

---

# Fluoreszenzspektroskopie an Clustern & Flüssigkeiten

–

## Untersuchung interatomarer und intermolekularer Prozesse in dichten Medien

### Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors  
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

Vorgelegt im Fachbereich 10 - Mathematik & Naturwissenschaften  
der Universität Kassel

**Vorgelegt von:** Dipl. Phys. Andreas Hans

**Gutachter:** Prof. Dr. Arno Ehresmann  
Dr. Uwe Hergenahn

**Prüfer:** Prof. Dr. Philipp V. Demekhin  
Prof. Dr. Thomas Giesen

**Tag der Disputation:** 26. Januar 2018

---



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen: Physik und Experiment</b>	<b>5</b>
2.1	Atomphysik . . . . .	5
2.1.1	Edelgase . . . . .	9
2.2	Chemische Bindungen: Moleküle . . . . .	10
2.2.1	Das Wassermolekül . . . . .	14
2.3	Cluster . . . . .	18
2.4	Wechselwirkung von Licht und Materie . . . . .	23
2.5	Zerfälle von angeregten Systemen . . . . .	28
2.5.1	Zerfälle in Atomen und Molekülen . . . . .	28
2.5.2	Zerfallskanäle in Clustern . . . . .	30
2.5.3	Flüssigkeiten . . . . .	37
2.5.4	Bedeutung für mögliche Anwendungen . . . . .	38
2.6	Synchrotronstrahlung . . . . .	40
2.7	Fluoreszenzspektroskopie . . . . .	43
2.7.1	PIFS-Aufbau . . . . .	43
2.7.2	Einzelphotonendetektion . . . . .	46
2.7.3	Datenaufnahme und -analyse . . . . .	49
<b>3</b>	<b>Edelgascluster</b>	<b>53</b>
3.1	Produktion von Edelgasclustern . . . . .	54
3.2	Stand der Forschung . . . . .	56
3.3	Identifizierung von interatomaren Zerfallsprozessen in Edelgasclustern durch Fluoreszenzmessungen . . . . .	57
3.3.1	Simultane Detektion von Elektronen und Lumineszenz . . . . .	57
3.3.2	Resonanter ICD in Neonclustern . . . . .	59
3.3.3	Clusterspezifische Zerfallskanäle: Absolute Wirkungsquerschnitte	62
3.3.4	Fluoreszenzkaskaden aus ICD-Endzuständen . . . . .	69

3.3.5	Fluoreszenzquenching durch ICD . . . . .	72
3.3.6	Coulomb-Explosion nach resonantem ICD . . . . .	73
3.3.7	Separation von Cluster- und Monomer-Signal durch zeitaufgelöste Messungen . . . . .	74
3.3.8	Zwischenfazit zum ICD in Neonclustern . . . . .	76
3.4	Strahlender Ladungstransfer (RCT) . . . . .	78
3.4.1	Zwischenfazit zum RCT . . . . .	87
<b>4</b>	<b>Wasser</b>	<b>89</b>
4.1	Gasförmiges Wasser . . . . .	90
4.1.1	Fluoreszenz nach Anregung von Wassermolekülen . . . . .	90
4.1.2	Anregungen von Valenzelektronen . . . . .	91
4.1.3	Lyman-Emission nach Innerschalenanregung . . . . .	97
4.1.4	Zwischenfazit zu gasförmigem Wasser . . . . .	98
4.2	Wassercluster . . . . .	100
4.2.1	Zur Produktion von Wasserclustern . . . . .	100
4.2.2	Konstruktion einer Wassercluster-Quelle . . . . .	101
4.2.3	Inbetriebnahme und Test der Quelle mittels Massenspektrometrie	107
4.2.4	Funktionstest der Quelle durch Elektronenausbeute-Funktionen	110
4.2.5	Fluoreszenzexperimente . . . . .	112
4.2.6	Röntgenfluoreszenz oder Ionen-Artefakt? . . . . .	114
4.2.7	Gemischte Cluster . . . . .	118
4.2.8	Zwischenfazit zu Wasserclustern . . . . .	120
4.3	Flüssiges Wasser . . . . .	121
4.3.1	Kombination von Mikrojet und Fluoreszenzspektrometer . . .	121
4.3.2	Fluoreszenzmessungen an flüssigem Wasser . . . . .	123
4.3.3	Zwischenfazit zu flüssigem Wasser . . . . .	129
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>131</b>
<b>6</b>	<b>Anhang</b>	<b>135</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>142</b>
	<b>Veröffentlichungen des Autors</b>	<b>157</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>161</b>

# Kapitel 1 | Einleitung

Die Reaktion von Materie auf die Bestrahlung mit hochenergetischem Licht ist in vielen Bereichen der Naturwissenschaften von grundlegendem Interesse. Das Verständnis von fundamentalen Wechselwirkungsprozessen bildet die Basis der Atom- und Molekülphysik, Photochemie und Strahlungsbiologie.

Ein häufiges Vorgehen zur experimentellen Untersuchung grundlegender Mechanismen ist die Präparation von Proben, die in höchstem Maße von der Umgebung isoliert sind, um alle äußeren Einflüsse auszuschließen. Im Jahr 1997 wurde jedoch ein neuartiger Zerfallskanal vorhergesagt, der erst durch Wechselwirkung eines Atoms oder Moleküls mit seiner Umgebung ermöglicht wird, und damit insbesondere auch in natürlich vorkommenden Systemen relevant ist. Bei dem sogenannten „Interatomaren/Intermolekularen Coulomb-Zerfall“ (ICD) handelt es sich um einen nichtlokalen Autoionisationsprozess. Im Unterschied zu „gewöhnlichen“ Autoionisationsprozessen tritt der Interatomare Coulomb-Zerfall zwischen Einheiten eines gebundenen Systems auf, dessen Bindung so schwach ist, dass sie kaum Einfluss auf die elektronische Struktur der einzelnen Einheiten hat. Beispiele für solche Systeme sind van-der-Waals gebundene Edelgascluster oder die Netzwerke aus Wasserstoffbrückenbindungen von flüssigem und festem Wasser.

Um Anregungs- und Zerfallsmechanismen bei der Wechselwirkung von unterschiedlichen Systemen mit Röntgenlicht auf elementarer Ebene zu untersuchen, stehen der Atom- und Molekülphysik verschiedene Methoden zur Verfügung. Das älteste experimentelle Verfahren, dessen Anwendung letztlich die Entwicklung der nicht-klassischen Theorien einleitete und damit die moderne Physik begründete, ist die Lumineszenzspektroskopie. Darunter versteht man die Analyse der von einem Stoff emittierten Spektrallinien und den damit verbundenen Erkenntnisgewinn über dessen Eigenschaften.

In jüngster Vergangenheit wurden Methoden entwickelt, die eine vollständige Rekonstruktion von Licht-Materie-Wechselwirkungen erlauben. Bei der Vielteilchen-Koinzidenzspektroskopie werden oft *alle* Reaktionsprodukte mit vollständiger Information über ihren Impuls detektiert. Experimente mit dieser Technik ermöglichten

bereits Erkenntnisse von beeindruckender Vollständigkeit und Präzision. Dank dieser fortschrittlichen Technik wurde der Interatomare Coulomb-Zerfall Anfang des 21. Jahrhunderts experimentell nachgewiesen.

Neben dem Erkenntnisgewinn ist es auch Teil der Grundlagenforschung, Anwendungsmöglichkeiten aufzuzeigen und gegebenenfalls zu entwickeln. Bei der Untersuchung des Interatomaren Coulomb-Zerfalls stellte sich heraus, dass es sich um einen fundamentalen Zerfallsprozess in sehr unterschiedlichen Systemen handelt. Dabei sind typische Produkte des Zerfalls langsame Elektronen, von denen eine erbgutschädigende Wirkung bekannt ist. Dieses Resultat warf schnell die Frage nach der strahlungsbiologischen Relevanz des Prozesses auf. Insbesondere eine mögliche medizinische Anwendung in der Strahlentherapie zur Zerstörung bösartiger Zellen wird derzeit diskutiert. Um eine Untersuchung der Relevanz in biologischen Prozessen zu ermöglichen, wird in der aktuellen Forschung der Weg von prototypischen, künstlichen Proben hin zu realistischen Umgebungen angestrebt.

Die Vielteilchen-Koinzidenzspektroskopie bedient sich der Detektion geladener Teilchen, deren Ablenkbarkeit durch magnetische und elektrische Felder sie sich zunutze macht. Zwei Randbedingungen dieser Methode können bei der Untersuchung von realistischen Proben im Wege stehen: die für den Detektorenbetrieb erforderlichen Ultrahochvakuumbedingungen und die geringe freie Weglänge geladener Teilchen in dichter Materie. Letzteres verhindert, dass geladene Reaktionsprodukte aus dem Inneren einer Probe zu einem Detektor gelangen können.

In der Arbeitsgruppe von Prof. Arno Ehresmann an der Universität Kassel wird Fluoreszenzspektroskopie zur Untersuchung quantenmechanischer Effekte in Atomen und Molekülen eingesetzt. Die Detektion von Photonen bietet große Vorteile gegenüber der Messung von geladenen Teilchen im Hinblick auf die Anwendbarkeit auf dichte Proben: viele davon sind für optische Strahlung transparent und für die Photonendetektion muss sich die Probe nicht zwangsläufig im Vakuum befinden.

Das Ziel dieser Arbeit war es, Fluoreszenzspektroskopie zur systematischen Untersuchung von interatomaren und intermolekularen Effekten in schwach gebundenen Systemen einzusetzen und somit eine zur Messung geladener Teilchen komplementäre Detektionsmethode anzuwenden. In Zusammenarbeit mit Gruppen, die auf Experimente mit Cluster- und Flüssigkeitsstrahlen spezialisiert sind, sollte zunächst die Anwendbarkeit der Methode demonstriert werden. Dazu wurde die Untersuchung eines exemplarischen Prozesses in prototypischen Edelgasclustern ausgewählt. Anschließend sollte das Probenspektrum auf Cluster von Flüssigkeiten und flüssige Proben erweitert werden.

## Struktur dieser Arbeit

In Kapitel 2 werden zunächst die Grundlagen vorgestellt, die zum Verständnis der durchgeführten Experimente und dargestellten Ergebnisse erforderlich sind. Dazu zählen ein Überblick über die wichtigsten Grundbegriffe der Atom-, Molekül- und Clusterphysik und der Licht-Materie-Wechselwirkung sowie eine Einführung in die bisherigen Arbeiten zu interatomaren und intermolekularen Prozessen in schwach gebundenen Systemen. Auch die experimentellen Grundlagen werden hier vorgestellt.

Kapitel 3 befasst sich mit den durchgeführten Experimenten an Edelgasclustern, die als Prototypsysteme eine wichtige Rolle spielen, um Prozesse auf fundamentaler, atomarer Basis zu untersuchen und zu verstehen. Die Ergebnisse der Experimente sind thematisch in Abschnitte gegliedert.

Die experimentellen Entwicklungen, die für die Anwendung der Fluoreszenzspektroskopie-Methode auf Cluster von Flüssigkeiten und flüssige Proben erforderlich sind, werden in Kapitel 4 vorgestellt. Nach einem einleitenden Referenzexperiment an gasförmigem Wasser wird die Konstruktion einer Clusterquelle erläutert, die für Fluoreszenzmessungen optimiert ist, und Testmessungen mit dieser Quelle werden diskutiert. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels wird die erste fluoreszenzspektroskopische Untersuchung im ultravioletten/sichtbaren Spektralbereich an einem Flüssigkeitsstrahl im Vakuum behandelt.

Eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse und gewonnenen Erkenntnisse dieser Arbeit ist schließlich in Kapitel 5 zu finden.



# Kapitel 2 | Grundlagen: Physik und Experiment

In diesem Kapitel werden die Grundlagen behandelt, die für das Verständnis der durchgeführten Experimente und gezogenen Schlussfolgerungen notwendig sind. Dabei wird zunächst eine Einleitung in die Quantenmechanik gegeben und die Grundzüge ihrer Anwendungen auf die Atom- und Molekülphysik werden erläutert. In Abschnitt 2.3 geht es um die Definition des „Cluster“-Begriffs und eine Einführung in die Clusterphysik wird gegeben. Die Wechselwirkung von Licht mit Materie sowie ihre quantenmechanische Formulierung werden in Abschnitt 2.4 behandelt. All diese Abschnitte erheben bei weitem keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Für ausführlichere Darstellungen, insbesondere des mathematischen Formalismus der Quantenmechanik, sei auf die zitierte Literatur verwiesen.

Etwas detaillierter ist Abschnitt 2.5 verfasst. Hier geht es um den Einfluss von Bindungspartnern auf elektronische Zerfälle in schwach gebundenen Clustern und Flüssigkeiten. Die dargelegten Erkenntnisse sind das Resultat aus Grundlagenforschung der letzten 20 Jahre und teilweise Gegenstand aktueller Untersuchungen. Sie sind zum großen Teil in (noch) keinem Lehrbuch zu finden.

Abschnitt 2.6 skizziert die Grundlagen der verwendeten Synchrotronstrahlung. In Abschnitt 2.7 wird die experimentelle Methode der Fluoreszenzspektroskopie vorgestellt. Hier wird auch die Konstruktion einer neuen Interaktionskammer zur Durchführung von Experimenten mit Cluster- und Flüssigkeitsstrahlen erläutert.

## 2.1 Atomphysik

Um das Jahr 1900 stellte sich immer häufiger heraus, dass bei Experimenten auf mikroskopischer Skala die Gesetze der klassischen Physik ihre Gültigkeit verlieren. Entscheidende Beobachtungen zu diesem Schluss waren zum Beispiel der photoelektrische Effekt, das Doppelspaltexperiment und die Entdeckung eines unbekanntes Freiheitsgrades von Atomen durch Stern und Gerlach [Dem05]. All dies führte zu

der Entwicklung eines neuen Formalismus für die Beschreibung von Materie und Prozessen auf atomaren Größenskalen, der Quantenmechanik (siehe zum Beispiel [Sch05, ST09, FLS96]). Wichtigste Aufgabe dieser Theorie ist die Bestimmung der gequantelten Zustände, die ein System annehmen kann und die Beschreibung von Zustandsänderungen. Im quantenmechanischen Formalismus wird dazu jedem Zustand eine Wellenfunktion  $\Psi$  zugeordnet, in der die Information über den Zustand vollständig enthalten ist. Die Ermittlung dieser Funktionen erfolgt mithilfe der Schrödinger-Gleichung:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t). \quad (2.1.1)$$

$\hbar$  ist dabei das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum ( $\hbar = h/2\pi$ ).  $\hat{H}$  ist der *Hamilton-Operator* und steht für die Gesamtenergie des Systems. Für zeitunabhängige Probleme, zum Beispiel zur Bestimmung der stationären Zustände eines Elektrons in einem zeitlich konstanten Potential, kann die Schrödinger-Gleichung in ihrer stationären Form als

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (2.1.2)$$

geschrieben werden.  $E$  ist die Energie des stationären Zustands mit der Wellenfunktion  $\Psi(\vec{r})$ . Gleichung 2.1.2 ist aus der Mathematik als *Eigenwertproblem* bekannt, bei dem die Eigenwerte  $E_n$  zu den Wellenfunktionen  $\Psi_n(\vec{r})$  gesucht sind, welche die Gleichung lösen. Bei dem konkreten (und häufigen) Problem eines Elektrons in einem Potential kann das Betragsquadrat  $|\Psi_n(\vec{r})|^2$  als Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte des Elektrons interpretiert werden. Es ist ein grundlegendes Resultat der Quantenmechanik, dass für die möglichen Ergebnisse einer Messung nur *Wahrscheinlichkeiten* angegeben werden können [FLS96].

### Das Wasserstoffatom

Die Lösung der Schrödinger-Gleichung zur Bestimmung der stationären Zustände eines Atoms ist nur für das Wasserstoffatom analytisch exakt durchführbar. In diesem Fall kann der Hamilton-Operator als  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + \hat{V}(\vec{r})$  geschrieben werden, wobei  $\hat{T}$  für die kinetische Energie von Kern und Elektron steht und  $\hat{V}(\vec{r})$  für das Potential, in dem sich das Elektron befindet.  $\mu = \frac{m_{\text{Elektron}} \cdot m_{\text{Proton}}}{m_{\text{Elektron}} + m_{\text{Proton}}} \approx m_{\text{Elektron}}$  ist die reduzierte Masse des Systems, die oft wegen der sehr viel höheren Masse des Protons mit der Elektronenmasse angenähert wird.

Im Wasserstoffatom ist das Potential für das Elektron radialsymmetrisch, das heißt es ist nur vom Abstand  $r$  des Elektrons vom Kern abhängig:  $\hat{V}(\vec{r}) = \hat{V}(r)$ .

Aufgrund der Radialsymmetrie bietet es sich an, das Problem in Kugelkoordinaten  $r$ ,  $\theta$  und  $\phi$  zu behandeln. Die Lösung der Differentialgleichung 2.1.2 ist dann „nur“ noch ein mathematisches Problem und wird in fast allen Büchern zur Quantenmechanik durchgeführt (siehe zum Beispiel [Fri90, BJ96]). Es zeigt sich, dass die Gleichung nach ihren Koordinaten separiert werden kann und die Lösungen  $\Psi(r, \theta, \varphi)$  für jedes radialsymmetrische Zentralpotential als Produkt dreier Funktionen geschrieben werden können [Fri90]:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi) \quad (2.1.3)$$

Die Behandlung des Radialanteils  $R(r)$  ergibt als Lösungsfunktionen die *Laguerre-Polynome*  $R_{nl}(r)$ . Der Winkelanteil lässt sich nochmals separieren und kann durch die *Kugelflächenfunktionen*  $Y_{ml}(\theta, \varphi)$  gelöst werden. Die Gesamtwellenfunktionen des Wasserstoffatoms  $\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{ml}(\theta, \varphi)$  sind somit indiziert durch drei *Quantenzahlen*  $n$ ,  $l$  und  $m$ . Aus physikalischen Randbedingungen für die Lösungen resultiert, dass sie nur folgende Werte annehmen können:

$$\begin{aligned} \text{Hauptquantenzahl} \quad n &= 1, 2, 3, \dots \\ \text{Bahndrehimpulsquantenzahl} \quad l &= 1, 2, 3, \dots, n - 1 \\ \text{magnetische Quantenzahl} \quad |m| &\leq l \end{aligned} \quad (2.1.4)$$

Die in 2.1.4 angegebenen Bezeichnungen haben sich historisch durchgesetzt. Es gibt jedoch in der klassischen Physik keine physikalischen Größen, die den Quantenzahlen entsprechen. Für die Hauptquantenzahl  $n$  wird häufig auch der Begriff *Schale* verwendet und für die Werte 0, 1, 2, ... sind die Bezeichnungen K, L, M, ... gebräuchlich. Die Werte 0, 1, 2, 3, ... von  $l$  werden in der Regel durch die Buchstaben  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ , ... ersetzt.

Aus experimentellen Beobachtungen ist bekannt, dass es noch eine weitere Quantenzahl  $s$ , den *Spin*, gibt, die für das Elektron nur die beiden Werte  $\pm 1/2$  annehmen kann. Ihre Existenz folgt nicht aus dem Schrödinger-Formalismus, sondern erst aus der relativistischen Quantentheorie [ST09]. Es zeigt sich, dass der Spin mathematisch wie ein Drehimpuls behandelt werden kann, auch wenn es kein klassisches Analogon dafür gibt. Der Zustand eines Elektrons im Potential des Wasserstoffatoms ist damit durch die vier Quantenzahlen  $n$ ,  $l$ ,  $m$  und  $s$  eindeutig definiert. Gemäß dem *Pauli-Prinzip* kann sich in jedem Zustand immer nur ein einziges Elektron befinden [Fri90].

Nach der mathematischen Lösung der Schrödinger-Gleichung sind die Energieeigenwerte  $E_n$  zunächst nur von  $n$  abhängig. Dies ändert sich bei eingehender Betrachtung

weiterer physikalischer Effekte. Die Bezeichnung der Quantenzahl  $l$  als Bahndrehimpulsquantenzahl legt bereits nahe, dass der Bewegung des Elektrons um den Kern eine Art Drehimpuls zugeschrieben wird. Obwohl diese Größe kein Drehimpuls im klassischen Sinne ist, resultieren aufgrund der Ladung des Elektrons unmittelbar auch magnetische Eigenschaften. Empirisch wurde beobachtet, dass gleiches für den Spin gilt. Das durch den Spin verursachte magnetische Moment des Elektrons wechselwirkt mit dem durch den Bahndrehimpuls erzeugten Magnetfeld desselben Elektrons. Dadurch wird die Energieentartung der Zustände mit gleichem  $n$  und unterschiedlichen  $l$  aufgehoben. Dieser Effekt wird *Spin-Bahn-Kopplung* genannt und die entstehenden Aufspaltungen im Spektrum der Energieeigenwerte als *Feinstruktur* bezeichnet.

Auch der Atomkern hat einen Spin, mit dem die Elektronen wechselwirken. Weitere Aufspaltungen sind die Folge, die unter dem Begriff der *Hyperfeinstruktur* zusammengefasst werden [Dem05]. Das Spektrum der Energieeigenwerte ist in der Realität also deutlich komplexer als durch die Bedingungen 2.1.4 gegeben.

### Mehrelektronensysteme

Um die Elektronenkonfiguration eines Mehrelektronenatoms im Grundzustand zu erhalten, werden die Elektronen unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips (alle Elektronen müssen sich in mindestens einer Quantenzahl unterscheiden) auf die Zustände nach aufsteigender Energie verteilt. Bei der Betrachtung eines Gesamtsystems ist es oft wichtiger, den Gesamtzustand zu kennen als die Quantenzahlen aller einzelnen Elektronen. Dazu werden neue Quantenzahlen  $L$ ,  $S$  und  $J$  eingeführt, die aus den Quantenzahlen aller Elektronen berechnet werden können.

Grundsätzlich müssen die Quantenzahlen vektoriell addiert werden, da sie mathematisch wie Drehimpulse behandelt werden. Die Bestimmung von  $\vec{L}$ ,  $\vec{S}$  und  $\vec{J}$  ist abhängig von der Stärke der Spin-Bahn-Kopplung, welche mit der vierten Potenz der Kernladungszahl eines Atoms zunimmt. Für schwache Spin-Bahn-Kopplung stellt die sogenannte *LS-Kopplung* eine gute Näherung dar. Dabei werden zunächst die Bahndrehimpulse  $\vec{l}_i$  aller Elektronen zu einem Gesamtbahndrehimpuls  $\vec{L}$  und die Spins  $\vec{s}_i$  aller Elektronen zu einem Gesamtspin  $\vec{S}$  addiert. Anschließend wird der Gesamtdrehimpuls  $\vec{J}$  des Systems gemäß  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  bestimmt. Das Gesamtsystem wird dann durch den Term

$$^{2S+1}L_J \tag{2.1.5}$$

beschrieben. Die Zahl  $2S + 1$  wird *Multiplizität* genannt und gibt an, wie viele verschiedene  $\vec{J}$  es aufgrund der vektoriellen Addition von gleichen  $\vec{L}$  und  $\vec{S}$  geben kann.

Für sehr schwere Atome ist die Spin-Bahn-Kopplung so groß, dass die Kopplung von  $\vec{l}_i$  und  $\vec{s}_i$  eines Elektrons zum Gesamtdrehimpuls  $\vec{j}_i$  ebendieses Elektrons berücksichtigt werden muss. Der Gesamtdrehimpuls des Systems wird dann als Summe aller Gesamtdrehimpulse der Elektronen bestimmt:  $\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i$ . Diese Art der Kopplung wird auch *jj*-Kopplung genannt.

Die Drehimpulse aller Elektronen einer komplett gefüllten Schale addieren sich gerade zu null. Dies führt zum Beispiel zu den besonderen Eigenschaften der Edelgase, die im folgenden Abschnitt kurz erläutert werden.

### 2.1.1 Edelgase

Als Edelgase werden die Elemente der 8. Hauptgruppe des Periodensystems bezeichnet. Jedes bildet das letzte Element einer Periode. Für alle Edelgase sind im Grundzustand alle Schalen entweder vollständig gefüllt oder leer, das heißt der Zustand ist  $^1S_0$  ( $L = 0, S = 0, J = 0$ ). Dies hat weitreichende physikalische und chemische Folgen. Da es vergleichsweise schwer ist, ein Elektron aus einer gefüllten Schale zu entfernen, liegt die erste Ionisationsschwelle der Edelgase relativ hoch. Außerdem tendieren sie nicht dazu, Elektronen in eine chemische Bindung einzubringen oder von Bindungspartnern zu akzeptieren. Deshalb werden die Edelgase als weitestgehend chemisch inert betrachtet. Abgesehen vom radioaktiven Radon, an dem Untersuchungen schwierig sind, sind bei Normalbedingungen einige Oxide und Fluoride des Xenons die einzig bekannten Verbindungen [MM03].

Die Edelgase binden auch nur schwerlich untereinander, was in ihren tiefen Siede- und Schmelztemperaturen Ausdruck findet. Nur durch Dispersionskräfte kann es zu Bindungen kommen [Joh02], wenn die thermische kinetische Energie unterhalb der Bindungsenergie von einigen Milli-Elektronenvolt (meV) liegt. Dann beginnt das Regime der Cluster-Bildung (siehe Abschnitte 2.3 und 3.1).

Wegen ihrer abgeschlossenen Elektronenkonfiguration sind die Edelgase ein beliebtes Prototyp-System für experimentelle und theoretische Untersuchungen. Sie sind weder giftig noch korrosiv und werden in vielen Anwendungen als Inert- oder Probengase verwendet. All diese Eigenschaften machen die Edelgase zu hervorragend geeigneten Systemen zur Untersuchung interatomarer Effekte in schwach gebundenen Clustern.

## 2.2 Chemische Bindungen: Moleküle

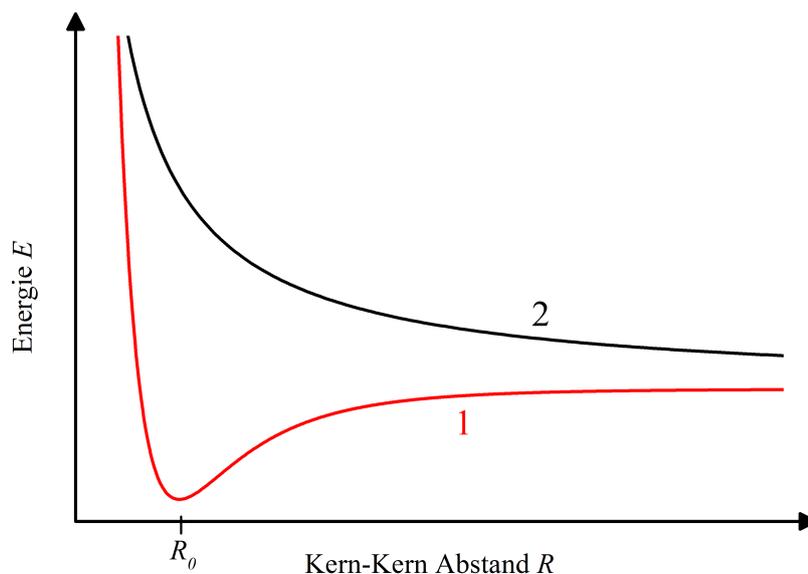
Viele Stoffe liegen unter natürlichen Bedingungen nicht in atomarer Form vor, sondern gehen mit gleichartigen oder anderen Atomen Bindungen ein. Ein solches gebundenes System aus Elektronen und mehr als einem Atomkern wird *Molekül* genannt. Bei eingehender Betrachtung stellt sich heraus, dass diese Bindung durch die Valenzelektronen der beteiligten Atome vermittelt wird [Dem05]. Die Physik mehratomiger Moleküle ist sehr komplex und eine ausführliche Auseinandersetzung damit übersteigt den Rahmen dieser Arbeit. In diesem Abschnitt soll daher nur grundlegend erläutert werden, welche Arten von Bindungen es gibt und wie diese zustande kommen. In Abschnitt 2.2.1 wird näher auf die Eigenschaften des Wassermoleküls eingegangen, welches in dieser Arbeit eine zentrale Rolle spielt.

Um ein Verständnis von molekularen Bindungen und den Grundlagen der Molekülphysik zu bekommen, ist es naheliegend, sich zunächst mit dem einfachsten Fall zu befassen: einem zweiatomigen Molekül. Tatsächlich wird als einfachstes Beispiel in der Regel das Wasserstoff-Molekülion  $\text{H}_2^+$  herangezogen. Für ein Molekül hat der Hamilton-Operator folgende Form:

$$\hat{H} = \sum_i \hat{T}_{e_i} + \sum_i \hat{T}_{K_i} + \sum_{ij} \hat{V}_{e_i e_j} + \sum_{ij} \hat{V}_{K_i K_j} + \sum_{ij} \hat{V}_{K_i e_j}. \quad (2.2.1)$$

Dabei sind  $\hat{T}_{e_i}$  und  $\hat{T}_{K_i}$  die kinetischen Energien der Elektronen beziehungsweise Kerne und  $\hat{V}$  die Coulombwechselwirkungen zwischen den Elektronen, den Kernen und den Elektronen und Kernen. Für ein zweiatomiges Molekül ist die durch den Hamilton-Operator 2.2.1 gegebene Gesamtenergie  $E$  des Systems stark abhängig vom Abstand  $R$  der beiden Kerne. Die Auftragung von  $E(R)$  für eine bestimmte Wellenfunktion  $\Psi$ , welche die Schrödinger-Gleichung mit dem Hamilton-Operator 2.2.1 löst, wird *Potentialkurve* genannt [Dem05]. Darin ist auch die zeitlich gemittelte kinetische Energie des Elektrons enthalten. Eine Potentialkurve unterscheidet sich daher vom *Potential*, in dem sich ein Elektron bewegt. In Abb. 2.1 sind mögliche Verläufe von Potentialkurven für zwei Zustände dargestellt.

Besitzt die Potentialkurve eines Zustands wie Kurve 1 in Abb. 2.1 ein lokales Minimum bei  $R = R_0$ , ordnen sich die Kerne im zeitlichen Mittel bei diesem  $R_0$  an. Die Kerne sind gebunden und bilden ein Molekül. Ist die Potentialkurve stattdessen monoton fallend (wie Kurve 2 in Abb. 2.1), dissoziiert das Molekül, da ein größerer Abstand zwischen den beiden Atomen immer energetisch günstiger ist. Eine solche anschauliche Darstellung ist nur für zweiatomige Systeme möglich, da  $E$



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung von zwei möglichen Potentialkurven für ein zweiatomiges Molekül. Kurve 1 hat ein lokales Minimum beim Kern-Kern Abstand  $R_0$  und beschreibt damit einen gebundenen Zustand. Die Kurve 2 ist dagegen monoton fallend, ein Molekül in diesem Zustand würde dissoziieren.

bei mehratomigen Molekülen von mehr als einer Koordinate abhängt. Man spricht dann von Potentialflächen.

Für das Wasserstoff-Molekülion  $\text{H}_2^+$  reduziert sich der Hamilton-Operator, weil nur ein Elektron zu berücksichtigen ist. Die Grundlage einer zur weiteren Vereinfachung oft verwendeten Näherung ist das Verhältnis von Elektronenmasse zu Protonenmasse ( $\approx 1/1836$ ). Im Ruhesystem des Moleküls kann aus Sicht der Elektronen das Kerngerüst als starr angenommen und  $T_K = 0$  gesetzt werden. Das heißt auch, dass die Elektronendichteverteilungen eines Zustands sich instantan auf ein gegebenes  $R$  einstellen. Dieser Ansatz wird als *Born-Oppenheimer-Näherung* bezeichnet [HH66].

In dieser Näherung ist die Schrödinger-Gleichung für  $\text{H}_2^+$  in elliptischen Koordinaten analog zum Wasserstoffatom exakt lösbar [BJ96, Dem05]. Die atomaren Quantenzahlen  $l$  und  $s$  sind keine sinnvollen Größen mehr sind, sondern stattdessen deren Projektionen  $\lambda$  und  $m_s$  auf die Kern-Kern Verbindungsachse. Für die Werte  $0, 1, 2, 3, \dots$  von  $\lambda$  werden die griechischen Buchstaben  $\sigma, \pi, \delta, \varphi, \dots$  benutzt.

Wenn keine exakte Lösung mehr möglich ist, können mit einem anderen Ansatz die Wellenfunktionen der Moleküle als Superpositionen der atomaren Wellenfunktionen gebildet werden. Die Koeffizienten einer Linearkombination der atomaren Wellenfunktionen werden dabei auf die niedrigste Gesamtenergie optimiert. Dieser Ansatz wird LCAO-Methode genannt (englisch: *Linear Combination of Atomic Orbitals*). Die Anwendung auf das Wasserstoff-Molekülion ergibt zwei Molekülorbitale. Diese

entstehen durch additive und subtraktive Superposition der 1s-Wellenfunktion des Elektrons bei den beiden Protonen. Es zeigt sich, dass eine der Wellenfunktionen zu einem bindenden und eine zu einem antibindenden Zustand gehört. Anschaulich kann dies durch Interpretation des Betragsquadrats der Wellenfunktion als Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons verstanden werden. Für den bindenden Zustand besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit, dass sich das Elektron zwischen den beiden Kernen aufhält und sie dadurch elektrostatisch zusammenhält. Im antibindenden Zustand ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Mitte zwischen den Kernen dagegen null.

Wird die LCAO-Methode auf Atome mit mehreren Elektronen angewendet, ergibt sich eine Vielzahl von möglichen Kombinationen zu Molekülorbitalen. Analog zum Atom werden diese nach steigender Energie unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips besetzt, bis alle Elektronen verteilt sind. Die einzelnen Orbitale werden mit den Quantenzahlen  $n l \lambda_{g/u}$  benannt.  $n$  ist weiterhin die Hauptquantenzahl und  $l$  die Bahndrehimpulsquantenzahl, die das Elektron im Dissoziationslimit der Atome hätte. Die zusätzliche Angabe  $g/u$  ist nur für homonukleare zweiatomige Moleküle möglich und sagt aus, ob die Symmetrie des Orbitals bei Spiegelung am Koordinatenursprung *gerade* oder *ungerade* ist. Ein molekularer Gesamtzustand wird durch den Term

$${}^{2S+1}\Lambda_{g/u}^{+/-} \quad (2.2.2)$$

charakterisiert [Dem05].  $2S + 1$  ist wieder die Multiplizität und  $\Lambda$  die Gesamt-Bahndrehimpulsprojektion. Eine zusätzliche Symmetrieeigenschaft ist die *Parität*. Sie gibt an, wie sich das Orbital bei Spiegelung an einer Ebene durch die Kern-Kern Verbindungsachse verhält und wird mit „+“ oder „-“ benannt. Die Zustände eines Moleküls werden in der Regel zusätzlich durch Großbuchstaben durchnummeriert, die *Lambda* vorangestellt werden, um den Grundzustand ( $X$ ) und angeregte Zustände ( $A, B, C, \dots$ ) zu kennzeichnen.

Der Charakter der Bindungen, die aus obiger Betrachtung entstehen, hängen von den beteiligten Atomen ab. Weiterhin werden auch Bindungen beobachtet, die nach den bisherigen Überlegungen überhaupt nicht zustande kommen würden. Im Folgenden werden die unterschiedlichen Arten von Molekülbindungen näher erläutert (nach [Dem05]).

### Kovalente Bindung

Die kovalente Bindung ist ein rein quantenmechanischer Effekt. Wenn der Gleichgewichtsabstand  $R_0$  kleiner als die Summe der mittleren Atomradien der beteiligten Atome ist, gibt es Elektronen, die als gemeinsame Elektronen beider Atome betrach-

tet werden können. Wegen der Ununterscheidbarkeit zweier Elektronen führt dies zur Austauschwechselwirkung, welche die kovalente Bindung vermittelt [HH66, Dem05].

### **Ionische Bindung**

In einem Molekül aus Atomen A und B kann die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons von Atom A in der Nähe des Kerns von Atom B so groß sein, dass die beiden Atome eher als zwei elektrostatisch gebundene Ionen betrachtet werden können. Die ionische Bindung tritt häufig bei Bindungen zwischen Elementen der 1. Hauptgruppe (mit nur einem Valenzelektron) und der 7. Hauptgruppe (ein Elektron fehlt zur abgeschlossenen Schale) auf und ist die stärkste Art der Molekülbindungen [Dem05].

### **Metallische Bindung**

In Metallen sind die Bindungsenergien der äußeren Valenzelektronen so gering, dass sie im Festkörper nicht mehr als zu einzelnen Atomen zugehörig betrachtet werden können. Stattdessen sind sie frei beweglich und werden oft als *Elektronengas* bezeichnet. Die positiv geladenen *Atomrümpfe* ordnen sich periodisch an und sind durch das Elektronengas gebunden [Dem05].

### **Wasserstoffbrückenbindung**

Bei mehratomigen Molekülen kann ein Wasserstoffatom, das durch eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit seines Elektrons bei einem anderen Atom als partiell positiv geladen betrachtet werden kann, die Bindung zwischen zwei weiteren Atomen ermöglichen. Wasserstoffbrückenbindungen spielen zum Beispiel in großen organischen Molekülen und Wasserclustern eine Rolle (siehe Abschnitt 4.2).

### **Van-der-Waals Bindung**

Selbst wenn es keine Bindung durch einen Überlapp der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von Elektronen gibt, kann es zwischen neutralen Atomen zu Bindungen kommen, wenn diese polarisierbar sind. Durch Fluktuationen in der Elektronendichteverteilung können Atome ein *momentanes* Dipolmoment haben, auch wenn sie kein *permanentes* Dipolmoment besitzen. Dies kann wiederum ein Dipolmoment in einem anderen Atom induzieren, wodurch es zu einer anziehenden Wechselwirkung kommt. Diese ist kurzreichweitig, fällt mit  $1/R^6$  ab und wird *van-der-Waals Wechselwirkung* genannt. Sie ist die Ursache für die Bildung von Edelgasclustern (siehe Abschnitt 3.1).

Die LCAO-Methode kann auch für mehratomige Moleküle verwendet werden. In der Born-Oppenheimer-Näherung hat das von den Kernen verursachte Potential die gleichen Symmetrieeigenschaften wie das Molekül selbst. Da dieses unmittelbar in die

Schrödinger-Gleichung eingeht, muss auch diese unter den Symmetrieeoperationen des Moleküls unverändert bleiben. Deshalb können die Wellenfunktionen nur symmetrisch oder antisymmetrisch bezüglich der Symmetrieeoperationen des Moleküls sein [HH66]. Alle Moleküle können mithilfe der Gruppentheorie in Symmetriegruppen eingeteilt werden. Die Molekülorbitale haben dann für alle Moleküle einer Gruppe die gleichen Symmetrieeigenschaften. Am Beispiel des Wassermoleküls, welches in Kapitel 4 eine wichtige Rolle spielt, wird dies im nächsten Abschnitt verdeutlicht.

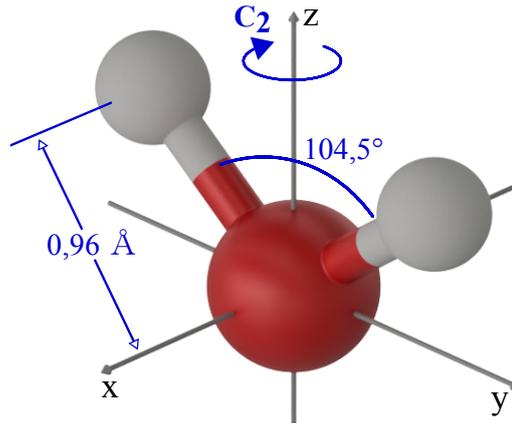
### 2.2.1 Das Wassermolekül

Wasser ist in vielerlei Hinsicht ein sehr bemerkenswertes Molekül [Fra95, Bal08, Bal03, Kaa17, Cha17]. Es ist der einzige Stoff, der unter natürlichen Bedingungen auf der Erde in drei Aggregatzuständen vorkommt. Nicht zuletzt deshalb spielt Wasser eine außerordentliche Rolle in unzähligen geologischen, chemischen und biologischen Prozessen. Damit ist es die Grundlage des Lebens in der Form, wie es auf der Erde existiert. Zahlreiche Eigenschaften des Wassers unterscheiden sich stark von denen verwandter Moleküle. Diese Tatsache wird oft als „Anomalien des Wassers“ bezeichnet. Ein bekanntes Beispiel ist die Dichteanomalie: Wasser hat seine größte Dichte bei 4°C.

Das Wassermolekül gehört zur Symmetriegruppe  $C_{2v}$ . Das bedeutet, es hat eine  $C_2$  Symmetrieachse, ist identisch unter Rotation um  $180^\circ$  um diese Achse, und diese Achse liegt in zwei Symmetrieebenen. Der Winkel zwischen den beiden O-H Bindungen beträgt  $104,5^\circ$  und der mittlere Abstand eines Wasserstoffatoms vom Sauerstoffatom ist  $0,96 \text{ \AA}$ . Dies ist in Abb. 2.2 skizziert. Bei dem hier gewählten Koordinatensystem ist die z-Achse die  $C_2$  Symmetrieachse und die xz- und yz-Ebenen sind Symmetrieebenen. In Tabelle 2.1 sind die Symmetrieelemente und die dazugehörigen Operationen aufgezählt. Zur mathematischen Vollständigkeit wird auch die Identität E als Symmetrieelement gezählt.

**Tabelle 2.1:** Symmetrieelemente, ihre Abkürzungen und Symmetrieeoperationen der  $C_{2v}$  Symmetriegruppe [HH66].

Symmetrieelement	Abkürzung	Symmetrieeoperation
Identität	E	keine Veränderung
$C_2$ -Symmetrieachse	$C_2(z)$	Rotation um $180^\circ$ um die z-Achse
Spiegelebene	$\sigma_v(xz)$	Spiegelung an der xz-Achse
Spiegelebene	$\sigma_v(yz)$	Spiegelung an der yz-Achse



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung eines Wassermoleküls aus einem Sauerstoffatom (rot) und zwei Wasserstoffatomen (grau). In gasförmigem Wasser beträgt der Winkel zwischen den beiden O-H Bindungen  $104,5^\circ$  und der mittlere O-H Abstand  $0,96 \text{ \AA}$  [Fra95]. Im hier gewählten Koordinatensystem ist die z-Achse eine  $C_2$  Symmetrieachse. Zusätzlich sind die xz- und die yz-Ebene Symmetrieebenen. Das Wassermolekül gehört damit zur  $C_{2v}$  Symmetriegruppe.

Die Molekülorbitale der  $C_{2v}$  Symmetriegruppe werden nach ihrem symmetrischen oder antisymmetrischen Verhalten unter den Operationen aus Tabelle 2.1 mit den Bezeichnungen  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$  und  $B_2$  versehen. Dabei ist es oft üblich, für die einzelnen mit Elektronen besetzten Orbitale kleine und für Gesamtzustände Großbuchstaben zu verwenden. Die Bezeichnungen sind in den Tabellen 2.2 und 2.3 aufgelistet. Eine Tabelle wie 2.2 wird auch *Charaktertafel* einer Symmetriegruppe genannt und in Tabelle 2.3 sind die Symmetrieeigenschaften noch einmal anschaulich beschrieben. Das Wassermolekül besitzt im neutralen Zustand 10 Elektronen (8 vom Sauerstoff und 2 vom Wasserstoff) und hat damit im Grundzustand die Elektronenkonfiguration

$$1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^2 1b_1^2 \quad {}^1A_1. \quad (2.2.3)$$

In Abb. 2.3 sind die Orbitale des Wassermoleküls illustriert und die Bindungsenergien der Elektronen in den jeweiligen Orbitalen angegeben. Dort ist auch zu sehen, dass das niedrigste Orbital  $1a_1$  stark um das Sauerstoffatom lokalisiert ist und kaum durch die Bindungen beeinflusst wird. Oft wird daher auch für das Molekül noch vom  $1s$ -Orbital des Sauerstoffs gesprochen.

