec{\epsilon}$) mit dem Minimum bei 90° und zwei Maxima bei 45° und 135° ist, bezieht man die Molekülsymmetrie in die Betrachtung ein, sehr ähnlich zu derjenigen, welche bei der $1s$ -Photoionisation von CO zu beobachten war (siehe [Abbildung 8.2b](#) und [Abbildung 8.6b](#)). Werden die Photoelektronen allerdings aus dem

²Siehe dazu auch die Photoelektronenenergiespektren von N_2 in [Abbildung 9.5](#) auf Seite 200 sowie [Tabelle 9.2](#) im nächsten Kapitel.

8.2. DAS HOMONUKLEARE MOLEKÜL N₂

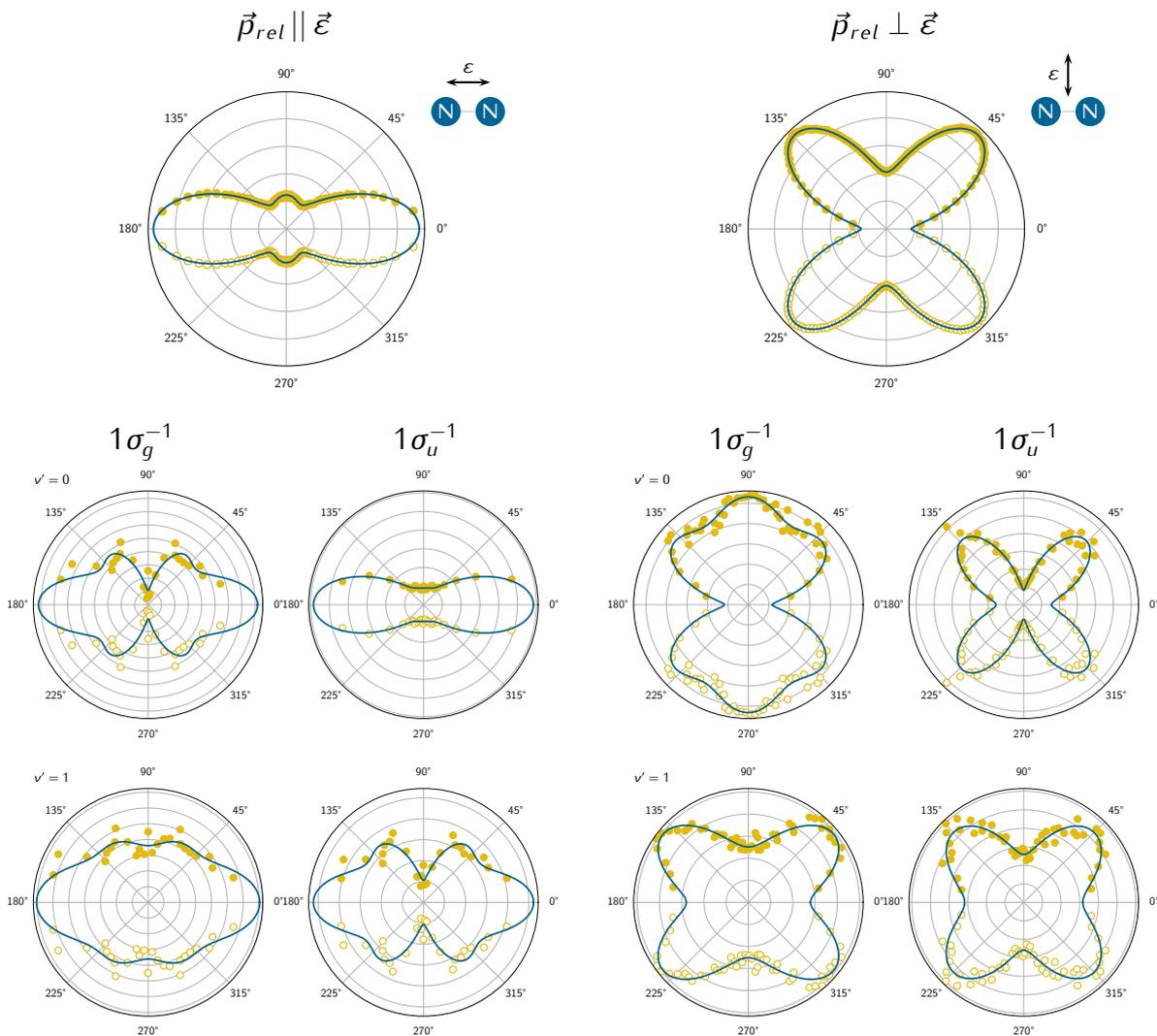
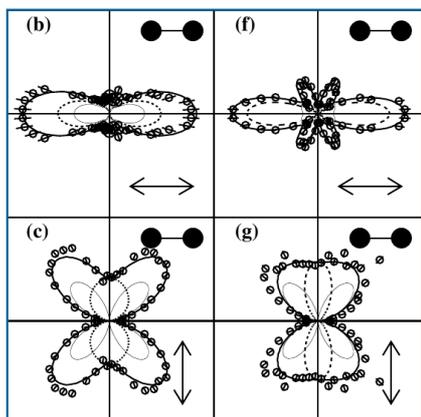
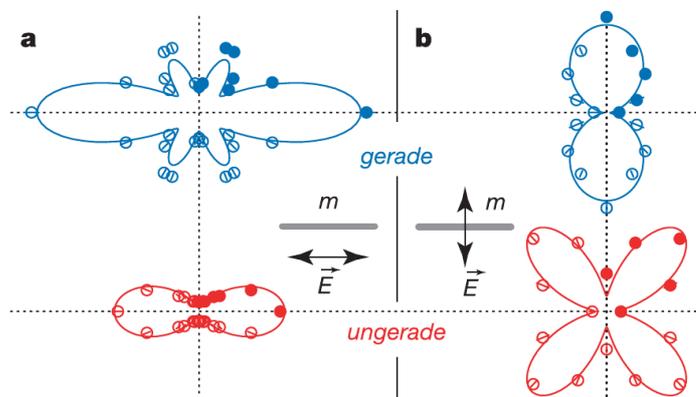


Abbildung 8.10.: Molecular Frame Photoelectron Angular Distributions nach Ionisation mit Photonen der Energie 412.25 eV ($E_{e\gamma} \approx 2.5$ eV). Die Molekülachse \vec{p}_{rel} liegt in allen Fällen horizontal. Gemessen wurden die gefüllten Datenpunkte von 0° bis 180° , bei den hohlen Punkten handelt es sich um eine Spiegelung, welche aufgrund der Symmetrie erlaubt ist. Die Verteilungen in der oberen Zeile sind die über die $1\sigma^{-1}$ -Anfangszustände gerader und ungerader Parität und die angeregten Vibrationsniveaus v' integriert dargestellt. Darunter wurden diese Beiträge nach Parität und v' des jeweiligen Zustandes aufgelöst. Die Auflösung der Anfangszustände wurde durch die Anpassung von PCI-Profilen (kohärente Überlagerung) an die Messdaten realisiert. Die Emissionswinkelverteilungen in den drei Zeilen entsprechen jeweils dem Vibrationsgrundzustand und den ersten beiden Vibrationsanregungen des Anfangszustandes. Die Verteilungen sind für die Ausrichtung der Molekülachse parallel und senkrecht zur Polarisationsrichtung $\vec{\epsilon}$ der Photonen gezeigt und aufgelöst nach $1\sigma^{-1}$ -Anfangszuständen gerader und ungerader Parität. An die Messdaten wurde eine Summe über gerade Legendrepolynome bis $l_{max} = 6$ angepasst (blaue Linien).

8. EMISSIONSWINKELVERTEILUNGEN



(a) Gemessene MFPADs, $E_{e\nu} = 2\text{ eV}$ links und 9 eV rechts aus [JWL+02, FIG. 3].



(b) Paritätsaufgelöste MFPADs, gemessen im Bereich der Shape-Resonanz $E_{e\nu} = 9\text{ eV}$ aus [RBC+05, Figure 2].

Abbildung 8.11.: Gemessene MFPADs (a,b) aus Arbeiten zur K-Schalen Photoionisation von N_2 zum Vergleich mit [Abbildung 8.10](#). Die Emissionswinkelverteilungen sind stark abhängig von der Parität g/u des 1σ -Zustandes und der Elektronenenergie $E_{e\nu}$.

$1\sigma_g$ -Orbital emittiert, ist ein deutliches Maximum bei 90° zu sehen. Die Nebenmaxima in der Verteilung sind auch an einer anderen Position als Position als im *ungerade*-Fall. Sie sind unter den Winkeln $\approx 40^\circ$ und $\approx 140^\circ$ zu beobachten. Für die höheren Vibrationsanregungen schrumpft das Hauptmaximum unter 90° und die vorherigen Nebenmaxima treten deutlicher hervor.

Zur Einordnung der Verteilungen in [Abbildung 8.10](#) zeigt [Abbildung 8.11](#) einen Einblick in vorausgehende experimentelle und theoretische Arbeiten zu paritäts- und vibrationsaufgelösten Photoelektronenemissionswinkelverteilungen von N_2 . Die [Abbildung 8.11a](#) zeigt dabei die summierten Emissionswinkelverteilungen des Photoelektrons nach K-Schalenionisation von N_2 für die zwei Photoelektronenenergien $E_{e\nu} = 2\text{ eV}$ (b, c) und $E_{e\nu} = 9\text{ eV}$ (f, g) jeweils für den Fall der σ - (b, f) und der π -Anregung (c, g). Ergebnisse theoretischer Rechnungen der Beiträge der Zustände *gerader* und *ungerader* Parität sind in den Verteilungen mit eingezeichnet. Hier tritt besonders der Unterschied für den Fall der π -Anregung hervor.

[Abbildung 8.11b](#) zeigt gemessene Photoelektronenemissionswinkel von Rolles et al. aus dem Jahr 2005 für eine Photoelektronenenergie $E_{e\nu}$ von 9 eV , also auf der σ -Shape-Resonanz des Stickstoffmoleküls [RBC+05]. Die jeweiligen Verteilungen ähneln stark den im Rahmen dieser Arbeit gemessenen für den Vibrationsgrundzustand in [Abbildung 8.10](#). Dies ist nicht weiter verwunderlich, da dieser doch den bei weitem größten Beitrag zum Spektrum liefert. Verschieden starke Ausprägungen der Maxima sind vor allem im σ -Kanal abhängig von den verschiedenen Photonenenergien. Aufgrund des Abstandes zur Shape-Resonanz sind die f -Wellenmaxima in [Abbildung 8.10](#)

nicht so groß wie in den Daten von Rolles et al. Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Emissionswinkelverteilungen weichen von denen von Rolles et al. jedoch vor allem für $1\sigma_g^-$, $\vec{p}_{rel} \perp \vec{\epsilon}$ ab. Die Verteilung in [Abbildung 8.10](#) weist bei Winkeln von $\approx 40^\circ$ und $\approx 140^\circ$ deutliche Nebenmaxima auf. Dies kann einerseits an einer unzureichenden Trennung der Beiträge von $1\sigma_g^{-1}$ und $1\sigma_u^{-1}$ liegen. Andererseits liegen die Maxima in der Verteilung von $1\sigma_u^{-1}$ im Gegensatz zu der von $1\sigma_g^{-1}$ bei Winkeln größer 45° und kleiner 135° . Der Verdacht, dass der Unterschied zwischen den hier gemessenen Daten und denen von Rolles et al. auch an kleineren Photoelektronenenergie liegt, ist also durchaus begründet.

Die Entwicklung der Verteilungen in [Abbildung 8.10](#) vom Vibrationsgrundzustand zum ersten vibrationsangeregten Zustand $v' = 1$ lässt sich ähnlich wie für die Emissionswinkelverteilungen der CO C K-Photoelektronen erklären. Auch bei der Anregung von höheren Vibrationsniveaus des Stickstoffmoleküls vergrößert sich der mittlere internukleare Abstand der beiden Kerne [[PDM12b](#), 3.2]. Dadurch verschiebt sich auch hier die Position der Shape-Resonanz zu kleineren Energien hin [[DDW79](#)]. Dieser Effekt ist am besten für den relativ gut aufgelösten Fall $1\sigma_u^{-1}$ im σ -Kanal zu sehen.

8.3. Symmetriebrechungen im CO₂-Molekül

Auch das lineare Molekül Kohlenstoffdioxid ist sowohl rotationssymmetrisch als auch spiegelsymmetrisch zu der Ebene senkrecht zur Molekülachse, welche das Kohlenstoffatom und damit den Masseschwerpunkt des Moleküls einschließt. Damit gehört es zur Symmetriegruppe $D_{\infty h}$ (linear mit Spiegelebene wie die homonuklearen Moleküle N₂ oder O₂, siehe auch [Abschnitt 2.1](#)). Die Ionisation aus dem 1s-Orbital eines der Sauerstoffatome des CO₂-Moleküls bedeutet also nicht direkt eine Symmetriebrechung. Wie bei der N 1s-Ionisation des Stickstoffmoleküls ist dieses Loch nicht lokalisiert, sondern es besteht eine kohärente Überlagerung der 1s-Löcher an den beiden spiegelsymmetrisch angeordneten Atomen.

Im Gegensatz zu den bisher betrachteten zweiatomigen Molekülen Stickstoff und Kohlenstoffmonoxid sind im Falle des Kohlenstoffdioxids durch die drei Kerne und zwei Bindungen weitere Freiheitsgrade der Vibrationsanregung vorhanden, dies kann zu einer Symmetriebrechung führen. Es können vier Vibrationsmoden angeregt werden, die symmetrische Streckschwingung ν'_1 , zwei entartete Biegeschwingungen ν'_2 und die asymmetrische Streckschwingung ν'_3 (siehe [Unterabschnitt 2.1.3](#), [KKM⁺97]). Eine Ionisation aus dem C 1s-Orbital des Kohlenstoffdioxids führt vornehmlich zur Anregung der symmetrischen Streckschwingung ν'_1 . Die Ionisation aus dem O 1s-Orbital regt hingegen eine fast ausschließlich die asymmetrische Streckschwingung ν'_3 an, wie Kivimäki et al. ausführen [KKM⁺97]. In beiden Fällen bleibt das Molekül linear.

Die Vibrationsanregung in die asymmetrische Streckmode ν'_3 , welche aufgrund der vibronischen Kopplung der fast entarteten *gerade* und *ungerade*-Zustände des O 1s-Orbitals angeregt werden kann [DC77, KKM⁺97] (siehe auch [Abschnitt 2.1.3](#)), verzerrt nun allerdings das vormals spiegelsymmetrische Molekülpotential. Eine der C-O Bindungen wird dabei gedehnt und die andere verkürzt. Die Spiegelsymmetrie geht verloren, die Symmetrie des Moleküls wird nun lediglich durch die reine Rotationsgruppe $C_{\infty v}$ beschrieben. Dadurch sind die beiden Sauerstoffkerne des CO₂-Moleküls nun unterscheidbar geworden. Das K-Schalenloch ist nicht mehr delokalisiert, sondern kann einem der Sauerstoffkerne zugeordnet werden. Allerdings besteht noch immer eine inkohärente Überlagerung zweier entgegengesetzter asymmetrischen Streckschwingungen, bei denen die 1s-Löcher an jeweils einem der beiden Sauerstoffkerne lokalisiert sind [KKM⁺97]. Diese Symmetrie wird durch den Messprozess gebrochen, bei dem zwei unterschiedliche Fragmente detektiert werden: Nach dem Auger-Zerfall des 1s-Lochzustandes bricht das Molekül aufgrund der beiden positiven Ladungen auf. Gemessen werden ein O⁺- und ein CO⁺-Fragment. Es kann angenommen werden, dass die längere der beiden Bindungen bricht, wenn die beiden Fragmente direkt dissoziieren [SUF⁺05, LFL⁺12]. Zerfällt das CO₂⁺⁺-Ion über Prädissoziation, so ist die Wahrscheinlichkeit zum Brechen der Bindung auf beiden Seiten etwa gleich [LFL⁺12]. Mit der Messung der ionischen Fragmente wird also daher die Überlagerung der

beiden Schwingungen aufgehoben und die Position des O 1s-Lochs in einigen Fällen festgelegt.

Im Falle der angeregten asymmetrischen Streckschwingung $(0, 0, \nu'_3)$ wird die ausgehende Elektronenwelle also in einem asymmetrischen Potential gestreut, bevor der Auger-Zerfall stattfindet und die doppelte positive Ladung zur Coulomb-Explosion des Moleküls führt. Befindet sich das Molekül jedoch im Vibrationsgrundzustand des O 1s-Lochzustandes $(0, 0, 0)$, so kann davon ausgegangen werden, dass das Potential, in dem das ausgehende Photoelektron gestreut wird, symmetrisch ist. Die Emissionswinkelverteilungen für die 1s-Ionisation des Sauerstoffs im CO₂-Molekül wurden bereits in vorherigen Arbeiten untersucht. Saito et al. konnten, integriert über alle Vibrationsniveaus des O 1s⁻¹-Zustandes, schwache Asymmetrien der Verteilungen bezüglich der $D_{\infty h}$ -Spiegelebene des Moleküls beobachten. Diese wurden von den Autoren mit der durch die Photoionisation angeregten asymmetrischen Streckschwingung des O 1s-ionisierten Moleküls erklärt [SUF⁺05]. Rechnerisch konnten Strukturen der Emissionswinkelverteilungen im Trend nachgebildet werden, die Höhe der Maxima und Minima unterschied sich jedoch deutlich zwischen der Messung und den Rechnungen [LFL⁺12].

Auch eine nach dem Vibrationsgrundzustand und dem ersten angeregten Vibrationszustand des O 1s-ionisierten CO₂-Moleküls aufgelöste Untersuchung der Emissionswinkelverteilungen von Photoelektronen im Bereich der $1\sigma_u \rightarrow 5\sigma_g^*$ -Shape Resonanz wurde von Saito et al. 2005 durchgeführt [SLM⁺05]. Allerdings konnten die entsprechenden Verteilungen aufgrund der geringen Anzahl aufgenommener Datenpunkte lediglich von 0° bis 90° gezeigt werden. Asymmetrien aufgrund der Streckschwingung ν'_3 sind dadurch in den dort dargestellten Verteilungen nicht ersichtlich. Saito et al. zeigten die Emissionswinkelverteilungen für drei verschiedene Anregungsenergien im Bereich dieser $2\sigma_g^*$ Shape-Resonanz ($E_\nu = 542.55$ eV; 542.85 eV; 543.25 eV). Die Emissionswinkel der Photoelektronen im molekülfesten Koordinatensystem ändern sich dabei abhängig von der Energie kaum. Es konnte allerdings eine signifikante Abhängigkeit der Emissionswinkelverteilungen vom Vibrationsniveau des angeregten 1σ -Lochzustandes festgestellt werden [SLM⁺05, Table 1].

Zudem fanden Hoshino et al. 2006, dass sich der Abstand zwischen den beiden Sauerstoffmolekülen des CO₂ für die symmetrische Streckschwingung ändert, für die asymmetrische jedoch nicht [HNT⁺06]. Die Autoren konnten dies darüber erklären, dass sich energetische Position der Shape-Resonanz abhängig vom angeregten Vibrationsniveau ν'_3 der asymmetrischen Streckmode nicht ändert (anders als in allen anderen hier betrachteten Molekülen, siehe Abschnitte 8.1 und 8.2). Dies liegt daran, dass die Länge des molekularen Potentialtopfes R_{OCO} und damit auch das effektive Potential, das zum Einfang und der Resonanz der Photoelektronenwelle führt, konstant bleibt.

8. EMISSIONSWINKELVERTEILUNGEN

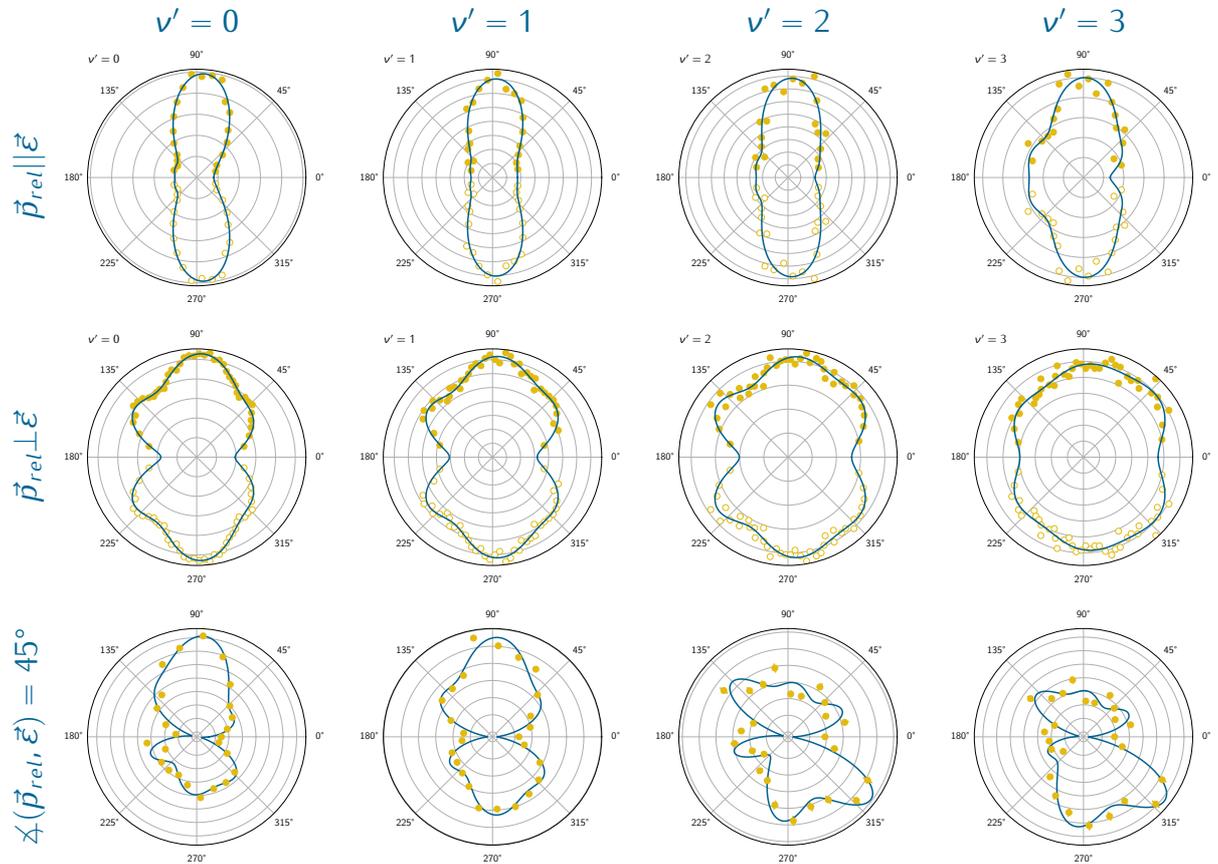


Abbildung 8.12.: Emissionswinkelverteilungen der Photoelektronen nach Ionisation aus dem $O\ 1s$ -Orbital ($E_\gamma = 543.8\text{ eV}$), aufgelöst nach dem Vibrationsniveau des $1s^{-1}$ Zustandes von CO_2 . Der gemessene KER der Ionen ist auf $3\text{ eV} < KER < 14\text{ eV}$ beschränkt. In der oberen Zeile sind Molekülachse und Polarisation parallel zueinander ausgerichtet, in der mittleren senkrecht und in der unteren stehen sie in einem Winkel von 45° zueinander. Für 45° zwischen Polarisationsrichtung und Molekülachse ist der Winkel zwischen dem Elektronenimpuls und der Ebene $\vec{p}_{rel}/\vec{\epsilon}$ auf $\pm 10^\circ$ beschränkt. Die Molekülachse liegt in allen Darstellungen horizontal. An die Datenpunkte wurden Legendrepolynome (parallele und senkrechte Ausrichtung von \vec{p}_{rel} & $\vec{\epsilon}$) bzw. Kugelflächenfunktionen (\vec{p}_{rel} & $\vec{\epsilon}$ in 45° zu einander ausgerichtet) angepasst.

Abbildung 8.12 zeigt die vibrationsaufgelösten Emissionswinkelverteilungen der Photoelektronen für die O 1s-Ionisation mit Photonen der Energie 543.8 eV, welche im Rahmen dieser Arbeit durch Anpassung der PCI-Profile (siehe Abschnitt 8.1) bestimmt wurden (die Einstellungen des Anpassungsalgorithmus finden sich in Abschnitt C.6). Um sicherzustellen, dass die Axial Recoil Approximation angewandt werden kann, wurde für alle Verteilungen der Kinetic Energy Release der Ionen auf den Bereich $3 \text{ eV} < KER < 14 \text{ eV}$ eingeschränkt.³ In den Abbildungen liegt die Molekülachse horizontal, der Impulsvektor des gemessenen O⁺-Fragmentes zeigt in Richtung 0° und der des CO⁺-Fragmentes in Richtung 180°. Für die Ausrichtung $\vec{p}_{rel} \parallel \vec{\epsilon}$ ist das System rotationssymmetrisch, für $\vec{p}_{rel} \perp \vec{\epsilon}$ spiegelsymmetrisch zur Molekülachse. Die gefüllten Datenpunkte zeigen tatsächlich gemessene Daten, die hohlen Datenpunkte sind an der Symmetrieachse gespiegelt. Stehen Molekülachse und Polarisationsvektor in einem anderen Winkel wie etwa in den hier gezeigten 45° zueinander, gibt es keine Rotations- oder Spiegelsymmetrie in der Darstellung. Alle in diesem Fall gezeigten Datenpunkte wurden aus den Messdaten bestimmt. Die Emissionswinkelverteilung für den Zwischenwinkel von 45° entspricht einer kohärenten Überlagerung der in den anderen Fällen isoliert betrachteten σ - und π -Kanäle. Sie gibt nicht nur Aufschluss über die Amplituden der beiden Kanäle, sondern auch über deren Phasenbeziehung.

Die Asymmetrie der Winkelverteilung ist für alle Orientierungen von Molekül und Polarisationsvektor zueinander deutlich zu erkennen. Steht das Molekül parallel oder senkrecht zur Polarisationsrichtung, ist sie bezüglich der Vertikalen (der ehemaligen Spiegelebene des Moleküls) zu erwarten, für den Zwischenwinkel von 45° bezüglich des Massenschwerpunkts. Im komplett symmetrischen Fall wäre in dieser Darstellung also eine Punktsymmetrie am Mittelpunkt der Polarverteilung zu erwarten. Mit steigendem Vibrationsniveau ändern sich für den Fall der $1\sigma \rightarrow \epsilon l\sigma$ und $1\sigma \rightarrow \epsilon l\pi$ -Anregungen nicht die Positionen, jedoch die Intensitäten der Maxima relativ zu einander. So nimmt die Intensität des Hauptmaximums bei 90° zu höheren Vibrationsniveaus hin im Vergleich zu den Nebenmaxima ab. Vergleicht man die Intensitäten auf der linken und rechten Seite der Spiegelebene, so findet bei $v_3 = 2$ eine Umkehrung statt. Fand vorher die Emission im Falle der $1\sigma \rightarrow \epsilon l\sigma$ -Anregung vornehmlich in Richtung des O⁺-Fragmentes statt, so wird das Photoelektron bei höheren Vibrationsanregungen eher in Richtung des CO⁺-Fragmentes emittiert. Im Falle der $1\sigma \rightarrow \epsilon l\pi$ -Anregung stellt sich dies umgekehrt dar. Für die kohärente Überlagerung der beiden Fälle ist die Änderung der Emissionswinkelverteilungen noch drastischer. Die Intensitätsmaxima und auch ihre jeweilige Breite ändern sich so stark, dass bei höheren Vibrationsanregungen Minima auftauchen, welche für die niedrigeren Vibrationsniveaus nicht zu sehen sind. Dies ist mit den jeweiligen Phasenbeziehungen der σ - und π -Kanäle zu erklären, welche erst durch die kohärente Überlagerung sichtbar werden. Auch hier findet allerdings eine Umkehrung der bevorzugten Emissionsrich-

³Siehe die Analyse des Zusammenhangs von Saito et al. [SLM⁺05].

8. EMISSIONSWINKELVERTEILUNGEN

tion in Bezug zur Spiegelebene, welche sich in die hier gezeigte Polardarstellung als Mittelpunkt übersetzt, bei $\nu'_3 = 2$ statt.

Die Emissionswinkelverteilung hängt also wie bei den zweiatomigen Molekülen, welche in den vorherigen Abschnitten betrachtet wurden, vom Vibrationsniveau des nach der K-Schalenionisation verbleibenden Lochzustandes ab. Wie durch die bereits genannte Arbeit von Hoshino et al. [HNT⁺06] bekannt, ist hier allerdings nicht die Gesamtlänge R_{OCO} des CO_2 -Moleküls und damit die Nähe zur Shape-Resonanz relevant, sondern die einzelnen Bindungen zwischen dem Kohlenstoffatom und jeweils einem Sauerstoffatom des CO_2 -Moleküls beeinflussen die Emissionsrichtungen der Photoelektronen. Diese Bindungslängen unterscheiden sich für die jeweiligen angeregten Vibrationsniveaus (siehe die Entwicklung in [Tabelle 2.2](#) auf S. 49) und führen dadurch abhängig von ν' zu einer Änderung des molekularen Potentials, mit dem die ausgehende Elektronenwelle interagiert. Saito et al. vermuteten zudem, dass sich an dieser Stelle die dynamische vibronische Kopplung der beiden Zustände $1\sigma_u^{-1}$ und $1\sigma_g^{-1}$ aufgrund der unterschiedlichen Dipol-Übergangsamplituden vom neutralen Grundzustand auf die verschiedenen Vibrationsniveaus des Lochzustandes bemerkbar macht [SLM⁺05].

[Abbildung 8.13](#) zeigt die Emissionswinkelverteilungen aufgetragen gegen die Aufbruchenergie KER der Fragmente des Coulomb-explodierenden Moleküls für die Orientierung der Molekülachse parallel, senkrecht und unter 45° zur Polarisationsrichtung der Photonen. Für die vibrationsaufgelösten Darstellungen in [Abbildung 8.12](#) wurde über den hier gezeigten Bereich der KER -Achse integriert. Betrachtet man Emissionswinkelverteilungen der Photoelektronen jedoch in Abhängigkeit des KER , so zeigt sich, dass auch hier ein Zusammenhang besteht. Besonders in den zeilenweise normierten Histogrammen in der unteren Spalte der Abbildung ist zu sehen, dass für jede Ausrichtung bei einem KER von ungefähr 10 eV die Verteilung zur Symmetrieebene bzw. dem Symmetriepunkt gespiegelt wird. Vor allem ähnelt die Verteilung für $KER < 10$ eV eher der des Vibrationsgrundzustandes und des ersten vibrationsangeregten Zustandes mit einer vornehmlichen Emission in Richtung des O^+ -Fragmentes für $\vec{p}_{rel} \parallel \vec{\epsilon}$ und dem umgekehrten Fall für $\vec{p}_{rel} \perp \vec{\epsilon}$. Die Verteilung für $KER > 10$ eV entspricht hingegen eher der der höheren Vibrationsniveaus. Es scheint also, dass höhere KER s eher von vibrationsangeregten Anfangszuständen aus erreicht werden. Zum Vergleich ist in [Abbildung 8.17](#) die Energie des Photoelektrons gegen den KER aufgetragen. Auch hier ist zu sehen, dass sich ab einem KER von etwa 10 eV das Intensitätsmaximum zu kleineren Elektronenenergien hin verlagert, welche höheren Vibrationsanregungen des Anfangszustandes entsprechen.

8.3. SYMMETRIEBRECHUNGEN IM CO₂-MOLEKÜL

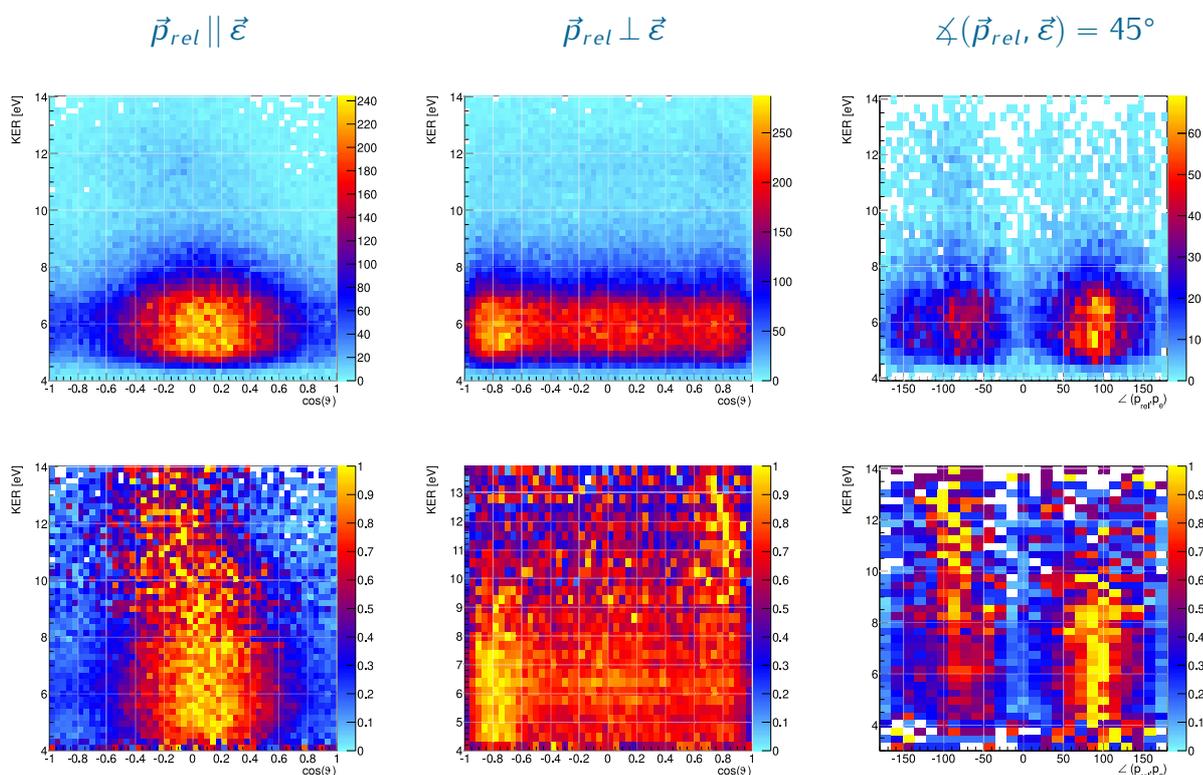


Abbildung 8.13.: Emissionswinkelverteilungen des Photoelektrons nach Ionisation aus dem O 1s-Orbital von CO₂ aufgetragen gegen den KER der Ionen O⁺ und CO⁺. Die Molekülachse steht jeweils parallel, senkrecht und unter 45° zur Polarisationsrichtung. Für 45° zwischen Polarisationsrichtung und Molekülachse ist der Winkel zwischen dem Elektronenimpuls und der Ebene \vec{p}_{rel}/\vec{E} auf $\pm 10^\circ$ beschränkt. Der Impulsvektor des O⁺-Fragmentes zeigt dabei in Richtung $\cos \vartheta = 1$ (0°) und der des CO⁺-Fragmentes entgegengesetzt in Richtung $\cos \vartheta = -1$ (180°). In der unteren Zeile wurden die Histogramme jeweils zeilenweise normiert, um die Veränderungen in den Emissionswinkelverteilungen abhängig vom KER deutlicher sichtbar zu machen. Für alle Ausrichtungen ändert sich der Symmetriecharakter der Verteilung bei einem KER von ca. 10 eV.

Entwicklung der Asymmetrie mit steigender Photonenenergie

Um die Veränderung der Emissionswinkelverteilungen zu höheren Photonenenergien hin, insbesondere auch in der Nähe der $1\sigma_g \rightarrow 4\sigma_u^*$ Shape-Resonanz zu untersuchen, wurden zwei weitere Datensätze bei den Anregungsenergien $E_\gamma = 549.5$ eV und $E_\gamma = 555$ eV aufgenommen. Eine Bestimmung der vibrationsaufgelösten Emissionswinkelverteilungen analog zu [Abbildung 8.12](#) für die Photoelektronen der Energie ≈ 2.5 eV ist für die beiden Datensätze, welche bei größerem Abstand zur Ionisationsschwelle gemessen wurden, aufgrund der folgenden Punkte nicht möglich:

Höhere Photonenenergie Die höhere Photonenenergie führt zu einer höheren Energie der Photoelektronen. Um die Bandbreite der mit vollem Raumwinkel Ω messbaren Elektronen zu erhöhen, mussten die Feldeinstellungen des Spektrometers geändert werden, was zu einer Verringerung der Auflösung führte.

Statistische Gründe Es konnte in der Messkampagne pro Energieschritt nur eine begrenzte Anzahl an Aufbrüchen aufgenommen werden. Eine Aufteilung des Datensatzes in drei oder mehr Vibrationsniveaus des Anfangszustandes würde die statistische Signifikanz der gemessenen Intensitäten stark verringern.

[Abbildung 8.14](#) zeigt daher in der oberen Zeile die Emissionswinkelverteilungen aus [Abbildung 8.12](#) integriert über die Vibrationsniveaus v_3' zum Vergleich. Darunter sind die Winkelverteilungen für die beiden höheren Photonenenergien dargestellt. Die Verteilungen in der mittleren Zeile wurden etwa 11.4 eV über der O 1s-Ionisationsschwelle des CO₂-Moleküls aufgenommen, die in der unteren Zeile knapp 17 eV darüber.⁴

Während die niederenergetischen Daten noch relativ nah an der $1\sigma_u \rightarrow 5\sigma_g^*$ Shape-Resonanz (≈ 542 eV) aufgenommen wurden, liegt die Photonenenergie des höchstenergetischen gemessenen Datensatzes im Bereich der $1\sigma_g \rightarrow 4\sigma_u^*$ Shape-Resonanz, welche in der Literatur mit ≈ 559 eV angegeben wird [[SLM⁺05](#)]. Über den großen Energiebereich ist tatsächlich eine drastische Änderung der Emissionswinkelverteilungen zu beobachten, insbesondere für die parallele Ausrichtung der Molekülachse relativ zum Polarisationsvektor (σ -Anregung). Dies stimmt überein mit den Ergebnissen von Luccese et al. aus dem Jahr 2012 [[LFL⁺12](#)]. Dass die Änderung für den σ -Kanal am auffälligsten ist, bestätigt wiederum, dass die beiden σ -Shape-Resonanzen in diesem Bereich großen Einfluss auf die Emissionswinkelverteilungen der Photoelektronen haben. Die Verteilungen für Photoelektronen der Energie 11.4 eV (mittlere Zeile in [Abbildung 8.14](#)) zeigen dabei den Übergang von der einen zur anderen Resonanz.

⁴Die Kalibrierung bezieht sich auf den Vergleich mit dem in der vorherigen Messkampagne aufgenommenen Datensatz für niedrigere Photonenenergie (obere Zeile der Abbildung). Es wurde angenommen, dass sich die Energieverschiebung der Strahlrohrkontrollsoftware nicht geändert hat.

8.3. SYMMETRIEBRECHUNGEN IM CO₂-MOLEKÜL

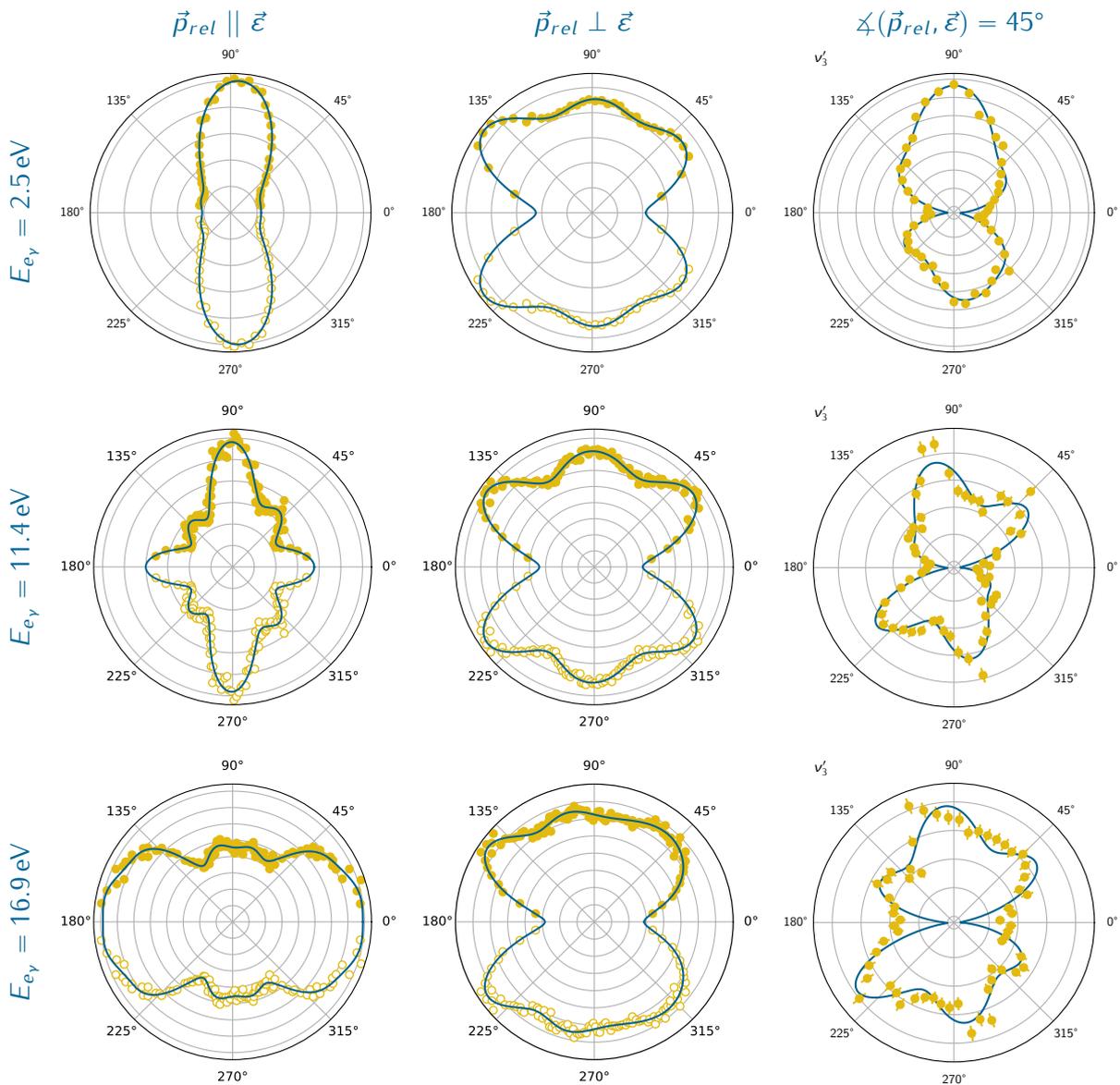


Abbildung 8.14.: Emissionswinkelverteilungen des Photoelektrons nach Ionisation aus dem O 1s-Orbital von CO₂ für Photoelektronenenergien von 2.5 eV (obere Zeile), 11.4 eV (mittlere Zeile) und 16.9 eV (untere Zeile). Die Molekülachse steht jeweils parallel, senkrecht und unter 45° zur Polarisationsrichtung. Auch hier ist für 45° zwischen Polarisationsrichtung und Molekülachse der Winkel zwischen dem Elektronenimpuls und der Ebene \vec{p}_{rel}/\vec{E} auf $\pm 10^\circ$ beschränkt. Durchgehende blaue Linien zeigen an die Verteilungen angepasste Legendrepolynome für die zylindersymmetrischen Fälle sowie Kugelflächenfunktionen für den Fall der 45°-Ausrichtung. Die Energieabhängigkeit der Asymmetrie der Emissionswinkelverteilungen ist deutlich zu sehen.

8. EMISSIONSWINKELVERTEILUNGEN

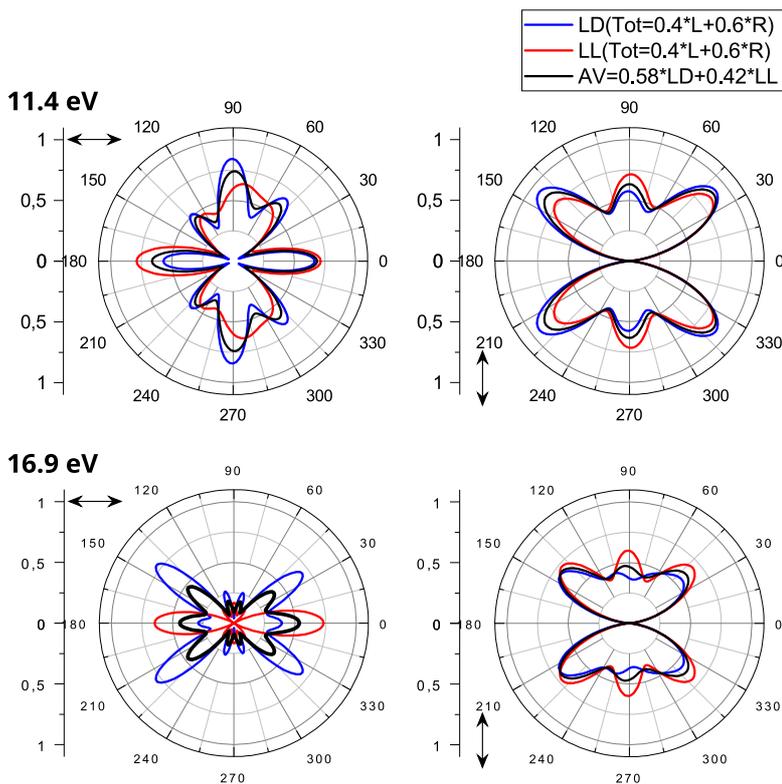


Abbildung 8.15.: Berechnete Photoelektronenemissionswinkelverteilungen [MD20] zum Vergleich mit [Abbildung 8.14](#). Gezeigt sind die Fälle LD (blau): lokalisierte Emission, symmetrisches Streupotential, LL (rot): lokalisierte Emission, asymmetrisches Streupotential und AV (schwarz): die Mischung von 58% symmetrischem und 42% asymmetrischem Streupotential. Um die Asymmetrie der gemessenen Verteilungen nachzubilden, wurde für LD und LL jeweils eine leicht höhere Wahrscheinlichkeit (20%) für die Position des Lochs auf der rechten Seite angenommen.

So ist beispielsweise im Falle der $1\sigma \rightarrow \epsilon l\sigma$ Anregung deutlich zu sehen, wie die Intensität des Maximums bei 90° abnimmt, während sich die späteren Hauptmaxima bei 0° und 180° langsam ausbilden. Im Falle der $1\sigma \rightarrow \epsilon l\pi$ Anregung ist die Emissionswinkelverteilung der 11.4 eV Photoelektronen fast exakt symmetrisch, wird die Energie größer oder kleiner, so wird die Verteilung in unterschiedliche Richtungen verzerrt. Dies ist zum Beispiel gut zu sehen am Maximum bei 90° , dessen Winkelposition für niedrigere E_{e_v} in Richtung O^+ und für größere Energien in Richtung CO^+ verschoben ist. Auch für den gemischten Fall, also den Emissionswinkelverteilungen bei der Ausrichtung von Molekülachse und Polarisationsvektor im Winkel von 45° zueinander, nimmt die Punktsymmetrie am Mittelpunkt im ersten Energieschritt zu, bei der höchsten Photoelektronenenergie nimmt im Gegensatz die (Punkt-)Asymmetrie der Intensitätsverteilung wieder leicht zu.

Zum Vergleich mit den beiden gemessenen Datensätzen höherer Anregungsenergie sind in [Abbildung 8.15](#) berechnete Emissionswinkelverteilungen dargestellt [MD20]. Hier wurde die Streuung des Photoelektrons, welches ein lokalisiertes Loch an einem der Sauerstoffatome hinterlässt, für verschiedene Fälle untersucht:

1. Das Molekülpotential ist symmetrisch (*LD*, blau dargestellt). Dies entspricht dem Vibrationsgrundzustand des CO₂ O 1s⁻¹-Zustandes (0, 0, 0) bzw. der Anregung der symmetrischen Vibrationsmoden ($\nu'_1, \nu'_2, 0$).
2. Das Molekülpotential ist asymmetrisch (*LL*, rot dargestellt). Dies entspricht der Anregung der asymmetrischen Streckmode (0, 0, ν'_3) des 1s-Lochzustandes.
3. Eine Überlagerung der beiden Fälle 1. und 2. (*AV*, schwarz dargestellt), wobei aufgrund der hohen Intensität des Vibrationsgrundzustandes bei der Photoionisation [siehe [HML⁺07](#)] ein leicht höherer Anteil des symmetrischen Falles LD gewählt wurde.

Um der Symmetriebrechung aufgrund des Auger-Zerfalls (s.o.) Rechnung zu tragen, wurden die Möglichkeiten, dass sich das Loch am rechten oder am linken Sauerstoffkern befindet, nicht zu gleichen Teilen überlagert, sondern es wurde eine höhere Wahrscheinlichkeit zur Lokalisierung des Lochs am rechten Sauerstoffatom angenommen (40 % links, 60 % rechts).

Die so simulierten Verteilungen (*AV*) entsprechen den gemessenen relativ gut. Für $E_{e_v} = 11.4$ eV wird die leichte rechts/links-Asymmetrie nachgebildet und auch die Positionen und Verhältnisse von Maxima und Minima stimmen sowohl für den σ - als auch für den π -Kanal gut überein. Aufgrund der Biegeschwingung des Moleküls im Grundzustand (vgl. [Abschnitt 2.1.3](#), S. 18) ist jedoch die Axial Recoil Approximation nicht in vollem Maße anwendbar. Dies führt zu einer Unsicherheit im gemessenen Emissionswinkel, da die Ausrichtung der Molekülachse nur auf ca. 10° genau festgelegt ist (siehe [Abbildung 2.4](#)). Dadurch erscheinen die starken Minima der theoretischen Rechnungen, welche diesen Effekt nicht berücksichtigen, im Vergleich in den gemessenen Verteilungen „aufgefüllt“. Auch für die höhere Photoelektronenenergie von $E_{e_v} = 16.9$ eV im Bereich der $1\sigma_g \rightarrow 4\sigma_u^*$ Shape-Resonanz stimmt die experimentelle Verteilung gut mit der Rechnung überein. Auch die auf den ersten Blick unterschiedlichen Verteilungen im Falle der σ -Anregung passen gut zu einander, wenn man die limitierte experimentelle Auflösung mit einbezieht. Die Positionen der Maxima und auch die leichte Asymmetrie bezüglich der Spiegelebene des Moleküls werden von der Rechnung gut abgebildet.

Die Abhängigkeit der Photoelektronenemissionswinkelverteilungen vom Kinetic Energy Release der Ionen, welche schon bei der Analyse des niederenergetischen Datensatzes auffiel (vgl. [Abbildung 8.13](#)) bietet auch für die Datensätze höherer Anregungsenergie den Anlass, die Emissionswinkelverteilungen abhängig vom KER zu untersuchen. Dazu sind in [Abbildung 8.16](#) die Emissionswinkelverteilungen der Photoelektronen für die drei Ausrichtungen von Molekülachse \vec{p}_{rel} und Polarisationsrichtung $\vec{\epsilon}$ mit der Einschränkung auf vier verschiedene Bereiche des KER der Ionen aufgetragen. [Abbildung 8.16a](#) zeigt dabei die Verteilungen für die Messung bei $E_y = 549.5$ eV

8. EMISSIONSWINKELVERTEILUNGEN

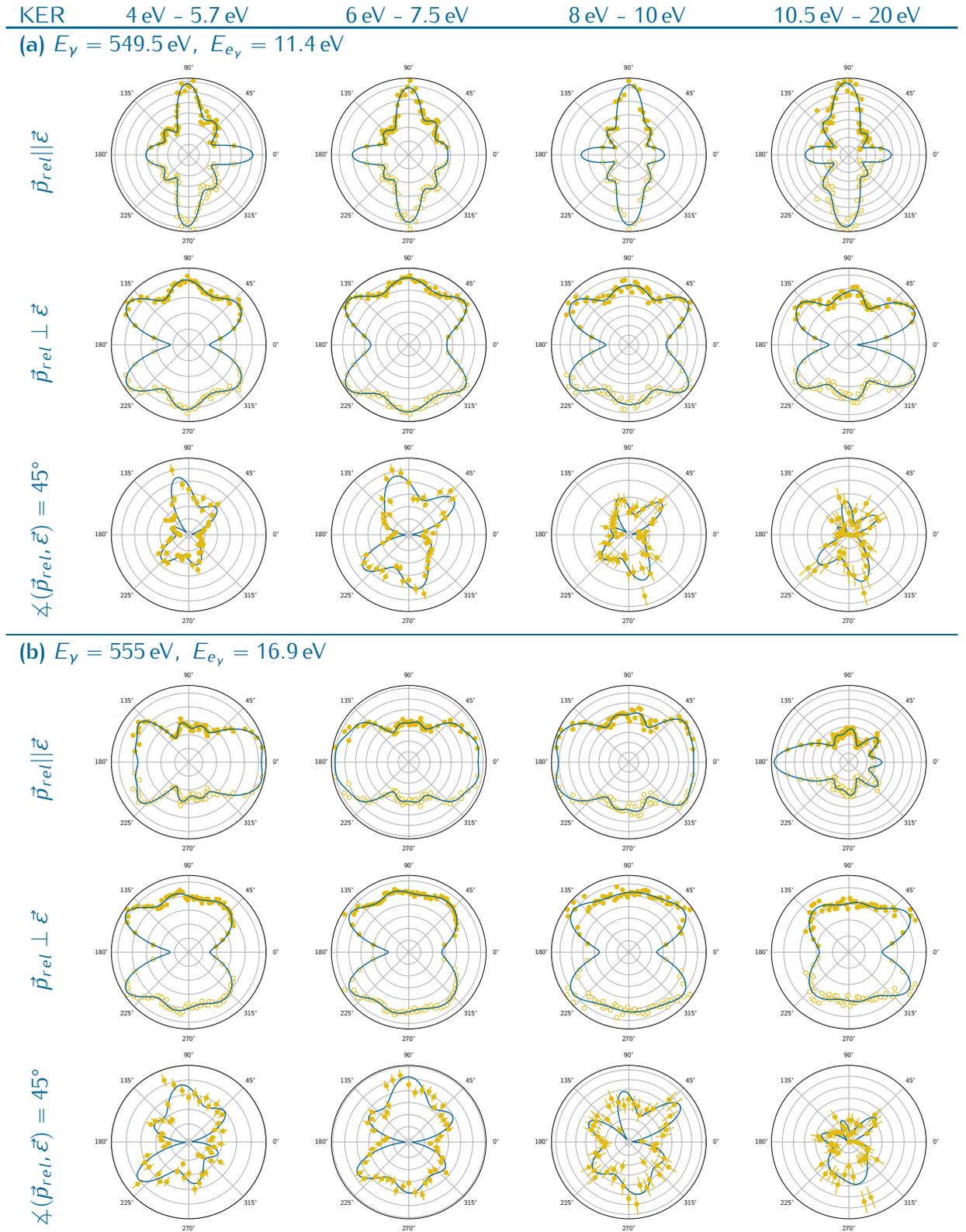


Abbildung 8.16.: Emissionswinkelverteilungen der Photoelektronen mit Einschränkung des KER für die Messungen mit Photonenenergie $E_\gamma = 549.5 \text{ eV}$ (a, oben) und $E_\gamma = 555 \text{ eV}$ (b, unten). Die Molekülachse liegt horizontal, das O^+ -Fragment zeigt nach rechts.