Durch die hohe Elektronegativität des Sauerstoffs ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen insgesamt zum Sauerstoffatom hin verschoben. Dies führt zu Partialladungen  $\delta^-$  am Sauerstoffatom und  $\delta^+$  an den Wasserstoffatomen und resultiert in einer hohen Polarität des Moleküls. Ein freies Elektronenpaar (Elektronen, die nicht zur Molekülbindung beitragen) am Sauerstoffatom und die beiden

**Tabelle 2.2:** Charaktertafel der  $C_{2v}$  Symmetriegruppe. Die Bezeichnung der Orbitale (erste Spalte) hängt davon ab, ob sich die Wellenfunktion symmetrisch (1) oder antisymmetrisch (-1) bei Durchführung der Symmetrieeoperationen verhält [HH66].

	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
$A_1$	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	-1
$B_1$	1	-1	1	-1
$B_2$	1	-1	-1	1

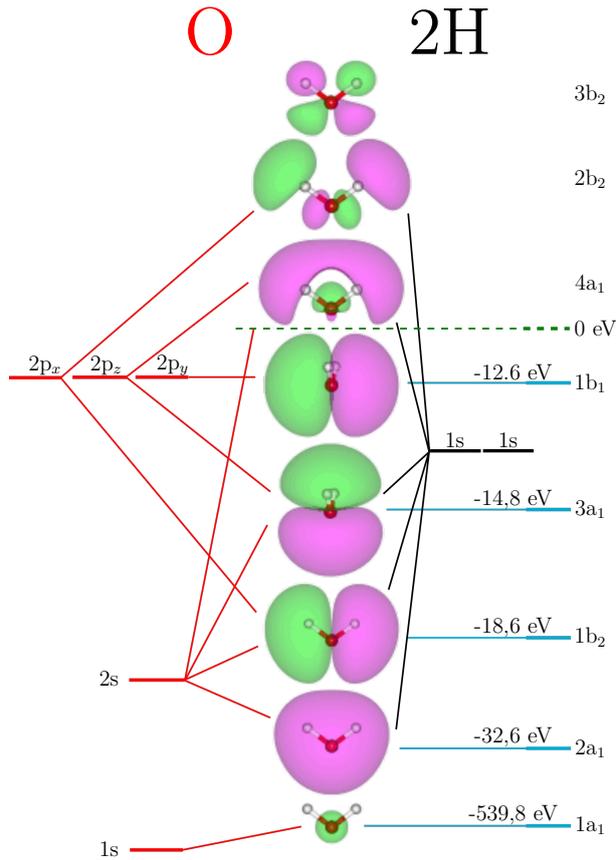
**Tabelle 2.3:** Bezeichnungen der Orbitale von Molekülen der  $C_{2v}$  Symmetriegruppe anhand der Symmetrieeigenschaften der Wellenfunktion [HH66].

Bezeichnung	Symmetrieeigenschaften
$A_1$	Wellenfunktion ist symmetrisch bezüglich $180^\circ$ Drehung um $C_2$ und bezüglich Spiegelung an den Symmetrieebenen
$A_2$	Wellenfunktion ist symmetrisch bezüglich $180^\circ$ Drehung um $C_2$ aber wechselt das Vorzeichen bei Spiegelung an $xz$ - und $yz$ -Ebene
$B_1$	Wellenfunktion wechselt das Vorzeichen bei $180^\circ$ Drehung um $C_2$ und Spiegelung an der $yz$ -Ebene
$B_2$	Wellenfunktion wechselt das Vorzeichen bei $180^\circ$ Drehung um $C_2$ und Spiegelung an der $xz$ -Ebene

Wasserstoffatome machen das Wassermolekül zu einem idealen Partner für Wasserstoffbrückenbindungen, sowohl als Donor als auch als Akzeptor [Fra95].

Zwar nicht alle, aber viele Eigenschaften des Wasser in flüssigem und festem Aggregatzustand lassen sich durch die Ausbildung eines Wasserstoffbrückennetzwerkes erklären [Kaa17, Fra76, Bal03]. Durch zwei Donor- und zwei Akzeptor-Wasserstoffbrückenbindungen bildet sich ein Netzwerk, in dem jedes Molekül an vier weitere als Nachbarn gebunden ist. Die Anzahl der nächsten Nachbarmoleküle wird auch als *Koordination* bezeichnet. In Eis ist diese Struktur stabil, aber in flüssigem Wasser alles andere als starr. Ständig kommt es zum Bruch und zur Neubindung von Wasserstoffbrücken [Kaa17]. Vor einigen Jahren wurde herausgefunden, dass die mittlere Koordinationszahl durch Röntgenabsorptionsspektroskopie bestimmt werden kann [WNB04]. Die relative Intensität verschiedener Maxima im Absorptionsspektrum gibt darüber Auskunft. In Abschnitt 4.2.6 wird darauf näher eingegangen.

Die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen ist *kooperativ* [Kaa17]. Das heißt, das Vorhandensein einer Brücke begünstigt die Entstehung einer weiteren. Dies



**Abbildung 2.3:** Illustration der (im Grundzustand) besetzten und drei niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale des Wassermoleküls. Durch blaue Linien sind die Bezeichnungen der Molekülorbitale und die Bindungsenergien [BMM86, SEN03] der besetzten Orbitale (in Gasphase) gekennzeichnet, die aus den Orbitalen des Sauerstoffatoms (rot) und der beiden Wasserstoffatome (schwarz) entstanden sind. In magenta und grün sind Teile der Wellenfunktionen mit unterschiedlichen Vorzeichen dargestellt. Für die Symmetrieeigenschaften der Molekülorbitale siehe Tabellen 2.2 und 2.3. Nach [Cha17].

äußert sich zum Beispiel in sinkendem mittleren Abstand  $D_{O-O}$  zwischen zwei Sauerstoffatomen in größer werdenden Clustern. Sind zwei Moleküle aneinander gebunden, so ist  $D_{O-O} = 2,95 \text{ \AA}$  und verringert sich bis beispielsweise bis zum Cluster aus vier Molekülen auf  $D_{O-O} = 2,79 \text{ \AA}$  [KS01]. In kristallinem Eis wird schließlich der Wert  $D_{O-O} = 2,75 \text{ \AA}$  erreicht [KL83]. Auch der Einfluss der Wasserstoffbrücke auf die kovalente O-H-Bindung ist messbar. Die Bindungslänge vergrößert sich von  $0,96 \text{ \AA}$  im isolierten Molekül auf  $0,99 \text{ \AA}$  im Wasserstoffbrückennetzwerk [Kaa17].

So wichtig die Rolle des Wassermoleküls in den Naturwissenschaften ist, so zahlreich sind auch die theoretischen und experimentellen Arbeiten darüber. In Abschnitt 2.5.2 wird näher auf die Erkenntnisse bezüglich intermolekularer elektronischer Zerfallskanäle in Wasserclustern und Flüssigkeiten eingegangen. Ein kurzer Überblick über fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen befindet sich in Abschnitt 4.1.1. Für eine detailliertere Einsicht in die Physik und Chemie des Wassermoleküls in allen Aggregatzuständen sei auf die Referenzen [Fra95] und [Cha17] verwiesen.

## 2.3 Cluster

### Der „Cluster“-Begriff

Der Begriff „Cluster“ (wörtlich aus dem Englischen *Ansammlung, Haufen, Anhäufung*) bezeichnet in der Physik ein Objekt, das aus abzählbar vielen gleichen oder unterschiedlichen aneinander gebundenen Atomen oder Molekülen zusammengesetzt ist [Joh02]. Die kleinste mögliche Anzahl  $N$  an Teilchen ist  $N = 2$ . Für kleine  $N$  werden die in der Chemie üblichen Zahlenpräfixe zur präzisen Benennung der Clustergröße verwendet: *Di-mer* für  $N = 2$ , *Tri-mer* für  $N = 3$ , *Tetra-mer* für  $N = 4$ , und so weiter. Ein nicht kondensiertes Atom oder Molekül wird in diesem Zusammenhang oft auch als *Monomer* bezeichnet. Die obere Grenze für  $N$  ist nicht klar definiert, ab etwa  $N = 10^7$  wird jedoch in der Regel von Flüssigkeiten oder Festkörpern gesprochen.

Aus den Elementen des Periodensystems kann eine Vielzahl unterschiedlicher Cluster gebildet werden. Die Eigenschaften lassen sich im Wesentlichen durch die Zusammensetzung und Art der Bindungen verstehen. Grob können Cluster nach ihren Bestandteilen in die folgenden Kategorien eingeteilt werden [Joh02]:

- **Metallcluster:** Alle Metalle können Cluster bilden. Diese sind wie ihre Festkörper durch delokalisierte Elektronen gebunden, je nach Metall mit metallischem bis kovalentem Charakter ihrer Bindung.
- **Halbleitercluster:** Die Atome von Elementen, die als Festkörper Halbleiter sind, bilden kovalent gebundene Halbleitercluster. Dazu gehören beispielsweise Kohlenstoff, Silizium und Germanium.
- **Ionische Cluster:** Elemente mit stark unterschiedlicher Elektronegativität können sich ionisch binden. Als Festkörper bilden diese Stoffe Kristalle. Ein bekanntes Beispiel ist Natriumchlorid ( $\text{NaCl}$ ). Im Cluster kann durch ein Ungleichgewicht der Bestandteile auch eine Netto-Ladung entstehen (zum Beispiel  $(\text{Na}_n\text{Cl}_m)^{(n-m)+}$ ).
- **Edelgascluster:** Obwohl Edelgase keine chemischen Bindungen eingehen, können sich bei geeigneten Bedingungen durch van-der-Waals Kräfte Cluster aus ihnen bilden (siehe Abschnitt 3.1).
- **Molekulare Cluster:** In allen bisher genannten Gruppen waren die einzelnen Bestandteile der Cluster Atome. Doch auch Moleküle können Cluster bilden. Je nach Eigenschaften der Moleküle selbst sind die Bindungen im

Cluster beschaffen. Am häufigsten kommen van-der-Waals Bindungen und Wasserstoffbrückenbindungen vor.

Für diese Arbeit sind solche Cluster interessant, bei denen die elektronische Struktur der einzelnen Bestandteile erhalten bleibt. Dies ist der Fall, wenn die Bindungen im Cluster sehr schwach im Vergleich zu den Bindungsenergien der Elektronen ist. Im speziellen trifft dies auf van-der-Waals Kräfte und Wasserstoffbrücken zu, welche in Edelgasclustern (Kapitel 3) beziehungsweise Wasserclustern (Kapitel 4) für die Bindungen im Cluster verantwortlich sind. Eine detailliertere Beschreibung der Eigenschaften und Herstellung dieser Cluster ist in den Abschnitten 3.1 und 4.2 zu finden.

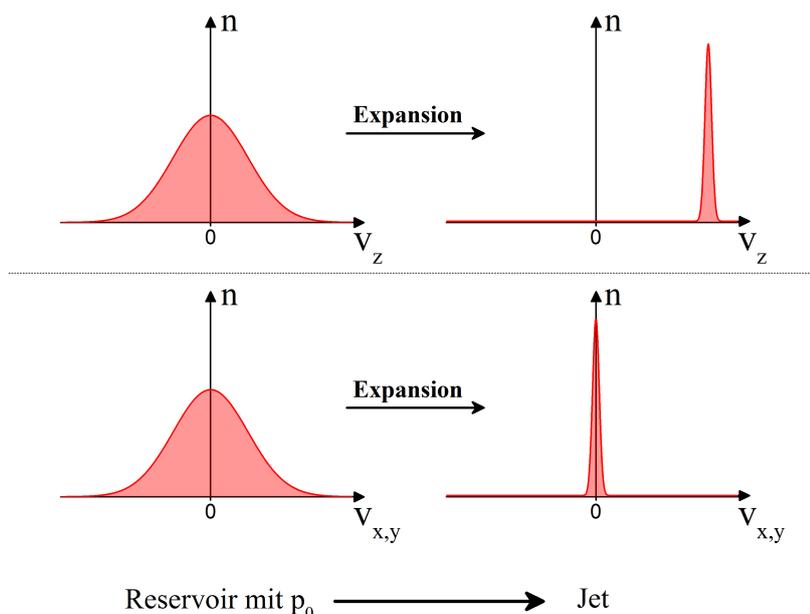
### **Eigenschaften von Clustern**

Fundamentale Prozesse werden in der Atom- und Molekülphysik in der Regel in Gasphasenexperimenten untersucht. Dabei wird die Spezies von Interesse in ein Vakuum gebracht, sodass die einzelnen Atome beziehungsweise Moleküle als isoliert betrachtet werden können. Dadurch können Einflüsse der Umgebung ausgeschlossen werden. Andererseits ist für Erkenntnisse über *reale* Prozesse gerade der Einfluss der Umgebung interessant, da Stoffe in der Natur nur äußerst selten isoliert auftreten. In dichten Proben wie Festkörpern sind die Verhältnisse und Wechselwirkungen wiederum oft so komplex, dass sie nur phänomenologisch beschrieben werden können. Die Untersuchung von Clustern bietet eine Möglichkeit, die Lücke zwischen isolierten Teilchen und komplexen Systemen zu schließen. Zentrale Fragestellungen sind dabei, wie sich das Verhalten von Teilchen ändert, wenn sie sich in der Umgebung weiterer Teilchen befinden und ab welcher Menge von Teilchen die Eigenschaften eines Systems in die makroskopischer Proben übergehen.

Dabei wird manchmal festgestellt, dass Cluster in diesem Übergangsbereich sogar *eigene* Eigenschaften entwickeln können, die sich sowohl vom isolierten Monomer als auch vom Festkörper unterscheiden. Oft lässt sich dies mit dem großen Verhältnis der Oberfläche zum Volumen eines Clusters erklären. Als Beispiel hierfür kann die Schmelztemperatur von Metallclustern genannt werden, die abhängig von der Clustergröße ist [Joh02] und für kleinere Cluster sinkt. Für die hier im Fokus stehenden schwach gebundenen Cluster wurde festgestellt, dass sich der Zerfall nach elektronischer Anregung fundamental ändert, obwohl sich die elektronische Struktur kaum von der einzelner Monomere unterscheidet (siehe Abschnitt 2.5.2).

### **Clusterherstellung**

Cluster können auf verschiedene Arten produziert werden. Die jeweils am besten



**Abbildung 2.4:** Veränderung der Geschwindigkeitsverteilungen bei einer Überschallexpansion ins Vakuum.  $v_z$  sei dabei die Richtung der Expansion (Achse der Düse). Die Geschwindigkeitsverteilung senkrecht zum Strahl wird sehr eng um null, die Verteilung in Strahlrichtung wird schmal und in eine Richtung geschoben. Die resultierenden Geschwindigkeitsvektoren sind sehr ähnlich und die Teilchen haben geringe Relativgeschwindigkeiten zueinander.

geeignete Methode hängt von der Art der gewünschten Cluster und der anschließenden Verwendung ab. Für schwach gebundene Cluster, wie sie hier verwendet werden, eignet sich bevorzugt die Überschallexpansion. Weitere Methoden sind zum Beispiel die Laser-Verdampfungsmethode oder Sputter-Methoden zur Erzeugung von Metallclustern und die Elektrospray-Methode zur Erzeugung kleiner Tröpfchen [Joh02, Hab94], auf welche aber hier nicht näher eingegangen werden soll.

Bei der Überschallexpansion wird das Gas der gewünschten Cluster-Spezies durch eine kleine Düse mit typischen Durchmessern  $D_D$  von 10-100  $\mu\text{m}$  aus einem Reservoir mit hohem Druck  $p_0$  (etwa 0,1-10 bar) ins Hochvakuum (etwa  $10^{-6}$ - $10^{-3}$  mbar) expandiert. Bei der Expansion erfolgt eine Abkühlung der Freiheitsgrade des Gases. Die relativen Geschwindigkeiten der einzelnen Monomere werden sehr klein und ein gerichteter Strahl entsteht. Dies ist in Abb. 2.4 illustriert. Vor der Expansion sind die Verteilungen aller Geschwindigkeitskomponenten breit und um Null zentriert. Danach sind die Geschwindigkeitskomponenten senkrecht zum Strahl sehr klein, und die Komponente in Strahlrichtung liegt eng um einen positiven Wert.

In Dreikörperstößen können zwei Stoßpartner kinetische Energie an einen dritten abgeben und sich dadurch zu einem Dimer binden. Bei weiteren Stößen mit Monomeren oder anderen Clustern wächst der Cluster an. Bei dieser Art der Cluster-

entstehung bildet sich immer eine Verteilung verschiedener Clustergrößen  $N$ , für die eine logarithmische Normalverteilung angenommen wird [WHL94]. Aus den Häufigkeiten, mit denen die unterschiedlichen Clustergrößen vorkommen, lässt sich eine mittlere Clustergröße  $\langle N \rangle$  bestimmen, wobei verschiedene Verteilungen zum gleichen  $\langle N \rangle$  führen können. Neben den Clustern sind in aller Regel auch nicht kondensierte Monomere im Strahl vorhanden. Der entstandene gerichtete Strahl aus Clustern und Monomeren wird üblicherweise als „Jet“ bezeichnet.

Die stärkste Kondensation findet auf der Achse des Jets statt, da dort die Relativgeschwindigkeiten zwischen den Teilchen am geringsten sind. Um bevorzugt diesen Teil für das Experiment nutzen zu können, wird die Expansionskammer von der Interaktionskammer durch einen sogenannten „Skimmer“ getrennt. Details zu den Skimmern, die während dieser Arbeit zum Einsatz kamen, sind in Abschnitt 4.2 zu finden.

Die Bildung einer breiten Verteilung an Clustergrößen im Jet ist eine der größten experimentellen Schwierigkeiten in der Clusterphysik. Es ist dadurch extrem anspruchsvoll und oft nicht realisierbar, Experimente an Clustern *einer* Größe durchzuführen. Bei der Interpretation von Daten muss die Größenverteilung daher stets berücksichtigt werden. Es gibt einige experimentelle Ansätze, gröbenselektierte Clusterjets zu erzeugen. Für ionische Cluster ist dies durch die unterschiedliche Ablenkung von verschiedenen Masse/Ladung-Verhältnissen in elektrischen Feldern umsetzbar, wie es beispielsweise auch in Massenspektrometern eingesetzt wird. Um neutrale Cluster einer Größe zu selektieren, kann die Beugung von Materiewellen an Gittern benutzt werden, wie es für kleine Heliumcluster gezeigt wurde [Voi14]. Ein Nachteil aller verfügbaren Selektionsmethoden ist die sehr niedrige Targetdichte in den resultierenden Jets. Für sehr empfindliche Nachweismethoden können diese verwendet werden, allerdings sind dies Methoden für die hier durchgeführten Experimente nicht praktikabel.

Um dennoch Aussagen über Größeneffekte machen zu können, werden Signale von Clusterjets mit verschiedenen mittleren Clustergrößen  $\langle N \rangle$  verglichen. Dazu ist es essentiell zu wissen, wie  $\langle N \rangle$  von den Parametern der Expansion abhängt. Der Durchmesser  $D_D$  der Düse, der Stagnationsdruck  $p_0$  im Reservoir vor der Expansion und die Temperatur  $T_D$  der Düse spielen dabei eine Rolle. Aus empirischen Untersuchungen wurden von O. Hagen [HO72, Hag81, Hag92] und U. Buck [BK96] Skalierungsgesetze entworfen. Für atomare Gase kann demnach ein Kondensationsparameter  $\Gamma^*$  gemäß

$$\Gamma^* = \frac{p_0[\text{mbar}]D_D^{0,85}[\mu\text{m}]}{T_D^{2,2875}[\text{K}]} \cdot K \quad (2.3.1)$$

bestimmt werden. Dabei ist  $K$  eine gasartabhängige Konstante. Aus  $\Gamma^*$  wird dann  $\langle N \rangle$  berechnet, wobei es unter Umständen für unterschiedliche Bereiche von  $\Gamma^*$  verschiedene Berechnungsvorschriften für  $\langle N \rangle$  gibt [BK96]. Die Form der verwendeten Düse hat ebenfalls Einfluss auf die Expansion. Wird eine konische Düse benutzt, welche die Kondensation begünstigt, kann aus deren Öffnungswinkel  $\alpha$  ein effektiver Düsendurchmesser  $D_D^{eff} = 0,74 \cdot D_D / \tan \alpha$  berechnet werden, der dann in Gleichung 2.3.1 einzusetzen ist [Hag81]. Die Gültigkeit dieser Skalierungsgesetze wird zwar kontrovers diskutiert, allerdings sind sie zur Berechnung von Richtwerten sicherlich hilfreich. Auf einige Besonderheiten bei der Produktion von Edelgas- und Wasserclustern wird in den Abschnitten 3.1 beziehungsweise 4.2.1 näher eingegangen.

## 2.4 Wechselwirkung von Licht und Materie

Die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und den Bausteinen der Materie, also Atomen und Molekülen, ist eine der fundamentalsten Interaktionen in der Natur überhaupt. In diesem Abschnitt soll skizziert werden, wie aus grundlegenden quantenmechanischen Überlegungen etwas über diese Wechselwirkung gelernt werden kann. Für eine vollständige Darlegung des mathematischen Formalismus sei auf die zahlreiche Literatur zur Quantentheorie verwiesen (zum Beispiel [Fri90, BJ96, HH66, HL07]).

### Störungstheorie und Fermis Goldene Regel

In der Störungstheorie wird ein quantenmechanisches System, das durch seine Eigenzustände  $|\phi_k\rangle$  und Eigenenergien  $E_k$  vollständig charakterisiert ist, einer geringen äußeren Störung ausgesetzt und der Einfluss dieser Störung untersucht. Für den Hamilton-Operator wird dabei der Ansatz

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' \quad (2.4.1)$$

verwendet.  $\hat{H}'$  ist dabei die Störung.  $\hat{H}_0$  ist der Hamilton-Operator des ungestörten Systems, sodass  $\hat{H}_0\phi_k = E_k\phi_k$  gilt. Die allgemeine Lösung  $\Psi$  der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung kann dann als Superposition aller zeitlich entwickelten  $\phi_k$  mit zeitabhängigen Koeffizienten  $c_k$  ausgedrückt werden [BJ96]:

$$\Psi = \sum_k c_k(t)\phi_k e^{-iE_k t/\hbar} \quad (2.4.2)$$

Einsetzen von 2.4.2 in die Schrödinger-Gleichung 2.1.1 ergibt ein System gekoppelter Gleichungen für die Koeffizienten  $c_k$ . Für eine Entwicklung der  $c_k$  kann dieses System gelöst werden. Bei einer Störungsrechnung erster Ordnung wird nur das Glied erster Ordnung der Entwicklung berücksichtigt. Im praktischen Fall ist dies oft ausreichend. Die Koeffizienten  $c_k$  geben Auskunft über die Übergangsrate  $W_{a \rightarrow b}$  aus dem Zustand  $|a\rangle$  in einen Zustand  $|b\rangle \neq |a\rangle$  des Systems aufgrund der Störung:

$$W_{a \rightarrow b} = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{ba}|^2 \delta(\omega - \omega_{ab}) \quad (2.4.3)$$

$\delta(x)$  ist dabei die Dirac'sche Deltafunktion und  $\omega = E/\hbar$  die Frequenz der als Störung betrachteten Strahlung.  $\omega_{ab} = (E_b - E_a)/\hbar$  ist die Frequenz, die gerade dem Energieunterschied der beiden Zustände entspricht.

$$H'_{ba} = \langle b | \hat{H}' | a \rangle \quad (2.4.4)$$

ist das *Übergangsmatrixelement* vom Zustand  $|a\rangle$  in Zustand  $|b\rangle$  des Störoperators  $\hat{H}'_{ba}$ . Gleichung 2.4.3 ist ein oft angewandtes, wichtiges Ergebnis der Störungstheorie erster Ordnung und wird als *Fermis Goldene Regel* bezeichnet. Um die Übergangswahrscheinlichkeit  $P_{a \rightarrow b}$  zu berechnen, muss  $H'_{ba}$  explizit bestimmt werden. Dazu wird das Strahlungsfeld als Störung des Systems betrachtet.

### Strahlungsfeld als Störung

Im Allgemeinen lautet der Hamilton-Operator eines Elektrons mit Ladung  $e$  und Masse  $m_e$  im elektromagnetischen Feld [BJ96]

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}(\hat{p} - e\hat{A})^2 + e\phi. \quad (2.4.5)$$

Dabei sind  $\vec{A}$  das Vektorpotential und  $\phi$  das skalare Potential des elektromagnetischen Feldes. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit können die Potentiale gemäß der *Coulomb-Eichung* (siehe zum Beispiel [BJ96, HL07]) gewählt werden, bei der  $\nabla \cdot \vec{A} = 0$  gilt und das skalare Potential als Konstante im Zentralpotential vernachlässigt wird.

Die Schrödinger-Gleichung des Wasserstoffatoms nimmt dann folgende Form an:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{i\hbar e}{m_e} \hat{A} \cdot \nabla + \frac{e^2}{2m_e} \hat{A}^2 \right] \Psi(\vec{r}, t) \quad (2.4.6)$$

Da es sich um eine schwache Störung handelt, kann der Term mit  $\hat{A}^2$  vernachlässigt werden. In Bezug auf die Wechselwirkung bedeutet dies, dass immer nur ein Photon mit dem Atom wechselwirkt [BJ96]. Diese Näherung ist für die hier betrachteten Prozesse sehr gut. Erst im starken Feld eines Lasers spielen Mehrphotonenprozesse eine Rolle.

Ein Vergleich der Gleichungen 2.4.6 und 2.4.1 zeigt, dass der Hamilton-Operator in

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2.4.7)$$

und

$$\hat{H}'(t) = -\frac{i\hbar e}{m_e} \hat{A} \cdot \nabla \quad (2.4.8)$$

zerlegen werden kann, wobei  $\hat{H}_0$  der ungestörte Hamilton-Operator des Wasserstoffatoms ist.

## Dipolnäherung

Es gilt also,

$$H'_{ba} \propto \langle b | \hat{A} \cdot \nabla | a \rangle \quad (2.4.9)$$

zu bestimmen. Das Vektorpotential  $\vec{A}$  kann für eine elektromagnetische Welle in der stationären Form als

$$\vec{A}(\vec{r}) = \vec{A}_0 \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (2.4.10)$$

geschrieben werden [BJ96]. Die Konstante  $\vec{A}_0$  bestimmt dabei die Amplitude und gegebenenfalls auch die Polarisation der Welle. Für die Berechnung des Matrixelements 2.4.9 muss der Term  $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$  genauer betrachtet werden, der bei Entwicklung durch die Reihe

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = 1 + i\vec{k} \cdot \vec{r} + \frac{1}{2}(i\vec{k} \cdot \vec{r})^2 + \dots \quad (2.4.11)$$

ausgedrückt werden kann.

$r$  liegt in der Größenordnung von Atomradien, also von etwa  $1 \text{ \AA}$ . Wird Licht im optischen Spektralbereich betrachtet, was für diese Arbeit eine gute Näherung ist, liegt  $k = 2\pi/\lambda$  im Bereich von  $(1/1000) \text{ \AA}$ . Das Produkt  $\vec{k} \cdot \vec{r}$  ist damit von der Größenordnung  $1/1000 \ll 1$ . Näherungsweise können deshalb alle Terme außer dem nullter Ordnung in der Entwicklung 2.4.11 vernachlässigt und  $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$  im Matrixelement 2.4.9 durch 1 ersetzt werden:

$$H'_{ba} \propto \langle b | \hat{A} \cdot \nabla | a \rangle = \langle b | \vec{A}_0 \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \cdot \nabla | a \rangle \approx \vec{A}_0 \langle b | \nabla | a \rangle \quad (2.4.12)$$

Durch weitere Umformungen, insbesondere mit  $\hat{p} = m \frac{d}{dt} \hat{r} = -i\hbar \nabla$  und der Heisenbergschen Bewegungsgleichung [BJ96] wird daraus schließlich

$$H'_{ba} \propto \vec{A}_0 \langle b | e \cdot \hat{r} | a \rangle = \vec{A}_0 \langle b | \hat{d} | a \rangle \quad (2.4.13)$$

mit dem Dipoloperator  $\hat{d} = e \cdot \hat{r}$ .

Der hier beschriebene Formalismus kann auf drei Arten der Licht-Materie-Wechselwirkung angewendet werden: Absorption, spontane Emission und stimulierte Emission. Unter Berücksichtigung aller hier vernachlässigten Konstanten und der Intensität des Strahlungsfeldes können die Übergangswahrscheinlichkeiten explizit berechnet werden. Die Wahrscheinlichkeit für einen bestimmten Übergang wird durch den *Einstein-Koeffizienten* beschrieben [BJ96, Dem05].

Wird das Dipol-Matrixelement 2.4.13 in Fermis Goldene Regel (2.4.3) eingesetzt, kann die Übergangswahrscheinlichkeit für zwei Fälle verschwinden:  $d_{ab} = \langle b|\hat{d}|a\rangle = 0$  und  $\delta(\omega - \omega_{ab}) = 0$ . Diese beiden Fälle sollen noch etwas genauer betrachtet werden.

### $d_{ab} = 0$ : Auswahlregeln

Wenn das Dipol-Matrixelement eines Übergangs verschwindet, wird dieser als *verbotener* Übergang bezeichnet. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist dann in der Dipolnäherung gleich null. Solche Übergänge können dennoch als Übergänge höherer Ordnung auftreten, wenn mehr Terme von 2.4.11 berücksichtigt werden. Ohne die Matrixelemente explizit zu berechnen, können schon aus den Symmetrieeigenschaften der Wellenfunktionen die Fälle bestimmt werden, für die  $d_{ab} \neq 0$  gilt. Es resultieren folgenden Bedingungen, die auch *Auswahlregeln* genannt werden [HL07]:

$$\begin{aligned} \Delta n &= \text{beliebig} \\ \Delta l &= \pm 1 \\ \Delta m &= 0, \pm 1 \end{aligned} \tag{2.4.14}$$

### $\delta(\omega - \omega_{ab}) = 0$ : Resonanzen

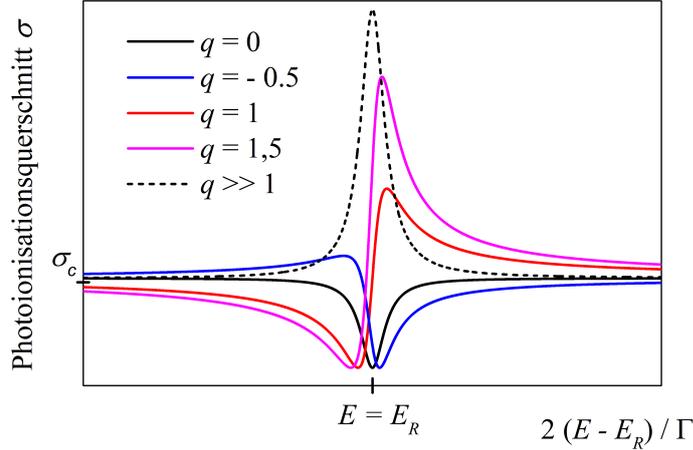
Nach Fermis Goldener Regel ist die Übergangswahrscheinlichkeit nur für  $\omega = \omega_{ab}$  ungleich null, was einem unendlich schmalen und intensiven Übergang entspricht. Dies ist unphysikalisch und ein mathematisches Artefakt (des Grenzwerts  $t \rightarrow \infty$ ). Die Unschärferelation besagt, dass die endliche Lebensdauer eines Zustands zu einer endlichen Breite der Übergangswahrscheinlichkeit führt. Die natürliche Breite besitzt ein Lorentz-Profil [BJ96, HL07]. Die Wechselwirkung von Licht mit Materie ist also ein *resonanter* Prozess, sofern es sich beim Zustand  $|b\rangle$  um einen gebundenen Eigenzustand des Systems handelt.

### Photoionisation

Wenn die Energie  $E = \hbar\omega$  eines absorbierten Photons größer als die Bindungsenergie eines Elektrons ist, kann dieses in einen ungebundenen Zustand befördert werden. Die Resonanzbedingung aus dem vorherigen Absatz muss dafür nicht erfüllt sein, da die Endzustände *kontinuierlich* sind. Die Übergangswahrscheinlichkeit in einen Kontinuumszustand wird als Photoionisationsquerschnitt  $\sigma(E)$  angegeben. Der Endzustand für das Matrixelement muss dann durch ein freies Elektron mit Impuls  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$  ersetzt werden [BJ96, HL07]. Die Auswahlregeln 2.4.14 gelten so nicht.

### Autoionisation

Insbesondere Elektronen aus inneren Schalen können in gebundene Zustände ange-



**Abbildung 2.5:** Illustration des Fano-Profiles für verschiedene *Fano-Parameter*  $q$  einer autoionisierenden Resonanz, entstanden durch Interferenz zweier verschiedener Ionisationskanäle. Der Ionisationsquerschnitt kann als  $\sigma(\epsilon) = \sigma_c \cdot (q + \epsilon)^2 / (1 + \epsilon^2)$  beschrieben werden. In  $\epsilon(E) = (E - E_R) / (\Gamma/2)$  sind die Resonanzposition  $E_R$  und die Linienbreite  $\Gamma$  enthalten und  $\sigma_c$  ist der direkte Ionisationsquerschnitt.

regt werden, die energetisch über dem Ionisationskontinuum der Valenzelektronen liegen. Diese Zustände können autoionisieren (siehe auch Abschnitt 2.5). Der Endzustand ist dann energetisch nicht von der direkten Photoionisation unterscheidbar und es kommt zur Interferenz zwischen Partialwellen der Elektronen [HL07]. Dies führt zu einem charakteristischen Resonanzprofil im Photoionisationsquerschnitt, das nach U. Fano benannt ist und durch

$$\sigma(\epsilon) = \frac{(q + \epsilon)^2}{1 + \epsilon^2} \cdot \sigma_c \quad (2.4.15)$$

beschrieben werden kann [Fan61, HL07]. In  $\epsilon(E) = (E - E_R) / (\Gamma/2)$  sind die Resonanzposition  $E_R$  und die Linienbreite  $\Gamma$  zusammengefasst. Für  $E \ll E_R$  und  $E \gg E_R$  strebt  $\sigma$  gegen den Wert der direkten Ionisation  $\sigma_c$ . Der *Fano-Parameter*  $q$  ist das Maß für die Stärke des Matrixelements des Übergangs vom gebundenen in den Kontinuums-Zustand. Für  $q \gg 1$  wird 2.4.15 wieder zum Lorentz-Profil. In Abb. 2.5 ist die Form des Ionisationsquerschnitts für Resonanzen mit einigen Fano-Parametern illustriert.

## 2.5 Zerfälle von angeregten Systemen

Durch die im vorherigen Abschnitt beschriebene Licht-Materie-Wechselwirkung kann ein Atom oder Molekül durch Anregung eines Elektrons in ein unbesetztes Orbital oder durch Photoionisation einer inneren Schale in einen Nicht-Gleichgewichtszustand gebracht werden. Für die Untersuchung fundamentaler Mechanismen ist es von großem Interesse, wie solche angeregten Systeme relaxieren, das heißt auf welchem Weg sie in den von ihnen angestrebten energetisch niedrigsten Zustand gelangen. Auf atomarer Ebene konkurrieren im Allgemeinen die Emission von Elektronen und von Photonen, bei Molekülen ist zusätzlich die Dissoziation möglich. Je nach Natur des angeregten Zustands und des betrachteten Systems können bestimmte Zerfallskanäle andere unterschiedlich stark dominieren. Der folgende Abschnitt 2.5.1 gibt eine Einführung in die Zerfallsprozesse in Atomen und Molekülen, bevor in Abschnitt 2.5.2 diskutiert wird, inwiefern die Umgebung eines Atoms/Moleküls in einem Cluster auf den Zerfall Einfluss nimmt. Der Übersicht halber können hier nur einige beispielhafte Prozesse vorgestellt und ein grober Überblick über die bisherigen Arbeiten gegeben werden. Für detailliertere Darstellungen sei auf die zahlreich erschienenen wissenschaftlichen Veröffentlichungen [ICD17] und insbesondere auf zwei Übersichts-Artikel [Her11, Jah15] verwiesen.

### 2.5.1 Zerfälle in Atomen und Molekülen

Für angeregte isolierte Atome gibt es zwei Zerfallskanäle: die Emission von Fluoreszenzphotonen (spontane Emission) und die Emission von Elektronen. Letztere wird *Autoionisation* genannt (siehe Abschnitt 2.4) und ist nur dann möglich, wenn die Energie im System über der Ionisationsenergie liegt. Wenn die ursprüngliche Anregung ein Loch in einer inneren Schale verursachte, wird die Autoionisation in der Regel *Auger-Zerfall* genannt.

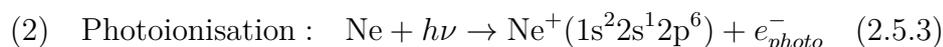
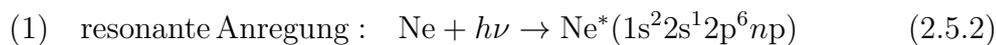
Ist der Zustand eines angeregten Atoms energetisch niedriger als die Ionisationsenergie, ist nur Fluoreszenzemission möglich. Die Übergangswahrscheinlichkeit für spontane Emission ist proportional zum Matrixelement  $d_{ab} = \langle b | \hat{d} | a \rangle$  des Dipoloperators für einen Übergang vom angeregten Zustand  $|a\rangle$  in einen energetisch niedrigeren Zustand  $|b\rangle$ . Das heißt, die Dipolauswahlregeln 2.4.14 müssen erfüllt sein.

Das Matrixelement für einen Auger-Zerfall ist gegeben durch den Coulomb-Operator und proportional zu

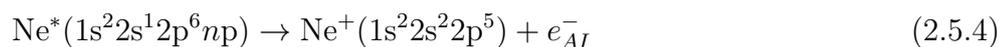
$$M_{Auger} \propto \langle k(\vec{r}), \varphi_i(\vec{r}') | \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} | \varphi_v(\vec{r}), \varphi'_v(\vec{r}') \rangle. \quad (2.5.1)$$

Dabei sind  $\vec{r}$  und  $\vec{r}'$  die Koordinaten der beiden Elektronen.  $\varphi_v$  und  $\varphi'_v$  sind die Wellenfunktionen der beteiligten Valenzelektronen,  $\varphi_i$  ist die Wellenfunktion des Elektrons in der inneren Schale und  $k$  die Wellenfunktion des freien (Auger-)Elektrons. Bei der Berechnung der Übergangsraten stellt sich heraus, dass in den meisten Fällen Autoionisationsprozesse gegenüber Fluoreszenzemission dominieren, wenn beide Zerfälle energetisch möglich sind [MBM15]. Typische Lebensdauern für angeregte Zustände sind Femtosekunden bei Autoionisation und Nanosekunden bei Fluoreszenzemission. Ausnahmen sind Röntgenemission und Fluoreszenz aus sehr hohen Rydberg-Zuständen, die mit Autoionisationsprozessen konkurrieren können [MBM15, LPH00].

Anhand zweier Beispiele, die im Folgenden noch eine wichtige Rolle spielen, sollen die beiden Prozesse veranschaulicht werden. Bei der Photonenanregung des 2s-Niveaus in Neon gibt es zwei Möglichkeiten: erstens die resonante Anregung in ein unbesetztes  $np$ -Niveau mit  $n = 3, 4, 5, \dots$  und zweitens die Photoionisation des 2s-Elektrons in das Kontinuum:

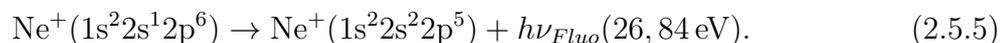


Der dominante Zerfall nach der Anregung 2.5.2 ist die Autoionisation, da der Zustand energetisch weit über dem 2p-Kontinuum liegt (die 2p-Ionisationsschwelle liegt bei 21,56 eV und die niedrigste Anregung nach  $\text{Ne}^*(1s^2 2s^1 2p^6 3p)$  bei 45,55 eV [KRR15]):



Dabei füllt ein 2p-Elektron das 2s-Loch auf und die freiwerdende Energie wird auf das  $np$ -Elektron übertragen, wodurch dieses ins Kontinuum befördert wird (oder das  $np$ -Elektron fällt in das Loch und ein 2p-Elektron wird emittiert, diese Prozesse sind ununterscheidbar). Da das ursprünglich angeregte Elektron am Autoionisationsprozess beteiligt ist, wird dieses *participator* Elektron genannt (im Gegensatz zum *spectator* Elektron, wenn ein anderes Elektron das Loch auffüllt und wiederum ein anderes emittiert wird, dafür reicht die in diesem Beispiel im Atom gespeicherte Energie aber nicht aus). Für sehr hohe  $n$  wird das Matrixelement 2.5.1 klein, sodass eine signifikante Wahrscheinlichkeit für eine Fluoreszenzemission besteht [LPH00]. Die hier beschriebene Autoionisation liegt im 2p-Kontinuum und interferiert mit der direkten Ionisation. Die Resonanzen zeigen daher im Photoionisationsquerschnitt ein charakteristisches Fano-Profil, wie in Abschnitt 2.4 erläutert.

Infolge der Photoionisation 2.5.3, die ab 48,48 eV möglich ist [SMM90a], ist das Neonatom einfach geladen und die Bindungsenergie aller verbliebenen Elektronen wird größer als im neutralen Atom. Die Doppelionisationsschwelle von atomarem Neon liegt bei 61 eV [SZC00]. Eine Autoionisation ist also nicht möglich. Die einzige Zerfallsmöglichkeit des zurückbleibenden Ions ist die Fluoreszenzemission



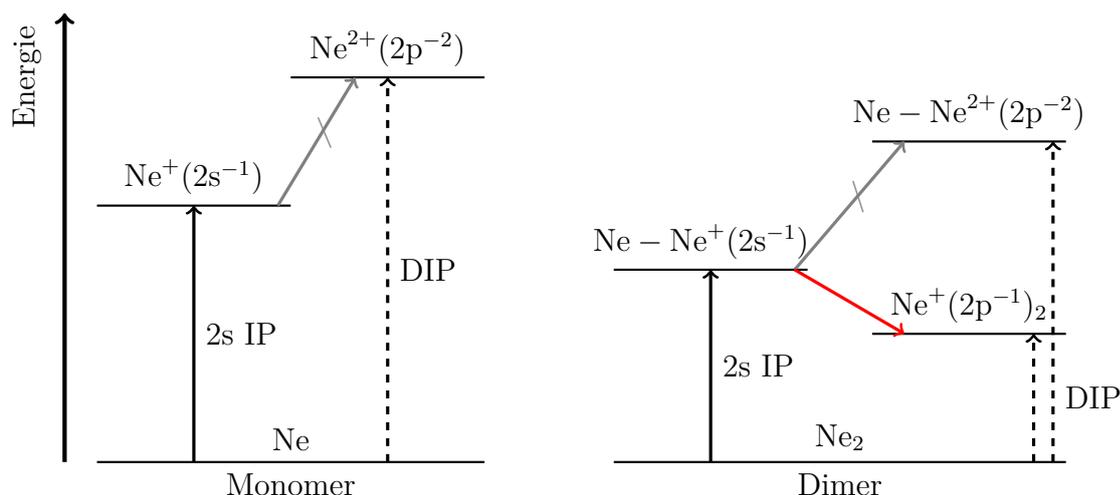
Der Fluoreszenzemissionsquerschnitt ist in diesem Fall ein direktes Maß für den 2s-Ionisationsquerschnitt [SMM90b, SMM90a] (nicht zu verwechseln mit den oben beschriebenen Fano-Resonanzen, die im 2p-Ionisationsquerschnitt liegen).

Ein Zerfallsprozess ist im Allgemeinen nicht einstufig. Hochangeregte Atome mit vielen Elektronen können durch komplexe Mehrelektronen-Auger-Zerfälle [MBB15] oder Kaskaden von Autoionisationsprozessen [YSK05, KYF06] zerfallen, an deren Ende wiederum eine Fluoreszenzemission der finale Schritt sein kann [ORK15].

Bei der Betrachtung eines Moleküls ändert sich nichts Grundsätzliches an den bisherigen Überlegungen, wenn für die Bestimmung der Matrixelemente die molekularen Wellenfunktionen verwendet werden. Ein wesentlicher Unterschied ist jedoch, dass die Dynamik der Atomkerne berücksichtigt werden muss, da die Potentialkurven für unterschiedliche Zustände verschieden sind. Für Übergänge zwischen Potentialkurven gilt dabei das *Franck-Condon-Prinzip*. Danach finden diese stets vertikal im Potentialkurvendiagramm statt. Anschaulich beschrieben sind die elektronischen Übergänge so schnell, dass die Kerngeometrie währenddessen als starr betrachtet werden kann [HH66]. Ist die Lebensdauer eines Zustands groß genug, kann sich allerdings als Reaktion auf den Übergang eine neue Gleichgewichtsgeometrie einstellen. Nach einem Übergang in einen dissoziierenden Zustand zerfällt das Molekül. Dabei können einzelne Fragmente ionisiert oder angeregt sein. Anhand der Beobachtung von Autoionisations-Elektronenspektren und Fluoreszenzemissionsspektren können Rückschlüsse auf die Dissoziationsdynamik gezogen werden, wie es beispielsweise in Abschnitt 4.1 angewendet wird.

## 2.5.2 Zerfallskanäle in Clustern

Ist ein Atom oder ein Molekül in einem Verbund mit weiteren seiner (oder einer anderen) Spezies, kann es auch durch Wechselwirkung mit der Umgebung Energie abgeben. Dies ist nicht überraschend für stark gebundene Systeme, da hier auch die Zustände als solche des Kollektivs betrachtet werden. Für schwach gebundene

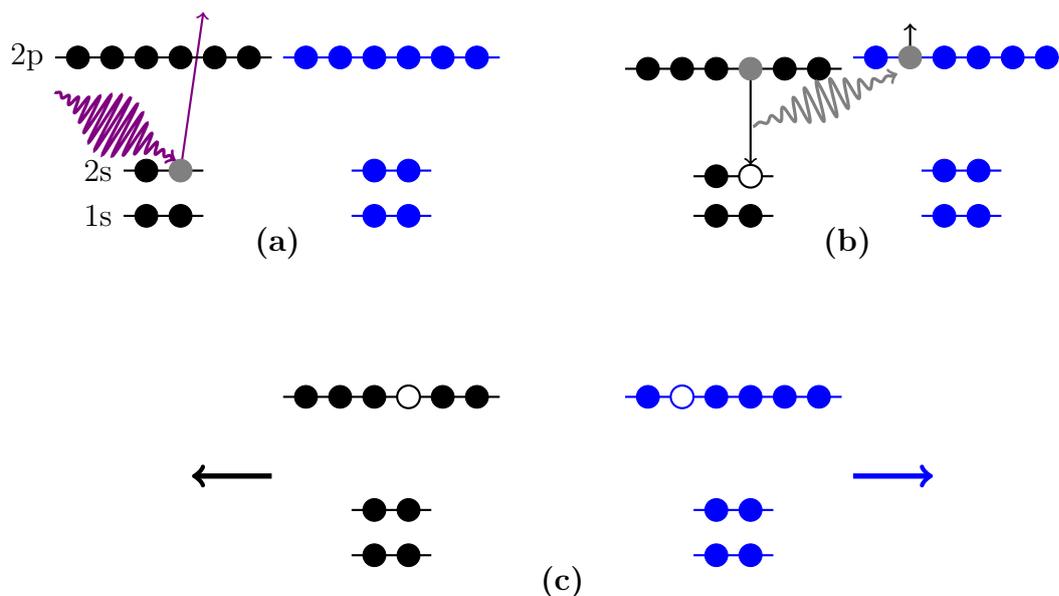


**Abbildung 2.6:** Qualitative Darstellung der Ionisationspotentiale (IP) und Doppelionisationspotentiale (DIP) im Neonatom (links) und Neondimer (rechts). Aus dem  $\text{Ne}^+(2s^{-1})$ -Zustand ist keine lokale Autoionisation möglich. Im Dimer kann dagegen eine nichtlokale Autoionisation (ICD) stattfinden (roter Pfeil).

Systeme, wie die hier betrachteten Cluster mit van-der-Waals- oder Wasserstoffbrückenbindungen, ist dies nicht der Fall. Die Bindungspartner sind verhältnismäßig weit voneinander entfernt. Deshalb bleibt die elektronische Struktur der einzelnen Bestandteile erhalten und ist nur geringfügig durch die Bindung beeinflusst. 1997 wurde von der Gruppe um L.S. Cederbaum vorhergesagt, dass es in solchen Systemen nichtlokale Zerfallsmöglichkeiten gibt und Energie zwischen den Bestandteilen transferiert werden kann [CZT97]. Bei diesem Prozess, der mittlerweile als *Interatomic Coulombic Decay* (ICD) bekannt ist, wird Energie aus einem elektronischen Übergang in einem Atom (oder Molekül) des Clusters auf ein anderes übertragen, welches infolgedessen ionisiert wird. Der Prozess ist insbesondere möglich, weil die erforderliche Energie für die Doppelionisation an zwei *verschiedenen* Atomen ungefähr der doppelten Ionisationsenergie entspricht und damit deutlich unter der lokalen Doppelionisationsschwelle liegt. In Abb. 2.6 ist dieser Sachverhalt für Neonatome und -dimere dargestellt. In der ersten Vorhersage des ICD wurden Cluster aus HF- und  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen untersucht [CZT97], aber schon bald wurden auch Edelgascluster als potentielle Systeme ausgemacht [SZC00].

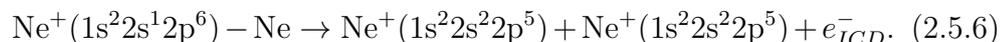
### ICD im Neondimer

Im Laufe der weiteren experimentellen und theoretischen Behandlung entwickelte sich der ICD nach 2s-Ionisation im Neondimer beziehungsweise -cluster als Vorzeigeprozess. Dieser ist in Abb. 2.7 illustriert. Nach der 2s-Photoionisation füllt ein Elektron aus dem 2p-Niveau das entstandene Loch. Die freigesetzte Energie ( $\approx 27$  eV)



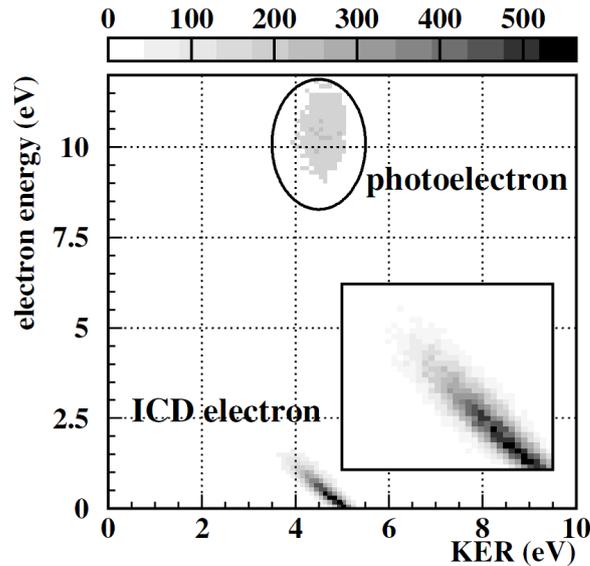
**Abbildung 2.7:** Illustration des ICD im Neondimer. a) 2s-Photoionisation eines Atoms im Dimer. b) Energieübertrag und Ionisation des Nachbaratoms; dieser Schritt ist der eigentliche ICD. c) Coulomb-Explosion der entstandenen Ionen.

wird zu einem Nachbaratom transferiert und ionisiert dieses. Statt dem Zerfall 2.5.5 ergibt sich also für das Dimer



Resultat dieses Prozesses sind neben dem sogenannten ICD-Elektron auch zwei benachbarte Kationen, was aufgrund der elektrostatischen Abstoßung zu einer Coulomb-Explosion führt. Die Summe der kinetischen Energien der Ionen ist eine wichtige Größe, da sie die Information über den Kern-Kern Abstand zum Zeitpunkt des ICD-Prozesses trägt [JCS04, För12] und wird mit KER (englisch: *kinetic energy release*) abgekürzt. Aus Energieerhaltungsgründen ( $E = h\nu = E_{kin}(e_{photo}^-) + 2 \cdot E_{IP} + E_{kin}(e_{ICD}^-) + \text{KER}$ ) muss die Summe aus kinetischer Energie des ICD-Elektrons und KER konstant sein [JCS04].

Ein typisches Elektron-Ion-Ion Koinzidenzspektrum, welches den ersten Nachweis des ICD in Neondimeren lieferte [JCS04], ist in Abb. 2.8 gezeigt. Dort sind die Koinzidenzereignisse als Funktion der kinetischen Energie des Elektrons und des KER der Ionen aufgetragen. Es sind zwei Bereiche hoher Intensität feststellbar. Bei Elektronenenergien um 10 eV wurde das 2s-Photoelektron in Koinzidenz mit den beiden Ionen gemessen (die verwendete Photonenenergie lag 10 eV über der Ionisationsenergie). Bei kleinen Elektronenenergien wurde das ICD-Elektron mit beiden Ionen detektiert. Aufgrund der oben begründeten Energieerhaltung muss



**Abbildung 2.8:** Elektron-Ion-Ion Koinzidenzspektrum von Neondimeren. Auf der Abszisse ist die Summe der kinetischen Energien der beiden Ionen (KER, *kinetic energy release*) und auf der Ordinate die Elektronenenergie aufgetragen. Es sind zwei Bereiche hoher Intensität zu beobachten, je nachdem ob das 2s-Photoelektron oder das ICD-Elektron mit den Ionen in Koinzidenz gemessen wurde. Abgedruckt mit Genehmigung aus [JCS04]. Copyright (2004) der American Physical Society.

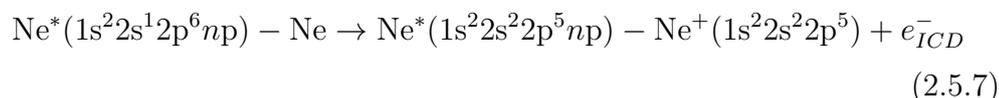
dieser Bereich eine diagonale Linie darstellen, welche ein charakteristisches Merkmal für den ICD-Prozess ist. Durch Integration der Ereignisse in Richtung der beiden Achsen können die Spektren der ICD-Elektronen und des KER bestimmt werden [JCS04].

Die Effizienz des ICD-Prozesses nach 2s-Ionisation in einem Neoncluster konnte experimentell auf 100% bestimmt werden [BMK06, FAH13]. Das bedeutet, dass praktisch kein konkurrierender Fluoreszenzzerfall von den ICD-Anfangszuständen zu beobachten ist (siehe dazu auch Abschnitt 3.3.5).

### Varianten des ICD

Schon im obigen Beispiel des ICD sind zwei Varianten enthalten, die als *direkter* und *Austausch*-ICD benannt wurden. Beim direkten ICD handelt es sich um den Prozess, wie er in Abb. 2.7 dargestellt ist. Dabei findet ein Energieübertrag zwischen den Atomen statt. Stattdessen kann ICD aber auch durch *Elektronenaustausch* ausgelöst werden. Beim Austausch-ICD füllt ein Elektron des Nachbaratoms das 2s-Loch auf und ein 2p-Elektron des ursprünglich ionisierten Atoms wird ins Kontinuum befördert. Während diese Prozesse beim obigen Beispiel ununterscheidbar sind, gelang 2007 die experimentelle Trennung für den Zerfall von Dimer-Zuständen der Form  $\text{Ne}^+(2p^{-2}nl) - \text{Ne}$  [JCS07].

Um einen ICD-Prozess auszulösen, ist nicht zwingend eine Photoionisation erforderlich. ICD-Anfangszustände können auch auf andere Weise erzeugt werden, beispielsweise durch *resonante* Anregung. Dies wurde am Beispiel der resonanten  $2s$ - $np$ -Anregung im Neon experimentell nachgewiesen [BJM05, AIH06]. In diesem Fall wird aus 2.5.4:



Dieser Prozess ist ein experimenteller Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit und wird in Kapitel 3 ausführlich diskutiert.

Wie eine „gewöhnliche“ Autoionisation kann auch ICD als ein Schritt einer mehrstufigen Zerfallskaskade auftreten. Insbesondere wurde beobachtet, dass die Auger-Endzustände nach Innerschalenionisation vieler Systeme weiter durch ICD zerfallen [BFM05, MLS06, UFL08, TSK14]. Experimente mit resonanter Innerschalenanregung wurden an heteronuklearen Edelgasdimeren durchgeführt [KFS13], bei denen die Energie der emittierten ICD-Elektronen durch Variation der Anregung und der Dimerzusammensetzung in gewissen Grenzen kontrolliert werden konnte.

### Von Edelgasen zu Wasser

Nach dem erfolgreichen Nachweis des ICD in Neon wurde der Zerfall in den folgenden Jahren auch in Dimeren der Edelgase Argon, Krypton und Xenon [LAH07], in Heliumclustern [OLK14, LDB14] und heteronuklearen Dimeren und Clustern [MSS08, AMF11, OCR14] nachgewiesen. In Dimeren aus den molekularen Gasen  $\text{N}_2$  und  $\text{CO}$  wurde ICD als finaler Zerfallsschritt infolge resonanten Auger-Zerfalls beobachtet [TSK14].

Ein weiterer Meilenstein war der Nachweis des ICD in Wasserdimeren [JSH10] und Wasserclustern [MBB10] nach Ionisation des  $2a_1$ -Innervalenzorbitals. Analog zum Prozess 2.5.6 konnte das ICD-Elektron in Koinzidenz mit zwei  $\text{H}_2\text{O}^+$ -Ionen detektiert werden. Dies belegt den entscheidenden Einfluss der chemischen Umgebung eines Moleküls auf seine Dissoziationsdynamik.

Mittlerweile sind die Systeme, in denen ICD beobachtet wurde, sehr vielfältig [Jah15, ICD17]. Dazu zählen beispielsweise auch Edelgas-dotierte Fullerene [MDJ16], Wasser auf Kohlenstoffoberflächen [GO11] und Heliumdimere [SKK10]. Auf intermolekulare Prozesse in Flüssigkeiten wird in Abschnitt 2.5.3 näher eingegangen.

### Projekteile zur Erzeugung von ICD-Anfangszuständen

In den ersten experimentellen Arbeiten wurde fast ausschließlich Photoionisation

zur Erzeugung von ICD-Anfangszuständen verwendet. Die Anregung mit Photonen ist einzigartig in ihrer Selektivität, was die Signalanalyse in vielen Fällen vereinfacht (oder erst ermöglicht). Dennoch existieren einige Arbeiten, die Elektronenstoßanregung [YZM13, RJD16] und Ionenstoßanregung [KTS11, KGS13, IML15] zur Untersuchung von ICD und verwandten Prozessen einsetzen. Mit der Entwicklung von Freielektronen-Lasern wurden auch die ersten Experimente zu ICD nach Multiphotonen-Anregung durchgeführt [INF16, NIG16].

### **Zeitaufgelöste Messungen**

Schon früh wurden erste Hinweise auf den Einfluss des ICD auf die Lebensdauer von Innevalenz-Vakanzen gefunden. So sinkt beispielsweise die Lebensdauer der 2s-Vakanz im Neon im Vergleich zum Atom um einige Größenordnungen bis auf wenige Femtosekunden in Clustern, was auf einen sehr schnellen Autoionisationsprozess schließen lässt [ÖTL04]. Mittlerweile wurde eine Reihe von Experimenten durchgeführt, die ein detailliertes Bild der zeitlichen Entwicklung des ICD und des Einflusses der Kerndynamik zeichnen [SSK13, TWW13, SSS15].

### **Verwandte Prozesse**

Neben ICD in seinen verschiedenen Varianten wurden weitere interatomare und intermolekulare Prozesse beobachtet. Beim *Electron Transfer Mediated Decay* (ETMD) wird eine Vakanz in einem Bestandteil des Clusters durch ein Elektron eines Nachbarn aufgefüllt und dabei letzterer selbst (ETMD(2)) oder ein weiterer Nachbar (ETMD(3)) ionisiert [FMA11, YFS17]. Dieser Prozess sollte nicht mit dem Austausch-ICD verwechselt werden. Bei beiden Prozessen wird ein Nachbar des ursprünglich ionisierten Atoms ionisiert. Während das ursprünglich ionisierte Atom beim ICD in seinem Ladungszustand bleibt, geht es beim ETMD mit einer um eine Einheit geringeren Ladung aus dem Prozess hervor. ETMD ist insbesondere bei heteronuklearen Clustern ein häufiger Prozess, wenn die unterschiedlichen Bestandteile verschieden große Ionisationsenergien haben.

Auch wenn in einem Cluster energetisch kein weiterer lokaler oder nichtlokaler (Auto-)Ionisationsprozess erlaubt ist, kann weitere Ladungsumverteilung stattfinden, wenn dadurch die Energie des Gesamtsystems verringert wird. Ein Beispiel hierfür ist der sogenannte strahlende Ladungstransfer (*Radiative Charge Transfer*, RCT). Hierbei wird die durch eine Ladungsumverteilung gewonnene Energie in Form eines Photons emittiert. RCT wurde bisher in homo- und heteronuklearen Clustern [SMS07, KJW08, HOS10, RJD16, OSM17] indirekt durch die Spektroskopie geladener Teilchen beobachtet. Die erste Messung der Photonen, die in einem RCT-Prozess in dichten Medien emittiert wurden, ist Gegenstand von Abschnitt 3.4.

### Theoretische Aspekte

Es gibt zahlreiche theoretische Arbeiten zum ICD und verwandten Prozessen. Wie schon erwähnt, erfolgte die erste Vorhersage am Beispiel von kleinen H<sub>2</sub>O- und HF-Clustern [CZT97]. Kurz darauf wurden auch van-der-Waals gebundene Cluster als potentielle Systeme vorgeschlagen [SZC00]. Das Matrixelement für den ICD-Prozess ist dem des lokalen Auger-Zerfalls 2.5.1 ähnlich [CZT97]. Ein entscheidender Unterschied ist, dass die Koordinaten  $\vec{r}$  und  $\vec{r}'$  der Wellenfunktionen  $\varphi_v$  und  $\varphi'_v$  der beteiligten Valenzelektronen im Dimer (und im größeren Cluster) an *verschiedenen* Atomen liegen. Beim normalen Auger-Zerfall entsteht in der Regel ein schnelles Elektron, dessen Wellenlänge sehr kurz ist. Darüber hinaus ist  $\varphi_i$  stark am Kern lokalisiert. Das Matrixelement 2.5.1 wird also nur dann groß, wenn  $\varphi_v$  und  $\varphi'_v$  überlappende Amplituden am gleichen Kern haben. Beim ICD dagegen reicht es, wenn  $\varphi_i$  und  $\varphi_v$  am gleichen Kern überlappen, da das ICD-Elektron eine relativ große Wellenlänge hat und mit  $\varphi'_v$  am benachbarten Kern überlappen kann.

Die Zerfallsrate des ICD fällt mit  $R^{-6}$  ( $R$  = internuklearer Abstand). Dies ist charakteristisch für eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung. In der Quantenelektrodynamik wird die Dipol-Dipol-Wechselwirkung durch den Austausch eines Photons vermittelt. Darauf gestützt wird der ICD-Prozess in der Literatur oft als Austausch eines *virtuellen Photons* beschrieben [AMC04, JCS07], das vom angeregten Atom emittiert wird und das Nachbaratom ionisiert. Der Begriff *virtuelles Photon* ist in diesem Zusammenhang nicht klar definiert und kann als Bezeichnung für ein bestimmtes Matrixelement, entstehend durch Coulomb-Wechselwirkung, verstanden werden [Her11]. Es muss hervorgehoben werden, dass bei diesem Prozess kein klassischer Photonen-austausch stattfindet (daher die Bezeichnung *virtuell*), sondern nur der mathematische Formalismus an den Austausch eines Photons erinnert [AMC04, Her11]. Das ICD-Matrixelement wird in der zahlreich erschienenen Literatur detailliert behandelt (zum Beispiel [CZT97, SZC00, AMC04, ADK11]). Angelehnt an Referenz [Her11] sollen hier noch einige wichtige Aspekte hervorgehoben werden:

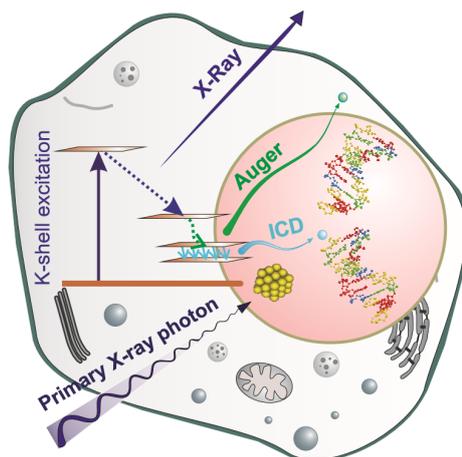
- Das ICD-Matrixelement muss im Allgemeinen in die Terme für den direkten und Austausch-ICD zerlegt werden (siehe oben, auch [SC02, JCS07]). Es stellt sich heraus, dass in den meisten realen Fällen der direkte Anteil dominiert.
- Wenn  $\varphi_v$  und  $\varphi'_v$  ohne Überlapp angenommen werden, fällt die Zerfallsrate mit  $R^{-6}$ , wie es für eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung charakteristisch ist. Dies ist ein wichtiges Merkmal des ICD, da die meisten anderen Wechselwirkungen exponentiell mit  $R$  abfallen. Für einige Systeme, wie das Neondimer, mag der Überlapp der Valenzorbitale tatsächlich vernachlässigbar sein. Besitzen Systeme dagegen einen endlichen Überlapp, kann dies die ICD-Rate stark beeinflussen.

- Der „Förster-Resonanzenergietransfer“ (FRET) ist ein weiterer bekannter Energietransfer-Mechanismus mit einer  $R^{-6}$ -Abhängigkeit [För48]. Ein wesentlicher Unterschied ist, dass beim ICD keine Resonanzbedingung erfüllt sein muss und letzterer daher ein Prozess von größerer Allgemeinheit ist.
- Von der Theorie wird eine starke Abhängigkeit der ICD-Rate von der Anzahl der nächsten Nachbarn vorhergesagt. Demnach steigt die Rate stark mit der Anzahl der Nachbarn an und sättigt, wenn eine volle Schale gefüllt ist [SZC01]. In jüngeren Arbeiten wird auch der Einfluss von übernächsten Nachbarn berücksichtigt [Fas16]. Dieser Sachverhalt konnte bisher jedoch experimentell nicht geklärt werden. Zwar wurde eine kürzere Lebensdauer für Vakanzen im Volumen im Vergleich zur Oberfläche eines Clusters festgestellt [ÖTL04], andererseits gibt es auch Hinweise darauf, dass die ICD-Rate nicht von der Anzahl der nächsten Nachbarn abhängt [Kir16].
- ICD wird oft mit Penning-Ionisation verglichen. Dabei handelt es sich um die Ionisation eines Systems durch einen Stoß mit einem anderen, angeregten System. Ein wesentlicher Unterschied besteht darin, dass die Penning-Ionisation üblicherweise durch vorübergehende molekulare Zustände mit überlappenden Orbitalen beschrieben wird, die sich für kurze Zeit beim Stoß bilden. Dies ist gerade beim ICD nicht notwendigerweise der Fall (siehe oben).

### 2.5.3 Flüssigkeiten

Zerfälle in elektronisch angeregten Flüssigkeiten können im Allgemeinen als noch vielschichtiger als Zerfälle in Clustern betrachtet werden. Man bedenke beispielsweise die komplexe Dynamik des Flüssigkeitsnetzwerks, die sich auf ähnlichen Zeitskalen wie die Zerfälle selbst abspielt [Kaa17]. Auf die experimentellen Entwicklungen zur Untersuchung der elektronischen Struktur von Flüssigkeiten wird in Abschnitt 4.3 eingegangen.

Schon reines Wasser besitzt nach Innerschalenionisation eine Reihe verschiedener Zerfallsmöglichkeiten, die in Referenz [TOO13] illustriert sind. Neben dem lokalen Auger-Zerfall und dem ICD-Prozess sind verschiedene Protonentransfer-Mechanismen bekannt, bei denen sich vorübergehend verschiedene ionische Spezies bilden. Ein eindrucksvolles Beispiel für ICD zwischen gelösten Ionen und Wassermolekülen wurde in einer wässrigen Natriumhydroxidlösung beobachtet [AOF08]. Dort entspricht das Spektrum der ICD-Elektronen nach Innerschalenionisation des Hydroxidions ( $\text{OH}^-$ ) dem Photoelektronenspektrum bei einer Photonenenergie, die der Übergangsenergie im  $\text{OH}^-$  gleicht.



**Abbildung 2.9:** Illustration einer möglichen medizinischen Anwendung des ICD. Durch monochromatische resonante Röntgenstrahlung wird ein Markierungs-Element in einer schädlichen Zelle angeregt, ohne dass umliegendes Gewebe maßgeblich beeinflusst wird. Am Ende einer Zerfallskaskade steht der ICD-Prozess und produziert zelltötende Elektronen in der Nähe der DNA der Zelle [GKK14].

Auch EMTD wurde in Wasser [SWC14] und in wässriger Lösung [UST17, PRL17] kürzlich nachgewiesen. Durch das Vorhandensein zweier ionischer Spezies, beispielsweise in einer Lithiumchloridlösung, besteht eine Fülle von verschiedenen ETMD-Zerfallskanälen zwischen Nachbarn, die Information über die Anordnung der Ionen in der Flüssigkeit enthalten [PRL17].

#### 2.5.4 Bedeutung für mögliche Anwendungen

Mit der experimentellen Untersuchung des ICD wuchs die Erkenntnis, dass es sich dabei nicht um einen speziellen Zerfall in wenigen exotischen System handelt, sondern um einen fundamentalen Zerfallskanal in schwach gebundener Materie. Wassercluster, flüssiges Wasser und wässrige Lösungen sind Proben, von denen der Schritt zu natürlicher Materie nicht mehr weit ist. Schon bald stellte sich die Frage, welche Rolle ICD in natürlichen Prozessen spielt, beispielsweise in Strahlungsbiologie, Astro- und Atmosphärenphysik. Eine gründliche Beantwortung dieser Frage liegt noch fern, aber es ist nicht abwegig, dass bestehende Modelle von natürlichen Mechanismen um ICD und seine verwandten Prozesse erweitert werden müssen.

Eine andere Diskussion beschäftigt sich mit der Wirkung der ICD-Zerfallsprodukte, langsamer Elektronen und Ionen, auf biologische Materie. Es ist bekannt, dass langsame Elektronen effektiv DNA-Doppelstrangbrüche auslösen können und damit erbgutschädigend wirken [Bou00, PLC11, Her12, AOS15]. Neben Implikationen für die Strahlenbiologie liegt die Frage nach der medizinischen Nutzbarkeit auf der Hand: Kann ICD verwendet werden, um gezielt schädliches Gewebe abzutöten?

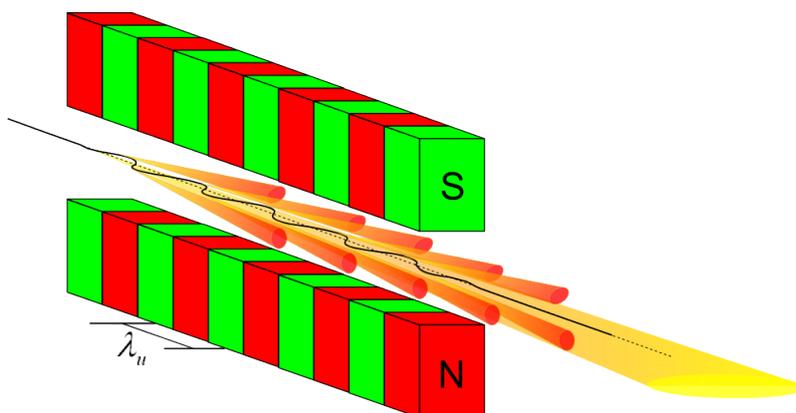
Die Idee wurde in Referenz [GKK14] vorgeschlagen und ist in Abb. 2.9 illustriert. Das Gewebe von Interesse (zum Beispiel Krebszellen), wird mit einem Markierungselement angereichert. Dieses kann dann durch *resonante* Röntgenstrahlung hoch angeregt werden, ohne dass das umliegende (gesunde) Gewebe merklich Schaden nimmt. Das Markierungselement zerfällt durch eine Kaskade von Auger- und Fluoreszenzemissionen und schließlich durch ICD, wobei die zelltötenden Elektronen lokal erzeugt werden. Ein zusätzlicher Schaden entsteht durch die folgende Coulomb-Explosion.

## 2.6 Synchrotronstrahlung

Dieser Abschnitt gibt einen groben Überblick über die Erzeugung der in den Experimenten verwendeten Synchrotronstrahlung. Für detailliertere Beschreibungen, insbesondere zur Physik von Teilchenbeschleunigern, siehe zum Beispiel die Referenzen [Wil92, Hin08, FMB10].

Als Synchrotronstrahlung wird die elektromagnetische Strahlung bezeichnet, die sich auf einer Kreisbahn bewegend elektrisch geladene Teilchen tangential zu ihrer Bewegungsrichtung abstrahlen. Die Synchrotronstrahlung wurde zunächst an Synchrotron-Beschleunigern als „Abfallprodukt“ beobachtet [EGL47]. Mittlerweile wird sie an Quellen der 3. Generation gezielt erzeugt. Die abgestrahlte Leistung einer beschleunigten Ladung mit der Energie  $E$  und der Ruhemasse  $m_0$  ist proportional zu  $E^4/m_0^4$ , weshalb in Speicherringen zur Erzeugung von Synchrotronstrahlung Elektronen oder Positronen bei relativistischen Geschwindigkeiten benutzt werden. Dies hat gleichzeitig den Vorteil, dass die Strahlung im Laborsystem in einen sehr kleinen Raumwinkel in Vorwärtsrichtung emittiert wird. Als Maß für die Qualität einer solchen Strahlungsquelle gilt die *Brillanz*, welche als die Anzahl der emittierten Photonen pro Zeit, Fläche, Raumwinkel und Quellgröße in einem engen Wellenlängenbereich von 0,1 % der Bandbreite um die Zentralwellenlänge definiert ist.

In Quellen der 1. und 2. Generation wurde die Strahlung genutzt, welche an den Dipolmagneten entsteht, die den gespeicherten Teilchenstrahl auf seiner Bahn halten. Das Spektrum dieser Strahlung ist breit und kontinuierlich mit einer kritischen Wellenlänge  $\lambda_{krit}$ , die das Spektrum in zwei Teile gleicher emittierter Leistung



**Abbildung 2.10:** Schema eines Undulators mit Periodenlänge  $\lambda_u$ . Durch die Anordnung der Dipolmagneten werden die Elektronen auf eine periodische Bahn gelenkt (schwarze Linie) und strahlen tangential zur Bewegungsrichtung an den Umkehrpunkten ab [DES17].

teilt. In Quellen der 3. Generation werden sogenannte Wiggler und Undulatoren eingesetzt. Diese werden im Speicherring verbaut, um gezielt Strahlung mit gewünschten Eigenschaften zu erzeugen. Sie bestehen aus periodischen Anordnungen von Dipolmagneten, welche die gespeicherten Teilchen auf eine sinusförmige oder helikale Bahn lenken. An jedem Umkehrpunkt wird Strahlung emittiert, was zu einer deutlich erhöhten Brillanz im Vergleich zum einzelnen Dipolmagnetspektrum führt. Das Prinzip eines Undulators ist Abb. 2.10 skizziert. Die Unterscheidung in Wiggler und Undulatoren ist abhängig von der Periodenlänge der magnetischen Struktur und der Magnetfeldstärke. Das Spektrum eines Wigglers ähnelt dem eines Dipolmagneten (mit höherer Brillanz). Beim Undulator dagegen überlappen die Strahlungskegel, die von den Elektronen auf ihrer Bahn emittiert werden. Einzelne Wellenfronten, die an verschiedenen Stellen emittiert wurden, überlagern sich deshalb und interferieren. Die Bedingungen für konstruktive Interferenz ergeben ein diskretes Spektrum aus einer sogenannten *Fundamentalen* und deren ungeraden höheren Harmonischen [FMB10]. Die Wellenlänge der Fundamentalen ist abhängig von den Undulatorparametern, der Elektronengeschwindigkeit und dem Beobachtungswinkel.

Tangential zur Bewegungsrichtung der Teilchen werden dort, wo Undulatoren in den Speicherring eingesetzt sind, Strahlrohre aufgebaut. An deren Ende wird die Synchrotronstrahlung im Experiment genutzt. Neben einer Vielzahl an Optiken zur Lenkung und Fokussierung der Strahlung ist das Herzstück eines Strahlrohrs der Monochromator, mit dem die am Experiment ankommende Photonenenergie gewählt werden kann. Durch gleichzeitiges Verfahren des Monochromators und des Undulators kann für jede Energie größtmöglicher Photonenfluss erreicht werden (im Rahmen dessen wofür der Undulator und das Strahlrohr generell ausgelegt sind). Dies ermöglicht ein Durchstimmen der Energie in kleinen Schritten. Damit können Größen, insbesondere Ausbeuten eines Reaktionsproduktes, in Abhängigkeit der Energie der anregenden Photonen gemessen werden, so wie es bei vielen der im Folgenden vorgestellten Messungen der Fall ist.

Die Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden an drei verschiedenen Synchrotronstrahlungsquellen und unterschiedlichen Strahlrohren durchgeführt. In Tabelle 2.4 ist aufgeführt, wo die jeweiligen Daten aufgenommen wurden, die in den entsprechenden Abschnitten ausgewertet wurden.

Das Interessensgebiet der Arbeitsgruppe umfasst die Spektroskopie an Proben nach elektronischer Anregung (siehe auch den folgenden Abschnitt 2.7), das heißt nach Anregung von Elektronen eines Quantensystems in unbesetzte Zustände oder deren Ionisation. Die dafür benötigten Energien liegen im Bereich einiger Elektronenvolt (eV) für die Valenzelektronen der meisten Systeme bis zu einigen hundert und tausend

Daten verwendet in	Quelle	Strahlrohr
Abschnitte 3.3.1, 3.3.2, 3.3.3	BESSY II	UE112 PGM-1
Abschnitte 3.3.4, 3.3.6, 3.4	Soleil	PLEIADES
Abschnitte 3.3.5, 3.3.7	BESSY II und Soleil	UE112 PGM-1 PLEIADES
Abschnitt 4.1.2	BESSY II	U125-2 NIM
Abschnitt 4.1.3	PETRA III	P04
Abschnitte 4.2.4, 4.2.5, 4.2.6	Soleil	PLEIADES
Abschnitt 4.3.2	PETRA III	P04

**Tabelle 2.4:** Auflistung der Synchrotronstrahlungsquellen und Strahlrohre, die während dieser Arbeit für Experimente benutzt wurden. Die in den einzelnen Abschnitten präsentierten Ergebnisse sind entsprechend zugeordnet.

Elektronenvolt für Innerschalenelektronen. Synchrotronstrahlungsquellen sind derzeit die einzigen Strahlungsquellen, die einen ausreichenden Photonenfluss in diesem Energiebereich bereitstellen, um die Untersuchungen von Interesse durchführen zu können. Für die Durchführung der im Folgenden vorgestellten Experimente ist die Verwendung von Synchrotronstrahlung daher essentiell.

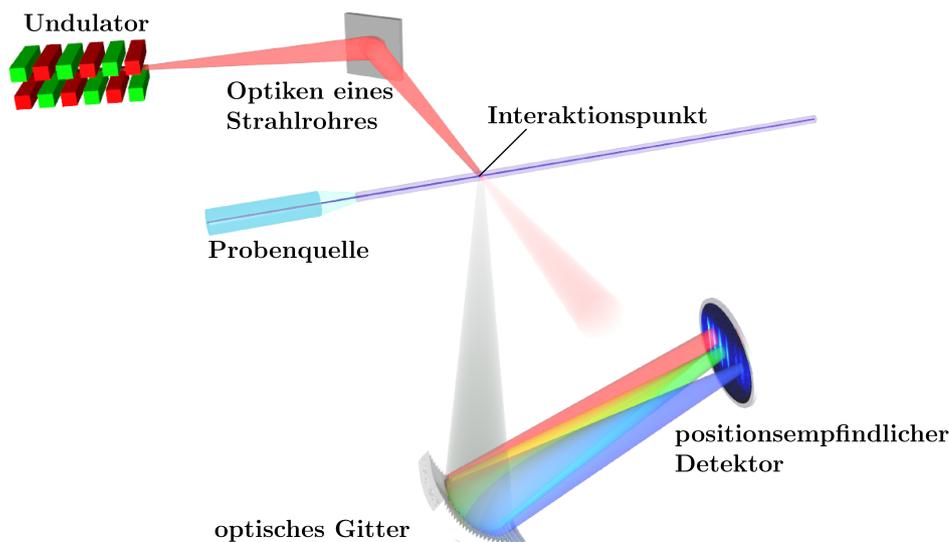
## 2.7 Fluoreszenzspektroskopie

Fluoreszenzspektroskopie ist eine Kernexpertise der Arbeitsgruppe Experimentalphysik IV von Prof. A. Ehresmann in Kassel. Der Begriff wird dabei für die Spektroskopie von Lumineszenz einer Probe nach Anregung mit Photonen oder Elektronenstößen verwendet, auch wenn für letztere Anregungsvariante der Begriff Kathodolumineszenz richtiger wäre. Als Photonenquelle dient die im vorherigen Abschnitt 2.6 beschriebene Synchrotronstrahlung. In das aktuelle Interessensgebiet fallen die Bestimmung absoluter partieller Dissoziations-, Ionisations- und Fluoreszenz-Wirkungsquerschnitte [GMJS10, HKF16], Charakterisierung von Zerfallskaskaden atomarer und molekularer Systeme [EDK09, ORK15, HKS15], winkelaufgelöste Fluoreszenz- und Elektronenspektroskopie [KIS14, KPH16] und Photon-Photon Koinzidenzexperimente [Sch13, RST15].

### 2.7.1 PIFS-Aufbau

Für Experimente an Synchrotronstrahlungsquellen wird ein mobiler Aufbau mit der Bezeichnung „PIFS“ (für **p**hotonen**i**nduzierte **F**luoreszenz**s**pektroskopie) verwendet. Zentraler Bestandteil dieses Aufbaus ist ein kommerzielles 1m-normal-incidence Gitterspektrometer von MCPHERSON. Über dem Eintrittsarm befindet sich die Wechselwirkungskammer. Ein Eintrittsspalt verhindert das Einfallen von Streulicht in das Spektrometer und macht die Abbildung des Interaktionsvolumens auf die Austrittsarmseite möglich. Ein sphärisches Reflexionsgitter dispergiert die einfallende Strahlung und bildet den Eintrittsspalt (oder, falls kleiner, das Interaktionsvolumen) unter einem Winkel von  $15^\circ$  in den Austrittsarm ab. Dort ist die Wellenlängeninformation im Ort der auftreffenden Photonen enthalten. Mit einem positionsempfindlichen Detektor wird ein Teil des Emissionsspektrums gemessen. Der gleichzeitig einsehbare Bereich ist von der aktiven Fläche des Detektors und der Gitterkonstanten des eingesetzten Gitters abhängig. Es stehen Gitter mit 600, 1200 und 2400 Linien/mm zur Verfügung. Das PIFS-Prinzip ist in Abb. 2.11 skizziert.

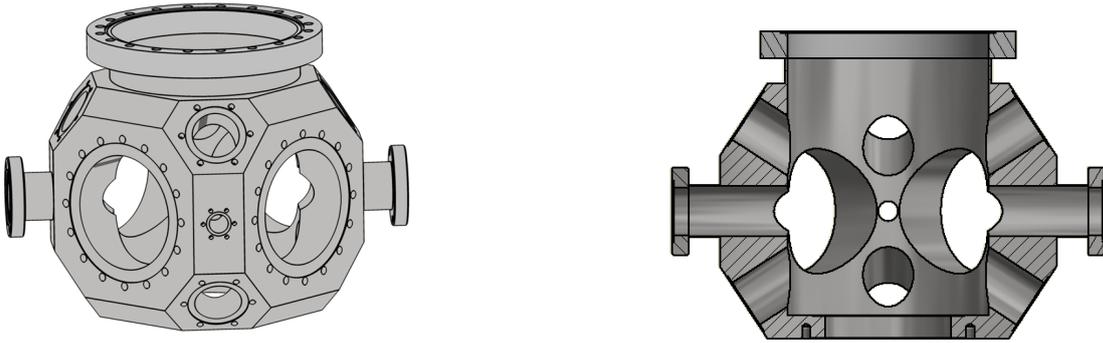
Die Anforderungen an Nutzer-Experimente an Synchrotronanlagen bezüglich Vakuumbedingungen sind hoch. Der PIFS-Aufbau verfügt daher über ein differentielles Pumpsystem, das im Wesentlichen aus einer Anordnung von durch Aperturen getrennten Kammern besteht, die jeweils evakuiert werden. Ein Druckunterschied von mehreren Größenordnungen ist so zwischen der Wechselwirkungskammer und dem vordersten Flansch des Aufbaus möglich. Der erreichbare Enddruck liegt im Bereich von  $10^{-9}$  mbar .



**Abbildung 2.11:** Schema des PIFS-Prinzips. Synchrotronlicht, das in einem Undulator erzeugt wurde, wird über Optiken zum Experiment geleitet, wo es mit der Probe interagiert. Emittiertes Fluoreszenzlicht trifft auf ein sphärisches Reflexionsgitter und wird dann orts aufgelöst detektiert.

Als Interaktionskammer diente bis zum Beginn dieser Arbeit ein selbstkonstruiertes Vakuumsystem. Darin war zunächst ausschließlich die Verwendung einer Gaszelle vorgesehen. Diese besitzt kleine Aperturen für den Verlauf der Synchrotronstrahlung durch die Zelle und den Eintrittsspalt zum Spektrometer, wodurch ein relativ hoher Gasdruck von etwa  $10^{-2} - 10^{-1}$  mbar im Wechselwirkungszentrum verwendet werden kann und gleichzeitig die Vakuumanforderungen erfüllt bleiben. Ein Teil der Messungen an gasförmigem Wasser (siehe Abschnitt 4.1) wurde mit einer solchen Zelle durchgeführt. Das bestehende Vakuumsystem basiert auf einer würfelförmigen Kammer, die außer den sechs Würfelseiten keine weiteren Flansche besitzt. Für die Verwendung einer Gaszelle ist dies ausreichend, da nur ein Flansch zur Durchführung der Gaszufuhr benötigt wird und die Detektion oft ausschließlich über das Spektrometer erfolgt.