8.3. SYMMETRIEBRECHUNGEN IM CO₂-MOLEKÜL

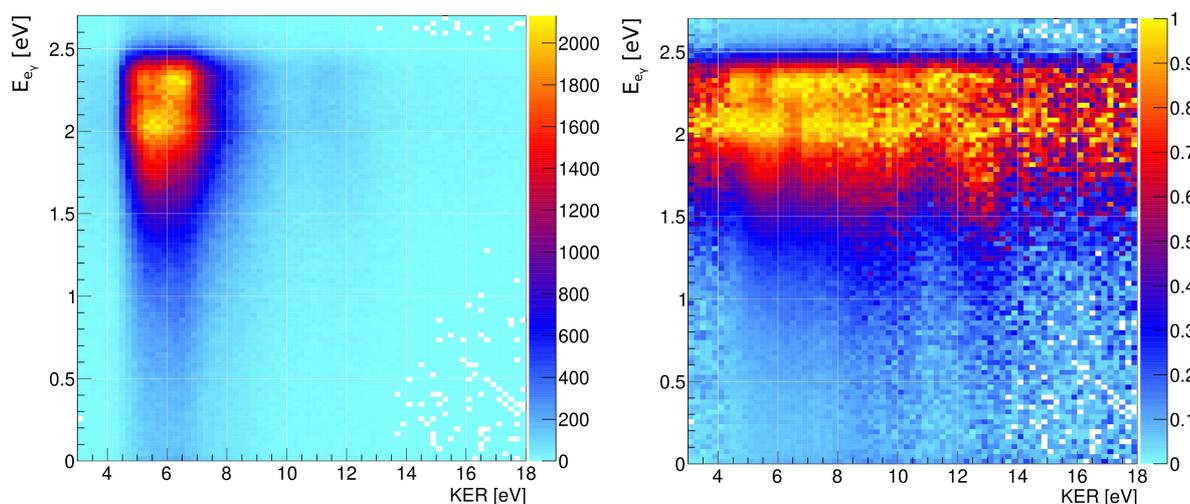


Abbildung 8.17.: Energie-Koinzidenzspektrum aus Photoelektronenenergie $E_{e\gamma}$ und KER für den CO⁺/O⁺-Aufbruch nach Photoionisation ($E_\gamma = 543.8$ eV). Das Histogramm ist auf der rechten Seite spaltenweise normiert dargestellt.

($E_{e\gamma} = 11.4$ eV), und [Abbildung 8.16b](#) die nahe der $1\sigma_g \rightarrow 4\sigma_u^*$ Shape-Resonanz gemessenen ($E_\gamma = 555$ eV, $E_{e\gamma} = 16.9$ eV). Die Auswahl der Bereiche des KER orientiert sich an den Maxima im Energie-Koinzidenzspektrum der gemessenen Elektronen und Ionen, welches in [Abbildung 8.17](#) abgebildet ist.

Mit steigendem KER verändert sich die Asymmetrie auf eine ähnliche Weise wie in [Abbildung 8.12](#) für die steigende Vibrationsanregung. Die Intensität der Maxima kehrt sich auch hier an der Spiegelebene um. Um diesen Effekt zu verdeutlichen ist in [Abbildung 8.18](#) das Histogramm für den Fall der σ -Anregung ($\vec{p}_{rel} || \vec{e}_y$) noch einmal für die Emission des Photoelektrons in Richtung des O⁺-Fragmentes ([8.18a](#)) und in entgegengesetzter Richtung ([8.18b](#)) gezeigt. Die Differenzbildung nach Normierung der Summe der Einträge in den beiden Histogrammen ergibt [Abbildung 8.18c](#). Hier ist deutlich zu sehen, dass die Emission im Bereich des KER kleiner 10 eV vornehmlich in Richtung des O⁺-Fragmentes geht und für größere KERs vornehmlich in Richtung des CO⁺-Fragmentes.

Der gemessene Kinetic Energy Release ergibt sich als Differenz der potentiellen Energie des Endzustandes, welcher durch den Auger-Zerfall im Franck-Condon-Bereich erreicht wird und der potentiellen Energie des dissoziativen Limits, also dem Zustand, in dem die beiden Fragmente nach ihrer Dissoziation verbleiben. Verlaufen die Potentialkurven der Endzustände dissoziativ, also mit steigendem internuklearen Abstand abfallend in der Energie, so kann über die Verteilung des KER auf den internuklearen Abstand geschlossen werden (siehe [Unterabschnitt 2.4.1](#)). Die KER-Achse und der internukleare Abstand R sind also mit einander verknüpft. Jedoch ist dieser Zusammenhang nicht eindeutig und in einem Molekül wie CO₂ nicht leicht herzustellen.

8. EMISSIONSWINKELVERTEILUNGEN

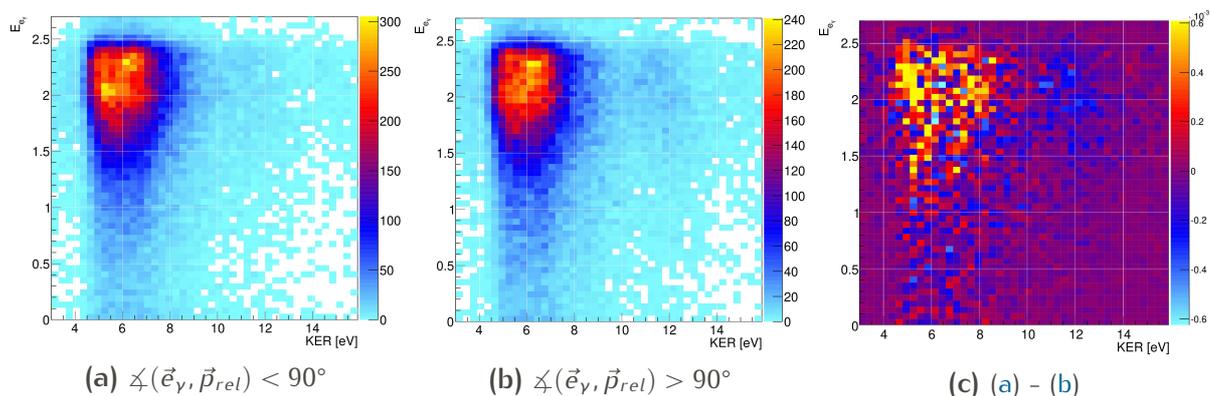


Abbildung 8.18.: Energie-Koinzidenzspektrum aus Photoelektronenenergie $E_{e\gamma}$ und KER für den CO⁺/O⁺-Aufbruch nach Photoionisation ($E_\gamma = 543.8$ eV) für parallele Ausrichtung von Molekülachse und Polarisationsvektor ($\pm 20^\circ$). Gezeigt ist das Spektrum für die Emission des Elektrons in Richtung des O⁺-Fragmentes (a), in Richtung des CO⁺-Fragmentes (b) und die normierte Differenz der beiden Spektren (c).

len, da zu dem hier messbaren Bereich des KER viele verschiedene Endzustände beitragen können. Hochlaf et al. zeigten die Potentiale der vielen möglichen Endzustände und auch der dissoziativen Limits, in denen das Molekül nach dem Auger-Zerfall verbleiben kann [HBCR98]. Die Wahrscheinlichkeit, dass einer dieser Endzustände durch den Auger-Zerfall erreicht wird, hängt vom Überlapp der Wellenfunktionen des Anfangszustandes und des Endzustandes und vom elektronischen Auger-Matrixelement ab. Dabei zeigt sich auch die Abstandsabhängigkeit: Ähneln sich die mittleren internuklearen Abstände von Anfangs- und Endzustand, so ist der Übergang in den meisten Fällen wahrscheinlicher (siehe die Ausführungen zum Franck-Condon-Prinzip in 2.2.1).

Die von Hochlaf et al. berechneten Potentialkurven (Abbildung 8.19) sind im niedrigen Energiebereich vornehmlich metastabil. Erst bei höheren Energien ($KER > 10$ eV) sind auch dissoziative Kurven wie die des $^5\Pi_g$ -Zustandes zu sehen. Eine Zuordnung der verschiedenen möglichen Endzustände zu bestimmten Werten des KER ist jedoch aufgrund der vielen Möglichkeiten sowohl der erreichbaren Endzustände als auch der dissoziativen Limits an dieser Stelle nicht eindeutig. Eine genauere theoretische Analyse der durch Auger-Zerfall erreichbaren Endzustände findet sich in [LFL⁺12, 5.]. Hier wird auch analysiert, welche der Zustände direkt zerfallen und welche dissoziieren.

Literaturvergleich mit der C 1s-Ionisation von CO₂

Der hier beobachtete Effekt der Symmetrienumkehrung wurde auch von Sturm et al. für die Emissionswinkelverteilungen der Photoelektronen nach C 1s-Ionisation des CO₂-Moleküls beobachtet [SSL⁺09]. Im Gegensatz zur O 1s-Ionisation wird in diesem

8.3. SYMMETRIEBRECHUNGEN IM CO₂-MOLEKÜL

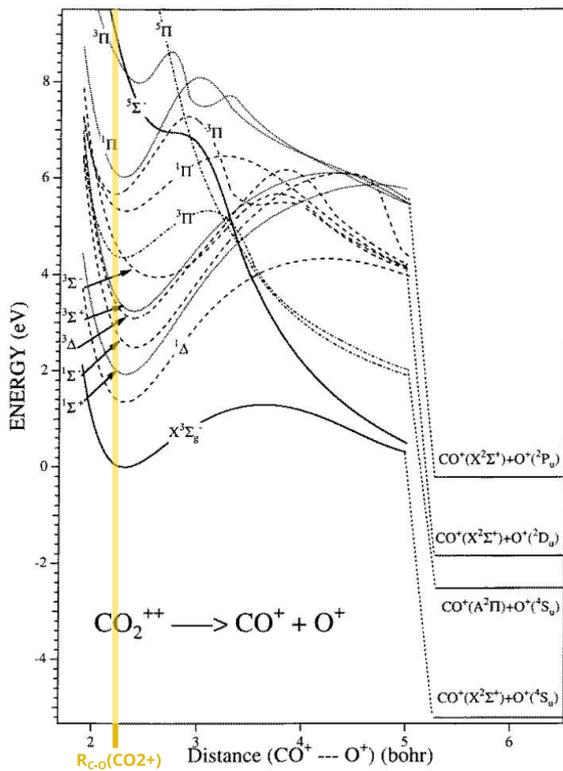


Abbildung 8.19.: Potentialkurven verschiedener niedriger Zustände von CO₂⁺⁺ mit den erreichbaren dissoziativen Limits aus [HBCR98, Figure 4]. Nahezu alle Kurven sind metastabil und weisen eine hohe Potentialbarriere zu dem entsprechenden dissoziativen Grenzwert hin auf. Erst bei hohen potentiellen Energien sind die repulsiven Kurven ⁵Σ_g⁻ und ⁵Π_g zu finden. Gelb eingezeichnet ist der Gleichgewichtsabstand des CO₂ O 1s-Lochzustandes, aus dem das System Augerzerfällt. Da der Auger-Zerfall aus einem ²Σ⁺-Lochzustand startet, sind aufgrund der Symmetrie der ausgehenden Einelektronenwellenfunktion Endzustände von Σ⁻-Symmetrie nicht zugänglich [SR87].

Fall jedoch keine asymmetrische Streckschwingung, sondern lediglich die symmetrische Streckmode ($\nu_1', 0, 0$) angeregt. Dort wurde argumentiert, dass die Lebensdauer des Auger-zerfallenden 1s-Lochzustandes in der selben Größenordnung wie eine Periode der asymmetrischen Streckschwingung des CO₂-Moleküls von ≈ 14.2 fs liegt [MMOR09]. Die Autoren argumentieren, dass aufgrund der Nullpunktschwingung des Moleküls (siehe auch [Unterabschnitt 2.1.3](#)) der Fall eintreten kann, dass sich das Molekül im Moment der Absorption des Photons nicht im Gleichgewichtsabstand, sondern in einem ausgelenkten Zustand befindet. Das Molekülpotential wäre in diesem Fall also asymmetrisch. Da der Auger-Zerfall schneller ist als eine halbe Schwingungsperiode, kann diese Asymmetrie, welche zum Zeitpunkt der Photoionisation bestand, Auswirkungen auf den Endzustand des Auger-Zerfalls haben. Die Streckung der einen C-O-Bindung überdauert also den Ionisations- und den Zerfallschritt und ist über den internuklearen Abstand der am Ende gemessenen Fragmente CO⁺ und O⁺ in der Aufbruchenergie KER der Ionen kodiert. Damit ergibt sich eine Abhängigkeit der Asymmetrie der Emissionswinkelverteilung der Photoelektronen vom KER. Durch Einbeziehen der Auger-Zerfallszeit in theoretischen Berechnungen der Emissionswinkelverteilungen konnte die Asymmetrie der gemessenen Emissionswinkelverteilung nachgebildet werden [MHRM11].

8.4. Emissionswinkel der Auger-Elektronen

Nach der Photoionisation, bei der die in den vorherigen Abschnitten untersuchten Photoelektronen emittiert werden, verbleibt das Molekül in einem einfach ionisierten und (aufgrund des Lochs in der K-Schale) angeregten Zustand. Das System kann sich dann über einen Auger-Zerfall (siehe [Abschnitt 2.3](#)) abregen. Dabei wird das Loch in der K-Schale gefüllt und gleichzeitig ein Elektron aus der Valenzschale emittiert. Das Molekül zerfällt auf eine metastabile oder dissoziative Potentialkurve eines doppelt geladenen Zustandes. Aufgrund der beiden sich abstoßenden positiven Ladungen findet eine Coulomb-Explosion statt und das System endet entweder direkt oder nach Prädissoziation (siehe [Unterabschnitt 2.4.3](#)) im dissoziativen Limit, in dem verschiedene Zustände der beiden getrennten positiv geladenen atomaren Ionen möglich sind. Auf welchen der möglichen Endzustände das System zerfallen ist und in welchem dissoziativen Limit es schließlich endet, wird in der kinetischen Energie des Auger-Elektrons E_{e_A} sowie in der Aufbruchenergie der Ionen, dem Kinetic Energy Release (KER), abgebildet (siehe [Abschnitt 2.4](#)). Die Endzustände zeichnen sich durch verschiedene Elektronenkonfigurationen aus. Dies führt zu unterschiedlichen mittleren Bindungslängen der metastabilen Zustände und einer unterschiedlich schnellen Dissoziation des Systems, wenn es nach dem Zerfall auf einer repulsiven Potentialkurve endet. All dies beeinflusst die Emissionswinkelverteilung der Auger-Elektronen, welche wie die Photoelektronen im Potential des Molekülions gestreut werden.

In dem hier betrachteten Fall unterscheiden sich die Auger-Elektronen in ihrer kinetischen Energie jedoch um über eine Größenordnung von den Photoelektronen. Da sie viel schneller sind, ist ihre de Broglie-Wellenlänge wesentlich kürzer. Aufgrund der Ähnlichkeit dieser Wellenlänge zum internuklearen Abstand des Moleküls treten Beugungs- und Interferenzeffekte nun deutlich hervor [[CF66](#)]. Dies führt für die ausgehenden Auger-Elektronenwellen zu Partialwellen mit höherem Drehimpuls und damit zu strukturierteren Emissionswinkelverteilungen [siehe dazu z.B. [SST⁺10](#)].

8.4.1. O₂

Im Folgenden werden die gemessenen Emissionswinkel der Auger-Elektronen im molekülfesten Koordinatensystem für den Auger-Zerfall des Sauerstoffmoleküls betrachtet.⁵ Die Daten wurden bei einer Photonenenergie von ≈ 547 eV aufgenommen. Das Auger-Elektron hat in diesem Fall eine kinetische Energie um 500 eV, je nach Anfangs- und Endzustand des Zerfalls. Für den Anfangszustand kommen das Dublett $^2\Sigma^-$ ($E_{e_v} \approx 3$ eV) und das Quartett $^4\Sigma^-$ ($E_{e_v} \approx 4$ eV) von O₂ $1\sigma^{-1}$ in Frage. Diese beiden Zustände sind um ≈ 1 eV von einander getrennt. Die Potentialkurven der möglichen Endzustände wurden von Bao et al. berechnet [[BFT⁺08](#)]. Sie sind in [Abbildung 9.18](#)

⁵Die im Folgenden vorgestellten Daten stammen aus einer anderen Messkampagne (07/2016) als die anderen in diesem Kapitel gezeigten. Daten zur Messung sind in [Abschnitt B.1](#) aufgeführt.

auf Seite 222 dargestellt.

Aufgrund der hohen kinetischen Energie des Auger-Elektrons ist eine direkte Messung dieses Teilchens bei voller Raumwinkelabdeckung schwierig. Stattdessen wurden für den vorliegenden Datensatz die Impulsvektoren aller anderen aus der Reaktion resultierenden Fragmente ($\vec{p}_{O^+,1}$, $\vec{p}_{O^+,2}$ & $\vec{p}_{e^-,}$) gemessen. Über die Impulserhaltung wird anschließend der Impulsvektor des Auger-Elektrons

$$\vec{p}_{eA} = \vec{p}_{O^+,1} + \vec{p}_{O^+,2} - \vec{p}_{e^-,} = \vec{p}_{cm} - \vec{p}_{e^-,} \quad (8.1)$$

berechnet. Auch dieser Vektor kann nun mittels der in 7.1.2 angegebenen Koordinatentransformation im molekülfesten Koordinatensystem dargestellt werden. Da bei diesem Verfahren die Bestimmung des Impulsvektors der Auger-Elektronen vor allem durch den Schwerpunktsimpuls der Ionen erfolgt⁶, muss dieser möglichst genau gemessen werden. Aus diesem Grund wurde hier ein Spektrometer mit Flugzeitfokussierung (siehe Abschnitt 6.3) auf der Ionenseite verwendet. Die Verwendung dieses Spektrometers führt allerdings dazu, dass die aufgenommenen Impulsvektoren der Ionen im Raumwinkel eingeschränkt sind. Da nur die Ionen auf die Detektoroberfläche treffen, welche im Laborkoordinatensystem in einem Winkel $<40^\circ$ zur z-Achse starten, werden vornehmlich Daten aufgenommen, bei denen die π -Anregung im Photoionisationsschritt überwiegt.⁷ Alle Parameter zur Messung sind in Abschnitt B.1 aufgeführt.

Die Emissionswinkelverteilung des Auger-Elektrons ist abhängig von der Elektronenkonfiguration des Zustandes, in dem der Zerfall endet. Semenov et al. zeigten für den Fall des symmetrischen Moleküls N_2 , dass die Analyse der Auger-Emissionswinkelverteilungen es ermöglicht, die verschiedenen Zerfallskanäle nachzuvollziehen [SST⁺10]. Dafür trennten sie die angeregten Zustände des N_2 $1\sigma^{-1}$ über den Emissionswinkel des Photoelektrons und die Endzustände über den KER der koinzident gemessenen ionischen Fragmente des Moleküls nach der jeweiligen Parität *gerade* und *ungerade* ihrer Wellenfunktionen.

Die Aufspaltung von $1\sigma_g$ und $1\sigma_u$ des Sauerstoffmoleküls ist mit 50 meV für das Quartett $^4\Sigma^-$ und 7 meV für das Dublett $^2\Sigma^-$ [SBF⁺08] wesentlich kleiner als beim Stickstoff. Eine Trennung der Zustände verschiedener Parität ist daher und auch aufgrund der starken Lebensdauer-Vibrations Interferenz (LVI) nicht möglich. Allerdings resultiert auch der Auger-Zerfall von K-schalenionisiertem Sauerstoff in einem strukturreichen KER-Spektrum, welches Informationen über den Endzustand des Zerfalls in sich trägt. Der KER ist abhängig vom Potential des Endzustandes im Franck-Condon-Bereich des Auger-Zerfalls sowie dem dissoziativen Limit, in dem die beiden Ionen O^+ und O^+ nach der Coulomb-Explosion enden. Aufgrund der Vielzahl an Endzuständen [BFT⁺08]

⁶Der Impulsbetrag der Photoelektronen ist um Größenordnungen kleiner.

⁷Da technisch bedingt auch die Photoelektronen nur mit einem begrenzten Raumwinkel von 2π sr aufgenommen wurden, konnten aus diesen Daten keine MFPADs erstellt werden.

8. EMISSIONSWINKELVERTEILUNGEN

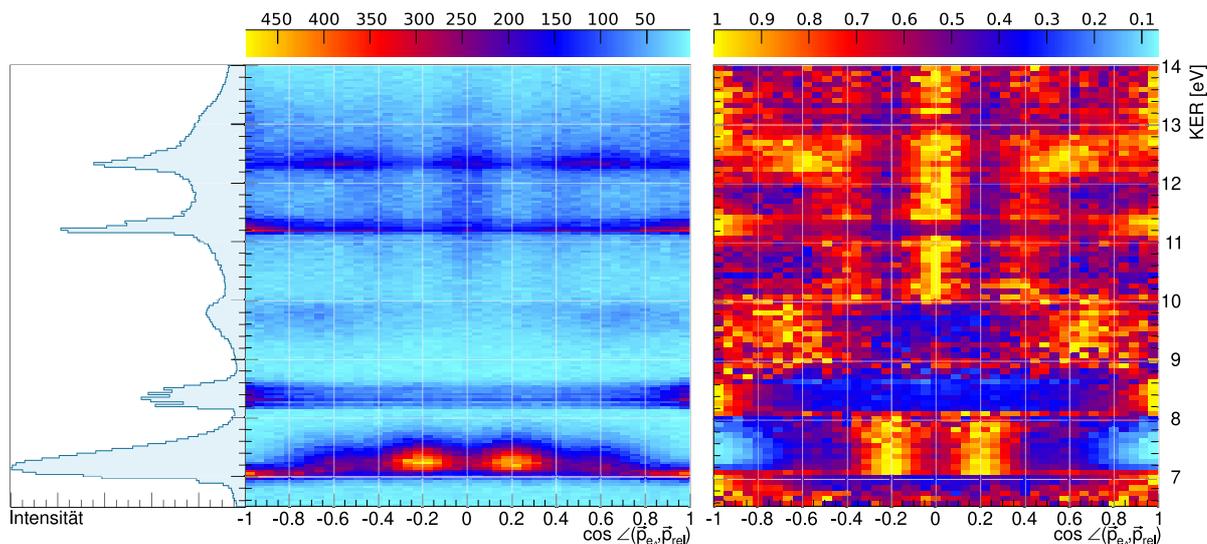


Abbildung 8.20.: Gemessener KER des O⁺/O⁺-Aufbruchs (links ist das 1D-Histogramm gezeigt) aufgetragen gegen die Emissionswinkelverteilung der Auger-Elektronen im molekülfesten Koordinatensystem. Das 2D-Histogramm wurde auf der rechten Seite zeilenweise normiert, um Bereiche mit gleichem Emissionswinkel deutlicher sichtbar zu machen.

sowie mehreren möglichen dissoziativen Limits überlappen die Beiträge verschiedener Zerfallspfade. Einige Werte des KER lassen sich jedoch bestimmten Endzuständen zuordnen [LEB⁺96, LNPM17]. **Abbildung 8.20** zeigt den KER der gemessenen ionischen Fragmente O⁺ und O⁺ aufgetragen gegen den Emissionswinkel des Auger-Elektrons im molekülfesten Koordinatensystem. Es ist im linken Histogramm deutlich zu sehen, wie sich die Emissionswinkelverteilung abhängig vom KER ändert. Auf der rechten Seite der Abbildung ist die gleiche Verteilung zeilenweise normiert dargestellt, um besser zu zeigen, in welchen Bereichen des KER die Emissionswinkelverteilung konstant bleibt und wo sie sich ändert. Es sind deutliche Unterschiede zu sehen, welche mit den zum KER-Spektrum beitragenden Endzuständen des Auger-Zerfalls zusammenhängen.

Für die Bereiche im KER, welche in der Nähe der von Liu et al. identifizierten Werten bestimmter Endzustände liegen, sind in **Abbildung 8.21** die Emissionswinkelverteilungen im molekülfesten Koordinatensystem in Polarform dargestellt. Die gefüllten Punkte entsprechen den Messdaten, die Punkte bei Winkeln von 180° bis 360° wurden aufgrund der Rotationssymmetrie des Moleküls an der Horizontalen gespiegelt. Um den Verlauf deutlicher zu machen, wurden Summen über geradzahlige Legendrepolynome an die gemessenen Datenpunkte angepasst. Die Bereiche des KER, für die die Emissionswinkelverteilungen dargestellt sind, sind jeweils angegeben. Die zugeordneten Endzustände beziehen sich auf Tabellen 2 und 3 aus [LNPM17]. Es ist zu beachten, dass eine exakte Trennung der Endzustände nicht für jede Verteilung gleich

8.4. EMISSIONSWINKEL DER AUGER-ELEKTRONEN

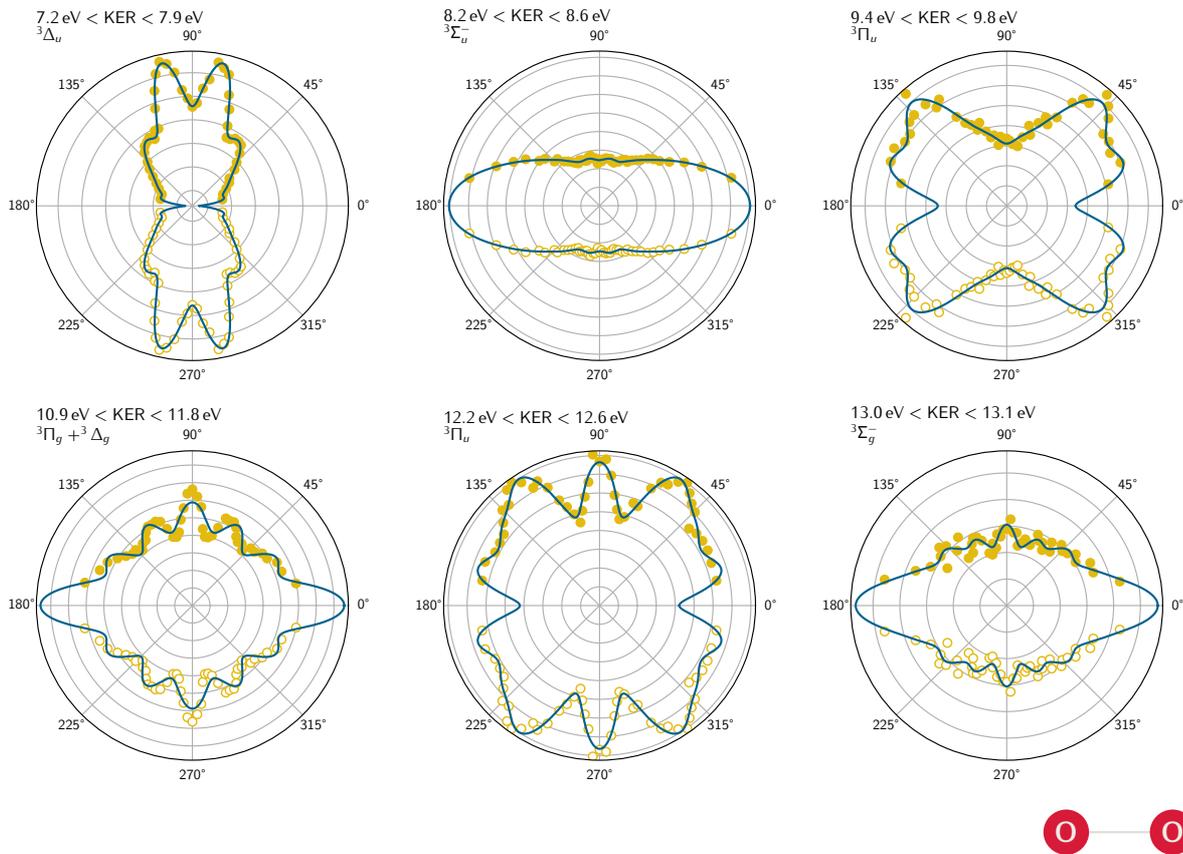


Abbildung 8.21.: Emissionswinkelverteilungen der Auger-Elektronen im molekülfesten Koordinatensystem für den Zerfall von K-schalenionisiertem O_2 . Die Molekülachse liegt in allen Fällen horizontal. Die Verteilungen wurden für verschiedene KER-Bereiche aufgetragen, welche dem Zerfall auf verschiedene Endzustands-Potentialkurven entsprechen [Angewandte Zuordnung der Hauptbeiträge nach LNPM17, Table 2 & 3]. Die blauen Linien entsprechen angepassten Legendrepolynomen zur Verdeutlichung des Verlaufs.

gut gelingt. Die angegebenen Termsymbole bezeichnen jeweils nur Hauptbeitrag in diesem KER-Bereich.

Vergleicht man die Winkelverteilungen mit den bereits bekannten Auger-Winkelverteilungen für den Zerfall von K-schalenionisiertem Kohlenstoffmonoxid [WWB⁺03] und Stickstoff [SST⁺10], so zeigen sich ähnliche Verteilungen für ähnliche Elektronenkonfigurationen der Endzustände. Weber et al. zeigten 2003, dass die Emissionswinkelverteilung für eine Σ -Symmetrie des Endzustandes Maxima entlang der Molekülachse aufweist [WWB⁺03, FIG. 4]. Dies zeigten auch die Rechnungen und Messungen von Semenov et al. [SST⁺10, FIG. 3] für das N_2 -Molekül.

DIE DAUER DES AUGER-ZERFALLS

Die Lebensdauer des K-Lochs ist über die Heisenbergsche Unschärferelation $\Delta t \Delta E \geq \hbar$ mit der natürlichen Linienbreite des Zustandes im Spektrum verbunden. Die natürlichen Linienbreiten von 1s-Lochzuständen leichter Elemente liegen im Bereich von wenigen einhundert Millielektronenvolt, damit sind Lebensdauern im Bereich einiger Femtosekunden zu erwarten.

Es liegt nahe, die Verteilung der Lebensdauer des 1s-Loches und insbesondere seine mittlere Lebensdauer als konstant anzunehmen. Blickt man allerdings genauer auf die verschiedenen Schritte des betrachteten Prozesses, so findet man, dass es sowohl für den Anfangszustand des Zerfalls als auch für den Endzustand eine Vielzahl von Möglichkeiten gibt. Der 1s-Lochzustand am Anfang etwa ist aufgeteilt in mehrere Vibrationsanregungen, welche schon im vorherigen Kapitel getrennt voneinander untersucht wurden. Bei homonuklearen Molekülen kommt der Lochzustand aufgrund der Inversionssymmetrie der Kerne zusätzlich in den beiden Symmetriezuständen *gerade* und *ungerade* vor. Auch eine Anregung in Zustände verschiedener Multiplizität ist abhängig von der Elektronenkonfiguration möglich, etwa im Sauerstoffmolekül. Zusätzlich unterscheiden sich die möglichen Endzustände in ihren Potentialverläufen. Hier gibt es neben den dissoziativen auch metastabile Zustände, welche besetzt werden können, bevor das dann doppelt geladene Molekül über verschiedene Pfade sein dissoziatives Limit erreichen kann (siehe [Unterabschnitt 2.4.3](#)).

Die Fragen, welche in diesem Kapitel bearbeitet werden lauten nun: Kann man von einer konstanten mittleren Lebensdauer des 1s-Lochs ausgehen oder hängt diese vom Zerfallspfad ab? Welche Rolle spielt dabei der Anfangszustand? Wie hängt die Lebensdauer mit der Kombination aus Anfangszustand und möglichen Endzuständen zusammen?

9.1. Das Photoelektronenenergiespektrum

Um den Auger-Zerfall genau zu untersuchen, muss festgestellt werden, zwischen welchen Energieniveaus der Übergang genau stattfindet. In den betrachteten kleinen Molekülen gibt es sowohl für den initial präparierten Zustand („Anfangszustand“), mit dem der Zerfall startet, als auch für den finalen Zustand („Endzustand“), in dem das System nach dem Zerfall endet, unterschiedliche Möglichkeiten. Einblick in den initialen, also den einfach ionisierten Zustand des Moleküls mit einem Loch im $1s$ -Orbital, kann über die Betrachtung des Energiespektrums des gemessenen Photoelektrons erlangt werden.

Abbildung 9.1 zeigt exemplarisch die Potentialkurven des neutralen Grundzustandes und des einfach ionisierten und angeregten $C\ 1s^{-1}$ -Zustandes von CO, in dem sich das Molekül nach der Ionisation durch ein Photon der Energie 298.6 eV befindet. Die beiden Zustände haben ihr Potentialminimum bei unterschiedlichen Kernabständen. Oben in der Graphik sind die Produkte der Wellenfunktionen aus Grund- und angeregten Zuständen gezeigt. Zur Ionisation eines Elektrons aus dem $1s$ -Orbital des Kohlenstoff-Kerns, muss mindestens die Energiedifferenz zwischen diesen beiden Potentialen mit dem Photon aufgebracht werden. Ist die Photonenenergie E_γ größer als die Ionisationsschwelle IP des entsprechenden Orbitals, so verbleibt der Überschuss als kinetische Energie des Photoelektrons:

$$E_{e_\nu} = E_\gamma - IP \quad (9.1)$$

In Abbildung 9.1 sind die Vibrationsniveaus des $1s^{-1}$ -Zustandes eingezeichnet. Sie liegen um 301 meV von einander getrennt. Die Anregung in unterschiedliche Vibrationsniveaus führt zu verschiedenen Ionisationsschwellen je nach Niveau damit folglich zu unterschiedlichen kinetischen Energien des Photoelektrons. Mit ausreichender Energieauflösung lassen sich also die Vibrationsniveaus des Anfangszustandes CO $C\ 1s^{-1}$ über das Energiespektrum des Photoelektrons trennen. Pro zusätzlichem Vibrationsniveau des Zustandes müsste die gemessene Energie des Photoelektrons folglich um 301 meV zu niedrigeren Werten verschoben sein. Abbildung 9.2 zeigt das im Rahmen dieser Arbeit gemessene Spektrum für den in Abb. 9.1 skizzierten Fall. Deutlich sind mehrere Maxima zu erkennen, welche in ihrer Intensität abnehmen. Diese entsprechen dem Vibrationsgrundzustand $\nu' = 0$ bei der höchsten Elektronenenergie und den vibrationsangeregten Zuständen $\nu' = 1 - 4$. An die Verteilung im Spektrum ist das

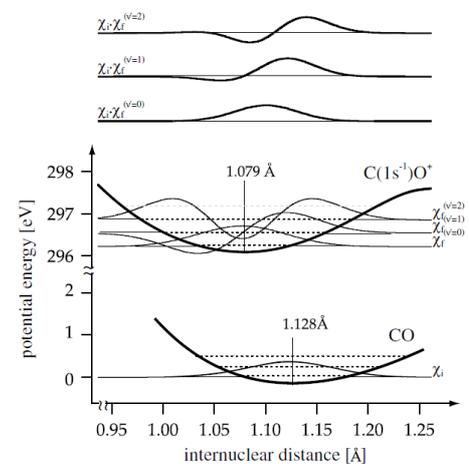


Abbildung 9.1.: Neutraler Grundzustand von CO und $C\ 1s^{-1}$ mit den ersten Vibrationsniveaus aus [JCS⁺04].

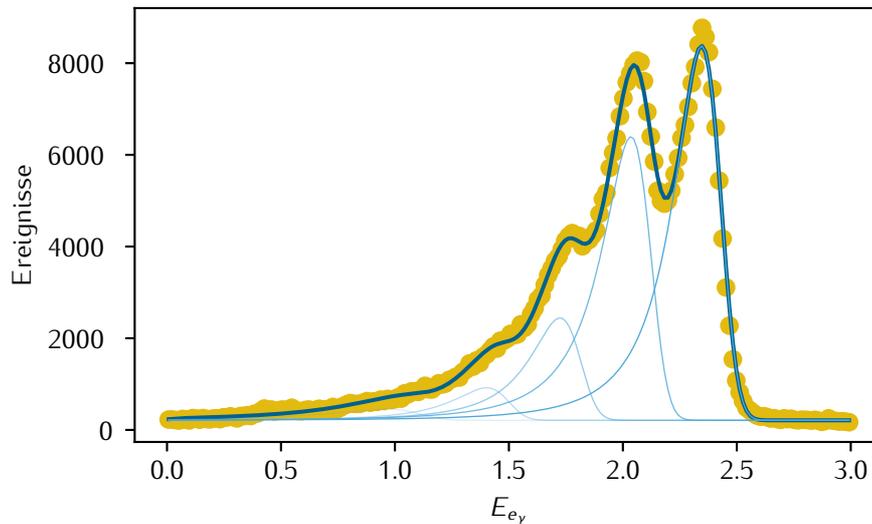


Abbildung 9.2.: CO Photoelektronenenergiespektrum nach Ionisation der C-K-Schale ($E_\gamma = 298.6$ eV). Die gelben Punkte zeigen die Messdaten. Die Beiträge der Vibrationsanregungen sind schon im gemessenen Spektrum deutlich zu erkennen. Ihr jeweiliger Beitrag zum Spektrum ist als hellblaue Linie eingezeichnet. Die stärkere, dunkelblaue Linie zeigt die Summe der einzelnen Beiträge.

theoretische PCI-Modell von Armen et al. ([ATÅC87], siehe auch [Unterabschnitt 7.4.2](#)) angepasst, um auch die Beiträge der höheren Vibrationsanregungen sichtbar zu machen.

Mit Blick auf [Abbildung 9.1](#) wird zudem deutlich, warum die Intensität der Maxima im Spektrum mit steigender Vibrationsanregung immer kleiner wird: Der Überlapp zwischen $v' = 0$ des Grundzustandes, in dem das zu untersuchende Molekül präpariert wird (siehe [Abschnitt 6.2](#)) und dem entsprechenden Vibrationsniveau des $1s^{-1}$ -Zustandes wird aufgrund der immer breiteren Verteilung sowie den unterschiedlichen Kernabständen der beiden Zustände des Moleküls immer kleiner.

Symmetriebedingte Aufspaltung

Bedingt durch die Symmetrie des Systems und damit der entsprechenden Wellenfunktionen sind weitere Aufspaltungen des $1s$ -Lochzustandes möglich. Die Inversions-symmetrie eines homonuklearen Moleküls wie N_2 oder O_2 führt zu zwei möglichen Zuständen mit Wellenfunktionen *gerader* und *ungerader* Parität (siehe [2.1.4, Parität](#)). Das Potential dieser beiden Zustände unterscheidet sich je nach Molekül um wenige bis etwa einhundert Millielektronenvolt (siehe dazu auch [Kapitel 10](#) sowie die [Unterabschnitte 9.3.4](#) und [9.3.5](#)). Auch die mittleren internuklearen Abstände können unterschiedlich sein und jeder der Zustände kann einzeln vibrationsangeregt werden.

Multiplizität

Der Gesamtspin $S = \sum_i s_i$ der Molekülhülle bestimmt die Multiplizität $2S + 1$. Der 1s-Lochzustand Σ^- des Sauerstoffmoleküls O_2 kann als Dublett ($2S + 1 = 2$) und als Quartett ($2S + 1 = 4$) vorkommen. Diese beiden unterschiedlichen elektronischen Zustände liegen in der potentiellen Energie etwa um 1 eV voneinander getrennt und können bei einer Ionisation mit Photonen der Energie weniger Elektronenvolt über der Schwelle beide angeregt werden. Auch diese elektronischen Zustände sind aufgrund der Symmetrie des Moleküls entweder *gerade* oder *ungerade* und unterstützen jeweils mehrere angeregte Vibrationsniveaus. Die mittleren internuklearen Abstände R dieser Zustände unterscheiden sich hier ebenso (siehe z.B. [Unterabschnitt 9.3.5](#)).

9.2. Lebensdauern

Die Möglichkeit, die mittlere Lebensdauer eines Zustandes durch Anpassen des [PCI](#)-Profils (siehe [Kapitel 3](#)) an das Photoelektronenenergiespektrum zu bestimmen, ergibt sich durch die signifikanten Änderungen der im Spektrum beobachtbaren Intensitätsverteilung bei kleinen Änderungen der Lebensdauer τ . Wird diese kürzer, so verschiebt dies einerseits das Maximum zu niedrigeren Energien, andererseits wird die Verteilung insgesamt breiter. Dieses Verhalten ist in [Abbildung 9.3](#) mit einem [PCI](#)-Profil nach Armen et al. [[ATÄC87](#)] und Energiewerten entsprechend der CO C K-Schalenionisation für den Auger-zerfallenden Vibrationsgrundzustand simuliert dargestellt. Auf der linken Seite der Abbildung ist das [PCI](#)-Profil des Vibrationsgrundzustandes für unterschiedliche mittlere Lebensdauern τ gezeigt. Für die rechte Graphik wurde die Verschiebung des Maximums der Energieverteilung abhängig von τ berechnet. Diese Beziehung ist nicht linear, sondern beschreibt einen eher logarithmischen Verlauf, welcher sich zu großen Lebensdauern hin der Photoelektronenenergie ohne [PCI](#)-Verschiebung von 2.468 eV (markiert als horizontale Linie) asymptotisch annähert. Es scheint, dass zu kürzeren Lebensdauern aufgrund der größeren Verschiebung eine genauere Bestimmung des entsprechenden τ möglich wird. An dieser Stelle ist allerdings zu bedenken, dass hier eine exakte Bestimmung der Position des Maximums aufgrund der Verbreiterung der Verteilung schwieriger wird. Ein Vorteil, den die Bestimmung der Lebensdauer durch Anpassung des [PCI](#)-Profils bietet, ist jedoch, dass die Position des Maximums der Verteilung nicht die einzige Informationsquelle ist. Auch die Form der Verteilung, insbesondere ihre Breite, enthält Informationen über die Lebensdauer und erhöht damit die Genauigkeit des bestimmten Parameters. Eine sehr hohe Auflösung der gemessenen kinetischen Energie des Photoelektrons ist jedoch ohne Frage die Voraussetzung einer Bestimmung der Lebensdauer.

Die im Folgenden untersuchten Lebensdauern angeregter Zustände werden nun über die Anpassung des Modells an die gemessenen Spektren wie in [Unterabschnitt 7.4.3](#)

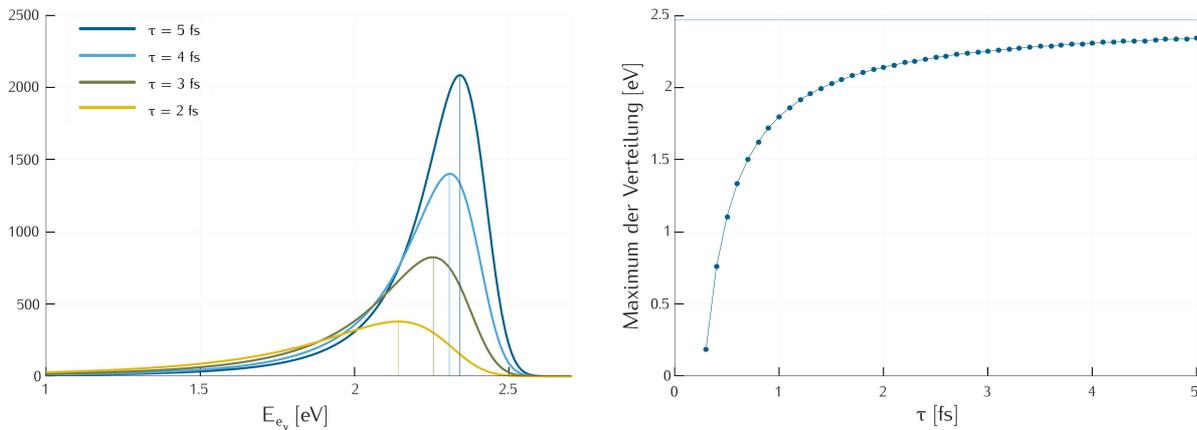


Abbildung 9.3.: Simulation der PCI-Verschiebung für den Auger-Zerfall des CO C $1s^{-1}$, $\nu' = 0$ Zustandes für verschiedene Lebensdauern des Anfangszustandes. Ohne PCI würde die Photoelektronenenergie 2.468 eV betragen (horizontale Linie in der rechten Darstellung). Die PCI-Profile wurden nach [ATÄC87] berechnet. Rechts ist die Verschiebung des Maximums (im linken Plot markiert mit senkrechten Linie) der Energieverteilung für Lebensdauern τ im Bereich 0.3 fs bis 5 fs in Schritten von 0.1 fs dargestellt.

beschrieben bestimmt. Dazu werden die in das Modell eingehenden Lebensdauern $\tau_{(n)}$, die Intensitätsfaktoren $a_n(0)$ und der Summand add , welcher den Messuntergrund abbildet, variiert. Alle anderen in das Modell eingehenden Parameter werden konstant gehalten, sie sind für die verschiedenen Anpassungen in [Anhang C](#) zusammen mit den Startwerten der zu variiierenden Parameter aufgeführt.

9.2.1. Lebensdauern aus integrierten Photoelektronenenergiespektren

Die natürlichen Linienbreiten der betrachteten elektronischen Zustände sind in der Fachliteratur angegeben. Aus diesen kann wie oben erwähnt mit Hilfe der Heisenbergschen Unschärferelation die erwartete mittlere Lebensdauer des entsprechenden Lochzustandes berechnet werden. Die so berechneten Werte für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten kleinen Moleküle CO, N₂, O₂ und CO₂ sind in [Tabelle 9.1](#) als τ_{lit} zusammengefasst.

Da die anzupassenden Energiespektren wie oben beschrieben aus mehreren Komponenten bestehen, welche den verschiedenen Energieniveaus entsprechen, die angeregt sein können, müssen für jedes dieser n Niveaus eigene Profile P_n mit Hilfe des theoretischen Modells (siehe [Abschnitt 7.4](#), [Gleichung 7.33](#)) berechnet werden. Diese werden anschließend zu einem Summenspektrum überlagert. Für die Überlagerung gibt es zwei Möglichkeiten:

Inkohärente Überlagerung Für jeden Zustand wird eine eigene Energieverteilung

9. DIE DAUER DES AUGER-ZERFALLS

Zustand	Γ_{lit} [meV]	$\tau_{\Gamma_{lit}}$ [fs]	$\tau_{mess,Incoh}$ [fs]	R^2	$\tau_{mess,Coh}$ [fs]	R^2
CO C $1s^{-1}$	96(2)	6.86	5.09	0.99796	5.13	0.99620
CO O $1s^{-1}$	171(4)	3.85	3.34	0.99827	3.51	0.99831
N ₂ $1\sigma_u^{-1}$	124	5.31	4.41*	0.99979	5.62*	0.99978
N ₂ $1\sigma_g^{-1}$	116	5.67	4.31*		4.17*	
O ₂ $1s^{-1}$	140(5)	4.25	4.18†	0.90556	4.30†	0.90223
CO ₂ O $1s^{-1}$	170(5)	3.87	3.11	0.99868	3.25	0.99822

Tabelle 9.1.: Natürliche Linienbreiten und Lebensdauern der betrachteten einfach ionisierten und angeregten Zustände. Die τ -Werte für CO wurden als fix für alle Vibrationsniveaus ermittelt. Bei der Anpassung an die N₂-Daten (*) ist dies nicht möglich, daher wurden jeweils die Werte für den Vibrationsgrundzustand eingetragen. Auf den Spezialfall des Energiespektrums von O₂ (†) aufgrund der LVI wird in [Unterabschnitt 9.3.5](#) genauer eingegangen. Die Linienbreiten Γ stammen aus [\[ENM⁺06\]](#) für N₂, aus [\[SBF⁺08\]](#) für O₂ und aus [\[NM12\]](#) für alle anderen Elemente. Wo möglich, ist die Unsicherheit der Literaturwerte in der letzten signifikanten Ziffer mit angegeben, diese zeigt allerdings nicht die Streuung der Literaturwerte insgesamt.

berechnet. Diese einzelnen Spektren werden anschließend aufsummiert:

$$P_{ges,incoh} = \sum_n |P_n|^2 \quad (9.2)$$

Kohärente Überlagerung Die Amplituden der einzelnen Zustände werden zunächst aufsummiert und anschließend ein gemeinsames Betragsquadrat gebildet:

$$P_{ges,coh} = \left| \sum_n P_n \right|^2 \quad (9.3)$$

Für die Bildung einer inkohärenten Summe spricht die Möglichkeit, die Beiträge der einzelnen Vibrationsniveaus im Photoelektronenenergiespektrum ([Abbildung 9.2](#)) trennen zu können. Auch Kaspar und Cederbaum folgern aus ihren Rechnungen, dass die Wirkungsquerschnitte der Photoemission aus einer inkohärenten Superposition der einzelnen Linien bestehen [\[KDC79, 4.1\]](#).

Allerdings liegen für Zerfälle beispielsweise von N₂ die möglichen Energieniveaus so dicht beieinander, dass eine Trennung der einzelnen Beiträge auch aufgrund der natürlichen Linienbreite nahezu unmöglich ist. Dies wird deutlich beim Vergleich der natürlichen Linienbreiten der N₂ $1\sigma_{g/u}^{-1}$ aus [Tabelle 9.1](#) mit dem Abstand der Zustände *gerader* und *ungerader* Parität von ≈ 100 meV. Zudem können die Beiträge von dicht beieinander liegenden Energieniveaus interferieren (siehe [Unterabschnitt 2.3.2](#) und [Unterabschnitt 9.3.5](#)).

In [Tabelle 9.1](#) sind die Ergebnisse der Anpassung für beide Möglichkeiten der Superposition der einzelnen Linien zusammengefasst. Dabei fällt auf, dass in den meisten Fällen die Anpassung mit kohärenter Superposition der einzelnen Profile längere mittlere Lebensdauern liefert. Allerdings liegt der Unterschied im Grenzbereich des Auflösungsvermögens. Mit der vorliegenden Messung kann also kein Unterschied zwischen den beiden Methoden festgestellt werden.

Von den angegebenen Literaturwerten weichen die durch die Anpassung bestimmten Werte sowohl zu höheren als auch zu niedrigeren Werten ab. Besonders auffällig ist diese Abweichung für die C 1s-Ionisation von CO, wo der durch die Anpassung ermittelte Wert deutlich kleiner ist als der Literaturwert. Die Gründe für die Abweichung sind vielfältig:

Umstrittene Literaturwerte Eine Zusammenfassung der bisherigen Messungen von natürlichen Linienbreiten der hier untersuchten Moleküle ist unter anderem in [\[NM12, Table 2\]](#) zu finden. Hier ist zu sehen, dass die in den letzten Jahren bei verschiedenen Messungen ermittelten Werte stark schwanken. Die Linienbreiten des $N_2 N 1s^{-1}$ -Zustandes bewegen sich beispielsweise im Wertebereich von 102(10) meV bis 130(5) meV, was Lebensdauern zwischen 5.07(20) fs und 6.46(64) fs entspricht.

Ionisationsschwellen Ähnliches trifft auch auf die Ionisationsschwellen zu, welche in das angepasste Modell eingehen. Auch hier sind die Werte zwar gut bekannt, jedoch gibt es in der Literatur kleine Abweichungen im Bereich einiger 10 bis 100 meV, die das Ergebnis der Anpassung beeinflussen können.

Auflösung Die experimentelle Auflösung wurde so gut wie möglich bestimmt. Eine Unsicherheit dieses Wertes führt jedoch zwangsläufig zu Unsicherheiten bei der ermittelten Lebensdauer. Eine verbreiterte gefaltete Gauß-Funktion etwa führt zu einem zu schmalen PCI-Profil und damit zu einer zu kürzeren Lebensdauer (siehe [Abbildung 9.3](#)) und umgekehrt.

Photonenenergie Wie bereits in [Abschnitt 7.5](#) angesprochen, ist das Photonenenergie-Offset des Strahlrohrs aus technischen Gründen die nicht konstant oder linear bezüglich der eingestellten Energie. Ein ungenauer Wert der Photonenenergie im PCI-Modell hat den gleichen Effekt wie ein ungenauer Wert der Ionisationsschwelle und führt im Endeffekt zu einer Messung des falschen Betrags der PCI-Verschiebung und damit zu Abweichungen der ermittelten Lebensdauer.

Hohe Vibrationsanregungen Gerade die höheren Vibrationsniveaus sind selbst in einem hoch aufgelösten Spektrum wie dem in [Abbildung 9.2](#) deutlich von den Beiträgen der niedrigeren Vibrationszustände überlagert. Hier summieren sich die Unsicherheiten auf und es wird schwieriger, die Form des entsprechenden Profils durch die Anpassung korrekt nachzuvollziehen. Hier kann leicht ein zu

9. DIE DAUER DES AUGER-ZERFALLS

breites und zu flaches Profil und damit eine zu kurze Lebensdauer angenommen werden.

Unterscheiden sich die Lebensdauern für verschiedene Vibrationsniveaus des Anfangszustandes?

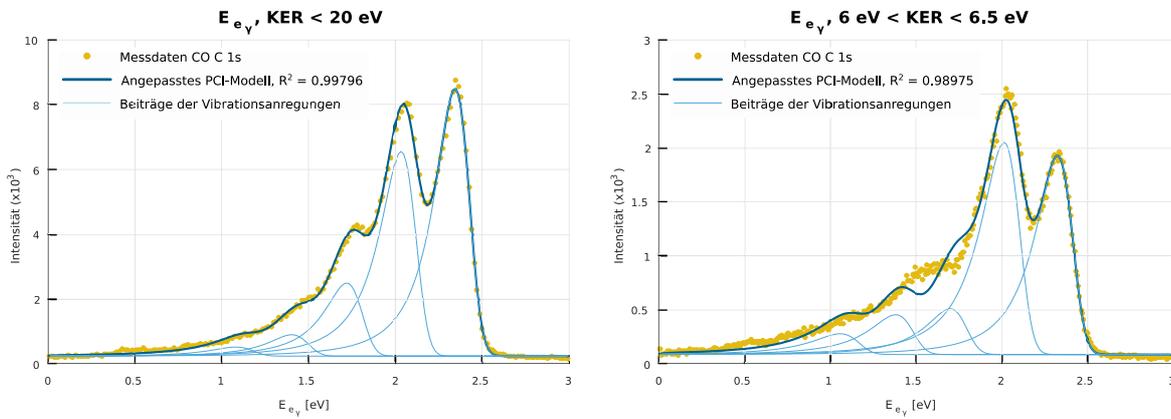
Beim Zerfall eines Lochs in der kernnahen Schale eines kleinen Moleküls stellt sich die Frage, welche Auswirkungen die Anregung verschiedener Vibrationsniveaus dieses Lochzustandes auf den Zerfallsprozess hat. So ist die Annahme in der Literatur verbreitet, dass dem angeregten Lochzustand (im Falle des CO bezeichnet mit $1s^{-1}$) genau eine natürliche Linienbreite zugeordnet werden kann. Daraus folgt auch für die Lebensdauer des Zustandes, dass sie unabhängig vom Vibrationsniveau ν' ist. Dies ist die übliche Annahme¹ bei der Analyse von Photoelektronenenergiespektren in der Literatur [OAS⁺95, MUK⁺06]. Tatsächlich wird auch die experimentelle Überprüfung der berechneten Lebensdauern von $1s$ -ionisierten Zuständen unter dieser Voraussetzung durchgeführt [NM12].

Theoretische Arbeiten zu dem Thema zeigen allerdings, dass es einen Zusammenhang zwischen dem internuklearen Abstand eines Moleküls und der natürlichen Linienbreite Γ geben muss [KDC79]. Die Autoren berechneten hier, dass folglich auch die natürliche Linienbreite abhängig von der Vibrationsanregung ν' des gegebenen Anfangszustandes eines Zerfalls ist und es daher zu Änderungen der Intensitätsverteilung der Beiträge der Vibrationsniveaus im Spektrum gegenüber dem Fall einer über ν' konstanten natürlichen Linienbreite kommt.

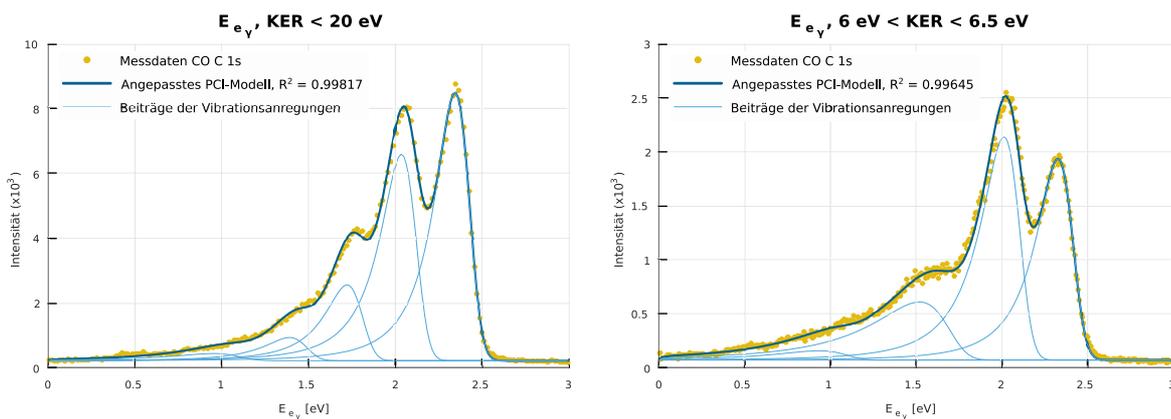
Mit der vorliegenden Messung soll nun überprüft werden, inwiefern sich die natürlichen Linienbreiten bzw. die Lebensdauern eines Zustandes bei der Anregung in verschiedene Vibrationsniveaus unterscheiden. Am stärksten getrennt sind die Vibrationsniveaus des CO C $1s^{-1}$ -Zustandes. Daher ist eine Anpassung der Modellfunktion an das Energiespektrum der Photoelektronen, welche aus diesem Orbital ionisiert werden, am einfachsten. In [Abbildung 9.4](#) sind in der linken Spalte die Anpassungen des PCI-Modells an das komplette gemessene Spektrum gezeigt. Im oberen Diagramm wurde lediglich ein Parameter τ für die Lebensdauer in allen Vibrationsanregungen variiert. Die Anpassung gelang hier laut Bestimmtheitsmaß R^2 (siehe Legende) schlechter als im unteren Diagramm für den Fall, in dem für jedes Vibrationsniveau ein eigener Parameter τ_n der mittleren Lebensdauer variiert werden konnte. Alle anderen Parameter wurden nicht verändert.

Zieht man nicht das über die komplette Ionen-Aufbruchsenergie KER integrierte Spektrum heran, sondern schränkt die aufgetragenen Datenpunkte auf den zunächst willkürlich gewählten Bereich $6.0\text{ eV} < KER < 6.5\text{ eV}$ ein, so erhält man die Spektren in der rechten Spalte von [Abbildung 9.4](#). Hier wird der Unterschied in der Güte

¹Constant- Γ -Approximation, siehe [Unterabschnitt 2.3.1](#).



(a) Ein Anpassungsparameter für die Lebensdauer aller Vibrationsniveaus



(b) Separate Anpassungsparameter für die Lebensdauer jedes einzelnen Vibrationsniveaus

Abbildung 9.4.: Vergleich der Anpassung mit vibrationsunabhängiger Lebensdauer (a) und vibrationsabhängiger Lebensdauer (b) an das Photoelektronenenergiespektrum nach CO C 1s-Ionisation. Links ist die Anpassung an das über die Ionen-Aufbruchenergie KER integrierte Spektrum der Photoelektronenenergie zu sehen, rechts an einen Datensatz, in welchem der KER auf einen kleinen Ausschnitt beschränkt wurde. Es ist jeweils das Bestimmtheitsmaß R^2 zum Vergleich der Güte der Anpassungen angegeben.

9. DIE DAUER DES AUGER-ZERFALLS

der Anpassung sehr deutlich. Bei der Anpassung mit vibrationsunabhängiger Lebensdauer (oben) können die Beiträge der höheren Vibrationsniveaus ab $\nu' = 2$ zum Spektrum von der Modellfunktion nicht mehr korrekt abgebildet werden. Auch bei dem $\nu' = 1$ -Maximum der Verteilung sieht man, dass beim Versuch der Anpassung mit vibrationsunabhängiger Lebensdauer die Position des Maximums der Messdaten mit der Anpassung nicht gut getroffen werden konnte. Um die Position des Maximums der Modellfunktion zu ändern, muss die Lebensdauer τ_n des zerfallenden Zustandes bei der Anpassung mit variiert werden (siehe [Abbildung 9.3](#)).

Zur Überprüfung wurden solche Anpassungen auch für weitere Bereiche des KER durchgeführt. Dabei funktionierte die Anpassung für vibrationsabhängige Lebensdauern in jedem Fall besser. Die entsprechenden Bestimmtheitsmaße sind im Anhang in [Abschnitt C.7](#) aufgelistet. Der Vergleich zeigt also, dass nicht nur die größere Anzahl an zu variiierenden Parametern die Anpassung verbessert, sondern die Lebensdauer vor allem in den Spektren mit Einschränkung des KER-Bereiches abhängig von der Vibrationsanregung des initialen Lochzustandes ist. Der Grund dafür leuchtet ein, wenn man die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den verschiedenen Anfangs- und Endzuständen genauer betrachtet. Integriert man über die möglichen Endzustände (dies entspricht dem über den KER integrierten Spektrum in [Abbildung 9.4](#) links), ergibt sich eine vibrationsunabhängige mittlere Lebensdauer für den Lochzustand, da der Zerfall auf eine breite Verteilung möglicher Endzustände stattfindet. Schränkt man den KER ein, so wählt man bestimmte Endzustände, in die das System zerfällt, aus. Der Franck-Condon-Überlapp zwischen den verschiedenen Vibrationsniveaus des Anfangszustandes und diesen Endzuständen sorgt für unterschiedliche Zerfallswahrscheinlichkeiten und damit verschiedene Lebensdauern des angeregten Zustandes. Dies trifft im Übrigen auch für den Zerfall auf dissoziative Endzustände zu, da hier der Überlapp zwischen der Vibrationswellenfunktion des Anfangszustandes und den Kontinuumswellenfunktionen des Endzustandes die Übergangswahrscheinlichkeit bestimmt (siehe [Abbildung 2.2](#) und [Unterabschnitt 2.4.1](#)). Zudem trägt auch das elektronische Matrixelement des Auger-Zerfalls zur Übergangswahrscheinlichkeit bei.

Die vibrationsabhängigen Lebensdauern, welche für die durchgeführten Messungen aus den integrierten Spektren der kinetischen Energie der Photoelektronen extrahiert wurden, sind in [Tabelle 9.2](#) mit den entsprechenden Standardabweichungen zusammengefasst. Dabei sind jeweils die Werte für die Anpassung einer inkohärenten Summe der Profile der einzelnen Vibrationsniveaus sowie die für die kohärente Überlagerung der Maxima der Niveaus angegeben. Das Bestimmtheitsmaß R^2 in der letzten Spalte beschreibt die Güte der Anpassung. Je höher R^2 , desto besser ist die Anpassung des Modells an die experimentellen Daten gelungen. Im Fall von N_2 liegen die Zustände *gerader* und *ungerader* Parität mit einem Abstand von 100 meV dichter beisammen als die Vibrationsniveaus der jeweiligen Zustände. Daher wurden die Lebensdauern für $1\sigma_u$ und $1\sigma_g$ aus ein- und dem selben Energiespektrum durch

Zustand	Summe	$\tau_{v'=0}$ [fs]	$\tau_{v'=1}$ [fs]	$\tau_{v'=2}$ [fs]	$\tau_{v'=3}$ [fs]	$\tau_{v'=4}$ [fs]	R^2
CO C1s	Koh.	5.24(4)	4.73(6)	4.51(15)	4.21(36)	2.59(29)	0.99825
	Inkoh.	5.11(4)	5.17(5)	5.16(11)	4.73(19)	3.02(17)	0.99817
CO O1s	Koh.	3.59(4)	3.30(17)	3.36(42)	3.13(47)	2.05(16)	0.99850
	Inkoh.	3.45(3)	3.71(12)	3.61(23)	3.14(25)	2.19(12)	0.99826
N ₂ N1 σ_u	Koh.	5.62(19)	4.70(87)	1.32(6)			0.99978
		1 σ_g	4.17(10)	3.56(26)	11.46(326)		
	Inkoh.	4.41(12)	4.56(35)	1.62(5)			0.99979
		1 σ_g	4.31(9)	3.43(24)	7.95(94)		
CO ₂ O1s	Koh.	3.15(2)	3.28(4)	3.28(8)	2.99(13)	2.15(10)	0.99898
	Inkoh.	3.27(2)	2.81(5)	2.65(13)	2.56(28)	1.91(18)	0.99946

Tabelle 9.2.: Mittlere Lebensdauern aus den integrierten Photoelektronenenergiespektren, vibrationsabhängig, variiert wurden τ_n , $a_n(0)$ und der Parameter *add* für den Messuntergrund. In Klammern ist die aus der Kovarianzmatrix berechnete Standardabweichung des Parameters angegeben. Die Zeiten für g/u von N₂ wurden jeweils in einer Anpassung gemeinsam ermittelt, daher gilt der Wert des Bestimmtheitsmaßes R^2 jeweils für *g* und *u*.

gleichzeitige Anpassung der PCI-Profile der beiden Zustände ermittelt. Für hohe Vibrationsanregungen werden die ermittelten Werte ungenauer, wie an den Standardabweichungen zu sehen ist. Dies liegt an dem kleinen Beitrag des entsprechenden Zustandes zum Gesamtspektrum, der vor allem für die hohen Vibrationsniveaus nur schwer von den überlagernden Profilen der niedrigeren Niveaus getrennt werden kann. Besonders starke Auswirkungen hat dies für die zweiten angeregten Vibrationsniveaus des N₂ N 1 σ^{-1} -Zustandes, bei denen die über die Anpassung ermittelten mittleren Lebensdauern aufgrund dessen nicht verlässlich sind.

Die entsprechenden Spektren sind inklusive der angepassten Profile in den Abbildungen 9.5 und 9.6 zu sehen. Dort sind die Messdaten (gelbe Datenpunkte) zusammen mit der angepassten Modellfunktion (blaue Einhüllende) aufgetragen. Zudem werden die Beiträge der einzelnen Vibrationsniveaus und im Falle von N₂ der Anfangszustände *gerader* und *ungerader* Parität, welche die Komponenten der Modellfunktion bilden, als schwächere Kurven mit eingezeichnet. Auf der linken Seite der Abbildungen wurde die inkohärente Summe der Komponentenfunktionen gebildet, auf der rechten Seite die kohärente Überlagerung. Die Profile der Komponenten wurden erzeugt, indem bei der Berechnung mit den zuvor ermittelten Anpassungsparametern die $a_n(0)$ jeweils für alle anderen einbezogenen Niveaus gleich null gesetzt wurden.

9. DIE DAUER DES AUGER-ZERFALLS

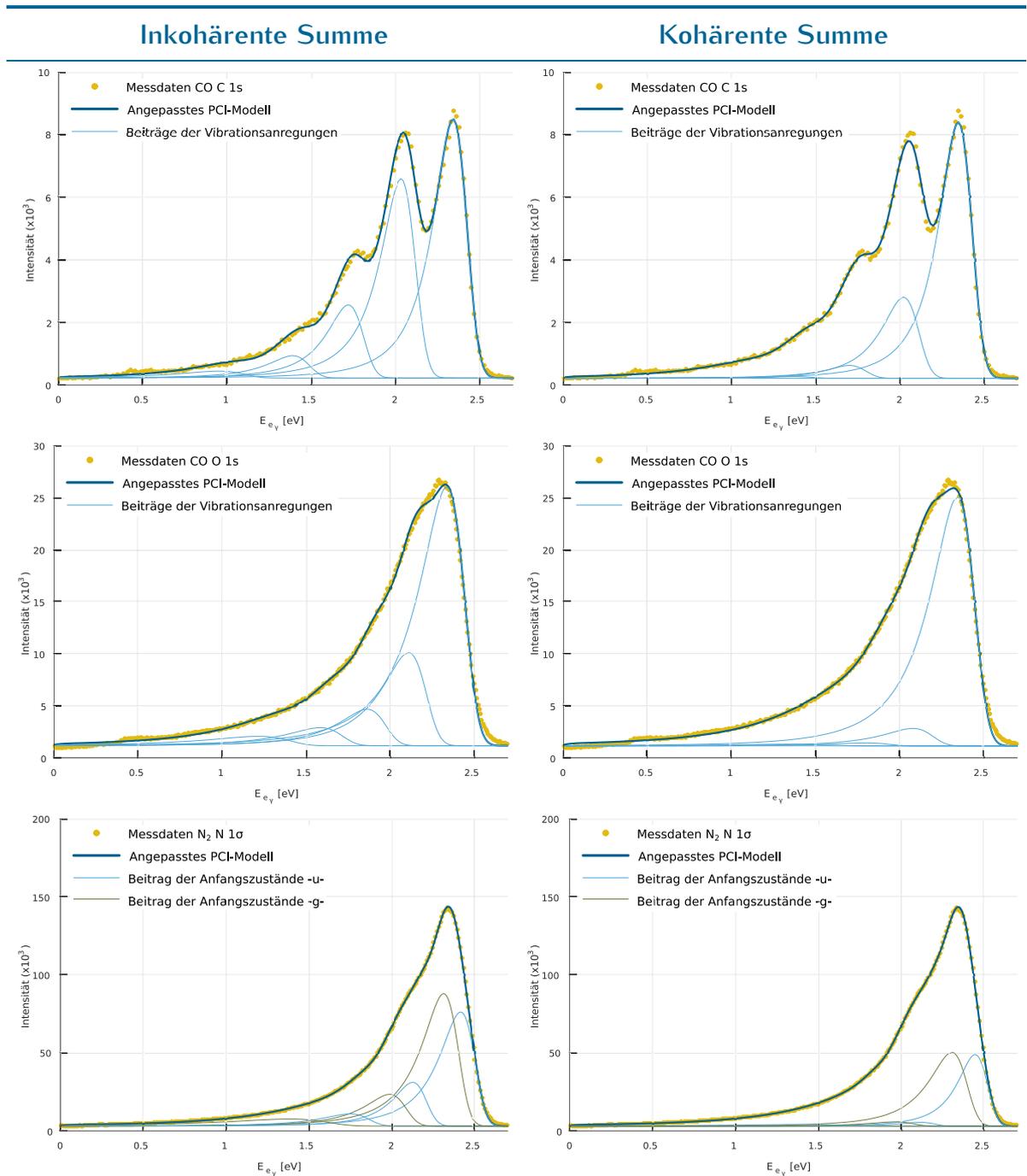


Abbildung 9.5.: Anpassung der PCI-Profile an die integrierten Spektren der Photoelektronenenergie für die Ionisation aus CO C 1s, CO O 1s und N₂ N 1σ. Die gemessenen Daten sind als gelbe Punkte dargestellt. Die schwachen, hellblauen Linien zeigen die einzelnen Profile für die verschiedenen Vibrationsniveaus und im Fall der Stickstoff-Messung die Beiträge der 1σ⁻¹-Zustände *gerader* und *ungerader* Parität. Die starken, dunkelblauen Linien zeigen die Summe dieser Teilfunktionen, gefaltet mit einer Gauß-Funktion um der Messunsicherheit Rechnung zu tragen. Auf der linken Seite sind dazu die einzelnen Profile inkohärent addiert, auf der rechten Seite wurde vor der Anpassung die kohärente Summe gebildet.

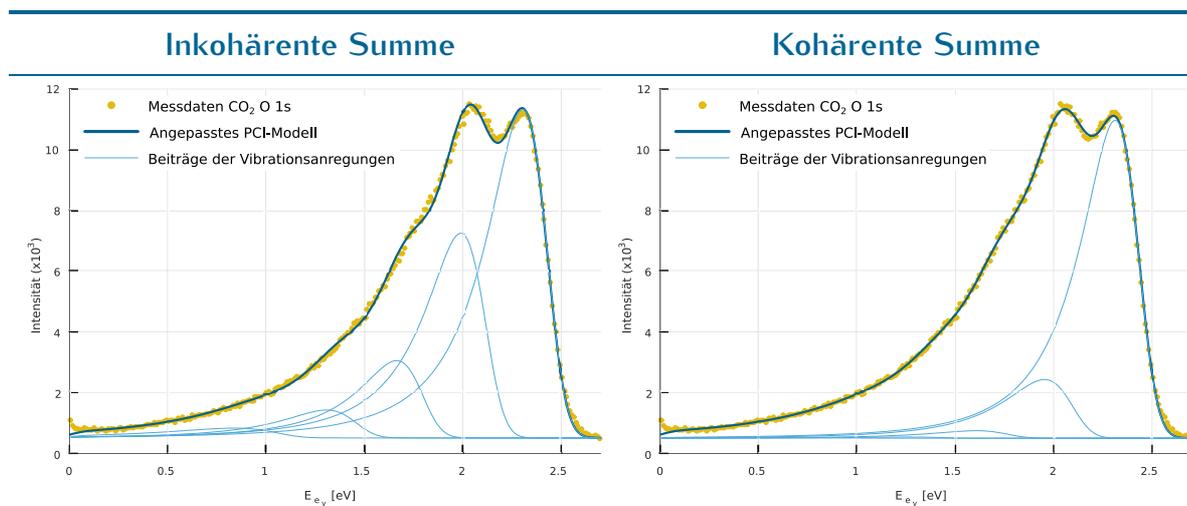


Abbildung 9.6.: Zusatz zu [Abbildung 9.5](#), Photoelektronenenergiespektren der O 1s-Ionisation von CO₂.

9.3. Einfluss der Endzustandsauswahl auf die Zerfallsdauer

In den beiden vorangegangenen Abschnitten [9.1](#) und [9.2](#) wurde auf die Eigenschaften des angeregten Lochzustandes nach der Photoionisation eingegangen. Im vorliegenden Experiment wird dieser Zustand als „Anfangszustand“ bezeichnet. Von hier aus startet erst die Auger-Zerfallsreaktion des einfach ionisierten, angeregten Moleküls auf einen der möglichen „Endzustände“, welche an dieser Stelle genauer untersucht werden soll. Alle am Zerfall beteiligten Zustände sind in [Abbildung 9.7](#) exemplarisch für das Molekül Kohlenstoffmonoxid zusammengefasst dargestellt. Zur Energieaufteilung im Laufe der Reaktion siehe die Erläuterungen in [Abschnitt 2.4](#).

9.3.1. Vibrationsaufgelöste Energie-Koinzidenzspektren

Durch die koinzidente Messung der 3D-Impulse der Elektronen und der ionischen Fragmente des doppelt ionisierten Moleküls können die Informationen, die die verschiedenen aus der Reaktion resultierenden Teilchen in sich tragen, verknüpft werden. Dies bietet die Möglichkeit, die Auger-Abregung genau nachzuvollziehen. Die Information über das Vibrationsniveau des initial präparierten $1s^{-1}$ Zustandes der Moleküle ist über die gemessene kinetische Energie der Photoelektronen zugänglich. Der KER der Ionen hingegen ist abhängig von dem Zustand, in dem das System nach der Auger-Abregung endet (siehe die Arbeit von Cherepkov et al. [[CSS⁺09](#)] als Beispiel für eine solche Zuordnung). Betrachtet man also Elektronenenergie und KER abhängig von einander, so können sowohl Anfangs- als auch Endzustand bestimmt

9. DIE DAUER DES AUGER-ZERFALLS

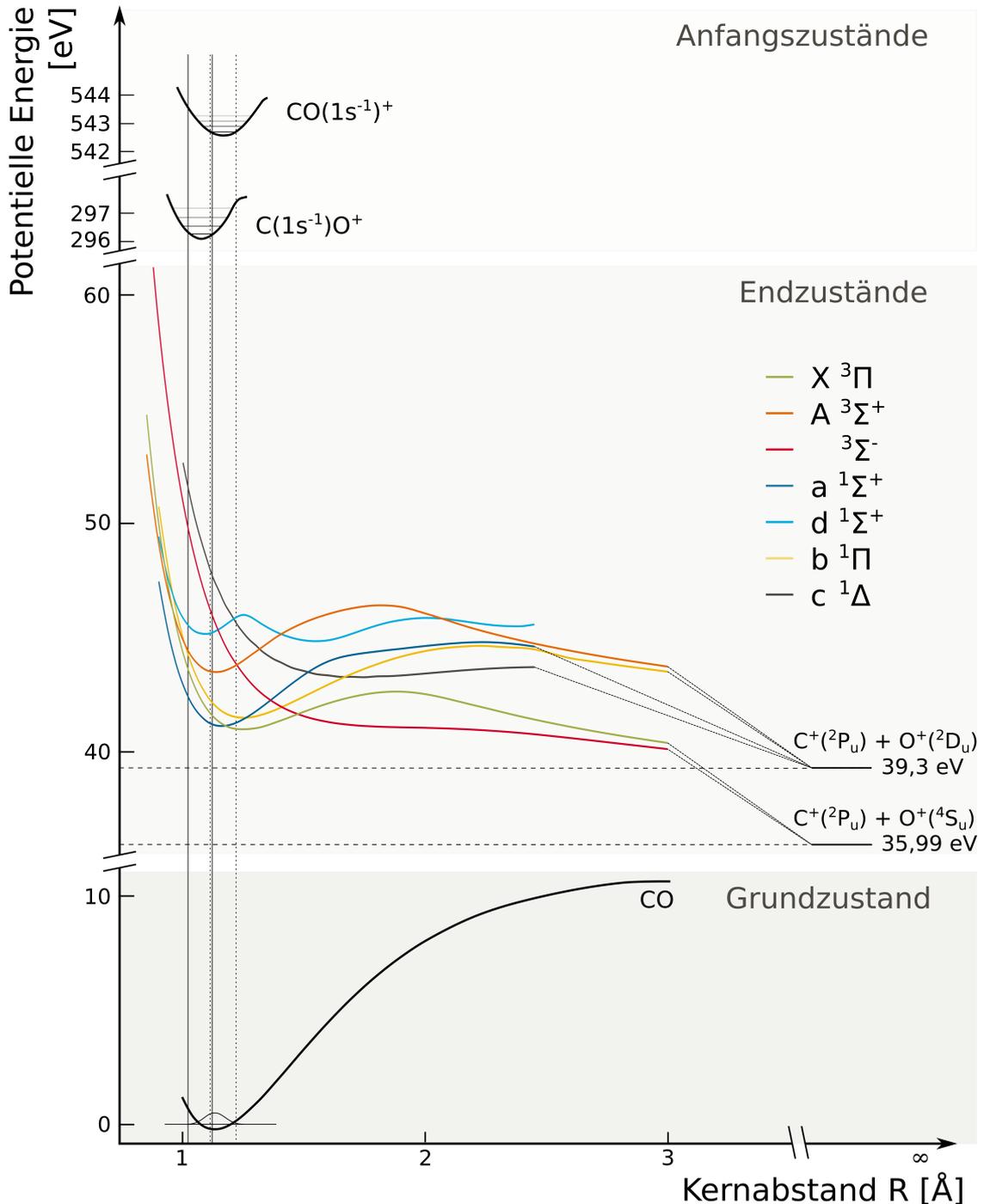


Abbildung 9.7.: Potentialkurven der beteiligten Zustände am Auger-Zerfall nach Photoionisation von CO. Die Datenpunkte der Kurven des neutralen Grundzustandes sowie der Endzustände sind [EHK⁺04] entnommen, die Kurven der Anfangszustände inklusive Vibrationsniveaus stammen aus [KMK⁺97]. Als parallele vertikale Linien sind die Franck-Condon-Bereiche der Auger-Zerfälle des C 1s⁻¹ (durchgezogen) und des O 1s⁻¹-Zustandes (gestrichelt) von CO eingezeichnet. Ihre Positionen stammen aus [PLF⁺07]. Die dissoziativen Grenzwerte der C⁺/O⁺-Zustände stammen aus [LDHF⁺89] und dienen nur der groben Orientierung, da die genauen Werte umstritten sind.

9.3. EINFLUSS DER ENZZUSTANDSAUSWAHL AUF DIE ZERFALLSDAUER

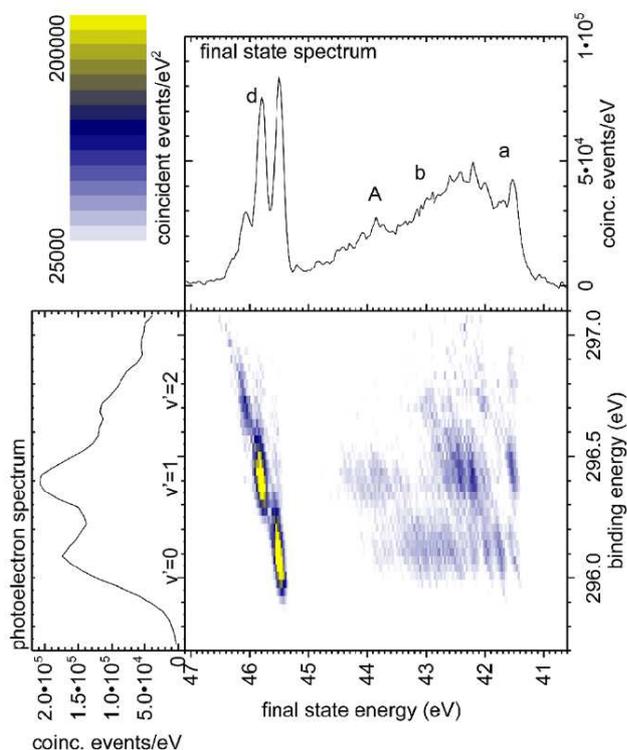


Abbildung 9.8.: Koinzidenzspektrum der Elektronenenergien nach dem Auger-Zerfall von CO nach C 1s Photoionisation von Ulrich et al. [UBJ⁺08, FIG. 1]. Auf der Abszisse ist das gemessene Energiespektrum des Auger-Elektrons aufgetragen, auf der Ordinate das des dazugehörigen Photoelektrons. Oben und links sind die Projektionen jeweils integriert über die komplette andere Achse gezeigt. Im Koinzidenzspektrum sind deutliche Inseln zu sehen, welche Übergängen zwischen bestimmten Niveaus entsprechen. Je nach Vibrationsniveau des Anfangszustandes werden andere Endzustände (A, a, b, d) bevorzugt bevölkert.

werden. Die Energie welche mit dem Photon als E_y beim Ionisationsschritt in das Molekül eingebracht wurde, verteilt sich also nach

$$E_y = IP_{1s, v'=n} + E_{e_y} = IP^{++} + KER + E_{l,exc} + E_{e_A} + E_{e_y} \quad (9.4)$$

auf die Messgrößen Energie des Photoelektrons E_{e_y} , KER und die sich daraus ergebende Energie des Auger-Elektrons E_{e_A} . Die jeweiligen Ionisationsschwellen IP sind molekülspezifisch. $IP_{1s, v'=n}$ bezeichnet die Energiedifferenz zwischen dem neutralen Grundzustand des Moleküls und dem n -ten Vibrationsniveau des $1s^{-1}$ -Zustandes. Mit IP^{++} wird die adiabatische Doppelionisationsschwelle des Moleküls bezeichnet. Da die Ionen auch nach der Dissoziation in einem angeregten Zustand verbleiben können, muss zudem die Anregungsenergie $E_{l,exc}$ berücksichtigt werden. Je nachdem welcher Endzustand durch den Auger-Zerfall erreicht wird, unterscheidet sich die Energieaufteilung zwischen Auger-Elektron und Ionen-Aufbruchsenergie KER . Der Wert des Kinetic Energy Release entspricht damit der Energiedifferenz zwischen dem Endzustand des doppelt geladenen Molekülions $(AB)^{++}$, welcher innerhalb des Franck-Condon-Bereiches erreicht wird und dem Potential des A^+/B^+ Zustandes, in dem das Molekül nach der Coulomb-Explosion endet.

Abbildung 9.8 zeigt das Energie-Koinzidenzspektrum für den Auger-Zerfall von CO C $1s^{-1}$, welches von Ulrich et al. 2008 gemessen wurde [UBJ⁺08]. In dem Spektrum

9. DIE DAUER DES AUGER-ZERFALLS

sind die gemessenen Energien des Photoelektrons (in Form der Bindungsenergie, Ordinate) und des Auger-Elektrons (als Endzustandsenergie, Abszisse) gegeneinander aufgetragen. Zudem werden die jeweiligen integrierten Spektren mit dargestellt. Auch hier ist im Photoelektronenenergiespektrum deutlich die Anregung in verschiedene Vibrationsniveaus zu sehen (vgl. mit [Abbildung 9.2](#) mit den im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Daten). Das Auger-Elektronenenergiespektrum zeigt die Intensitätsverteilung der zugänglichen Endzustände. Betrachtet man das Koinzidenzspektrum, so zeigt sich, dass die Endzustände abhängig vom Anfangszustand sehr unterschiedlich oft besetzt werden. Einige Endzustände wurden von den Autoren herausgestellt: $a(1^1\Sigma^+)$, $b(1^1\Pi)$, $d(2^1\Sigma^+)$ und $A(3^3\Sigma^+)$. Ihre Potentiale im Franck-Condon-Bereich wurden den entsprechenden Positionen im Energiespektrum des Auger-Elektrons zugeordnet. Für jeden Endzustand sind im Energiespektrum mehrere Maxima zu sehen, welche den Vibrationsniveaus dieses Zustandes entsprechen. Je nach Vibrationsniveau des Anfangszustandes werden unterschiedliche Vibrationsniveaus des Endzustandes besetzt (siehe [Abbildung 9.8](#) sowie detaillierte Erläuterungen in [[UBJ⁺08](#)]). Wird die nötige Energieauflösung in der Messung erreicht, so kann mit einem solchen Koinzidenzspektrum also genau nachvollzogen werden, zwischen welchen Zuständen die Übergänge während der Zerfallsreaktion stattgefunden haben.

Der energetische Abstand der Vibrationsniveaus des Anfangszustandes ist unter den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen bei der Ionisation aus dem C $1s$ -Orbital von CO mit 308.7 meV [[PLF⁺07](#)] am größten. Die verschiedenen Energieniveaus sind schon im integrierten Elektronenenergiespektrum in [Abbildung 9.2](#) deutlich sichtbar. [Abbildung 9.9](#) zeigt diese Elektronenenergie aufgetragen gegen den KER der Ionen. Dieses Spektrum unterscheidet sich von dem bereits bekannten von Ulrich et al. in [Abbildung 9.8](#) darin, dass als Spektrum des Endzustandes der KER der Ionen anstatt der Endzustandsenergie, welche von der kinetischen Energie der Auger-Elektronen abgeleitet wurde, aufgetragen ist. Zudem wurde die kinetische Energie der Photoelektronen ohne Umrechnung in die Bindungsenergie direkt dargestellt. Dies führt zu einer gespiegelten Verteilung im Vergleich zu [Abbildung 9.8](#). Die höhere Bandbreite der Endzustands-Energie, also hier des gemessenen KERs, die größere Anzahl an gemessenen Ereignissen sowie die höhere Auflösung lassen weitere „Inseln“ im Histogramm zum Vorschein kommen. In bestimmten KER-Bereichen (zum Beispiel bei ca. 5.5 eV) sind etwa Beiträge entlang der Photoelektronenenergieachse zu sehen, deren Position bei Werten liegt, welche höheren Vibrationsniveaus als $\nu' = 2$ entsprechen. Diese kleinen Beiträge gehen im integrierten Spektrum der Photoelektronenenergie in der Masse der Ereignisse unter.

Die Zuordnung zu den angeregten Vibrationsniveaus des C $1s^{-1}$ -Zustandes erfolgt, wie in [Abschnitt 9.1](#) ausgeführt, über die Energie des Photoelektrons. Für die Messung an CO C $1s$ wurden Photonen der Energie $h\nu = 298.567$ eV zur Ionisation verwendet. Bei einem Ionisationspotential $IP_{1s} = 296.069$ eV für den Vibrationsgrundzustand von CO C $1s^{-1}$ ergibt sich eine Photoelektronenenergie von 2.498 eV. Die PCI

9.3. EINFLUSS DER ENZZUSTANDSAUSWAHL AUF DIE ZERFALLSDAUER

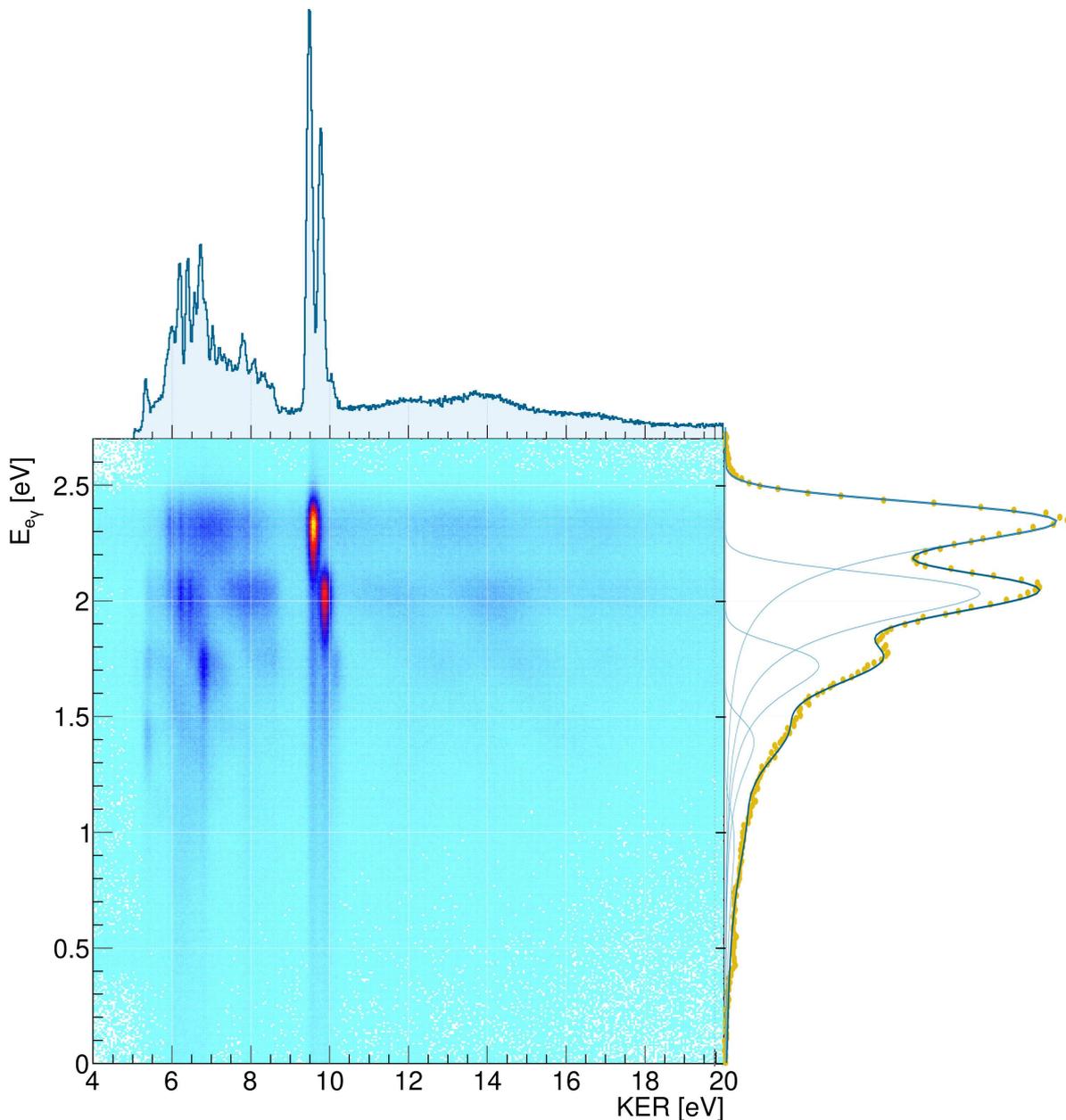


Abbildung 9.9.: Elektronenenergie gegen KER nach CO C 1s-Ionisation. Es sind deutliche Maxima zu erkennen, die Korrelationen von Elektronen und Ionen anzeigen. Jedes Maximum entspricht einem wahrscheinlichen Zerfallskanal. Die Projektionen der Verteilung auf die beiden Energieachsen sind oben und rechts dargestellt. Oben ist die Verteilung des KER gezeigt (aus Auflösungsgründen mit Einschränkung $|\cos \vartheta| > 0.85$ auf den Winkels ϑ der Ionen im Laborsystem). Sie dient der Bestimmung des Endzustandes des Auger-Zerfalls. Rechts ist die Verteilung der Photoelektronenenergie mit angepassten PCI-Profilen aus [Abbildung 9.2](#) zu sehen. Jedes Maximum entspricht einem Vibrationsniveau des Anfangszustandes. Im Koinzidenzspektrum kann mit diesen Informationen bestimmt werden, zwischen welchen Zuständen der Zerfall stattfindet.

9. DIE DAUER DES AUGER-ZERFALLS

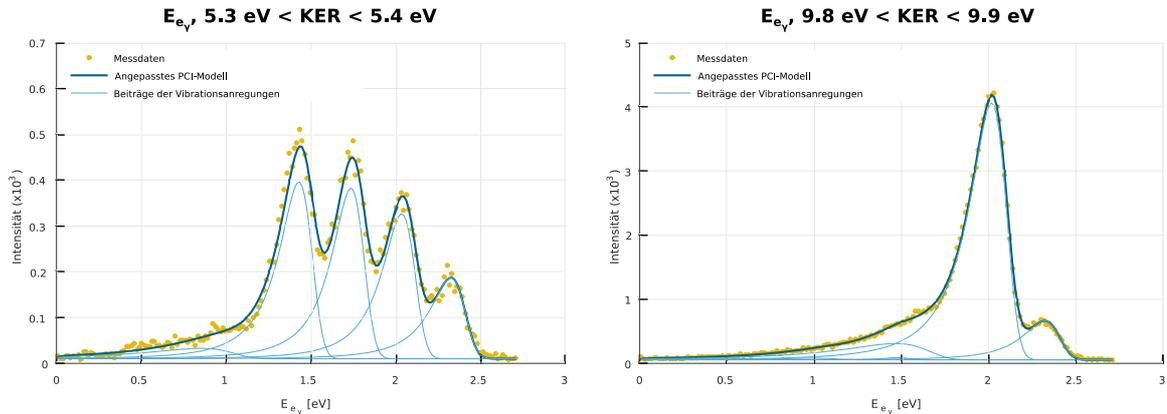


Abbildung 9.10.: Photoelektronenenergie nach CO C 1s Ionisation für $5.3 \text{ eV} < \text{KER} < 5.4 \text{ eV}$ und $9.8 \text{ eV} < \text{KER} < 9.9 \text{ eV}$. Im Vergleich wird deutlich, dass sich die Zerfallswahrscheinlichkeiten der Vibrationsniveaus des Anfangszustandes für verschiedene Werte des **KER** deutlich unterscheiden (siehe auch das über den gesamten **KER**-Bereich integrierte Spektrum auf Seite 205, es wurde die inkohärente Summe (Gl. 9.2) gebildet).

Tabelle 9.3.: Position der Anfangszustände im CO C 1s Photoelektronenenergiespektrum. Werte bestimmt durch Anpassung von Gauß-Kurven an die Maxima der $E_{e\nu}$ -Verteilung mit Einschränkung des **KER**-Bereiches auf 5.3 eV bis 5.4 eV.

$E_{e\nu}$ [eV]			
$\nu' = 0$	$\nu' = 1$	$\nu' = 2$	$\nu' = 3$
2.32(9)	2.03(11)	1.74(9)	1.40(11)

verschiebt diesen Wert zu kleineren Elektronenenergien, so dass der Vibrationsgrundzustand im gemessenen Spektrum bei $\approx 2.3 \text{ eV}$ zu finden ist. Die vibrationsangeregten Zustände haben ein höheres Ionisationspotential und liegen daher bei kleineren Elektronenenergien. Sie sind in **Tabelle 9.3** für den **KER**-Bereich 5.3 eV bis 5.4 eV aufgelistet (vgl. **Abbildung 9.10**). Es ist an dieser Stelle zu beachten, dass sich die exakten Positionen im gemessenen Spektrum aufgrund der verschiedenen starken **PCI** je nach **KER**-Bereich ändern können (siehe **Unterabschnitt 9.2.1**). Die Beiträge der identifizierten Zustände sind in den in **Abbildung 9.10** gezeigten Elektronenenergiespektren als hellblaue Linien eingezeichnet.

Auch die energetischen Positionen der elektronischen Zustände des CO^{++} Ions und ihrer Vibrationsanregungen sind bekannt. Lundqvist et al. gelang es bereits 1995, diese nach Elektronenstoßionisation aufzulösen und die zugehörigen Werte des **KER** zu bestimmen [**LBE⁺95**]. Weber et al. zeigten 2001 das **KER**-Spektrum von CO^{++} nach Photoionisation der K-Schale [**WJH⁺01**, Figure 3]. In **Tabelle 9.4** sind die Positionen der metastabilen Endzustände in der **KER**-Verteilung aufgeführt [Werte aus

9.3. EINFLUSS DER ENZZUSTANDSAUSWAHL AUF DIE ZERFALLSDAUER

Zustand	KER [eV], $v'' =$								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
$X^3\Pi$			5.655	5.816	5.973	6.124	6.266	6.404	6.530
$a^1\Sigma^+$	5.713	5.963							
$b^1\Pi$	5.841	6.021	6.119	6.375	6.547	6.710	6.870	7.027	7.174
$A^3\Sigma^+$	7.833	8.093	8.333						
$d^1\Sigma^+$	9.493	9.785							

Tabelle 9.4.: Zuordnung verschiedener Endzustände zu bestimmten Werten der Aufbruchenergie KER aus [LBE⁺95] zum Vergleich mit [Abbildung 9.9](#). Bei den Π -Zuständen können noch höhere Vibrationsanregungen erreicht werden, diese wurden aufgrund der geringen Intensität hier nicht aufgeführt. Die Nomenklatur ist übernommen von [EHK⁺04, UBJ⁺08].

[LBE⁺95]. Die entsprechenden Potentialkurven der Endzustände wurden unter anderem 2004 von Eland et al. berechnet und sind in [Abbildung 9.7](#) grafisch dargestellt. Die Intensitätsverteilung in [Abbildung 9.9](#) spiegelt nun direkt das Produkt aus elektronischer Zerfallsbreite und dem Franck-Condon-Überlapp von Anfangs- und Endzustand wieder. Ein deutlich herausstechender Fall ist dabei der Zerfall aus dem $1s$ -Lochzustand in den $d^1\Sigma^+$ Zustand des CO^{++} . Im 2D-Histogramm in [Abbildung 9.9](#) ist deutlich zu sehen, dass von jedem Vibrationsniveau des Anfangszustandes aus nur ein Vibrationsniveau des Endzustandes besetzt wird. Betrachtet man die Potentialkurven in [Abbildung 9.7](#), so wird deutlich, dass der internukleare Abstand und auch die Form der Potentialminima der beiden Zustände fast identisch ist. Die Franck-Condon-Faktoren sind also für den Übergang in das jeweils gleiche Vibrationsniveau von Anfangs- und Endzustand maximal. Die Minima der Potentialkurven anderer Endzustände sind gegen den Anfangszustand $C(1s^{-1})O^+$ verschoben. Daher werden andere Vibrationsniveaus bevorzugt bevölkert. Extrem ist dies beim $X^3\Pi$ -Zustand. Hier liegt das Potentialminimum außerhalb des Franck-Condon-Bereiches. Dies führt dazu, dass der Vibrationsgrundzustand und die niedrigsten Vibrationsanregungen über den Auger-Zerfall nicht erreichbar sind. Sie sind folglich im KER -Spektrum nicht zu finden.

Im KER -Spektrum sind zusätzlich zu den scharfen Maxima, die wie oben beschrieben aus Übergängen in metastabile Endzustände resultieren, breite, kontinuierliche Strukturen zu erkennen. Diese sind eindeutig zu sehen im Bereich $KER > 10.5$ eV, liegen aber auch unter den scharfen Maxima bei kleineren KER s. Weber et al. folgerten in [WJH⁺01], dass diese Beiträge zum Spektrum aus dem Auger-Zerfall auf repulsive Kurven wie die des $^3\Sigma^-$ -Zustandes resultieren. Durch Vergleich mit theoretischen Rechnungen der Potentialverläufe der unterschiedlichen Zustände kann über

9. DIE DAUER DES AUGER-ZERFALLS

den KER im Falle solcher repulsiver Potentialkurven des Endzustandes sogar auf den internuklearen Abstand der beiden Ionen im Molekül zum Zeitpunkt des Zerfalls geschlossen werden. Dies geschieht über die Reflection Approximation (siehe [Unterabschnitt 2.4.1](#)). Der Zusammenhang zwischen KER und dem internuklearen Abstand R wird wie in [Abbildung 9.7](#) zu sehen dabei durch die entsprechende Potentialkurve des Endzustandes beschrieben. Endet der Zerfall hingegen in einem metastabilen Zustand, in dem Vibrationsanregungen möglich sind, so ist der Zusammenhang zwischen KER und internuklearem Abstand aufgehoben. Es muss also bei der folgenden Analyse unterschieden werden zwischen metastabilen und dissoziativen Endzuständen.

9.3.2. Lebensdauer und internuklearer Abstand

Nun soll der Zusammenhang zwischen der Lebensdauer des Anfangszustandes und der Aufbruchsenergie der Ionen (dem Kinetic Energy Release) untersucht werden. Aufgrund der Intensitätsverteilung wegen der sehr unterschiedlichen Übergangswahrscheinlichkeiten in die verschiedenen Endzustände des Auger-Zerfalls ist der Betrag der Energieverschiebung nicht ohne Weiteres ersichtlich. Durch Normierung der maximalen Intensität pro Histogrammspalte in [Abbildung 9.9](#) auf eins kann allerdings die Intensitätsverteilung unabhängig der Übergangswahrscheinlichkeiten dargestellt werden, es ergibt sich das Histogramm in [Abbildung 9.11](#). Hier ist deutlich der Effekt der PCI auf die Elektronenenergie für die unterschiedlichen Vibrationsniveaus des Anfangszustandes zu sehen. Zu größeren Elektronenenergien hin enden die Maxima abrupt, zu kleineren Elektronenenergien hin sind die Maxima verbreitert.²

Wie oben erwähnt, können einige Übergänge hoher Intensität bestimmten Anfangs- und Endniveaus zugeordnet werden. Dies trifft zum Beispiel auf die Maxima bei $KER \approx 9.5 \text{ eV}$, $KER \approx 9.8 \text{ eV}$ und $KER \approx 10.2 \text{ eV}$ zu, welche dem Übergang auf den metastabilen Zustand $d \ ^1\Sigma^+$ entsprechen. Vor allem im Bereich 5 eV bis 8 eV des KER sind solche intensiven, abgegrenzten Maxima zu finden (vgl. auch mit [Tabelle 9.4](#) zur Zuordnung der entsprechenden Potentialkurven). Diesen Maxima ist deutlich das PCI -Streaking zu kleineren Elektronenenergien hin anzusehen, welches allerdings über die Breite des Maximums entlang der KER -Achse konstant bleibt.

Im Spektrum sind allerdings auch entlang der KER -Achse ausgedehnte Strukturen zu erkennen, bei denen das PCI -Streaking für ein einzelnes Vibrationsniveau mit steigendem KER nicht konstant bleibt. Dies ist zum Beispiel für $\nu' = 1$ bei $10.5 \text{ eV} < KER < 11 \text{ eV}$ zu sehen. Es scheint, dass bei größerem KER die Zerfallsdauer kürzer wird. Dies ist einerseits am „Schweif“ zu kleineren Elektronenenergien hin zu erkennen, andererseits an der Verschiebung des Maximums der Elektronenenergie.

²Im Folgenden wird hierfür auch der englische Begriff *PCI-Streaking*, siehe auch [Abschnitt 3.6](#), verwendet.

9.3. EINFLUSS DER ENZZUSTANDSAUSWAHL AUF DIE ZERFALLSDAUER

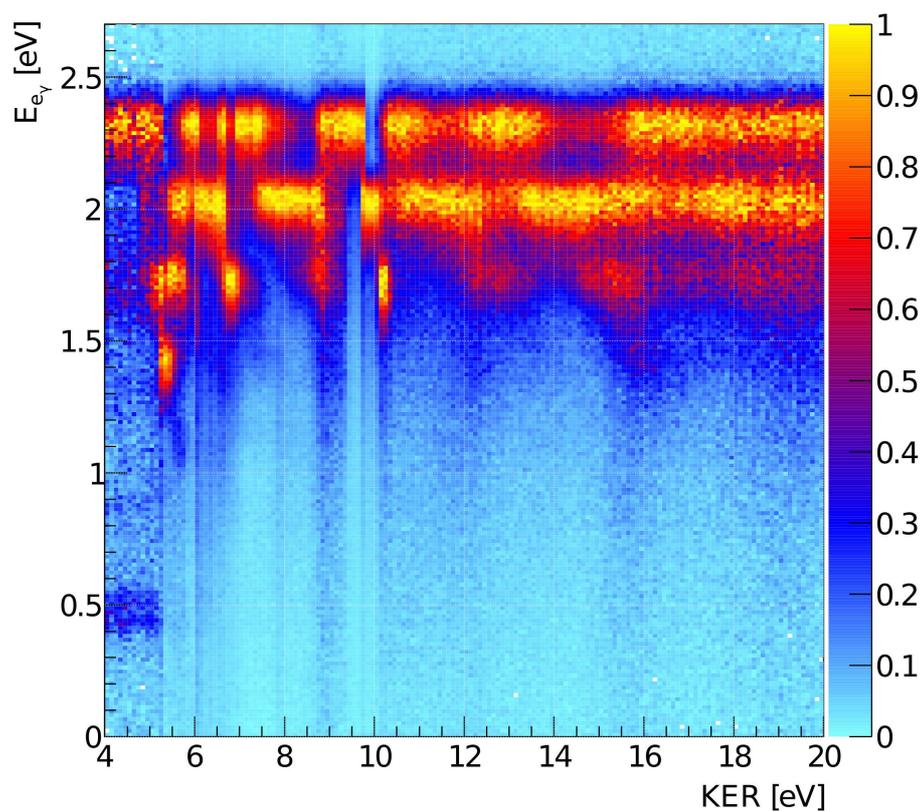


Abbildung 9.11.: Elektronenenergie gegen KER nach CO C 1s-Ionisation. Die Intensitätsverteilung des KER entlang der Abszisse wurde durch Normierung der Spalten herausgerechnet, so dass nur die Verteilung der Elektronenenergie übrig bleibt. In dieser ist deutlich das PCI-Streaking für die unterschiedlichen Vibrationsniveaus zu erkennen.

9. DIE DAUER DES AUGER-ZERFALLS

Um quantitative Werte dazu zu gewinnen, werden für kleine Schritte entlang der **KER**-Achse jeweils **PCI**-Profile an die Elektronenenergiespektren pro **KER**-Schritt angepasst. Trägt man anschließend die aus der Anpassung resultierenden Werte der mittleren Lebensdauer gegen den entsprechenden **KER** auf, so ergibt sich ein Verlauf der Lebensdauer für jedes Vibrationsniveau des Anfangszustandes. Dieser ist über die Aufbruchenergie mit dem finalen Zustand des Moleküls und dem internuklearen Abstand zum Zeitpunkt des Aufbruchs verknüpft.

Für den Auger-Zerfall des Anfangszustandes $\text{CO C } 1s^{-1}$, $\nu' = 0-3$ sind die Verläufe der ermittelten Lebensdauern $\tau_{\nu'=0-3}$ in **Abbildung 9.12** aufgetragen. Die eingezeichneten hellblauen Balken zeigen die Standardabweichung für den entsprechenden Wert des Anpassungsparameters der nichtlinearen Anpassung an die Daten. Sie sind also ein Maß für die Güte der Anpassung und die Genauigkeit des so bestimmten Wertes der Zerfallsdauer. Bei der Betrachtung des Verlaufs der Zerfallsdauer für den Auger-Zerfall ausgehend von den unterschiedlichen Vibrationsniveaus des Anfangszustandes fällt zunächst auf, dass sich die Lebensdauer des Vibrationsgrundzustandes $\nu' = 0$ nicht zu ändern scheint. Das einzige Maximum bei ca. 10 eV **KER** weist eine vergleichsweise hohe Standardabweichung auf und kann mit dem an dieser Stelle verschwindenden Beitrag des Vibrationsgrundzustandes zum Gesamtspektrum erklärt werden (vgl. **Abbildungen 9.9 & 9.11**), der bei der Anpassung zu Problemen führt. Im Gegensatz dazu ändert sich die Zerfallsdauer abhängig vom **KER** für die angeregten Vibrationsniveaus signifikant. Bei den Werten des **KER**, bei denen in **Abb. 9.11** die breiten, dreieckigen Strukturen zu sehen sind, gibt es hier Bereiche, in denen die Zerfallsdauer kontinuierlich abfällt und anschließend steil wieder ansteigt. Exemplarisch dafür ist beispielsweise der Verlauf der Zerfallsdauer von $\nu' = 1$ im Bereich $8.5 \text{ eV} < \text{KER} < 9.8 \text{ eV}$ oder der Verlauf für $\nu' = 2$ in den Bereichen $5.7 \text{ eV} < \text{KER} < 7 \text{ eV}$ und $10.2 \text{ eV} < \text{KER} < 12.2 \text{ eV}$.