Für Experimente mit Cluster- oder Flüssigkeitsjets ist die Benutzung einer solchen Kammer nicht praktikabel. Ein Jet benötigt nicht nur einen Flansch für die Montage seiner Quelle, sondern auch ein gegenüberliegendes Auffangsystem mit Pumpen und gegebenenfalls Kühlfallen. Im bisherigen Aufbau würde dies mit dem Austrittsarm des Spektrometers kollidieren. Für Fluoreszenzmessungen mit niedriger Targetdichte (wie es für Jet-Experimente im Vergleich zur Gaszelle der Fall ist) sind außerdem mehrere freie Flansche wünschenswert, durch die ein direkter Blick auf das Wechselwirkungszentrum möglich ist. Der einsehbare Raumwinkel für Detektoren an solchen Flanschen ist um Größenordnungen höher als für das Fluoreszenzspektrometer. Die



**Abbildung 2.12:** Die neu konstruierte Interaktionskammer für Jet-Experimente. Links: Seitenansicht, rechts: Schnittansicht durch die Ebene des Eingangs- und Ausgangsflansches der Synchrotronstrahlung.

Aufnahme von undispergierter Fluoreszenzausbeute mit hoher Zählrate erleichtert die Ausrichtung eines Jets für optimalen Überlapp mit der Synchrotronstrahlung erheblich und ist als Vorbereitung für viele dispergierte Messungen essentiell.

Um diese Anforderungen zu erfüllen, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neue Wechselwirkungskammer konstruiert, die durch folgende Eigenschaften für Fluoreszenzmessungen an Clusterjets optimiert ist:

- Verwendung des CF-Standards für alle Flansche zur Gewährleistung der Ultrahochvakuumtauglichkeit sowie für Kompatibilität mit anderen Bauteilen und gegebenenfalls Komponenten von Kooperationspartnern und Synchrotronstrahlungsanlagen.
- Verwendung einer quaderförmigen Grundform, aber Anbringung von zwei CF-40 Flanschen auf der Diagonalen des Quaders für den Verlauf der Synchrotronstrahlung. Somit wird keine der Hauptseiten für Ein- oder Ausgang der Synchrotronstrahlung belegt. Gleichzeitig liegt durch den  $45^\circ$ -Winkel keine der Hauptseiten auf der Dispersionsachse des Spektrometers und der Austrittsarm frei zugänglich.
- Konstruktion eines CF-150 Flansches an der Oberseite der Kammer und Beibehaltung des Innendurchmessers von 150 mm bis zum Kammerboden. Hier können große Detektoren, durchsatzstarke Vakuumpumpen oder Kühlfallen angebracht werden.
- Konstruktion eines *innenliegenden* CF-100 Flansches am Kammerboden. Hier kann der Eintrittsspalt zum Spektrometer montiert werden, aber auch die Verwendung einer Gaszelle wird erleichtert.

- Zusätzliche 10 Flansche (8 x CF-40 und 2 x CF-16) an den Ecken und Kanten des Quaders mit Achse durch den Mittelpunkt der Kammer, der den Wechselwirkungspunkt darstellt.
- Die Höhe des Quaders ist so gewählt, dass das Wechselwirkungsvolumen bei Anbau an den Eintrittsarm automatisch im Fokus des Spektrometers liegt.

Die neu konstruierte Kammer ist in Abb. 2.12 als Seiten- und Schnittansicht dargestellt. Genauere Konstruktionszeichnungen befinden sich im Anhang (Abb. 6.1). Diese Kammer wurde bei den meisten durchgeführten Experimenten benutzt (mit Ausnahme der in Abschnitt 3.3.2 durchgeführten simultanen Messung von Elektronen und Photonen und der in Abschnitt 4.1 diskutierten Gasphasen-Messungen). Für die Erzeugung und Verwendung eines Clusterjets müssen weitere spezielle Anforderungen an das Vakuumsystem erfüllt sein. Hierauf wird in Abschnitt 4.2.2 näher eingegangen.

### 2.7.2 Einzelphotonendetektion

Die Messung dispergierter Fluoreszenz von gasförmigen Proben (in Gaszellen oder Überschalljets) nach Anregung mit Synchrotronstrahlung erfordert eine hoch effiziente Photonendetektion, da der einsehbare Raumwinkel mit einem Fluoreszenzspektrometer und die begrenzte Messzeit andernfalls das Erreichen signifikanter Statistik unmöglich machen. Exzellent geeignet hierfür ist die Einzelphotonendetektion, welche in der Arbeitsgruppe angewandt wird. Grundlegender Bestandteil aller verwendeten Einzelphotonendetektoren sind sogenannte Mikrokanalplatten (englisch: *Microchannel Plates, MCP*). Diese bestehen aus mikroskopischen Kanälen mit Durchmessern in der Größenordnung um 10-100  $\mu\text{m}$ , Aspektverhältnissen (Länge zu Durchmesser) von 40 bis 100, die nebeneinander angeordnet sind (etwa  $10^6$  Kanäle pro  $\text{cm}^2$ ) [Wiz79]. Zwischen Ober- und Unterseite der Platte (und damit auch an jedem Kanal) wird eine Hochspannung angelegt, wodurch jeder einzelne Kanal als ein Elektronenvervielfacher wirkt. Das erste Elektron wird dabei von einem auftreffendem Photon durch den photoelektrischen Effekt aus der Plattenbeschichtung herausgelöst. Je nach Dicke der Platte und angelegter Spannung kann ein MCP eine Verstärkung von etwa  $10^4$  erreichen. In der Regel werden Anordnungen von 2 bis 3 MCPs hintereinander verwendet, wodurch die Verstärkung auf bis zu  $10^6 - 10^7$  erhöht werden kann, bis sie durch Raumladungseffekte begrenzt wird. Beim Durchgang der Elektronen durch eine Anordnung aus MCPs bleibt die Ortsinformation erhalten, was notwendig ist, da sie bei der hier verwendeten Methode die Information über die Wellenlänge des Photons trägt (siehe vorheriger Abschnitt 2.7.1). Der aus dem letzten MCP austretende Elektronenschauer wird als Spannungspuls auf einer ortsauflösenden

Anode detektiert. Bei den benutzten Detektoren kommen Keil- und Streifen-Anoden [Han13], Widerstandsanoden [Qua13] und Delay-Line-Anoden [Sch13] zum Einsatz.

MCPs sind zur Versorgung mit Spannung mit einer leitenden Beschichtung versehen. Wird keine anderweitig beschichtete Photokathode verwendet, ist die Sensitivität auf Photonen begrenzt, die mehr Energie besitzen als die Austrittsarbeit der MCP-Beschichtung (in der Regel etwa  $\geq 10$  eV). Durch eine beschichtete Photokathode kann die Empfindlichkeit des Detektors auf niederenergetischere Strahlung ausgeweitet werden. Wegen einer möglichen Oxidation des Kathodenmaterials wird dann üblicherweise zusätzlich ein Fenster eingesetzt, um permanente Vakuumbedingungen zu schaffen. Der Empfindlichkeitsbereich eines Detektors ist deshalb im Allgemeinen durch die Transmission des verwendeten Fenstermaterials und die Austrittsarbeit des Materials der Photokathode gegeben. Die Eigenschaften des verwendeten Detektors sind im Folgenden jeweils dann angegeben, wenn die entsprechende Messung diskutiert wird.

Eine besondere experimentelle Schwierigkeit bei der Detektion von Strahlung im vakuum-ultravioletten (VUV) Spektralbereich ( $\geq 10$  eV) ist, dass es keine transparenten Fenstermaterialien hierfür gibt. Es muss daher eine offene Vakuumverbindung vom Wechselwirkungszentrum zur Detektoroberfläche bestehen, wobei sich der Detektor selbst in einem Vakuum von etwa  $< 10^{-6}$  mbar befinden muss, um eine einwandfreie Funktion der MCPs zu gewährleisten. Im Rahmen dieser Arbeit wurden solche Detektoren weiterentwickelt und erfolgreich für viele der im Folgenden präsentierten Messungen eingesetzt.

Wegen der Abwesenheit eines Fenstermaterials vor dem ersten MCP kann ein Ereignis bei diesem Detektor auch von geladenen Teilchen ausgelöst werden. Das Auftreffen von Elektronen und negativen Ionen wird verhindert, indem die Vorderseite des MCP auf ein hohes negatives Potential gelegt wird. Zur Abschirmung positiver Ionen wird ein Gitter mit hoher optischer Transparenz verwendet, das auf positivem Potential liegt [Han13]. Beim Einsatz des Detektors an einem Fluoreszenzspektrometer ist es ohnehin unwahrscheinlich, dass Ionen aus dem Wechselwirkungszentrum den Detektor erreichen. Wird der Detektor jedoch ohne Spektrometer eingesetzt, das heißt direkt an einem Flansch der Wechselwirkungskammer, kann er auch durch Umpolen des Gitterpotentials zur gleichzeitigen Messung von Ionen- und Fluoreszenzausbeuten verwendet werden. Da Photonen von den Potentialen der transparenten Gitter unbeeinflusst bleiben, wird folgendermaßen vorgegangen: mit positivem Gitterpotential wird zunächst nur die Ausbeute an Photonen (zum Beispiel in Abhängigkeit der Energie der anregenden Photonen) gemessen. Danach wird das Potential umgepolt und die Summe aus Ionen- und Photonenausbeute gemessen. Durch Subtraktion

der reinen Photonenausbeute von diesem Signal ergibt sich schließlich die reine Ionenausbeute.

### Zeitaufgelöste Messung

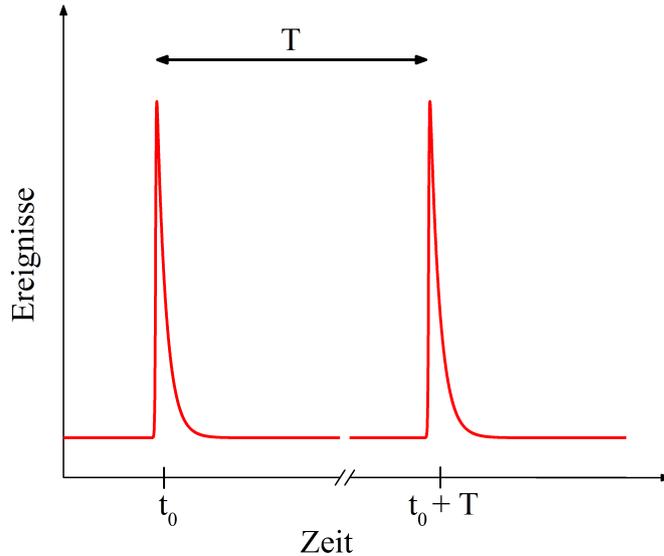
Die Emission von Fluoreszenz gehorcht einem exponentiellen Zerfallsgesetz. Das heißt, die Anzahl an angeregten Atomen  $N$  in Abhängigkeit der Zeit  $t$  kann durch

$$N(t) = N_0 e^{-t/\tau} \quad (2.7.1)$$

beschrieben werden, wobei  $N_0$  die Anzahl der angeregten Atome zum Zeitpunkt  $t = 0$  ist.  $\tau$  wird als *Lebensdauer* des angeregten Zustands bezeichnet. Sie ist für jeden Zerfall charakteristisch und liegt für atomare Zustände in der Größenordnung von einigen hundert Pikosekunden bis zu einigen Nanosekunden.  $\tau$  ist experimentell zugänglich, wenn zur Anregung eine gepulste Quelle verwendet wird. Insbesondere kann bei den hier durchgeführten Experimenten die gepulste Natur der Synchrotronstrahlung benutzt werden. Dabei wird den Nutzern ein Referenzsignal zur Verfügung gestellt, das jeweils einen Umlauf der Elektronen im Speicherring markiert („Bunchmarker“). Zur Messung sinnvoller Zeitinformationen muss der Betriebsmodus des Speicherrings gewährleisten, dass der zeitliche Abstand zwischen zwei Strahlungspulsen lang ist im Vergleich zur Lebensdauer, die gemessen werden soll. Liegt die Lebensdauer im Bereich der Abstände der Anregungspulse oder etwas darüber, ist in Einzelfällen eine Bestimmung der Lebensdauer möglich. Dazu muss die Aufsummierung des Signals von mehreren Pulsen hintereinander berücksichtigt werden.

Bei der expliziten Messung wird die Zeitinformation jedes Ereignisses bestimmt, indem ein Time-to-Digital Converter (TDC) mit dem Auftreffen eines Photons auf das MCP des Detektors gestartet wird. Der nächstfolgende Bunchmarker-Puls gibt das Stopp-Signal. Da die Bunchmarker-Pulse äquidistant sind, gibt die gemessene Zeit  $t'$  über  $t = T - t'$  direkt die Zeit zwischen Anregung und Detektion, wobei  $T$  der Abstand zwischen zwei Bunchmarker-Signalen ist.

Nach Auftragen der Zeitinformationen aller Ereignisse in ein Intensitäts-Zeit-Histogramm ein, wie es in Abb. 2.13 für zwei aufeinander folgende Anregungspulse dargestellt ist, kann durch Anpassen eines exponentiellen Zerfalls gemäß Gleichung 2.7.1 direkt die Lebensdauer  $\tau$  ermittelt werden. Ist eine Anpassung eines Zerfalls mangels Statistik nicht möglich, kann dennoch durch Wahl geeigneter Zeitfenster weitere Information aus den Zeitdaten gewonnen werden (siehe Abschnitt 3.3.7). Die zeitliche Auflösung der Lebensdauerermessung ist bestimmt durch die Länge der anregenden Pulse, die Reaktionszeit des MCP und die zur Signalverarbeitung verwendete Elektronik. In allen hier beschriebenen Experimenten liegt sie im Bereich von 150 ps.



**Abbildung 2.13:** Schema eines Intensitäts-Zeit-Histogramms für zwei aufeinander folgende Anregungspulse zur Bestimmung der Lebensdauer eines angeregten Zustands aus den Zeitinformationen der Einzelphotonendetektion.

### 2.7.3 Datenaufnahme und -analyse

Die verwendeten Detektorsysteme geben Spannungspulse aus, die auf verschiedene Weise in ein Ortsbild konvertiert werden. Die Signalverarbeitung ist im Wesentlichen abhängig vom verwendeten Anodentyp und erfolgt folgendermaßen:

#### **Keil- und Streifenanode [Han13]**

Anodensignale  $\rightarrow$  Vorverstärker  $\rightarrow$  Verstärker  $\rightarrow$  ADC  $\rightarrow$  PC

#### **Delay-Line Anode [Sch13]:**

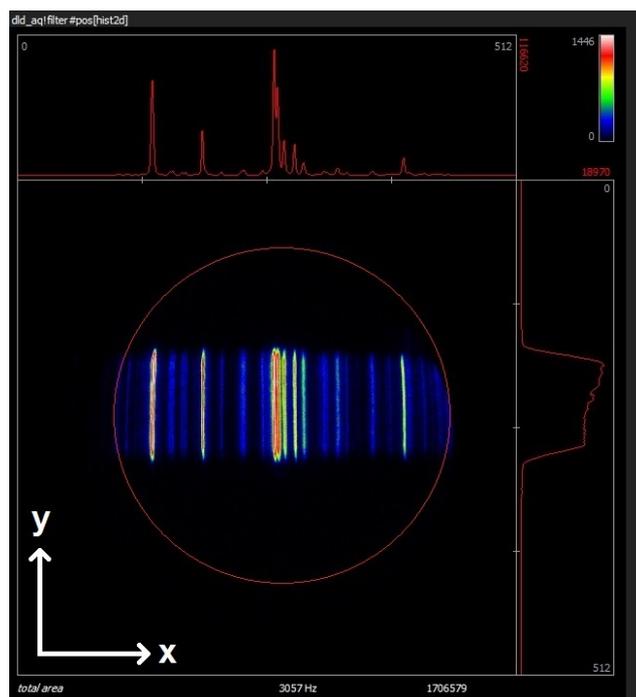
Anodensignale  $\rightarrow$  Verstärker  $\rightarrow$  CFD  $\rightarrow$  TDC  $\rightarrow$  PC

#### **Widerstandsanode [Qua13]:**

Anodensignale  $\rightarrow$  Verstärker  $\rightarrow$  Positionscomputer  $\rightarrow$  ADC  $\rightarrow$  PC.

(mit ADC: Analog-to-Digital Converter, CFD: Constant-Fraction-Discriminator, TDC: Time-to-Digital Converter)

Das Einlesen und die Darstellung der Signale im Computer erfolgt durch die in der Arbeitsgruppe selbst entwickelte Software METRO [Sch18]. Im Falle der Widerstandsanode werden die Ortsinformationen direkt vom Positionscomputer (Model 2401B Position Analyzer) der Firma QUANTAR TECHNOLOGY ausgegeben. Bei Keil- und Streifenanode und Delay-Line Anode wird die Ortsinformation aus der Höhe



**Abbildung 2.14:** Beispielhaftes Ortsbild eines spektralen Ausschnitts, aufgenommen mit dem Detektorsystem „PMT 240“ von PHOTEK mit CsTe-Photokathode, MgF<sub>2</sub>-Fenster und Delay-Line Anode [Sch13]. Die Dispersionsachse entspricht der x-Achse. Der rote Kreis wurde nachträglich eingefügt um die aktive Fläche des Detektors anzudeuten.

beziehungsweise Zeitinformation der Pulse berechnet [Han13, Sch13]. Durch Eintragung aller Ereignisse in ein 2D-Histogramm entsteht das Ortsbild des Detektors. Ein beispielhaftes Bild ist in Abb. 2.14 zu sehen, wie es im Aufnahmeprogramm erscheint. Das Detektorbild ist zunächst rund, wobei durch die Geometrie des Strahlengangs vom Wechselwirkungszentrum zum Detektor verschiedene Intensitätsmuster entstehen können. Abbildung 2.14 ist beispielhaft für eine typische Messung eines Emissionsspektrums mit einem Eintrittsspalt, der die Höhe der Linien bedingt.

Die Intensität im Ortsbild wird vom Messprogramm automatisch in beide Achsrichtungen integriert und am oberen beziehungsweise rechten Rand dargestellt. Die Integration in y-Richtung ist das Emissionsspektrum dieses Ausschnitts. Für die Aufnahme eines „kompletten“ Spektrums wird bei verschiedenen Gitterstellungen gemessen, und die Teilspektren werden unter Berücksichtigung eines Überlappbereichs zusammengesetzt. Im Allgemeinen ist es sinnvoll, nicht die gesamte Detektorfläche zu integrieren, sondern einen Interessensbereich zu wählen. Es können so Bereiche des Detektors, auf denen kein echtes Signal auftritt, ausgeschlossen werden und damit das Signal-zu-Rausch-Verhältnis erhöht werden. Außerdem können die Randbereiche des Detektors vernachlässigt werden, auf denen durch die Krümmung und bauartbedingt Artefakte auftreten können.

Die Auswahl von Interessensbereichen, das Zusammensetzen von Spektren und die Erstellung von Ausbeute-Funktionen in Abhängigkeit der Energie der anregenden Photonen (gegebenenfalls auch in Interessensbereichen) erfolgte mit selbst oder in der Arbeitsgruppe erstellten MATLAB-Analyseskripten. Bei weiteren Schritten zur Auswertung der Daten sind diese in den entsprechenden Abschnitten genauer beschrieben.

Für die Messung von VUV Fluoreszenzausbeuten wurden weiterhin Detektoren mit offenen MCPs *ohne* ortsauflösende Anode benutzt. Das Signal wird hierbei kapazitiv aus der Versorgungshochspannung ausgekoppelt, die beim Auftreffen eines Photons durch das Auslösen des Elektronenschauers kurz einbricht. Die Schaltung einer hierfür verwendeten „Auskoppel-Box“ ist in Abb. 6.8 im Anhang zu finden.



## Kapitel 3 | Edelgascluster

Die Produktion von Clustern verschiedenster Art stellt ein umfangreiches eigenständiges Forschungsgebiet dar. Wie bereits in Abschnitt 2.3 beschrieben, hängen die Eigenschaften von Clustern sehr stark von ihrer Größe und der Natur ihrer Einzelbestandteile ab. Für die Durchführung dieser Arbeit wurde auf die Expertise von Arbeitsgruppen zurückgegriffen, die viel Erfahrung mit der Erzeugung von und dem Experimentieren mit Clustern haben. Für eine ausführliche Diskussion der Physik der Edelgasclusterproduktion sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [Hab94, Joh02]. Nur kurz wird in Abschnitt 3.1 erläutert, wie es zur Bildung von Clustern von Edelgasen kommt und wie diese experimentell produziert werden.

Der Schwerpunkt dieses Kapitels liegt dagegen auf der Anwendung von Fluoreszenzspektroskopie zur Identifizierung und Charakterisierung von interatomaren Zerfallsprozessen in Edelgasclustern. Hierzu wird in Abschnitt 3.2 zunächst ein kurzer Überblick über den Stand der Forschung bezüglich Fluoreszenzmessungen an Edelgasclustern gegeben. Anschließend wird die verwendete experimentelle Methode der gleichzeitigen Photonen- und Elektronendetektion erläutert (Abschnitt 3.3.1) und der untersuchte Beispielprozess – der resonante interatomare Coulomb-Zerfall in Neonclustern – ausführlich erklärt (Abschnitt 3.3.2). In den folgenden Abschnitten 3.3.2 bis 3.3.7 wird auf die experimentellen Ergebnisse, die Identifizierung und Charakterisierung des oben genannten Beispielprozesses durch dispergierte und zeitaufgelöste Messungen, eingegangen. Teile der hier dargestellten Ergebnisse sind in den Referenzen [KHF14], [HKF16] und [HBF17] veröffentlicht.

Abschnitt 3.4 beschäftigt sich schließlich mit einem weiteren interatomaren Zerfallsprozess in Neon, dem strahlenden Ladungstransfer. Die Ergebnisse aus diesem Abschnitt wurden in Referenz [HSH18] veröffentlicht.

### 3.1 Produktion von Edelgasclustern

Aufgrund ihrer Natur mit abgeschlossenen Valenzschalen (siehe Abschnitt 2.1) sind die Edelgase chemisch inert, das heißt sie bilden unter normalen Bedingungen keine chemischen Bindungen mit anderen Elementen. Die abgeschlossene Elektronenkonfiguration führt dazu, dass sich bei potentiellen Bindungen zwischen Edelgasatomen die Besetzung von bindenden und antibindenden Orbitalen gerade aufhebt, sodass keine kovalente Bindung entsteht. Die Bindungen in Edelgasclustern werden also nicht durch überlappende Wellenfunktionen bedingt, sondern durch van-der-Waals Kräfte verursacht. Zwar besitzen Edelgasatome kein permanentes elektrisches Dipolmoment, aber durch Fluktuationen in der Elektronendichte eines Atoms, die wiederum Dipolmomente in benachbarten Atomen induzieren, entsteht eine schwach anziehende Wechselwirkung. Die Abhängigkeit dieser Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie  $V_{vdW}$  vom Abstand  $r$  zweier Atome kann durch

$$V_{vdW} \propto -\frac{1}{r^6} \quad (3.1.1)$$

beschrieben werden. Die kurzreichweitige Abstoßung zwischen Atomen aufgrund der elektrostatischen Abstoßung von Atomkernen und Elektronen und des Pauli-Prinzips kann näherungsweise durch eine  $1/r^{12}$ -Abhängigkeit beschrieben werden [Joh02]. Die Kombination von anziehendem und abstoßendem Anteil ergibt das sogenannte *Lennard-Jones-Potential*  $V_{ij}$ , ein erfolgreiches Modell zur Beschreibung der kondensierten Phase von Edelgasen. Für zwei Atome  $i$  und  $j$  im Abstand  $r_{ij}$  voneinander ergibt sich:

$$V_{ij}(r_{ij}) = E_{bind} \left( \left( \frac{R_0}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left( \frac{R_0}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (3.1.2)$$

mit der Bindungsenergie  $E_{bind}$  und dem Kern-Gleichgewichtsabstand  $R_0$  [Joh02].

Die Bindungsenergie in Edelgasclustern ist sehr klein im Vergleich zu kovalenten Bindungen, die Moleküle formen. Sie beträgt beispielsweise im Neondimer etwa 3 meV [Jah05]. Um eine Bindung einzugehen, muss die thermische Energie der Atome kleiner als die Bindungsenergie werden. Dies wird üblicherweise durch zwei Maßnahmen erreicht:

- 1. Überschallexpansion:** Bei der Expansion eines Gases mit hohem Druck durch eine kleine Düse mit typischen Durchmessern von einigen bis einigen hundert Mikrometern ins Hochvakuum entsteht ein gerichteter Strahl, in dem die Atome sehr geringe Relativgeschwindigkeiten zueinander haben [Hab94]. Der Strahl wird

als „kalt“ bezeichnet. Die Geschwindigkeitsverteilung wird dabei sehr schmal und in Richtung der Jetachse verschoben (siehe auch Abschnitt 2.3).

**2. Kryogene Kühlung:** Um diesen Effekt zu verstärken wird das Gas, bevor es expandiert, mithilfe eines Kryostaten unter Verwendung von flüssigem Stickstoff oder flüssigem Helium stark heruntergekühlt. Dies wird in der Regel erreicht, indem die Düse selbst und das unmittelbar anschließende Gasreservoir auf kryogene Temperatur gebracht werden.

In dem stark gekühlten Strahl kann es durch Dreikörperstöße zur Dimerbildung kommen. Anhand der in Abschnitt 2.3 erläuterten Skalierungsgesetze kann die entstehende mittlere Clustergröße  $\langle N \rangle$  aus den Expansionsparametern abgeschätzt werden. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen ist die *exakte* mittlere Clustergröße im Strahl jedoch unerheblich. Für eine detaillierte Diskussion der Skalierungsgesetze für Edelgascluster sei auf die Referenzen [Hag81, Hag92, BK96, Jah05] verwiesen. Die im Folgenden angegebenen mittleren Clustergrößen beruhen auf dem Formalismus gemäß [BK96].

Bei der Erzeugung eines Clusterstrahls wird in aller Regel keine vollständige Kondensation erreicht. Im Strahl befinden sich also neben Clustern verschiedener Größen, die eine Verteilung mit mittlerer Größe  $\langle N \rangle$  ergeben, auch immer Monomere. Dies muss bei jeder Interpretation von Signalen berücksichtigt werden und kann, wie im Folgenden, gegebenenfalls zu Kalibrierungszwecken verwendet werden.

## 3.2 Stand der Forschung

Bei der experimentellen Untersuchung von interatomaren Zerfallsprozessen in schwach gebundenen Systemen nehmen die Edelgascluster eine Sonderstellung ein. Aufgrund ihrer relativ guten Zugänglichkeit für Experimentatoren und Theoretiker dienten sie als Prototypobjekte in den ersten Jahren der experimentellen Erforschung von ICD-artigen Prozessen [Her11]. Ein Überblick über einige experimentelle Arbeiten zum ICD in Edelgasclustern wurde in Abschnitt 2.5.2 gegeben.

In fast allen experimentellen Arbeiten wurde die Spektroskopie geladener Teilchen – Elektronen und Ionen – verwendet. Besonders die koinzidente Messung mehrerer geladener Reaktionsprodukte ist eine leistungsfähige Methode zur Identifizierung von Zerfällen, bei denen (mehrere) geladene Teilchen entstehen [UMD03]. Nicht anwendbar ist diese Methode allerdings auf Proben, in denen die mittlere freie Weglänge geladener Teilchen so kurz ist, dass praktisch keine davon den Detektor erreichen oder durch inelastische Stöße auf dem Weg zum Detektor Information verlieren. Dies ist für dichte Medien der Fall. Schon für einen großen Cluster ist die Wahrscheinlichkeit für eine Streuung von emittierten Elektronen erheblich [MAF15], was zu teilweisem oder vollständigem Informationsverlust führen kann.

Schon früh wurden lumineszenzspektroskopische Untersuchungen an festen (und teilweise auch flüssigen) Edelgasen durchgeführt [PRS70, SC75, Fug78, CDZ85]. Dabei wurde insbesondere beobachtet, dass sich im Festkörper  $\text{Ne}_2^*$ -Zentren (sogenannte „molekülartige autokalisierte Exzitonen“ [GGK84]) bilden, die emittieren. Es besteht die Möglichkeit, dass die Ergebnisse einiger dieser Arbeiten auf Cluster übertragbar sind. Dies sollte jedoch nicht ohne nähere Untersuchungen angenommen werden, da Cluster im Regime zwischen Atomen und Festkörpern auch ganz eigene Eigenschaften entwickeln können [Joh02].

Mit der Entwicklung durchstimmbarer Quellen für Photonen mit Energien im Bereich der Valenzanregungen von Edelgasen (8-25 eV) wurde Lumineszenzspektroskopie als Methode zur Untersuchung von Edelgasclustern in den 1980er und 1990er Jahren etabliert [SWM89, MZ89, KCK93]. Das schrittweise Abrastern der Energie der anregenden Photonen ermöglichte es, die Entwicklung der elektronischen Struktur der Valenzorbitale aller Edelgase beim Übergang vom Atom zum Festkörper zu untersuchen [JMM93, BFF96, MJM93, WKJ96, SWM89, WGS89]. Studien zu interatomaren Zerfallsprozessen wurden in diesem Zeitraum jedoch nicht durchgeführt. Auch später wurde Lumineszenzspektroskopie als experimentelle Technik zur Untersuchung von interatomaren Prozessen nur vereinzelt angewandt. Nach 2p-Ionisation von Argonclustern konnten Hinweise auf ICD durch Messung der Fluoreszenzspektren und Lebensdauern beobachtet werden [BFM05, GIT07].

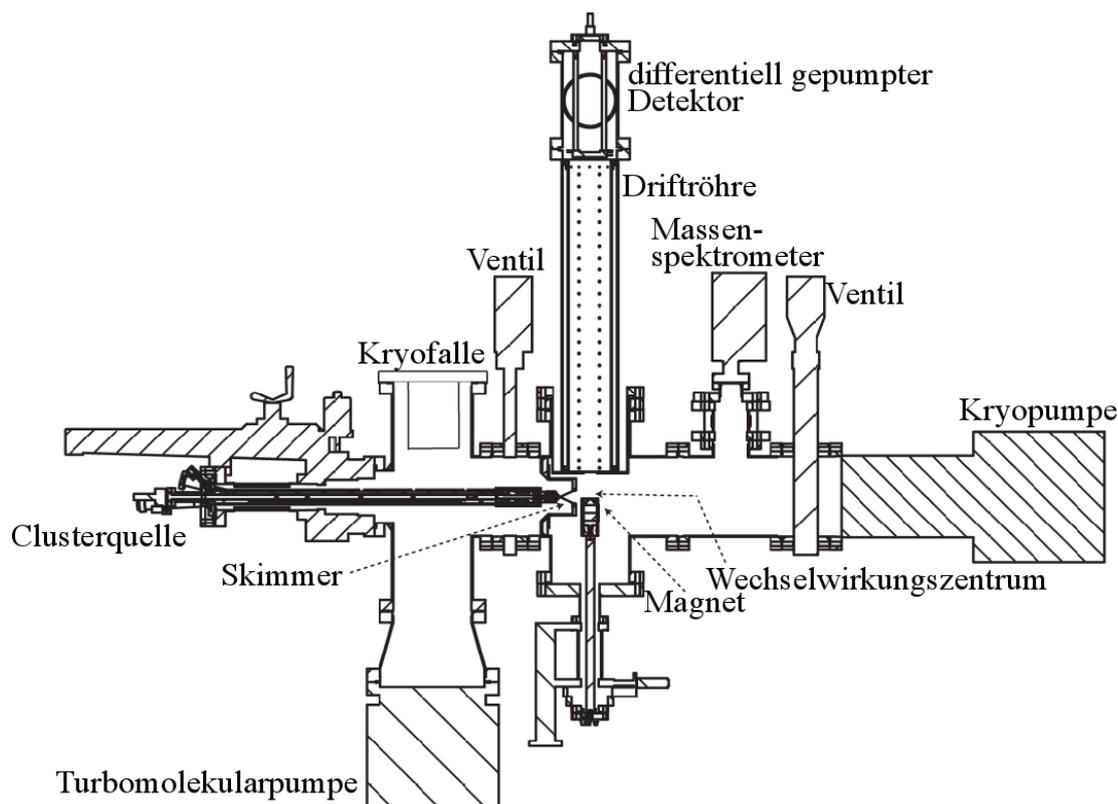
### 3.3 Identifizierung von interatomaren Zerfallsprozessen in Edelgasclustern durch Fluoreszenzmessungen

In den folgenden Abschnitten werden die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Fortschritte zur Etablierung von Fluoreszenzspektroskopie als Nachweismethode für interatomare Zerfälle im Prototypsystem Edelgascluster detailliert erläutert. Dies geschieht zunächst durch den Vergleich simultaner VUV-Photonen- und Elektronenmessungen und wird später auf andere Spektralbereiche und Charakterisierung der detektierten Fluoreszenz ausgeweitet.

#### 3.3.1 Simultane Detektion von Elektronen und Lumineszenz

Zur eindeutigen Identifizierung von interatomaren Zerfallsprozessen anhand der Detektion von Photonen wurde ein experimenteller Aufbau benutzt, bei dem gleichzeitig die Reproduktion eines bekannten ICD-Signals mittels etablierter Elektronenspektroskopie möglich ist sowie die Ausbeute an VUV-Photonen gemessen werden kann. Hierzu wurde auf die Expertise und auf das Equipment von Arbeitsgruppen mit großer Erfahrung im Bereich von Elektronenspektroskopie an Clusterstrahlen zurückgegriffen. Die Detektion der Elektronen erfolgt dabei mit einem Spektrometer der Art „magnetische Flasche“, bei der durch ein starkes inhomogenes Magnetfeld im Wechselwirkungszentrum entstehende Elektronen mit Impulsvektor in nahezu beliebiger Richtung auf den Detektor geleitet werden können. In diesem Fall bleibt die kinetische Energie der Elektronen erhalten und kann aus der Flugzeit berechnet werden [För12]. Damit stellt die magnetische Flasche ein Flugzeit-Elektronenspektrometer dar. Ausführliche Beschreibungen der Funktionsweise und Charakterisierungen dieser Art von Spektrometern sowie Informationen zur Aufnahme und Analyse der erhaltenen Elektronenspektren finden sich in zahlreichen Arbeiten der Gruppen, die diese verwenden und (weiter-)entwickeln [Muc11, MFL12, För12].

Der experimentelle Aufbau ist schematisch in Abb. 3.1 skizziert, wie er für Experimente zur Elektronenspektroskopie verwendet wird. Ein Edelgasclusterstrahl wird wie in Abschnitt 3.1 beschrieben von einer kryogenen Quelle durch Überschallexpansion erzeugt, wobei hier eine konische Düse mit 80  $\mu\text{m}$  Durchmesser, 1,1 mm Länge und 30° Öffnungswinkel verwendet wurde. In der Wechselwirkungskammer, die von der Expansionskammer durch einen Skimmer getrennt ist, wird der Clusterstrahl im rechten Winkel mit der anregenden Synchrotronstrahlung überlappt. In der Ebene senkrecht zu Synchrotronstrahlung und Clusterstrahl ist das Elektronenspektrometer angebracht: unterhalb des Wechselwirkungszentrums eine Magnetspitze zur Erzeugung des



**Abbildung 3.1:** Schema des Versuchsaufbaus zur Elektronenspektroskopie an Clusterstrahlen nach [Muc11]. Hauptbestandteil ist das Elektronenspektrometer, welches aus einer Magnetspitze (unmittelbar unter dem Wechselwirkungszentrum) und der Driftröhre und dem Detektor darüber besteht. Die Expansion findet in der Expansionskammer statt (Kammerbereich links vom Skimmer). Verschiedene Clusterquellen können verwendet werden: zur Produktion von Edelgasclustern und zur Produktion von Wasserclustern. Die Synchrotronstrahlung verläuft senkrecht zur Bildebene durch das Wechselwirkungszentrum. Die kryogenen Pumpen wurden in diesem Experiment nicht verwendet. Der Photonendetektor ist hier nicht im Bild (siehe Abschnitt 3.3.3).

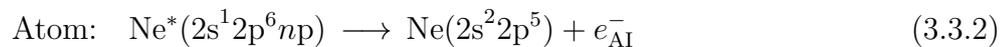
inhomogenen Magnetfelds und oberhalb die Driftröhre mit Detektor. Unter  $45^\circ$  in der Ebene von Synchrotronstrahlung und Clusterjet (siehe dazu auch Abschnitt 3.3.3) ist ein Einzelphotonendetektor für VUV Strahlung (siehe Abschnitt 2.7.2) montiert. Die Messungen wurden bei BESSY II am Strahlrohr UE112 PGM-1 mit linear horizontal polarisierter Synchrotronstrahlung durchgeführt. Der Speicherring wurde dabei im sogenannten *Single Bunch Mode* betrieben, bei dem der Abstand zwischen zwei Elektronenpaketen etwa 800 ns beträgt. Für den Betrieb der magnetischen Flasche ist dies erforderlich, damit ausreichend Zeit für bei einem Anregungspuls entstehende Elektronen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten bleibt, um den Detektor vor dem nächsten Puls zu erreichen.

### 3.3.2 Resonanter ICD in Neonclustern

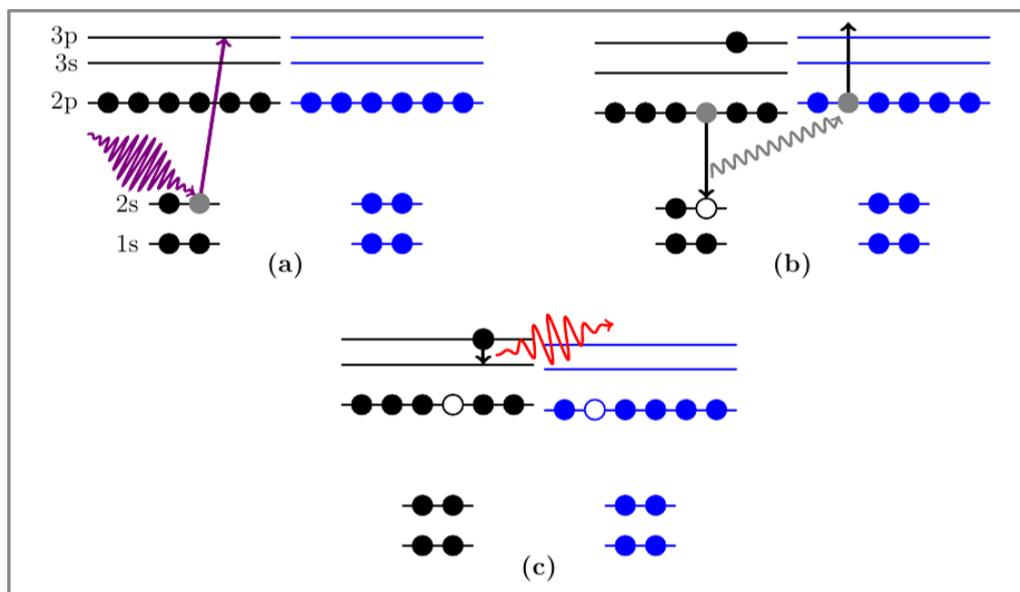
Als Beispielprozess für den eindeutigen ICD-Nachweis mittels Photonendetektion wurde der resonante ICD (rICD) nach Anregung der  $2s \rightarrow np$  Resonanzen in Neonclustern [BJM05] gewählt, der schon in Abschnitt 2.5.2 kurz erläutert wurde. Nach resonanter Anregung



im isolierten Monomer ist die Autoionisation (AI)

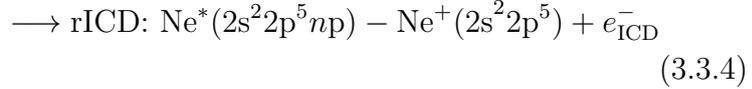


der dominierende Zerfallskanal, nur für sehr hohe  $n$  besteht eine signifikante Wahrscheinlichkeit für den Fluoreszenzzerfall [LPH00]. Im Cluster dagegen konkurriert der resonante ICD (Zerfall 3.3.4) mit der Autoionisation (Zerfall 3.3.3), und es gibt theoretisch



**Abbildung 3.2:** Skizze des resonanten ICD in Neondimeren. Nach resonanter Anregung eines  $2s$ -Elektrons in ein  $np$ -Niveau (a) wird die beim  $2p \rightarrow 2s$  Übergang frei werdende Energie auf das Nachbaratom übertragen und ionisiert dieses (b). Das ursprünglich angeregte Atom bleibt in einem angeregten Zustand zurück, da das Elektron im  $np$ -Zustand nicht am Zerfall teilnimmt (engl. *spectator electron*). Da die im System verbleibende Energie für keine weitere Ionisation ausreicht, zerfällt es durch Emission eines Photons (c). Der Prozess kann ohne weiteres auf größere Cluster verallgemeinert werden. Ein zufälliges Nachbaratom des angeregten Atoms wird dann durch rICD ionisiert.

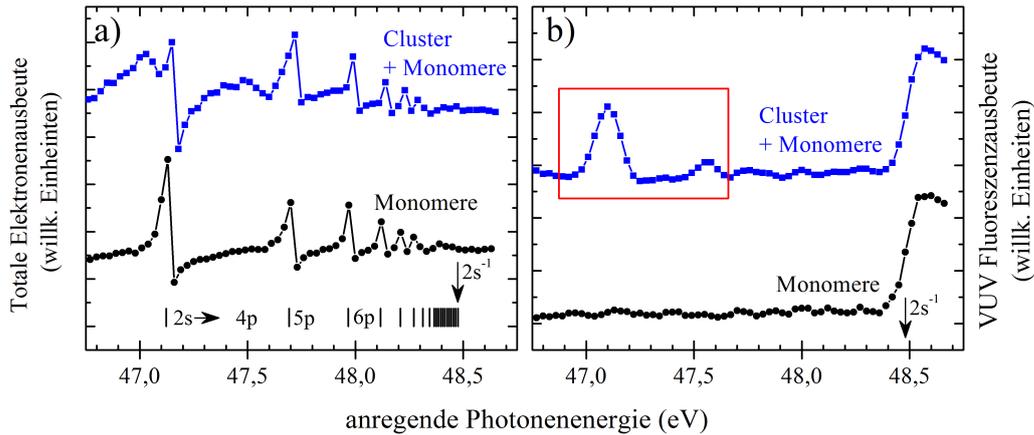
tische Abschätzungen des Wahrscheinlichkeitsverhältnisses für diese beiden Prozesse [KGC09]. Die Wahrscheinlichkeit wächst zugunsten des rICD mit steigendem  $n$ .



Der rICD-Prozess ist in Abb. 3.2 skizziert. Der Übersicht halber ist hier nur ein Neondimer dargestellt. Nachdem ein 2s-Elektron durch Photonenabsorption in ein zuvor unbesetztes  $np$ -Niveau angeregt wurde (Abb. 3.2a), zerfällt das System, wie im Falle der 2s-Ionisation, durch ICD (Abb. 3.2b). Das ursprünglich angeregte Elektron verharrt in seinem Niveau und relaxiert anschließend durch Fluoreszenzemission (Abb. 3.2c). Da es beim ICD nicht beteiligt ist, wird auch vom *spectator*-rICD gesprochen. Die Beobachtung von Fluoreszenz ist deshalb ein Nachweis für ICD, weil bei der gewählten Anregung kein anderer Zerfallskanal für Monomere oder Cluster bekannt ist, der zur Emission von Photonen führt.