Einen Hinweis auf den Grund für diesen Verlauf bietet die Analyse der beteiligten Zustände, die auf Seite 204 besprochen wurden. Zerfällt das System auf eine der im Endzustand möglichen metastabilen Kurven, ist keine Änderung der Zerfallsdauer für verschiedene Werte des **KER** zu erwarten. Beim Übergang auf eine im Franck-Condon-Bereich dissoziative Kurve jedoch ist im Verlauf der Potentialkurven in **Abbildung 9.7** ein starker Zusammenhang zwischen der potentiellen Energie, welche sich in den **KER** übersetzt und dem internuklearen Abstand R zu sehen. Eine repulsive Potentialkurve wie etwa die des $^3\Sigma^-$ -Zustandes verläuft zu größeren internuklearen Abständen hin abfallend. Die Steigung ändert sich von anfangs sehr steil bei kleinen zu asymptotisch flach bei sehr großen internuklearen Abständen. Vor allem im Franck-Condon-Bereich des Auger-Zerfalls aus dem $1s$ -ionisierten CO-Molekül verläuft sie steil abfallend.

Setzt man dies in Zusammenhang mit der Zerfallsdauer, so bietet sich die folgende Interpretation an: Bei einem schnellen Zerfall befinden sich die Molekülkerne nahe beieinander. Die Coulomb-Abstoßung der beiden positiven Ladungen des Molekülions ist stark und der gemessene **KER** groß. Bei einem langsamen Zerfall befinden sich

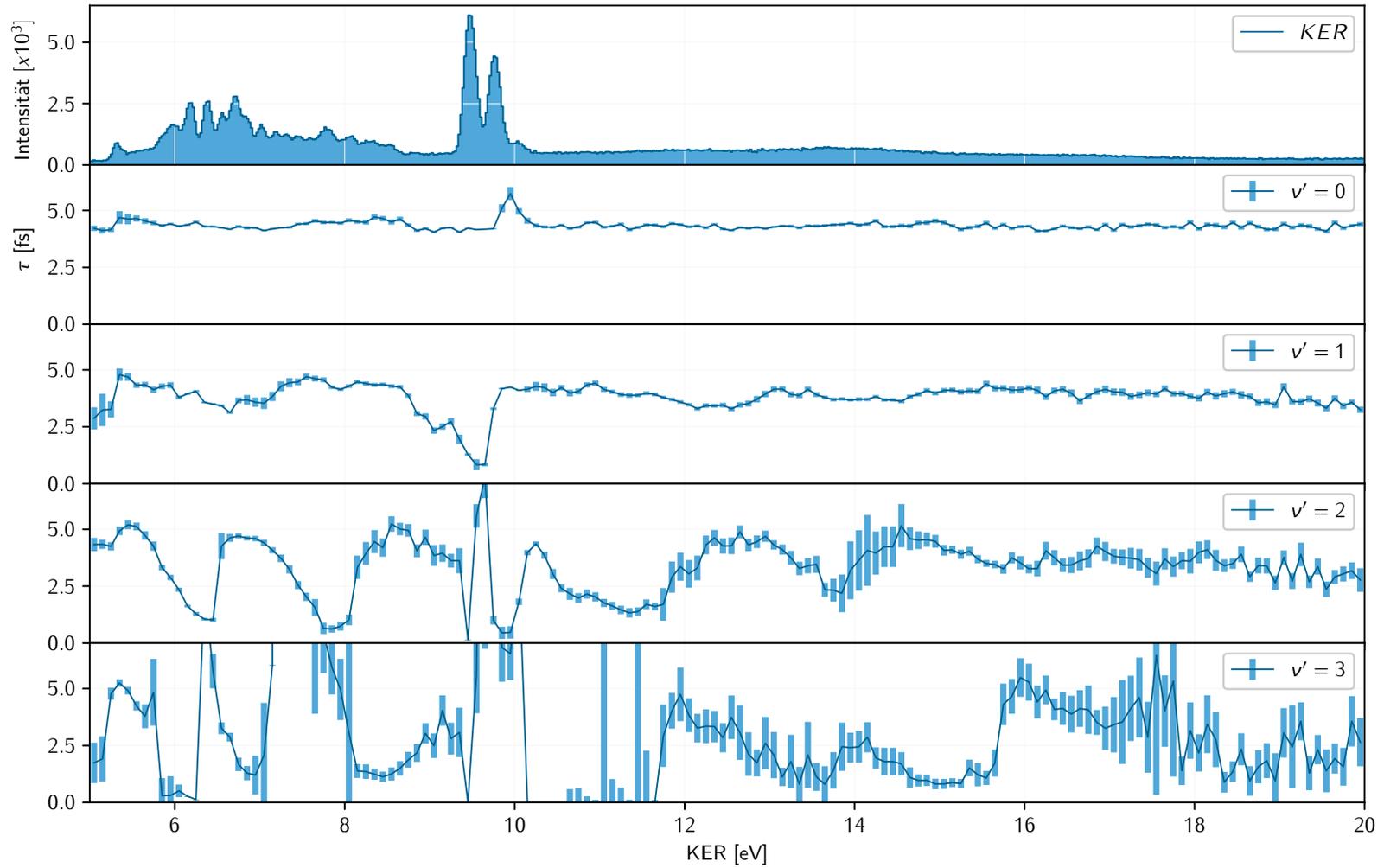


Abbildung 9.12.: Lebensdauern des CO C $1s^{-1}$ -Zustandes aus den Vibrationsniveaus $\nu' = 0, 1, 2, 3$ aufgetragen gegen den KER der Ionen. Im obersten Diagramm ist das KER-Spektrum zum Vergleich gezeigt. Die hellblauen Balken geben die Standardabweichung der entsprechenden Variablen aus der Anpassung (kohärente Summenbildung, Gl. 9.3) an.

9. DIE DAUER DES AUGER-ZERFALLS

CO ⁺⁺ Zustand	KER [eV] nach Dissoziation zu Limit		
	C ⁺ (² P _u)/O ⁺ (⁴ S _u)	C ⁺ (² P _u)/O ⁺ (² D _u)	C ⁺ (² P _u)/O ⁺ (² P _u)
³ Σ _(I) ⁻	8.4	5.1	3.4
c ¹ Δ	10.5	7.2	5.5
³ Σ _(II) ⁻	14.5	11.2	9.5

Tabelle 9.5.: KER nach dem Zerfall auf ausgewählte Zustände des CO⁺⁺ und der Dissoziation zu unterschiedlichen asymptotischen Limits aus [LDHF⁺89, TABLE V]. Der Zustand ³Σ_(II)⁻ ist in [Abbildung 9.7](#) nicht zu finden, da übersichtshalber auch hier lediglich eine Auswahl an Kurven dargestellt ist.

die Kerne hingegen in einem größeren Abstand. Aufgrund der kleineren Coulomb-Abstoßung wird in diesem Fall der KER kleiner. Dies passt zu den gemessenen Zerfallsdauern. Findet der Zerfall an dem Ende des Franck-Condon-Bereichs statt, an dem der Abstand groß, also der resultierende KER klein ist, ist wenig PCI-Streaking zu sehen, die daraus ermittelte Zerfallsdauer ist eher lang. Im entgegengesetzten Fall, an dem Ende des Franck-Condon-Bereiches, an dem der internukleare Abstand klein und der KER groß ist, ist die ermittelte Zerfallsdauer kurz und es ist deutliches breiteres PCI-Streaking zu sehen. Zwischen diesen beiden Extremfällen nimmt die Zerfallsdauer mit steigendem KER, also immer kleinerem internuklearem Abstand R immer weiter ab.

Schätzt man aus dem Franck-Condon-Bereich und der Potentialkurve die Breite der entsprechenden Struktur auf der KER-Achse ab, so ergibt sich ein Wert von ≈ 3.8 eV. Der Vergleich mit dem Spektrum in [Abbildung 9.11](#) zeigt, dass einige der dreieckigen Strukturen gut dazu passen, etwa die Verteilung von ≈ 12.5 eV bis ≈ 16.5 eV. Lablanquie et al. geben in [LDHF⁺89, TABLE V] eine Tabelle mit KERs für einige dissoziative Endzustände an. Diese KERs, welche aus dem Zerfall auf die (im Franck-Condon-Bereich) dissoziativen Kurven resultieren, sind in [Tabelle 9.5](#) zum Vergleich mit [Abbildung 9.11](#) und [Abbildung 9.12](#) zusammengefasst. Beachtet man auch die Breite des entsprechenden Beitrages in der KER-Verteilung, welche sich wie oben ausgeführt aus dem steil abfallenden Charakter der Potentialkurven im Franck-Condon-Bereich ergibt, zeigt sich schon in dieser kleinen Auswahl an Endzuständen, dass das gemessene KER-Spektrum einer Überlagerung der beteiligten Endzustände und deren möglicher dissoziativer Limits entspricht. Eine genaue Zuordnung ist folglich aufgrund der vielen überlappenden möglichen Endzustände³ und auch der verschiedenen möglichen asymptotischen Limits, in denen das Coulomb-explodierte Molekül enden kann, nicht eindeutig vorzunehmen.

³Siehe dazu auch [LDHF⁺89, FIG.9] für alle Potentialkurven des CO⁺⁺ im Bereich 40 eV bis 60 eV.

9.3. EINFLUSS DER ENZZUSTANDSAUSWAHL AUF DIE ZERFALLSDAUER

Zustand	Nat. Linienbreite [meV]			Lebensdauer [fs]		
	1.06 Å	1.128 Å	1.16 Å	1.06 Å	1.128 Å	1.16 Å
CO C $1s^{-1}$	108	103	98	6.10	6.40	6.72
CO O $1s^{-1}$	177	180	182	3.72	3.66	3.62

Tabelle 9.6.: Linienbreiten von CO C $1s^{-1}$ und CO O $1s^{-1}$ abhängig vom internuklearen Abstand R der Kerne nach Rechnungen von N. Sisourat [Sis18] und die sich daraus ergebenden Lebensdauern.

Es scheint in dem hier betrachteten Fall also, dass das Produkt aus Franck-Condon-Überlapp und dem elektronischen Auger-Matrixelement des Anfangs- und des Endzustandes bei größeren Abständen kleiner ist und damit die Übergangswahrscheinlichkeit kleiner und die Lebensdauer des Anfangszustandes größer wird. Der Franck-Condon-Überlapp erklärt, warum die Lebensdauer von $\nu' = 0$ des K-Lochzustandes für alle KER konstant bleibt. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung dieses Zustandes hat lediglich ein Maximum bei einem internuklearen Abstand. Egal, wie die Verteilung des Endzustandes ist, die maximale Überlappung wird immer bei diesem internuklearen Abstand sein.

Die Interpretation der Abhängigkeit von Lebensdauer und internuklearem Abstand aufgrund des elektronischen Auger-Matrixelementes wird durch Ergebnisse theoretischer Rechnungen von N. Sisourat gestützt [Sis18]. Die berechneten natürlichen Linienbreiten des einfach ionisierten, angeregten Zustandes nach CO C-K Ionisation sind in Tabelle 9.6 aufgeführt. Auch diese Ergebnisse zeigen, dass bei einem kleineren internuklearen Abstand eine kürzere Lebensdauer zu beobachten sein sollte.

9.3.3. Vergleich des Auger-Zerfalls von CO C $1s^{-1}$ und CO O $1s^{-1}$

Im vorherigen Abschnitt 9.3.2 wurde besprochen, wie die Lebensdauer, der internukleare Abstand und KER der Molekulationen und die beteiligten Anfangs- und Endzustände des Moleküls zusammenhängen. Die dort gewonnenen Einsichten bieten die Möglichkeit erster Überlegungen dazu, wie sich das Energie-Koinzidenzspektrum nach dem Auger-Zerfall aus dem CO O $1s^{-1}$ -Zustand von dem eben gezeigten unterscheiden sollte. Auch im Anfangszustand mit dem Loch in der $1s$ -Schale des Sauerstoffatoms sind Vibrationsanregungen möglich. Jedoch ist ihr Abstand deutlich kleiner als bei der CO C $1s^{-1}$ -Anregung, er beträgt lediglich ca. 230 meV. Dadurch wird es schwieriger, die Beiträge der einzelnen Anfangszustände im Photoelektronenenergiespektrum zu trennen. Vergleicht man diesen Abstand mit der natürlichen Linienbreite dieses Zustandes von 171 meV (siehe Tabelle 9.1), so fällt der nur noch recht kleine Unterschied dieser beiden Werte auf. Es kann also hier auch zur LVI kommen (siehe auch [PLF⁺07] für Rechnungen der Größenordnung des Beitrags zum Spektrum). **Abbildung 9.7** zeigt nicht nur den Franck-Condon-Bereich für den Auger-Zerfall des Kohlenstoff-Lochzustandes von CO, auch der für den Zerfall des Sauerstoff-Lochzustandes ist hier gestrichelt eingetragen. Dieser ist im Vergleich zum oben betrachteten deutlich zu größeren internuklearen Abständen hin verschoben. Schließt man davon auf die Zerfallsintensitäten und die erwarteten Strukturen im KER-Spektrum, so werden zwei Zusammenhänge klar. Der Zerfall auf

Metastabile Endzustände führt zu Maxima bei gleichen KER-Werten wie beim Zerfall des C-Lochzustandes. Ihre relativen Intensitäten sollten unterschiedlich sein, da der Franck-Condon-Überlapp zwischen den möglichen Anfangs- und Endzuständen des Auger-Zerfalls aufgrund der Verschiebung der Franck-Condon-Bereiche unterschiedlich ist.

Dissoziative Endzustände führt zu Strukturen in anderen KER-Bereichen als für den Zerfall des CO C $1s^{-1}$. Dies liegt einerseits an der Verschiebung der Franck-Condon-Bereiche gegeneinander und an dem stark dissoziativen Charakter der Potentialkurven. Aufgrund der unterschiedlichen internuklearen Abstände unterscheiden sich zudem auch die Matrixelemente des Auger-Zerfalls, also der Überlapp der elektronischen Wellenfunktionen.

Die Energie-Koinzidenzspektren des Auger-Zerfalls von CO C $1s^{-1}$ und CO O $1s^{-1}$ sind in **Abbildung 9.13** gegenübergestellt. In der oberen Spalte sieht man die gemessenen Spektren und die Verteilung des KER der jeweiligen Zerfälle. Die unterschiedlichen Intensitäten der scharfen Maxima der metastabilen Endzustände sind auf den ersten Blick zu sehen. Die Position der Vibrationsniveaus in der gemessenen Elektronenenergie, welche über die Maxima der einzelnen angepassten PCI-Profile an die summierten Elektronenenergiespektren (siehe **Abbildung 9.5**) bestimmt wurde, ist in den Histogrammen eingezeichnet.

9. DIE DAUER DES AUGER-ZERFALLS

Zustand	Kernabstände [Å]			
	Gleichgewicht	$\nu' = 0$	$\nu' = 1$	$\nu' = 2$
CO C $1s^{-1}$	1.079	1.104	1.147	1.190
CO O $1s^{-1}$	1.167	1.147	1.093	1.058

Tabelle 9.7.: Gleichgewichts- und mittlere Kernabstände der vibrationsangeregten Niveaus der $1s$ -Lochzustände von CO nach [MFK⁺03]. Für das $1s$ -Loch am Kohlenstoffkern dehnt sich das Molekül mit steigender Vibrationsanregung, befindet sich das Loch am Sauerstoffkern, so schrumpft das Molekül mit steigendem ν' .

Vergleicht man nun die Zerfallsdauern des Auger-Zerfalls von CO C $1s^{-1}$ und CO O $1s^{-1}$, so tritt ein ein weiterer, erstaunlicher Unterschied zu Tage. [Abbildung 9.13](#) zeigt in der unteren Zeile die normierten Histogramme von Photoelektronenenergie gegen KER für die Ionisation jeweils aus den K-Schalen des Kohlenstoffs (9.13a) und des Sauerstoffs (9.13b). Im direkten Vergleich fällt auf, dass für den Zerfall des CO O $1s^{-1}$ auch Bereiche gibt, in denen die Zerfallsdauer nicht sprunghaft, sondern an einigen Stellen kontinuierlich zunimmt. Während für $\nu' = 0$ wie beim Zerfall des CO C $1s^{-1}$ -Zustandes über den kompletten KER-Bereich konstant bleibt, tritt dieser Effekt schon für $\nu' = 1$ deutlich zu Tage.

In [Abbildung 9.14](#) ist analog zu [Abbildung 9.12](#) der durch Anpassung der PCI-Profile ermittelte Verlauf der Dauer des Auger-Zerfalls entlang des Kinetic Energy Release für den Zerfall nach Ionisation aus dem CO O $1s$ -Orbital aufgetragen. Auch hier ist zu sehen, dass der Anstieg der Zerfallsdauer nicht abrupt verläuft wie beim Zerfall von CO C $1s^{-1}$, sondern kontinuierlich ansteigen kann. Es gibt sogar Bereiche, in denen die Zerfallsdauer steiler abfällt als ansteigt, zum Beispiel $\tau_{\nu'=1}$ im KER-Bereich 11 eV bis 13 eV. Dies würde bedeuten, dass die naive Annahme des direkten Zusammenhangs zwischen dem internuklearen Abstand und der Zerfallsdauer, welche für den Zerfall nach C $1s$ -Ionisation gut funktioniert hat, hier nicht mehr allein anwendbar ist.

Dass sich die internuklearen Abstände der Potentialminima von CO C $1s^{-1}$ ($R_{C1s}^+ = 1.079 \text{ Å}$) und O $1s^{-1}$ ($R_{O1s}^+ = 1.167 \text{ Å}$) um fast 0.1 Å unterscheiden, führt also mit zu deutlichen Unterschieden der Zerfallswahrscheinlichkeiten ausgehend von diesen Anfangszuständen. Vergleicht man die Gleichgewichtsabstände der beiden $1s$ -Lochzustände mit dem des neutralen Grundzustandes von Kohlenstoffmonoxid ($R_0 = 1.128 \text{ Å}$), so schrumpft das Molekül bei einer Vakanz in der K-Schale des Kohlenstoffkerns, während es sich bei einem fehlenden $1s$ -Elektron am Sauerstoffkern dehnt (siehe dazu auch [Abbildung 9.7](#) und [Abbildung 9.15](#)). Mistrov et al. zeigten außerdem, wie sich der mittlere Kernabstand für die beiden $1s$ -Lochzustände mit steigender Vibrationsanregung ändert [MFK⁺03]. Für den CO O $1s^{-1}$ -Zustand verringert sich der mitt-

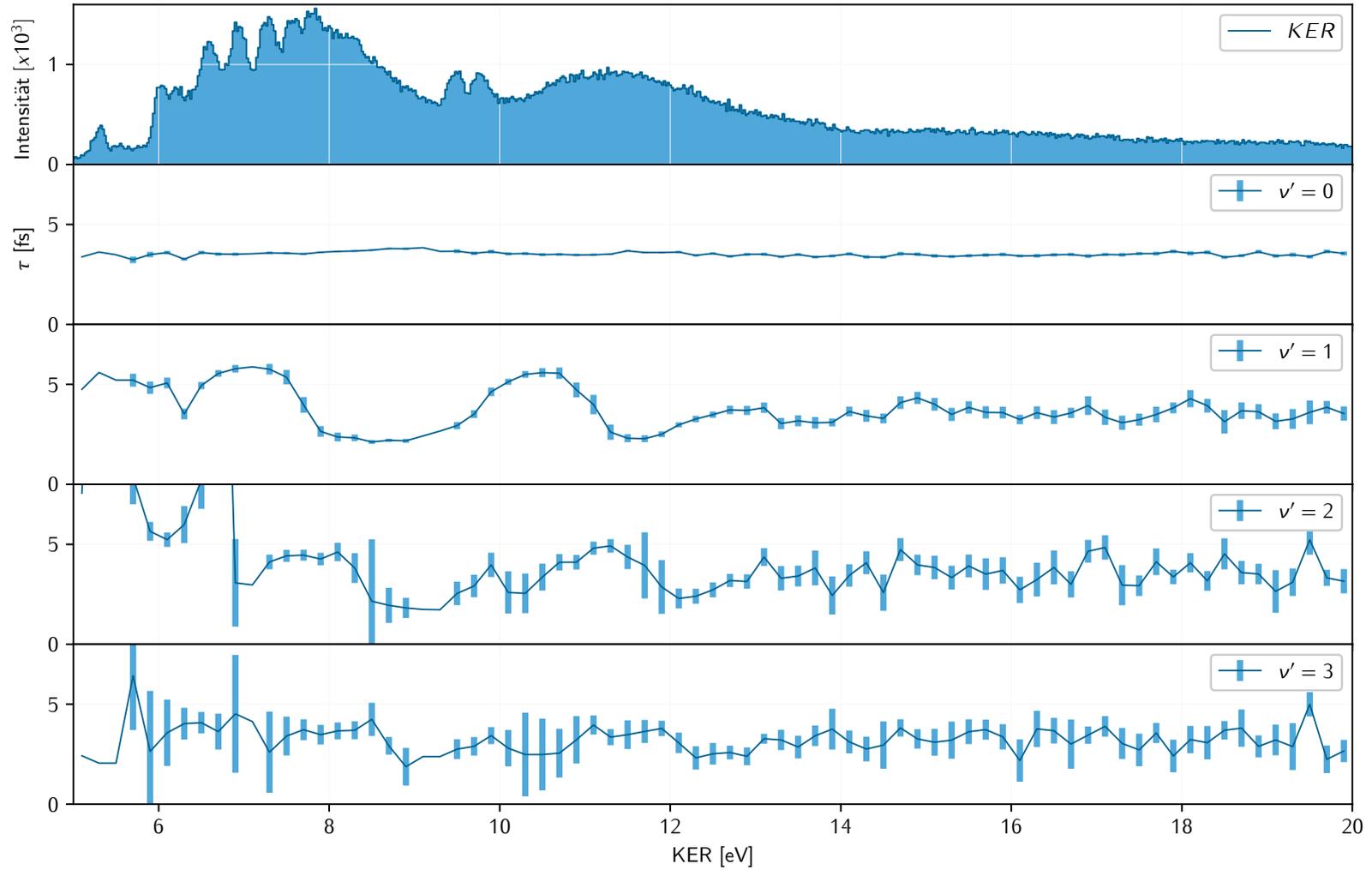


Abbildung 9.14.: Zerfallsdauern des CO O $1s^{-1}$ -Zustandes aus den Vibrationsniveaus $\nu' = 0 - 3$ aufgetragen gegen den KER der Ionen, welcher in der oberen Zeile zum Vergleich aufgetragen wurde. Die hellblauen Balken geben die Standardabweichung der entsprechenden Variablen aus der Anpassung (inkohärente Summenbildung, Gl. 9.2) an.

9. DIE DAUER DES AUGER-ZERFALLS

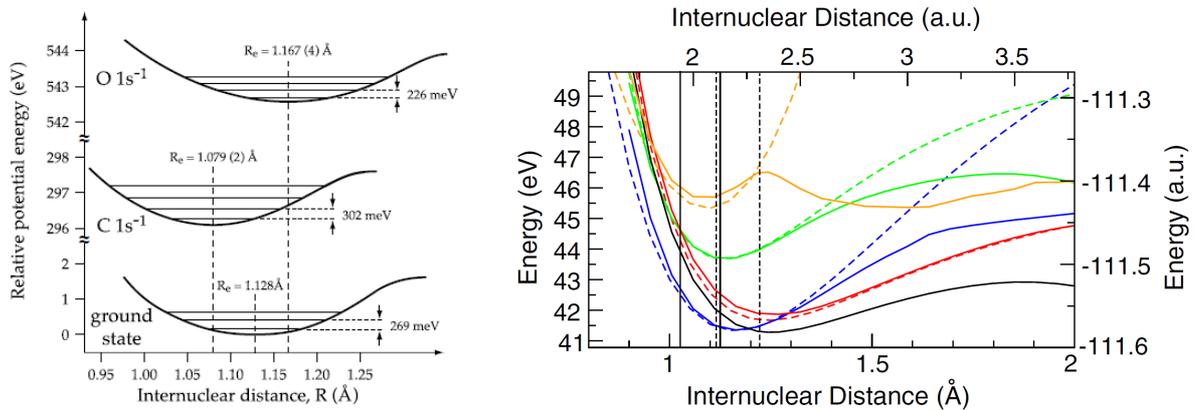


Abbildung 9.15.: Berechnete Potentialkurven des CO^{++} -Zerfalls. Links: Neutraler Grundzustand sowie beide K-Lochzustände mit Position der Vibrationsniveaus aus [KMK⁺97]. Rechts: Mögliche Endzustände des CO^{++} -Moleküls mit Franck-Condon-Bereichen für die Übergänge aus $C\ 1s^{-1}$ (durchgehend) und $O\ 1s^{-1}$ (gestrichelt) aus [PLF⁺07].

lere Kernabstand mit steigender Vibrationsanregung demnach, während er sich beim $CO\ C\ 1s^{-1}$ -Zustand mit steigender Vibrationsanregung immer weiter vergrößert. Die entsprechenden Werte der Kernabstände für die Vibrationsniveaus der Zustände sind in [Tabelle 9.7](#) zusammengestellt. Dieser Effekt führt etwa zu bekannten Verschiebungen der Shape-Resonanz abhängig vom Vibrationsniveau, wie in [Unterabschnitt 8.1.1](#) besprochen. Er hat aber auch Einfluss auf die Übergangswahrscheinlichkeiten und damit die Zerfallsdauern des Systems.

Wie oben genannt berechnet sich die Wahrscheinlichkeit eines Zerfalls bzw. seine Rate aus dem Überlapp der Wellenfunktionen des Anfangs- und des Endzustandes. Dazu sind zum Vergleich in [Abbildung 9.15](#) links die Potentialkurven des neutralen Grundzustandes sowie der beiden $1s$ -Lochzustände für die Ionisation aus der K-Schale des Kohlenstoff- und des Sauerstoffatoms noch einmal als Ausschnitt aus [Abbildung 9.7](#) gezeigt [Grafik aus KMK⁺97]. Auf der rechten Seite der Abbildung sind die möglichen Endzustände aufgetragen. Die Franck-Condon-Bereiche der Zerfälle von $C\ 1s$ und $O\ 1s$ sind als durchgehende bzw. gestrichelte senkrechte Linien zu sehen [Grafik aus PLF⁺07]. Eine Verschiebung des Anfangszustandes muss zu anderen Übergangswahrscheinlichkeiten des Auger-Zerfalls aufgrund der geänderten Franck-Condon-Faktoren führen. Die deutlich gegeneinander verschobenen Franck-Condon-Bereiche für den Zerfall aus den beiden $1s$ -Lochzuständen machen dies deutlich. Diese sind für den Zerfall des Lochs in der K-Schale des Sauerstoffatoms von CO im Mittel kürzer als für den Zerfall des K-Lochs des Kohlenstoffatoms. Dass auch eine Abhängigkeit vom Vibrationsniveau des jeweiligen Zustandes besteht, wird klar, wenn man die Information über das schrumpfen/die Dehnung des Moleküls bedenkt (siehe [Tabelle 9.7](#)). Auch mit steigender Vibrationsanregung ändern sich die internuklearen Abstände und damit die Zerfallswahrscheinlichkeiten bzw. Lebensdauern.

Jedoch ist der Franck-Condon-Überlapp allein keine ausreichende Erklärung für die beobachteten Effekte beim Zerfall auf repulsive Potentialkurven. Der Versatz des Franck-Condon-Bereiches ändert wenig am Überlapp der Vibrationswellenfunktionen von Anfangs- und Endzustand beispielsweise beim Übergang auf die ${}^3\Sigma^-$ Potentialkurve (vgl. [Abbildung 9.7](#)) und doch steigt beim Zerfall aus dem C $1s^{-1}$ -Zustand die Zerfallsdauer mit steigendem internuklearem Abstand, während sie bei dem Zerfall aus dem O $1s^{-1}$ -Zustand mit steigendem internuklearem Abstand abfällt. Dies weist darauf hin, dass es sich, ähnlich wie im Ionisationsschritt, der in [Unterabschnitt 8.1.1](#) besprochen wurde (siehe insbesondere die Abbildungen [8.4](#) & [8.8](#)), an dieser Stelle nicht um einen reinen Franck-Condon-Übergang handelt, sondern das elektronische Auger-Matrixelement nicht unabhängig von den Kernkoordinaten ist. Der unterschiedliche Überlapp der elektronischen Wellenfunktionen der verschiedenen Anfangszustände mit den gleichen Endzuständen führt also zu der unterschiedlichen Abhängigkeit von Zerfallsdauer und internuklearem Abstand.

In [Tabelle 9.6](#) sind zusätzlich zu denen des CO C $1s^{-1}$ -Zustandes auch die natürlichen Linienbreiten und entsprechenden Lebensdauern für den O $1s^{-1}$ Zustand des Kohlenstoffmonoxids aus der Rechnung von N. Sisourat angegeben. Auch diese zeigen den entgegengesetzten Effekt für die beiden $1s$ -Lochzustände: Während die Zerfallsdauer für das $1s$ -Loch am Kohlenstoff-Kern mit steigendem internuklearem Abstand ansteigt, sinkt sie (wenn auch langsamer) im Falle des $1s$ -Lochs am Sauerstoff-Kern. Eine verschobene Ladungsverteilung und damit unterschiedliche Wellenfunktionen können also auch im gleichen Molekül sehr verschiedene Wirkungen hervorrufen, da sich die Überlappmatrixelemente einer Zerfallsreaktion wie die des Auger-Zerfalls drastisch ändern.

9.3.4. N₂

Das Koinzidenzspektrum der Photoelektronenenergie gegen den Kinetic Energy Release des Aufbruchs von N₂⁺⁺ nach Photoionisation mit Photonen der Energie $E_\gamma = 412.253$ eV und anschließendem Auger-Zerfall ist in [Abbildung 9.16](#) gezeigt. Auf der linken Seite der Abbildung ist das normale Histogramm gezeigt, die Intensitätsverteilung des KER sowie die Verteilung der Elektronenenergie (vgl. auch mit [Abbildung 9.5](#), untere Zeile) ist deutlich zu sehen. Auf der rechten Seite wurde das Histogramm spaltenweise normiert, um die PCI-Verschiebung in der Elektronenenergie sichtbar zu machen. In der Elektronenenergie überlappen in diesem Fall nicht nur die Vibrationsniveaus des 1σ -Lochzustandes des Stickstoffmoleküls, zudem sind die Ionisationsschwellen der Anfangszustände *gerader* und *ungerader* Parität lediglich um 100 meV von einander getrennt. Einzelne Zustände lassen sich daher visuell nicht mehr trennen. Die Positionen der verschiedenen Anregungen, welche zum Spektrum beitragen, sind im Histogramm auf der linken Seite der Abbildung markiert. Eine eingehende Untersuchung des Einflusses der Symmetrieeigenschaften *gerade* und *ungerade* der

9. DIE DAUER DES AUGER-ZERFALLS

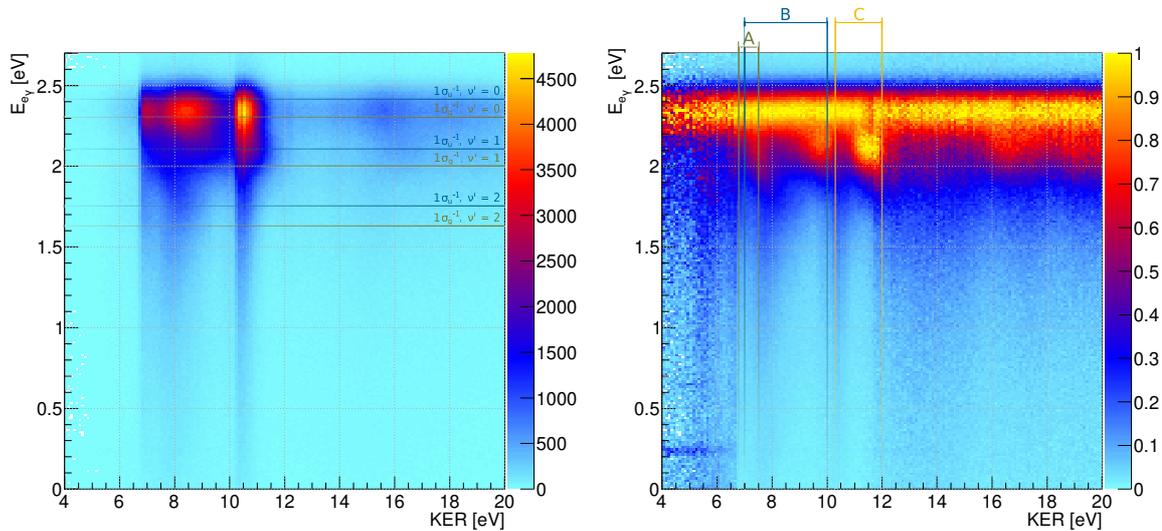


Abbildung 9.16.: Energie des Photoelektrons gegen den KER des N^+/N^+ Aufbruchs von N_2 nach Photoionisation ($E_\gamma = 412.253 \text{ eV}$). Links: Normale Darstellung, Rechts: Spaltenweise normiert. Die eingezeichneten Positionen der Vibrationsniveaus der beiden Zustände $1\sigma_g^{-1}$ und $1\sigma_u^{-1}$ wurden über die an das Photoelektronenenergiespektrum angepassten PCI-Profile bestimmt. Die Bereiche A, B und C beziehen sich auf [Tabelle 9.8](#) auf Seite 221.

Wellenfunktion des Anfangszustandes findet sich in [Kapitel 10](#).

Ähnlich zu den bereits besprochenen Spektren von Kohlenstoffmonoxid sind auch in den hier gezeigten Energie-Koinzidenzspektren von Stickstoff in bestimmten Bereichen des KER dreieckige Strukturen sichtbar, welche wieder auf einen Zusammenhang zwischen dem Abstand der Kerne und der Zerfallsdauer schließen lassen. Drei davon im KER-Bereich von 6 eV bis 12 eV sind in dem normierten Histogramm in [Abbildung 10.3](#) markiert. Auch bei höheren KERs wie etwa 13 eV, 16 eV und 19 eV tauchen diese Strukturen auf, jedoch weniger eindeutig und deutlich schwächer ausgeprägt.

Semenov et al. stellten 2010 heraus, dass vor allem drei KER-Bereiche dem Zerfall des Anfangszustandes in bestimmte Endzustände zuzuordnen sind [[SST⁺10, C](#)]. Diese sind in [Tabelle 9.8](#) aufgeführt. Tatsächlich ist in den genannten Bereichen des KER im normierten Energie-Koinzidenzspektrum ([Abbildung 9.16](#), rechte Seite) jeweils zu größeren KERs hin eine Vergrößerung des PCI-Streakings der vibrationsangeregten Zustände zu beobachten. Auch hier nimmt also wie beim Auger-Zerfall nach CO C K-Schalenionisation die Zerfallsdauer mit steigendem internuklearem Abstand zu. Die entsprechenden Potentialkurven des N_2^{++} aus [[SST⁺10](#)] sind in [Abbildung 9.17](#) gezeigt. Interessant ist hier, beim Auger-Zerfall von Stickstoff, dass genau in den

Abbildung 9.17.: Einige Potentialkurven für Zustände von N_2^{++} aus [SST+10]. Schraffiert eingezeichnet ist der Franck-Condon-Bereich für den Auger-Zerfall. Die **KER**-Achse bezieht sich auf die Dissoziation nach $N^+(^3P)/N^+(^3P)$. Aufgrund des anderen Limits liegt der gemessene **KER** von $D\ ^1\Sigma_u$ bei einem niedrigeren Wert. Eingezeichnet sind die **KER**-Bereiche aus **Tabelle 9.8**.

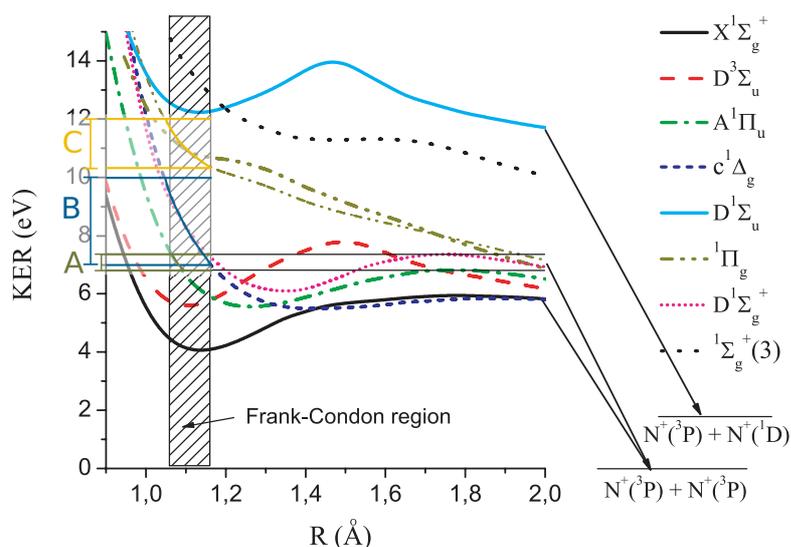


Tabelle 9.8.: Zuordnung von Endzuständen von N_2^{++} zu **KER**-Bereichen nach [SST+10, C]. Siehe auch **Abbildung 9.17**. Alle Zustände enden im Limit $N^+(^3P)/N^+(^3P)$.

	KER-Bereich	Zustand
A	$6.8 \text{ eV} < KER < 7.5 \text{ eV}$	$(3\sigma_g)^{-1}(1\pi_u)^{-1} 1\Pi_u$
B	$7.0 \text{ eV} < KER < 10.0 \text{ eV}$	$(1\pi_u)^{-2} 1\Delta_g$
C	$10.3 \text{ eV} < KER < 12.0 \text{ eV}$	$(2\sigma_u)^{-1}(1\pi_u)^{-1} 1\Pi_g$

Bereichen des **KER**, zu denen Semenov et al. die Übergänge auf die genannten Endzustände zugeordnet haben, mit steigendem **KER** stärkeres **PCI**-Streaking zu beobachten ist. Jedoch verlaufen die Potentialkurven der Zustände $A\ ^1\Pi_u$ und $c\ ^1\Delta_g$ nur innerhalb des Franck-Condon-Bereiches dissoziativ. Bei größeren internuklearen Abständen weisen beide ein Potentialminimum auf, es handelt sich also auch um metastabile Zustände. Da trotzdem ein **KER**-abhängiges Streaking zu beobachten ist, liegt hier die Vermutung nahe, dass der Verlauf der Potentialkurve außerhalb des Franck-Condon-Bereiches den beobachteten Zusammenhang von Zerfallsdauer und internuklearem Abstand wenig beeinflusst. Dies leuchtet insofern ein, als dass der **KER** exakt der Energiedifferenz zwischen dem Endzustands-Potential im Franck-Condon-Bereich und dem dissoziativen Limit entspricht. Der Weg, den das System zwischen diesen beiden Punkten nimmt (siehe dazu auch **Abschnitt 2.4**), ist sowohl für die Dauer des Auger-Zerfalls als auch für den Wert der Aufbruchenergie **KER** nicht relevant.

9. DIE DAUER DES AUGER-ZERFALLS

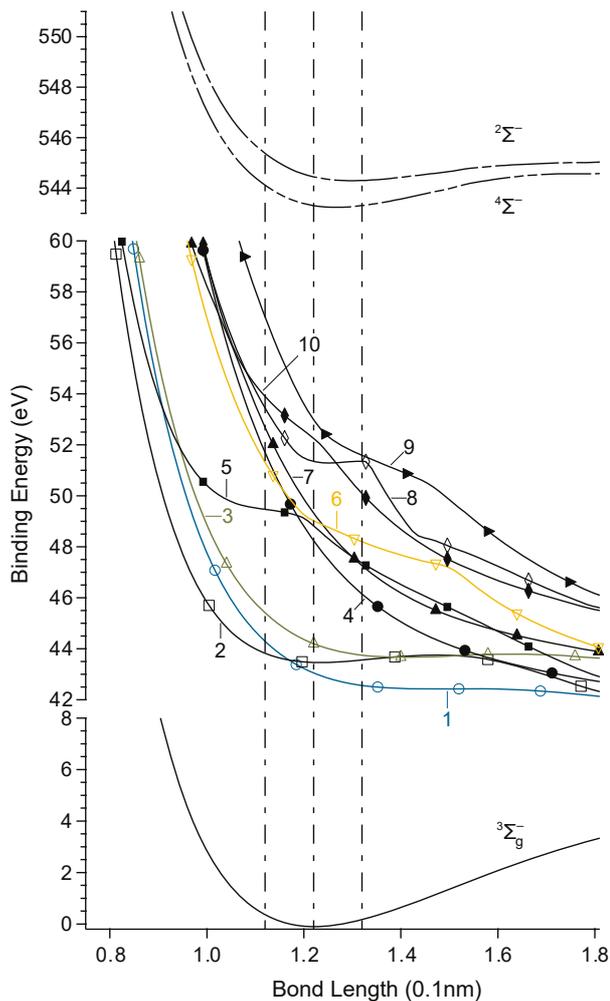


Abbildung 9.18.: Potentialkurven des Sauerstoffmoleküls. Gezeigt sind die Potentialkurve des neutralen Grundzustandes ${}^3\Sigma_g^-$, die Kurven des Dubletts und des Quartetts des O_2 1s-Lochzustandes sowie eine Auswahl relevanter (mit hoher Wahrscheinlichkeit durch Auger-Zerfall erreichbarer) O_2^{++} -Zustände. Als Nullpunkt der Bindungsenergie wurde die Position des nullten Vibrationsniveaus des neutralen Grundzustandes des Moleküls gesetzt. Die Graphik wurde aus [BFT⁺08, Figure 3] übernommen, relevante Zustände wurden anschließend eingefärbt. Farbig markiert sind die in diesem Experiment wichtigen Endzustände $1({}^3\Delta_u)$, $3({}^3\Sigma_u^-)$ und $6({}^3\Pi_u)$. Zur Bezeichnung der anderen Endzustände siehe [Tabelle 9.9](#).

9.3.5. O_2

Bei der K-Schalenionisation des Sauerstoffmoleküls mit einem Photon der Energie $E_\gamma = 546.01$ eV können zwei elektronische Zustände angeregt werden, ${}^2\Sigma^-$ und ${}^4\Sigma^-$. Diese beiden Zustände unterscheiden sich lediglich in ihrer Multiplizität, also dem Gesamtspin der Elektronen. Es handelt sich hier um ein Dublett (Multiplizität = 2) und ein Quartett (Multiplizität = 4) von Σ^- . Sie sind energetisch um 1.04 eV voneinander getrennt [SBF⁺08]. Beide Zustände zerfallen über den Auger-Zerfall auf die O_2^{++} Endzustände. Die entsprechenden Potentialkurven sind in [Abbildung 9.18](#) dargestellt. Zu sehen sind der neutrale Grundzustand des O_2 -Moleküls, ${}^3\Sigma_g^-$ auf der unteren Skala der Achse der Bindungsenergie, die beiden K-schalenionisierten Zustände ${}^2\Sigma^-$ und ${}^4\Sigma^-$ auf der oberen sowie die Endzustände des O_2^{++} -Moleküls nach dem Auger-Zerfall auf der mittleren Skala. Die Grafik ist [BFT⁺08] entnommen, zur Nummerierung der Kurven siehe [Tabelle 9.9](#).

9.3. EINFLUSS DER ENZZUSTANDSAUSWAHL AUF DIE ZERFALLSDAUER

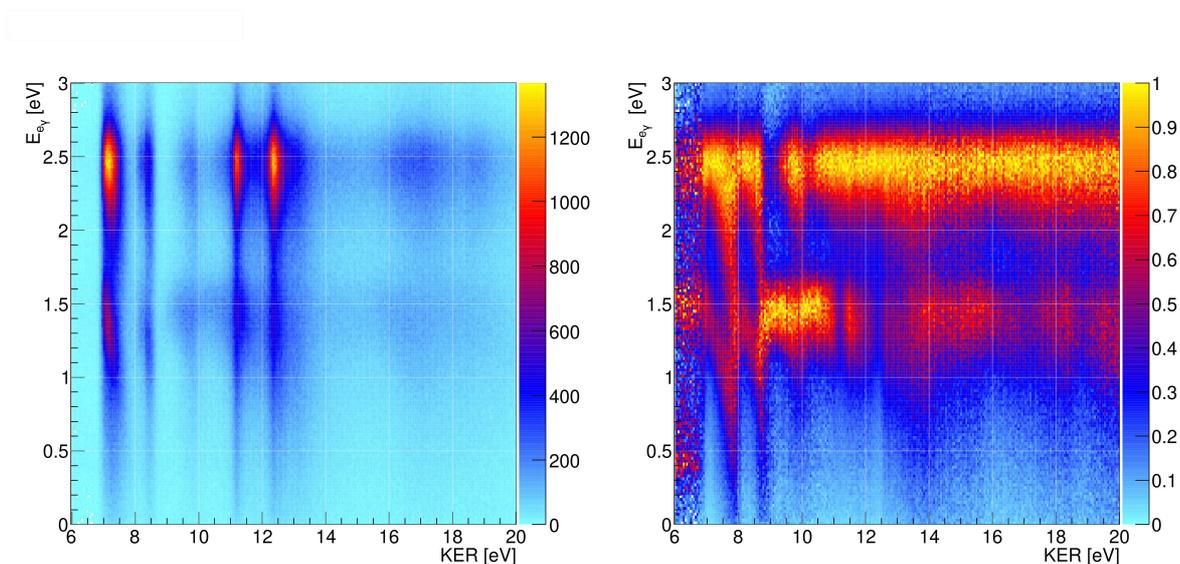


Abbildung 9.19.: Photoelektronenenergie gegen KER für den O^+/O^+ -Aufbruch nach der Ionisation von O_2 mit $E_y = 546.01$ eV. Rechts zur Verdeutlichung des PCI-Streakings spaltenweise normiert dargestellt.

Die beiden K-schalenionisierten Zustände unterscheiden sich in ihrer Bindungslänge R_0 . Bao et al. haben berechnet, dass diese Bindungslängen 1.268 \AA für $^4\Sigma^-$ sowie 1.304 \AA für $^2\Sigma^-$ betragen. Dies führt auch zu verschiedenen Franck-Condon-Bereichen für den Zerfall in einen der O_2^{++} -Zustände. Aufgrund dieses Unterschiedes sind sowohl verschiedene Intensitäten als auch unterschiedliche Zerfallsdauern aus den beiden Anfangszuständen in die jeweiligen möglichen Endzustände zu erwarten.

Vor allem für das nach Photoionisation der K-Schale angeregte Dublett $^2\Sigma^-$ ist eine starke Lebensdauer-Vibrations Interferenz zu erwarten (siehe [Unterabschnitt 2.3.2](#)). Diese ist dadurch verstärkt, dass der energetische Abstand der Vibrationsniveaus $\omega_{e,2\Sigma^-}$ mit 145 meV fast exakt gleich groß ist wie ihre natürliche Linienbreite von 140 meV (siehe [Tabelle 9.1](#)). Die LVI führt dazu, dass eine kohärente Überlagerung mehrerer Vibrationsniveaus angeregt wird. Dies hat Einfluss auf die Zerfallswahrscheinlichkeiten der verschiedenen Kanäle. Beim Quartett beträgt der Abstand der Vibrationsniveaus 179 meV [SBF⁺08], die LVI sollte hier folglich schwächer ausgeprägt sein.

Das gemessene Koinzidenz-Energiespektrum des Zerfalls von K-schalenionisiertem Sauerstoff ist in [Abbildung 9.19](#) gezeigt⁴. In der Elektronenenergie sieht man deutlich getrennte Maxima, welche der Anregung in den Quartett- und den Dublett-

⁴Diese Daten wurden in einer anderen Messkampagne als alle anderen vorgestellten aufgenommen. Aufgrund des anderen Spektrometers sowie aus technischen Gründen instabiler Photonenergie im Laufe der Messung ist die Energieauflösung deutlich schlechter. Mehr Informationen dazu in [Anhang B](#).

9. DIE DAUER DES AUGER-ZERFALLS

KER [eV]	Rel. Intensitäten		Endzustände
	$4\Sigma^-$	$2\Sigma^-$	
7.2	100	57	$1(^3\Delta_u)$
8.4	25	15	$3(^3\Sigma_u^-)$
9.8	27	32	$6(^3\Pi_u)$
11.2	104	55	$2(^3\Pi_g) + 4(^3\Delta_g)$
12.4	199	122	$5(^3\Pi_u) + 7(^3\Sigma_g^-) + 8(^3\Pi_u) + 9(^3\Sigma_g^-) + 10(^3\Sigma_g^-)$

Tabelle 9.9.: Zuordnung verschiedener Endzustände zu bestimmten Werten der Aufbruchenergie **KER** mit experimentell ermittelten Übergangintensitäten von Liu et al. [LNPM17]. Zur Nummerierung der Zustände siehe [Abbildung 9.18](#).

Zustand mit Σ -Geometrie entsprechen. Die Paritätsaufspaltung der Anfangszustände von 50 meV bei $4\Sigma^-$ und 7 meV bei $2\Sigma^-$ [SBF+08] sowie die einzelnen Vibrationsniveaus dieser beiden elektronischen Zustände können nicht aufgelöst werden, führen allerdings zur Verbreiterung der Maxima. Auf der rechten Seite der Abbildung ist das selbe Histogramm spaltenweise normiert dargestellt. Damit wird sichtbar, wie sich die Intensitätsverteilung der Elektronenenergie entlang der **KER**-Achse entwickelt. Das durch **PCI** verschobene Maximum des Quartett-Zustandes überlagert in Teilen des Spektrums die Verteilung des Dublett-Zustandes. Trotzdem ist ein Vergleich der beiden Verteilungen möglich. So ist beispielsweise deutlich zu sehen, dass sich die Intensitäten in verschiedenen **KER**-Bereichen unterscheiden. Einige Endzustände können also nicht von beiden Anfangszuständen aus mit gleicher Wahrscheinlichkeit erreicht werden. Dieser wurde Effekt bereits von Liu et al. [LNPM17] beobachtet, konnte allerdings nicht in Gänze theoretisch erklärt werden. In [Tabelle 9.9](#) sind die relativen Intensitäten von Liu et al. zum Vergleich mit den hier genommenen Messdaten aufgeführt. Auch die **PCI**-Verschiebung der beiden Maxima entlang der **KER**-Achse unterscheidet sich. Der Trend der Verschiebung ist in beiden Fällen ähnlich, aber die Form der Maxima unterscheidet sich für die beiden Verläufe.

Für eine genauere Untersuchung wurde auch an diese Elektronenenergieverteilung für Schritte im Kinetic Energy Release ein Modellspektrum aus **PCI**-Profilen nach Armen et al. angepasst. Um die Verteilung der Elektronenenergie nachzubilden, wurden in diesem Fall neun **PCI**-Profile erstellt: Für den Quartett-Zustand jeweils ein Profil für g und u bis zur zweiten Vibrationsanregung und für den Dublett-Zustand jeweils ein Profil für $\nu' = 0, 1$ und 2 . Für jeden der beiden elektronischen Anfangszustände wurden die **PCI**-Profile kohärent überlagert und danach inkohärent zu einem Gesamtspektrum aufsummiert. Diese Verteilung wurde mit einer Gauß-Funktion, welche

die experimentelle Unsicherheit nachbilden soll, gefaltet⁵. Diese Profile sind allerdings nicht komplett unabhängig von einander wie etwa bei der Anpassung an die CO und N₂-Datensätze. Um die Anpassung zu vereinfachen und eine Überanpassung zu vermeiden, mussten an dieser Stelle Parameter zusammengefasst werden. So wurden für das zerfallende Dublett und Quartett jeweils nur eine mittlere Lebensdauer ($\tau_{2\Sigma^-}$ und $\tau_{4\Sigma^-}$) angenommen. Zudem erhalten die Profile für die beiden Anfangszustände *gerader* und *ungerader* Parität des Quartett-Zustandes jeweils die gleichen Intensitätsfaktoren $a_n(0)$. Damit stehen zur Anpassung der Profile an das Photoelektronenenergiespektrum mit den sechs Intensitätsfaktoren, zwei Lebensdauern und einer Variablen für den Messuntergrund neun Parameter zur Verfügung. So konnte das Modellspektrum analog zum Vorgehen bei den oben besprochenen Datensätzen, für 105 Schritte im KER-Bereich $6 \text{ eV} < \text{KER} < 20 \text{ eV}$ an die gemessenen Photoelektronenenergiespektren angepasst werden. Die Anpassungsparameter sind im Anhang in [Abschnitt C.5](#) aufgeführt. [Abbildung 9.20](#) zeigt das Ergebnis dieser Anpassung als spaltenweise normierte Histogramme für die Photoelektronenenergie gegen den KER getrennt für das Quartett und das Dublett des $1s^{-1}$ -Zustandes von O₂. Zusätzlich sind die sich aus den Anpassungen ergebenden Verläufe der Zerfallsdauern für Quartett und Dublett entlang der KER-Achse gezeigt. Aufgrund der schlechteren Auflösung der Elektronenenergie ist hier auch die Bestimmung der Zerfallsdauern weniger genau als in den vorher besprochenen Datensätzen. Dies ist auch an den als hellblaue Fehlerbalken eingezeichneten Standardabweichungen zu sehen, welche deutlich größer sind als die in [Abbildung 9.12](#) für CO C 1s und [Abbildung 9.14](#) für CO O 1s. Die Trends des Verlaufs der Zerfallsdauern sollten allerdings noch immer verlässlich sein.

Aus der Literatur ist bekannt, welche KER-Bereiche dem Zerfall auf welchen Endzustand entsprechen. Die Werte aus [[LNPM17](#), Table 2] sind in [Tabelle 9.9](#) zusammengefasst. Vergleicht man diese Zuordnung mit den Ergebnissen in [Abbildung 9.20](#), so lassen sich einige der Strukturen in den Spektren erklären. Zunächst fällt die große PCI-Verschiebung im KER-Bereich 7 eV bis 8 eV auf. Hier zerfallen beide Anfangszustände auf den gleichen Endzustand $1(^3\Delta_u)$. Zu größeren Werten des KER hin vergrößert sich in beiden Fällen das PCI-Streaking, ein Effekt, der auch in den unteren Diagrammen deutlich als steiles Abfallen der Zerfallsdauer zu sehen ist. Allerdings sind auch Unterschiede zwischen dem Zerfall aus dem Quartett und aus dem Dublett zu sehen. Zum Einen ist die Änderung der Zerfallsdauer im gleichen KER-Bereich für das Dublett größer als für das Quartett. Der noch größere Unterschied liegt allerdings in der Form der Verschiebung. Im Gegensatz zum zerfallenden Quartett-Zustand bleibt die Breite der $^2\Sigma^-$ -Verteilung im Energiespektrum der Photoelektronen in dem genannten KER-Abschnitt fast gleich. Lediglich das Maximum wird zu kleineren Photoelektronenenergien hin verschoben. Auch der in [Unterabschnitt 9.3.2](#) besprochene Effekt, dass sich die Zerfallsdauer des Vibrationsgrundzustandes eines elektronischen Zustandes nicht ändert, tritt scheinbar nicht ein. Eine Erklärung da-

⁵Siehe auch [Unterabschnitt 7.4.2](#).

9. DIE DAUER DES AUGER-ZERFALLS

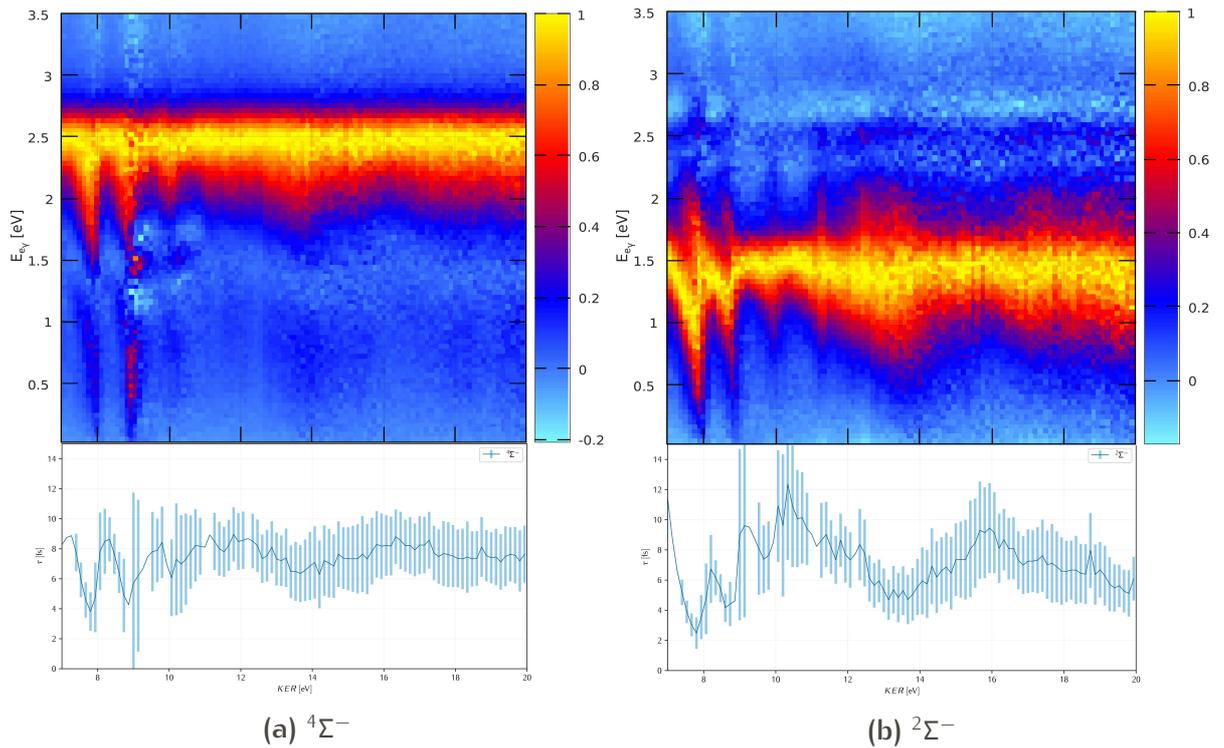


Abbildung 9.20.: Ergebnisse der Anpassung der Modellfunktion aus PCI-Profilen an die Messdaten. Oben sind die nach Quartett und Dublett getrennten Spektren der Photoelektronenenergie gegen den KER in spaltenweise normierter Darstellung gezeigt. Die unteren Graphen zeigen den jeweiligen Verlauf der Zerfallsdauer entlang der KER-Achse. Die aus der Anpassung resultierenden Standardabweichungen sind als hellblaue Balken eingezeichnet. Die Bilder auf der linken Seite (a) gelten für das Quartett, die auf der rechten für das Dublett (b). Ereignisse im Bereich $E_{e\gamma} < 1$ eV für den Quartett-Zerfall und für $E_{e\gamma} > 1.75$ eV für den Dublett-Zerfall sind hauptsächlich Artefakte der Modellanpassung.

für könnte die schon oben angesprochene starke Lebensdauer-Vibrations-Interferenz (LVI, siehe [Unterabschnitt 2.3.2](#)) im Fall des Dubletts sein. Die Stärke der LVI hängt vom Verhältnis von natürlicher Linienbreite und Abstand der Vibrationsniveaus ab und ist am größten für diesen Fall mit einem Verhältnis von nahezu 1:1. Da diese Bedingung für das Dublett fast exakt erfüllt ist ($\Gamma_{2\Sigma^-}/\omega_{2\Sigma^-} \approx 0.97$), ist hier ein starker Effekt zu erwarten. Die Vibrationsniveaus können aufgrund dessen nicht mehr komplett getrennt von einander betrachtet werden und interagieren, was zu einer Verschiebung des gesamten Maximums im Energiespektrum führt [siehe auch [NRBE94](#)]. Die Annahme nur einer mittleren Lebensdauer für alle Vibrationsniveaus des Dublett-Zustandes, welche ursprünglich aus rein mathematischen Gründen der Anpassung getroffen wurde, bekommt damit aufgrund der LVI auch einen physikalischen Sinn. Der Abstand der Vibrationsniveaus des Quartett-Zustandes ist mit 0.179 eV deutlich größer [[ARS⁺05](#)]. Dies führt zu einer Verkleinerung des Verhältnisses aus natürlicher Linienbreite und Abstand der Vibrationsniveaus: $\Gamma_{4\Sigma^-}/\omega_{4\Sigma^-} \approx 0.78$. Damit sollte die LVI schwächer sein als im Falle des Dubletts. Tatsächlich ist die Entwicklung des Photoelektronenenergiespektrums im Fall des Dubletts eher der dreieckigen Struktur ähnlich, die auch aus den Energie-Koinzidenzspektren des Zerfalls nach CO C K-Schalenionisation bekannt ist (siehe [Unterabschnitt 9.3.2](#)).

Ähnliche Unterschiede für die Photoelektronenenergieverschiebung von Quartett und Dublett sind auch für die Zerfälle auf die Endzustände $3(^3\Sigma_u^-)$ bei $KER = 8.4$ eV sowie $6(^3\Pi_u)$ bei $KER = 9.8$ eV zu beobachten.

Die beiden anderen in [Tabelle 9.9](#) aufgeführten Zuordnungen weisen einen Kinetic Energy Release nicht dem Zerfall auf einen einzelnen Endzustand zu, sondern einer Überlagerung mehrerer Endzustände. Der Vergleich zu den Daten in [Abbildung 9.20](#) zeigt, dass auch dies Auswirkungen auf die spektrale Verteilung hat. Vergleicht man die PCI-Verschiebung beim Zerfall auf einen einzelnen Endzustand und auf eine Überlagerung mehrerer Endzustände im Falle des Dubletts, so sieht man in dem Histogramm deutlich, dass die Möglichkeit des Zerfalls auf mehrere Endzustände gegenüber dem anderen Fall zu einer deutlichen Verbreiterung des Maximums in der Photoelektronenenergie führt. Zu einem internuklearen Abstand sind also sowohl kürzere als auch längere Zerfallsdauern möglich.

9.4. Grenzen des PCI-Modells

9.4.1. Abhängigkeit der PCI vom Zwischenwinkel der emittierten Elektronen

Dass die Interaktion der beiden emittierten Elektronen von der Korrelation ihrer Emissionswinkel abhängig ist, wurde bereits experimentell und theoretisch gezeigt. Eine Zusammenstellung der bisherigen Forschung findet sich in [Unterabschnitt 3.4.2](#). Dort wurde vor allem der Fall betrachtet, bei dem die kinetischen Energien der beiden emittierten Elektronen ähnlich sind, da dabei der Effekt maximal wird (siehe [Abbildungen 3.7 & 3.8](#)).

Die Interaktion der Elektronen bei kleinen Zwischenwinkeln ist in dem verwendeten Modell von Armen et al. nicht integriert [[ATÄC87](#)]. Dies führt bei der Bestimmung von Lebensdauern über die Anpassung der aus dem Modell resultierenden PCI-Profil dazu, dass die wie oben beschrieben ermittelte Lebensdauer von der tatsächlichen abweicht. Dieses Problem kann natürlich dadurch gelöst werden, dass der Winkel-effekt in das PCI-Modell integriert wird. Theoretisch wurde dies erstmals realisiert von van der Straten et al [[SMN88](#)]. Kämmerling et al. nutzten dieses Modell, um die Elektronenenergiespektren in einem bestimmten Raumwinkelement zu berechnen [[KKS93](#)] (siehe dazu auch [Unterabschnitt 3.4.2](#)). Bei jeder Anpassung des PCI-Profiles in der folgenden Analyse müsste also der Zwischenwinkel der Elektronen mit eingehen. Dies würde die Analyse deutlich verkomplizieren. Trägt man jedoch die gemessene Photoelektronenenergie gegen den Kosinus des Zwischenwinkels α der Elektronenimpulse ($\alpha = \angle(\vec{p}_{e\gamma}, \vec{p}_{eA})$) auf, so ergibt sich für den Zerfall von $\text{CO C } 1s^{-1}$ das in [Abbildung 9.21](#) gezeigte Histogramm. Darin ist zu sehen, dass die Verteilung bei großen negativen Werten des Kosinus, also großen Zwischenwinkeln, maximal ist und zu großen positiven Werten des Kosinus, also kleinen Zwischenwinkeln hin, kontinuierlich abnimmt. In dem Bereich $\cos \alpha > 0.7$ ($0^\circ < \alpha < 45^\circ$), wo die Auswirkungen der Interaktion auf das Energieprofil laut der Vorarbeiten besonders groß sein sollte (siehe [Abbildung 3.8](#)), liegen lediglich 12 % aller gemessenen Datenpunkte.

Trotzdem bietet der im Rahmen dieser Arbeit genommene Datensatz die Möglichkeit, die Abhängigkeit der Interaktion vom Zwischenwinkel der emittierten Elektronen weiter zu analysieren. [Abbildung 3.7](#) in [Abschnitt 3.4](#) zeigt, dass der Effekt am stärksten ist, wenn die beiden Elektronen eine ähnliche kinetische Energie haben. Dies leuchtet selbstverständlich ein, da sie in dem Fall kleinen Zwischenwinkels und ähnlicher Geschwindigkeit einen kleinen Abstand im Phasenraum haben und die Coulomb-Wechselwirkung zwischen ihnen vergleichsweise stark ist. Der PCI-Effekt wird also für kleinere Zwischenwinkel und für kleinere Relativgeschwindigkeiten der Elektronen stärker. Die Energieverhältnisse der Photo- und Auger-Elektronen der hier präsentierten Daten sind in [Tabelle 9.10](#) zusammengefasst.

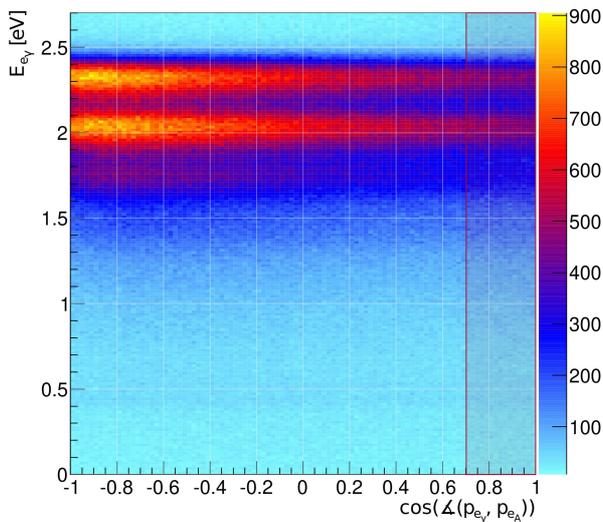


Abbildung 9.21.: Photoelektronenenergie $E_{e\gamma}$ nach der Ionisation von CO C 1s aufgetragen gegen den Kosinus des Zwischenwinkels der Impulsvektoren von Photo- ($\vec{p}_{e\gamma}$) und Auger-Elektron (\vec{p}_{eA}). Im rot markierten Bereich, in dem die Abweichung vom Modell aufgrund der Interaktion der Elektronen laut Literatur besonders groß ist, liegen 12 % aller gemessenen Datenpunkte.

Target	$E_{Bind,1s}$ [eV]	2. IP [eV]	E_γ [eV]	$E_{e\gamma}(\nu' = 0)$ [eV]	E_{eA} [eV]
CO C	296.069	24.38	298.567	2.50	271.69
CO O	542.543	24.38	545.06	2.52	518.16

Tabelle 9.10.: Bindungs- und Elektronenenergien für die Messungen an CO.

Abbildung 9.22 zeigt links die Spektren der gemessenen Energie der Photoelektronen aufgetragen gegen den Zwischenwinkel der Impulsvektoren von Photo- und Auger-Elektronen für den Auger-Zerfall nach Ionisation der C K-Schale (9.22a) und der O K-Schale (9.22b) von CO. Die eingefüllten Daten in den Histogrammen sind spaltenweise normiert, um die PCI-Effekte (Verschiebung und Verbreiterung der Energie-Maxima der Anfangszustände) sichtbar zu machen. In diesen 2D-Histogrammen lässt sich für beide Fälle der erwartete Effekt erkennen: Bei kleinen Zwischenwinkeln sind die Maxima der Elektronenenergie stärker zu niedrigeren Energien hin verbreitert. Im $\nu' = 2$ -Maximum der des C 1s-Datensatzes ist sogar eine leichte Verschiebung der Position des Energiemaximums zu sehen.

Für eine quantitative Analyse sind auf der rechten Seite der Abbildung die analog zu den Ergebnissen in Unterabschnitt 9.3.2 pro Vibrationsniveau und Winkelschritt extrahierten Werte für τ in Abhängigkeit vom Emissionswinkel dargestellt. Die Fehlerbalken an den Datenpunkten geben die Standardabweichung aus der Anpassung an. An diese Datenreihen sind jeweils wiederum inverse Gauß-Profile angepasst, um den Verlauf deutlicher sichtbar zu machen. In allen drei Datenreihen für die Vibrationsniveaus $\nu' = 0$, $\nu' = 1$ und $\nu' = 2$ der $1s^{-1}$ -Zustände ist zu sehen, dass die über das PCI-Modell ermittelte Zeit zu kleinen Zwischenwinkeln hin abnimmt. Hier macht sich die stärkere Interaktion der beiden Elektronen bei einer Emission in die gleiche Richtung bemerkbar.

9. DIE DAUER DES AUGER-ZERFALLS

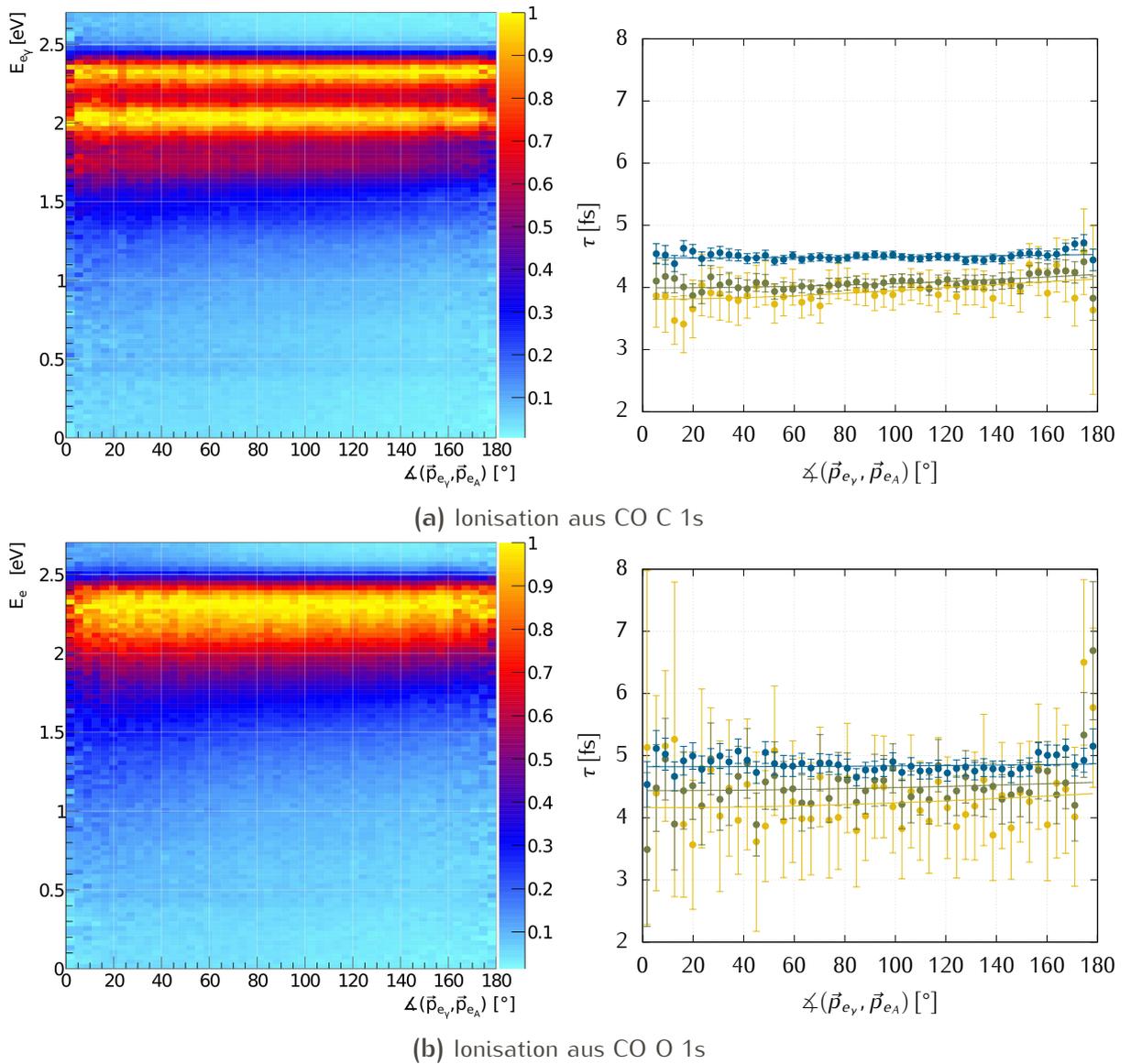


Abbildung 9.22.: Links: Elektronenenergie gegen Zwischenwinkel der emittierten Elektronen, spaltenweise normiert. Rechts: Über die Anpassung des PCI-Modells ermittelte mittlere Lebensdauer abhängig vom Zwischenwinkel der emittierten Elektronen für $\nu' = 0$, $\nu' = 1$ und $\nu' = 2$. Die jeweilige Standardabweichung des ermittelten Wertes ist als Fehlerbalken angegeben. Die eingezeichneten Linien sind an die jeweiligen Datenpunkte angepasste inverse Gaußfunktionen. Zu kleinen Zwischenwinkeln nimmt die ermittelte PCI-Zeit leicht ab. Dies liegt begründet in der Interaktion beider Elektronen bei kleineren Abständen, welche im verwendeten PCI-Modell nicht berücksichtigt ist.

Anregung		$\tau(20^\circ)$	$\tau(60^\circ)$	$\tau(100^\circ)$	$\tau(140^\circ)$	$\tau(160^\circ)$	$\Delta\tau$ [as]
CO C 1s	$\nu' = 0$	4.47	4.48	4.49	4.51	4.52	50
	$\nu' = 1$	3.99	4.02	4.06	4.13	4.17	180
	$\nu' = 2$	3.81	3.86	3.94	4.05	4.09	280
CO O 1s	$\nu' = 0$	4.82	4.83	4.84	4.85	4.86	40
	$\nu' = 1$	4.44	4.46	4.49	4.53	4.55	110
	$\nu' = 2$	4.17	4.19	4.24	4.31	4.35	180

Tabelle 9.11.: Ermittelte Zeiten für verschiedene Zwischenwinkel der Elektronenimpulse aus den angepassten Linien in den Zeitverläufen aus Abb. 9.22. $\Delta\tau$ bezeichnet die Differenz von $\tau(160^\circ)$ und $\tau(20^\circ)$.

Da die Augerelektronenenergie E_{e_A} für die Anregung aus dem 1s-Orbital des Sauerstoffatoms von CO fast doppelt so groß ist wie die des Auger-Elektrons, welche aus dem Zerfall des CO C 1s⁻¹-Zustandes resultiert (siehe Tabelle 9.10), sollte hier wegen der größeren Energiedifferenz auch der Abfall in der ermittelten Zeit bei kleinen Zwischenwinkeln kleiner sein. Dies bestätigt sich zum Beispiel in den Datenreihen der Zeiten gegen den Zwischenwinkel in Abbildung 9.22: Der Abfall zu kleineren Zwischenwinkeln ist bei der O 1s Ionisation schwächer als bei der C 1s Ionisation.

Um den maximalen Fehler in der über die Anpassung des PCI-Profiles bestimmten Zeiten zu bestimmen, sind in Tabelle 9.11 die Zeiten für bestimmte Zwischenwinkel der jeweiligen Messung aus den Diagrammen auf der rechten Seite von Abbildung 9.22 angegeben. In der letzten Spalte der Tabelle sind die Zeitdifferenzen $\Delta\tau$ zwischen $\tau(160^\circ)$ und $\tau(20^\circ)$ eingetragen. Für alle Vibrationsniveaus ist der Effekt wie erwartet nach O 1s-Ionisation kleiner als bei der C 1s-Ionisation. Der Winkelleffekt führt zu einer Ungenauigkeit in der ermittelten Zeit von weniger als ± 100 as, wobei die maximale Abweichung lediglich für den kleinen Teil der Messdaten mit kleinen Zwischenwinkeln der Elektronenimpulse auftritt (siehe Abbildung 9.21 und Erklärung im Text dazu). Zudem ändert sich dieser Wert abhängig vom betrachteten Vibrationsniveau (siehe Tabelle 9.11, Abbildung 9.22).

Intensität der Elektronenemission

Wie in Unterabschnitt 3.4.1 beschrieben, ist nicht nur die durch die PCI verursachte Energieverschiebung der Elektronen vom Zwischenwinkel ihrer Trajektorien aus dem Molekülpotential heraus abhängig, sondern auch die Intensität der emittierten Elektronen. Bei vorangegangenen Messungen konnte ein steiler Abfall der Intensität bei kleinen Zwischenwinkeln der Elektronen-Impulsvektoren beobachtet werden (siehe

9. DIE DAUER DES AUGER-ZERFALLS

dazu [Abbildung 3.6](#) und [[LRJ+09](#), [RJS+12](#)]). Dieser Effekt ist in den für diese Arbeit genommenen Messdaten nicht beobachtbar. Die Emissionsrichtung der Photo- und Auger-Elektronen aus einem Molekülpotential hängt, wie in [Kapitel 8](#) ausgeführt, von vielen zusätzlichen Faktoren ab. So werden die beiden Elektronen auf ihrem Weg aus dem molekularen Potential heraus gestreut und es ergeben sich Winkelverteilungen, die den PCI-Effekt auf die Intensität überdecken.

9.4.2. PCI und das molekulare Potential

Das an die Daten angepassten PCI-Modell bezieht sich auf die Interaktion der beiden emittierten Elektronen mit atomaren Potentialen. In den vorangegangenen Kapiteln wurde angenommen, dass sich ein molekulares Potential zumindest in dem Abstand, in dem die Interaktion zwischen den Elektronen und dem verbleibenden Ion stattfindet, nicht all zu stark von einem atomaren unterscheidet. Gerade bei dem asymmetrischen Molekül CO lassen sich allerdings abhängig von der Emissionsrichtung des Photoelektrons Bereiche ausmachen, bei denen diese Näherung nicht mehr ohne Weiteres gilt. [Abbildung 9.23](#) zeigt diese Bereiche als Projektionen aus dem Gesamtspektrum in der Mitte der Abbildung. Wird das Photoelektron in Richtung des Kohlenstoff- oder Sauerstoffatoms emittiert, so unterscheidet sich der Betrag der Energieverschiebung, es scheint, als unterscheiden sich die Lebensdauern. Dieser scheinbare Effekt ist allerdings darauf zurückzuführen, dass die $1/r$ und $2/r$ -Potentiale, mit denen das Photoelektron interagiert [siehe z.B. [Tri17](#), Kapitel 2.4.5], in einem K-schalenionisierten Molekül nicht die gleichen Ursprünge haben. Nach einer Photoionisation aus der K-Schale ist die Ladung zunächst an dem jeweiligen Kern lokalisiert. Erst nach dem Auger-Zerfall und dem zweiten Ionisationsschritt kann davon ausgegangen werden, dass die Ladung gleichmäßig über das Molekül verteilt ist. Je nachdem, in welche Richtung das Photoelektron das Molekül nun verlässt, hat das Potential nun in der Abstandskoordinate r einen Versatz um den halben Bindungsabstand des angeregten Zustandes. Dies entspricht $\pm 0.54 \text{ \AA}$ im Fall von CO C $1s^{-1}$ und $\pm 0.58 \text{ \AA}$ bei CO O $1s^{-1}$. Aufgrund der $1/r$ -Abhängigkeit des Potentials unterscheiden sich dessen Werte an $r(5 \text{ fs})$, also der Zeit, nach der die Interaktion im Mittel stattfindet (siehe [Tabelle 9.2](#)), abhängig von der Richtung, in der das Photoelektron fliegt, durchaus.

Um diese Vermutung zu überprüfen, bietet [Abbildung 9.24a](#) einen Einblick in die Coulomb-Potentiale

$$V_C(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q}{|\vec{r}|}, \quad (9.5)$$

welche von der Ladung Q des entsprechenden Ions verursacht werden. Hierbei wurde die Verzerrung dieser Molekülpotentiale durch die Ladung der beiden Elektronen vernachlässigt. Um den Unterschied in der durch die Post Collision Interaction zu erwarteten Energieverschiebung, welche zwischen den beiden Emissionsrichtungen zu

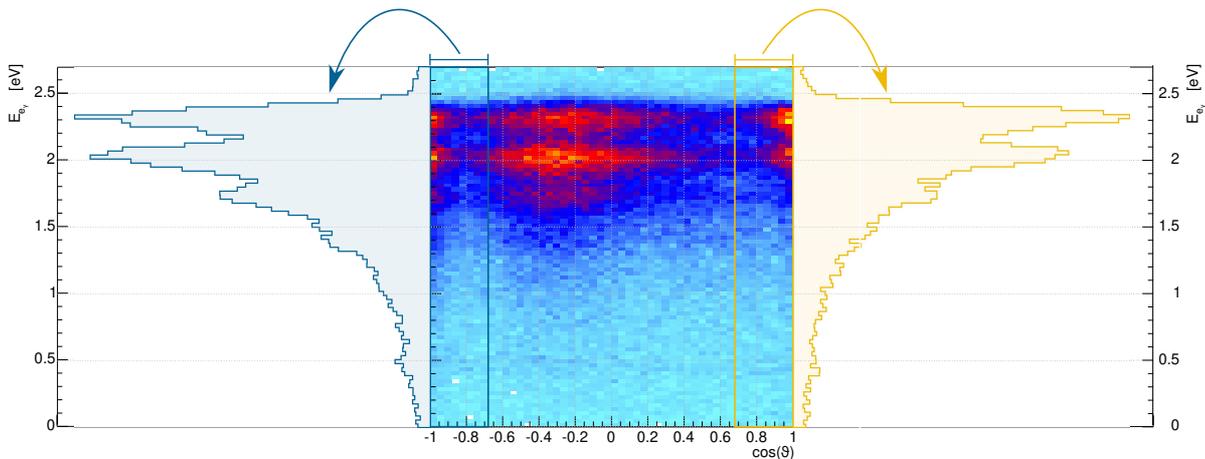


Abbildung 9.23.: Verteilung der Photoelektronenenergie abhängig vom Emissionswinkel in der Mitte sowie Projektionen der Photoelektronenenergie für die Emission in Richtung des Kohlenstoff- und des Sauerstoffatoms. Der Datensatz wurde eingeschränkt auf kleine Winkel zwischen Molekülachse und Polarisation des Lichtes. Aufgrund der nicht symmetrischen Ladungsverteilungen unterscheidet sich die Interaktion der Elektronen mit dem $1/r$ - und dem $2/r$ -Potential je nach Emissionsrichtung. Dies führt zu unterschiedlich starken Verschiebungen der Maxima im Photoelektronenenergiespektrum.

erwarten ist, zu berechnen, wurde nun zunächst die Entfernung vom Kern berechnet, bei der die Potentiale ausgewertet werden:

Das gemessene Photoelektron hat vor der PCI eine kinetische Energie von ca. 2.5 eV. Daraus ergibt sich über die kinetische Energie $E_{kin} = mv^2/2$ die Geschwindigkeit in atomaren Einheiten:

$$v_{e_y} = \sqrt{\frac{2E_{e_y}}{m_e}} = 428.66 \times 10^{-3} \text{ a.u.} \quad (9.6)$$

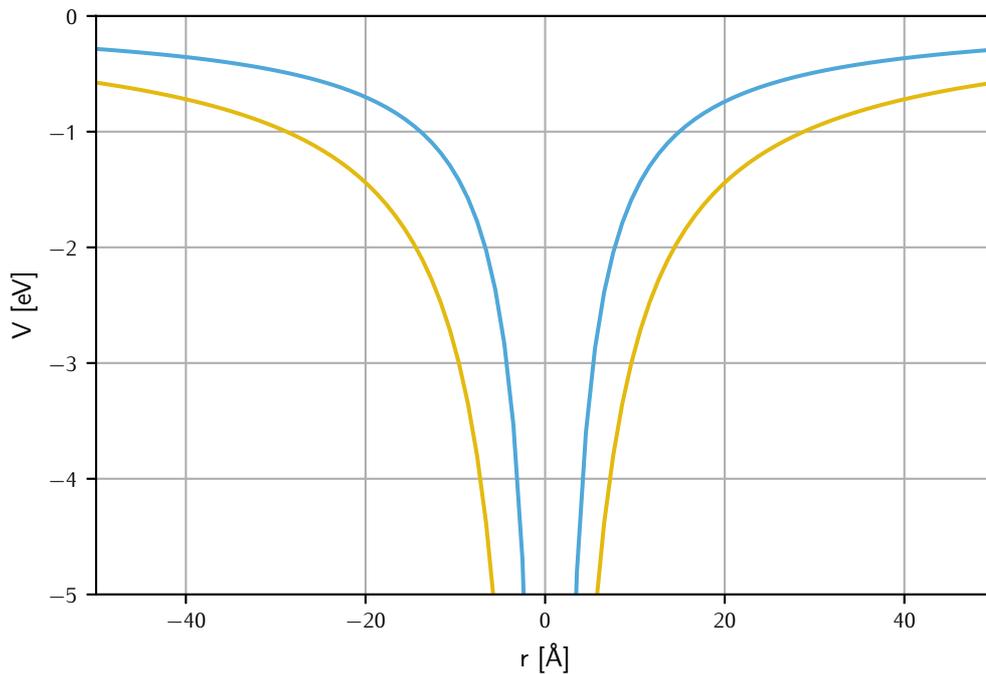
Die Lebensdauer τ beträgt ca. 5 fs (dies entspricht 206.5 a.u.). Damit kann nun die Strecke berechnet werden, welche das Photoelektron zurücklegt bevor der Auger-Zerfall stattfindet:

$$s(5 \text{ fs}) = v_{e_y} \cdot \tau = 428.66 \times 10^{-3} \cdot 206.5 \text{ a.u.} = 88.52 \text{ a.u.} = 46.84 \text{ \AA} \quad (9.7)$$

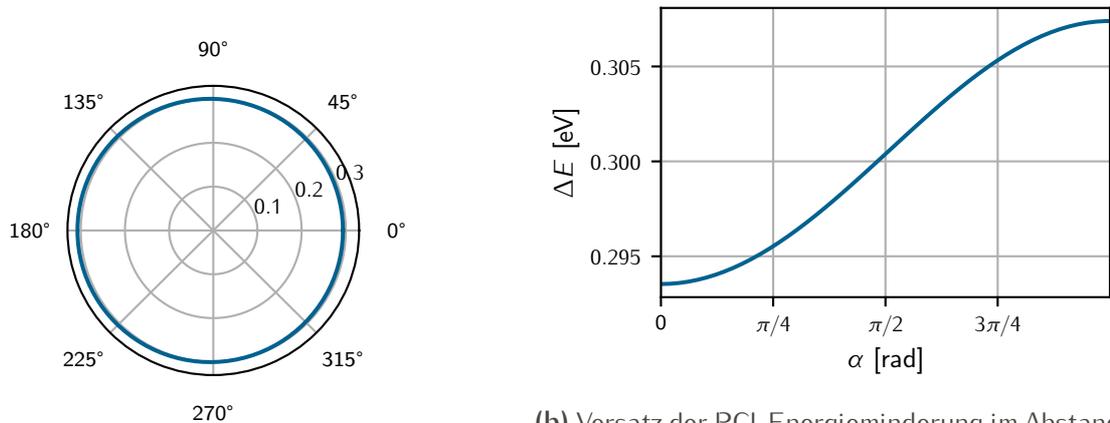
Zudem bewegt sich das Photoelektron mit der selben Geschwindigkeit weiter, bis es vom Auger-Elektron eingeholt wird. Aufgrund der hohen Geschwindigkeit des Auger-Elektrons im Vergleich zum Photoelektron ist dieses Zeitintervall allerdings vernachlässigbar kurz und wird in der folgenden Rechnung nicht weiter berücksichtigt (Sud-den Approximation).

Die beiden Extremfälle bezüglich der Auswirkung auf die berechnete PCI-Energie sind (a) $\alpha = 0^\circ$, das Photoelektron wird entlang des Kohlenstoffatoms emittiert und

9. DIE DAUER DES AUGER-ZERFALLS



(a) Coulomb-Potentiale von C^+O (blau) und $(CO)^{++}$ (gelb)



(b) Versatz der PCI-Energieminderung im Abstand 46.84 \AA .

Abbildung 9.24.: (a) Verlauf der Coulomb-Potentiale von C^+O (blau) und $(CO)^{++}$ (gelb), innerhalb derer sich die emittierten Elektronen bewegen. In dieser Darstellung ist das CO -Molekül entlang der x -Achse orientiert, das Kohlenstoff-Atom liegt rechts. Es ergibt sich eine Verschiebung der Potentialminima gegeneinander, welche der halben Bindungslänge des Moleküls entspricht. Je nachdem, in welche Richtung das Photoelektron das C^+O Ion verlässt, unterscheidet sich die Potentialdifferenz zwischen dem $1+$ und dem $2+$ Potential, folglich ergeben sich unterschiedliche Energieverschiebungen. Die PCI-Verschiebung abhängig vom Emissionswinkel im Abstand von 46.84 \AA vom Potentialursprung des C^+O ist in der unteren Zeile in Polardarstellung gezeigt. Die selbe Verteilung ist rechts davon in kartesischen Koordinaten dargestellt (b).

Vibrations- niveau	$\cos \vartheta < -0.9$			$\cos \vartheta > 0.9$			ΔE_{max} [meV]	$\Delta \tau_v$ [as]
	E_{max} [eV]	σ [eV]	τ_v [fs]	E_{max} [eV]	σ [eV]	τ_v [fs]		
$\nu' = 0$	2.31	0.79	4.24	2.32	0.77	4.37	10	130
$\nu' = 1$	2.03	0.12	4.56	2.05	0.11	4.75	20	190
$\nu' = 2$	1.73	0.15	4.77	1.78	0.18	4.57	50	200
$\nu' = 3$	1.46	0.19	4.53	1.47	0.20	4.09	10	420

Tabelle 9.12.: Position der Energiemaxima (ermittelt durch Gauß-Anpassung) mit Standardabweichung und durch Anpassung der PCI-Profile ermittelte Zeiten. Da das Modell den Winkelleffekt der Elektron–Elektron-Interaktion nicht berücksichtigt, unterscheiden sich die Zeiten für $\cos \vartheta < -0.9$ und $\cos \vartheta > -0.9$ um wenige 100 as.

(b) $\alpha = 180^\circ$, das Photoelektron wird entlang des Sauerstoff-Atoms emittiert. Für Fall (a) würde an der Stelle $r = 46.84 \text{ \AA}$ eine PCI-Verschiebung durch die Potentiale $V_{C+O}(r)$ und $V_{(CO)++}(r - 0.5 \cdot R_0(\text{C}(\text{K}-1)\text{O}))$ stattfinden, an der Stelle (b) kehrt sich der Versatz um. Die Verschiebung der durch PCI induzierten Energieverminderung ist in den unteren beiden Plots von [Abbildung 9.24](#) abhängig vom Emissionswinkel α dargestellt.

Setzt man die oben berechnete Strecke $s(5 \text{ fs})$ und den Versatz der beiden Ladungsschwerpunkte in die entsprechenden Potentiale ein, so ergibt sich zwischen den Extremfällen (a) und (b) die Energiedifferenz von 13.86 meV (siehe auch [9.24b](#)). Die Energieverschiebung aufgrund der PCI ist kleiner, wenn die Emission in Richtung des Kohlenstoffatoms erfolgt und größer im Fall der Emission in Richtung des Sauerstoffatoms. Damit sollte sich auch die Position der Maxima in den projizierten Photoelektronenenergiespektren je nach Emissionsrichtung in Richtung C- oder O-Atom unterscheiden. Vergleicht man die Position der Maxima in den beiden Projektionen aus [Abbildung 9.23](#) mittels Gauß-Anpassung, so ergibt sich je nach Vibrationsniveau eine Energieverschiebung von $\approx 10 \text{ meV}$ (siehe [Tabelle 9.12](#)). Eine Anpassung des atomaren PCI-Modells an die Daten ergibt dadurch bei Emission in Richtung des C-Atoms längere Lebensdauern als bei der Emission in die entgegengesetzte Richtung. Der Zeitunterschied für die Emission entlang des Sauerstoff- oder des Kohlenstoffatoms beläuft sich auf $\approx 100 \text{ as}$.

Das oben erläuterte Modell funktioniert also trotz der sehr groben Näherungen (Coulomb-Potentiale, keine Interaktion mit der Ladung der Elektronen, keine Streuung im Molekülpotential, Vernachlässigung der Flugzeit des Auger-Elektrons, Sudden Approximation) gut als Erklärung des beobachteten Effekts.

PARITÄTSAUFGELOSTE UNTERSUCHUNGEN AN N_2

Im Stickstoffmolekül N_2 gibt es aufgrund der Symmetrie des Moleküls zwei 1σ -Lochzustände, einen *gerader* und einen *ungerader* Parität¹. Diese beiden Zustände $1\sigma_g^{-1}$ und $1\sigma_u^{-1}$ sind energetisch um lediglich ≈ 100 meV von einander getrennt [ENM⁺06]. Das genaue Identifizieren der Anfangs- und Endzustände des Auger-Zerfalls analog zu dem in [Unterabschnitt 9.3.2](#) beschriebenen Vorgehen ist damit für den Zerfall von N_2 $1s^{-1}$ aufgrund der dicht bei einander liegenden Anfangszustände deutlich anspruchsvoller. Nicht nur die Bindungsenergie, sondern auch der internukleare Abstand der Energieminima der beiden Zustände unterschiedlicher Parität weist eine Differenz von 5.5×10^{-3} Å auf (siehe auch [Abschnitt 2.5](#) mit [Tabelle 2.1](#)). Dies führt, wie im vorangegangenen Kapitel ausgeführt, zu einem Unterschied der Auger-Zerfallsdauern der beiden Zustände. Die Dauer des Auger-Zerfalls lässt sich auch für diese Messung durch Anpassen des PCI-Profiles an die gemessenen Spektren ermitteln.

Die Unterschiede und auch die Interaktion der beiden dicht beieinander liegenden *g* und *u* $1\sigma^{-1}$ -Zustände und ihr Einfluss auf den Zerfall des Stickstoffmoleküls aus diesen Zuständen wird schon seit einigen Jahren in der Fachliteratur diskutiert. Hergenhahn et al. betrachteten 2001 den Verlauf der Photoionisationswahrscheinlichkeit aus den N 1σ *gerade* und *ungerade*-Zuständen in Abhängigkeit von der Photonenenergie [HKR⁺01]. Dazu nahmen sie hochauflösende Spektren der Photoelektronenenergie E_{e_v} bei verschiedener Photonenenergie E_γ auf und passten PCI-Profile an die Messdaten an. Die aus der Anpassung resultierenden Verhältnisse der Intensitäten der Beiträge der beiden in der Parität verschiedenen Zustände konnten sie in Abhängigkeit der Photonenenergie darstellen und mit Rechnungen von [CSh⁺00] und [LL01] vergleichen. Sie stellten fest, dass eine Kopplung zwischen den beiden Zuständen zwar stattfindet, aber nur sehr geringe Auswirkungen hat. Insbesondere der Anstieg der Ionisationswahrscheinlichkeit im Bereich der Shape-Resonanz ([Unterabschnitt 2.2.1](#), *Shape-Resonanzen*) ist fast ausschließlich für die Ionisation aus dem Zustand N_2 N $1\sigma_g$ zu beobachten.² 2005 gelang Rolles et al. schließlich eine paritätsaufgelöste Messung der Emissionswinkelverteilung des Photoelektrons aus der N K-Schale des Stickstoffmoleküls [RBC⁺05]. Diese Messung untermauerte weiterhin die Aussage

¹Siehe dazu auch [2.1.4](#), *Parität*.

²Siehe für die Gründe und weitere Untersuchungen dazu auch [Abschnitt 8.2](#).

von Hergenhan et al., dass die Kopplung zwischen g und u gerade im Bereich der Shape-Resonanz schwach ist. Schöffler et al. zeigten 2008 mit einem Koinzidenzexperiment, dass ein Zusammenhang zwischen der Parität des Anfangszustandes und der Emissionsrichtung des Auger-Elektrons besteht [STP⁺08]. Diese Abhängigkeit des Auger-Zerfalls von der Parität des Anfangszustandes wurde anschließend von Semenov et al. [SST⁺10] und Cherepkov et al. [CSS⁺10] genauer beleuchtet. Semenov et al. zeigten experimentell und theoretisch, dass der Überlapp aus einem Anfangszustand gegebener Parität und entsprechendem Endzustand des Auger-Zerfalls zu komplett unterschiedlichen Emissionswinkelverteilungen des Auger-Elektrons führen. Außerdem konnte die KER-Verteilung des Aufbruchs separiert nach der Parität des Anfangszustandes dargestellt werden. Auch diese Verteilungen zeigen Unterschiede in der Zerfallswahrscheinlichkeit, je nach Parität des Anfangszustandes [SST⁺10, C]. Cherepkov et al. zeigten den Zusammenhang der Emissionswinkelverteilung des Auger-Elektrons nicht nur mit dem Endzustand des Zerfalls, sondern auch ihre Entwicklung abhängig vom internuklearen Abstand der beiden Molekülkerne zum Zeitpunkt der Augerelektronenemission [CSS⁺10, III & IV].

Mit guter experimenteller Auflösung können also nicht nur die beiden 1σ -Lochzustände unterschiedlicher Parität des Stickstoffmoleküls getrennt werden, durch Koinzidenzexperimente kann auch ihre Auswirkung auf den Auger-Zerfall und der Zusammenhang mit weiteren Parametern wie internuklearem Abstand oder dem spezifischen Endzustand des Zerfalls untersucht werden. Die Ergebnisse dazu finden sich im folgenden Kapitel.

10.1. Paritätsaufgelöste Energiespektren

Neben dem kleinen energetischen Abstand der Zustände $N_2 N 1\sigma_g$ und $N_2 N 1\sigma_u$ ist auch das Intensitätsverhältnis der entsprechenden Maxima im Photoelektronenenergiespektrum, welches sich aus der Ionisationswahrscheinlichkeit der Zustände unterschiedlicher Parität abhängig von der Photonenenergie E_γ ergibt, nicht 1:1. Die Besetzung des $1\sigma_g^{-1}$ ist im Bereich der hier genutzten Anregungsenergie $E_\gamma = 412.251$ eV deutlich wahrscheinlicher [siehe SCM⁺06, Figure 4]. Zusätzlich ist es möglich, dass sich das System nach der Photoionisation in einem vibrationsangeregten Zustand befindet. Die Vibrationsniveaus der beiden K-Lochzustände haben einen Abstand von $\hbar\omega_0 = 297.9(29)$ meV für $1\sigma_u^{-1}$ und $299.7(29)$ meV $1\sigma_g^{-1}$ [ENM⁺06]. Damit steigt die Anzahl der zu erwartenden Maxima im Photoelektronenenergiespektrum (siehe Abschnitt 2.4). Die Auflösung der vibrationsangeregten Energieniveaus zusätzlich unterschieden nach der Parität des Anfangszustandes wird dadurch experimentell sehr schwierig. Zudem ist die Besetzungswahrscheinlichkeit der höheren Vibrationsniveaus klein gegenüber dem Vibrationsgrundzustand $v' = 0$ [siehe die Rechnungen von Semenov et al. in SCM⁺06]. Dies macht es schwierig, diese sehr

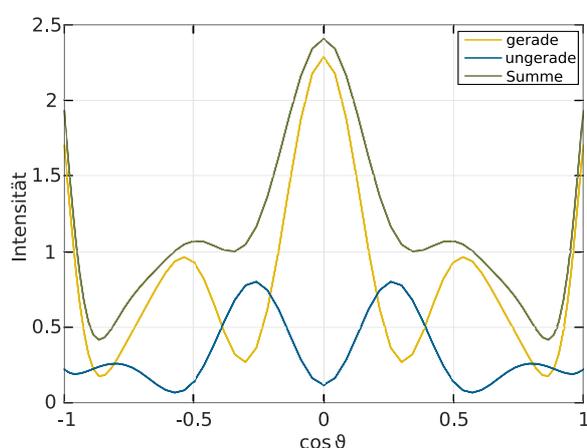


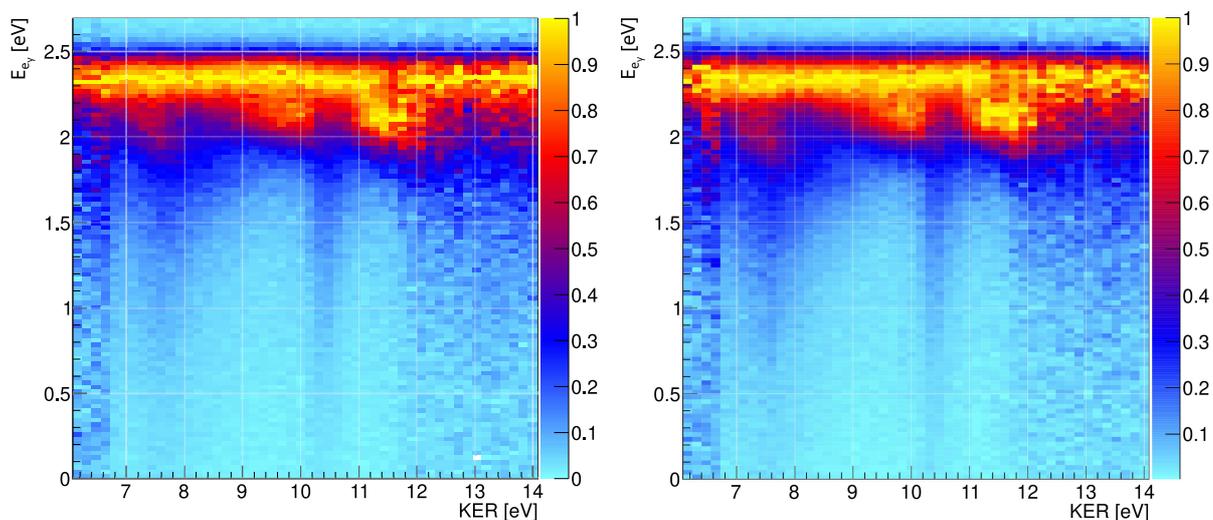
Abbildung 10.1.: Berechnete Emissionswinkelverteilung der Auger-Elektronen für den Zerfall des N_2 -Moleküls aus den Anfangszuständen $1\sigma_g^{-1}$ (gelb) und $1\sigma_u^{-1}$ (blau) auf die Endzustände $^1\Sigma_g^+$, $^1\Delta_g$ und $^1\Pi_g$ sowie die Summe der beiden Verteilungen (grün) [STP⁺08, Fig. 3K]. Bestimmte Winkelbereiche werden deutlich von Auger-Elektronen aus dem Zerfall aus einem bestimmten Anfangszustand dominiert. Eine Auswahl der Augerelektronen-Emissionsrichtung kann damit der Trennung der Ereignisse nach Parität des Anfangszustandes dienen.

kleinen Beiträge von den durch PCI verbreiterten Maxima der Vibrationsgrundzustände der 1σ -Zustände *gerader* und *ungerader* Parität zu trennen. Jedoch lassen sich die zu dem Zustand einer bestimmten Parität zugehörigen gemessenen Ereignisse durch hochdimensionale Schnitte im Multikoinzidenz-Datensatz eingrenzen. So hat die Parität des Lochzustandes beispielsweise direkten Einfluss auf die Emissionsrichtung des Auger-Elektrons aus dem N_2^{+*} -Ion. Bestimmte Winkelbereiche der Emission des Auger-Elektrons im molekülfesten Koordinatensystem werden vor allem bestimmt durch die aus dem Zerfall aus einem Anfangszustand gegebener Parität resultierenden Auger-Elektronen. Diese sind in [Abbildung 10.1](#) für den Zerfall auf die Endzustände $^1\Sigma_g^+$, $^1\Delta_g$ und $^1\Pi_g$ aufgetragen, wobei die experimentelle Unsicherheit in die Rechnung mit einbezogen wurde [STP⁺08]. Es ist zu sehen, dass der Bereich $-0.1 < \cos \vartheta < 0.1$ vornehmlich dem Zerfall aus $1\sigma_u^{-1}$ zuzuordnen ist, während eine Emission im Bereich $0.25 < |\cos \vartheta| < 0.35$ vor allem nach dem Zerfall von $1\sigma_g^{-1}$ stattfindet.

Mit den genannten Einschränkungen auf die Emissionsrichtung des Auger-Elektrons im molekülfesten Koordinatensystem ergeben sich die Energie-Koinzidenzspektren [10.2a](#) und [10.2b](#). In diesen Darstellungen sind die Histogramme jeweils spaltenweise normiert. Dies dient dazu, den Verlauf der Beiträge der einzelnen angeregten Niveaus, welche in der Elektronenenergie zu sehen sind, zur Gesamtintensität entlang des KER sichtbar zu machen. Ohne Normierung würde die Intensitätsverteilung des KER aufgrund des Überlapps der Anfangs- mit den erreichbaren Endzuständen des N_2^{++} -Ions (zu sehen in [Abbildung 7.4a](#)) diesen Effekt überdecken.

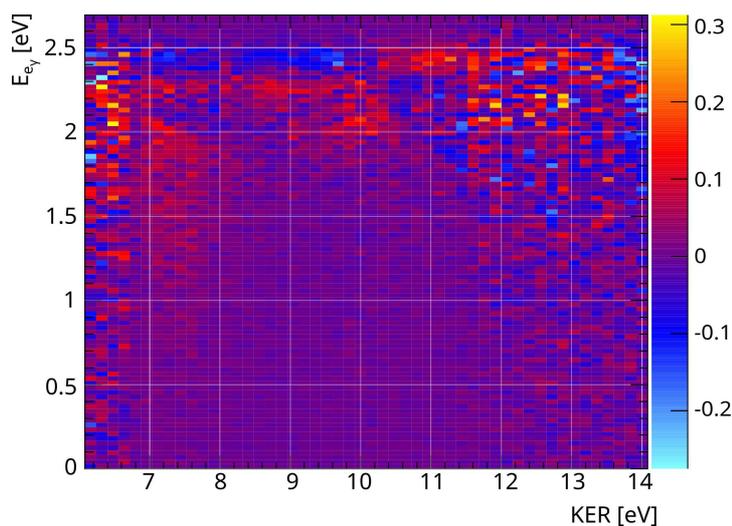
Wie in [SST⁺10, Abschnitt C] ausgeführt wurde, ändert sich bei einem KER von ca. 10.3 eV die Parität des N_2^{++} Endzustandes. Dadurch ändert sich auch die Parität des ausgehenden Elektronenpaares aus Photo- und Auger-Elektron. Schränkt man nun

10. PARITÄTSAUFGELOSTE UNTERSUCHUNGEN AN N_2



(a) $E_{e\gamma}$ vs. KER für $|0.25 < \cos \vartheta < 0.35|$

(b) $E_{e\gamma}$ vs. KER für $-0.1 < \cos \vartheta < 0.1$



(c) Differenzspektrum $b - a$

Abbildung 10.2.: Photoelektronenenergie $E_{e\gamma}$ gegen Kinetic Energy Release für den N_2^{++} -Aufbruch ($E_\gamma = 412.251$ eV), jeweils spaltenweise normiert. (a) und (b) zeigen die Verteilung für den Zerfall vornehmlich aus $1\sigma_g^{-1}$ und $1\sigma_u^{-1}$, getrennt durch Einschränkung des Augerelektronenemissionswinkels im molekülfesten Koordinatensystem (siehe auch [Abbildung 10.1](#)). In (c) ist die Differenz der beiden oberen Histogramme gezeigt. In den Spektren sind jeweils die Beiträge von Vibrationsgrundzustand und erstem angeregten Vibrationsniveau zu sehen. Die Beiträge der höheren Vibrationsniveaus der 1σ -Lochzustände sind im Vergleich dazu sehr schwach.

den Emissionswinkel des Auger-Elektrons im molekülfesten Koordinatensystem ein, so werden nur Zerfälle mit Auger-Elektronen gerader bzw. ungerader Wellenfunktion und entsprechend Zerfälle ausgehend von Anfangszuständen der jeweils entgegengesetzten Parität selektiert. In den beiden Histogrammen ist zu sehen, dass bei $KER \approx 10.3 \text{ eV}$ ein Schritt in der oberen Kante des Elektronenenergie-Maximums stattfindet. Das Photoelektron trägt bei der Anregung in den Lochzustand ungerader Parität aufgrund der niedriger liegenden Ionisationsschwelle (siehe [Tabelle 2.1](#)) eine höhere kinetische Energie als im umgekehrten Fall. Dazu passen die Schritte, welche in den nach der Parität des Anfangszustandes getrennten Histogrammen [10.2a](#) und [10.2b](#) zu sehen sind. In [Abbildung 10.2b](#) liegt die obere Kante des Intensitätsmaximums bei 10.3 eV KER abrupt in der Elektronenenergie zu einem höheren Wert verschoben, in [Abbildung 10.2a](#) verläuft der Energieschritt an der Stelle folgerichtig umgekehrt. Dass dieser Versatz keine 100 meV beträgt, hat den folgenden Grund: Aus Gründen der Statistik mussten die Schnitte im Emissionswinkel des Auger-Elektrons relativ breit gewählt werden, um genügend Datenpunkte in den Histogrammen in [Abbildung 10.2](#) einfüllen zu können. Dies führt dazu, dass die beiden Spektren [10.2a](#) und [10.2b](#) nicht die reinen Beiträge des Zerfalls aus dem gerade- und ungerade-Lochzustand zeigen. Die den Anfangszuständen verschiedener Parität entsprechenden Maxima im Photoelektronenenergiespektrum sind aufgrund des kleinen Abstands und der Überlappung in Folge lediglich als ein überlagertes zu erkennen, wie etwa in [Abbildung 9.5](#) zu sehen ist.