Das hierbei verwendete, vereinfachte Bild von atomaren Energieniveaus ist zur korrekten Beschreibung eines Clusters streng genommen nicht haltbar. Demnach würden zum Beispiel nach einer Anregung  $2s \rightarrow 4p$  und folgendem ICD die Fluoreszenzübergänge  $4p \rightarrow 3s$  im sichtbaren Spektralbereich und  $3s \rightarrow 2p$  im VUV Spektralbereich erwartet werden, weil der direkte Übergang  $4p \rightarrow 2p$  dipol-verboden ist (vgl. Abschnitt 2.4). Die einfache Benennung von unbesetzten Orbitalen anhand von s- oder p-Symmetrie ist jedoch für einen Cluster fragwürdig. Eine genauere Charakterisierung der Zerfallskaskade mit den auftretenden Übergängen wird in Abschnitt 3.3.4 diskutiert.

Zur eindeutigen Identifikation des rICD-Prozesses wurden Elektronen und Photonen im VUV Spektralbereich simultan in Abhängigkeit der Energie der anregenden Photonen gemessen. Abbildung 3.3 zeigt den Vergleich von Elektronen- und Photonenausbeute für Jets aus Neonmonomeren und Neonclustern der mittleren Größe  $\langle N \rangle = 20$ , erzeugt durch einen Stagnationsdruck von 512 mbar und einer Düsentemperatur von 60 K. Das Monomer-Photonensignal (Abb. 3.3b) besteht aus nur einem einzigen Merkmal: dem sprunghaften Anstieg an Intensität bei etwa 48,5 eV. Dieser ist auf das Erreichen der atomaren 2s-Ionisationsschwelle zurückzuführen, ab welcher der  $2p \rightarrow 2s$  Übergang im VUV Spektralbereich möglich ist. Diese Schwelle wurde mittels PIFS bereits ausführlich untersucht und charakterisiert [SMM90a, SMM90b, WMZ99].

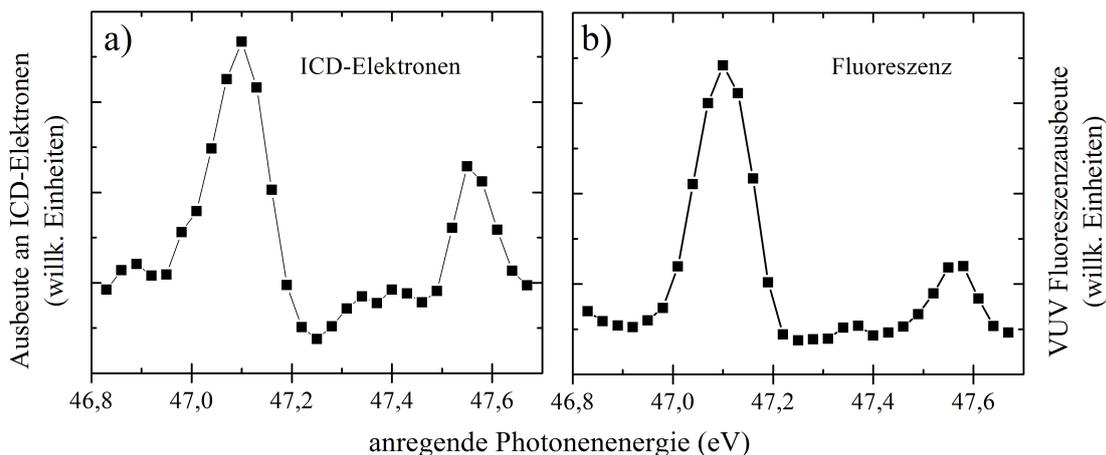


**Abbildung 3.3:** a) Vergleich der Elektronenausbeute eines atomaren (schwarze Kreise) Neonjets und eines teilweise kondensierten (blaue Quadrate) Neonjets in Abhängigkeit der Energie der anregenden Photonen im Bereich der  $2s$ -Ionisationschwelle von Neon. b) Entsprechender Vergleich der VUV Photonen ausbeute eines atomaren Neonjets und eines teilweise kondensierten Neonjets. Der im roten Rechteck markierte Bereich ist in Abb. 3.4 vergrößert dargestellt. Nach [KHF14].

Das Monomer-Elektronensignal (Abb. 3.3a) ist geprägt von den  $2s$ - $np$ -Resonanzen, die gemäß Prozess 3.3.2 autoionisieren und ein charakteristisches Fano-Profil [Fan61] zeigen, aber nur für sehr hohe  $n$  zu schwacher Fluoreszenz führen [LPH00]. Durch Anpassung eines Fano-Profiles (siehe Abschnitt 2.4) an diese tabellierten Resonanzen [CME67] kann die Achse der anregenden Photonenenergie kalibriert werden. Hierbei ist zu beachten, dass gemäß Gleichung 2.4.15 die Resonanzenergie nicht dem Maximum des Ionisationsquerschnitts entspricht. Die Unsicherheit liegt hier unter der gewählten Schrittweite der anregenden Photonenenergie.

Bei der Messung am teilweise kondensierten Jet treten sowohl in der Elektronen- als auch in der Photonen ausbeute zwei zusätzliche Maxima bei 47,1 eV und 47,6 eV auf, welche mit früher beobachteten Resonanzenergien in Neonclustern übereinstimmen [BJM05, FKKG14]. Die Zuordnung zu bestimmten Übergängen ist in der Literatur nicht eindeutig. Während die Maxima in Referenz [BJM05] der  $2s$ - $3p$ -Resonanz auf der Oberfläche beziehungsweise im Volumen des Clusters zugeordnet werden, bezeichnet sie Referenz [FKKG14] auf Grundlage von quantenchemischen Simulationen als  $2s$ - $4p$  und  $2s$ - $5p$ -Resonanzen des Clusters. Aufgrund einer detaillierten Beobachtung der Entwicklung der Resonanzen beim Übergang vom atomaren Jet zu kleinen Clustern erscheint die letztere Zuordnung als angemessen und wird auch hier im Folgenden verwendet.

Die Maxima in der Photonen ausbeute sind auf den in Abb. 3.2 skizzierten rICD-Prozess zurückzuführen. Um dies eindeutig nachzuweisen, werden die gemessenen Elektronen nach ihrer kinetischen Energie selektiert. Elektronen, welche aus dem



**Abbildung 3.4:** Vergleich der Ausbeute an langsamen ICD-Elektronen (a) mit der VUV Fluoreszenzausbeute (b) im Bereich zweier resonanter  $2s\text{-}np$ -Anregung in Neonclustern (rotes Rechteck in Abb. 3.3). Nach [KHF14].

Autoionisationsprozess 3.3.2 stammen, haben eine kinetische Energie von  $E_{kin,AI} = h\nu - E_{Bind,2p} \approx 26\text{ eV}$ . Die kinetische Energie der ICD-Elektronen liegt dagegen bei etwa 1-4 eV [BJM05]. Diese beiden Beiträge können im Spektrum eindeutig getrennt werden, auch wenn in diesem Experiment keine Absolutkalibrierung der Elektronenenergie durchgeführt wurde. In Abb. 3.4 ist die Ausbeute an langsamen ICD-Elektronen im direkten Vergleich zur VUV Photonen ausbeute gezeigt, welche die Korrespondenz von rICD und Photonenemission bestätigt.

Diese Messungen stellen den ersten eindeutigen Nachweis eines ICD-Prozesses durch Detektion von Photonen dar. Die charakteristischen Resonanzen in der VUV Photonen ausbeute dienen ihrerseits als Referenz in weiteren Untersuchungen. In Experimenten mit Neonclustern ist damit erstmals eine Überprüfung der Kondensation und des Auftretens von ICD möglich, die unabhängig von der Detektion geladener Teilchen ist.

### 3.3.3 Clusterspezifische Zerfallskanäle: Absolute Wirkungsquerschnitte

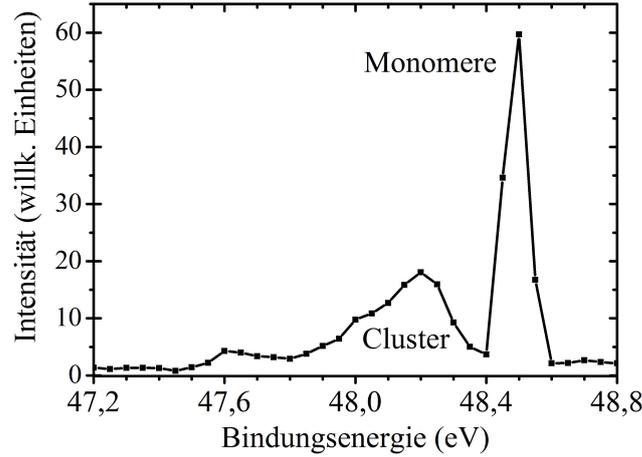
Die Bestimmung absoluter Wirkungsquerschnitte für bestimmte Sequenzen von Anregungs- und Zerfallsprozessen ist von großer Wichtigkeit für die Einbeziehung dieser Prozesse in theoretische Modelle und die Abschätzung ihrer Relevanz in natürlich vorkommenden Umgebungen. In der Regel stellt eine explizite Messung solcher Querschnitte eine erhebliche Herausforderung dar, da alle experimentellen Einflüsse quantitativ bekannt sein müssen. Für keinen ICD-Prozess existierte bisher eine Messung absoluter Wirkungsquerschnitte, obwohl diese für die Einordnung

der Signifikanz in beispielsweise astrophysikalischen oder strahlungsbiologischen Prozessen von großem Interesse sind.

Für die in Abb. 3.3 gezeigten Daten ist eine Absolutkalibrierung der Wirkungsquerschnitte der Clusteremission mithilfe der simultan gemessenen Emission atomarer Fluoreszenz möglich. Dazu muss zunächst sichergestellt sein, dass die zur Emission führenden Prozesse eindeutig sind. Für die Resonanz bei 47,1 eV führt einzig die Prozesskette *resonante Photonabsorption*  $\rightarrow$  *resonanter ICD*  $\rightarrow$  *Fluoreszenzemission* zur Emission von Photonen (siehe vorheriger Abschnitt 3.3.2). Die atomare 2s-Ionisationsschwelle, ebenfalls in Abb. 3.3 sichtbar bei 48,5 eV, wurde bereits früher mittels Fluoreszenzspektroskopie absolut vermessen. Es liegen absolute Wirkungsquerschnitte für die Prozesskette *2s-Photoionisation*  $\rightarrow$  *2p-2s Fluoreszenzzerfall* in Abhängigkeit der Energie der anregenden Photonen vor [SMM90a].

Um die absolute Intensität der Clusteremission mit der atomaren Emission in Relation zu setzen, muss das relative Verhältnis der Dichten an Clustern und Atomen im Wechselwirkungsbereich bekannt sein. Dazu wird der Kondensationsgrad  $K(\epsilon(0, 1])$  eingeführt, der den Anteil an kondensierten Atomen im Vergleich zur Gesamtanzahl an Atomen angibt.  $K$  ist nicht durch die Fluoreszenzmessung allein zugänglich, kann aber durch simultane Messung von Elektronenspektren bestimmt werden. Die Bindungsenergie  $E_{Bind}$  der Elektronen aller Orbitale nimmt für im Cluster gebundene Atome im Vergleich zu freien Atomen ab [BFF96]. Im Photoelektronenspektrum eines partiell kondensierten Jets sind die Photoelektronen daher aufgespalten in einen Teil höherer kinetischer Energie (vom Cluster) und niedriger kinetischer Energie (vom Atom). Beispielhaft ist in Abb. 3.5 ein Ausschnitt aus dem Photoelektronenspektrum des verwendeten Neonjets dargestellt. Es zeigt den Bereich der 2s-Photoelektronen nach Ionisation mit Photonen der Energie  $E = 61$  eV. (Streng genommen unterscheidet sich die Bindungsenergie sogar für Atome von der Oberfläche im Vergleich zum Inneren eines Clusters, diese Verschiebung konnte aber bei der erreichten Auflösung hier nicht beobachtet werden.)  $K$  wird durch Integration der Beiträge von Clustern  $A_{Cluster}$  und Atomen  $A_{Atom}$  im Spektrum und Division des Clusterbeitrags durch das gesamte Integral bestimmt:  $K = A_{Cluster} / (A_{Cluster} + A_{Atom}) = 0,5 \pm 0,1$ .

Für gegebenes  $K$  sind von 100 Atomen im Jet ( $100 - 100 \cdot K$ ) unkondensierte, isolierte Atome (Monomere) vorhanden, während  $(100 \cdot K)$  Atome in Clustern kondensiert sind, und zwar in  $(100 \cdot K) / \langle N \rangle$  Clustern der mittleren Clustergröße  $\langle N \rangle$ . Aus dem Intensitätsverhältnis der Emissionen von Clustern  $I_{Cluster}$  und Atomen  $I_{Atom}$ , dem bekannten Wirkungsquerschnitt der atomaren Emission  $\sigma_{Atom}$  und dem



**Abbildung 3.5:** Innervalenz-Photoelektronenspektrum eines teilweise kondensierten Neonjets nach Ionisation mit  $E = 61$  eV. Die Bindungsenergieachse wurde auf die bekannte atomare 2s-Bindungsenergie von 48,48 eV kalibriert. Durch Vergleich der Anteile von Clustern und Monomeren kann auf den Kondensationsgrad geschlossen werden (siehe Text).

Mengenverhältnis von freien Atomen zu Clustern kann der Wirkungsquerschnitt der Clusteremission  $\sigma_{Cluster}$  wie folgt bestimmt werden:

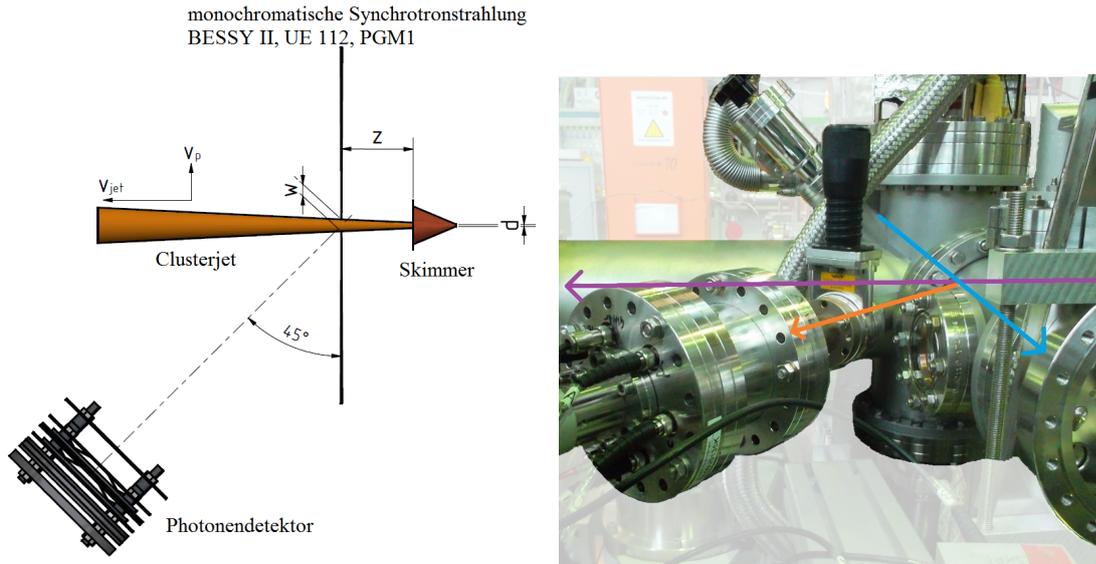
$$\sigma_{Cluster} = \sigma_{Atom} \cdot \frac{I_{Cluster}}{I_{Atom}} \cdot \frac{(1 - K) \cdot \langle N \rangle}{K} \quad (3.3.5)$$

Zu dieser Gleichung können verschiedene Korrekturen nötig sein. Im Wesentlichen sind zwei Punkte zu berücksichtigen:

(I) Wenn sich die Wellenlänge der Emissionen von Clustern  $\lambda_{Cluster}$  und Atomen  $\lambda_{Atom}$  unterscheidet, was im Allgemeinen der Fall ist, muss ein Korrekturfaktor  $E$  eingeführt werden, der das Verhältnis der Detektionseffizienzen  $\varepsilon$  des verwendeten Detektors für beide Wellenlängen korrigiert:  $E = \varepsilon(\lambda_{Atom})/\varepsilon(\lambda_{Cluster})$ .

(II) Im Allgemeinen sind die Akzeptanzbereich von Elektronen- und Photonendetektor, das heißt der Bereich aus dem Reaktionsprodukte der Wechselwirkung zwischen Jet und Synchrotronstrahlung zum jeweiligen Detektor gelangen können, nicht identisch. Der *scheinbare* Kondensationsgrad  $K$  kann also für verschiedene Detektoren unterschiedlich sein. Abhängig von der Geometrie des Experiments muss der vom Elektronendetektor gemessene Kondensationsgrad  $K$  durch eine spezifische Transformation  $f(K)$  in den vom Photonendetektor gemessenen *effektiven* Kondensationsgrad  $K' = f(K)$  überführt werden. Gleichung 3.3.5 lautet dann für den allgemeinen Fall:

$$\sigma_{Cluster} = E \cdot \sigma_{Atom} \cdot \frac{I_{Cluster}}{I_{Atom}} \cdot \frac{(1 - K') \cdot \langle N \rangle}{K'} \quad (3.3.6)$$



**Abbildung 3.6:** Geometrie der Experimentanordnung. Links: Schematische Darstellung und Bezeichnung der relevanten Größen (Blick von unten auf das Wechselwirkungszentrum). Rechts: Seitliche Fotografie des Aufbaus mit Hervorhebung der wichtigsten Komponenten und relevante Achsen für die Photonendetektion: violett: Synchrotronstrahlung, blau: Clusterjet, orange: Fluoreszenz. Das Elektronenspektrometer (nicht im Bild) ist über dem Wechselwirkungszentrum montiert. Nach [HKF16].

Im hier durchgeführten Experiment ist das Elektronenspektrometer so aufgebaut, dass sein Akzeptanzbereich auf den Interaktionspunkt von Synchrotronstrahlung und Jet begrenzt ist [MFL12]. Es misst daher in sehr guter Näherung den tatsächlichen Kondensationsgrad im partiell kondensierten Jet. Der Akzeptanzbereich des Fluoreszenzdetektors ist dagegen deutlich größer, er umfasst neben dem Interaktionspunkt von Jet und Synchrotronstrahlung einen Bereich von einigen Zentimetern davor und danach, wo die Synchrotronstrahlung mit dem Hintergrundgas der Kammer wechselwirkt. Das Hintergrundgas besteht während der Messung aus dem atomaren Gas der verwendeten Gassorte. Der vom Fluoreszenzdetektor gemessene Grad an Kondensation  $K'$  ist also niedriger als der vom Elektronendetektor gemessene  $K$ . Während zur Berechnung von  $K$  die Anzahl der Cluster  $N_C$  und Atome  $N_A$  im Wechselwirkungszentrum genügt, muss also für  $K'$  die Anzahl der Atome im Hintergrundgas  $N_{A,Hintergrund}$  berücksichtigt werden:

$$K' = \frac{N_C}{N_C + N_A + N_{A,Hintergrund}} \quad (3.3.7)$$

In Abb. 3.6 ist die relevante Geometrie des Experiments zur Bestimmung der Korrektur  $K' = f(K)$  skizziert. Wird  $N$  als Produkt aus  $K$ , dem Durchmesser  $w$  des Jets

und dem Verhältnis  $V$  der Drücke im Jet  $p_{Jet}$  und im Hintergrundgas  $p_H$  ausgedrückt, wird aus Gleichung 3.3.7:

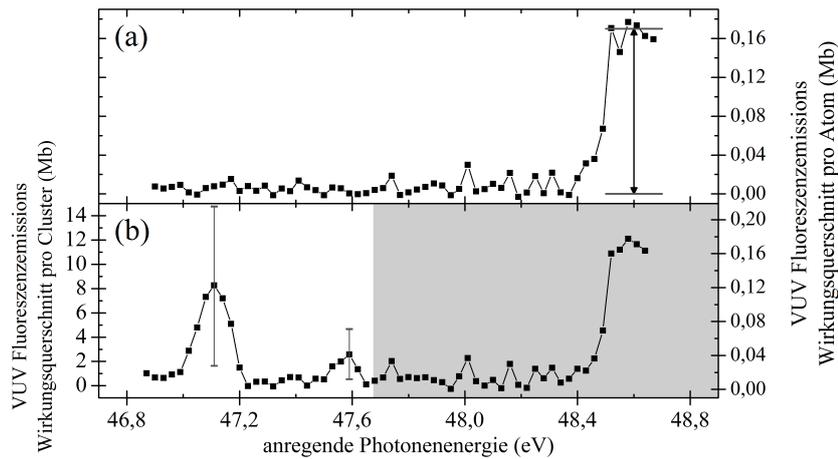
$$K' = \frac{VKw}{VKw + (1 - K)Vw + 81,2\text{mm} - w} \quad (3.3.8)$$

Die für den Fluoreszenzdetektor einsehbare Strecke von 81,2mm wurde aus der Geometrie des Experiments bestimmt.  $w$  kann durch den Skimmerdurchmesser  $d_S$  und den Abstand  $z$  des Skimmers zum Interaktionspunkt bestimmt werden. Dazu muss die Geschwindigkeitskomponente  $v_p$  des Jets senkrecht zu seiner Achse abgeschätzt werden. Hierzu wurden Minimal- und Maximalwerte aus der thermischen Geschwindigkeit der Monomere bei der eingestellten Düsentemperatur und 5% der Geschwindigkeit  $v_{Jet}$  in Jetrichtung angenommen, wobei  $v_{Jet}$  aus [CRE10] entnommen wurde. Das Druckverhältnis  $V$  wurde aus dem Hintergrunddruck und dem Durchsatz des Jets bei gegebenem Saugvermögen der verwendeten Turbomolekularpumpe bestimmt. Durch diese Korrekturen ergibt sich  $K' = 0,3 \pm 0,1$ .

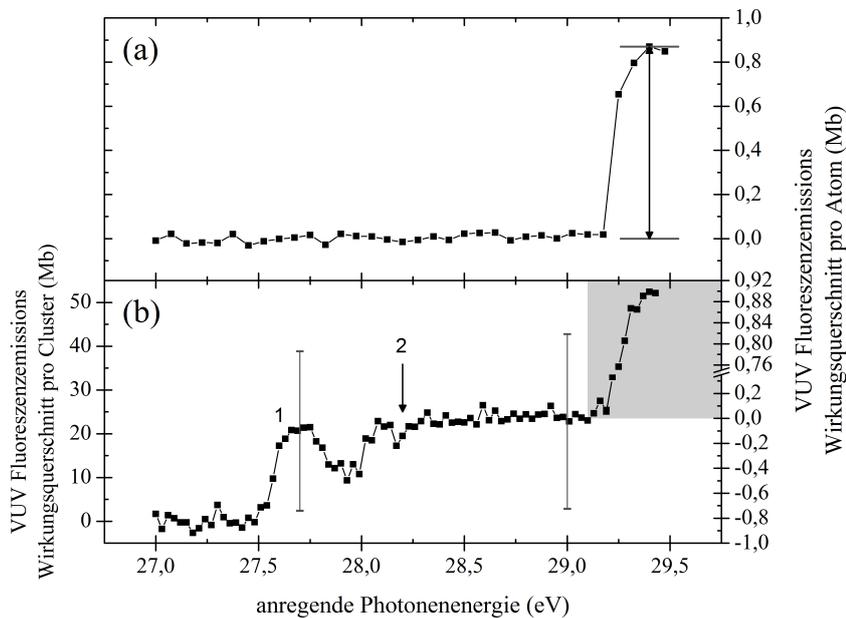
Die hier verglichenen Emissionen von Clustern und Atomen liegen beide im VUV Spektralbereich. Die Detektionseffizienz des verwendeten Detektors wird in diesem Bereich als so konstant angenommen, dass ihre Unsicherheit um Größenordnungen unter anderen experimentellen Unsicherheiten liegt. Der Korrekturfaktor  $E$  kann somit durch  $E \approx 1$  genähert werden.

In Abb. 3.7 ist das Resultat der absoluten Kalibrierung der Clusteremission gezeigt. Die atomare Emission wurde zunächst auf den bekannten Emissionsquerschnitt von  $0,17\text{Mb} \pm 25\%$  bei 48,6 eV kalibriert (Referenz [SMM90a], Abb. 3.7a und b, rechte Skala). In Abbildungsteil (b) ist diese Skala für alle atomaren Emissionen gültig (grau schattierter Bereich). Gemäß Gleichung 3.3.6 wurde die linke Skala von Abb. 3.7b kalibriert, die die VUV Fluoreszenzemissions-Wirkungsquerschnitte pro Cluster der mittleren Größe  $\langle N \rangle = 20$  angibt. Diese Skala gilt für alle Emissionen von Clustern, also den nicht schattierten Bereich in Abb. 3.7b. Für die beiden Resonanzen bei 47,1 eV und 47,6 eV können Maximalwerte von  $(8,2 \pm 6,6)\text{Mb/Cluster}$  beziehungsweise  $(2,6 \pm 2,1)\text{Mb/Cluster}$  bestimmt werden.

Die hier verwendete Methode ist nicht auf den speziellen vorliegenden Fall begrenzt. Im Allgemeinen ist sie auf jedes Experiment anwendbar, in dem eine bekannte Referenzintensität und eine Clusteremission simultan gemessen werden und das Dichteverhältnis beider Spezies bekannt ist. Zur Demonstration wurde die Methode hier auch auf die Anregung und Ionisation der inneren Valenz von Argonclustern angewendet. Hierfür wurde ein partiell kondensierter Argonjet mit mittlerer Clustergröße  $\langle N \rangle \approx 36$  benutzt, erzeugt durch 113 K Düsentemperatur und 330 mbar Stagnationsdruck. Analog zu Neon ist der Wirkungsquerschnitt der 3s-Ionisation in



**Abbildung 3.7:** a) Absoluter VUV Fluoreszenzemissionsquerschnitt (rechte Skala) eines atomaren Neonjets im Bereich der 2s-Ionisationsschwelle, kalibriert auf Referenz [SMM90a]. b) Absoluter VUV Fluoreszenzemissionsquerschnitt (linke Skala) eines teilweise kondensierten Neonjets mit  $\langle N \rangle \approx 20$ . Die Resonanzen bei  $\approx 47,1$  und  $47,6$  eV entstehen durch rICD. Im grau schattierten Bereich treten ausschließlich atomare Emissionen auf und die rechte Skala ist gültig. Nach [HKF16].



**Abbildung 3.8:** a) Absoluter VUV Fluoreszenzemissionsquerschnitt (rechte Skala) eines atomaren Argonjets im Bereich der 3s-Ionisationsschwelle, kalibriert auf Referenz [MMS93]. b) Absoluter VUV Fluoreszenzemissionsquerschnitt (linke Skala) eines teilweise kondensierten Argonjets mit  $\langle N \rangle \approx 36$ . Emission im Bereich von Markierung 1 kann mit großer Wahrscheinlichkeit exzitonen Satellitenzuständen zugeordnet werden. Ab Markierung 2 können 3s-ionisierte Cluster zum Emissionsquerschnitt beitragen. Der Anstieg im grau schattierten Bereich stammt von Atomen, hierfür gilt die rechte Skala. Nach [HKF16].

Atomen bekannt und kann zur Kalibrierung verwendet werden [MMS93]. Der aus dem Elektronenspektrum bestimmte Kondensationsgrad ist  $K = 0,7 \pm 0,1$  und für den Photonendetektor folgt  $K' = 0,4 \pm 0,1$ . Das Resultat ist in Abb. 3.8 gezeigt.

Die 3s-Ionisationsschwelle freier Argonatome liegt bei 29,2 eV und die rechten Skalen in Abb. 3.8 wurden auf 0,87 Mb bei 29,4 eV kalibriert [MMS93]. Der ICD-Zerfallskanal ist in Argon nach 3s-Ionisation sowie resonanter 3s-*np* Anregung energetisch nicht erlaubt. Auch 3s-ionisierte Cluster tragen somit zum Emissionsquerschnitt bei, und das Null-Level der atomaren Emission muss an den Wert unmittelbar unter 29,2 eV angepasst werden. In Abb. 3.8b gilt die rechte Skala daher nur im grau schattierten Ausschnitt. Aus dem Elektronenspektrum kann die Cluster-3s-Ionisationsschwelle auf 28,2 eV bestimmt werden. Diese Energie ist in Abb. 3.8b durch den vertikalen Pfeil (2) gekennzeichnet. Die Emission unterhalb dieser Schwelle (Emission 1) kann nicht durch 3s-Ionisation verursacht sein. Aus früheren elektronenspektroskopischen Untersuchungen ist bekannt, dass unmittelbar unterhalb der Ionisationsschwelle Satellitenzustände der 3p-Ionisation liegen [HKR02], die zu exzitonischen Anregungen und folgender Fluoreszenzemission führen können. Eine eindeutige Zuordnung aller hier beobachteten Merkmale des Spektrums ist anhand der vorliegenden Daten, ohne dispergierte Messung, nicht möglich.

Die angegebenen Werte beziehen sich auf den Wirkungsquerschnitt *pro Cluster*. Durch Division durch die Anzahl der in einem Cluster gebundenen Atome, also die mittlere Clustergröße  $\langle N \rangle$ , kann dieser Wert leicht in den Wirkungsquerschnitt pro gebundenem Atom umgerechnet werden. In diesem Fall entstehen Werte in der Größenordnung der atomaren Wirkungsquerschnitte. Es kann damit für die hier beobachteten Prozesse gesagt werden, dass ihr Wirkungsquerschnitt im Bereich vergleichbarer atomarer Prozesse liegt und mit der Anzahl der Atome skaliert. Solche Prozesse können also in dichten Medien eine erhebliche Rolle spielen.

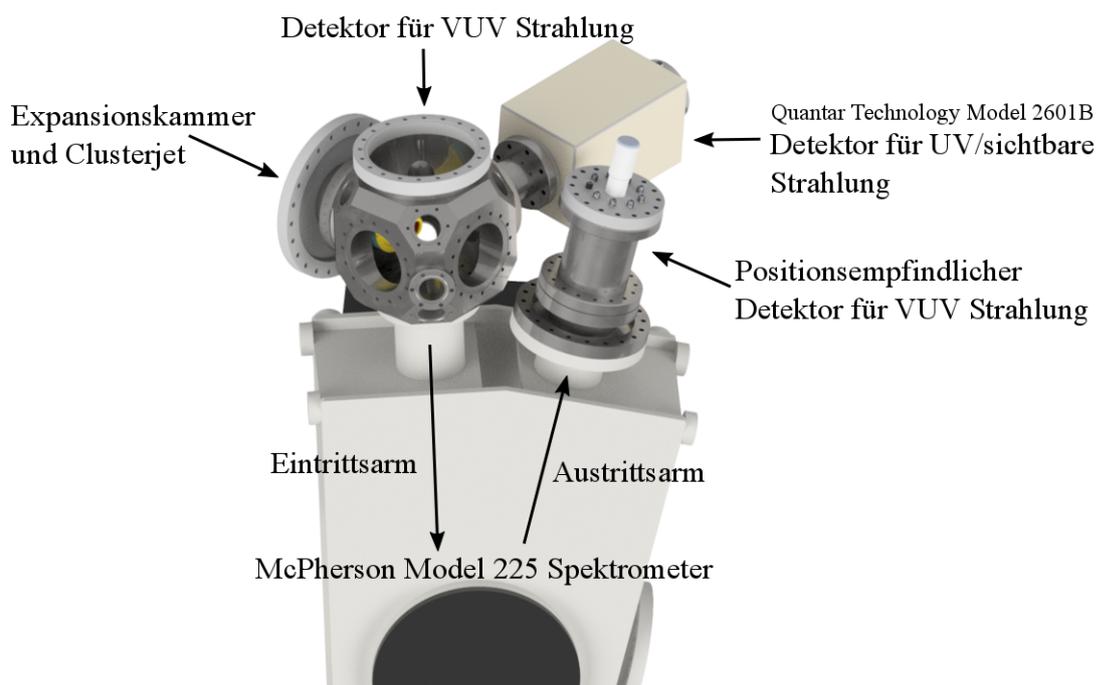
In Abb. 3.7 und 3.8 sind für jeweils zwei Anregungsenergien beispielhaft Unsicherheitsbalken angegeben. Die Unsicherheiten liegen in allen Fällen in der Größe von etwa 80 %. Sie setzen sich zusammen aus den Unsicherheiten der atomaren Referenzwerte ( $\approx 20 - 25 \%$ ), den Unsicherheiten des aus den Elektronenspektren bestimmten Kondensationsgrads ( $\approx 15 - 20 \%$ ) und der Unsicherheit der experimentspezifischen Korrektur des Kondensationsgrads ( $\approx 25 - 35 \%$ ). Eine genauere Bestimmung der Wirkungsquerschnitte ist mit dem verwendeten Aufbau nicht möglich. Dennoch sind die gemessenen Daten im Fall von Neon die ersten experimentell bestimmten absoluten Wirkungsquerschnitte eines ICD-Prozesses. In einem weiterführenden Experiment, speziell aufgebaut zur Präzisierung dieser Werte, könnte die Unsicherheit deutlich reduziert werden.

### 3.3.4 Fluoreszenzkaskaden aus ICD-Endzuständen

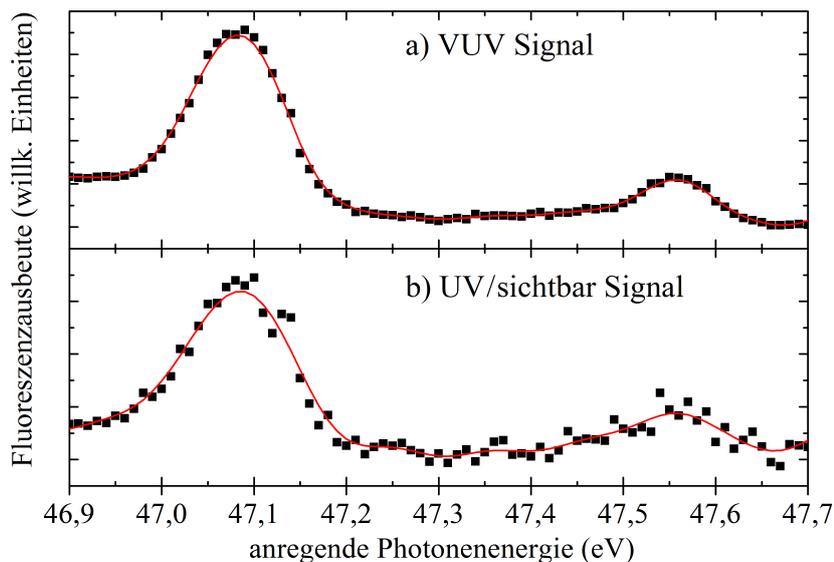
Die Ergebnisse aus Abschnitt 3.3.2 werfen die Frage nach einer genaueren Charakterisierung der Endzustände des resonanten ICD auf. Die undispergierte Messung legt lediglich eine untere energetische Grenze für die gemessenen Photonen auf etwa 10 eV fest, gegeben durch die Sensitivität des verwendeten Detektors (siehe Abschnitt 2.7.2). Wie bereits angedeutet, ist eine Beschreibung angeregter Zustände durch die atomare Terminologie fragwürdig, insbesondere wenn der Radius (die Elektronendichte-Verteilung) eines angeregten Zustands in die Größenordnung der Bindungslängen im Cluster fällt oder diese übersteigt.

Die Entwicklung der  $2s$ - $np$ -Resonanzen beim Übergang von Atomen zu Clustern wurde bereits intensiv untersucht [FKKG14]. Demnach können die in Abb. 3.4 beobachteten Anregungen auf die  $2s$ - $4p$  und  $2s$ - $5p$ -Resonanzen in Clustern zurückgeführt werden.

Eine genaue Messung der Emissionsenergie durch dispergierte Detektion im VUV Spektralbereich und die zusätzliche Messung in anderen Spektralbereichen kann den

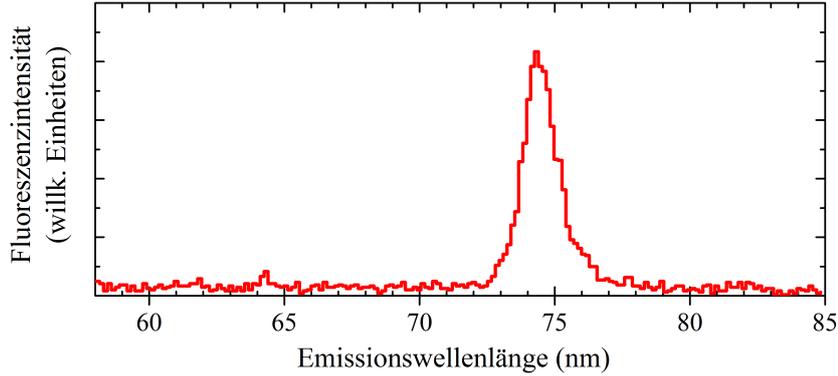


**Abbildung 3.9:** Detektoranordnung zur gleichzeitigen Messung von dispergierter VUV Fluoreszenz und totaler Fluoreszenz im sichtbaren Spektralbereich ( $\approx 280$  bis  $630$  nm). Der Detektor für UV/sichtbare Strahlung war durch ein Quarzglasfenster von der Vakuumkammer getrennt. Der Übersicht halber wurden die übrigen Komponenten ausgeblendet. Die verwendete Clusterquelle ist in Referenz [Met16] beschrieben. Der Detektor für VUV Fluoreszenz ohne ortsauffösende Anode war über dem Wechselwirkungsvolumen angebracht. Die Synchrotronstrahlung verläuft in die Bildebene hinein und tritt durch den vorne sichtbaren CF-40 Flansch in die Wechselwirkungskammer ein.



**Abbildung 3.10:** a) Fluoreszenzausbeute im VUV Spektralbereich in Abhängigkeit der Energie der anregenden Photonen für zwei  $2s \rightarrow np$ -Resonanzen eines Neonclusterstrahls der mittleren Größe  $\langle N \rangle \approx 30$ . b) Entsprechende Fluoreszenzausbeute im sichtbaren Spektralbereich. Die Bandbreite der anregenden Photonen beträgt etwa 12 meV bei einem Austrittsspalt des Strahlrohr-Monochromators von 300  $\mu\text{m}$ . Zur Verdeutlichung wurden die Daten nach einer Glättung mit einem 3-Punkte FFT-Filter als rote Hilfslinien eingezeichnet. Nach [HBF17].

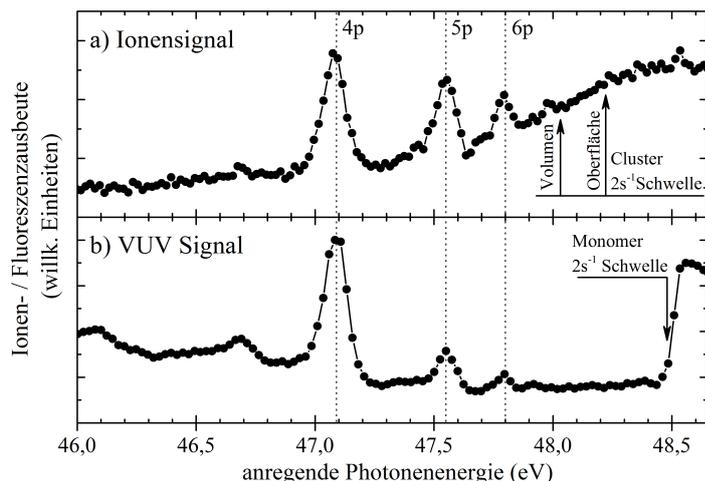
ICD-Endzustand genauer charakterisieren. Hierzu wurde anstelle des in Abschnitt 3.3.2 verwendeten der in Abschnitt 2.7.1 beschriebene neu konstruierte Aufbau zur photonen-induzierten Fluoreszenzspektroskopie an Clusterjets verwendet. Die benutzte Clusterquelle war mit einer planaren Düse mit 32  $\mu\text{m}$  Durchmesser ausgestattet und ebenfalls mit flüssigem Stickstoff beziehungsweise Helium kühlbar. Im Fluoreszenzspektrometer wurde ein goldbeschichtetes Gitter mit 1200 L/mm eingesetzt, um die VUV Fluoreszenz zu dispergieren. Die orts aufgelöste Detektion wurde mit demselben Detektor wie in Abschnitt 3.3.2 durchgeführt (siehe auch Abschnitt 2.7.2). Zur Reproduktion der Ergebnisse in Abb. 3.3b wurde ein zweiter Detektor, baugleich zu dem am Spektrometer verwendeten, aber ohne ortsauflösende Anode, an einem Flansch der Hauptkammer benutzt. Zusätzlich wurde ein zweiter Detektor mit bialkali-beschichteter Photokathode verwendet (QUANTAR TECHNOLOGY, *Model 2601B Imaging Photon detector System*). Die Sensitivität dieses Detektors deckt etwa den Bereich 160-630 nm ab. Hier wurde er jedoch außerhalb des Kammervakuums betrieben. Die Kombination mit einem Fenster aus Quarzglas zum Vakuum und vorhandener Luft im Zwischenvolumen ist intransparent für den Bereich unter etwa 280 nm. Die Detektorkonfiguration ist in Abb. 3.9 skizziert. Diese Messungen wurden am Strahlrohr PLEIADES am Synchrotron Soleil in Frankreich durchgeführt.



**Abbildung 3.11:** VUV Emissionsspektrum nach Anregung der  $2s \rightarrow 4p$ -Resonanz bei  $E = 47,1$  eV (Bezeichnung gemäß [FKKG14]). Die experimentelle Auflösung beträgt etwa 1,5 nm. Nach [HBF17].

Das Ergebnis der gleichzeitigen Messung der Photonenausbeute im VUV und sichtbaren Spektralbereich in Abb. 3.10 zeigt, dass die charakteristischen Resonanzen in beiden Spektralbereichen parallel auftreten. Der bevölkerte Endzustand des resonanten ICD (siehe Abb. 3.2(c)) zerfällt also nicht durch direkte Rekombination des angeregten Elektrons mit dem  $2p$ -Loch. Stattdessen tritt eine mindestens zweistufige Fluoreszenzkaskade auf. Zur weiteren Charakterisierung dieser Kaskade wurde die Emissionswellenlänge der VUV Fluoreszenz gemessen. Abbildung 3.11 zeigt das Emissionsspektrum. Für Bereiche kürzerer und längerer Wellenlängen im Bereich der Sensitivität des Detektors (etwa 30 - 130 nm in Kombination mit dem verwendeten Gitter [Han13]) wurden keine messbaren Maxima detektiert. Eine Emission mit noch kürzerer Wellenlänge, also unter 30 nm, wird durch die Energieerhaltung ausgeschlossen, da von 47,1 eV Anregungsenergie mindestens die Ionisationsenergie  $E_I$  von Neonclustern auf den ICD-Prozess entfällt. Die in Abb. 3.11 gemessene Emissionslinie bei  $\lambda_{\text{VUV}} = 74$  nm ist somit die einzige messbare Emission im VUV Spektralbereich.

Die Emission im sichtbaren Spektralbereich wurde in diesem Experiment nicht dispergiert. Aus der Ionisationsenergie in Neonclustern  $E_I$ , der kinetischen Energie der ICD-Elektronen  $E_{\text{kin,ICD}}$  und der Emissionsenergie im VUV Spektralbereich aus Abb. 3.11 kann aber eine energetische Obergrenze  $h\nu_{\text{VIS,max}} = h\nu_{\text{Anregung}} - E_I - E_{\text{kin,ICD}} - h\nu_{\text{VUV}}$  bestimmt werden. Mit  $E_I + E_{\text{kin,ICD}} \approx 23,5$  eV [BJM05] ergibt sich  $h\nu_{\text{VIS,max}} \approx 6,8$  eV. Diese Emissionsenergie läge bereits tief im ultravioletten Spektralbereich, jedoch entfällt ein weiterer Teil von wenigen eV der verbleibenden Energie auf die kinetische Energie der Ionen ([AIH06] und Abschnitt 3.3.6), sodass diese Abschätzung für den ersten Kaskadenschritt sinnvollerweise Emission im sichtbaren oder nahen ultravioletten Spektralbereich vorhersagt.



**Abbildung 3.12:** a) Ausbeute an energetischen Ionen in Abhängigkeit der Energie der anregenden Photonen im Bereich der Neon  $2s$ -Ionisationsschwelle für einen teilweise kondensierten Clusterjet mit  $\langle N \rangle \approx 30$ . b) Entsprechende VUV Fluoreszenzausbeute. Die Zuordnung der Resonanzen erfolgt nach Referenz [FKKG14], die Angabe der Ionisationsschwellen nach Referenz [ÖTL04]. Nach [HBF17].

Die Position der Emissionslinie im VUV Spektralbereich stimmt im Rahmen der hier erreichten experimentellen Auflösung von etwa  $1,5 \text{ nm}$  sowohl mit der  $3s \rightarrow 2p$  Emissionslinie von atomarem Neon als auch mit einigen dicht liegenden exzitonischen Zuständen von angeregten  $\text{Ne}_2^*$ -Molekülen im Cluster überein (siehe Abschnitt 3.2, auch [CDZ85]). Der genaue fluoreszierende Zustand kann nur durch eine hochaufgelöste Messung bestimmt werden. Sowohl die Anregung exzitonischer Zustände als auch die Desorption von angeregten Molekülen ist denkbar. Weitere Schlüsse diesbezüglich können aus zeitaufgelösten Messungen gezogen werden (siehe Abschnitt 3.3.7). Es ist festzuhalten, dass keine neuartigen fluoreszierenden Zustände bevölkert werden, sondern der ICD-Endzustand ein bekannter angeregter Zustand im Cluster oder Atom ist. Weiterhin scheint die Kaskade die Gültigkeit von Dipol-Auswahlregeln für den Zerfall aus dem ICD-Endzustand zu bestätigen. Die Verwendung der atomaren Terminologie und Charakterisierung der Anregung in einen Zustand mit  $p$ -Symmetrie gemäß Referenz [FKKG14] scheint in diesem Falle angemessen.

### 3.3.5 Fluoreszenzquenching durch ICD

Wird statt der resonanten Anregung eines  $2s$ -Elektrons im Neonatom beziehungsweise -cluster die direkte Photoionisation desselben betrachtet, stellt sich die Situation im Hinblick auf eine Photonendetektion grundlegend verändert dar. Für den atomaren Fall wurde der folgende  $2p \rightarrow 2s$  Fluoreszenzzerfall, der sich im stufenartigen Anstieg des VUV Fluoreszenzsignals äußert, schon in Abschnitt 3.3.2 diskutiert. Diese cha-

rakteristische Ionisationsschwelle ist in der VUV Photonenausbeute für alle partiell kondensierten Clusterstrahlen sichtbar. Die 2s-Ionisation im Cluster führt dagegen zum Vorzeige-ICD-Prozess. Nach dem Übertrag der aus dem 2p→2s-Übergang gewonnenen Energie auf ein Nachbaratom wird letzteres ionisiert und es resultieren zwei Ne<sup>+</sup>-Ionen im Grundzustand (siehe Abschnitt 2.5.2). Durch Coulomb-Abstoßung kommt es zur Fragmentation, wobei die beiden Ionen kinetische Energie gewinnen. Die Effizienz dieses ICD wurde experimentell auf 100 % bestimmt [FAH13] und quencht damit jegliche Fluoreszenz. Dies kann auch in der Fluoreszenzausbeute beobachtet werden. In Abb. 3.12 sind die Ausbeute an energetischen Ionen (a) und VUV Fluoreszenz (b) gegenübergestellt. In Abbildungsteil (a) sind Literaturwerte der 2s-Ionisationsschwellen in Clustern angegeben [ÖTL04]. In der Ionenausbeute ist ein Anstieg bei Erreichen dieser Schwellen klar erkennbar, während die Fluoreszenzausbeute auf dem Hintergrundniveau bleibt. Das Auftreten von energetischen Ionen nach resonanter Anregung wird im folgenden Abschnitt 3.3.6 diskutiert.

Im Falle der resonanten 2s-Anregung im Neoncluster öffnet der resonante ICD einen neuen fluoreszierenden Zerfallskanal. Nach 2s-Ionisation dagegen wird jede Fluoreszenz, die beim analogen atomaren Prozess auftritt, vom ICD gequencht.

### 3.3.6 Coulomb-Explosion nach resonantem ICD

Wie in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben, entstehen durch die Coulombexplosion, die dem ICD nach 2s-Ionisation folgt, zwei energetische Ne<sup>+</sup>-Ionen. Die kinetische Energie dieser beiden Ionen ist durch die Coulomb-Energie  $E_C$  der Abstoßung ihrer Ladungen,

$$E_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{R} \quad (3.3.9)$$

mit der Permittivität des Vakuums  $\epsilon_0$  und der Elementarladung  $e$ , gegeben.  $R$  ist der Abstand der beiden Ionen vor der Explosion. Sowohl die Photoionisation als auch der ICD laufen auf sehr schnellen Zeitskalen ab, auf denen die Bewegung der Kerne vernachlässigt werden kann. Deshalb kann  $E_C$  mit dem Gleichgewichtsabstand  $R_e$  der beiden gebundenen Atome vor der Anregung abgeschätzt werden. Für das Neondimer ist  $R_e = 3,4 \text{ \AA}$  [WM03] und für die Summe der kinetischen Energien folgt gemäß Gleichung 3.3.9  $E_C = 4,2 \text{ eV}$ . Diese Abschätzung liegt tatsächlich in der gemessenen Energieverteilung [JCS04].

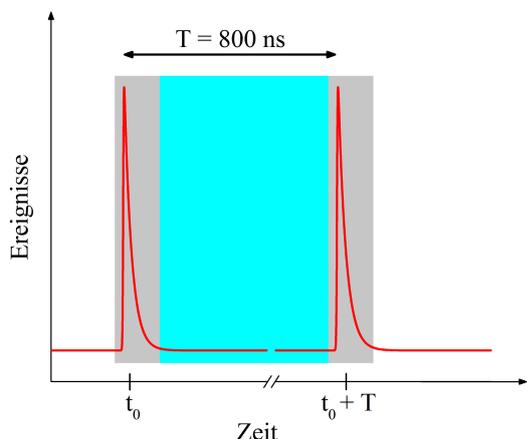
Im Gegensatz dazu liegt nach dem *resonanten* ICD nur *ein* Ion vor. Dennoch findet eine Coulombexplosion statt: das Orbital, in dem sich das angeregte Elektron nach dem resonanten ICD befindet (siehe Abschnitt 3.3.2), ist stark delokalisiert,

sodass eine scheinbare zweite Ladung vorhanden ist. Diese wird, je nach angeregtem Zustand, unterschiedlich stark vom noch gebundenen Elektron abgeschirmt. Dadurch verringert sich die Netto-Ladung, die gemäß Gleichung 3.3.9 beiträgt und damit auch die kinetische Energie der Ionen. Eine entsprechende Reduktion des KER für unterschiedlich hohe  $2s$ - $np$ -Anregungen wurde im Dimer nachgewiesen [AIH06].

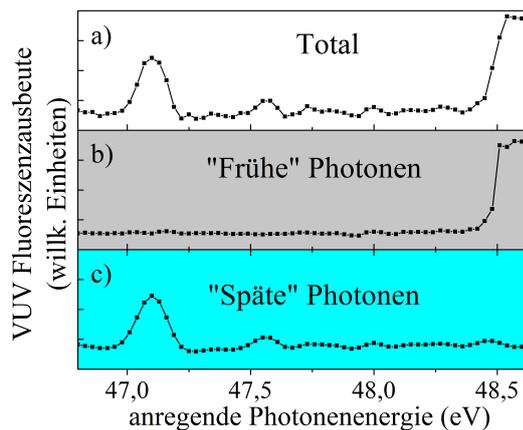
Für die in den Abschnitten 3.3.4 und 3.3.5 verwendete Detektionsmethode (siehe Abschnitt 2.7.2) führt die verringerte kinetische Energie bei Ionen zu einer sinkenden Nachweiswahrscheinlichkeit. Dies wirkt sich auf die scheinbaren Wirkungsquerschnitte der unterschiedlichen  $2s$ - $np$ -Resonanzen in der Ionenausbeute aus, wobei Anregungen mit höherem  $n$  verstärkt erscheinen. In Abb. 3.12 ist beim Vergleich von Ionen- und Photonenausbeute tatsächlich eine deutlich unterschiedliche Intensität der Resonanzen feststellbar. Da die Effizienz der Photonendetektion hier näherungsweise unabhängig von der ursprünglichen Anregung ist, stellen die Intensitätsverhältnisse in der Photonenausbeute die echten Verhältnisse der partiellen Wirkungsquerschnitte für Photonenaufnahme mit folgendem ICD dar.

### 3.3.7 Separation von Cluster- und Monomer-Signal durch zeitaufgelöste Messungen

Die Durchführung des in Abschnitt 3.3.2 beschriebenen Experiments im *Single Bunch Mode* der Synchrotronstrahlungsquelle mit 800 ns Abstand zwischen den Strahlungspulsen ermöglicht die zeitaufgelöste Detektion der Photonen. Eine vertretbare Statistik für eine direkte Anpassung von Gleichung 2.7.1 an das Histogramm der Zeitinformationen wurde in diesem Experiment bei weitem nicht erreicht. Eine direkte Bestimmung der Lebensdauer von Zuständen, die zur Emission der in Abb. 3.3 beobachteten Fluoreszenz führen, ist deshalb nicht möglich. Es können dennoch Schlüsse aus den gemessenen Zeitinformationen gezogen werden. Dazu werden für jeden Schritt der Anregungsenergie zunächst nur die Photonen aufsummiert, die in einem Intervall von 2 ns nach dem anregenden Strahlungspuls den Detektor erreichen. Schematisch ist dies in Abb. 3.13 durch den grau hinterlegten Bereich dargestellt. Die Fluoreszenz-Anregungs-Funktion ändert sich: wie in Abb. 3.14b zu sehen, verschwinden die Resonanzen, die dem resonanten ICD zugeordnet wurde. Die atomare  $2s$ -Ionisationsschwelle bleibt dagegen erhalten. Für den atomaren  $\text{Ne}^+(1s^2 2s 2p^6 [^2S])$  Zustand, der durch die  $2p \rightarrow 2s$  Übergänge zerfällt, ist ein Lebensdauer-Literaturwert von 120 ps bekannt [KRR15]. Praktisch alle dieser Zustände zerfallen innerhalb des gewählten Zeitfensters von 2 ns. Im Gegensatz dazu kann die Anregungsfunktion der Photonen ermittelt werden, die später als 2 ns nach der Anregung detektiert werden, in Abb. 3.13 als blau hinterlegter Bereich gekennzeichnet.



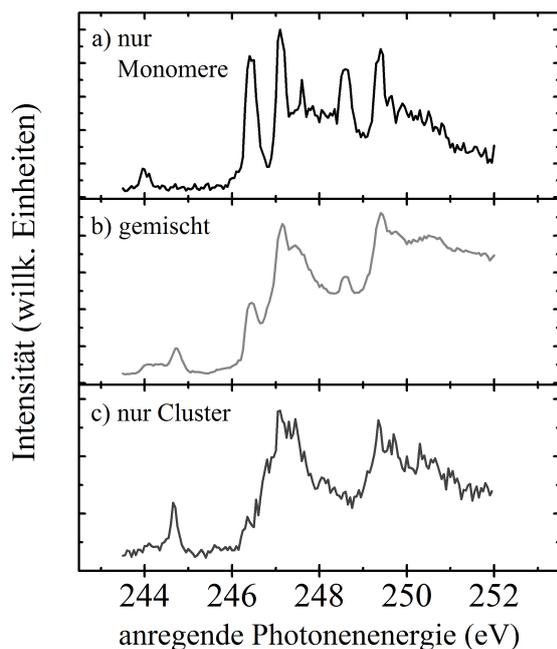
**Abbildung 3.13:** Schema der Zeitfensterwahl zur Separation von Signalen unterschiedlicher Lebensdauer.



**Abbildung 3.14:** Ausbeute an Fluoreszenzphotonen für verschiedene Zeitfenster bezüglich des anregenden Strahlungspulses. a) Totales Signal. b) (grau) integrierte Ereignisse in einem 2 ns-Zeitfenster um den Anregungspuls. c) (blau) integrierte Ereignisse im übrigen Zeitraum bis zum nächsten Puls. Nach [KHF14].

Abbildung 3.14c zeigt, dass in diesem Zeitfenster die Photonen aus dem resonanten ICD-Prozess liegen, während das atomare Signal verschwindet. Dies lässt den Schluss zu, dass der Zerfall im Cluster so langsam stattfindet, dass innerhalb des kurzen Zeitfensters des atomaren Zerfalls kein statistisch signifikantes Signal auftritt. Erst bei der Integration über das lange Zeitintervall von knapp 800 ns bis zum nächsten Anregungspuls erhebt sich die Clusterresonanz aus dem Rauschhintergrund. Lebensdauern im Bereich von wenigen Mikrosekunden für exzitonische Zustände in festem Neon sind bekannt [CDZ85] und passen gut zu diesen Beobachtungen. Obwohl bei dieser Messung also keine direkte Bestimmung von Lebensdauern möglich ist, können durch geeignete Wahl des Zeitfensters Cluster- und Monomersignal vollständig voneinander getrennt werden.

Im obigen Beispiel ist eine praktisch vollständige Diskriminierung von Cluster- beziehungsweise Monomersignal feststellbar, wenn das Zeitfenster für die Integration geeignet gewählt wird. Dies kann verwendet werden, um Signale von kondensiertem und unkondensiertem Teil eines Jets zu trennen, wenn beide in der Anregungsenergie überlagern. Beispielfhaft soll dies an Fluoreszenz von 2p-angeregten Argonatomem und Clustern erfolgen. Fluoreszenzzerfälle nach dieser Anregung sind bereits ausführlich erforscht worden [RHJ93, BFM05, GIT07, GIH13] und nicht Gegenstand dieser Untersuchung, jedoch eignet sich der Bereich vieler überlappender 2p-*nl*-Anregungen hervorragend zur Demonstration der Trennung zweier Signale anhand der Lebensdaueremessungen. Das Experiment hierzu wurde mit dem in Abschnitt 3.3.4



**Abbildung 3.15:** Separation des Clustersignals mithilfe zeitaufgelöster Messung der UV Fluoreszenzausbeute im Bereich der 2p-Ionisationsschwelle von Argon: a) Signal eines atomaren Argonjets. b) Signal eines teilweise kondensierten Jets. c) Signal im Zeitfenster [50 ns, 105 ns] nach dem Synchrotrimpuls, in dem praktisch nur Cluster fluoreszieren.

beschriebenen Aufbau im *8-Bunch-Mode* des Synchrotron Soleil in Frankreich durchgeführt.

In Abb. 3.15 ist die Ausbeute an UV Fluoreszenz von einem atomaren Argonjet (a) und einem teilweise kondensierten Argonjet (b) zu sehen. Sämtliche auftretende atomare Fluoreszenz liegt im Lebensdauer-Bereich von maximal wenigen Nanosekunden. Durch Entfernung dieses Zeitbereichs nach dem anregenden Strahlungspuls bei der Integration der Ereignisse in Abhängigkeit der Energie der anregenden Photonen bleibt nur langlebige Clusterfluoreszenz erhalten. Ein direkter Vergleich mit Fluoreszenzausbeute-Funktionen aus der Literatur ist nicht möglich, da diese Messung undispergiert erfolgte und keine Referenz für einen identischen Spektralbereich existiert, aber das erhaltene Signal (Abb. 3.15c) stimmt gut mit Ionenausbeute-Funktionen von Argonclustern überein [BFM05].

### 3.3.8 Zwischenfazit zum ICD in Neonclustern

Die Ergebnisse der vorangehenden Abschnitte erlauben die Schlussfolgerung, dass eine Detektion von ICD-Prozessen mittels Fluoreszenzmessung grundsätzlich möglich ist. Damit gelang erstmals ein Nachweis durch eine experimentelle Methode, die keine Detektion geladener Teilchen erfordert und im Prinzip auf dichte Medien unter realen Bedingungen anwendbar ist. Insbesondere die simultane Messung in zwei verschiedenen Spektralbereichen verdeutlicht dies, da die Spektroskopie von Fluoreszenz im UV und sichtbaren Bereich bereits jetzt auch in Biologielaboren ein übliches Werkzeug ist. Neben der Öffnung neuer fluoreszierender Zerfallskanäle nach

resonantem ICD wurde auch ein effizientes Fluoreszenzquenching durch ICD nach Photoionisation beobachtet. Auch Fluoreszenzquenching wird in der Biochemie als gängige Nachweismethode verwendet [Lak10].

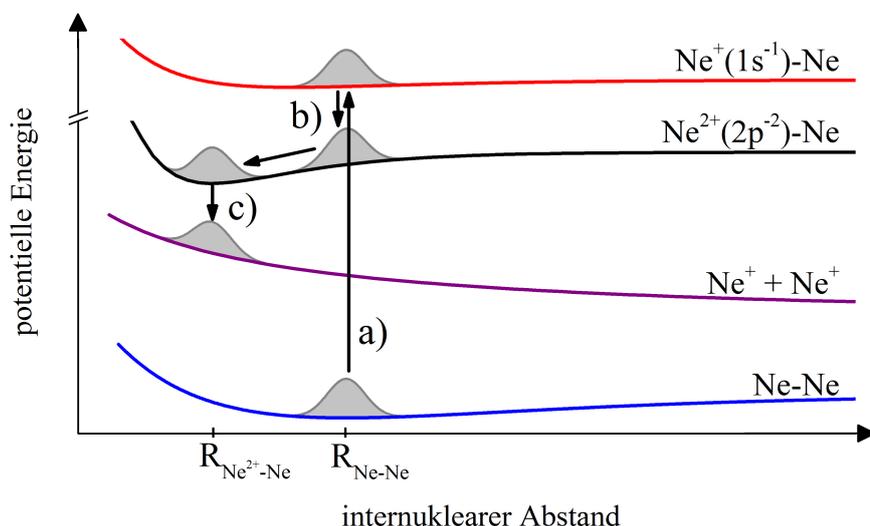
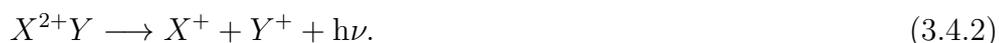
Anhand von Spektroskopie an einem teilweise kondensierten Jet konnte außerdem erstmals der Wirkungsquerschnitt eines ICD-Prozesses quantitativ bestimmt und daraus dessen Relevanz in dichten Medien bestärkt werden. Weiterhin wurde die Eliminierung des Signalbeitrags von Monomeren durch zeitaufgelöste Messungen demonstriert, welche in der Praxis in vielen Experimenten ein typisches Problem darstellt.

### 3.4 Strahlender Ladungstransfer (RCT)

Das Auftreten eines Prozesses, bei dem Ladungstransfer mit Photonenemission einhergeht, wurde erstmals in den 1970er Jahren bei Stößen doppelt geladener Kationen  $X^{2+}$  mit neutralen Atomen  $Y$  beobachtet und untersucht [JB78]. Solch ein Prozess kann als

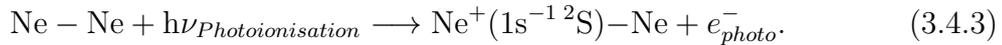


beschrieben werden. In einem Cluster ist ein analoger Prozess möglich, wenn zuvor eine doppelt geladene Stelle erzeugt wurde. Dieser Prozess unterscheidet sich allerdings grundsätzlich von dem beobachteten Ladungstransfer in Kollisionsexperimenten. Beim *Radiative Charge Transfer* (RCT) in Clustern handelt es sich um einen Zerfallsprozess, der Teil der Reaktion dichter Materie auf ionisierende Strahlung ist. Der wesentliche Unterschied zu Prozess 3.4.1 besteht darin, dass  $X$  und  $Y$  vor dem RCT aneinander gebunden sind, und sich erst nach dem RCT durch Coulombabstoßung trennen:

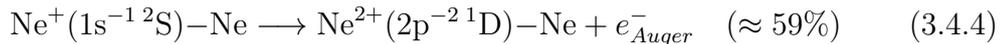


**Abbildung 3.16:** Schema für einen beispielhaften RCT-Prozess. Nach  $1s$ -Inner-schalenionisation (a) eines Atoms in einem Neondimer findet ein Auger-Zerfall (b) in einen lokalen dikationischen Zustand statt. Diese beiden Prozesse finden instantan im Vergleich zur Kernbewegung und deshalb im Gleichgewichtsabstand des neutralen Dimers statt. Anschließend stellt sich ein neuer Gleichgewichtsabstand ein, bevor das System durch RCT (c) seine Ladung umverteilt. Nach [HSH18].

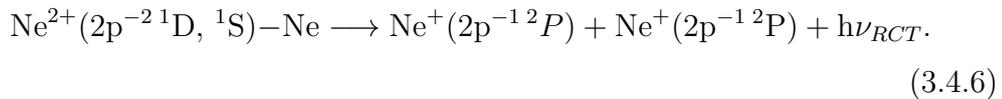
Erste experimentelle Hinweise auf RCT in Clustern wurden nach 2p-Ionisation in Argondimeren [SMS07] und kurze Zeit später auch nach 1s-Ionisation von Neondimeren beobachtet [KJW08]. Bei letzterem Beispiel deutete die koinzidente Messung des 1s-Photoelektrons und beider  $\text{Ne}^+$ -Ionen auf das Auftreten von RCT hin, da die kinetische Energie der Ionen einer Coulombexplosion beim Gleichgewichtsabstand des  $\text{Ne}^{2+}$ -Ne-Dimers entspricht. An diesem Beispiel (also  $X = Y = \text{Ne}$ ) soll der RCT hier näher erläutert und untersucht werden. Der Prozess ist im Potentialkurvendiagramm in Abb. 3.16 skizziert. Zunächst wird ein Atom Innerschalen-photoionisiert (Abb. 3.16a):



Durch die hohe Lokalisierung der Innerschalenvakananz ist der dominante Zerfallsprozess ein lokaler Auger-Zerfall, bei dem dikationische Zustände des ionisierten Neonatoms bevölkert werden ([KJW08], Abb. 3.16b):

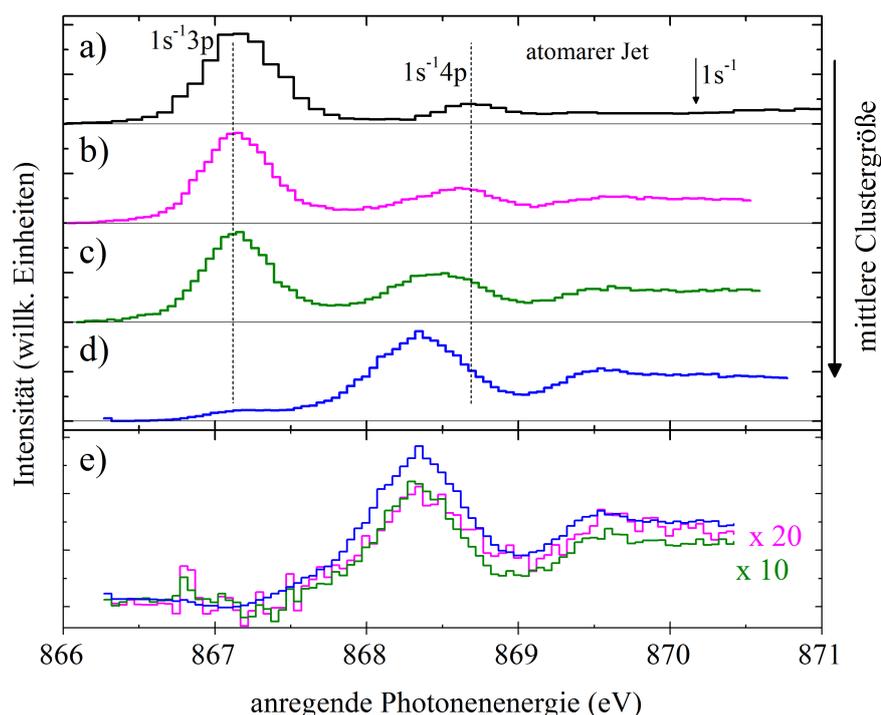


Es existieren noch weitere Auger-Kanäle in  $\text{Ne}^{2+}(2s^{-1}2p^{-1})$  und  $\text{Ne}^{2+}(2s^{-2})$  Zustände, die aber keine RCT-Anfangszustände sind, sowie eine sehr niedrige Wahrscheinlichkeit für den Doppel-Auger-Zerfall in  $\text{Ne}^{3+}(2p^{-3})$  [KJW08]. Im isolierten Neonatom ist kein weiterer elektronischer Zerfall des dikationischen Zustandes  $\text{Ne}^{2+}(2p^{-2})$  möglich. Das Dimer hingegen kann durch eine Umverteilung der Ladung auf beide Atome relaxieren, weil dieser Zustand energetisch niedriger liegt (Abb. 3.16c):

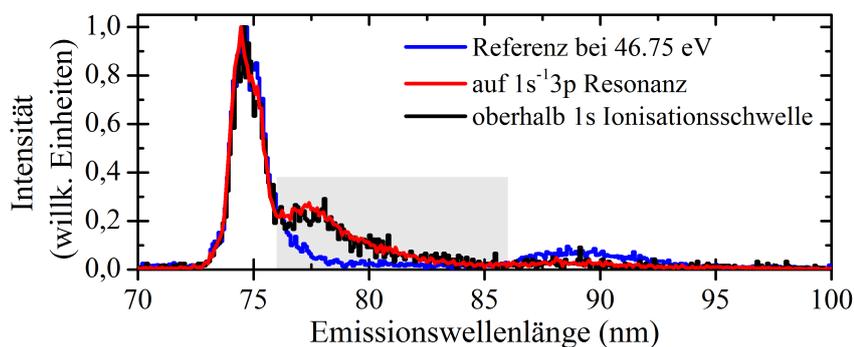


Auf der Zeitskala der Kernbewegungen finden die Photoionisation sowie der Auger-Zerfall instantan statt, also beim Gleichgewichtsabstand des neutralen Neondimers  $R_{\text{Ne}-\text{Ne}}$ . Die Lebensdauern der Auger-Endzustände sind jedoch vergleichsweise lang [HSH18], sodass sich ein neuer Gleichgewichtsabstand  $R_{\text{Ne}^{2+}-\text{Ne}}$  einstellt, bevor der RCT stattfindet.

Die Bevölkering der RCT-Anfangszustände ist nicht auf Innerschalen-Photoionisation und anschließenden Auger-Zerfall begrenzt. Auch nach direkter Doppel-Photoionisation [HOS10] und Elektronenstoßionisation [RJD16] wurde RCT beobachtet. Weiterhin wurde der Prozess kürzlich zum ersten Mal in heteroatomaren Dimeren



**Abbildung 3.17:** a) - d) VUV Fluoreszenzausbeute in Abhängigkeit der Energie der anregenden Photonen im Bereich der  $1s$ -Ionisationsschwelle von Neon für verschiedene mittlere Clustergrößen: a) atomarer Jet. b)  $\langle N \rangle \approx 350$ . c)  $\langle N \rangle \approx 1200$ . d)  $\langle N \rangle \approx 3300$ . Die Positionen der atomaren  $1s$ - $3p$ - und  $1s$ - $4p$ -Resonanzen sowie der  $1s$ -Ionisationsschwelle sind eingezeichnet [CAC99]. e) Differenzsignal gebildet durch Subtraktion des atomaren Signals vom jeweils partiell kondensierten Jet (magenta:  $\langle N \rangle \approx 350$ , grün:  $\langle N \rangle \approx 1200$ , blau:  $\langle N \rangle \approx 3300$ ). Die Signale aus a) - d) wurden dazu auf die Intensität der atomaren  $1s$ - $3p$ -Resonanz normiert.



**Abbildung 3.18:** Emissionsspektren von Neonclustern nach Anregung der  $1s$ - $3p$ -Resonanz (schwarz,  $868,3\text{ eV}$ ), oberhalb der Innerschalen-Ionisationsschwelle (rot,  $871,3\text{ eV}$ ) und ein Referenzspektrum nach resonanter Innervalenzanregung (blau). Die mittlere Clustergröße beträgt  $\langle N \rangle \approx 2800$  für die Innerschalenanregungen und  $\langle N \rangle \approx 550$  für die Innervalenzanregung. Nach [HSH18].

nachgewiesen [OSM17]. Einige theoretische Arbeiten rekonstruieren die gemessenen Ionenspektren und Zerfallsraten durch Modellierung der Potentialkurven und können die erwarteten Photonenenergien abschätzen [KJW08, SKT08a, SKT08b, OSM17].

Für den oben beschriebenen Beispielprozess wurde die Messung eines RCT-Photonenspektrums mit dem in Abschnitt 3.3.4 beschriebenen Aufbau, ebenfalls am PLEIADES-Strahlrohr am Synchrotron Soleil durchgeführt. Für das Beispiel des Neondimers liegen die erwarteten Photonenenergien im VUV Spektralbereich [KJW08]. Zunächst wurde die Ausbeute an VUV Photonen ( $\lambda \geq 10$  eV) bei einer schrittweisen Erhöhung der anregenden Photonenenergie im Bereich der 1s-Ionisationsschwelle von Neon für verschiedene Clusterstrahlparameter aufgenommen. In Abb. 3.17 ist das Ergebnis dieser Messung exemplarisch für einige mittlere Clustergrößen und mit einer atomaren Referenzmessung dargestellt.

In der VUV Fluoreszenz-Anregungsfunktion des atomaren Jets sind deutlich die 1s-3p und 1s-4p-Resonanzen erkennbar, die dem strahlenden Zerfall von Auger-Endzuständen der Form  $\text{Ne}^+(2p^{-2}np)$  zugeordnet werden können [AAP90]. Höhere Resonanzen der 1s- $np$  Rydberg-Serie können in der vorliegenden Messung nicht aufgelöst werden; die Bandbreite der anregenden Photonen lag bei einer Austrittsspaltbreite des Strahlrohr-Monochromators von 40  $\mu\text{m}$  bei 300 meV. Oberhalb der Ionisationsschwelle von 870,2 eV [CAC99] bleibt das Signalniveau leicht über dem Rauschlevel (vergleiche zum Beispiel 870,3 eV mit 866,0 eV). Hierzu tragen vor allem  $\text{Ne}^{2+}(2s^{-1}2p^{-1})$  Auger-Endzustände bei, sowie Röntgenfluoreszenz, die bei dieser undispergierten Messung ebenfalls detektiert wird. Bei Messungen mit mittleren Clustergrößen von einigen hundert bis wenigen tausend Atomen entwickelt sich zunächst ein weiteres Maximum bei etwa 868,3 eV, welches der 1s-3p-Resonanz in großen Clustern zugeordnet werden kann [FBB94, WEK97]. Weiterhin wird ein Anstieg des Signalniveaus oberhalb der Ionisationsschwelle beobachtet. Durch Normierung auf die atomare 1s-3p-Resonanz und Differenzbildung (Abb. 3.17e) kann der Beitrag der Cluster isoliert werden. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit früheren Messungen zur Clusterionen-Ausbeute [FBB94]. Für sehr große Cluster mit einigen tausend Atomen wird der Kondensationsgrad im Jet so hoch, dass der Anteil des atomaren Signals deutlich kleiner als der des Clustersignals wird (Abb. 3.17d).

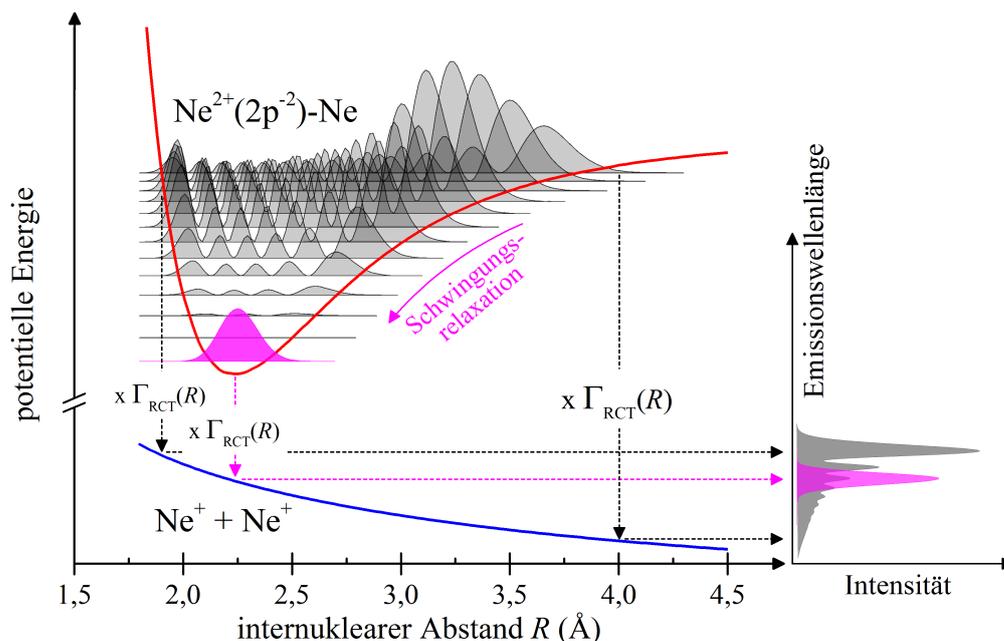
Emissionsspektren im VUV Spektralbereich wurden für die mittlere Clustergröße  $\langle N \rangle \approx 2800$  bei 868,3 eV und 871,3 eV aufgenommen, also auf der 1s-3p-Resonanz großer Cluster und oberhalb der Ionisationsschwelle. Für ausreichend Statistik in der dispergierten Messung wurde dafür die Bandbreite der anregenden Photonen auf 750 meV erhöht (Austrittsspaltbreite des Strahlrohr-Monochromators 100  $\mu\text{m}$ ). Die Spektren sind in Abb. 3.18 gezeigt.

Abgesehen vom Betrag des statistischen Rauschens enthalten die beiden Spektren keine signifikanten Unterschiede. Außerhalb des dargestellten Wellenlängenbereichs treten keine signifikanten Maxima auf, die im Erwartungsbereich der RCT-Photonen liegen. Das Maximum bei 74,7 nm wurde bereits in Abschnitt 3.3.4 diskutiert. Sein Auftreten ist auf inelastische Streuung von Auger- und Photoelektronen zurückzuführen, die in Clustern dieser Größe eine erhebliche Rolle spielt [PBN15, MAF15] und damit eine Quelle breitbandiger Anregung ist, die sich bei ursprünglich resonanter oder ionisierender Anregung nicht wesentlich unterscheidet.

Emissionen im Bereich von 77 nm bis 92 nm wurden nach Anregung von festem und flüssigem Neon bereits in ähnlicher Form beobachtet und angeregten  $\text{Ne}_2^*$ -Molekülen zugeschrieben [PRS70, SC75, Fug78], eine Diskussion im Hinblick auf RCT erfolgte jedoch bisher nicht. Bemerkenswerterweise tritt das Maximum bei 77,5 nm allerdings ausschließlich nach Innerschalen-Anregung auf, und wird im Folgenden durch den Vergleich mit Simulationen dem RCT zugeordnet.

Die Ähnlichkeit der Emissionsspektren nach resonanter Anregung und Ionisation kann durch die Bevölkung von RCT-Anfangszuständen nach resonanter 1s-3p-Anregung erklärt werden. Es besteht eine Wahrscheinlichkeit von etwa 6 % für einen direkten doppelionisierenden Auger-Zerfall („shake-off“) in  $\text{Ne}^{2+}(2p^{-2})$ -Zustände [HMM95]. Weiterhin autoionisieren die meisten Auger-Satellitenzustände der Form  $\text{Ne}^+(2p^{-2}nl)$  [YSK05, KYF06], sodass eine Gesamtwahrscheinlichkeit von etwa 32 % für das Erreichen dikationischer  $\text{Ne}^{2+}(2p^{-2})$ -Zustände nach 1s-3p-Anregung besteht [MSB97]. Der größere Anregungsquerschnitt der Resonanz kompensiert die niedrigere Besetzungswahrscheinlichkeit und führt insgesamt zu einer Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses im Spektrum, wie in Abb. 3.18 zu sehen ist. Für die weitere Auswertung des RCT-Anteils wird deshalb das auf der Resonanz aufgenommene Spektrum verwendet.

Zur Isolierung dieses RCT-Anteils wird ein Referenzspektrum unterhalb der 1s-Ionisationsschwelle herangezogen. Da im direkten Bereich unterhalb der 1s-3p-Resonanz ( $< 866$  eV) der Wirkungsquerschnitt für jegliche Anregungen äußerst gering ist, wurde dieses Referenzspektrum bei 46,75 eV aufgenommen, was der resonanten Anregung der inneren Valenz im Festkörper entspricht [HKK70]. Es kann angenommen werden, dass bei dieser Anregungsenergie durch direkte Anregung oder inelastische Elektronenstöße alle exzitonischen Anregungen und Anregungen von Molekülzuständen auftreten und somit auch alle Anteile möglicher Fluoreszenz angeregter  $\text{Ne}_2^*$ -Zentren enthalten sind. Die Besetzung von RCT-Anfangszuständen mit dieser Energie ist dagegen unmöglich, weil sie unterhalb der lokalen Doppelionisationsenergie von 60,9 eV liegt [SZC00]. Das Referenzspektrum wurde für eine

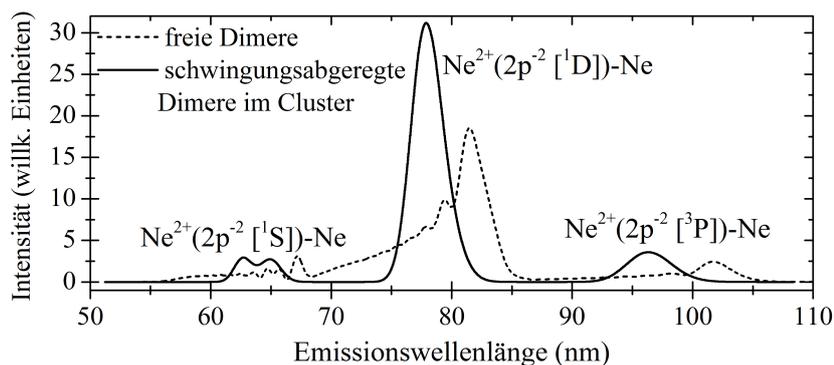


**Abbildung 3.19:** Modell für die Simulation von RCT-Emissionsspektren. Für die Spektren freier Dimere wird die Besetzung der Schwingungs-Anfangszustände gemäß der Franck-Condon-Faktoren aus dem Grundzustand bestimmt (grau). Für Spektren von Dimeren in großen Clustern nach Schwingungsrelaxation wird nur der Schwingungsgrundzustand des RCT-Anfangszustands berücksichtigt (magenta). Das Photonenspektrum ergibt sich als inkohärente Summe der Spektren aus einzelnen Schwingungsniveaus, die sich durch Multiplikation mit der RCT-Rate  $\Gamma_{\text{RCT}}(R)$  und Projektion auf die  $\text{Ne}^+(2p^{-1}) + \text{Ne}^+(2p^{-1})$ -Potentialkurve ergeben. Nach [HSH18].

mittlere Clustergröße von  $\langle N \rangle \approx 550$  Atomen aufgenommen. Durch Aufnahme bei verschiedenen Expansionsparametern wurde jedoch sichergestellt, dass das Spektrum mit den Spektren bei Innerschalenanregung vergleichbar ist, da es konvergiert und sich mit weiter steigender Clustergröße nicht mehr ändert.

Dieses Referenzspektrum ist ebenfalls in Abb. 3.18 dargestellt, alle Spektren wurden dazu auf ihr Maximum normiert. Die Emissionen bei 74,7 nm und 88 nm treten in allen Spektren auf, wenngleich mit deutlich unterschiedlicher Intensität. Eine Veränderung des Intensitätsverhältnisses kann auf die Normierung der Spektren von verschiedenen Anregungsenergien zurückgeführt werden, ist jedoch nicht Gegenstand dieser Untersuchung. Die Emission bei 77,5 nm dagegen tritt ausschließlich nach Innerschalenanregung auf, wie im dunkelgrau schattierten Bereich in Abb. 3.18 klar sichtbar ist.

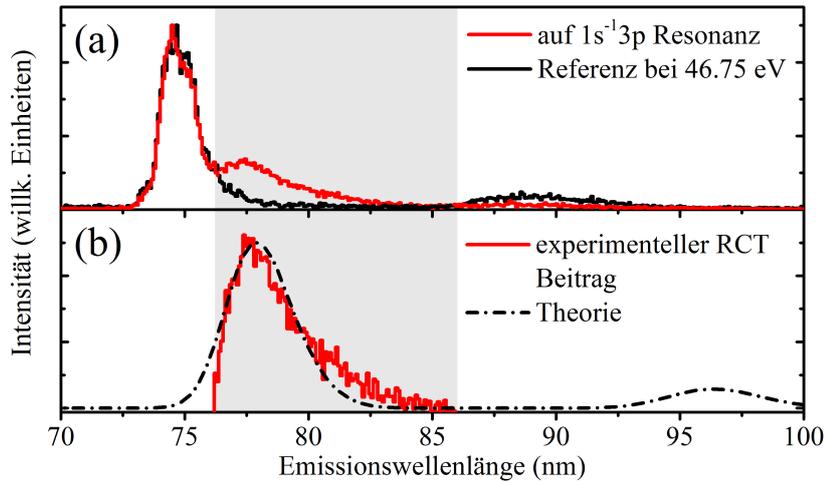
Um diese Emission dem RCT-Prozess zuzuordnen, wurden von der Arbeitsgruppe Theoretische Chemie der Universität Heidelberg *ab initio*-Berechnungen der zu erwartenden Photonenspektren durchgeführt [HSH18]. Als Modell für die Berechnungen wurde das Neondimer verwendet. Da die Besetzung der RCT-Anfangszustände



**Abbildung 3.20:** Simulierte RCT Spektren, integriert über alle potentiellen Anfangszustände. Gestrichelte Linie: Spektrum freier Dimere. Durchgezogene Linie: Spektrum von Dimeren im Schwingungsgrundzustand der RCT-Anfangszustände. Nach [HSH18].

im Vergleich zur Bewegung der Neonkerne instantan erfolgt, wurde die Bevölkering der Schwingungszustände in der  $\text{Ne}^{2+}(2p^{-2})$ -Potentialkurve durch die Franck-Condon-Faktoren zwischen der  $\text{Ne}_2$ -Grundzustandsfunktion und den betreffenden Schwingungszuständen ermittelt. Durch Multiplikation mit der Zerfallsrate  $\Gamma(R)$  und Projektion auf die  $\text{Ne}^+(2p^{-1}) + \text{Ne}^+(2p^{-1})$ -Potentialkurve ergibt sich das Photonenpektrum eines Schwingungszustandes. Das Modell ist schematisch in Abb. 3.19 für einen RCT-Anfangszustand skizziert. Aus der inkohärenten Summe der Spektren für alle Schwingungszustände ergibt sich das komplette Spektrum, welches in Abb. 3.19 rechts schematisch und in Abb. 3.20 vollständig (gestrichelte Linie) zu sehen ist. Es tragen drei Anteile aus  $\text{Ne}^{2+}(2p^{-2} \ ^1D, \ ^1S, \ ^3P) - \text{Ne}$ -Anfangszuständen bei.