Durch Differenzbildung können die Beiträge der Anfangszustände unterschiedlicher Parität deutlicher sichtbar gemacht werden. [Abbildung 10.2c](#) zeigt das Histogramm, welches sich ergibt, wenn in jeder Klasse des Histogramms der Wert aus [Abbildung 10.2a](#) vom Wert aus [10.2b](#) subtrahiert wird. Hier ist die Umkehrung der Beiträge des *gerade*- und *ungerade*-Lochzustandes bei $\approx 10.3 \text{ eV}$ deutlich zu sehen. Auch lassen sich nach der Differenzbildung die Positionen der Vibrationsgrundzustände des Anfangszustandes *gerader* und *ungerader* Parität in der Verteilung der Photoelektronenenergie deutlich unterscheiden. Das Maximum der Anregung in den $1\sigma_u^{-1}$ -Zustand liegt bei ca. 2.4 eV , das zum $1\sigma_g^{-1}$ gehörige bei ca. 2.3 eV . Zu beachten ist hierbei allerdings, dass aufgrund der PCI-Verschiebung (siehe [Kapitel 3](#)) diese Werte nicht direkt die Überschussenergie des Photoelektrons abbilden.

Auch bei kleineren Photoelektronenenergien sind im Differenzspektrum noch deutliche Strukturen zu sehen. Aus der Literatur ist der Abstand der Vibrationsanregungen als $\approx 298 \text{ meV}$ bekannt. Daher sind die Maxima und Minima bei $\approx 2.1 \text{ eV}$ dem ersten vibrationsangeregten Zustand des $1\sigma_u^{-1}$ -Niveaus zuzuordnen. Interessant ist, dass sich der Beitrag ersten vibrationsangeregten Zustandes zum Spektrum entlang der KER -Achse deutlich anders verhält als der des Vibrationsgrundzustandes.

Der erste vibrationsangeregte Zustand von $1\sigma_g^{-1}$ sollte sein Maximum bei ca. 2 eV Photoelektronenenergie haben. Tatsächlich ist bei ca. 7 eV KER bei dieser Photoelek-

tronenenergie ein Maximum zu sehen. Allerdings sind die Beiträge dieser Zustände auch aufgrund der PCI-Verschiebung schwierig zuzuordnen. Die Form der Beiträge der höheren Vibrationsniveaus der *gerade*- und *ungerade*-Anfangszustände hängt mit der Zerfallsdauer und dem internuklearen Abstand der beiden Stickstoffkerne zum Zeitpunkt des Auger-Zerfalls zusammen. Dies wurde in [Unterabschnitt 9.3.4](#) besprochen. Höhere Vibrationsanregungen als $v' = 1$ sind aufgrund der geringen Intensität in dieser Darstellung nicht zu beobachten.

10.1.1. Trennung der Anfangszustände durch Modell-Anpassung

Im vorherigen [Abschnitt 9.2](#) wurde bereits dargelegt, wie mit Hilfe einer theoretischen Modellierung der Post Collision Interaction das Photoelektronenenergiespektrum nachgebildet werden kann. Allerdings sind dazu unbekannte Parameter wie die Zerfallswahrscheinlichkeiten der einzelnen angeregten Energieniveaus sowie deren Zerfallsdauern nötig. Durch Anpassen des PCI-Modells können diese Parameter bestimmt werden. Anschließend hat man für jeden angeregten Zustand sämtliche freien Parameter zur Verfügung, die nötig sind um seinen Beitrag zum Gesamtspektrum einzeln darzustellen. Dadurch kann die Anpassung des PCI-Modells auch dazu genutzt werden, die Energiespektren bezüglich der der beiden Anfangszustände *gerader* und *ungerader* Parität voneinander zu trennen und darzustellen. Die Vorgehensweise ist hierbei wie folgt:

1. Die PCI-Profile nach [\[ATÅC87\]](#) wurden für die Ionisation aus der $1\sigma_g$ und der $1\sigma_u$ jeweils vom Vibrationsgrundzustand bis zum Vibrationsniveau $v' = 2$ erstellt.
2. Für das Summenspektrum der Photoelektronenenergie wurden diese Profile anschließend inkohärent überlagert.
3. Aus den Messdaten wurde in einem KER-Bereich von 4 eV bis 20 eV für 140 KER-Schritte das Elektronenenergiespektrum gespeichert.
4. An diese Elektronenenergiespektren wurde jeweils die aus den PCI-Profilen erzeugten Modellspektren angepasst.
5. Die Anpassungsparameter sowie die einzelnen PCI-Profile wurden für jeden KER-Schritt gespeichert.³
6. Vom ursprünglich gemessenen Histogramm der Elektronenenergie gegen den Kinetic Energy Release wurden in jeder Histogrammklasse die aus der Anpassung erhaltenen Beiträge der *gerade*- bzw. der *ungerade*-Vibrationsniveaus abgezogen. Dadurch ergibt sich ein Histogramm mit nur *ungerade*-Beiträgen und eines mit nur Beiträgen der *gerade*-Zustände.

10.1. PARITÄTSAUFGELOSTE ENERGIESPEKTREN

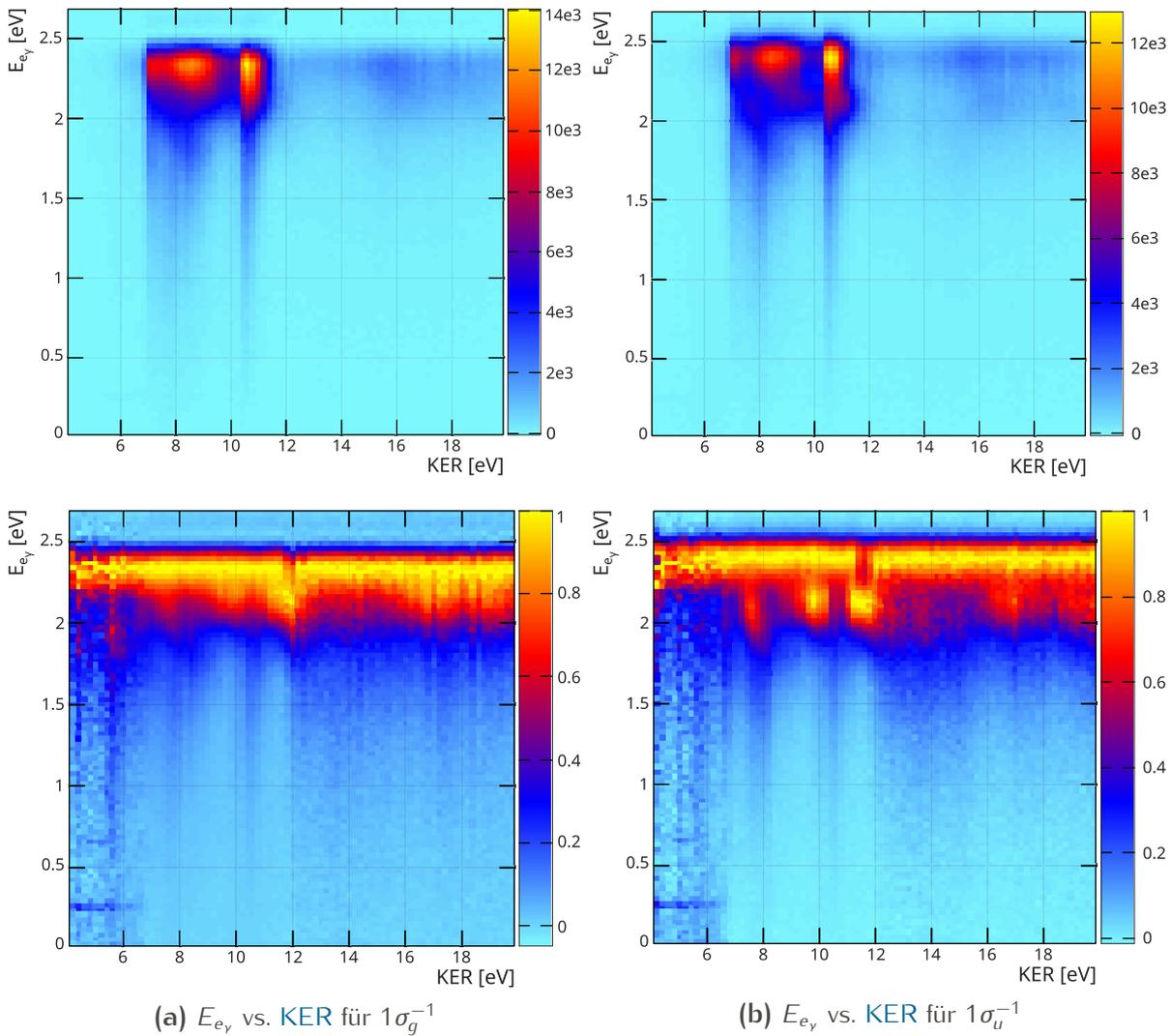


Abbildung 10.3.: Elektronenenergie gegen Kinetic Energy Release für den N_2 -Aufbruch. Durch Anpassen der PCI-Modellfunktion konnten die Beiträge der beiden Anfangszustände *gerader* und *ungerader* Parität getrennt werden. In der unteren Zeile sind die Spektren jeweils spaltenweise normiert dargestellt.

Abbildung 10.3 zeigt diese paritätsaufgelösten Histogramme, 10.3a für den Zerfall aus dem $1\sigma_g^{-1}$ -Zustand und 10.3b für den Zerfall aus den *ungerade*-Niveaus. Die Histogramme in der oberen Zeile sind normal dargestellt, in der unteren Zeile wurden sie spaltenweise auf eins normiert, um das PCI-Streaking der vibrationsangeregten Niveaus sichtbar zu machen. Vergleicht man diese Spektren nun mit denen aus Abbildung 10.2a und b, so ist die Ähnlichkeit deutlich zu erkennen. Generell fällt zunächst auf, dass die durch die Modellanpassung komplett getrennten Spektren für gerade und ungerade deutlich stärkere Unterschiede aufweisen als die entsprechenden Histogramme aus 10.2. Der Grund dafür liegt vor allem bei der noch vorhandenen Mischung der *g* und *u*-Beiträge in den Spektren in 10.2, siehe auch Abbildung 10.1. Abbildung 10.3 hingegen ermöglicht es, vor allem auch die vibrationsangeregten Zustände verschiedener Parität besser zu unterscheiden. So zeigt sich etwa schon in Abbildung 10.2 ein Unterschied im PCI-Streaking des ersten vibrationsangeregten Zustandes bei $7\text{ eV} < KER < 8\text{ eV}$. Der Vergleich der beiden Histogramme legt nahe, dass der entsprechende Übergang im Fall des Zerfalls aus $1\sigma_u^{-1}$ deutlich stärker vom internuklearen Abstand abhängen muss, da die Energieverminderung aufgrund der PCI entlang der KER-Achse stärker zunimmt. Aufgrund des unterschiedlichen internuklearen Abstandes der Potentialminima der $1\sigma^{-1}$ -Zustände unterschiedlicher Parität (siehe Abbildung 2.16) unterscheiden sich paritätsabhängig zum einen die Franck-Condon-Bereiche der Zerfälle ausgehend von den beiden Anfangszuständen auf die möglichen Endzuständen des Auger-Zerfalls. Dies ist daran zu erkennen, dass die Intensität für den gegebenen Zustand entlang der KER-Achse für die beiden möglichen Anfangszustände zwar ähnlich, allerdings nicht gleich verteilt ist (siehe auch die oben angesprochene paritätsabhängige Analyse des KER-Spektrums von Semenov et al. [SST⁺10, C]). Zum anderen führt der Unterschied in der Parität der Wellenfunktionen der beiden Anfangszuständen zu verschiedenen Auger-Matrixelementen des Zerfalls und damit auch zu unterschiedlichen Zerfallswahrscheinlichkeiten.

Die in Abbildung 10.2 beobachteten Versätze der Photoelektronenenergie bei einem Kinetic Energy Release von $\approx 10.3\text{ eV}$ sind in den Histogrammen in Abbildung 10.3 nicht zu sehen. Der Grund dafür ist, dass die Trennung der Anfangszustände unterschiedlicher Parität mittels Modellanpassung besser funktioniert als über die Schnitte in dem gemessenen Emissionswinkel des Auger-Elektrons im molekülfesten System. Die Auflösung der Anfangszustände wurde also deutlich verbessert. Bei genauer Betrachtung ist zu sehen, dass sowohl die obere Kante der Photoelektronenenergiemaxima der Vibrationsgrundzustände als auch die Maxima, welche dem ersten angeregten Vibrationsniveau des 1σ -Zustandes der jeweiligen Parität entsprechen, um ca. 100 meV gegenüber dem im Histogramm des Anfangszustandes entgegengesetzter Parität versetzt sind.

³Sie finden sich unter Abschnitt C.4.

10.2. Auswirkungen des Anfangszustandes auf die Augerelektronenemission

Es wurde bereits theoretisch und experimentell beschrieben, dass die Parität des $1s^{-1}$ Lochzustandes, in dem sich das Stickstoffmolekül nach der Photoionisation befindet, Auswirkungen auf die Emissionsrichtung des anschließend emittierten Auger-Elektrons hat [STP+08, CSS+10, SST+10]. Mit dem vorliegenden Datensatz kann dieses Verhalten, welches in [Abbildung 10.1](#) simuliert gezeigt ist, weiter untersucht werden. Die Information über die Parität des Anfangszustandes ist wie bereits diskutiert im Energiespektrum des Photoelektrons enthalten. Trägt man die Energie des Photoelektrons gegen den Emissionswinkel des Auger-Elektrons relativ zur Molekülachse des N_2 -Moleküls auf, so sind bereits im integrierten Spektrum in [Abbildung 10.4](#) Bereiche höherer und niedrigerer Intensität entlang der Emissionswinkelachse zu erkennen.

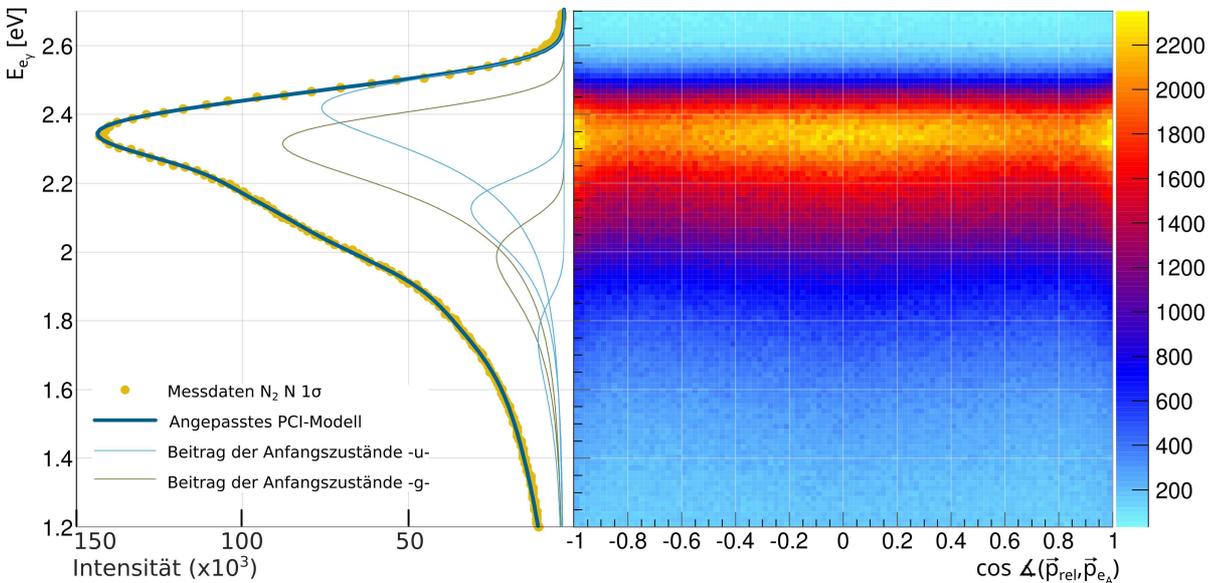


Abbildung 10.4.: Energie des Photoelektrons $E_{e\gamma}$ aufgetragen gegen den Kosinus des Winkels zwischen Molekülachse \vec{p}_{rel} und Augerelektronenimpuls \vec{p}_{eA} . Auf der linken Seite ist das Spektrum der Photoelektronenenergie mit den durch Anpassung der PCI-Profile ermittelten Beiträgen der einzelnen Anfangszustände als Projektion über den gesamten Winkelbereich dargestellt. Im Histogramm rechts ist zu sehen, dass die Intensität des Maximums der Photoelektronenenergie entlang der Winkelachse schwankt.

Der Grund für diese periodisch auftretenden Maxima und Minima ist die Interferenz der aus dem symmetrischen Molekül emittierten Augerelektronenwelle. Dieses Verhalten ist jedoch nicht auf den ersten Blick einleuchtend, da das Auger-Elektron aus einem delokalisierten Valenzorbital des Stickstoffmoleküls stammt (siehe [2.3.1](#)). Al-

lerdings zeigte die theoretische Betrachtung des Problems, warum auch im Fall der Augerelektronenemission Interferenz auftritt: In den Auger-Zerfall müssen also Wellenfunktionen involviert sein, welche an einem der Molekülkerne lokalisiert sind. Cherepkov et al. haben in [CSS⁺10] 2010 ausgeführt, dass diese Lokalisierung aus dem Überlappintegral zwischen dem Anfangszustand mit stark lokalisiertem $1\sigma_{g/u}$ -Loch und dem delokalisierten Endzustand im Auger-Matrixelement herrührt (One-center Approximation, siehe 2.3.1). Dies führt zu einer Begrenzung des Bereiches im Molekül, von dem aus das Auger-Elektron emittiert wird nahe einem der beiden Kerne. Da das N_2 -Molekül symmetrisch ist, kann die Emission von beiden Kernen aus mit gleicher Wahrscheinlichkeit erfolgen. Dies führt zur Interferenz dieser beiden Möglichkeiten (Cohen-Fano Interferenz, siehe [CF66]).

Um den Einfluss der Parität des jeweiligen Lochzustandes am Anfang des Auger-Zerfalls genauer zu untersuchen, können nun weitere Einschränkungen bezüglich der in das Histogramm eingefüllten Datenpunkte getroffen werden. In [SST⁺10, FIG. 4] ist deutlich zu sehen, dass sich die Positionen der Maxima der beiden Anfangszustände verschiedener Parität in der Augerelektronenemissionsrichtung bei $KER \approx 10.3$ eV gerade umkehren. Integriert man also über den kompletten KER -Bereich, so erhält man lediglich ein verwaschenes Bild des Interferenzmusters. Um das Spektrum besser lesbar zu machen, wird es zur Auswahl von Endzuständen nur einer Parität nun für die beiden Fälle (a) $6 \text{ eV} < KER < 10 \text{ eV}$ und (b) $10.1 \text{ eV} < KER < 11.5 \text{ eV}$ dargestellt (zu sehen in 10.5, (a) und (b)). Im Vergleich dieser Histogramme ist deutlich zu sehen, dass die Maxima entlang der Ordinate von 10.5a, welche dem Kosinus des Augerelektronenemissionswinkels entspricht, in 10.5b zu Minima entlang dieser Achse werden. Zudem stimmt auch die Verteilung der Maxima und Minima in beiden Fällen mit den Ergebnissen aus [SST⁺10] bezüglich der Parität der Anfangszustände überein. Durch Vergleich mit dem Spektrum der Photoelektronenenergie, welches in Abbildung 10.4 links als Projektion dargestellt ist, wird deutlich, dass die obere Kante der Verteilung dem Vibrationsgrundzustand von $1\sigma_u$ entspricht, darauf folgt zu kleineren Elektronenenergien hin derselbe von $1\sigma_g$, anschließend $1\sigma_u$, $\nu' = 1$; $1\sigma_g$, $\nu' = 1$; $1\sigma_u$, $\nu' = 2, \dots$

Um die Verteilung auch für die höheren Vibrationsanregungen deutlicher darzustellen, werden die beiden Histogramme 10.5a und 10.5b nun jeweils im Maximum auf 1 normiert und anschließend voneinander abgezogen. Die Normierung dient dazu, die unterschiedliche Anzahl an Einträgen in den beiden gewählten KER -Bereichen (siehe die farbkodierten Achsen der Intensität jeweils an der rechten Seite der Histogramme) auszugleichen. Nach der Differenzbildung sind in 10.5c deutlich die Interferenzmaxima und -minima der jeweiligen Anfangszustände (bzw. Augerelektronenwellen) zu erkennen. Durch Betrachten der Elektronenenergie können in diesem Spektrum die beiden Zustände $1\sigma_g^{-1}$ und $1\sigma_u^{-1}$ sowie die Vibrationsanregungen dieser unterschieden werden. Es ist deutlich zu sehen, dass die Maxima und Minima für die beiden

10.2. AUSWIRKUNGEN DES ANFANGSZUSTANDES AUF DIE AUGERELEKTRONENEMISSION

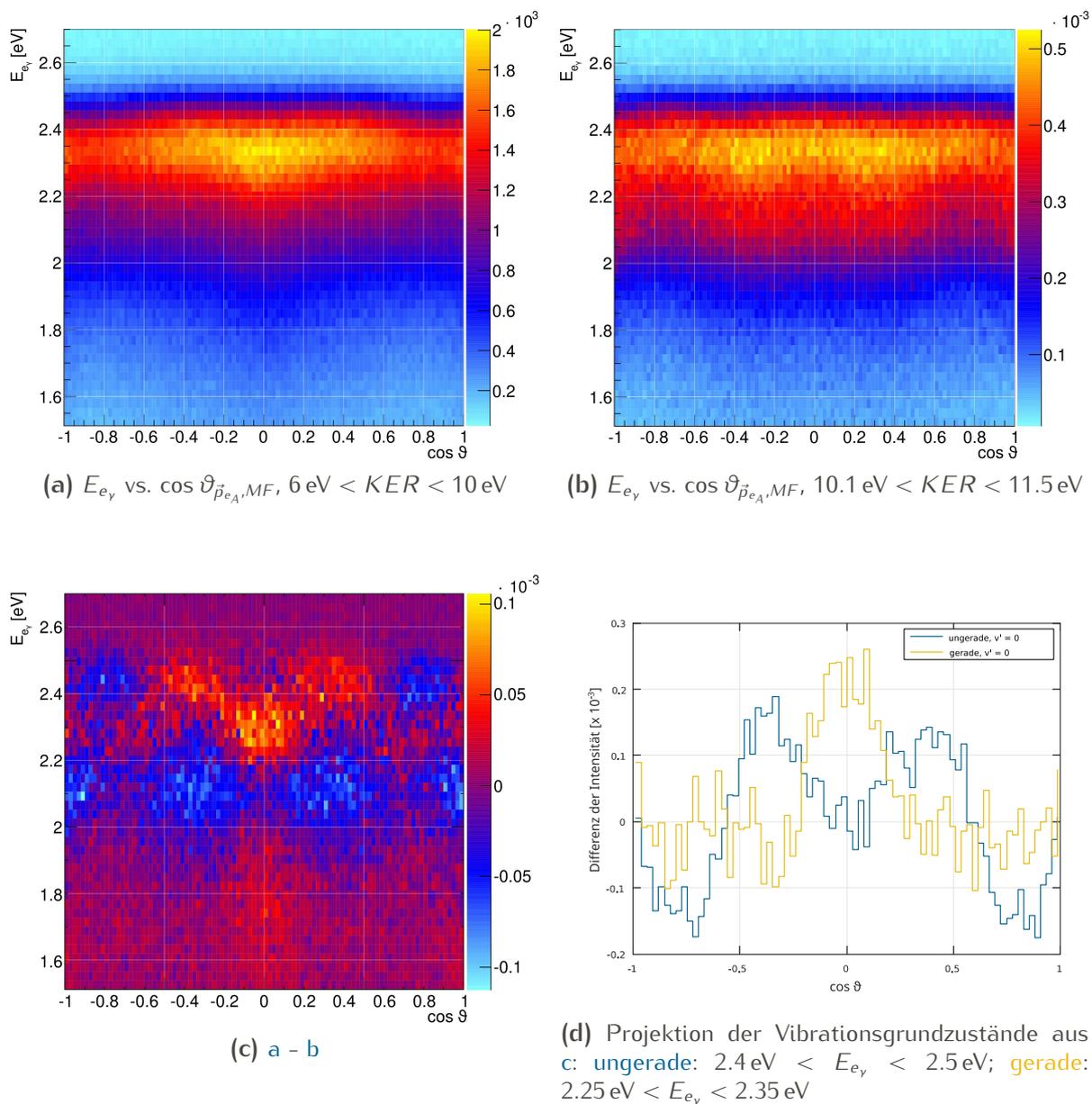


Abbildung 10.5.: Energie des Photoelektrons (E_{e_γ}) gegen den Kosinus des Polarwinkels der Emissionsrichtung des Auger-Elektrons ($\vartheta_{\vec{p}_{e_A}, MF}$) im molekülfesten System. (a) zeigt die Verteilung für den Bereich $KER < 10 \text{ eV}$ und (b) für den Bereich $KER > 10 \text{ eV}$. In (c) ist die Differenz der beiden normierten Spektren gezeigt. Deutlich ist hier zu sehen, wie sich in bestimmten Bereichen des Auger-Emissionswinkels die Wahrscheinlichkeiten der Emission der Anfangszustände verschiedener Parität periodisch abwechseln. Für die Vibrationsgrundzustände $\nu' = 0$ der Zustände $1\sigma_g^{-1}$ und $1\sigma_u^{-1}$ sind deren Verteilungen in (d) als Projektion aus (c) gezeigt.

Zustände entlang $\cos \vartheta$ gegenphasig verlaufen. Dies wird insbesondere in der auf die $\cos \vartheta$ -Achse projizierten Darstellung [10.5d](#) deutlich. Der Grund für diesen gegenphasigen Verlauf ist das Vorzeichen der Wellenfunktionen von $1\sigma_g$ und $1\sigma_u$ [[CSS+10](#)]. Im Falle von $1\sigma_g$ hat die Wellenfunktion an beiden Kernen das gleiche Vorzeichen (siehe auch [Unterabschnitt 2.1.4](#)). Damit haben die beiden von diesen Kernen aus emittierten, interferierenden Wellen die gleiche Phase. Umgekehrt ist es im Fall $1\sigma_u$: Hier werden um π phasenverschobene Wellen emittiert, welche bei Interferenz eine genau gegenphasige Verteilung ergeben.

Vergleich mit Simulation des Differenzspektrums

Zum genaueren Vergleich mit der Literatur wurde aus den theoretisch berechneten Beiträgen der beiden $1\sigma^{-1}$ -Zustände verschiedener Parität zur Emissionswinkelverteilung der Auger-Elektronen, wie sie in [[STP+08](#), Fig. 3K], bzw. [Abbildung 10.1](#) gezeigt sind, ein Spektrum wie in [Abbildung 10.5c](#) simuliert. Die Beiträge der vibrationsangeregten Zustände wurden in Anlehnung an die Ergebnisse der Rechnungen von [[SCM+06](#)] auf 10% des Vibrationsgrundzustandes für $\nu' = 1$ festgelegt und sind vernachlässigbar klein für alle höheren Vibrationsanregungen. Als mittlere Zerfallszeiten wurden die aus den in [[ENM+06](#)] angegebenen Linienbreiten berechneten wie in [Tabelle 9.1](#) gesetzt. Die Datenpunkte aus [[STP+08](#)] wurden dann als Intensitäten der einzelnen PCI-Profilen bei der Berechnung des Modells verwendet. Für 145 Schritte in $\cos \vartheta$ wurde mit diesen Werten und dem PCI-Modell nach [[ATÄC87](#)] nun jeweils das entsprechende Photoelektronenenergiespektrum simuliert. Um eine Differenz wie in [Abbildung 10.5c](#) bilden zu können, wurde diese Simulation noch einmal für genau umgekehrte Beiträge von gerade und ungerade erstellt. Diese beiden simulierten Datensätze wurden anschließend normiert und genau wie die Histogramme aus den Messdaten von einander abgezogen. Das Ergebnis ist in [Abbildung 10.6b](#) gezeigt.

Das aus den Messdaten berechnete Histogramm aus [Abbildung 10.5](#) ist auf der linken Seite der Abbildung noch einmal zum Vergleich gezeigt. Es ist zu beachten, dass die Winkelauflösung im Experiment nicht an die der Simulation heran reicht. Beim Vergleich der beiden Histogramme fällt auf, dass im Bereich $|\cos \vartheta| < 0.5$ die Position der Maxima und Minima für Simulation und Messdaten für die Verteilungen im Vibrationsgrundzustand gut übereinstimmt. Allerdings sind die Anteile der beiden Lochzustände entgegengesetzter Parität in der Simulation anders als sie im tatsächlichen Experiment erscheinen. Dies ist nicht verwunderlich, da das Intensitätsverhältnis wie oben bereits erwähnt, stark von der Photonenenergie abhängig ist. Dies wirkt sich auch auf die Emissionswinkelverteilung des Auger-Elektrons aus [[SJT+11](#), Figure 3].

Auch die höheren Vibrationsniveaus scheinen laut der Messdaten einen größeren Einfluss zu haben als angenommen. In der Simulation ist ab einer Elektronenenergie von ca. 2.2 eV zu niedrigeren Energien hin keine Änderung der Strukturen im Spektrum mehr zu erkennen. Dem hingegen weist das aus den Messdaten erstellte

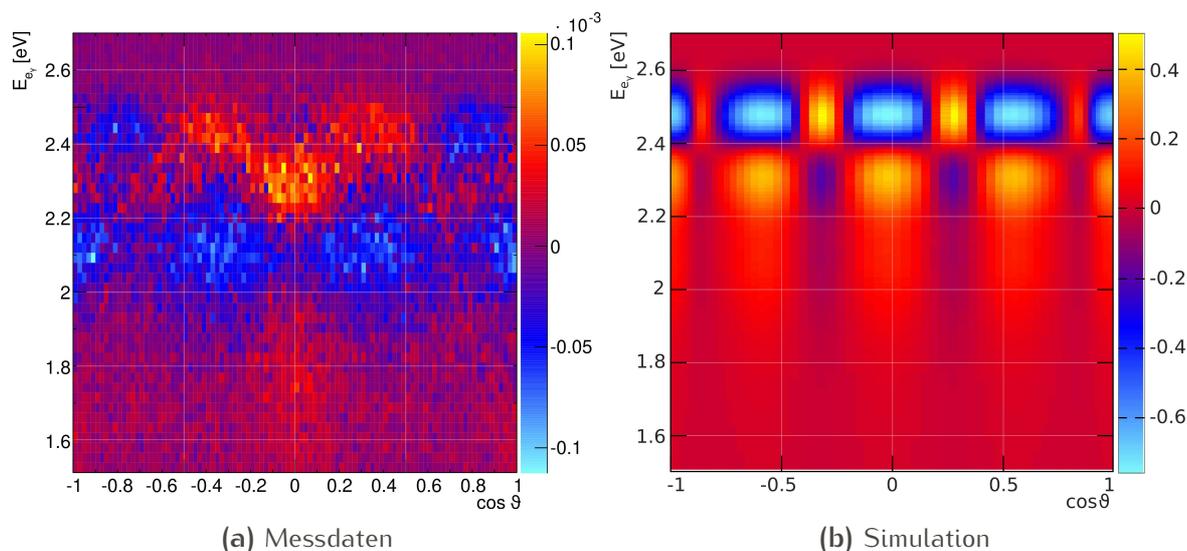


Abbildung 10.6.: Vergleich der gemessenen Daten mit der Simulation nach theoretischer Rechnung aus [STP⁺08] (siehe Abbildung 10.1).

Histogramm Strukturen bis ca. 1.8 eV aus. Dies deutet auf einen größeren Beitrag des ersten angeregten Vibrationszustandes hin.

Betrachtet man den Bereich von $|\cos \vartheta| > 0.5$, so fällt auf, dass in der Simulation bei großen Werten des Kosinus, also entlang der Molekülachse, ein weiteres Minimum erscheint. Aus [CSS⁺10] ist bekannt, dass die Endzustände des Systems einen großen Einfluss auf den Emissionswinkel des Auger-Elektrons haben. Nicht nur die Position, sondern auch die Anzahl der Interferenzmaxima ist von ihnen abhängig. Durch die Einschränkungen des KER, für die die Ausgangsspektren in Abbildung 10.5 erstellt wurden, wurde eine mehr oder weniger willkürliche Auswahl der Endzustände getroffen, welche zur Verteilung im Differenzspektrum beitragen. Dies ist in der dem simulierten Spektrum zu Grunde liegenden Rechnung nicht berücksichtigt.

Vibrationsangeregte Anfangszustände

Die Verteilungen für den Zerfall aus den vibrationsangeregten Zuständen $1\sigma_{g/u}, \nu' = 1$ sind aufgrund der unterschiedlichen Intensitäten [SCM⁺06] und auch der verschiedenen Zerfallszeiten und dem daher unterschiedlich starken Effekt der Energieverschiebung aufgrund von PCI in den gezeigten Histogrammen nur schwer zu erkennen. Auch die Überlagerung durch die sehr breiten Profile der Vibrationsgrundzustände (z.B. zu sehen in der Projektion in Abbildung 10.4) unterdrückt die Interferenzbilder der vibrationsangeregten Zustände in Abbildung 10.5. Analog zu dem in Unterabschnitt 10.1.1 beschriebenen Vorgehen lässt sich diese jedoch wiederum durch die Anpassung der PCI-Profile an die gemessenen Spektren untersuchen. Das Ergebnis ist in Abbildung 10.7 gezeigt. auf der linken Seite sind die Emissionswin-

10. PARITÄTSAUFGELOSTE UNTERSUCHUNGEN AN N_2

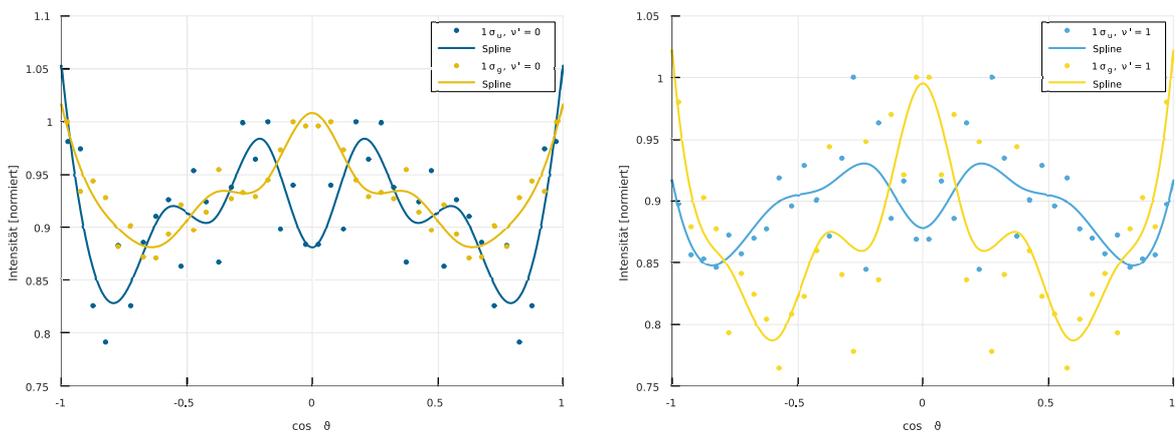


Abbildung 10.7.: Emissionswinkelverteilung des Auger-Elektrons im molekülfesten Koordinatensystem, aufgelöst nach Parität und Vibrationsniveau des Anfangszustandes. Die Trennung der Beiträge erfolgte über die Anpassung von PCI-Profilen an die pro Schritt in $\cos \vartheta$ aufgenommenen Photoelektronenenergiespektren. Die Verteilungen wurden nach der Anpassung symmetrisiert.

kelverteilungen des Auger-Elektrons bei Zerfall aus dem beiden Anfangszuständen im Vibrationsgrundzustand dargestellt, auf der rechten Seite für den Zerfall aus dem jeweils ersten vibrationsangeregten Zustand. Die Verteilungen wurden nach der PCI-Anpassung symmetrisiert. Die durchgehenden Linien zeigen Splines an, welche zur Verdeutlichung des Verlaufs durch die Verteilungen gelegt wurden.

ZUSAMMENFASSUNG & AUSBLICK

Für die vorliegende Arbeit wurden zur Analyse des Auger-Zerfalls kleiner Moleküle nach Photoionisation die aus der Zerfallsreaktion resultierenden Impuls- und Energiespektren von Photo- und Auger-Elektronen in Koinzidenz mit denen der ionischen Fragmente gemessen. Dies ermöglichte eine getrennte Betrachtung der während des Ionisationsschrittes und des Zerfallsschrittes dieses Prozesses besetzten Molekülzustände. Um weitere Einsicht in die Dynamik des Zerfalls zu erhalten, wurden vorhandene theoretische Modelle, welche insbesondere die Interaktion der durch die Reaktion produzierten geladenen Teilchen (Post Collision Interaction) einbeziehen, an die gemessenen Energiespektren angepasst. Dies ermöglichte die separate Betrachtung der im Ionisationsschritt besetzten Molekülzustände. So konnten die Emissionswinkelverteilungen der Photoelektronen im molekülfesten Koordinatensystem für jeden besetzten Anfangszustand einzeln betrachtet werden. Die Trennung der Endzustände des Zerfalls erfolgte über die Analyse des Spektrums der Ionen-Aufbruchenergie KER und den Vergleich mit berechneten Potentialkurven der beitragenden Endzustände.

Durch die nach den Anfangszuständen separierte Betrachtung des Auger-Zerfalls wurde es auch möglich, die Auswirkungen dieser Zustände auf die Zerfalldynamik zu analysieren. Dafür lieferte die Anpassung der Modellprofile die Lebensdauer des jeweiligen $1s$ -Lochzustandes in dem entsprechenden Zerfallskanal. Diese jeweiligen Lebensdauern eines jeden Zustandes wurden abhängig von verschiedenen Parametern mit einer Genauigkeit im Attosekunden-Bereich aus den Energiespektren der Photoelektronen ermittelt.

Um die dafür nötige hohe spektrale Auflösung der Photoelektronenenergie zu erhalten, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein spezielles elektrostatisches Spektrometer (beschrieben in [Abschnitt 6.3](#)) für das verwendete COLTRIMS-System entwickelt. Dessen Auflösungsvermögen reicht an das der in der Röntgenspektroskopie üblichen hemisphärischen Analysatoren heran, welche jedoch im Gegensatz zu dem hier gezeigten System meist nur einen kleinen Raumwinkelbereich der möglichen Elektronenimpulse abdecken. Mit dem hier verwendeten System ist es jedoch möglich, die Impulsvektoren sowohl der aus einer Zerfallsreaktion resultierenden Photoelektronen als auch der ionischen Fragmente hoch aufgelöst mit voller Raumwinkelabdeckung zu detektieren. Dies ermöglichte nicht nur die oben angesprochene Trennung der

Anfangszustände und Ermittlung der Lebensdauern über die Photoelektronenenergiespektren, sondern zusätzlich die Analyse der Winkelkorrelationen der Impulse der durch die Reaktion produzierten Teilchen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Datensätze zur $1s$ -Ionisation verschiedener kleiner Moleküle aufgenommen, von denen jeder aufgrund der Eigenschaften des jeweiligen Moleküls andere Effekte im Rahmen des Auger-Zerfalls nach Photoionisation beleuchtet. Mit den verwendeten Methoden experimentell am besten zu kontrollieren ist der Auger-Zerfall nach C $1s$ -Ionisation von CO. Die im Photoelektronenspektrum deutlich getrennten Vibrationsniveaus konnten einzeln analysiert werden. Dieser Datensatz diente daraufhin zum Test der verwendeten Methoden und als Maßstab für die Analyse der weiteren Datensätze.

Durch die Messung der CO $1s$ -Ionisation an der O $1s$ -Schwelle konnten die Eigenschaften des Auger-Zerfalls zudem direkt mit dem C $1s$ -Datensatz des gleichen Moleküls verglichen werden. Beide Anfangszustände, CO C $1s^{-1}$ und CO O $1s^{-1}$ sind experimentell und theoretisch gut untersucht. Ihre Eigenschaften (Abstand der Vibrationsniveaus, Bindungslängen, Linienbreiten) sind bekannt. Durch den direkten Vergleich der beiden Datensätze konnten daher die Auswirkungen dieser Eigenschaften auf den Auger-Zerfall betrachtet werden.

Der aufgenommene Datensatz zur N 1σ -Ionisation des Stickstoffmoleküls bot die Möglichkeit, die Besonderheiten zu untersuchen, welche sich aus der Paritätsaufspaltung der Anfangszustände aufgrund der Spiegelsymmetrie des Moleküls im Gegensatz zum asymmetrischen Kohlenstoffmonoxid-Molekül ergeben.

Mit der Messung an der $1s$ -Photoionisationsschwelle des Sauerstoffmoleküls konnte hingegen der Einfluss zweier benachbarter elektronischer Anfangszustände verschiedener Multiplizität auf den Zerfall betrachtet werden. Zudem ist für den Auger-Zerfall des K-schalenionisierten O₂ die starke Lebensdauer-Vibrations-Interferenz der Anfangszustände bekannt, die dazu führt, dass in diesem Fall die Ionisation und der Zerfall als Einstufenprozess behandelt werden müssen.

Die Messungen der O $1s$ -Photoionisation des dreiatomigen Moleküls Kohlenstoffdioxid bot schließlich eine interessante Möglichkeit, die Symmetriebrechung durch Ionisation und Zerfall genauer zu betrachten. Im neutralen Grundzustand ist das Molekül spiegelsymmetrisch, ähnlich zu dem vorher betrachteten Stickstoff. Nach der Ionisation wird jedoch durch den Auger-Zerfall diese Symmetrie gebrochen.

In Summe boten die gemessenen Datensätze daher die Möglichkeit, ein umfassendes Bild des Auger-Zerfalls nach K-Schalenionisation kleiner Moleküle zu zeichnen.

Emissionswinkelverteilungen

Im ersten Schritt wurde über die Analyse der Emissionswinkelverteilungen der Photoelektronen die Ionisation und darauf folgende Interaktion von Photoelektronenwelle und Molekülpotential genauer betrachtet. Aufgrund der Möglichkeit zur Trennung der

Vibrationsniveaus der jeweiligen $1s^{-1}$ -Anfangszustände konnten in den beiden Fällen der K-Schalen Photoionisation von CO die Entwicklungen der Photoelektronenemissionswinkelverteilungen vom Vibrationsgrundzustand bis zum vierten vibrationsangeregten Zustand untersucht werden (siehe [Abschnitt 8.1](#)). Dabei zeigte sich der Einfluss des internuklearen Abstandes auf die Shape-Resonanz, in deren Nähe die Messung durchgeführt wurde. So konnten trotz des Abstandes zur Resonanzenergie bei höher vibrationsangeregten Zuständen Effekte der Shape-Resonanz in den Emissionswinkelverteilungen beobachtet werden, da der größere internukleare Abstand in diesem Fall die Resonanz zu niedrigeren Anregungsenergien hin verschiebt.

Im Vergleich dazu nimmt der internukleare Abstand für steigende Vibrationsniveaus des CO O $1s$ -Lochzustandes ab. Dementsprechend zeigten die Messungen, dass hier auch bei höheren Niveaus ν' keine zusätzlichen Strukturen aufgrund höherer Drehimpulse der Photoelektronenwelle zu beobachten sind.

Die Emissionswinkelverteilungen für die K-Schalenphotoionisation des Stickstoffmoleküls konnten im Rahmen dieser Arbeit aufgelöst nach Parität und Vibrationsniveau des Anfangszustandes gezeigt werden. Aufgrund des Phasenversatzes der vom $1\sigma_g$ - und vom $1\sigma_u$ -Orbital des Moleküls ausgehenden Photoelektronenwellen unterscheiden sich die Emissionswinkelverteilungen für diese beiden Fälle stark. Hier konnten die Verteilungen jeweils für den Vibrationsgrundzustand und den ersten vibrationsangeregten Zustand gezeigt werden. Auch hier sind jeweils deutliche Variationen zu erkennen, welche sich auch über die Änderung des internuklearen Abstandes mit steigender Vibrationsanregung erklären lassen.

Der Datensatz der O $1s$ -Ionisation des Kohlenstoffdioxidmoleküls bot die Möglichkeit, die Auswirkungen der in diesem Falle angeregten asymmetrischen Streckschwingung eines normalerweise symmetrischen Moleküls zu untersuchen ([Abschnitt 8.3](#)). Da das Molekül nach der Photoionisation und Auger-Zerfall asymmetrisch aufbricht, bot die Betrachtung der Photoelektronenemissionswinkelverteilungen relativ zu den Impulsvektoren der beiden ionischen Fragmente die Möglichkeit, zu bestimmen, inwiefern das Potential, in dem die Photoelektronenwelle gestreut wird, symmetrisch oder asymmetrisch ist und wie viel Einfluss der asymmetrische Aufbruch auf die Gesamtsymmetrie des detektierten Systems hat.

Zunächst wurden die vibrationsaufgelösten Photoelektronenemissionswinkelverteilungen betrachtet. Im Vergleich zu vorherigen Messungen [[SLM⁺05](#)] konnte hier der komplette Raumwinkelbereich der Emission mit hoher Winkelauflösung auch für höhere Vibrationsniveaus abgedeckt werden. So konnte zum ersten Mal auch in den vibrationsaufgelösten Emissionswinkelverteilungen eine Asymmetrie bezüglich des Spiegelzentrums des Moleküls gezeigt werden. Dabei wurde deutlich, dass sich die Anzahl und Position der Maxima dieser Verteilungen nicht ändert, sich jedoch bei höheren Vibrationsanregungen die Vorzugsrichtung der Photoelektronenemission von einem ionischen Fragment zum anderen hin verlagert. Dieser Effekt konnte auch für

verschiedene Bereiche des **KER** der detektierten Ionen beobachtet werden (siehe [Abbildung 8.13](#)).

Zwei weitere CO_2 -Datensätze wurden für die Ionisation mit höheren Photonenenergien aufgenommen, um die Abhängigkeit der Emissionswinkelverteilungen von der Photoelektronenenergie im Bereich der σ -Shape-Resonanzen genauer zu betrachten. Es zeigte sich dabei in Übereinstimmung mit den Vorarbeiten, dass sich die Emissionswinkelverteilungen für die beiden Shape-Resonanzen $5\sigma_g^*$ und $4\sigma_u^*$ stark unterscheiden. Die Messung bei mittlerer Anregungsenergie zwischen den beiden Resonanzen zeigte in den Emissionswinkelverteilungen den Übergang von der einen zur anderen Resonanz. Der Vergleich mit theoretisch berechneten Emissionswinkelverteilungen ergab hier zudem das Verhältnis zwischen symmetrischem und asymmetrischem Streupotential für das Photoelektron.

Es wurden in [Abbildung 8.16](#) die Emissionswinkelverteilungen für verschiedene Bereiche des **KER** gezeigt. Diese unterscheiden sich deutlich in der Intensität der Maxima und in der bevorzugten Emissionsrichtung des Photoelektrons. Um diesen Effekt jedoch genauer zu ergründen, sind jedoch zusätzliche theoretische Analysen des **KER**-Spektrums nötig. Damit könnten die Endzustände und damit auch die mittleren internuklearen Abstände, welche die Molekülpotentiale zum Zeitpunkt des Zerfalls beeinflussen, bestimmt werden.

Auch für den Auger-Zerfall des K-schalenionisierten Sauerstoffmoleküls konnten Emissionswinkelverteilungen des Auger-Elektrons dargestellt werden ([Abschnitt 8.4](#)). Hier lassen sich durch Einschränken des **KER** die Zerfallskanäle zu verschiedenen Endzuständen trennen.

Lebensdauern

Die Anpassung der über die **PCI**-Modellfunktionen ermittelten Profile an die gemessenen Photoelektronenenergiespektren ermöglichte es, die Lebensdauern der verschiedenen möglichen Anfangszustände zu ermitteln ([Abschnitt 9.2](#)). Dabei wurde in dieser Arbeit gezeigt, dass sich die Lebensdauer je nach Vibrationsniveau des Anfangszustandes unterscheidet. Die oft herangezogene „Constant Γ -Approximation“ darf also nicht ohne Weiteres genutzt werden, vor allem dann nicht, wenn Datensätze mit hochdimensionalen Einschränkungen (beispielsweise des **KER**) betrachtet werden. Dies wurde bereits vor über 40 Jahren theoretisch vorhergesagt [[KDC79](#)], jedoch danach (auch aufgrund der limitierten Auflösung der Messungen) in diesem Zusammenhang wenig beachtet.

Die Methode zur Bestimmung der Lebensdauer des Anfangszustandes bzw. der Zerfallsdauer des Auger-Zerfalls, wurde auf die bei den verschiedenen Messungen aufgenommenen Energie-Koinzidenzspektren angewandt. Dabei zeigte sich, dass sich nicht nur die mittlere Zerfallsdauer eines bestimmten Anfangszustandes von der anderen möglichen Anfangszustände unterscheidet, es besteht zudem ein Zusammen-

hang zum jeweiligen Endzustand des Zerfalls ([Unterabschnitt 9.3.2](#)). Während die Lebensdauer des Anfangszustandes im Vibrationsgrundzustand über den gesamten **KER**-Bereich konstant bleibt, ändert sie sich abhängig vom **KER** und damit abhängig vom erreichten Endzustand deutlich ([Abbildung 9.12](#)). Die drastischen Änderungen der Zerfallsdauer je nach erreichtem Endzustand um mehrere Femtosekunden konnte auf die verschiedenen mittleren internuklearen Abstände des Moleküls in den verschiedenen Anfangs- und Endzuständen des Zerfalls zurückgeführt werden.

Zerfällt das System zudem auf einen dissoziativen Endzustand mit repulsivem Potential, so ist ein kontinuierlicher Verlauf der Zerfallsdauer zu beobachten. So lässt sich beim Zerfall auf eine repulsive Potentialkurve aus dem $\text{CO C } 1s^{-1}$ -Zustand mit steigendem internuklearem Abstand eine steigende Zerfallsdauer beobachten. Im Gegensatz dazu kann bei dem Zerfall aus dem $\text{CO O } 1s^{-1}$ -Zustand auf eine repulsive Potentialkurve sowohl ein ähnliches als auch in manchen Fällen ein entgegengesetztes Verhalten von internuklearem Abstand zu Zerfallsdauer beobachtet werden ([Abbildung 9.14](#)). Die Endzustände sind in beiden Fällen gleich, die sehr unterschiedlichen Anfangszustände führen also zu einer sehr unterschiedlichen Auger-Zerfallsdynamik ([Unterabschnitt 9.3.3](#)).

Der Zusammenhang zwischen Zerfallsdauer und internuklearem Abstand wurde auch für den Auger-Zerfall des Stickstoffmoleküls aus dem $1\sigma^{-1}$ -Zustand gerader und ungerader Parität betrachtet. Auch hier wird für den Zerfall auf eine repulsive Potentialkurve ein solcher Zusammenhang zwischen internuklearem Abstand zum Zeitpunkt des Zerfalls und der Zerfallsdauer deutlich. Insbesondere zeigt die Analyse des N_2 -Datensatzes, dass lediglich der Verlauf der Potentialkurve im Franck-Condon-Bereich für diesen Zusammenhang relevant ist. Die sich ändernde Zerfallsdauer ist auch bei dem Zerfall auf Endzustände zu beobachten, welche zwar im Franck-Condon-Bereich repulsiv verlaufen, jenseits davon jedoch ein Potentialminimum aufweisen.

Für den Auger-Zerfall des $1s$ -ionisierten Sauerstoffmoleküls ist bekannt, dass hier eine starke Lebensdauer-Vibrations-Interferenz auftritt. Zudem werden im Ionisationsschritt zwei dicht beieinander liegende Zustände verschiedener Multiplizität besetzt, die in der Analyse verglichen wurden. Auch hier wurden die Lebensdauern unter Berücksichtigung der Kopplung der verschiedenen Vibrationsanregungen aus den Photoelektronenenergiespektren durch die Anpassung der Modellfunktionen ermittelt ([Unterabschnitt 9.3.5](#)). Es treten auch hier die oben besprochenen Abstandseffekte auf. Diese wurden nun für das zerfallende Dublett und Quartett des Sauerstoffmoleküls verglichen. Der Zusammenhang von Zerfallsdauer und erreichtem Endzustand bzw. internuklearem Abstand ist für die beiden Anfangszustände im Verlauf ähnlich, jedoch unterschiedlich stark. Außerdem zeigt sich, dass die **LVI** Auswirkung sowohl auf das Photoelektronenenergiespektrum als auch auf die jeweilige Lebensdauer des entsprechenden Anfangszustandes hat. Sie sorgt aufgrund der Kopplung zwischen den Vibrationsniveaus auch für gekoppelte Lebensdauern. Diese ist unterschiedlich

stark für den Dublett- und den Quartett-Zustand des $1s$ -ionisierten Moleküls.

Mit dem vorliegenden $\text{CO C } 1s^{-1}$ -Datensatz wurden die Grenzen des verwendeten Modells der Post Collision Interaction und ihre Auswirkungen auf die Messung der Lebensdauern untersucht ([Abschnitt 9.4](#)). Dabei sind die Abhängigkeiten der Elektron-Elektron-Interaktion vom Zwischenwinkel der beiden emittierten Elektronen sowie der Einfluss des Molekülpotentials auf die Rechnungen berücksichtigt worden. Der Einfluss der größeren Interaktion von Photo- und Auger-Elektron bei kleinen Zwischenwinkeln auf die gemessene kinetische Energie des Photoelektrons konnte festgestellt werden ([Unterabschnitt 9.4.1](#)). Jedoch ist der Effekt dieser Interaktion auf die durch die Anpassung der Modellfunktion ermittelte Lebensdauer sehr klein und der maximale Effekt betrifft zudem nur einen kleinen Teil der aufgenommenen Daten.

Auch der Einfluss des molekularen Potentials auf die Elektronenenergieverschiebung aufgrund der PCI konnte beobachtet werden ([Unterabschnitt 9.4.2](#)). Zur genaueren Analyse des Effektes wurde eine Simulation der Änderung des Coulomb-Potentials, in dem sich das Photoelektron nach der Ionisation bewegt, aufgrund der Lokalisierung der positiven Ladung an einem der beiden Molekülkerne angefertigt. Es wurde so gezeigt, dass die kleine Verschiebung um einen halben Bindungsabstand (0.54 \AA) einen in der Energie des Photoelektrons messbaren Effekt bewirkt. Je nachdem, in welche Richtung sich das Photoelektron vom verbleibenden Molekülion entfernt, unterscheidet sich seine am Ende gemessene kinetische Energie um wenige Millielektronenvolt (siehe [Abbildung 9.23](#) und [Tabelle 9.12](#)). So konnte nicht nur der Einfluss des Molekülpotentials auf die PCI, sondern auch die Lokalisierung der positiven Ladung an einem der Kerne des Moleküls gezeigt werden.

Trennung der Anfangszustände $\text{N}_2 \text{ N } 1\sigma_{g/u}^{-1}$

Für den Auger-Zerfall des 1σ -ionisierten Stickstoff-Moleküls konnten nach der Parität des Anfangszustandes getrennte Energie-Koinzidenzspektren dargestellt werden ([Kapitel 10](#)). Dabei zeigten sich, auch abhängig vom Vibrationsniveau des jeweiligen Anfangszustandes, unterschiedliche Zerfallswahrscheinlichkeiten zu den möglichen Endzuständen. Auch die Entwicklung der Zerfallsdauer entlang des KER der Ionen weist Unterschiede für die Anfangszustände verschiedener Parität auf.

In der Emissionswinkelverteilung der Auger-Elektronen konnte der Phasenschub um π aufgrund des Zerfalles der Anfangszustände verschiedener Parität sichtbar gemacht werden ([Abschnitt 10.2](#)). Diese Emissionswinkelverteilung wurde zusätzlich zur Auflösung nach der Parität auch nach dem Vibrationsniveau des Anfangszustandes unterschieden gezeigt.

Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen die Möglichkeiten der Messung der mittleren Lebensdauer über die Anpassung eines PCI-Modells an die gemessenen Energiespektren der Photoelektronen. Diese Methode, mit der eine Messung von Lebensdauern in Attosekunden-Auflösung möglich ist, bietet mehrere Vorteile gegenüber der üblichen Pump-Probe-Methodik zur Ermittlung der Zeitinformation über einen bestimmten Zerfall: Die Ionisation und Anregung geschieht über ein einzelnes Synchrotron-Photon. Es ist kein zweiter Lichtpuls, welcher die Messunsicherheit der Zerfallsdauer weiter vergrößert, nötig. Schmalbandige Synchrotronstrahlung lässt sich in einem großen Energiebereich erzeugen. Damit können verschiedenste Anfangszustände der Zerfallsreaktion mit unterschiedlichen Überschussenergien präpariert werden. Die Methode ist daher flexibel einsetzbar und lässt sich auf eine Vielzahl von Atomen und Molekülen anwenden.

Auch die Grenzen der Methode wurden in dieser Arbeit untersucht. Sie beziehen sich vor allem auf die theoretische Beschreibung der PCI. Durch Einschließen der bereits vorhandenen Modelle, welche den Zwischenwinkel der emittierten, interagierenden Elektronen berücksichtigen, in die Analyse könnte in Zukunft die Zeitauflösung weiter verbessert werden. In den in der Literatur vorhandenen Modellen zur PCI wird die Interaktion lediglich in der Nähe von Atomen betrachtet. In dieser Arbeit wurde der Einfluss des Molekülpotentials auf die gemessenen Energien gezeigt. Auch an dieser Stelle wäre durch ein genaueres theoretisches Modell, welches das Potential des untersuchten Moleküls mit einbezieht, eine Verbesserung der Zeitauflösung möglich. Ein solches Modell existiert derzeit allerdings noch nicht.

Bei zukünftigen Messungen, welche die PCI nutzen, um die Zeitinformation zu extrahieren, sollte wie hier auf eine sorgfältige Kalibrierung der Messdaten geachtet werden. Die Messunsicherheit des Systems hat direkten Einfluss auf den ermittelten Wert der Zerfallszeit. Sie sollte so genau wie möglich bekannt sein, um möglichst exakte Werte für die Zerfallszeiten zu erhalten (siehe [Unterabschnitt 7.4.3](#)).

Die Ergebnisse zeigen, dass in Zukunft die unterschiedlichen Lebensdauern der Anfangszustände in verschiedenen Vibrationsanregungen nicht außer Acht gelassen werden dürfen, insbesondere dann nicht, wenn der Zerfall auf eine eingegrenzte Auswahl an Endzuständen betrachtet wird. Die natürliche Linienbreite Γ ist folglich nicht konstant für verschiedene Vibrationsniveaus desselben Zustandes.

Der Einfluss des internuklearen Abstandes des Moleküls im Anfangs- und Endzustand auf die Zerfallsdauer ist deutlich ersichtlich. Gerade der Vergleich des Zerfalls von Kohlenstoffmonoxid nach C- und O 1s-Ionisation zeigt jedoch, dass an dieser Stelle die Ladungsverteilungen im Molekül über die elektronischen Matrixelemente einen wichtigen Einfluss auf die Lebensdauern haben. Eine weitere theoretische Analyse könnte hier zum Verständnis der Dynamik beitragen.

11. ZUSAMMENFASSUNG & AUSBLICK

Da in der vorliegenden Messung zum Auger-Zerfall von Stickstoff nur wenige höhere Vibrationsniveaus angeregt wurden, bietet sich eine Wiederholung der Messung bei einer anderen Photonenenergie an. Je nach Überschussenergie über der $N_2 N 1\sigma$ -Schwelle unterscheiden sich die Anteile der verschiedenen Vibrationsniveaus zum Spektrum. Hier konnte lediglich der erste vibrationsangeregte Zustand untersucht werden. Die Entwicklung der Emissionswinkelverteilungen und auch der Zerfallszeiten zu höheren Vibrationsanregungen hin wäre besonders im Bereich der σ -Shape-Resonanz interessant zu untersuchen.

Abschließend zeigt sich, dass das Einbeziehen der Linienform einer Spektrallinie, welche in diesem Fall einem Intensitätsmaximum im Energiespektrum der Photoelektronen entspricht, die Möglichkeit bietet, umfassende Informationen über das angeregte und zerfallende System, aus dem sie resultiert, zu erhalten. Mit modernen Spektrometern und Detektoren kann über diese Methode der Spektroskopie auch in Zukunft noch die Vorgänge in Hüllen von Atomen und Molekülen genauer verstanden werden.

ANHANG

ATOMARE EINHEITEN

Beim Rechnen in atomaren Maßstäben ist es sinnvoll, die verwendeten Einheiten der Größenordnung anzupassen. Dazu werden die bekannten Größen in SI-Einheiten auf atomare Größen (a.u.) normiert, etwa den Bohrschen Radius a_0 oder die Elementarladung e . Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über grundlegende und abgeleitete atomare Größen und ihre Umrechnungsfaktoren in SI-Einheiten [vgl. Mes06, S. 734f]. Für die Konstanten wurden die aktuellen CODATA-Werte¹ verwendet.

Name	Formel	Wert a.u.	Wert SI
Länge	a_0	1	$0.5292 \times 10^{-10} \text{ m}$
Masse	m_e	1	$9.1094 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Lichtgeschwindigkeit	$c = \frac{1}{\alpha}$	137	$2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Geschwindigkeit	$v_0 = \frac{a_0 E_h}{\hbar}$	1	$2.1877 \times 10^6 \text{ m s}^{-1}$
Impuls	$p = m_e v_0$	1	$1.9929 \times 10^{-24} \text{ kg m s}^{-1}$
Drehimpuls	\hbar	1	$1.0546 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Zeit	$t = \frac{\hbar}{E_h}$	1	$2.4189 \times 10^{-17} \text{ s}$
Energie	$E_h = \frac{\hbar^2}{a_0^2 m_e}$	1	$4.3597 \times 10^{-18} \text{ J}$
Ladung	e	1	$1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$

¹<http://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html>

DURCHGEFÜHRTE MESSUNGEN

Sämtliche in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden am Strahlrohr U49-2_PGM des Berliner Synchrotrons BESSY II durchgeführt (siehe [Abschnitt 5.3](#)). Sie stammen aus vier Messkampagnen: Februar und Juni 2016 für die Messungen an Sauerstoff, Juni 2017 für die Messungen an Kohlenstoffmonoxid, Stickstoff und Kohlenstoffdioxid mit hochaufgelöster Photoelektronenenergie von ≈ 2.5 eV sowie im Februar 2018 für die Messungen an Kohlenstoffdioxid bei höheren Photoelektronenenergien.

Es wurden drei unterschiedliche Spektrometertypen benutzt. Im Folgenden wird das in [Abschnitt 6.3](#) ausführlich besprochene Spektrometer als Typ A bezeichnet. Dieses wurde für die Messkampagnen 2017 und 2018 mit zwei unterschiedlichen Feldeinstellungen benutzt. Für die beiden Sauerstoff-Messkampagnen 2016 wurden zwei unterschiedliche Spektrometer verwendet, Typ B und C. Diese werden in [Abschnitt B.1](#) erläutert.

B.1. 2016 O₂

Bei den beiden Messungen wurden unterschiedliche Spektrometer verwendet, jeweils mit zwei RoentDek HEX80 Delay-Line-Detektoren. Dabei wurde die Geometrie der Ionenseite des Spektrometers zwischen den Messkampagnen geändert, um mittels zeitlicher Fokussierung (siehe [Abschnitt 6.3](#)) die Impulsauflösung der gemessenen Ionen und damit auch der berechneten Auger-Elektronen zu verbessern. Auch die Verlängerung des Spektrometers insgesamt diente diesem Zweck.

Die Geometrien der Spektrometer B (Februar 2016) und C (Juni 2016) sind in der folgenden Tabelle aufgeführt. Beschleunigung und Drift sind jeweils durch ein Gitter (75% Transmission) getrennt. Die Driftregionen l_D sind in allen Fällen feldfrei ($E_D = 0$). Die jeweils letzte Feldregion vor dem jeweiligen Detektor ist durch ein Gitter abgeschlossen. Zwischen Spektrometerende und Detektor Front wird ein Nachbeschleunigungsfeld angelegt, um die Detektionseffizienz der Fragmente zu erhöhen (siehe [Unterabschnitt 6.4.1](#)).

B. DURCHGEFÜHRTE MESSUNGEN

Datum	Typ	Ionenseite			Elektronenseite			Magnetfeld
		l_D	l_B	E_B	l_B	E_B	l_D	
11.02.-12.02.	B	–	5 cm	17 V/cm	7 cm	17 V/cm	14 cm	2.8 G
04.06.-05.06.	C	22 cm	11 cm	20 V/cm	10 cm	20 V/cm	20 cm	3.3 G

Es wurden die folgenden Messreihen aufgenommen:

Datum	Zeit [h]	Target	E_γ [eV]	ΔE_γ [meV]	Harm.	p_{Jet} [bar]	d [μm]
11.02.-12.02.	23.25	O ₂ O 1s	544.6	51.6	3	≈ 1.5	60
04.06.-05.06.	38.17	O ₂ O 1s	544.6	103.1	3	≈ 9.5	60

B.2. 2017 CO, N₂, CO₂

In der folgenden Tabelle sind die Parameter der aufgenommenen Messreihen zusammengefasst. Es ist jeweils die Dauer der Messung in Stunden angegeben, die am Strahlrohr eingestellte Photonenenergie $E_{\gamma, BL}$ ohne Berücksichtigung des Photonenenergie-Offsets, die Auflösung der Photonenenergie ΔE_γ , welche sich aus den Einstellungen des Strahlrohrs ergibt, der Timing-Modus des Synchrotrons, die Harmonische der Strahlung und der Vordruck p_{Jet} des zu untersuchenden Gases vor der Expansion durch die Düse des angegebenen Durchmessers d .

Messung	Dauer [h]	$E_{\gamma, BL}$ [eV]	ΔE_γ [meV]	Timing	Harm.	p_{Jet} [bar]	d [μm]
CO C 1s	38	297.3	31.2	1-bunch	3	16	30
CO C 1s	17	297.3	31.2	1-bunch	1	16	30
CO O 1s	5	542.0	30.7	1-bunch	3	18	30
CO O 1s	16.5	542.0	15.4	1-bunch	3	18	30
CO O 1s	40	542.0	25.6	1-bunch	3	18	30
CO O 1s	15.6	542.0	25.6	4-bunch	3	18	30
N ₂ N 1s	29	410.4	25.0	1-bunch	1	21	30
N ₂ N 1s	45	410.4	11.8	1-bunch	1	21	30
CO ₂ O 1s	42.3	540.6	30.6	1-bunch	3	2.1	30
CO ₂ O 1s	15.3	540.6	30.6	1-bunch	3	2.1	30
CO ₂ O 1s	7	540.6	30.6	1-bunch	3	2.1	30

Hier wurde der in [Kapitel 6](#) besprochene Aufbau verwendet. Für die Messungen mit hoch aufgelöster Elektronenenergie wurde das Spektrometer Typ A konstruiert. Die eingestellten Spannungen und anliegenden Potentiale sind in [Abbildung 6.14](#) aufgeführt.

B.2.1. Korrektur Ionenimpuls

Die aufgrund des inhomogenen Spektrometerfeldes verzerrt abgebildeten Impulse wurden im Rahmen der Kalibration mittels angepasster polynomieller Funktionen korrigiert (siehe [Abschnitt 7.2](#)). Die jeweiligen Korrekturfunktionen abhängig von dem Kosinus des Polarwinkels des gemessenen Impulsvektors im Laborkoordinatensystem ($x = \cos\vartheta_{p_i}$) sind im Folgenden aufgeführt. Die gemessenen Impulse $p_{1,2}$ wurden mit diesen Korrekturfunktionen multipliziert.

CO, CO₂

Korrekturfunktion Ion 1:

$$c_{fac,11} = 94.9249 \cdot (-2.4662x^8 + 2.11941x^7 + 3.35542x^6 - 1.41621x^5 - 3.10414x^4 + 0.188772x^3 + 0.975768x^2 + 0.566929x + 94.7374)^{-1}$$

Korrekturfunktion Ion 2:

$$c_{fac,12} = 94.2868 \cdot (0.604439x^8 - 1.8808x^7 - 3.2869x^6 + 4.56807x^5 + 2.73148x^4 - 2.21674x^3 - 1.29211x^2 + 0.169717x + 94.7476)^{-1}$$

N₂

$$c_{fac} = 100 \cdot (-6.2763x^4 - 3.89088x^3 + 1.42362x^2 + 1.39021x + 100.003)^{-1}$$

Anschließend wurden die Impulsvektoren $p_{1,2}$ auch abhängig vom Azimutwinkel φ korrigiert. Die Korrekturfunktionen lauten (für alle Datensätze):

$$c_{fac,\varphi,11} = 100.1 \cdot (3.27543 \times 10^{-18}x^8 - 3.25745 \times 10^{-16}x^7 - 2.20583 \times 10^{-13}x^6 + 2.73227 \times 10^{-11}x^5 + 3.97066 \times 10^{-9}x^4 - 5.92416 \times 10^{-7}x^3 - 1.31343 \times 10^{-5}x^2 + 1.80308 \times 10^{-3}x + 100.189)^{-1}$$

$$c_{fac,\varphi,12} = 100.1 \cdot (5.69772 \times 10^{-18}x^8 - 3.30611 \times 10^{-16}x^7 - 3.90348 \times 10^{-13}x^6 + 2.911 \times 10^{-11}x^5 + 8.32103 \times 10^{-9}x^4 - 7.90494 \times 10^{-7}x^3 - 6.13105 \times 10^{-5}x^2 + 6.74094 \times 10^{-3}x + 100.14)^{-1}$$

B. DURCHGEFÜHRTE MESSUNGEN

B.3. 2018 CO₂

Die Messung vom 10.-12.02.2018 diente der Aufnahme der CO₂ O 1s Photoionisation bei der Einstrahlung von Photonen ca. 10 eV und ca. 17 eV über der Ionisationschwelle (siehe [Abschnitt 8.3](#)). Für diese Messung wurde das Spektrometer Typ A verwendet. Aufgrund der höheren kinetischen Energie der Photoelektronen wurden die Feldeinstellungen ggü. der Messung [B.2](#) angepasst:

Ion-Detektor			Target	e ⁻ -Spektr.		e ⁻ -Detektor	
Back	Front	Gitter		Linse Ion	Linse e ⁻	Front	Back
-800 V	-3200 V	-1323.4 V	-1214.2 V	-832 V	0 V	0 V	2220 V

Es wurden die folgenden Messreihen aufgenommen:

Zeit [h]	Target	E_γ [eV]	ΔE_γ [eV]	Timing	Harm.	p_{jet} [bar]	d [μ m]
6	CO ₂ O 1s	549.5	1.045	1-bunch	3	≈3	30
12.7	CO ₂ O 1s	549.5	0.5226	1-bunch	3	≈3	30
6	CO ₂ O 1s	549.5	0.5226	4-bunch	3	≈3	30
17.2	CO ₂ O 1s	555.0	0.5305	4-bunch	3	≈3	30

Die angegebenen Aufnahmezeiten dienen der groben Orientierung. Für die Photonenenergie E_γ und deren Bandbreite ΔE_γ wurden die über das Strahlrohrkontrollsystem eingestellten Werte eingetragen. Für die genauen Werte siehe [Unterabschnitt 7.2.1](#) und [Abschnitt 8.3](#).

Korrekturfunktionen

Auch für diese Messung musste die Verzerrung durch äußere Magnetfelder ausgeglichen werden (vgl. [Unterabschnitt 7.2.4](#)), es wurde dazu die Funktion $x = x + 0.09 \cdot y$ auf die gemessenen Detektor-Auftrefforte der Photoelektronen angewandt. Um die sphärische Aberration der Linse auszugleichen, wurden auch hier die gemessenen Impulse der Photoelektronen abhängig vom Polarwinkel ϑ im Laborkoordinatensystem korrigiert. Dazu wurde ein Polynom 5. Grades $f(x) = a_5x^5 + a_4x^4 + a_3x^3 + a_2x^2 + a_1x + a_0$ mit $x = \cos \vartheta$ an die gemessene Verteilung ($f(x) = \max |p_e|$) angepasst. Die Koeffizienten a_n lauten:

a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
0.0206825	-0.00864656	0.0236821	0.0640875	-0.0344484	0.336077

Die Impulse der Photoelektronen werden damit korrigiert über

$$\vec{p}_{e,corr} = \vec{p}_e \cdot p_n / f(x)$$

mit dem nominellen Impuls $p_n = 0.41026124$ a.u..

PARAMETER DER MODELLANPASSUNGEN

C.1. Allgemeines

Die Anpassung des [PCI-Modells](#) an die gemessenen Energiespektren wurde wie in [Abschnitt 7.4](#) beschrieben per Algorithmus mit der Methode der kleinsten Quadrate umgesetzt. In GNU Octave ist es möglich, diverse Einstellungen an die Funktion `leasqr` zu übergeben, welche die Anpassung mittels des „*Levenberg-Marquardt-Algorithmus*“ automatisiert. Die Funktion hat folgende Ein- und Ausgabeoptionen¹:

```
[f, fitw, cvg, iter, corp, covp, covr, stdresid, Z, r2] = leasqr(x, y, pin, F, stol, niter, wt, dp, dFdp, options)
```

Eingabewerte

x Vektor mit unabhängigen Variablen „x“, hier Photoelektronenenergie

y Vektor mit Messwerten, hier Intensität

pin Vektor mit Anfangsparametern für die Anpassung

F Funktion, die an das Spektrum angepasst werden soll

stol Toleranz der Verbesserung der Quadratsumme

niter Maximale Anzahl an Iterationen

wt Statistische Gewichtung der Datenpunkte „y“

dp Minimalinkrement für numerische partielle Ableitungen

dFdp Partielle Ableitungsfunktion

options Hier werden lediglich mit „bounds“ die Minima und Maxima der Anpassungsparameter „p“ gesetzt

¹Siehe dazu die Anleitung des Paketes `optim`, zum Beispiel [online](#).

C. PARAMETER DER MODELLANPASSUNGEN

Ausgabewerte

f Berechnete Funktionswerte der angepassten Funktion $F(x, p)$

fitw Angepasste Werte der Parameter „pin“

cvg Bool'sche Variable, 1 bei Konvergenz, 0 sonst

iter Anzahl der Iterationen

corp Korrelationsmatrix

covp Kovarianzmatrix

covr

stdresid Standardisierte Residuen ($stdresid = \text{Residuum } i / \text{Standardabweichung des Residuums } i$)

Z Matrix des Konfidenzbereiches

r2 Bestimmtheitsmaß R^2

Der Levenberg-Marquardt-Algorithmus kann zum Beispiel bei komplizierten Funktionen sensibel sein auf die Anfangswerte der freien Parameter, welche der `leasqr`-Funktion übergeben werden. In den folgenden Abschnitten werden daher die Anfangswerte der freien Variablen für die verschiedenen Anpassungen aufgelistet.

Wie bei allen Regressionanalysen sollte man auch bei der Anwendung des Levenberg-Marquardt-Algorithmus eine Überanpassung vermeiden. Die Gefahr dazu besteht, wenn für ein kompliziertes Modell mit vielen Anpassungsparametern nur wenige Datenpunkte für die Anpassung zur Verfügung stehen. Die minimale Größe des Datensatzes wurde 1991 von Green untersucht [Gre91]. Er kam zum Schluss, dass die Menge an Datenpunkten N mit der Anzahl der anzupassenden Parameter zusammen hängen muss. Als Faustregel kann

$$N \geq 50 + 8m \tag{C.1}$$

angenommen werden, wobei m die Anzahl der Variablen bezeichnet. Für die hier durchgeführten Anpassungen mit meist um die zehn Anpassungsparametern muss die Verteilung, an welche die Funktion angepasst werden soll, also mindestens 130 Datenpunkte beinhalten!

Für alle Anpassungen wurden die Randbedingungen der Anpassungsparameter gleich auf $[0, \infty]$ gesetzt. Für die Gewichtung **wt** der Datenpunkte „y“ wurde jeweils das statistische Gewicht $\sqrt{y^{-1}}$ gesetzt. Die skalare Toleranz **stol** und das Minimalinkrement **dp** unterscheiden sich für die verschiedenen Anpassungen und sind unten angegeben. Es wurden **niter** = 100 Iterationen zugelassen.

Anmerkungen zu den angegebenen Werten

Die Berechnung der anzupassenden PCI-Profile unterscheidet sich je nach Ionisationsschwelle. Daher sind die Messung an jeder Schwelle zunächst die entsprechenden Konstanten der Schwellen IP , IP^{2+} und die zur Messung eingestellte Photonenenergie E_γ angegeben. σ bezeichnet die Breite der Gauß-Funktion, mit der das aus den PCI-Profilen erstellte Spektrum gefaltet wird.

Die Ionisationspotentiale IP_n der stärker gebundenen Zustände (meist höhere Vibrationsanregungen) ergeben sich als Summe aus IP und den Abständen, die in den folgenden Tabellen als „Verschiebung des IP “ angegeben sind. Für CO C 1s und CO O 1s entsprechen diese stärker gebundenen Niveaus genau den Vibrationsanregungen. Für N_2 ist die Abfolge $1\sigma_u$, $v' = 0$, $1\sigma_g$, $v' = 0$, $1\sigma_u$, $v' = 1$, $1\sigma_g$, $v' = 01$, ... Für die Anpassung bei der O_2 -Messung vgl. [Unterabschnitt 9.3.5](#).

Die Werte $a_n(0)$ sind Intensitätsfaktoren der Zerfälle aus den verschiedenen Anfangszuständen. Die Anfangswerte der Zerfallszeiten τ_n wurden aus den in der Literatur angegebenen natürlichen Linienbreiten berechnet. *add* bezeichnet schließlich den Summanden, der am Ende zur Intensitätsverteilung hinzu addiert wird, um den Messuntergrund abzubilden. Die Anfangswerte und Einstellungen des `leasqr`-Algorithmus sind jeweils für die verschiedenen Anpassungen (a) an das integrierte Photoelektronenenergiespektrum, (b) für Schnitte im KER der Ionen und (c) für Schnitte im Emissionswinkel der Photoelektronen im molekülfesten Koordinatensystem angegeben.

C.2. CO C 1s

IP	Konstanten [eV]			Verschiebung des IP [eV], $v' =$				
	IP^{2+}	E_γ	σ	0	1	2	3	4
296.069	24.38	298.567	0.0793233	0	0.301	0.602	0.903	1.204

Anpassung	Anfangswerte der Parameter (pin)							stol	dp
	$a_1(0)$	$a_2(0)$	$a_3(0)$	$a_4(0)$	$a_5(0)$	$\tau_{v'=0,1,2,3,4}$	<i>add</i>		
Integriert	0.3	0.3	0.15	0.09	0.06	5.1 fs	0	1E-8	1E-10
KER	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	6.8 fs	1	1E-8	1E-11
Winkel	0.2	0.3	0.5	0.4	0.2	5.1 fs	10	1E-7	1E-8

C. PARAMETER DER MODELLANPASSUNGEN

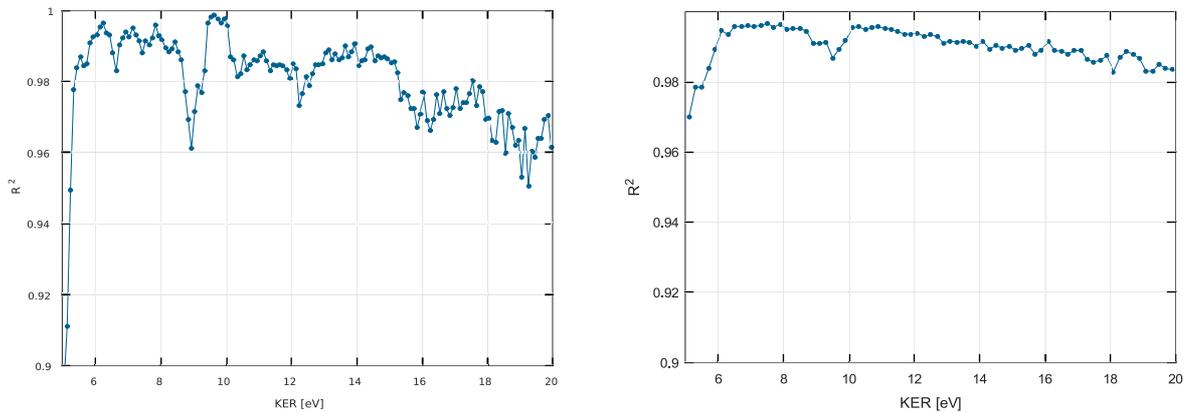


Abbildung C.1.: Verlauf des Bestimmtheitsmaßes für die Anpassung an das CO C 1s (links) und das CO O 1s (rechts) Energie-Koinzidenzspektrum.

C.3. CO O 1s

<i>IP</i>	Konstanten [eV]			Verschiebung des IP [eV], $\nu' =$				
	IP^{2+}	E_γ	σ	0	1	2	3	4
542.543	24.38	545.1	0.07923	0	0.2308	0.4616	0.6924	0.9232

Anpassung	Anfangswerte der Parameter (pin)							stol	dp
	$a_1(0)$	$a_2(0)$	$a_3(0)$	$a_4(0)$	$a_5(0)$	$\tau_{\nu'=0,1,2,3,4}$	add		
Integriert	4.6	2.3	1.15	1.15	0.23	3.85 fs	10	1E-8	2.11E-11
KER	0.21	0.28	0.14	0.07	0.07	3.85 fs	0	1E-8	2.11E-11
Winkel	0.35	0.21	0.14	0.07	0.07	3.85 fs	0	1E-8	2.11E-11

C.4. N₂

<i>IP</i>	Konstanten [eV]				Verschiebung des IP [eV]					
	IP^{2+}	E_γ	σ	sh_1	sh_2	sh_3	sh_4	sh_5	sh_6	
409.666	48.0	412.253	0.079323	0	0.0963	0.29793	0.39423	0.59586	0.69216	

Anpassung	Anfangswerte der Parameter (pin)									stol	dp
	$a_1(0)$	$a_2(0)$	$a_3(0)$	$a_4(0)$	$a_5(0)$	$a_6(0)$	τ_u	τ_g	add		
Integriert	0.1	0.8	0.1	0.5	0.01	0.3	5.3 fs	5.6 fs	0	1E-8	1E-10
KER	0.279	0.1364	0.1302	0.124	0.124	0.062	5.3 fs	5.7 fs	0	1E-8	1E-12
Winkel	0.5	1	0.25	0.4	0.1	0.05	5.4 fs	5.4 fs	0	1E-8	2.1E-12

C.5. O₂

Konstanten			
$IP[eV]$	$IP^{2+}[eV]$	$E_\gamma[eV]$	$\sigma [eV]$
543.39	40.8	546.01	0.3

Verschiebung des $IP [eV]$								
sh_1	$sh_{1,gu}$	sh_2	$sh_{2,gu}$	sh_3	$sh_{3,gu}$	sh_4	sh_5	sh_6
0	0.05	0.179	0.229	0.358	0.408	1.04	1.185	1.330

Anpassung	Anfangswerte der Parameter (pin)									stol	dp
	$a_1(0)$	$a_2(0)$	$a_3(0)$	$a_4(0)$	$a_5(0)$	$a_6(0)$	$\tau_{4\Sigma^-}$	$\tau_{2\Sigma^-}$	add		
KER	0.1	0.005	0.0001	0.05	0.025	0.03	4.7 fs	4.7 fs	2	1E-8	1E-12

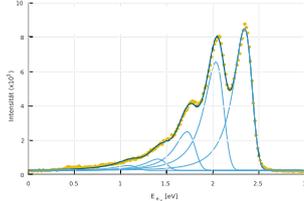
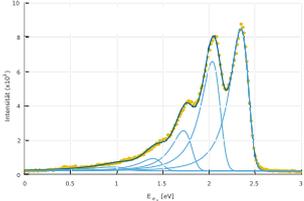
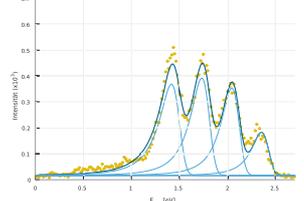
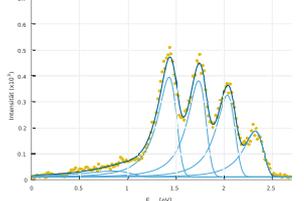
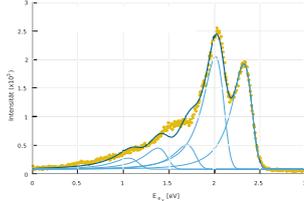
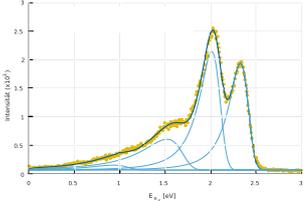
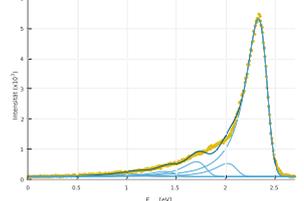
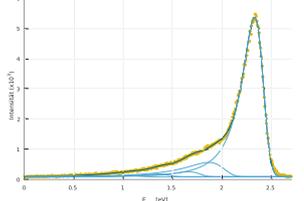
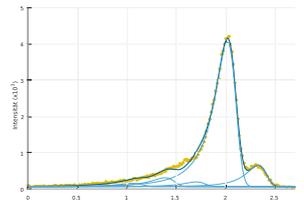
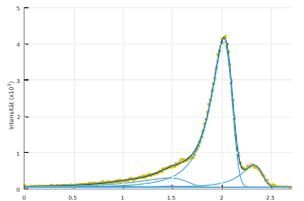
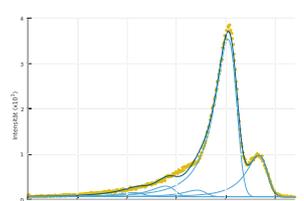
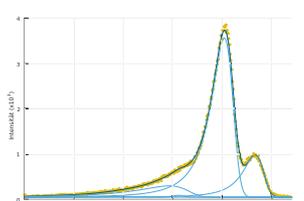
C.6. CO₂

IP	Konstanten [eV]			σ	Verschiebung des $IP [eV]$, $v'_3 =$				
	IP^{2+}	E_γ			1	2	3	4	5
541.25	37.0	543.8	0.1	0	0.308	0.616	0.924	1.232	

Anpassung	Anfangswerte der Parameter (pin)							stol	dp
	$a_1(0)$	$a_2(0)$	$a_3(0)$	$a_4(0)$	$a_5(0)$	$\tau_{v'=0,1,2,3,4}$	add		
Integriert	3.2	2.4	1.28	0.8	0.32	3.87 fs	0	1E-8	1E-12
Winkel	0.525	0.315	0.21	0.105	0.105	3.85 fs	0	1E-8	1E-11

C. PARAMETER DER MODELLANPASSUNGEN

C.7. Bestimmtheitsmaße CO C 1s, vibrationsabhängig & -unabhängig

KER [eV]	$R^2(1\tau)$	$R^2(5\tau)$	1τ	5τ
< 20	0.99796	0.99817		
5.3 – 5.4	0.98013	0.98848		
6 – 6.5	0.98975	0.99645		
9.3 – 9.75	0.99713	0.99864		
9.8 – 9.9	0.99721	0.99897		
9.75 – 10.05	0.99671	0.99854		

VERZEICHNISSE

AKRONYME

Im Folgenden sind die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Akronyme aufgelistet. Die jeweilige Seitenzahl gibt an, wo sie erklärt werden:

COLTRIMS Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy	87
ICD Interatomarer Coulomb Zerfall	71
KER Kinetic Energy Release	41
LCAO Linear Combination of Atomic Orbitals	19
LMF List Mode File	117
LVI Lebensdauer-Vibrations Interferenz	36
LS Least Squares	126
MCP Mikrokanalplatte	114
MFPAD Molecular Frame Photoelectron Angular Distribution	123
MKQ Methode der kleinsten Quadrate	145
OAR Open Area Ratio	114
PiPiCo Photoion-Photoion-Koinzidenzspektrum	139
PCI Post Collision Interaction	51
<i>tof</i> Time-of-Flight	119

AKRONYME

TDC Time to Digital Converter	116
UHV Ultrahochvakuum	87
WKB Wentzel-Kramers-Brillouin	59

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

2.1.	Harmonisches- und Morsepotential von CO	13
2.2.	Überlapp mit Kontinuumswellenfunktionen	16
2.3.	Schwingungsmoden eines linearen, dreiatomigen Moleküls	17
2.4.	Wahrscheinlichkeitsverteilung Biegeschwingung	18
2.5.	Franck-Condon-Prinzip	27
2.6.	Koordinatensysteme bei der Photoionisation	29
2.7.	N_2 σ Shape-Resonanz	32
2.8.	Auger-Zerfall	34
2.9.	Vibrationsabhängige Auger-Zerfallsintensitäten	35
2.10.	Schematische Ansicht LVI	36
2.11.	LVI CO C-K und CO O-K Absorption	38
2.12.	LVI CO C-K und CO O-K Emission	38
2.13.	Beteiligte Potentialkurven von Photoionisation bis Dissoziation	40
2.14.	Überlapp der Wellenfunktionen von Anfangs- und Endzustand	42
2.15.	Prädissoziation	43
2.16.	Potentialkurven der N_2 1σ Lochzustände	46
2.17.	Bindungsenergien O_2 $1s^{-1}$	47
2.18.	Potentialflächen der CO_2 -Grundzustände	48
3.1.	Vergleich verschiedener PCI-Modelle	53
3.2.	Ablaufschema PCI Morgenstern	55
3.3.	Ablaufschema PCI Morgenstern/Niehaus	59
3.4.	Sudden Approximation beim PCI-Prozess	61
3.5.	Einbeziehen der „Überholzeit“ bei der PCI	62
3.6.	Intensität gegen Zwischenwinkel der Elektronen	66
3.7.	Winkelabhängigkeit der PCI-Energieverschiebung - Rechnung	67
3.8.	Winkelabhängigkeit der PCI-Energieverschiebung - Messung	69
3.9.	Skizze: Zeitmessung durch PCI-Streaking	70
3.10.	Zeitaufgelöste Entwicklung des ICD	71
5.1.	Unterschiedliche Photonenquellen im Vergleich	80
5.2.	Lorentz-Transformation der emittierten Synchrotronstrahlung	82
5.3.	Optische Elemente des Strahlrohrs U49-2 am BESSY	85
6.1.	Laborkoordinatensystem COLTRIMS, Definition	88
6.2.	3D CAD-Modell der COLTRIMS-Kammer	89

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

6.3.	Überschallexpansion eines Gases durch eine Düse	92
6.4.	Geschwindigkeitsverteilungen Überschallgasstrahl	94
6.5.	Skizze des Jetsystems	95
6.6.	Die COLTRIMS-Reaktionszone	97
6.7.	Chromatische und Sphärische Aberrationen einer Sammellinse	98
6.8.	Simlon-Simulation des Spektrometers	105
6.9.	Reaktionszone in der Simulation	106
6.10.	Fokussierung und Auflösung - Auftreffort	107
6.11.	Orts- und Zeitfehler aus der Simulation	108
6.12.	Aus der Simulation berechnete Auflösung	110
6.13.	Vorab-Analyse der Simulationsdaten	112
6.14.	Schaltskizze der elektronischen Bauteile des Spektrometers	113
7.1.	Kalibration der Photonenenergie	125
7.2.	Schwankungen der Photonenenergie während der Messung	129
7.3.	Kalibration des Startzeitpunktes	130
7.4.	Kalibration der Ionenenergie	132
7.5.	Ionenimpuls gegen den Polarwinkel	133
7.6.	Korrektur der Ionen-Impulse in den Richtungen x/y	134
7.7.	Korrektur der Elektronenimpulsverteilungen	135
7.8.	Simulierter Winkelfehler der Elektronenimpulse	137
7.9.	Festlegen der Detektorausrichtung	138
7.10.	PiPiCo-Spektrum des N ₂ -Aufbruchs	140
8.1.	Molekülfestes Koordinatensystem, Definition	154
8.2.	Photoelektronen-Energie vs. -Emissionswinkel nach CO C 1s-Ionisation	155
8.3.	Vibrationsaufgelöste MFPADs für CO C 1s ⁻¹	157
8.4.	Vergleich der spektralen Intensität pro Vibrationsniveau, CO C 1s ⁻¹ . .	158
8.5.	CO C 1s-Ionisation: MFPADs und Partialwellenanteile	159
8.6.	Photoelektronen-Energie vs. -Emissionswinkel nach CO O 1s-Ionisation	161
8.7.	Vibrationsaufgelöste MFPADs für CO O 1s ⁻¹	162
8.8.	Vergleich der spektralen Intensität pro Vibrationsniveau, CO O 1s ⁻¹ . .	163
8.9.	CO O 1s-Ionisation: MFPADs und Partialwellenanteile	164
8.10.	MFPADs N ₂ , paritäts- und vibrationsaufgelöst	167
8.11.	Literaturspektren: MFPADs von N ₂	168
8.12.	Vibrationsaufgelöste MFPADs für CO ₂ O 1s ⁻¹	172
8.13.	MFPADs vs. KER CO ₂ O 1s ⁻¹	175
8.14.	MFPADs für CO ₂ O 1s ⁻¹ , höhere Energien	177
8.15.	Berechnete MFPADs CO ₂ O 1s ⁻¹	178
8.16.	MFPADs für CO ₂ O 1s ⁻¹ , KER-Schnitte	180
8.17.	E _{e_y} vs. KER für CO ⁺ /O ⁺	181
8.18.	E _{e_y} vs. KER für CO ⁺ /O ⁺ abhängig der Emissionsrichtung	182

8.19. Potentialkurven CO_2^{++}	183
8.20. Auger-Emissionswinkel gegen KER für O_2	186
8.21. MFAAD von O_2 für verschiedene Endzustände	187
9.1. Potentialkurven: CO Grundzustand und $\text{CO C } 1s^{-1}$	190
9.2. Photoelektronenenergiespektrum nach $\text{CO C } 1s$ -Ionisation	191
9.3. Simulation der PCI-Verschiebung	193
9.4. Vergleich der Profilanpassung vibrationsabhängig/-unabhängig	197
9.5. PCI-Anpassung an integrierte Elektronenenergiespektren, I	200
9.6. PCI-Anpassung an integrierte Elektronenenergiespektren, II	201
9.7. Potentialkurven der beteiligten Zustände des CO-Moleküls	202
9.8. Elektronen-Koinzidenzspektrum $\text{CO C } 1s$ (Literatur)	203
9.9. Photoelektronenenergie vs. KER, $\text{CO C } 1s^{-1}$	205
9.10. Photoelektronenenergie $\text{CO C } 1s^{-1}$, ausgewählte KER-Bereiche	206
9.11. Photoelektronenenergie vs. KER (normiert), $\text{CO C } 1s^{-1}$	209
9.12. Lebensdauern vs. KER, $\text{CO C } 1s^{-1}$	211
9.13. Vergleich des PCI-Streakings bei beiden CO-Messungen	215
9.14. Lebensdauern vs. KER, $\text{CO O } 1s^{-1}$	217
9.15. Berechnete Potentialkurven des CO^{++} -Zerfalls	218
9.16. $E_{e\gamma}$ vs. KER, N^+/N^+ -Aufbruch	220
9.17. Potentialkurven von N_2^{++}	221
9.18. Potentialkurven von O_2^{++}	222
9.19. $E_{e\gamma}$ vs. KER, O^+/O^+ -Aufbruch	223
9.20. Lebensdauern vs. KER für O_2	226
9.21. Elektronenenergie gegen Zwischenwinkel, $\text{CO C } 1s^{-1}$	229
9.22. Anpassung abhängig vom Zwischenwinkel der emittierten Elektronen	230
9.23. Emissionswinkelabhängige Unterschiede bei der PCI-Verschiebung	233
9.24. Coulomb-Potentiale von $\text{C}(1s^{-1})\text{O}$ und $(\text{CO})^{++}$	234
10.1. Simulierte MFAADs für N_2 1σ g/u	239
10.2. N_2 $E_{e\gamma}$ vs. KER, Schnitt auf MFAAD	240
10.3. N_2 $E_{e\gamma}$ vs. KER, paritätsaufgelöst	243
10.4. N_2 Photoelektronenenergie vs. MFAAD	245
10.5. MFAADs von Anfangszuständen verschiedener Parität	247
10.6. Simulation des MFAAD	249
10.7. MFAAD, paritäts- und vibrationsaufgelöst	250
C.1. R^2 für die Anpassungen an $\text{CO C/O } 1s$ KER vs. $E_{e\gamma}$	272

TABELLENVERZEICHNIS

2.1. Eigenschaften der untersuchten Moleküle	44
2.2. Internukleare Abstände CO_2^+ , ν_3'	49
6.1. Vakuumbereiche	91
7.1. Kalibration der Photonenenergie	127
9.1. Natürliche Linienbreiten und Lebensdauern	194
9.2. Mittlere Lebensdauern, vibrationsabhängig	199
9.3. $E_{e\nu}$, $\text{CO C } 1s^{-1}$, $\nu' = 0, 1, 2, 3$	206
9.4. Zuordnung Endzustände zum KER, CO^{++}	207
9.5. KER-Positionen dissoziativer Zerfallskurven, CO^{++}	212
9.6. Linienbreiten $\text{CO C/O } 1s^{-1}$	213
9.7. Mittlere Kernabstände der Zustände von CO	216
9.8. Zuordnung Endzustände zu KER-Bereichen, N_2^{++}	221
9.9. Zuordnung Endzustände zum KER, O_2^{++}	224
9.10. Bindungs- und Elektronenenergien, $\text{CO C/O } 1s$ -Ionisationen	229
9.11. Ermittelte Zeiten für verschiedene Zwischenwinkel der Elektronen	231
9.12. Position der Energiemaxima $\text{CO C } 1s^{-1}$ vs. Emissionswinkel	235

LITERATURVERZEICHNIS

- [AHF⁺03] ADACHI, J. ; HOSAKA, K. ; FURUYA, S. ; SOEJIMA, K. ; TAKAHASHI, M. ; YAGISHITA, A. ; SEMENOV, S. K. ; CHEREPKOV, N. A.: Shape-Resonance-Enhanced Vibrational Effects in the Angular Distributions of C 1s Photoelectrons from Fixed-in-Space CO Molecules. In: *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003), Nr. 16. DOI: [10.1103/PhysRevLett.91.163001](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.163001) 159
- [ARS⁺05] ALAGIA, M. ; RICHTER, R. ; STRANGES, S. ; AGÅKER, M. ; STRÖM, M. ; SÖDERSTRÖM, J. ; SÄTHE, C. ; FEIFEL, R. ; SORENSEN, S. ; FANIS, A. D. ; UEDA, K. ; FINK, R. ; RUBENSSON, J.-E.: Core level ionization dynamics in small molecules studies by x-ray-emission threshold-electron coincidence spectroscopy. In: *Phys. Rev. A* 71 (2005), Nr. 012506. DOI: [10.1103/PhysRevA.71.012506](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.71.012506) 227
- [ATÄC87] ARMEN, G. B. ; TULKKI, J. ; ÅBERG, T. ; CRASEMANN, B.: Quantum theory of post-collision interaction in inner-shell photoionization: Final-state interaction between two continuum electrons. In: *Phys. Rev. A* 36 (1987), Nr. 12. DOI: [10.1103/PhysRevA.36.5606](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.36.5606) 53, 63, 64, 65, 142, 144, 156, 191, 192, 193, 228, 242, 248
- [Aug25] AUGER, P.: Sur l'effet photoélectrique composé. In: *J. Phys. Radium* 6 (1925), S. 205 – 208. DOI: [10.1051/jphysrad:0192500606020500](https://doi.org/10.1051/jphysrad:0192500606020500) 7
- [BB66] BARKER, R. B. ; BERRY, H. W.: Electron Energy Distributions from Ionizing Collisions of Helium and Neon Ions with Helium. In: *Phys. Rev.* 151 (1966), Nr. 1. DOI: [10.1103/PhysRev.151.14](https://doi.org/10.1103/PhysRev.151.14) 51, 53, 54, 70
- [BFT⁺08] BAO, Z. ; FINK, R. F. ; TRAVNIKOVA, O. ; CÉOLIN, D. ; SVENSSON, S. ; PIANCASTELLI, M. N.: Detailed theoretical and experimental description of normal Auger decay in O₂. In: *J. Phys. B.* 41 (2008), Nr. 125101. DOI: [10.1088/0953-4075/41/12/125101](https://doi.org/10.1088/0953-4075/41/12/125101) 34, 46, 184, 185, 222
- [BJ90] BRANDEN, B. H. ; JOACHAIN, C. J.: *Physics of atoms and molecules.* 1. Harlow : Longman Scientific & Technical, 1990. – ISBN 0-582-44401-2 14, 15, 24, 25, 26, 27, 28
- [BOF⁺12] BARR, M. ; O'DONNELL, K. M. ; FAHY, A. ; ALLISON, W. ; DASTOOR, P. C.: A desktop supersonic free-jet beam source for a scanning helium mi-

- roscope (SHeM). In: *Meas. Sci. Technol.* 23 (2012), Nr. 105901. DOI: [10.1088/0957-0233/23/10/105901](https://doi.org/10.1088/0957-0233/23/10/105901) 92
- [Boh13] BOHR, N.: On the Constitution of Atoms and Molecules. In: *Philosophical Magazine* 26 (1913), Nr. 1. DOI: [10.1080/14786441308634955](https://doi.org/10.1080/14786441308634955) 4
- [CF66] COHEN, H. D. ; FANO, U.: Interference in the Photo-Ionization of Molecules. In: *Phys. Rev.* 150 (1966), Nr. 1. DOI: [10.1103/PhysRev.150.30](https://doi.org/10.1103/PhysRev.150.30) 31, 184, 246
- [CFRÅ⁺85] CORREIA, N. ; FLORES-RIVEROS, A. ; ÅGREN, H. ; HELENELUND, K. ; ASPLUND, L. ; GELIUS, U.: Theory of band shape formation in Auger and autoionization spectra of molecules. Numerical applications and new high-resolution spectra for CO. In: *J. Chem. Phys.* 83 (1985), Nr. 2035. DOI: [10.1063/1.449346](https://doi.org/10.1063/1.449346) 35, 37, 45
- [Cha05] CHAMBERS, A.: *Modern Vacuum Physics*. Boca Raton : Chapman & Hall/CRC, 2005. – ISBN 0–8493–2438–6 90, 92
- [Cla04] CLARKE, J. A.: *The Science and Technology of Undulators and Wigglers*. 1. Oxford : Oxford University Press, 2004. – ISBN 0–19–850855–7 84
- [CM76] CLARK, D. T. ; MULLER, J.: Some theoretical aspects of vibrational fine structure accompanying core ionizations in N₂ and CO. In: *Theor. Chim. Acta* 41 (1976), Nr. 3, S. 193–215. DOI: [10.1007/BF01151955](https://doi.org/10.1007/BF01151955) 158, 162, 163
- [CRE06] CHRISTEN, W. ; RADEMANN, K. ; EVEN, U.: Efficient cooling in supersonic jet expansions of supercritical fluids: CO and CO₂. In: *J. Chem. Phys.* 125 (2006), Nr. 174307. DOI: [10.1063/1.2364505](https://doi.org/10.1063/1.2364505) 95
- [CS89] CHEN, C. T. ; SETTE, F.: Performance of the Dragon soft x-ray beamline (invited). In: *Rev. Sci. Instrum.* 60 (1989), Nr. 1616. DOI: [10.1063/1.1141044](https://doi.org/10.1063/1.1141044) 124
- [CSh⁺00] CHEREPKOV, N. A. ; SEMENOV, S. K. ; HIKOSAKA, Y. ; ITO, K. ; MOTOKI, S. ; YAGISHITA, A.: Manifestation of Many-Electron Correlations in Photoionization of the K Shell of N₂. In: *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000), Nr. 250. DOI: [10.1103/PhysRevLett.84.250](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.250) 237
- [CSS⁺09] CHEREPKOV, N. A. ; SEMENOV, S. K. ; SCHÖFFLER, M. S. ; TITZE, J. ; PETRIDES, N. ; JAHNKE, T. ; COLE, K. ; SCHMIDT, L. Ph. H. ; CZASCH, A. ; AKOURY, D. ; JAGUTZKI, O. ; WILLIAMS, J. B. ; COCKE, C. L. ; OSIPOV, T. ; LEE, S. ; PRIOR, M. H. ; BELKACEM, A. ; LANDERS, A. L. ; SCHMIDT-BÖCKING, H. ; WEBER, Th. ; DÖRNER, R.: Separation of Auger transitions into different repulsive

- states after K-shell photoionization of N₂ molecules. In: *Phys. Rev. A* 80 (2009), Nr. 051404. DOI: [10.1103/PhysRevA.80.051404](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.80.051404) 201
- [CSS⁺10] CHEREPKOV, N. A. ; SEMENOV, S. K. ; SCHÖFFLER, M. S. ; TITZE, J. ; PETRIDES, N. ; JAHNKE, T. ; COLE, K. ; SCHMIDT, L. Ph. H. ; CZASCH, A. ; AKOURY, D. ; JAGUTZKI, O. ; WILLIAMS, J. B. ; OSIPOV, T. ; LEE, S. ; PRIOR, M. H. ; BELKACEM, A. ; LANDERS, A. L. ; SCHMIDT-BÖCKING, H. ; DÖRNER, R. ; WEBER, Th.: Auger decay of 1σ_g and 1σ_u hole states of the N₂ molecule. II. Young-type interference of Auger electrons and its dependence on internuclear distance. In: *Phys. Rev. A* 82 (2010), Nr. 023420. DOI: [10.1103/PhysRevA.82.023420](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.82.023420) 238, 245, 246, 248, 249
- [CT91] COVILLE, M. ; THOMAS, T. D.: Molecular effects on inner-shell lifetimes: Possible test of the one-center model of Auger decay. In: *Phys. Rev. A* 43 (1991), Nr. 11. DOI: [10.1103/PhysRevA.43.6053](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.43.6053) 34
- [DC77] DOMCKE, W. ; CEDERBAUM, L. S.: Vibronic Coupling and Symmetry Breaking in Core Electron Ionization. In: *Chem. Phys.* 25 (1977), Nr. 189. DOI: [10.1016/0301-0104\(77\)87075-4](https://doi.org/10.1016/0301-0104(77)87075-4) 49, 170
- [DDW79] DEHMER, J. L. ; DILL, D. ; WALLACE, S.: Shape-Resonance-Enhanced Nuclear-Motion Effects in Molecular Photoionization. In: *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979), Nr. 14. DOI: [10.1103/PhysRevLett.43.1005](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.43.1005) 32, 169
- [Dem06] DEMTRÖDER, W.: *Atoms, Molecules and Photons*. Heidelberg : Springer, 2006. – ISBN 978-3-540-20631-6 16, 27
- [Dem10] DEMTRÖDER, W.: *Experimentalphysik 3 - Atome, Moleküle und Festkörper*. 4. Heidelberg : Springer, 2010. – ISBN 978-3-642-03910-2 14, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 23
- [Dem13] DEMTRÖDER, W.: *Molekülphysik*. 2. München : Oldenbourg, 2013. – ISBN 978-3-486-70678-9 16, 43, 92, 93
- [DF87] DEMTRÖDER, W. ; FOTH, H.-J.: Molekülspektroskopie in kalten Düsenstrahlen. In: *Phys. Bl.* 43 (1987), Nr. 1. DOI: [10.1002/phbl.19870430104](https://doi.org/10.1002/phbl.19870430104) 93, 94
- [Dil76] DILL, D.: Fixed-molecule photoelectron angular distributions. In: *J. Chem. Phys.* 65 (1976), Nr. 3, S. 1130. DOI: [10.1063/1.433187](https://doi.org/10.1063/1.433187) 30, 31
- [DMJ⁺00] DÖRNER, R. ; MERGEL, V. ; JAGUTZKI, O. ; SPIELBERGER, L. ; ULLRICH, J. ; MOSHAMMER, R. ; SCHMIDT-BÖCKING, H.: Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy: a 'momentum microscope' to view atomic collision dynamics. In: *Phys. Rep.* 330 (2000), Nr. 95. DOI: [10.1016/S0370-1573\(99\)00109-X](https://doi.org/10.1016/S0370-1573(99)00109-X) 87