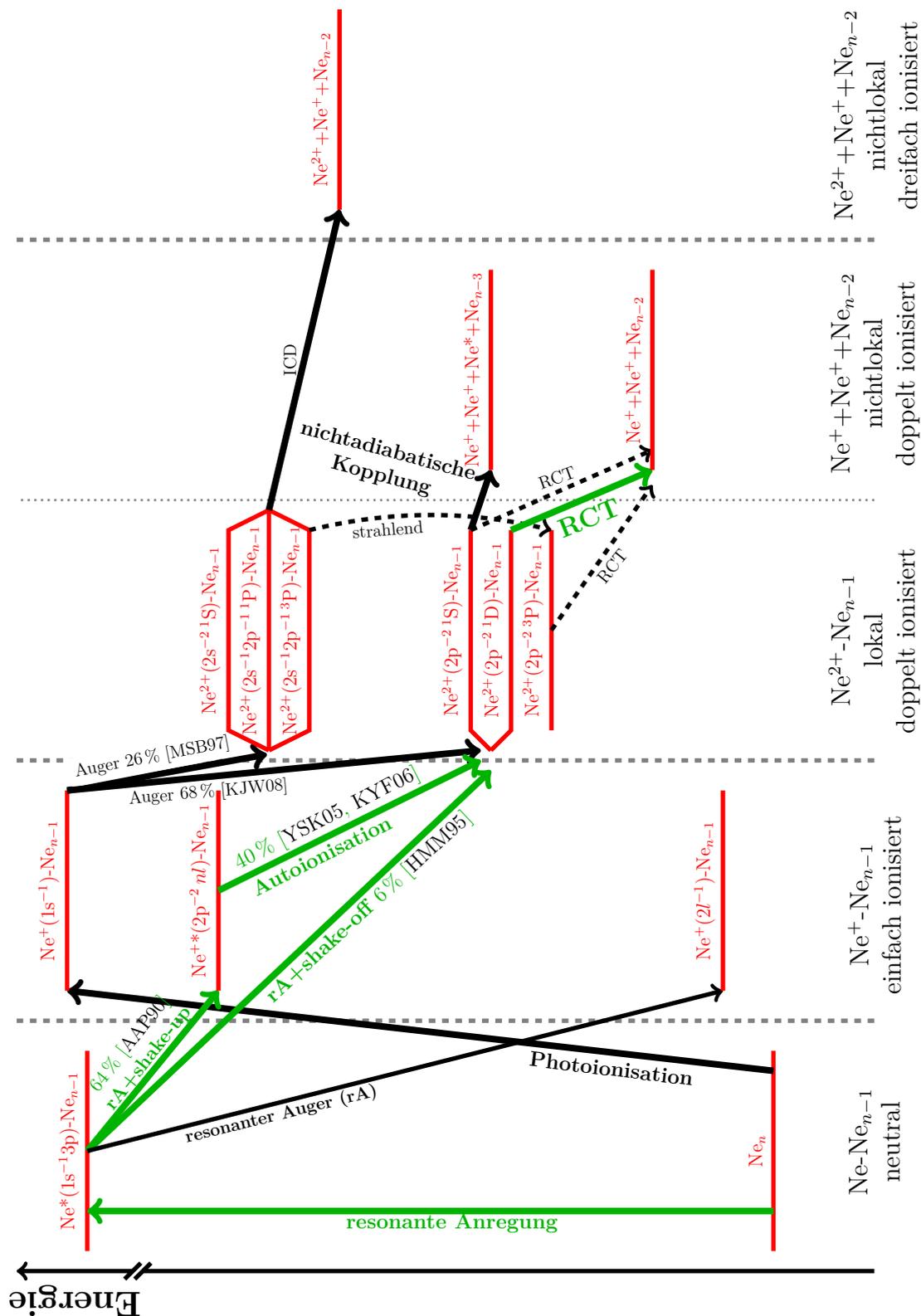
Die experimentellen Spektren wurden jedoch nicht an Dimeren, sondern an großen Clustern aufgenommen. Es ist bekannt, dass nach Einfach- oder Doppelsonionisation eines Atoms im Edelgascluster dieses Atom mit einem zufälligen Nachbar ein Dimer bildet und dieses daraufhin seine Schwingungsenergie an das Gitter des Clusters abgibt [Hab85]. Für große Cluster ist also zu erwarten, dass das RCT-Spektrum dem eines Dimers im Schwingungs-Grundzustand gleicht, in Abb. 3.19 schematisch in Magenta dargestellt. Das hieraus resultierende Spektrum ist in Abb. 3.20 als durchgezogene Linie zu sehen. Um das experimentelle Spektrum damit zu vergleichen, wurde die Differenz aus dem Spektrum nach 1s-3p-Anregung und dem Referenzspektrum im Emissionsbereich von Interesse, siehe Abb. 3.21a, gebildet und in Abb. 3.21b mit dem berechneten Spektrum verglichen. Das experimentelle Spektrum stimmt sehr gut mit dem  $\text{Ne}^{2+}(2p^{-2} \ ^1D) - \text{Ne}$  Anteil des berechneten Spektrums überein. Beide Spektren wurden dabei zum Vergleich auf ihr Maximum normiert. An den Flanken des Maximums sind Intensitäts-Artefakte zu sehen, die von der Normierung der experimentellen Spektren vor der Subtraktion stammen. Ebenfalls ist ein Beitrag von kleinen Clustern im Jet denkbar, die nicht im Schwingungsgrundzustand relaxieren



**Abbildung 3.21:** a) Vergleich des Emissionsspektrums großer Neoncluster nach resonanter Innerschalenanregung (rot) mit einem Referenzspektrum nach resonanter Innervalenzanregung (schwarz). Der dunkelgrau schattierte Signalbereich wird dem RCT zugeordnet. Zum Vergleich sind die beiden Spektren auf ihr Maximum normiert. b) Differenz der beiden Spektren aus a) im Bereich von 76 nm bis 86 nm (hellgrauer Bereich) im Vergleich mit der theoretischen Vorhersage für Dimere. Wiederum sind beide Spektren auf ihr Maximum normiert.

und damit zum erhöhten Signal auf der langwelligen Flanke des Maximums beitragen können.

Neben dem übereinstimmenden Anteil sagt die Theorie zwei weitere Beiträge von  $\text{Ne}^{2+}(2p^{-2}1S) - \text{Ne}$  und  $\text{Ne}^{2+}(2p^{-2}3P) - \text{Ne}$  Anfangszuständen voraus. Die Besetzung des  $\text{Ne}^{2+}(2p^{-2}3P) - \text{Ne}$  Zustands wurde dabei aufgrund des strahlenden Zerfalls des Auger-Endzustands  $\text{Ne}^{2+}(2s^{-1}2p^{-1}3P) - \text{Ne}$  in *atomarem* Neon angenommen. In Referenz [KJW08] wurde jedoch bereits beobachtet, dass dieser Zwischenzustand im Dimer durch nichtadiabatischen Ladungstransfer in  $\text{Ne}^{+*}(2p^{-2}nl) - \text{Ne}^+$  Zustände zerfällt, welche keine RCT-Anfangszustände sind. Der  $\text{Ne}^{2+}(2p^{-2}1S) - \text{Ne}$  Zustand wird zwar direkt durch Auger-Prozesse besetzt, allerdings liegt für große Cluster die  $\text{Ne}^{2+}(2p^{-2}1S) - \text{Ne}_n$  Potentialfläche inmitten vieler weiterer Potentialflächen der Form  $\text{Ne}^+ - \text{Ne}^+ - \text{Ne}^* - \text{Ne}_{n-2}$  [HSH18]. Durch nichtadiabatische Kopplung mit diesen Flächen wird der RCT-Anfangszustand während der Lebensdauer des strahlenden Zerfalls vollständig entvölkert. Dieser Kanal sollte ebenfalls Fluoreszenz produzieren. Da allerdings zwei delokalisierte Ladungen vorhanden sind, findet eine sehr schnelle Coulombexplosion statt, die den Cluster fragmentieren lässt. Jegliche folgende Fluoreszenz ist also von atomaren Fragmenten zu erwarten. Eine umfangreiche Darstellung der Zerfallskaskaden nach Innerschalenanregung eines Neonclusters ist in Abb. 3.22 dargestellt.



**Abbildung 3.22:** Schema der wichtigsten Zerfallskaskaden nach Innerschalenanregung von Neonclustern. Der in grün dargestellte Prozess entspricht dem hier näher untersuchten RCT nach resonanter  $1s\text{-}3p$ -Anregung. Durch gestrichelte Linien dargestellte Zerfallsprozesse finden nur in Dimeren statt und werden in großen Clustern durch andere abgelöst (siehe Text). Für einige wichtige Zerfälle sind auch die Wahrscheinlichkeiten angegeben. Für weitere Details und sehr schwache Kanäle siehe [MSB97, AAP90, HMM95, YSK05, KYF06, KJW08].

Die Abwesenheit aller Beiträge außer der Emission aus dem  $\text{Ne}^{2+}(2p^{-2} \ ^1D) - \text{Ne}$  Anfangszustand ist somit eine notwendige Folge der Verwendung großer Cluster. Die gute Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Simulation erlaubt die Zuordnung der beobachteten Emission zum RCT-Prozess. Dies stellt die erste direkte Beobachtung der bei einem RCT-Prozess in Clustern emittierten Photonen dar, und ebenfalls die erste Beobachtung eines RCT-Prozesses nach resonanter Anregung. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass für langsame Prozesse, die ausreichend Zeit zur Dimerbildung lassen, die theoretische Betrachtung von Dimeren ausreichend ist.

### 3.4.1 Zwischenfazit zum RCT

Im Fall des hier untersuchten RCT-Prozesses erscheint die Spektroskopie geladener Teilchen insbesondere begrenzt, ist sie doch für das wesentliche Zerfallsprodukt – ein Photon – nicht sensitiv. In dem beschriebenen Experiment gelang die erste direkte Messung von RCT-Photonen von Clustern. Durch den Vergleich mit *ab initio*-Berechnungen konnte der RCT-Anfangszustand eindeutig identifiziert sowie Quenching aus anderen Zuständen erklärt werden. Dies sollte den Weg für weitere Untersuchungen dieses Ladungsumverteilungsmechanismus in dichter Materie öffnen.



## Kapitel 4 | Wasser

Im vorangegangenen Kapitel wurde ausführlich die Anwendung von Fluoreszenzspektroskopie als Methode zur Untersuchung interatomarer Prozesse in Edelgasclustern diskutiert. Wie dort erläutert wurde, stellen die Edelgascluster experimentelle Prototypen dar. Letztlich sind sie jedoch künstlich erzeugte Systeme, an denen fundamentale Prozesse zwar grundlegend untersucht werden können, aber deren Anwendungsrelevanz begrenzt ist. Wegen der potentiellen Bedeutung der mit interatomaren und intermolekularen Prozessen einhergehenden Emission langsamer Elektronen in natürlichen Umgebungen wurde die Auswahl der Proben bei der Untersuchung dieser Mechanismen schon bald in die Richtung biologisch relevanter Spezies erweitert. Ein „einfaches“ und dennoch biologisch höchst relevantes Molekül ist Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Intermolekulare Prozesse wie ICD und ETMD konnten bereits zwischen Wassermolekülen sowie zwischen gelösten Stoffen und Lösungsmitteln nachgewiesen werden (siehe Abschnitt 2.5.3).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch die fluoreszenzspektroskopische Untersuchung von intermolekularen Effekten in Wasser vorangetrieben. Der Schwerpunkt lag hierbei auf der apparativen Entwicklung von Aufbauten, die für Fluoreszenzmessungen an Wasserclustern und flüssigen Wasserjets geeignet sind, und der Demonstration ihrer Funktionsfähigkeit anhand von beispielhaften ersten Messungen. Dazu wurden zunächst einige Referenzmessungen an gasförmigem Wasser durchgeführt, bei denen zur Vervollständigung des Wissens über die photoneninduzierte Dissoziation des Wassermoleküls beigetragen werden konnte (Abschnitt 4.1).

Zur Untersuchung von Wasserclustern wurde eine Quelle entwickelt, die speziell für die Ansprüche von Fluoreszenzexperimenten mit hoher benötigter Targetdichte und langer Integrationszeit entworfen ist. Die Funktionsfähigkeit dieser Quelle wurde mittels Massenspektrometrie und Elektronenmessungen getestet (Abschnitt 4.2).

Die Untersuchung von Flüssigkeiten im Hochvakuum wurde in den letzten Jahren durch fortschrittliche Techniken wie die des *Liquid Microjet* ermöglicht. Dabei wird ein Flüssigkeitsstrahl mit einem Durchmesser von einigen Mikrometern unter hohem Druck (5-20 bar) aus einer Düse ins Vakuum gebracht und nach der Interaktion mit

einer Anregungsquelle sofort an einer kryogenen Oberfläche ausgefroren. In dieser Arbeit wurde diese Technik erstmals in Kombination mit der dispergierten Messung von Photonen im UV und sichtbaren Spektralbereich angewendet (Abschnitt 4.3).

Teile der Ergebnisse aus diesem Kapitel sind in den Referenzen [HKS15] und [HOS17] veröffentlicht.

## 4.1 Gasförmiges Wasser

### 4.1.1 Fluoreszenz nach Anregung von Wassermolekülen

Wegen seiner Wichtigkeit in allen Bereichen der Naturwissenschaften ist das Wassermolekül wohl eine der am häufigsten und intensivsten untersuchten Substanzen überhaupt. Eine Darstellung aller dabei gewonnenen Erkenntnisse übersteigt den Rahmen dieser Arbeit. Dieser Abschnitt beschränkt sich daher darauf, den für diese Arbeit relevanten Kenntnisstand zu skizzieren und auf eine Auswahl entsprechender Arbeiten zu verweisen.

Im Energiebereich der Anregungen von Valenzelektronen ist die elektronische Struktur des Wassermoleküls durch Absorptions- und Emissionsmessungen bekannt [WJ64, GSK77, TBv78, DTFN85, MPG05]. Die Zerfallsdynamik elektronisch angeregter Wassermoleküle ist von der Dissoziation in Fragmente geprägt. Messungen von Fluoreszenz angeregter Dissoziationsprodukte wurden schon früh durchgeführt. Das Emissionsspektrum wird von den Lyman- und Balmererien des neutralen Wasserstoffatoms und Übergängen im Hydroxyl-Radikal OH dominiert. Nur ein geringer Anteil ist auf  $\text{H}_2\text{O}^+$  zurückzuführen [DTFN85, LS86]. Die Messung des experimentell gut zugänglichen  $\text{Ly}_\alpha$ -Übergangs wurde benutzt, um relative und absolute partielle Dissoziationsquerschnitte zu bestimmen [MMG78, WPL79, WJ81, NOT10], und später auf die Balmererie und damit höher angeregte Zustände des Wasserstofffragments ausgeweitet [KOK04].

Nach Innerschalenanregung wurden Absorptions-, Röntgenemissions-, Ionen-, Auger- und Photoelektronenspektroskopie durchgeführt [MCK71, NWÅ75, STR93, BKB00, NFM99, PHH99, HPF01], die eine ultraschnelle Dissoziation nach resonanter Innerschalenanregung belegen. Fluoreszenzexperimente gaben Aufschluss über die Produktion angeregter Fragmente [MKP06, KCR06]. Die Experimente begrenzten sich im Hinblick auf die Produktion angeregter Wasserstofffragmente auf die Messung der Balmererie und  $\text{Ly}_\alpha$ . Die energetisch höher liegenden Übergänge der Lymanserie liegen in einem experimentell schwer zugänglichen Spektralbereich, für den keine geeigneten transparenten Materialien existieren. Dennoch ist ihre Messung erstrebenswert, da der Lyman-Übergang immer der dominante Zerfall eines angeregten

Wasserstoffatoms ist. Sie wurde im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt, um das Verständnis der Dissoziationsdynamik weiter zu vervollständigen.

#### 4.1.2 Anregungen von Valenzelektronen

Wegen des großen Energieunterschiedes der Valenz- und Innerschalenanregung des Wassermoleküls (siehe Abschnitt 2.2.1) wurden die Untersuchungen an gasförmigem Wasser in zwei separaten Experimenten durchgeführt. Für den Bereich der Valenzanregungen von 15 eV bis 33 eV wurden Messungen am Strahlrohr U125-2 10 m NIM [RBS01] der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II durchgeführt. Ein Aufbau für photoneninduzierte Fluoreszenzspektroskopie an gasförmigen Proben, wie in Abschnitt 2.7.1 beschrieben, wurde dazu verwendet. Für die Messung von absoluten Emissionsquerschnitten im VUV Spektralbereich wurde das Fluoreszenzspektrometer mit einem goldbeschichteten Gitter mit 1200 Linien/mm ausgestattet und ein in Abschnitt 2.7.2 beschriebener Detektor für VUV Strahlung verwendet.

Im Folgenden werden die gemessenen relativen Emissionsquerschnitte einzelner Übergänge mit Hilfe von Literaturwerten auf eine absolute Skala kalibriert und anschließend die Bereiche mit Anregungen aus verschiedenen Orbitalen diskutiert.

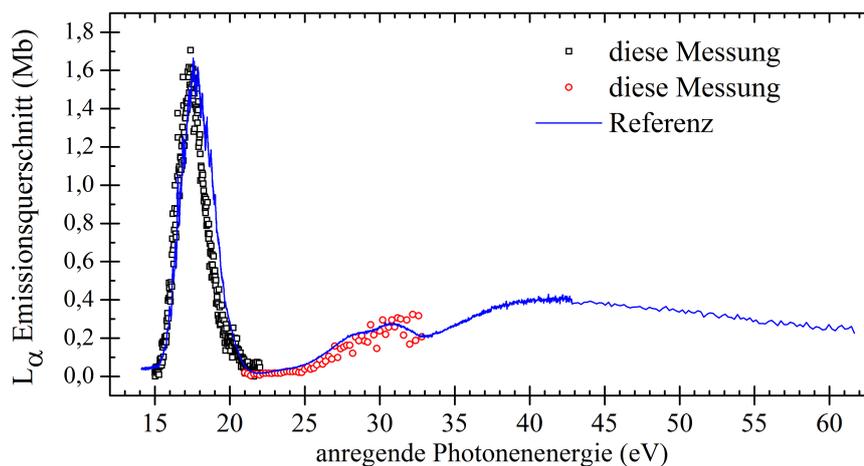
#### Kalibrierung der Lyman-Serie auf absolute Emissionsquerschnitte

Die bei weitem dominierende Emission im VUV Spektralbereich nach einer Valenzanregung des Wassermoleküls ist die Lyman-Serie von neutralem Wasserstoff. Angeregter neutraler Wasserstoff kann bei der Photodissoziation



entstehen. Die Wahrscheinlichkeiten für verschiedene Hauptquantenzahlen  $n$  des Wasserstoff-Elektrons sowie für den Zustand des zweiten Fragments OH ist dabei abhängig von der Energie der anregenden Photonen  $h\nu$ . Während die dispergierte Photonenmessung im tieferen VUV Spektralbereich relativ anspruchsvoll aufgrund fehlender transparenter Materialien ist, wird der langwelligste Übergang der Lyman-Serie, Lyman $_{\alpha}$ , noch durch Magnesiumfluoridfenster transmittiert. Für diesen Übergang liegen daher für einige Energiebereiche Literaturwerte für absolute Emissionsquerschnitte in Abhängigkeit der Energie der anregenden Photonen vor [WJ81].

Die Absolutnormierung der Ly $_{\alpha}$ -Emissionsquerschnitte für den Anregungsbereich von 15 eV bis 60 eV ist in Abb. 4.1 dargestellt. Um einen möglichst großen Photonenfluss zu nutzen, wurden die Daten dieser Messung von 15 eV bis 22 eV in erster

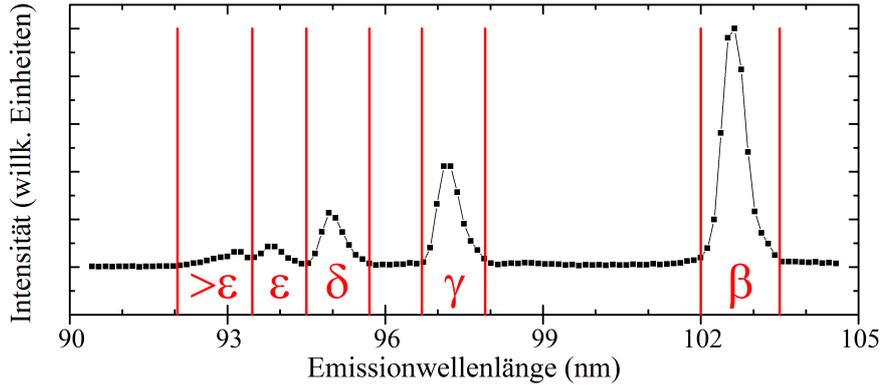


**Abbildung 4.1:** Absolutnormierung des Emissionsquerschnitts von  $\text{Ly}_\alpha$  nach Photo-Dissoziation des Wassermoleküls in Abhängigkeit der Energie der anregenden Photonen. Schwarze Quadrate: Daten aus Messung in erster Ordnung des Strahlrohr-Monochromators in 25 meV-Schritten. Rote Kreise: Daten aus Messung in zweiter Ordnung des Strahlrohr-Monochromators in 100 meV-Schritten. Blaue durchgezogene Linie: Daten aus Referenz [NOT10]. Die Bandbreite der anregenden Photonen lag bei etwa 20 meV, sowohl bei 19 eV in erster Ordnung als auch bei 25 eV in zweiter Ordnung bei einer Austrittsspaltbreite des Strahlrohr-Monochromators von 200  $\mu\text{m}$ . Die Daten wurden im Maximum bei 17,5 eV auf absolute Emissionsquerschnitte aus Referenz [WJ81] normiert (siehe Text). Die statistische Unsicherheit der aufgenommenen Daten nimmt oberhalb von 25 eV wegen des drastisch sinkenden Photonenflusses des Strahlrohrs zu. Abgedruckt mit Genehmigung aus [HKS15]. Copyright (2015) der American Physical Society.

Ordnung und von 21 eV bis 33 eV in zweiter Ordnung des Strahlrohr-Monochromators aufgenommen und auf den Photonenfluss normiert. Zur Absolutnormierung wurde folgendermaßen vorgegangen. Anhand der Werte aus Referenz [WJ81] wurden zunächst die in erster Ordnung gemessenen Daten auf das Maximum bei 17,5 eV absolut kalibriert (schwarze Quadrate in Abb. 4.1). Anschließend wurden die Daten aus Referenz [NOT10] (blaue durchgezogene Linie) auf die Messdaten im Bereich 15 eV bis 22 eV normiert. In Referenz [NOT10] wurde der relative Emissionsquerschnitt bis 60 eV aufgenommen, welcher dadurch auch absolut normiert ist. Die Daten aus Messung in zweiter Ordnung (rote Kreise) wurden wiederum auf die normierten Daten aus Referenz [NOT10] bei 33 eV normiert.

### Anregungsbereich 15-22 eV: Anregung von $1b_2^{-1}$ -Zuständen

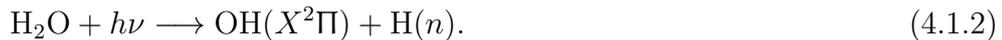
In Abb. 4.2 ist ein Ausschnitt aus dem Emissionsspektrum bei einer anregenden Photonenenergie von 19 eV abgebildet. Die Übergänge  $\text{Lyman}_\beta$ ,  $\text{Lyman}_\gamma$ ,  $\text{Lyman}_\delta$  und  $\text{Lyman}_\epsilon$  sind spektral aufgelöst. In „>  $\epsilon$ “ sind alle nicht aufgelösten Übergänge



**Abbildung 4.2:** Ausschnitt aus einem typischen VUV Emissionsspektrum von molekularem Wasser nach Anregung mit Photonen der Energie 19 eV [HKS15]. Für die Bestimmung absoluter Emissionsquerschnitte der Übergänge der Lyman-Serie wurden die Intensitäten innerhalb der mit roten Linien markierten Bereiche integriert.

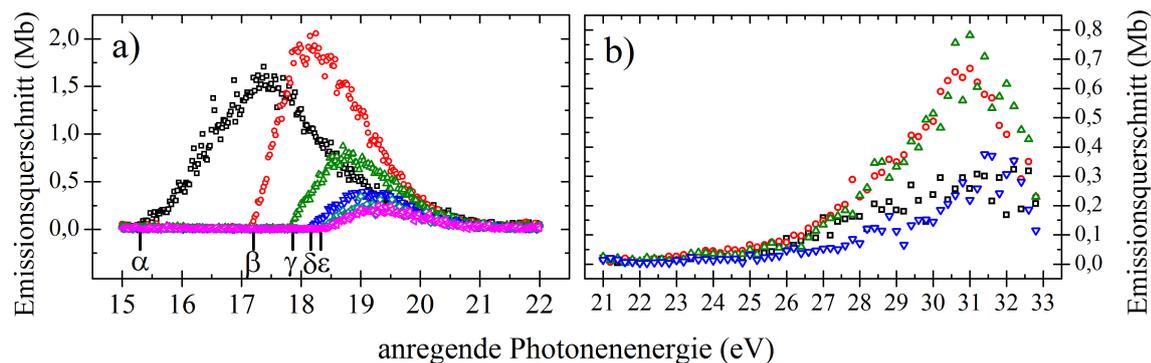
über Lyman<sub>ε</sub> zusammengefasst. Die Emissionsquerschnitte dieser Übergänge können durch Integration der Intensitäten zwischen den jeweils begrenzenden roten Linien bei schrittweiser Veränderung der Energie der anregenden Photonen bestimmt werden. Durch Vergleich mit dem bekannten absoluten Emissionsquerschnitt von Lyman<sub>α</sub> (nicht im Bild in Abb. 4.2) kann die Emission der höheren Lyman-Übergänge absolut normiert werden. Das Resultat ist in Abb. 4.3 dargestellt.

Die energetisch niedrigste Dissoziation des Wassermoleküls, die zu Emission im VUV Spektralbereich führt, ist



Dabei ist das OH-Fragment im Grundzustand. Für  $n = 1$  ist die erforderliche Energie das Dissoziationslimit des Wassermoleküls in OH + H von 5,1 eV [DTFN85]. Für  $n = 2$  muss dazu die Emissionsenergie des Lyman<sub>α</sub>-Übergangs von 10,2 eV addiert werden. Die thermodynamische Grenze zur Produktion von H( $n = 2$ ) ist somit 5,1 eV + 10,2 eV = 15,3 eV. Entsprechende Grenzen können für alle höheren Lyman-Übergänge bestimmt werden und sind in Abb. 4.3a eingezeichnet. In Tabelle 4.1 sind die Produktionsgrenzen angeregter Wasserstofffragmente aufgelistet und die Bezeichnung und die Emissionswellenlänge der zugehörigen Fluoreszenzzerfälle angegeben. Die Bezeichnungen der einzelnen Übergänge nach  $n = 1$  und  $n = 2$  der Lyman- beziehungsweise Balmererien sind in Abb. 4.4 anschaulich dargestellt.

Ab  $n \geq 3$  ist zusätzlich zur direkten Lyman-Emission die Kaskade über die Balmer-Serie nach  $n = 2$  mit anschließendem Lyman<sub>α</sub>-Zerfall möglich. Der Lyman<sub>α</sub>

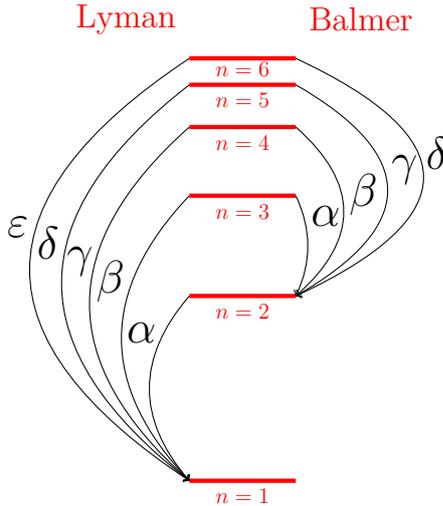


**Abbildung 4.3:** Absolute Emissionsquerschnitte für alle aufgelösten Übergänge der Lyman-Serie in Abhängigkeit der Energie der anregenden Photonen. Schwarze Quadrate: Lyman $\alpha$ ; rote Kreise: Lyman $\beta$ ; grüne Dreiecke: Lyman $\gamma$ ; dunkelblaue Dreiecke: Lyman $\delta$ ; türkise Rauten: Lyman $\epsilon$ ; magenta Dreiecke: Integration aller nicht aufgelösten Übergänge  $>$  Lyman $\epsilon$ . Die unterschiedlichen Skalen für Abbildungsteile a) und b) sind zu beachten. Die thermodynamischen Grenzen für die Produktion von Wasserstoffatomen für die Emission des entsprechenden Lyman-Übergangs sind in a) eingezeichnet. Abgedruckt mit Genehmigung aus [HKS15]. Copyright (2015) der American Physical Society.

Emissionsquerschnitt zwischen 15,3 eV und 17,2 eV stellt also den Photodissoziationsquerschnitt gemäß Gl. 4.1.2 mit  $n = 2$  dar. Ab 17,2 eV addiert sich jeweils die Wahrscheinlichkeit für die Produktion von Fragmenten mit höherem  $n$  mit anschließendem Kaskaden-Zerfall über  $n = 2$ . Das gleiche gilt entsprechend für die Emissionsquerschnitte aller höheren Lyman-Übergänge.

**Tabelle 4.1:** Thermodynamische Produktionsgrenzen  $L$  von angeregten Wasserstofffragmenten nach Photodissoziation eines Wassermoleküls in  $\text{OH}(X^2\Pi) + \text{H}(n)$ , die Bezeichnungen  $\text{Ly}_x$ ,  $\text{H}_x$  der folgenden Fluoreszenzzerfälle der Lyman- und Balmer-Serie (siehe auch Abb. 4.4) und die dazugehörigen Fluoreszenzwellenlängen  $\lambda_{fl}$ .

$n$	$L$ (eV)	Lyman		Balmer	
		$\text{Ly}_x$	$\lambda_{fl}$ (nm)	$\text{H}_x$	$\lambda_{fl}$ (nm)
1	5.1	-	-	-	-
2	15.3	$\text{Ly}_\alpha$	121.6	-	-
3	17.2	$\text{Ly}_\beta$	102.6	$\text{H}_\alpha$	656.3
4	17.9	$\text{Ly}_\gamma$	97.3	$\text{H}_\beta$	486.1
5	18.2	$\text{Ly}_\delta$	95.0	$\text{H}_\gamma$	434.1
6	18.3	$\text{Ly}_\epsilon$	93.8	$\text{H}_\delta$	410.2
$\infty$	18.7	-	91.2	-	364.6



**Abbildung 4.4:** Bezeichnungen der Fluoreszenzübergänge im angeregten Wasserstoffatom aus Anfangszuständen  $n$  nach  $n = 2$  (Balmer-Serie) und  $n = 1$  (Lyman-Serie).

Die Maximalwerte der Emissionsquerschnitte der Lyman-Übergänge können mit Literaturwerten für die entsprechenden Balmer-Übergänge verglichen werden [KOK04]. Daraus lässt sich das Verhältnis  $R_\sigma$  der Emissionsquerschnitte bestimmen:

$$R_\sigma = \frac{\sigma_{\text{Lyman}}}{\sigma_{\text{Lyman}} + \sigma_{\text{Balmer}}} = \frac{\sigma_{\text{Ly}}}{\sigma_{\text{Ly}} + \sigma_{\text{H}}} \quad (4.1.3)$$

In der Theorie ist dieses Verhältnis durch die Übergangswahrscheinlichkeiten  $p$  für die entsprechenden Lyman- beziehungsweise Balmer-Übergänge aus einem Anfangszustand  $n$  gegeben [BS77]:

$$R_{p,n} = \frac{p_{\text{Lyman}}}{p_{\text{Lyman}} + p_{\text{Balmer}}} = \frac{p_{\text{Ly}}}{p_{\text{Ly}} + p_{\text{H}}} \quad (4.1.4)$$

In Tabelle 4.2 sind  $R_\sigma$  und  $R_{p,n}$  verglichen und stimmen im Rahmen der Unsicherheiten überein. Weiterhin können aus den absoluten Emissionsquerschnitten  $\sigma_{em}$  die Oszillatorstärken  $\left(\frac{df}{dE}\right)_{em}(E)$  der Lyman-Übergänge bestimmt werden [KOK04]:

$$\left(\frac{df}{dE}\right)_{em}(E) = \frac{\sigma_{em}(E)}{4\pi^2\alpha a_0^2 R_y}, \quad (4.1.5)$$

dabei ist  $\alpha$  die Feinstrukturkonstante,  $a_0$  der Bohrsche Radius und  $R_y$  die Rydberg-Energie. Die Oszillatorstärken für die Photonenenergien maximaler Emissionsquerschnitte  $E_{Max}$  der jeweiligen Lyman-Übergänge sind ebenfalls in Tabelle 4.2 angegeben.

Die Unsicherheiten der angegebenen Emissionsquerschnitte betragen etwa 40%. Dieser Wert ergibt sich aus Gauß'scher Fehlerfortpflanzung der Unsicherheit des zur Kalibrierung verwendeten Literaturwertes [WJ81] und der Sensitivitätsschwankung

**Tabelle 4.2:** Maximale experimentelle Emissionsquerschnitte der Lyman- ( $\sigma_{Ly}$ ) und Balmer-Übergänge ( $\sigma_H$ ) und das daraus bestimmte Wahrscheinlichkeitsverhältnis  $R_\sigma$  im Vergleich mit dem theoretischen Verhältnis  $R_{p,n}$  [BS77]. Außerdem sind die Oszillatorstärken bei den Energien maximaler Emissionsquerschnitte  $E_{\text{Max}}$  gemäß Gleichung 4.1.5 angegeben.

$n$	Zerfall	$\sigma_{Ly}$ (Mb)	$\sigma_H$ [KOK04] (Mb)	$R_\sigma$ Exp.	$R_{p,n}$ Theo. [BS77]	$E_{\text{Max}}$ (eV)	$(df/dE)_{em}$ bei $E_{\text{Max}}$ ( $10^{-4}$ eV)
2	Ly $_\alpha$ /-	$1.5 \pm 0.8$	-	1	1	17.4	137
3	Ly $_\beta$ /H $_\alpha$	$2.0 \pm 1.0$	0.27	$0.88 \pm 0.10$	0.89	18.2	178
4	Ly $_\gamma$ /H $_\beta$	$0.8 \pm 0.4$	0.06	$0.93 \pm 0.07$	0.88	18.7	68
5	Ly $_\delta$ /H $_\gamma$	$0.4 \pm 0.2$	0.024	$0.94 \pm 0.07$	0.88	19.2	34
6	Ly $_\epsilon$ /H $_\delta$	$0.26 \pm 0.13$	0.012	$0.95 \pm 0.05$	0.89	19.3	24

für unterschiedliche Detektorbereiche, auf denen die verschiedenen Übergänge gemessen wurden. Diese wurde bestimmt, indem derselbe Übergang zeitnormiert auf verschiedenen Detektorbereichen gemessen wurde. Die Quanteneffizienz des Detektors wurde im Bereich der Lyman-Serie als unabhängig von der zu detektierenden Wellenlänge angenommen [SE00, Ham06].

Die Zuordnung der resonanten Anregungen in diesem Energiebereich, die zu Photodissoziation in angeregte Wasserstofffragmente führen, erfolgte bereits in der Literatur. Demnach sind die Emissionen im Bereich von 15 eV bis 22 eV auf Anregungen in  $1b_2^{-1}4sa^1$ - und  $1b_2^{-1}5sa^1$ -Zustände zurückzuführen [GSK77, DTFN85]. Eine Alternative Zuordnung zu  $1b_2^{-1}nla_1^1$ - und  $1b_2^{-1}nlb_2^1$ -Anregungen wurde kürzlich vorgeschlagen [NOT10].

### Anregungsbereich 22-33 eV: Doppelanregungen und dissoziative Ionisation

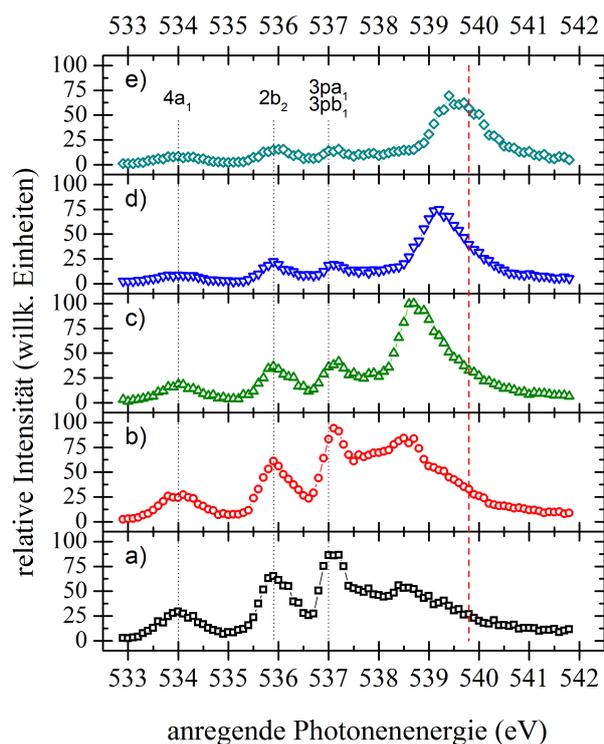
Oberhalb einer Anregungsenergie von 22 eV wurde die Produktion von angeregten Wasserstofffragmenten bereits durch Spektroskopie der Balmer-Serie und des Lyman $_\alpha$ -Übergangs untersucht [KOK04, NOT10]. Drei Maxima bei 24, 28, und 31 eV konnten identifiziert werden. Da die energetische Grenze zur dissoziativen Ionisation mit Bildung eines angeregten Wasserstoffatoms 28,2 eV beträgt [NOT10], wurden die ersten beiden Maxima Doppelanregungen mit folgender neutraler Dissoziation zugeordnet. Das Maximum bei 31 eV gehört zu Anregungen in  $2a_1^{-1}$ -Zustände, die ebenfalls neutral oder ionisch in  $\text{OH}^+(\text{A}) + e^- + \text{H}(n)$  dissoziieren. Referenz [KOK04] gibt absolute Emissionsquerschnitte der Balmer-Serie in diesem Anregungsbereich an. Im Vergleich damit kann trotz der niedrigen Statistik für höhere Anregungs-

energien der grundsätzliche Verlauf des Emissionsquerschnitts für die Lyman-Serie in Abb. 4.3b reproduziert werden. Das Maximum bei 24 eV ist in den Balmer-Emissionsquerschnitten sehr schwach und tritt in der vorliegenden Messung nicht signifikant auf. Der weitere Signalverlauf zwischen 26 eV und 33 eV besteht jedoch eindeutig aus zwei Maxima und das Intensitätsverhältnis zwischen der Doppelanregung bei 28 eV und dem  $2a_1^{-1}$ -Zustand stimmt mit früheren Messungen überein [KOK04, NOT10]. In Referenz [NOT10] wurde der weitere Verlauf der Emissionsquerschnitte von Lyman $_{\alpha}$  und der Balmer-Serie oberhalb von 33 eV als bevorzugte Produktion von Wasserstoff mit  $n = 2$  im Vergleich zu höheren Anregungen mit  $n \geq 3$  durch direkte dissoziative Ionisation in  $H(2p) + OH^+(X) + e^-$  interpretiert. Hier wurde jedoch eine favorisierte Produktion von  $H(n = 3, 4)$  im Bereich von 28 eV bis 31 eV festgestellt, was zum erhöhten Emissionsquerschnitt von Lyman $_{\beta}$  und Lyman $_{\gamma}$  führt. Die Interpretation von Referenz [NOT10] kann insofern präzisiert werden: Die Bildung von Wasserstofffragmenten mit  $n = 3$  und  $n = 4$  bezüglich  $n = 2$  ist für die Anregungen bei 28 eV und 31 eV stärker als für die direkte dissoziative Ionisation oberhalb von 33 eV.

### 4.1.3 Lyman-Emission nach Innerschalenanregung

Die Messung der Lyman-Serie nach Innerschalenanregung des Wassermoleküls im Bereich von 532 bis 542 eV wurde am Strahlrohr P04 der Synchrotronstrahlungsquelle PETRA III am DESY in Hamburg durchgeführt. Die relativen Emissionsquerschnitte der Übergänge Lyman $_{\alpha}$  bis Lyman $_{\delta}$  nach Innerschalenanregung des Wassermoleküls sind in Abb. 4.5a-d dargestellt. Über die Charakterisierung und Zuordnung der resonanten Anregungen im Bereich der Innerschalenanregung wurde eingehend berichtet [STR93, OUT00]. Auch relative Emissionsquerschnitte für Lyman $_{\alpha}$  [KCR06], die Balmer-Serie [MKP06] und einige sauerstoffhaltige Fragmente [KCR06] sind bekannt. Die Intensitätsverhältnisse für die Produktion von Wasserstofffragmenten mit verschiedenem  $n$  kann durch Betrachtung der Auger-Endzustände ( $H_2O^{+*}$ ) nach resonanter Innerschalenanregung verstanden werden. Für die anschließende Dissoziation in  $OH^+ + H(n)$  muss eine Energie von 16,5 eV für  $n = 2$  beziehungsweise 17,5 eV für  $n = 3$  nach dem Auger-Zerfall im Molekül verbleiben [MKP06, KOK04]. Aus Auger-Spektren [HPF01, HRM03] ist ersichtlich, dass dies nur einen kleinen Teil der Auger-Kanäle nach molekularer Innerschalenanregung ausmacht. Für höhere  $n$  schwindet also die Produktionswahrscheinlichkeit, da immer weniger Auger-Endzustände genügend Energie enthalten.

Nahe der Innerschalen-Ionisationsschwelle geht der Charakter der Anregungen jedoch von molekular zu Rydberg-ähnlich über. Das Molekül befindet sich dann



**Abbildung 4.5:** Relative Emissionsquerschnitte der Lyman-Serie nach Innerschalenanregung eines Wassermoleküls. a) Lyman $_{\alpha}$ , b) Lyman $_{\beta}$ , c) Lyman $_{\gamma}$ , d) Lyman $_{\delta}$ , e) Integration über alle höheren Übergänge. Die drei niedrigsten molekularen Anregungen (schwarze gepunktete Linien) sowie die Innerschalen-Ionisationsschwelle (rote gestrichelte Linie) sind eingezeichnet [STR93]. Abgedruckt mit Genehmigung aus [HKS15]. Copyright (2015) der American Physical Society.

nach dem Auger-Zerfall in einem quasi doppelt geladenen Zustand und dissoziiert in  $\text{OH}^+ + \text{H}^+$ . Das Rydberg-Elektron heftet sich unter Erhaltung seiner Quantenzahlen an eines der Dissoziationsprodukte [MKP06]. Dadurch wird die Produktion von angeregten Wasserstofffragmenten unabhängig von den Auger-Endzuständen. Dies erklärt den großen Emissionsquerschnitt hoher Lyman-Übergänge im Bereich der Rydberg-artigen Anregungen nahe der Ionisationsschwelle. Eine vergleichbare Dissoziation unter Erhaltung der Quantenzahlen eines angeregten Elektrons wurde bereits nach Innerschalenanregung anderer Moleküle beobachtet [UMK95, LLV00, EDK09].