- [DSBW⁺04] DÖRNER, R. ; SCHMIDT-BÖCKING, H. ; WEBER, T. ; JAHNKE, T. ; SCHÖFFLER, M. ; KNAPP, A. ; HATASS, M. ; CZASCH, A. ; SCHMIDT, L. Ph. H. ; JAGUTZKI, O.: Double ionization by one and many photons. In: *Rad. Phys. Chem.* 70 (2004), Nr. 191. DOI: [10.1016/j.radphyschem.2003.12.012](https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2003.12.012) 62
- [DSD76] DILL, D. ; SIEGEL, J. ; DEHMER, J. L.: Spectral variation of fixed-molecule photoelectron angular distributions. In: *J. Chem. Phys.* 65 (1976), Nr. 8, S. 3158. DOI: [10.1063/1.433486](https://doi.org/10.1063/1.433486) 30
- [DXP⁺90] DOMKE, M. ; XUE, C. ; PUSCHMANN, A. ; MANDEL, T. ; HUDSON, E. ; SHIRLEY, D. A. ; KAINDL, G.: Carbon and oxygen K-edge photoionization of the CO molecule. In: *Chem. Phys. Lett.* 173 (1990), Nr. 1. DOI: [10.1016/0009-2614\(90\)85314-3](https://doi.org/10.1016/0009-2614(90)85314-3) 127
- [EHK⁺04] ELAND, J. H. D. ; HOCHLAF, M. ; KING, G. C. ; KREYNIN, P. S. ; LEROY, R. J. ; McNAB, I. R. ; ROBBE, J.-M.: Photo double ionization spectra of CO: comparison of theory with experiment. In: *J. Phys. B.* 37 (2004), Nr. 3197. DOI: [10.1088/0953-4075/37/15/014](https://doi.org/10.1088/0953-4075/37/15/014) 39, 40, 43, 45, 202, 207
- [Ein05] EINSTEIN, A.: Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. In: *Annalen der Physik* 17 (1905), S. 132 – 148. DOI: [10.1002/andp.19053220607](https://doi.org/10.1002/andp.19053220607) 6
- [ENM⁺06] EHARA, M. ; NAKATSUJI, H. ; MATSUMOTO, M. ; HATAMOTO, T. ; LIU, X.-J. ; LISCHKE, T. ; PRÜMPER, G. ; TANAKA, T. ; MAKOCHEKANWA, C. ; HOSHINO, M. ; TANAKA, H. ; HARRIES, J. R. ; TAMENORI, Y. ; UEDA, K.: Symmetry-dependent vibrational excitation in N 1s photoionization of N₂: Experiment and theory. In: *J. Chem. Phys.* 124 (2006), Nr. 124311. DOI: [10.1063/1.2181144](https://doi.org/10.1063/1.2181144) 44, 45, 46, 194, 237, 238, 248
- [EP97] EPPINK, A. T. J. B. ; PARKER, D. H.: Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses: Application in photoelectron and photofragment ion imaging of molecular oxygen. In: *Rev. Sci. Instrum.* 68 (1997), Nr. 9. DOI: [10.1063/1.1148310](https://doi.org/10.1063/1.1148310) 97
- [FAO⁺04] FEIFEL, R. ; ANDERSSON, M. ; ÖHRWALL, G. ; SORENSEN, S. L. ; PIANCASTELLI, M. N. ; TCHAPLYGUINE, M. ; BJÖRNEHOLM, O. ; KARLSSON, L. ; SVENSSON, S.: A quantitative analysis of the N 1s → π* photoabsorption profile in N₂: new spectroscopical constants for the core-excited state. In: *Chem. Phys. Lett.* 383 (2004), S. 222–229. DOI: [10.1016/j.cpllett.2003.11.026](https://doi.org/10.1016/j.cpllett.2003.11.026) 126
- [Far51] FARWELL, H. W.: The Forms of Cartesian Ovals in an Optical Range. In: *Am. J. Phys.* 19 (1951), Nr. 454. DOI: [10.1119/1.1933044](https://doi.org/10.1119/1.1933044) 99

- [FP11] FEIFEL, R. ; PIANCASTELLI, M. N.: Core-level spectroscopy and dynamics of free molecules. In: *J. Electron Spectrosc.* 183 (2011), Nr. 10. DOI: [10.1016/j.elspec.2010.04.011](https://doi.org/10.1016/j.elspec.2010.04.011) 36, 37
- [Fra83] FRASER, G. W.: The Electron Detection Efficiency of Microchannel Plates. In: *Nucl. Instrum. Methods* 206 (1983), Nr. 3, S. 445. DOI: [10.1016/0167-5087\(83\)90381-2](https://doi.org/10.1016/0167-5087(83)90381-2) 115
- [FSS⁺04] FOLLATH, R. ; SCHMIDT, J. S. ; SIEWERT, F. ; HOLLDACK, K. ; ZESCHKE, T. ; FRENTRUP, W. ; SCHMITZ, D. ; SAWHNEY, K. J. S.: Commissioning of the U49/2-PGM1 beamline. In: *AIP Conf. Proc.* 705 (2004), Nr. 348. DOI: [10.1063/1.1757805](https://doi.org/10.1063/1.1757805) 84
- [GÅ99] GEL'MUKHANOV, F. ; ÅGREN, H.: Resonant X-ray Raman scattering. In: *Phys. Rep.* 312 (1999). DOI: [10.1016/S0370-1573\(99\)00003-4](https://doi.org/10.1016/S0370-1573(99)00003-4) 37
- [Gis73] GISLASON, E. A.: Series expansions for Franck-Condon factors. I. Linear potential and the reflection approximation. In: *J. Chem. Phys.* 58 (1973), Nr. 3702. DOI: [10.1063/1.1679721](https://doi.org/10.1063/1.1679721) 77
- [GMK77] GEL'MUKHANOV, F. K. ; MAZALOV, L. N. ; KONDRATENKO, A. V.: A Theory of Vibrational Structure in the X-Ray Spectra of Molecules. In: *Chem. Phys. Lett.* 46 (1977), Nr. 1. DOI: [10.1016/0009-2614\(77\)85180-4](https://doi.org/10.1016/0009-2614(77)85180-4) 37
- [Goe10] GOETHE, J. W.: *Zur Farbenlehre.* Tübingen : Cotta, 1810
[urn:nbn:de:kobv:b4-200905191700-2](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:b4-200905191700-2)
- [Gre91] GREEN, S. B.: How Many Subjects Does It Take To Do A Regression Analysis. In: *Multivar. Behav. Res.* 26 (1991), Nr. 3. DOI: [10.1207/s15327906mbr2603_7](https://doi.org/10.1207/s15327906mbr2603_7) 270
- [HBCR98] HOCHLAF, M. ; BENNETT, F. R. ; CHAMBAUD, G. ; ROSMUS, P.: Theoretical study of the electronic states of CO_2^{++} . In: *J. Phys. B* 31 (1998), Nr. 10. DOI: [10.1088/0953-4075/31/10/007](https://doi.org/10.1088/0953-4075/31/10/007) 18, 182, 183
- [HCC⁺74] HICKS, P. J. ; CVEJANOVIĆ, S. ; COMER, J. ; READ, F. H. ; SHARP, J. M.: Displacements of electron ejection energies in near-threshold excitation of autoionizing levels of helium by electron impact. In: *Vacuum* 24 (1974), Nr. 11. DOI: [10.1016/0042-207X\(74\)90033-5](https://doi.org/10.1016/0042-207X(74)90033-5) 51, 54
- [Hei27] HEISENBERG, W.: Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik. In: *Zeitschrift für Physik* 43 (1927), S. 172–198. DOI: [10.1007/BF01397280](https://doi.org/10.1007/BF01397280) 7

- [HGL04] HEMMERS, O. ; GUILLEMIN, R. ; LINDLE, D. W.: Nondipole effects in soft X-ray photoemission. In: *Rad. Phys. Chem.* 70 (2004), Nr. 123. DOI: [10.1016/j.radphyschem.2003.12.009](https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2003.12.009) 26
- [HHA⁺83] HELENELUND, K. ; HEDMAN, S. ; ASPLUND, L. ; GELIUS, U. ; SIEGBAHN, K.: An Improved Model for Post-Collision Interaction (PCI) and High Resolution Ar LMM Auger Spectra Revealing New PCI Effects. In: *Phys. Scripta* 27 (1983), Nr. 245. DOI: [10.1088/0031-8949/27/4/004](https://doi.org/10.1088/0031-8949/27/4/004) 52, 60
- [HKR⁺01] HERGENHAHN, U. ; KUGELER, O. ; RÜDEL, A. ; RENNIE, E. E. ; BRADSHAW, A. M.: Symmetry-Selective Observation of the N 1s Shape Resonance in N₂. In: *J. Phys. Chem. A* 105 (2001), S. 5704. DOI: [10.1021/jp0038456](https://doi.org/10.1021/jp0038456) 33, 46, 165, 237
- [HML⁺07] HATAMOTO, T. ; MATSUMOTO, M. ; LIU, X.-J. ; UEDA, K. ; HOSHINO, M. ; NAKAGAWA, K. ; TANAKA, T. ; TANAKA, H. ; EHARA, M. ; TAMAKI, R. ; NAKATSUJI, H.: Vibrationally resolved C and O 1s photoelectron spectra of carbon dioxide. In: *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 155 (2007), S. 54–57. DOI: [10.1016/j.elspec.2006.10.002](https://doi.org/10.1016/j.elspec.2006.10.002) 44, 179
- [HNT⁺06] HOSHINO, M. ; NAKAGAWA, K. ; TANAKA, T. ; KITAJIMA, M. ; TANAKA, H. ; FANIS, A. D. ; MISTROV, D. A. ; BRYKALOVA, X. O. ; PAVLYCHEV, A. A. ; HATAMOTO, T. ; UEDA, K.: Vibrationally resolved partial cross sections and asymmetry parameters for oxygen K-shell photoionization of the CO₂ molecule. In: *J. Phys. B* 39 (2006), Nr. 3655. DOI: [10.1088/0953-4075/39/17/021](https://doi.org/10.1088/0953-4075/39/17/021) 47, 49, 160, 171, 174
- [HS08] HERTEL, I. V. ; SCHULZ, C.-P.: *Atome, Moleküle und optische Physik 1 – Atomphysik und Grundlagen der Spektroskopie*. Heidelberg : Springer, 2008. – ISBN 978-3-540-30613-9 28, 30, 79, 80, 82, 83, 84
- [HS10] HERTEL, I. V. ; SCHULZ, C.-P.: *Atome, Moleküle und optische Physik 2 – Moleküle und Photonen – Spektroskopie und Streuphysik*. Heidelberg : Springer, 2010. – ISBN 978-3-642-11972-9 12, 13, 19, 20, 21, 26
- [Jah05] JAHNKE, Till: „*Interatomic Coulombic Decay*“ – *Experimentelle Untersuchung eines neuartigen, interatomaren Abregungsmechanismus*, Institut für Kernphysik Frankfurt am Main, Diss., 2005 120
- [JCC⁺02] JAGUTZKI, O. ; CERENZO, A. ; CZASCH, A. ; DÖRNER, R. ; HATTASS, M. ; HUANG, M. ; MERGEL, V. ; SPILLMANN, U. ; ULLMANN-PFLEGER, K. ; WEBER, T. ; SCHMIDT-BÖCKING, H. ; SMITH, G. D. W.: Multiple Hit Readout of a Microchannel Plate Detector With a Three-Layer Delay-Line Anode. In: *IEEE T. Nucl. Sci.* 49 (2002), Nr. 5. DOI: [10.1109/TNS.2002.803889](https://doi.org/10.1109/TNS.2002.803889) 116

- [JCS⁺04] JAHNKE, T. ; CZASCH, A. ; SCHÖFFLER, M. S. ; SCHÖSSLER, S. ; KNAPP, A. ; KÄSZ, M. ; TITZE, J. ; WIMMER, C. ; KREIDI, K. ; GRISENTI, R. E. ; STAUDTE, A. ; JAGUTZKI, O. ; HERGENHAHN, U. ; SCHMIDT-BÖCKING, H. ; DÖRNER, R.: Experimental Observation of Interatomic Coulombic Decay in Neon Dimers. In: *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004), Nr. 16. DOI: [10.1103/PhysRevLett.93.163401](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.163401) 190
- [JWL⁺02] JAHNKE, T. ; WEBER, Th. ; LANDERS, A. L. ; KNAPP, A. ; SCHÖSSLER, S. ; NICKLES, J. ; KAMMER, S. ; JAGUTZKI, O. ; SCHMIDT, L. ; CZASCH, A. ; OSIPOV, T. ; ARENHOLZ, E. ; YOUNG, A. T. ; NO, R. Díez M. ; ROLLES, D. ; ABAJO, F. J. G. ; FADLEY, C. S. ; HOVE, M. A. V. ; SEMENOV, S. K. ; CHEREPKOV, N. A. ; RÖSCH, J. ; PRIOR, M. H. ; SCHMIDT-BÖCKING, H. ; COCKE, C. L. ; DÖRNER, R.: Circular Dichroism in K-Shell Ionization from Fixed-in-Space CO and N₂ Molecules. In: *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002), Nr. 7. DOI: [10.1103/PhysRevLett.88.073002](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.073002) 168
- [JWO⁺04] JAHNKE, T. ; WEBER, Th. ; OSIPOV, T. ; LANDERS, A. L. ; JAGUTZKI, O. ; SCHMIDT, L. Ph. H. ; COCKE, C. L. ; PRIOR, M. H. ; SCHMIDT-BÖCKING, H. ; DÖRNER, R.: Multicoincidence studies of photo and Auger electrons from fixed-in-space molecules using the COLTRIMS technique. In: *J. Electron Spectrosc.* 141 (2004), Nr. 229. DOI: [10.1016/j.elspec.2004.06.010](https://doi.org/10.1016/j.elspec.2004.06.010) 153
- [Kas18] KASTIRKE, G.: *COLTRIMS-Kammer als permanente Endstation am European XFEL*. 2018. – private Kommunikation 89
- [Kas20] KASTIRKE, Gregor: *Angeregt und Abgefragt: Moleküle im Reaktionsmikroskop*, Fachbereich Physik, Goethe-Universität Frankfurt am Main, Diss., 2020 103, 114, 115
- [KDC79] KASPAR, F. ; DOMCKE, W. ; CEDERBAUM, L. S.: The influence of finite lifetime of electronic states on the vibrational structure of molecular spectra. In: *Chem. Phys.* 44 (1979), S. 33–44. DOI: [10.1016/0301-0104\(79\)80060-9](https://doi.org/10.1016/0301-0104(79)80060-9) 194, 196, 254
- [Ker00] KERKAU, Thomas: *Fragmentation doppelt-geladener Molekülzustände in Kohlenmonoxid, untersucht durch Augerelektron-Ionen-Koinzidenz-Spektroskopie*, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Brsg., Diss., 2000 31
- [KKM⁺97] KIVIMÄKI, A. ; KEMPGENS, B. ; MAIER, K. ; KÖPPE, H. M. ; PIANCASTELLI, M. N. ; NEEB, M. ; BRADSHAW, A. M.: Vibrationally Resolved O 1s Photoelectron Spectrum of CO₂: Vibronic Coupling and Dynamic Core-Hole Localization. In: *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997), Nr. 6. DOI: [10.1103/PhysRevLett.79.998](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.998) 18, 48, 49, 170

- [KKP⁺98] KIVIMÄKI, A. ; KEMPGENS, B. ; PIANCASTELLI, M. N. ; NEEB, M. ; MAIER, K. ; RÜDEL, A. ; HERGENHAHN, U. ; BRADSHAW, A. M.: Angle-resolved electronic decay of the π^* , σ^* and Rydberg resonances below the O K-edge in O₂. In: *J. Electron Spectrosc.* 93 (1998), Nr. 81. DOI: [10.1016/S0368-2048\(98\)00159-5](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(98)00159-5) 37
- [KKS93] KÄMMERLING, B. ; KRÄSSING, B. ; SCHMIDT, V.: Angle-dependent post-collision interaction in inner-shell photoionization of xenon. In: *J. Phys. B* 26 (1993), Nr. 261. DOI: [10.1088/0953-4075/26/2/009](https://doi.org/10.1088/0953-4075/26/2/009) 68, 69, 228
- [Kle05] KLEINKNECHT, K.: *Detektoren für Teilchenstrahlung*. Wiesbaden : Teubner, 2005. – ISBN 3-8351-0058-0 114, 115
- [KMK⁺97] KEMPGENS, B. ; MAIER, K. ; KIVIMÄKI, A. ; KÖPPE, H. M. ; NEEB, M. ; PIANCASTELLI, M. N. ; HERGENHAHN, U. ; BRADSHAW, A. M.: Vibrational excitation in C 1s and O 1s photoionization of CO. In: *J. Phys. B* 30 (1997), Nr. L741. DOI: [10.1088/0953-4075/30/21/005](https://doi.org/10.1088/0953-4075/30/21/005) 40, 45, 202, 218
- [KRB75] KING, G. C. ; READ, F. H. ; BRADFORD, R. C.: Structure near autoionizing energies in the excitation of bound states of helium, neon and argon by electron impact. In: *J. Phys. B* 8 (1975), Nr. 13. DOI: [10.1088/0022-3700/8/13/013](https://doi.org/10.1088/0022-3700/8/13/013) 53, 62
- [KS89] KUCHIEV, M. Y. ; SHEINERMAN, S. A.: Post-collision interaction in atomic processes. In: *Sov. Phys. Usp.* 32 (1989), Nr. 7. DOI: [10.1070/PU1989v032n07ABEH002731](https://doi.org/10.1070/PU1989v032n07ABEH002731) 52
- [KS01] KOTANI, A. ; SHIN, S.: Resonant inelastic x-ray scattering spectra for electrons in solids. In: *Rev. Mod. Phys.* 73 (2001), Nr. 1. DOI: [10.1103/RevModPhys.73.203](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.73.203) 7
- [KZTD05] KREMS, M. ; ZIRBEL, J. ; THOMASON, M. ; DuBois, R. D.: Channel electron multiplier and channelplate efficiencies for detecting positive ions. In: *Rev. Sci. Instr.* 76 (2005), Nr. 093305. DOI: [10.1063/1.2052052](https://doi.org/10.1063/1.2052052) 115
- [LBE⁺95] LUNDQVIST, M. ; BALTZER, P. ; EDVARDSSON, D. ; KARLSSON, L. ; WANNBERG, B.: Novel Time of Flight Instrument for Doppler Free Kinetic Energy Release Spectroscopy. In: *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995), Nr. 6. DOI: [10.1103/PhysRevLett.75.1058](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.75.1058) 131, 206, 207
- [LCS⁺06] LIU, X.-J. ; CHEREPKOV, N. A. ; SEMENOV, S. K. ; KIMBERG, V. ; GEL'MUKHANOV, F. ; PRÜMPER, G. ; LISCHKE, T. ; TANAKA, T. ; HOSHINO, M. ; TANAKA, H. ; UEDA, K.: Young's double-slit experiment using core-level photoemission from N₂: revisiting Cohen-Fano's two-centre interference phenomenon. In: *J. Phys. B* 39 (2006), Nr. 4801. DOI: [10.1088/0953-4075/39/23/001](https://doi.org/10.1088/0953-4075/39/23/001) 165

- [LDHF⁺89] LABLANQUIE, P. ; DELWICHE, J. ; HUBIN-FRANSKIN, M.-J. ; NENNER, I. ; MORIN, P. ; ITO, K. ; ELAND, J. H. D. ; ROBBE, J.-M. ; GANDARA, G. ; FOURNIER, J. ; FOURNIER, P. G.: Experimental and theoretical investigation of the spectroscopy and dynamics of multiply charged CO cations. In: *Phys. Rev. A* 40 (1989), Nr. 10. DOI: [10.1103/PhysRevA.40.5673](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.40.5673) 40, 202, 212
- [LEB⁺96] LUNDQVIST, M. ; EDVARDSSON, D. ; BALTZER, P. ; LARSSON, M. ; WANNBERG, B.: Observation of predissociation and tunnelling processes in O_2^{2+} : a study using Doppler free kinetic energy release spectroscopy and *ab initio* ci calculations. In: *J. Phys. B* 29 (1996), Nr. 499. DOI: [10.1088/0953-4075/29/3/016](https://doi.org/10.1088/0953-4075/29/3/016) 131, 186
- [LEBW96] LUNDQVIST, M. ; EDVARDSSON, D. ; BALTZER, P. ; WANNBERG, B.: Doppler-free kinetic energy release spectrum of N_2^{2+} . In: *J. Phys. B* 29 (1996), Nr. 1489. DOI: [10.1088/0953-4075/29/8/013](https://doi.org/10.1088/0953-4075/29/8/013) 131, 132
- [Lev81] LEVY, D. H.: The Spectroscopy of Very Cold Gases. In: *Science* 214 (1981), Nr. 4518. DOI: [10.1126/science.214.4518.263](https://doi.org/10.1126/science.214.4518.263) 92, 94
- [LFL⁺12] LUCCESE, R. R. ; FUKUZAWA, H. ; LIU, X.-J. ; TERANISHI, T. ; SAITO, N. ; UEDA, K.: Asymmetry in the molecular-frame photoelectron angular distribution for oxygen 1s photoemission from CO₂. In: *J. Phys. B* 45 (2012), Nr. 194014. DOI: [10.1088/0953-4075/45/19/194014](https://doi.org/10.1088/0953-4075/45/19/194014) 170, 171, 176, 182
- [LHD02] LEBECH, M. ; HOVER, J. C. ; DOWEK, D.: Ion-electron velocity vector correlations in dissociative photoionization of simple molecules using electrostatic lenses. In: *Rev. Sci. Instrum.* 73 (2002), Nr. 4. DOI: [10.1063/1.1458063](https://doi.org/10.1063/1.1458063) 97
- [LL01] LIN, P. ; LUCCESE, R. R.: Theoretical studies of core excitation and ionization in molecular systems. In: *J. Synchrotron Radiat.* 8 (2001), Nr. 150. DOI: [10.1107/S0909049500014308](https://doi.org/10.1107/S0909049500014308) 165, 237
- [LNPM17] LIU, X.-L. ; NICOLAS, C. ; PATANEN, M. ; MIRON, C.: Disentangling Auger decays in O₂ by photoelectron-ion coincidences. In: *Sci. Rep.* 7 (2017), Nr. 2898. DOI: [10.1038/s41598-017-02875-x](https://doi.org/10.1038/s41598-017-02875-x) 186, 187, 224, 225
- [LRJ⁺09] LANDERS, A. L. ; ROBICHEAUX, F. ; JAHNKE, T. ; SCHÖFFLER, M. ; OSIPOV, T. ; TITZE, J. ; LEE, S. Y. ; ADANIYA, H. ; HERTLEIN, M. ; RANITOVIC, P. ; D. AKOURY, I. B. ; A.BHANDARY ; WEBER, Th. ; PRIOR, M. H. ; COCKE, C. L. ; DÖRNER, R. ; BELKACEM, A.: Angular Correlation between Photoelectrons and Auger Electrons from K-Shell Ionization of Neon. In: *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009), Nr. 223001. DOI: [10.1103/PhysRevLett.102.223001](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.223001) 66, 232

- [LWA⁺01] LANDERS, A. ; WEBER, Th. ; ALI, I. ; CASSIMI, A. ; HATTASS, M. ; JAGUTZKI, O. ; NAUERT, A. ; OSIPOV, T. ; STAUDTE, A. ; PRIOR, M. H. ; SCHMIDT-BÖCKING, H. ; COCKE, C. L. ; DÖRNER, R.: Photoelectron Diffraction Mapping: Molecules Illuminated from Within. In: *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001), Nr. 1. DOI: [10.1103/PhysRevLett.87.013002](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.013002) 153, 156, 159
- [MBM08] MEERAKKER, S. Y. T. d. ; BETHLEM, H. L. ; MEIJER, G.: Taming molecular beams. In: *Nat. Phys.* 4 (2008), Nr. 595. DOI: [10.1038/nphys1031](https://doi.org/10.1038/nphys1031) 92
- [MD07] MANURA, D. ; DAHL, D. A. ; SCIENTIFIC INSTRUMENT SERVICES, INC. (Hrsg.): *SIMION 8.0 User Manual*. Rev-4. 1027 Old York Road, Ringoes, NJ 08551-1054, USA: Scientific Instrument Services, Inc., 2007 100, 102
- [MD13] McCLOSKEY, D. ; DONEGAN, J. F.: Planar elliptical solid immersion lens based on a Cartesian oval. In: *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013), Nr. 091101. DOI: [10.1063/1.4818781](https://doi.org/10.1063/1.4818781) 98
- [MD20] MHAMDI, A. ; DEMEKHIN, P. V.: *Photoelektronenemissionswinkelverteilungen der CO₂ O 1s-Ionisation*. 2020. – private Kommunikation 178
- [Mei22] MEITNER, L.: Über die Entstehung der β -Strahl-Spektren radioaktiver Substanzen. In: *Zeitschrift für Physik* 9 (1922), S. 131–144. DOI: [10.1007/BF01326962](https://doi.org/10.1007/BF01326962) 7
- [Mes06] MESCHÉDE, D.: *Gerthsen Physik*. 23. Heidelberg : Springer, 2006. – ISBN 3-540-25421-8 90, 97, 261
- [MFK⁺03] MISTROV, D. A. ; FANIS, A. D. ; KITAJIMA, M. ; HOSHINO, M. ; SHINDO, H. ; TANAKA, T. ; TAMENORI, Y. ; TANAKA, H. ; PAVLYCHEV, A. A. ; UEDA, K.: Vibrational effects on the shape resonance energy in the K-shell photoionization spectra of CO. In: *Phys. Rev. A* 68 (2003), Nr. 022508. DOI: [10.1103/PhysRevA.68.022508](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.68.022508) 160, 216
- [MHRM11] MIYABE, S. ; HAXTON, D. J. ; RESCIGNO, T. N. ; McCURDY, C. W.: Role of nuclear dynamics in the asymmetric molecular-frame photoelectron angular distributions for C 1s photoejection from CO₂. In: *Phys. Rev. A* 83 (2011), Nr. 023404. DOI: [10.1103/PhysRevA.83.023404](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.83.023404) 183
- [MMOR09] MIYABE, S. ; McCURDY, C. E. ; OREL, A. E. ; RESCIGNO, T. N.: Theoretical study of asymmetric molecular-frame photoelectron angular distributions for C 1s photoejection from CO₂. In: *Phys. Rev. A* 79 (2009), Nr. 053401. DOI: [10.1103/PhysRevA.79.053401](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.79.053401) 183
- [MNT76] MORGENSTERN, R. ; NIEHAUS, A. ; THIELMANN, U.: Semiclassical analysis of post collision interaction phenomena. In: *J. Phys. B: At. Molec. Phys.* 9 (1976), Nr. 12. DOI: [10.1088/0022-3700/9/12/006](https://doi.org/10.1088/0022-3700/9/12/006) 52, 54, 142

- [MNT77] MORGENSTERN, R. ; NIEHAUS, A. ; THIELMANN, U.: Interference of autoionizing transitions in time-dependent fields. In: *J. Phys. B: At. Molec. Phys.* 10 (1977), Nr. 6, S. 1039. DOI: [10.1088/0022-3700/10/6/015](https://doi.org/10.1088/0022-3700/10/6/015) 52, 54, 55, 57, 58
- [MSB11] MICHAELIS, D. ; SCHREIBER, P. ; BRÄUER, A.: Cartesian oval representation of freeform optics in illumination systems. In: *Opt. Lett.* 36 (2011), Nr. 6. DOI: [10.1364/OL.36.000918](https://doi.org/10.1364/OL.36.000918) 98
- [MSS⁺19] MAK, A. ; SHAMUILOV, G. ; SALÉN, P. ; DUNNING, D. ; HEBLING, J. ; KIDA, Y. ; KINJO, R. ; McNEIL, B. W. J. ; TANAKA, T. ; THOMPSON, N. ; TIBAI, Z. ; TÓTH, G. ; GORYASHKO, V.: Attosecond single-cycle undulator light: a review. In: *Rep. Prog. Phys.* 82 (2019), Nr. 025901. DOI: [10.1088/1361-6633/aafa35](https://doi.org/10.1088/1361-6633/aafa35) 84
- [MUK⁺06] MATSUMOTO, M. ; UEDA, K. ; KUKK, E. ; YOSHIDA, H. ; TANAKA, T. ; KITAJIMA, M. ; TANAKA, H. ; TAMENORI, Y. ; KURAMOTO, K. ; EHARA, M. ; NAKATSUJI, H.: Vibrationally resolved C and O 1s photoelectron spectra of carbon monoxides. In: *Chem. Phys. Lett.* 417 (2006), Nr. 89. DOI: [10.1016/j.cplett.2005.09.094](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.09.094) 196
- [MWR⁺71] MANTZ, A. W. ; WATSON, J. K. G. ; RAO, K. N. ; ALBRITTON, D. L. ; SCHMELTEKOPF, A. L. ; ZARE, R. N.: Rydberg-Klein-Rees potential for the $X^1\Sigma^+$ state of the CO molecule. In: *J. Mol. Spectrosc.* 39 (1971), Nr. 180. DOI: [10.1016/0022-2852\(71\)90292-X](https://doi.org/10.1016/0022-2852(71)90292-X) 13
- [NAS11] NASA: *Seeing Red*. 2011. – [Flickr](https://www.flickr.com/photos/nasa/5444444444/), (CC BY 2.0) 5
- [New31] NEWTON, I.: *Opticks: or, A Treatise of the Reflexions, Refractions, Inflexions and Colours of Light*. New York : Dover Publications, Inc., 1931. – Based on the fourth edition London, 1730 1
- [Nie77] NIEHAUS, A.: Analysis of post-collision interactions in Auger processes following near-threshold inner-shell photoionization. In: *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* 10 (1977), Nr. 10. DOI: [10.1088/0022-3700/10/10/014](https://doi.org/10.1088/0022-3700/10/10/014) 52, 53, 54, 59, 60, 142
- [NM12] NICOLAS, C. ; MIRON, C.: Lifetime broadening of core-excited and -ionized states. In: *J. Electron Spectrosc.* 185 (2012), Nr. 267. DOI: [10.1016/j.elspec.2012.05.008](https://doi.org/10.1016/j.elspec.2012.05.008) 34, 36, 43, 194, 195, 196
- [NRBE94] NEEB, M. ; RUBENSSON, J.-E. ; BIERMANN, M. ; EBERHARDT, W.: Coherent excitation of vibrational wave functions observed in core hole decay spectra of O₂, N₂ and CO. In: *J. Electron Spectrosc.* 67 (1994), Nr. 261. DOI: [10.1016/0368-2048\(93\)02050-V](https://doi.org/10.1016/0368-2048(93)02050-V) 227

- [OAS⁺95] OSBORNE, S. J. ; AUSMEES, A. ; SVENSSON, S. ; KIVIMÄKI, A. ; SAIRANEN, O.-P. ; BRITO, A. N. ; AKSELA, H. ; AKSELA, S.: The vibrationally resolved participator Auger spectra of selectively excited $C1s(2\sigma)^{-1}2\pi^1$ vibrational states in carbon monoxide. In: *J. Chem. Phys.* 102 (1995), Nr. 19, S. 7317–7324. DOI: [10.1063/1.469043](https://doi.org/10.1063/1.469043) 146, 196
- [Ogu83] OGURTSOV, G. N.: Auger line shift due to the post-collision interaction at large excess energies. In: *J. Phys. B* 16 (1983), Nr. L 745. DOI: [10.1088/0022-3700/16/23/009](https://doi.org/10.1088/0022-3700/16/23/009) 52, 60
- [PBD⁺98] PRINCE, K. C. ; BLYTH, R. R. ; DELAUNAY, R. ; ZITNIK, M. ; KREMPASKY, J. ; SLEZAK, J. ; CAMILLONI, R. ; AVALDI, L. ; CORENO, M. ; STEFANI, G. ; FURLANI, C. ; SIMONE, M. de ; STRANGES, S.: The gas-phase photoemission beamline at Elettra. In: *J. Synchrotron Rad.* 5 (1998), Nr. 565. DOI: [10.1107/S090904959800065X](https://doi.org/10.1107/S090904959800065X) 128
- [PDM12a] PLÉSIAT, E. ; DECLEVA, P. ; MARTÍN, F.: Vibrational branching ratios in the photoelectron spectra of N_2 and CO: interference and diffraction effects. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012), Nr. 10853. DOI: [10.1039/c2cp40693d](https://doi.org/10.1039/c2cp40693d) 159
- [PDM12b] PLÉSIAT, E. ; DECLEVA, P. ; MARTÍN, F.: Vibrationally resolved photoelectronangular distributions from randomly oriented and fixed-in-space N_2 and CO molecules. In: *J. Phys. B* 45 (2012), Nr. 194008. DOI: [10.1088/0953-4075/45/19/194008](https://doi.org/10.1088/0953-4075/45/19/194008) 31, 158, 163, 164, 169
- [Pia99] PIANCASTELLI, M. N.: The neverending story of shape resonances. In: *J. Electron Spectrosc.* 100 (1999), Nr. 167. DOI: [10.1016/S0368-2048\(99\)00046-8](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(99)00046-8) 32, 33
- [PKJ⁺13] PITZER, M. ; KUNITSKI, M. ; JOHNSON, A. S. ; JAHNKE, T. ; SANN, H. ; STURM, F. ; SCHMIDT, L. Ph. H. ; SCHMIDT-BÖCKING, H. ; DÖRNER, R. ; STÖHNER, J. ; KIEDROWSKI, J. ; REGGELIN, M. ; MARQUARDT, S. ; SCHIESSER, A. ; BERGER, R. ; SCHÖFFLER, M. S.: Direct Determination of Absolute Molecular Stereochemistry in Gas Phase by Coulomb Explosion Imaging. In: *Science* 341 (2013), Nr. 1096. DOI: [10.1126/science.1240362](https://doi.org/10.1126/science.1240362) 77
- [PLF⁺07] PÜTTNER, R. ; LIU, X.-J. ; FUKUZAWA, H. ; TANAKA, T. ; HOSHINO, M. ; TANAKA, H. ; HARRIES, J. ; TAMENORI, Y. ; CARRAVETTA, V. ; UEDA, K.: Potential energy curves of the quasi-stable states of CO^{2+} determined using Auger spectroscopy. In: *Chem. Phys. Lett.* 445 (2007), Nr. 1, S. 6–11. DOI: [10.1016/j.cplett.2007.07.030](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.07.030) 44, 160, 202, 204, 214, 218
- [PNK⁺97] PIANCASTELLI, M. N. ; NEEB, M. ; KIVIMÄKI, A. ; KEMPGENS, B. ; KÖPPE, H. M. ; MAIER, K. ; BRADSHAW, A. M. ; FINK, R. F.: Vibrationally resolved $1s \rightarrow 2\pi$

- decay spectra of CO at the C and O K-edges: experiment and theory. In: *J. Phys. B* 30 (1997), Nr. 5677. DOI: [10.1088/0953-4075/30/24/008](https://doi.org/10.1088/0953-4075/30/24/008) 35
- [PVK⁺99] PRINCE, K. C. ; VONDRÁČEK, M. ; KARVONEN, J. ; CORNEO, M. ; CAMILLONI, R. ; AVALDI, L. ; SIMONE, M. de: A critical comparison of selected 1s and 2p core hole widths. In: *J. Electron Spectrosc.* 101–103 (1999), Nr. 141. DOI: [10.1016/S0368-2048\(98\)00436-8](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(98)00436-8) 127
- [RBC⁺05] ROLLES, D. ; BRAUNE, M. ; CVEJANOVIĆ, S. ; GESSNER, O. ; HENTGES, R. ; KORICA, S. ; LANGER, B. ; LISCHKE, T. ; PRÜMPER, G. ; REINKÖSTER, A. ; VIEFHAUS, J. ; ZIMMERMANN, B. ; MCKOY, V. ; BECKER, U.: Isotope-induced partial localization of core electrons in the homonuclear molecule N₂. In: *Nature* 437 (2005), Nr. 711. DOI: [10.1038/nature04040](https://doi.org/10.1038/nature04040) 46, 165, 168, 237
- [Rea75] READ, F. H.: Displaced Electron Energies and the “Shake-Down” Effect. In: *Rad. Res.* 64 (1975), Nr. 1, S. 23–36. DOI: [10.2307/3574166](https://doi.org/10.2307/3574166) 53, 62
- [RJS⁺12] ROBICHEAUX, F. ; JONES, M. P. ; SCHÖFFLER, M. ; JAHNKE, T. ; KREIDI, K. ; TITZE, J. ; STUCK, C. ; DÖRNER, R. ; BELKACEM, A. ; WEBER, Th. ; LANDERS, A. L.: Calculated and measured angular correlation between photoelectrons and Auger electrons from K-shell ionization. In: *J. Phys. B* 45 (2012), Nr. 175001. DOI: [10.1088/0953-4075/45/17/175001](https://doi.org/10.1088/0953-4075/45/17/175001) 67, 232
- [RKK⁺93] RANDALL, K. J. ; KILCOYNE, A. L. D. ; KÖPPE, H. M. ; FELDHAUS, J. ; BRADSHAW, A. M. ; RUBENSSON, J.-E. ; EBERHARDT, W. ; XU, Z. ; JOHNSON, P. D. ; MA, Y.: Photon Energy Dependence of the High Resolution C 1s Photoelectron Spectrum of CO in the Threshold Region. In: *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993). DOI: [10.1103/PhysRevLett.71.1156](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.71.1156) 28
- [RM86] RUSSEK, A. ; MELHORN, W.: Post-collision interaction and the Auger lineshape. In: *J. Phys. B* 19 (1986), Nr. 6, S. 911. DOI: [10.1088/0022-3700/19/6/013](https://doi.org/10.1088/0022-3700/19/6/013) 53, 60, 62
- [Rob12] ROBICHEAUX, F.: Time propagation of extreme two-electron wavefunctions. In: *J. Phys. B* 45 (2012), Nr. 135007. DOI: [10.1088/0953-4075/45/13/135007](https://doi.org/10.1088/0953-4075/45/13/135007) 53
- [Roe06] ROENTDEK HANDELS GMBH (Hrsg.): *CoboldPC user manual*. 6.2.90.2. Im Vogelshaag 8, 65579 Kelkheim-Ruppertshain: RoentDek Handels GmbH, Mai 2006 117
- [Roe15] ROENTDEK HANDELS GMBH (Hrsg.): *TDC8HP System Manual*. 11.0.1505.1. Im Vogelshaag 8, 65579 Kelkheim-Ruppertshain: RoentDek Handels GmbH, Mai 2015 116

- [Roe19a] ROENTDEK HANDELS GMBH (Hrsg.): *MCP Delay Line Detector Manual*. 11.0.1906.1. Im Vogelshaag 8, 65579 Kelkheim-Ruppertshain: RoentDek Handels GmbH, Juni 2019 [114](#), [118](#)
- [Roe19b] ROENTDEK HANDELS GMBH (Hrsg.): *The RoentDek Constant Fraction Discriminators CFD8c, CFD7x, CFD4c, CFD1c and CFD1x*. 11.0.1901.1. Im Vogelshaag 8, 65579 Kelkheim-Ruppertshain: RoentDek Handels GmbH, Januar 2019 [116](#)
- [Roe19c] ROENTDEK HANDELS GMBH (Hrsg.): *The RoentDek FAMP8, (D)FAMP6, PreFAMP6, FAMP3, FAMP1+, BFAMP3 and bFAMP1*. 11.0.1901.1. Im Vogelshaag 8, 65579 Kelkheim-Ruppertshain: RoentDek Handels GmbH, Januar 2019 [116](#)
- [SAK75] SIEGBAHN, H. ; ASPLUND, L. ; KELFVE, P.: The auger Electron Spectrum of Water Vapour. In: *Chem. Phys. Lett.* 35 (1975), Nr. 3, S. 330–335. DOI: [10.1016/0009-2614\(75\)85615-6](#) [36](#)
- [SAOY95] SHIGEMASA, E. ; ADACHI, J. ; OURA, M. ; YAGISHITA, A.: Angular Distributions of $1s\sigma$ Photoelectrons from Fixed-in-Space N_2 Molecules. In: *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995), Nr. 3. DOI: [10.1103/PhysRevLett.74.359](#) [30](#), [31](#), [32](#), [166](#)
- [SBF⁺08] SORENSEN, S. L. ; BØRVE, K. J. ; FEIFEL, R. ; FANIS, A. de ; UEDA, K.: The O $1s$ photoelectron spectrum of molecular oxygen revisited. In: *J. Phys. B* 41 (2008), Nr. 095101. DOI: [10.1088/0953-4075/41/9/095101](#) [44](#), [46](#), [47](#), [185](#), [194](#), [222](#), [223](#), [224](#)
- [SBF⁺12] SCHÜTTE, B. ; BAUCH, S. ; FRÜHLING, U. ; WIELAND, M. ; GENSCHE, M. ; PLÖNJES, E. ; GAUMNITZ, T. ; AZIMA, A. ; BONITZ, M. ; DRESCHER, M.: Evidence for Chirped Auger-Electron Emission. In: *Phys. Rev. Lett.* 108 (2012), Nr. 253003. DOI: [10.1103/PhysRevLett.108.253003](#) [70](#)
- [Sch49] SCHWINGER, J.: On the Classical Radiation of Accelerated Electrons. In: *Phys. Rev.* 75 (1949), Nr. 12. DOI: [10.1103/PhysRev.75.1912](#) [82](#)
- [SCJD04] SEMENOV, S. K. ; CHEREPKOV, N. A. ; JAHNKE, T. ; DÖRNER, R.: Theoretical study of vibrationally resolved photoionization for the C K-shell of the CO molecule. In: *J. Phys. B* 37 (2004), Nr. 1331. DOI: [10.1088/0953-4075/37/6/015](#) [159](#)
- [SCM⁺06] SEMENOV, S. K. ; CHEREPKOV, N. A. ; MATSUMOTO, M. ; FUJIWARA, K. ; UEDA, K. ; KUKK, E. ; TAHARA, F. ; SUNAMI, T. ; YOSHIDA, H. ; TANAKA, T. ; NAKAGAWA, K. ; KITAJIMA, M. ; TANAKA, H. ; FANIS, A. D.: Vibrationally resolved photoionization of the $1\sigma_g$ and $1\sigma_u$ shells of N_2 molecule. In: *J. Phys. B* 39 (2006), Nr. 375. DOI: [10.1088/0953-4075/39/2/012](#) [238](#), [248](#), [249](#)

- [SGG⁺97] SKYTT, P. ; GLANS, P. ; GUNNELIN, K. ; GUO, J. ; NORDGREN, J.: Lifetime-vibrational interference effects in the resonantly excited x-ray-emission spectra of CO. In: *Phys. Rev. A* 55 (1997), Nr. 1. DOI: [10.1103/PhysRevA.55.146](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.55.146) 38
- [SHP⁺01] STOLTE, W. C. ; HANSEN, D. L. ; PIANCASTELLI, M. N. ; LOPEZ, I. D. ; RIZVI, A. ; HEMMERS, O. ; WANG, H. ; SCHLACHTER, A. A. ; LUBELL, M. S. ; LINDLE, D. W.: Anionic Photofragmentation of CO: A Selective Probe of Core-Level Resonances. In: *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001), Nr. 20. DOI: [10.1103/PhysRevLett.86.4504](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.4504) 127
- [Sie81] SIEGBAHN, K. M.: *Electron Spectroscopy for Atoms, Molecules and Condensed Matter*. Nobel Lecture, 1981. – [NobelPrize.org](https://www.nobelprize.org) 6, 75
- [Sis18] SISOURAT, N.: *Natürliche Linienbreiten für 1s-Lochzustände des CO-Moleküls für unterschiedliche internukleare Abstände*. 2018. – private Kommunikation 213
- [SJC⁺12] SCHMIDT, L. Ph. H. ; JAHNKE, T. ; CZASCH, A. ; SCHÖFFLER, M. ; SCHMIDT-BÖCKING, H. ; DÖRNER, R.: Spatial Imaging of the H₂⁺ Vibrational Wave Function at the Quantum Limit. In: *Phys. Rev. Lett.* 108 (2012), Nr. 073202. DOI: [10.1103/PhysRevLett.108.073202](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.073202) 41, 42, 77
- [SJT⁺11] SCHOEFFLER, M. S. ; JAHNKE, T. ; TITZE, J. ; PETRIDES, N. ; COLE, K. ; SCHMIDT, L. Ph. H. ; CZASCH, A. ; JAGUTZKI, O. ; WILLIAMS, J. B. ; COCKE, C. L. ; OSIPOV, T. ; LEE, S. ; PRIOR, M. H. ; BELKACEM, A. ; LANDERS, A. L. ; SCHMIDT-BÖCKING, H. ; DÖRNER, R. ; WEBER, Th.: Matter wave optics perspective at molecular photoionization: K-shell photoionization and Auger decay of N₂. In: *New J. Phys.* 13 (2011), Nr. 095013. DOI: [10.1088/1367-2630/13/9/095013](https://doi.org/10.1088/1367-2630/13/9/095013) 248
- [SLM⁺05] SAITO, N. ; LIU, X.-J. ; MORISHITA, Y. ; PRÜMPER, G. ; MACHIDA, M. ; OURA, M. ; YAMAOKA, H. ; TAMENORI, Y. ; KOYANO, I. ; SUZUKI, I. H. ; UEDA, K.: Vibrationally resolved molecular-frame angular distribution of O 1s photoelectrons from CO₂ molecules. In: *Phys. Rev. A* 72 (2005), Nr. 042717. DOI: [10.1103/PhysRevA.72.042717](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.72.042717) 171, 173, 174, 176, 253
- [SMN88] STRATEN, P. van d. ; MÖRGENSTERN, R. ; NIEHAUS, A.: Angular dependent post-collision interaction in Auger processes. In: *Z. Phys. D* 8 (1988), S. 35–45. DOI: [10.1007/BF01384521](https://doi.org/10.1007/BF01384521) 53, 60, 61, 67, 68, 228
- [SR87] SAMBE, H. ; RAMAKER, D. E.: The σ^- selection rule in electron attachment and autoionization of diatomic molecules. In: *Chem. Phys. Lett.* 139 (1987), Nr. 5. DOI: [10.1016/0009-2614\(87\)80578-X](https://doi.org/10.1016/0009-2614(87)80578-X) 183

- [SSG01] SAWHNEY, K. J. S. ; SENF, F. ; GUDAT, W.: PGM beamline with constant energy resolution mode for U49-2 undulator at BESSY-II. In: *Nucl. Instrum. Meth. A* 467 (2001), Nr. 466. DOI: [10.1016/S0168-9002\(01\)00360-6](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(01)00360-6) 83, 84, 85
- [SSL⁺09] STURM, F. P. ; SCHÖFFLER, M. ; LEE, S. ; OSIPOV, T. ; NEUMANN, N. ; KIM, H.-K. ; KIRSCHNER, S. ; RUDEK, B. ; WILLIAMS, J. B. ; DAUGHETEE, J. D. ; COCKE, C. L. ; UEDA, K. ; LANDERS, A. L. ; WEBER, Th. ; PRIOR, M. H. ; BELKACEM, A. ; DÖRNER, R.: Photoelectron and Auger-electron angular distributions of fixed-in-space CO₂. In: *Phys. Rev. A* 80 (2009), Nr. 032506. DOI: [10.1103/PhysRevA.80.032506](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.80.032506) 182
- [SST⁺10] SEMENOV, S. K. ; SCHÖFFLER, M. S. ; TITZE, J. ; PETRIDES, N. ; JAHNKE, T. ; COLE, K. ; SCHMIDT, L. Ph. H. ; CZASCH, A. ; AKOURY, D. ; JAGUTZKI, O. ; WILLIAMS, J. B. ; OSIPOV, T. ; LEE, S. ; PRIOR, M. H. ; BELKACEM, A. ; LANDERS, A. L. ; SCHMIDT-BÖCKING, H. ; WEBER, Th. ; CHEREPKOV, N. A. ; DÖRNER, R.: Auger decay of 1σ_g and 1σ_u hole states of the N₂ molecule: Disentangling decay routes from coincidence measurements. In: *Phys. Rev. A* 81 (2010), Nr. 043426. DOI: [10.1103/PhysRevA.81.043426](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.81.043426) 46, 184, 185, 187, 220, 221, 238, 239, 244, 245, 246
- [STP⁺08] SCHÖFFLER, M. S. ; TITZE, J. ; PETRIDES, N. ; JAHNKE, T. ; COLE, K. ; SCHMIDT, L. Ph. H. ; CZASCH, A. ; AKOURY, D. ; JAGUTZKI, O. ; WILLIAMS, J. B. ; CHEREPKOV, N. A. ; SEMENOV, S. K. ; MCCURDY, C. W. ; RESCIGNO, T. N. ; COCKE, C. L. ; OSIPOV, T. ; LEE, S. ; PRIOR, M. H. ; BELKACEM, A. ; LANDERS, A. L. ; SCHMIDT-BÖCKING, H. ; WEBER, Th. ; DÖRNER, R.: Ultrafast Probing of Core Hole Localization in N₂. In: *Science* 320 (2008), Nr. 920. DOI: [10.1126/science.1154989](https://doi.org/10.1126/science.1154989) 238, 239, 245, 248, 249
- [SUF⁺05] SAITO, N. ; UEDA, K. ; FANIS, A. D. ; KUBOZUKA, K. ; MACHIDA, M. ; KOYANO, I. ; DÖRNER, R. ; CZASCH, A. ; SCHMIDT, L. ; CASSIMI, A. ; WANG, K. ; ZIMMERMANN, B. ; MCKOY, V.: Molecular frame photoelectron angular distribution for oxygen 1s photoemission from CO₂ molecules. In: *J. Phys. B* 38 (2005), Nr. L277. DOI: [10.1088/0953-4075/38/17/L01](https://doi.org/10.1088/0953-4075/38/17/L01) 44, 170, 171
- [TAÅ⁺87] TULKKI, J. ; ARMEN, G. B. ; ÅBERG, T. ; CRASEMANN, B. ; CHEN, M. H.: Quantum Theory of Post-Collision Interaction in Inner-Shell Photoionization. In: *Z. Phys. D* 5 (1987), Nr. 241. DOI: [10.1007/BF01436929](https://doi.org/10.1007/BF01436929) 53, 63
- [TKA⁺09] THOMPSON, A. C. ; KIRZ, J. ; ATTWOOD, D. T. ; GULLIKSON, E. M. ; HOWELLS, M. R. ; KORTRIGHT, J. B. ; LIU, Y. ; ROBINSON, A. L. ; UNDERWOOD, J. H. ; KIM, K.-J. ; LINDAU, I. ; PIANETTA, P. ; WINICK, H. ; WILLIAMS, G. P. ; SCOFIELD, J. H.: *X-Ray Data Booklet*. Lawrence Berkeley National Laboratory,

University of California, Berkeley, California 94720 : Center for X-Ray Optics, Advanced Light Source, 2009 [136](#)

- [TMFSM96] TEJEDA, G. ; MATÉ, B. ; FERNÁNDEZ-SÁNCHEZ, J. M. ; MONTERO, S.: Temperature and Density Mapping of Supersonic Jet Expansions Using Linear Raman Spectroscopy. In: *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996), Nr. 1. DOI: [10.1103/PhysRevLett.76.34](#) [92](#)
- [Tri17] TRINTER, Florian: *Zeitliche Entwicklung des Interatomic und Intermolecular Coulombic Decay*, Fachbereich Physik, Goethe-Universität Frankfurt am Main, Diss., 2017 [71](#), [232](#)
- [TWW⁺13] TRINTER, F. ; WILLIAMS, J. B. ; WELLER, M. ; WAITZ, M. ; PITZER, M. ; VOIGTSBERGER, J. ; SCHOBER, C. ; KASTIRKE, G. ; MÜLLER, C. ; GOIHL, C. ; BURZYNSKI, P. ; WIEGANDT, F. ; BAUER, T. ; WALLAUER, R. ; SANN, H. ; KALININ, A. ; SCHMIDT, L. Ph. H. ; SCHÖFFLER, M. ; SISOURAT, N. ; JAHNKE, T.: Evolution of Interatomic Coulombic Decay in the Time Domain. In: *Phys. Rev. Lett.* 111 (2013), Nr. 093401. DOI: [10.1103/PhysRevLett.111.093401](#) [71](#)
- [UBJ⁺08] ULRICH, V. ; BARTH, S. ; JOSHI, S. ; LISCHKE, T. ; BRADSHAW, A. M. ; HERGENHAHN, U.: Separating the Vibrationally Resolved Auger Decay Channels for a CO Core Hole State. In: *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008), Nr. 143003. DOI: [10.1103/PhysRevLett.100.143003](#) [203](#), [204](#), [207](#)
- [Wei01] WEISSBÄCKER, Christoph: *Elektrostatische Korrektur der chromatischen und sphärischen Aberration von Teilchenlinsen*, Technische Universität Darmstadt, Diss., 2001 [99](#)
- [Wei08] WEIDNER, H.: *Spektrum von Quecksilberdampf*. 2008. – [Wikimedia Commons](#) [7](#)
- [WJH⁺01] WEBER, Th. ; JAGUTZKI, O. ; HATTASS, M. ; STAUDTE, A. ; NAUERT, A. ; SCHMIDT, L. ; PRIOR, M. H. ; LANDERS, A. L. ; BRÄUNING-DEMIAN, A. ; BRÄUNING, H. ; COCKE, C. L. ; OSIPOV, T. ; ALI, I. ; NO, R. Díez M. ; ROLLES, D. ; ABAJO, F. J. G. ; FADLEY, C. S. ; HOVE, M. A. V. ; CASSIMI, A. ; SCHMIDT-BÖCKING, H. ; DÖRNER, R.: K-shell photoionization of CO and N₂: is there a link between the photoelectron angular distribution and the molecular decay dynamics? In: *J. Phys. B* 34 (2001), Nr. 3669. DOI: [10.1088/0953-4075/34/18/305](#) [43](#), [154](#), [165](#), [206](#), [207](#)
- [WM55] WILEY, W. C. ; McLAREN, I. H.: Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution. In: *Rev. Sci. Instr.* 26 (1955), Nr. 12. DOI: [10.1063/1.1715212](#) [99](#)

LITERATURVERZEICHNIS

- [WRB93] WILLIAMS, D. L. ; READ, F. H. ; BOWRING, N. J.: Defocussing of Charged Particle Beams Transmitted Through Meshes. In: *XVII ICPEAC in Aarhus 1993 Abstracts* Bd. Volume II, 1993, S. 811 [111](#)
- [WSR14] WANG, Q. ; SHEINERMAN, S. ; ROBICHEAUX, F.: Comparison of different quantum mechanical methods for inner atomic shell photo-ionization followed by Auger decay. In: *J. Phys. B* 47 (2014), Nr. 215003. DOI: [10.1088/0953-4075/47/21/215003](https://doi.org/10.1088/0953-4075/47/21/215003) 53
- [WWB⁺03] WEBER, Th. ; WECKENBROCK, M. ; BALSER, M. ; SCHMIDT, L. ; JAGUTZKI, O. ; ARNOLD, W. ; HOHN, O. ; SCHÖFFLER, M. ; ARENHOLZ, E. ; YOUNG, T. ; OSIPOV, T. ; FOUCAR, L. ; FANIS, A. D. ; NO, R. Díez M. ; SCHMIDT-BÖCKING, H. ; COCKE, C. L. ; PRIOR, M. H. ; DÖRNER, R.: Auger Electron Emission from Fixed-in-Space CO. In: *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003), Nr. 15. DOI: [10.1103/PhysRevLett.90.153003](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.153003) 34, 187
- [ZZF⁺04] ZANGRANDO, M. ; ZACCHIGNA, M. ; FINAZZI, M. ; COCCO, D. ; ROCHOW, R. ; PARMIGIANI, F.: Polarized high-brilliance and high-resolution soft x-ray source at ELETTRA: The performance of beamline BACH. In: *Rev. Sci. Instrum.* 75 (2004), Nr. 1. DOI: [10.1063/1.1634355](https://doi.org/10.1063/1.1634355) 127

DANKSAGUNG

Die Danksagung ist in der Online-Version nicht verfügbar.

LEBENS LAUF

Der Lebenslauf ist in der Online-Version nicht verfügbar.