#### 4.1.4 Zwischenfazit zu gasförmigem Wasser

Trotz seiner Wichtigkeit sind noch einige Eigenschaften des Wassermoleküls auf molekularer Ebene unverstanden und seine spektroskopische Untersuchung ist längst nicht abgeschlossen. Mit diesem Abschnitt konnte zu einer Vervollständigung der Photodissoziationsdynamik beigetragen werden, indem die Produktion von angeregten Wasserstofffragmenten in verschiedenen Zuständen in Abhängigkeit Energie der anregenden Photonen für Valenz- und Innerschalenanregungen gemessen wurde. Durch Kalibrierung auf vorhandene Literaturwerte wurden die partiellen Emissionsquerschnitte einiger Lyman-Übergänge nach Valenzanregungen quantitativ bestimmt.

Ein weiteres Resultat ist die Weiterentwicklung der 2D-Fluoreszenzspektroskopie im VUV Spektralbereich, also der Messung von Emissionsspektren in Abhängigkeit der

anregenden Energie. Wegen der Intransparenz gängiger Fenstermaterialien in diesem Bereich stellt dies eine experimentelle Herausforderung dar. Die Methode konnte in der Arbeitsgruppe bereits weiterführend für die hochaufgelöste Molekülspektroskopie eingesetzt werden [Sch18].

## 4.2 Wassercluster

Experimente mit Wasserclustern bieten die einzigartige Gelegenheit, Wechselwirkungen dieses wichtigen Moleküls mit seiner Umgebung auf molekularer Ebene zu untersuchen. Die Beobachtung von ICD mittels Ionen- und Elektronenspektroskopie an Wasserclustern wurde bereits in Abschnitt 2.5.2 erläutert. Auf die Produktion von Wasserclustern wird in Abschnitt 4.2.1 kurz näher eingegangen. Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der Konstruktion einer Clusterquelle (Abschnitt 4.2.2) und der Test ihrer Funktionsfähigkeit (Abschnitte 4.2.3 bis 4.2.7).

### 4.2.1 Zur Produktion von Wasserclustern

Wassercluster sind durch Wasserstoffbrückenbindungen gebunden (siehe auch Abschnitt 2.3), welche wie die van-der-Waals-Bindungen schwach im Vergleich zu chemischen Bindungen sind. Analog zur Herstellung von Edelgasclustern (Abschnitt 3.1) erfolgt die Produktion von Wasserclustern durch Überschallexpansion von Wasserdampf ins Vakuum. Der nötige hohe Druck im Gasreservoir wird im Allgemeinen auf zwei Wegen erreicht: Heizen eines Reservoirs mit flüssigem Wasser (zur Erhöhung des Dampfdrucks) und/oder Verwendung eines Trägergases, welches durch das Gasreservoir geleitet wird.

Die Untersuchung der geometrischen Struktur von Wasserclustern, insbesondere für kleine Cluster und die Ausbildung von „magischen Zahlen“ im Massenspektrum eines Clusterjets, ist ein eigenes Forschungsgebiet [EKK84, NSN86, LCS96, KS01, Lud01, PFZ12, BPZ14], spielt für diese Arbeit jedoch nur eine untergeordnete Rolle. Wie für Edelgascluster gibt es auch für Wassercluster semi-empirische Methoden, um die mittlere Clustergröße in Abhängigkeit der Expansionsparameter zu bestimmen [BSS02, BOU09]. Weil Wassercluster  $(\text{H}_2\text{O})_n$  nach Elektronenstoßionisation, wie sie in vielen kommerziellen Massenspektrometern verwendet wird, in Fragmente der Form  $(\text{H}_2\text{O})_{n-x}\text{H}^+$  (beziehungsweise genauer in  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-x-1}$  [NSN86, Joh02]) zerfallen, ist eine experimentelle Bestimmung der Clustergröße schwierig. Untersuchungen mit dotierten Clustern konnten jüngst eine quantitative Relation zwischen den Größen der ursprünglich erzeugten und der nach Elektronenstoßionisation fragmentierten Cluster herstellen [LPP14, HKP16].

Es ist davon auszugehen, dass sich die elektronische Struktur von Wasserclustern ab einer bestimmten Größe nicht mehr signifikant ändert. Für die experimentelle Untersuchung intermolekularer Zerfälle ist die *genaue* mittlere Clustergröße eines erzeugten Jets daher zunächst unerheblich.

## 4.2.2 Konstruktion einer Wassercluster-Quelle

Die in dieser Arbeit konstruierte Clusterquelle wurde speziell für die Anforderungen von Fluoreszenzmessungen an Synchrotronstrahlungsquellen entwickelt. Dort ist die zur Verfügung stehende Messzeit begrenzt und gleichzeitig ist für die Messung eines Fluoreszenzspektrums eine gewisse Integrationszeit nötig. Deshalb ist ein möglichst konstanter Betrieb der Quelle, ohne häufige Wartungs- und Nachfüllpausen, wünschenswert. Im Folgenden werden die wesentlichen Kriterien für die Konstruktion einer neuen Clusterquelle erläutert:

### **Stabilität**

Für einen möglichst langen stabilen Betrieb sollte sich ein heizbares Wasserreservoir im Vakuum befinden. Dort ist es unempfindlich gegenüber äußeren Einflüssen wie Schwankungen der Umgebungstemperatur. Aus dem gleichen Grund sollte es zudem eine gewisse Wärmekapazität besitzen, das heißt eine relativ hohe Eigenmasse und Kapazität an Wasservolumen.

### **Wartungsfreiheit**

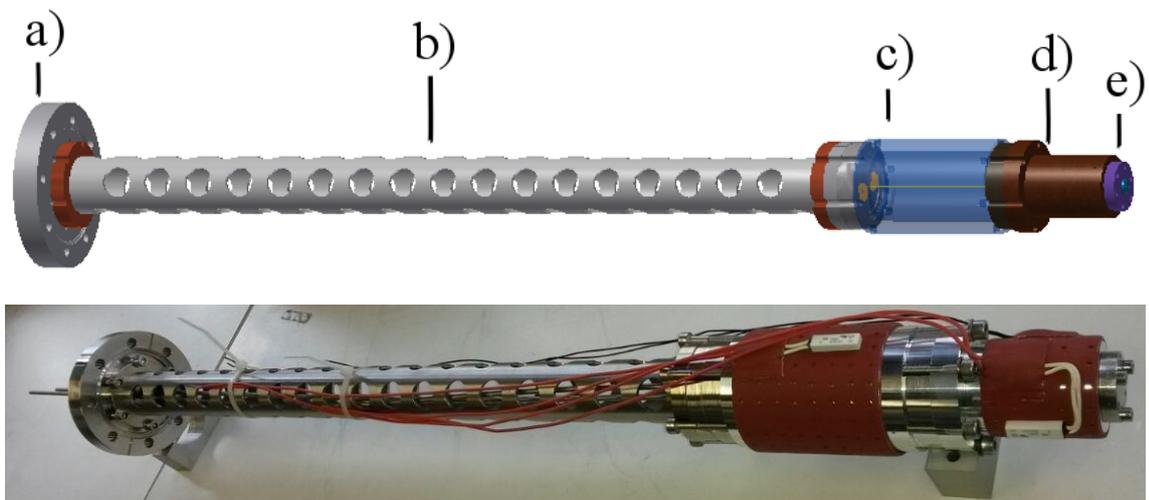
Die Quelle sollte möglichst wenigen regelmäßigen Unterbrechungen zur Wartung unterliegen. Dazu zählen beispielsweise Reinigungsarbeiten, insbesondere bei Verstopfungen der Düse.

### **Nachfüllbarkeit**

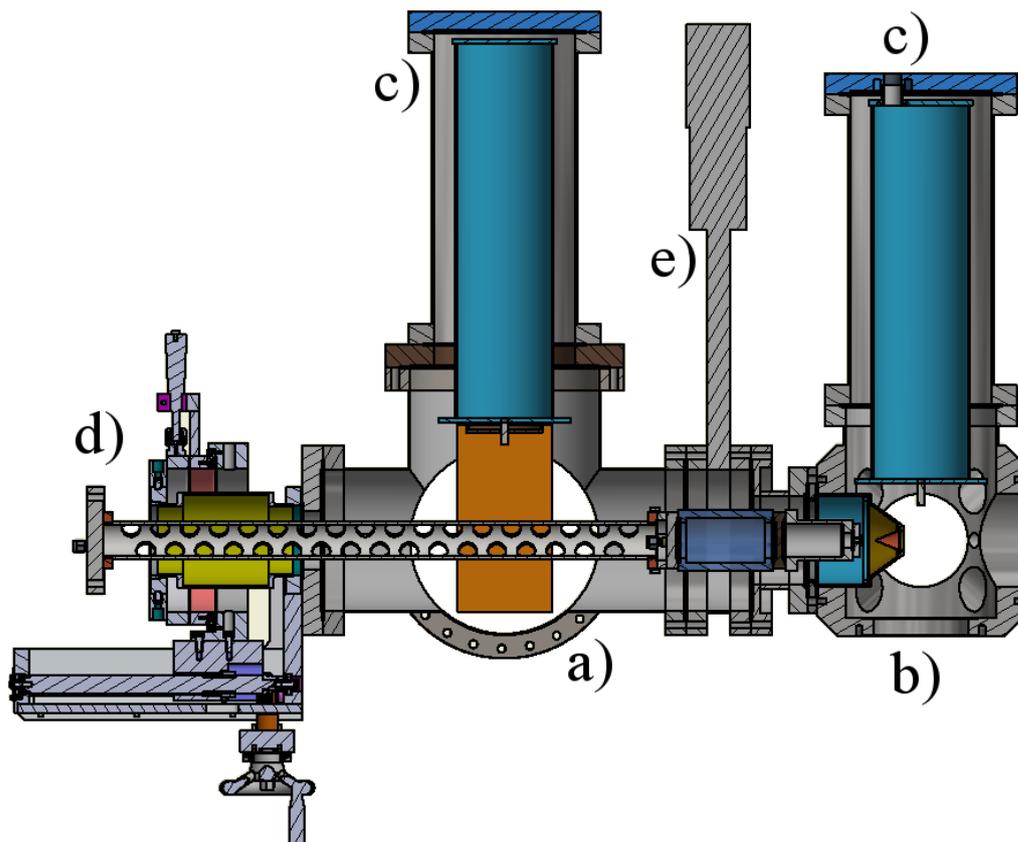
Die Quelle muss von außen, also ohne ein Öffnen der Vakuumkammer, befüllbar sein. Nur so kann ein dauerhafter Betrieb ohne Unterbrechungen gewährleistet werden.

### **Durchsatz**

Für fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen sind häufig höhere Targetdichten nötig als für Experimente, bei denen Elektronen und/oder Ionen detektiert werden, da sich der Akzeptanzbereich von Photonendetektoren nicht durch elektrische oder magnetische Felder vergrößern lässt. Insbesondere für Experimente mit Überschallstrahlen stellt dies eine große Herausforderung dar, da keine Targetdichten wie bei Experimenten mit Gaszellen erreicht werden können. Die neu konstruierte Quelle sollte daher auf möglichst starke Kondensation und hohe Targetdichten ausgelegt sein und diese lange stabil halten können.



**Abbildung 4.6:** Technische Skizze der Clusterquelle (oben) und Fotografie mit angebrachten Heizmanschetten (unten). a) Basis-Halteflansch, b) Halterungsrohr, c) Reservoir, d) Pufferreservoir, e) Düsenhalter mit Düse.



**Abbildung 4.7:** Technische Skizze des gesamten Versuchsaufbaus zum Betreiben der Clusterquelle. a) Expansionskammer, b) Interaktionskammer, c) Kühlfallen, d) Manipulator, e) CF-150 Schieberventil. Nach [Wen16].

Zur Erreichung dieser Ziele wurden bestehende Konzepte von Quellen gesichtet (siehe zum Beispiel [HKC82, FND15] und Referenzen darin) und alle Bestandteile optimiert. Abbildung 4.6 zeigt eine Zeichnung der zusammengesetzten Komponenten und eine Fotografie der zusammengebauten Clusterquelle mit Heizelementen. In Abb. 4.7 ist eine technische Zeichnung des kompletten Aufbaus zur Clustererzeugung und -untersuchung dargestellt. Im Folgenden werden die einzelnen Bauteile der neu konstruierten Quelle vorgestellt und ihre Funktion für obige Kriterien erklärt. Technische Zeichnungen der wichtigsten Komponenten sind im Anhang (Abb. 6.3 bis Abb. 6.7) zu finden.

**Vakuummkammer** Die Erzeugung der Cluster und alle Experimente an Synchrotronstrahlungsanlagen erfolgen im Hochvakuum. Dazu wird eine sogenannte Expansionskammer (Abb. 4.7a, technische Zeichnung in Abb. 6.2 im Anhang) eingesetzt, in der das Gas (hier: Wasserdampf) ins Vakuum expandiert und dabei Cluster bildet (vergleiche Abschnitt 2.3). In der Interaktionskammer (Abb. 4.7b), wechselwirkt der Clusterstrahl mit der Synchrotronstrahlung und Reaktionsprodukte werden detektiert (siehe dazu auch Abschnitt 2.7.1). Die beiden Kammern sind durch einen Skimmer getrennt. Darüber hinaus sind die Expansions- und Interaktionskammer durch einen Bypass verbunden. Dieser ist während der Experimente mit einem Ventil geschlossen und wird zum Anpumpen und Belüften der Kammer geöffnet, um einen hohen Druckgradienten auf den empfindlichen Skimmer zu verhindern.

Bei der Expansion fallen in der Expansionskammer hohe Gaslasten an. Zur Erhaltung ausreichender Vakuumbedingungen müssen Vakuumpumpen mit hohem Saugvermögen benutzt werden. Bei dem hier vorgestellten Aufbau wurde dazu eine *AGILENT TwisTorr 2300* Turbomolekularpumpe in Kombination mit kryogenen Kühlfallen verwendet.

**Kühlfallen** Für alle Gase, deren Schmelzpunkt über der Temperatur von flüssigem Stickstoff (circa 77,2 K) liegt, ist die Verwendung von Stickstoff-Kühlfallen eine sehr effiziente Pumpmethode. Um trotz des hohen Durchsatzes die Einhaltung der Vakuumanforderungen zu gewährleisten, wurden für diesen Aufbau Kühlfallen entwickelt, die den expandierten Wasserdampf binden. Dabei hängt ein Edelstahlzylinder von 3 Litern Volumen im Vakuum, an seiner Oberseite durch ein dünnes Rohr mit der Kammerwand verbunden (Abb. 4.7c). Durch dieses Rohr kann flüssiger Stickstoff gefüllt werden, sodass die im Vakuum befindliche Oberfläche auf der Siedetemperatur von flüssigem Stickstoff gehalten wird. Unter typischen Bedingungen kann die Temperatur mit einer Befüllung circa 2,5 Stunden gehalten werden, bevor ein Druckanstieg festgestellt werden kann und eine Nachfüllung erforderlich ist. Zur

Reinigung muss die Vakuumkammer belüftet und die Kühlfalle entnommen werden. Je nach Durchsatz kann eine Kühlfalle jedoch sehr lange betrieben werden, bevor durch Sättigung nachlassende Pumpleistung oder ein Ausfrieren des Wassers von der Oberfläche der Kühlfalle bis an die Wand der Vakuumkammer beobachtet wird. Bei typischen Experiment-Parametern beträgt dieser Zeitraum etwa 24-72 Stunden.

**Manipulator** Um die Clusterquelle auf eine Achse mit der Skimmeröffnung und dem Interaktionspunkt zu justieren, ist ein Manipulator erforderlich. In diesem Aufbau wurde ein Manipulator der *EMX Precision Series* der Firma HOSITRAD verwendet (Abb. 4.7d). In beiden Raumrichtungen senkrecht zur Achse des Clusterstrahls ist nur ein geringer Hub erforderlich (hier:  $\pm 12,5$  mm), da die Quelle annähernd auf der Achse des Skimmers montiert ist. Für den Hub in Clusterstrahl-Richtung wurden jedoch 25 cm gewählt, was folgenden Vorteil bringt: Die komplette Clusterquelle kann so weit zurückgefahren werden, dass zwischen dem Skimmer und der Expansionskammer ein Ventil geschlossen werden kann (Abb. 4.7e). So ist es möglich, die Expansionskammer und Interaktionskammer getrennt voneinander zu belüften. Um etwaige Reparatur- oder Reinigungsarbeiten an der Clusterquelle durchzuführen, müssen also Interaktionskammer, Fluoreszenzspektrometer und Detektorsysteme nicht belüftet werden. In den meisten Fällen bedeutet dies eine erhebliche Zeitersparnis.

**Halterung** Eine besondere technische Herausforderung stellt die Halterung der gesamten Quelle in der Expansionskammer dar. Diese muss am Basisflansch des Manipulators befestigt sein, damit sich die ganze Quelle justieren lässt. Dadurch muss die Halterung durch den Balg des Manipulators passen und die Länge des Hubs auf der Strahlachse überbrücken, ohne an Stabilität zu verlieren. Dazu wurde ein Edelstahlrohr (Abb. 4.6b) von 4 cm Durchmesser und 59 cm Länge an einem Abschlussflansch (Abb. 4.6a) verschweißt, welcher auf den Basisflansch des Manipulators passt (CF-63). Am anderen Ende des Rohrs ist ein weiterer Flansch angeschweißt (CF-40), an welchem das Reservoir befestigt werden kann. Die Länge des Halterungsrohres ist so gewählt, dass bei voll zurückgefahrenem Hub des Manipulators das Reservoir durch die geöffneten Flansche der Expansionskammer gut zugänglich ist. Zur ausreichenden Entlüftung ist das Rohr auf seiner gesamten Länge mit Bohrungen versehen. Während aller durchgeführten Tests zeigte die Halterung hervorragende Stabilität und verursachte keine Probleme.

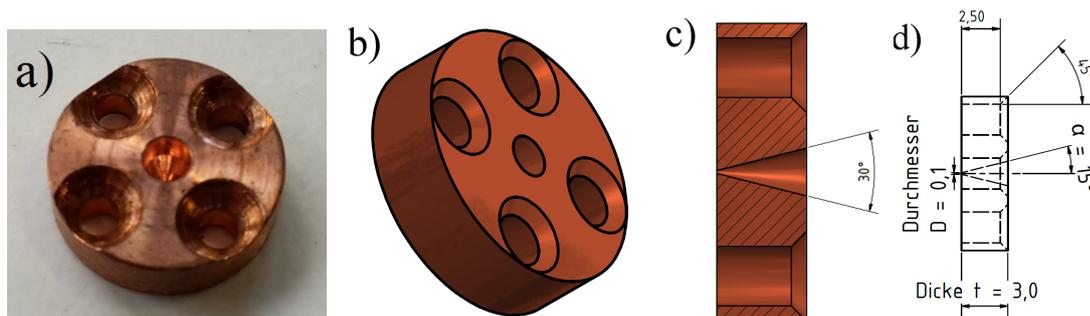
**Reservoir** Das zylinderförmige Reservoir (Abb. 4.6c) aus Aluminium besitzt auf beiden Seiten Anschlussflansche der Größe CF-40 und fasst insgesamt 150 ml (wobei

die maximal erreichbare Füllhöhe technisch bedingt etwas niedriger liegt). Durch das Halterungsrohr verlaufen zwei Edelstahlrohre, die außerhalb des Basisflansches auf 4 mm SWAGELOK Kugelhahnventilen und im Inneren am oberen und unteren Rand des Reservoirs enden. Durch diese Rohre kann das Reservoir von außen ohne Belüftung der Expansionskammer befüllt und entleert werden. Aufgrund des Fassungsvermögens des Reservoirs ist eine sehr lange Betriebszeit der Quelle mit konstanten Bedingungen möglich, auch bei relativ hohen Gasdurchsätzen. Die genaue Betriebszeit mit einer Reservoirfüllung ist stark abhängig von der verwendeten Düsengröße und der gewählten Temperatur.

**Pufferreservoir** Das Reservoir ist durch einen geschlossenen Zwischenflansch mit einem Loch von 2 mm Durchmesser mit einem weiteren, kleineren Puffervolumen (Abb. 4.6d) verbunden, an welchem direkt der Düsenhalter (Abb. 4.6e) anschließt. Beim Zusammenbau der Quelle muss darauf geachtet werden, dass sich dieses Loch oben befindet, damit kein Wasser hereinlaufen kann. Diese Konstruktionsweise hat sich als sehr robust gegen das Auftreten von Düsenverstopfungen erwiesen. Bei vergleichbaren Clusterquellen anderer Arbeitsgruppen ohne Pufferreservoir können durch Kondensation oder plötzliches Sieden kleine Wassertropfen in die Düse gelangen und diese verstopfen oder verunreinigen. Weiterhin puffert das zusätzliche Volumen, in dem sich nur Wasserdampf befindet, mögliche Druckschwankungen im Hauptreservoir ab und trägt so zu möglichst stabilen Bedingungen bei.

**Düse** Am Pufferreservoir kann eine Aluminiumscheibe mit der Größe eines CF-16-Flansches befestigt werden, die als Düsenhalter dient. Die Düse ist eine selbst konstruierte Kupferscheibe von 3 mm Dicke und 10 mm Durchmesser und hergestellt von der Firma FREY PRECISION. Sie wird mit vier Schrauben am Düsenhalter befestigt und die Dichtung erfolgt mit einem kleinen O-Ring. Abbildung 4.8 zeigt die verwendete Düse in verschiedenen Darstellungen am Beispiel einer 100  $\mu\text{m}$ -Düse. Die eigentliche Düsenöffnung ist konisch mit einem Öffnungswinkel von 30°. Durch die konische Form wird die Clusterbildung begünstigt [Hag92]. Die Düse wird mit der Spitze des Konus zum Reservoir hin befestigt. Es stehen Düsen mit Öffnungen von 20, 40, 60, 80, 100, 150 und 200  $\mu\text{m}$  zur Verfügung.

**Skimmer** Die stärkste Kondensation findet auf der Achse des Überschallstrahls statt (siehe Abschnitt 2.3). Um diesen Teil des Strahls vom hohen Hintergrunddruck in der Expansionskammer zu trennen und als gerichteten Strahl ins Interaktionszentrum zu leiten, wird ein Skimmer verwendet, der beide Kammern trennt. Hierbei werden kommerzielle Skimmer der Firma BEAM DYNAMICS, INC. benutzt, deren



**Abbildung 4.8:** Verschiedene Darstellungen der verwendeten Düsen. a) Fotografie, b) 3D-Ansicht im Konstruktionsprogramm, c) Schnitt-Darstellung, d) technische Zeichnung mit Bemaßungen in Millimetern.

Form speziell für diese Anwendung optimiert ist. Es stehen Skimmer mit Öffnungen von 0,7, 1,0 und 1,5 mm zur Verfügung.

Damit im Reservoir ein zur Clusterbildung ausreichender Dampfdruck bei der Expansion herrscht, muss das eingefüllte Wasser geheizt werden. Hierzu werden drei Heizmanschetten der Firma HORN verwendet, die mit Schlauchschellen am Reservoir (Leistung 100 W), dem Pufferreservoir (40 W) und dem Düsenhalter (5 W) angebracht sind. Eine Fotografie der Quelle mit angebrachten Heizmanschetten ist in Abb. 4.6 zu sehen. Die elektrischen Kontakte sind über eine D-SUB 25 Durchführung aus dem Vakuum geführt. Auf jeder Heizmanschette wird mit einem PT 100-Sensor die Temperatur bestimmt. Mit einer Steuereinheit wird die gewünschte Temperatur automatisch geregelt [Wen16]. Die maximal erreichbare Temperatur beträgt  $145^\circ\text{C}$ , darüber schaltet sich die Heizung automatisch ab. Für die Erzeugung von reinen Wasserclustern ist diese Temperatur ausreichend und bringt den Vorteil, dass die einzelnen Komponenten der Quelle mit Elastomerdichtungen verbunden werden können (hier verwendet: *Viton*<sup>®</sup>). Die Aufheizzeit der Quelle ist abhängig von der eingefüllten Wassermenge und von Start- und Zieltemperatur. Durch Optimierung der Befestigungen der Heizmanschetten konnte diese Zeit bereits deutlich reduziert werden [Wen16]. Beim Start bei Raumtemperatur müssen typischerweise 30-60 Minuten bis zur ersten Clusterbildung eingeplant werden.

Die Clusterquelle kann von außen mit Flüssigkeiten befüllt werden. Nach dem Abpumpen beträgt der Druck in der Expansionskammer typischerweise  $10^{-6}$  –  $10^{-7}$  mbar. Durch die Düse wird auch das Reservoir langsam evakuiert, zusätzlich kann es durch eines der Rohre mit einer weiteren Pumpe evakuiert werden. Zur Befüllung wird ein Adapter vom SWAGELOK-Rohrsystem auf einen LUER LOCK-Anschluss an das obere Rohr angeschlossen, an dem eine gefüllte Perfusor-Spritze

befestigt werden kann. Bei Öffnung des Kugelhahnventils drückt der Luftdruck die Flüssigkeit aus der Spritze in das zuvor evakuierte Reservoir. Dies funktioniert bis zu einer Betriebstemperatur des Reservoirs von 100°C, da darüber der Dampfdruck im Reservoir höher als der Luftdruck außerhalb ist. Für Nachfüllungen bei über 100°C muss manuell Druck auf die Spritze ausgeübt werden oder die Temperatur vorübergehend gesenkt werden. Je nach Betriebstemperatur empfiehlt es sich, beim Nachfüllen das Wasser vorzuheizen. Dies minimiert Wartezeiten, bis sich die Quelle wieder im thermischen Gleichgewicht befindet.

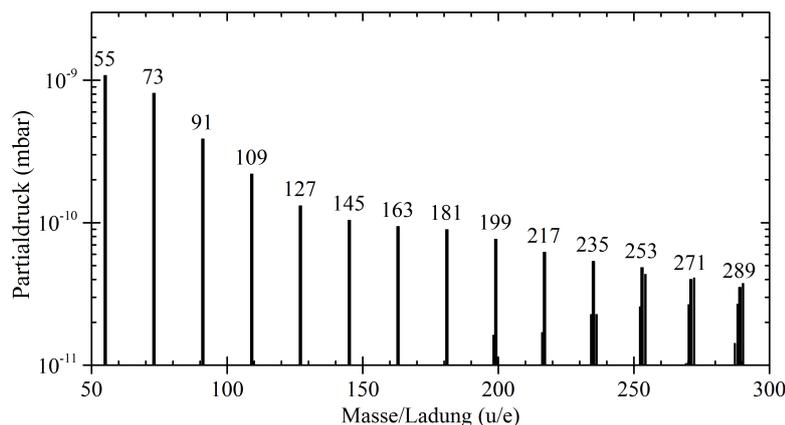
Zur Unterstützung der Clusterbildung kann mit einem Trägergas (englisch *seeding gas*) gearbeitet werden, welches bei der Expansion als Stoßpartner dient und kinetische Energie abführen kann. Bei der neu konstruierten Quelle kann eine Druckgasflasche mit einem Trägergas nach dem Befüllvorgang an das Befüllungsrohr angeschlossen werden. Die Dichtungsweise der Quelle erlaubt das Anlegen eines Trägergasdrucks von bis zu 4 bar. Die Funktion der Quelle wurde sowohl mit als auch ohne Trägergas getestet.

### 4.2.3 Inbetriebnahme und Test der Quelle mittels Massenspektrometrie

Labortests der Clusterquelle wurden mit einem kommerziellen Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) *Microvision 2, RGA Typ 669-323-021* von MKS INSTRUMENTS, sensitiv für Masse/Ladung-Verhältnisse von 1-300 amu, durchgeführt. Das QMS benutzt Elektronenstoßionisation, um die Cluster zu ionisieren, und selektiert dann die Ionen nach ihrem Masse/Ladung-Verhältnis. Die Elektronenenergie beträgt dabei in der Regel 70 eV und es kann davon ausgegangen werden, dass einfach geladene Ionen um Größenordnungen häufiger auftreten als doppelt (mehrfach) geladene. Damit kann das Spektrum der Masse/Ladung-Verhältnisse zugleich als Massenspektrum interpretiert werden. In Abb. 4.9 ist ein typisches Massenspektrum eines Wasserclusterjets dargestellt.

Nach der Elektronenstoßionisation fragmentieren die Cluster in protonierte Fragmente, das heißt von einem Cluster mit  $n$  Wassermolekülen wird ein Fragment  $(\text{H}_2\text{O})_m\text{H}^+$  mit  $m < n$  [HKP16] detektiert. Vom Messprogramm des QMS werden Partialdrücke für alle Massen ausgegeben, die die relativen Intensitäten zwischen Massen korrekt widerspiegeln. Eine Absolutnormierung dieser Werte anhand des Gesamtdrucks als Integral aller Partialdrücke wurde nicht vorgenommen.

Um den Einfluss von Betriebsparametern der Quelle zu untersuchen, wurden die Partialdrücke einiger charakteristischer Massen aus dem Massenspektrum der Wassercluster als Funktion der Zeit aufgenommen und die Parameter verändert. Die Ausbeute an Wasserclustern ist abhängig von den Temperaturen von Reservoir  $T_R$ ,



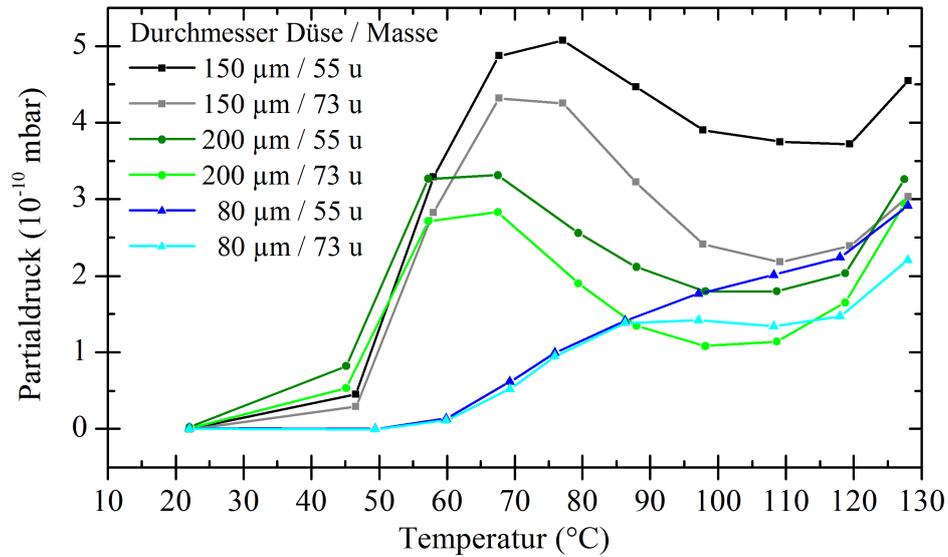
**Abbildung 4.9:** Typisches Massenspektrum eines Wasserclusterjets nach Stoßionisation mit 70 eV-Elektronen [Wen16].

Pufferreservoir  $T_P$  und Düse  $T_D$ , vom Durchmesser der Düse  $D_D$ , dem Abstand  $a$  der Düse zum Skimmer und dem Skimmerdurchmesser  $D_S$ . Eine ausführliche Zusammenstellung der Ergebnisse dieser Untersuchungen ist in Referenz [Wen16] zu finden. Die wichtigsten Ergebnisse der Charakterisierung der Quelle werden im Folgenden zusammengefasst.

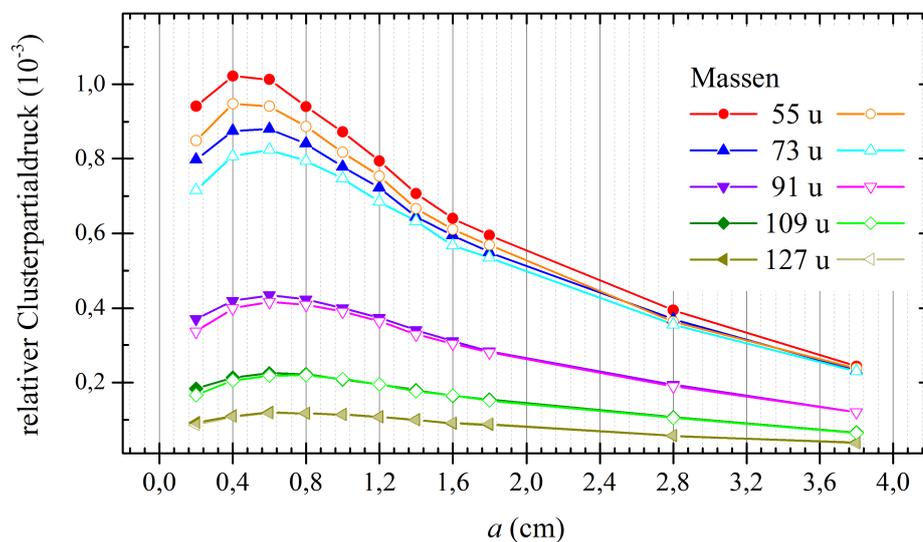
Bei konstantem  $a$  und gleichzeitiger Erhöhung aller Temperaturen (also  $T_R = T_P = T_D$ ) entwickelt sich ein lokales Maximum in der absoluten Clusterausbeute. Die Temperatur des Maximums ist abhängig von  $a$  und  $D_D$  und liegt typischerweise zwischen 60°C und 80°C. Nach einem Minimum bei etwa 100°C steigt die Ausbeute dann wieder an. Dieser Verlauf ist für größere  $D_D$  umso stärker ausgeprägt, wogegen das Maximum für sehr kleine  $D_D$  undeutlich werden kann. Beispielhaft ist in Abb. 4.10 der Verlauf der Ausbeute an Clusterfragmenten der Massen 55 u und 73 u in Abhängigkeit der Temperatur für drei verschiedene Düsengrößen bei  $a = 0,6$  cm gezeigt.

Die Partialdrücke steigen an, wenn der Abstand  $a$  zwischen Düse und Skimmer verringert wird. Dies ist intuitiv durch einen größeren Durchsatz aller Spezies durch den Skimmer zu verstehen. Gleichzeitig mit den Cluster-Partialdrücken steigt auch der Hintergrunddruck von gasförmigem Wasser in der Interaktionskammer an. Werden die Partialdrücke der Cluster und die der Wasser-Monomere in der Interaktionskammer simultan gemessen und der Quotient gebildet, ergibt sich ein optimaler Abstand  $a$  für das Verhältnis von Clustern zu Monomeren. Das Resultat einer solchen Messung ist in Abb. 4.11 für  $D_D = 200 \mu\text{m}$ ,  $D_S = 1,0$  mm und  $T_R = T_P = T_D = 60^\circ\text{C}$  dargestellt.

Grundsätzlich können Reservoir, Pufferreservoir und Düse auf unterschiedliche Temperaturen gebracht werden. Es zeigt sich jedoch, dass die thermische Isolierung zwischen den einzelnen Komponenten nicht ausreicht, um große Temperaturdifferen-



**Abbildung 4.10:** Partialdrücke der Massen 55 u und 73 u als Funktion der Temperatur für verschiedene Düsendrößen für den Abstand  $a = 0,6$  cm zwischen Düse und Skimmer und  $D_S = 1,0$  mm Skimmerdurchmesser [Wen16].



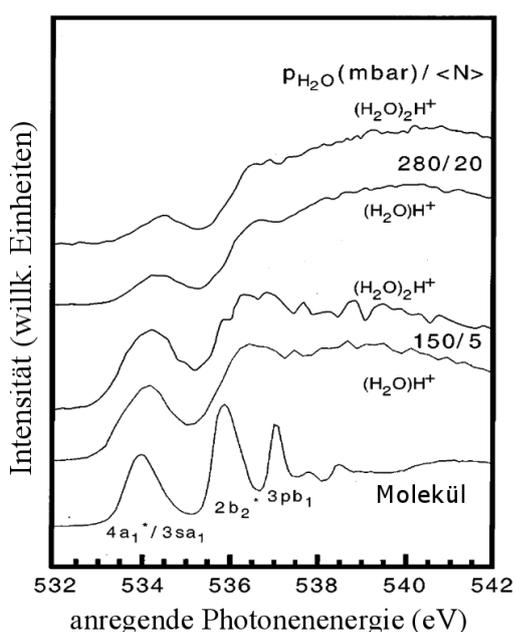
**Abbildung 4.11:** Relative Clusterpartialdrücke ermittelt als Quotient des entsprechenden Clusterpartialdrucks und des Monomerpartialdrucks für einige Massen in Abhängigkeit des Abstands  $a$  der Düse zum Skimmer für  $D_D = 200$   $\mu\text{m}$ ,  $D_S = 1,0$  mm und  $T_R = T_P = T_D = 60^{\circ}\text{C}$ . Für jede Masse wurden die Werte beim Annähern und Entfernen der Düse ermittelt [Wen16].

zen zu erreichen. Beispielsweise kann die Temperatur der Düse nicht unter die des Pufferreservoirs gebracht werden. Durch die Heizleistung des Pufferreservoirs und den thermischen Kontakt nimmt der Düsenhalter innerhalb weniger Minuten die gleiche Temperatur an. Die Anfertigung der Übergangsstücke zwischen den Komponenten aus einem thermisch gut isolierenden Material würde hier deutlich mehr Spielraum erlauben. Die Testmessung mit dem Massenspektrometer sowie die im folgenden Abschnitt beschriebenen Elektronenmessungen belegen aber, dass die Quelle in der vorliegenden Form ohne Einschränkungen einsetzbar ist.

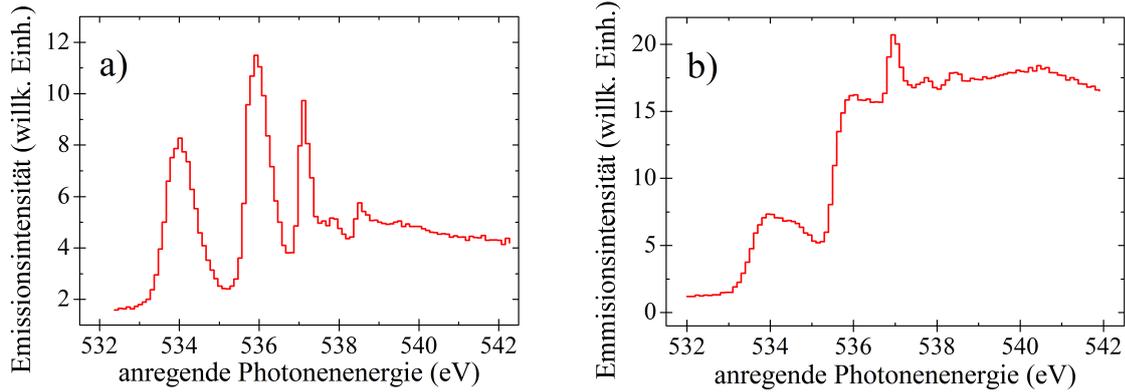
#### 4.2.4 Funktionstest der Quelle durch Elektronenausbeute-Funktionen

Eine Überprüfung der Funktion der Quelle unter Anwendung von Trägergas ist mit dem QMS nicht möglich. Die Dichte im Clusterjet ist durch den Einsatz von Trägergas zu hoch, um einen stabilen Betrieb des Massenspektrometers zu gewährleisten. Auch eine Messung des Kondensationsgrades im Clusterjet ist mit dem QMS nicht möglich. Um ein Maß für die erreichte Kondensation für verschiedene Quellenparameter zu bekommen, wurden Elektronenausbeute-Funktionen nach Innerschalenanregung der Wassercluster mit Synchrotronstrahlung aufgenommen. Die Messungen hierzu wurden an der Synchrotronstrahlungsquelle Soleil in Frankreich am Strahlrohr PLEIADES durchgeführt.

Die Ausbeute-Anregungs-Funktion für einige ionische Fragmente im Bereich der Innerschalen-Ionisationsschwelle ist für Wassercluster bekannt [BFK99, Bar07] und in Abb. 4.12 für zwei verschiedene mittlere Clustergrößen  $\langle N \rangle$  dargestellt. Auch die



**Abbildung 4.12:** Totale Ionenausbeute für molekulares Wasser in Abhängigkeit der Energie der anregenden Photonen (untere Kurve) und entsprechende Ausbeute an  $(\text{H}_2\text{O})\text{H}^+$ - und  $(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+$ -Ionen für zwei verschiedene Clusterjets (abgedruckt aus [BFK99], mit Genehmigung von AIP Publishing).

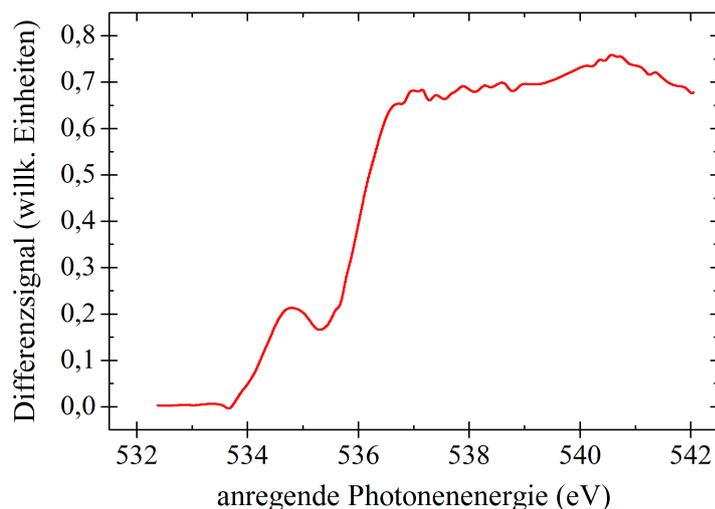


**Abbildung 4.13:** Elektronenausbeute-Funktionen im Bereich der Innerschalenanregungen von Wasser für a) einen Wasser-Monomer-Jet und b) einen teilweise kondensierten Jet mit den Parametern  $a = 0,6$  cm,  $D_D = 150$   $\mu$ m,  $D_S = 1,5$  mm und  $T_R = T_P = T_D = 110^\circ$ C [Wen16].

Elektronenausbeute-Funktion von Wasserclustern ist bekannt [Bar07]. Im Vergleich zum Molekül ist eine charakteristische Veränderung feststellbar. Als Test der neu konstruierten Clusterquelle wurde für den gleichen Energiebereich die Ausbeute an Elektronen gemessen. Dies sind hauptsächlich Auger-Elektronen, die nach Innerschalenanregung auftreten. Da im Clusterjet sowohl Cluster als auch Monomere (Moleküle) vorhanden sind, wurde zunächst eine Referenzmessung mit Monomeren durchgeführt. Die Elektronenausbeute-Funktion ist in Abb. 4.13a zu sehen und stimmt gut mit der entsprechenden Ionenausbeute-Funktion (untere Kurve in Abb. 4.12) überein.

Abbildung 4.13b zeigt die Elektronenausbeute-Funktion für einen teilweise kondensierten Jet bei einer Quellentemperatur von  $110^\circ$ C. Offensichtlich ist das Signal eine Überlagerung der Elektronenausbeute-Funktionen von Monomeren und Clustern. Zur Isolierung des Clusteranteils werden die beiden Kurven aus Abb. 4.13 auf ihr Maximum normiert und dann das Monomersignal anteilig vom Signal des teilweise kondensierten Jets abgezogen, bis eine bestmögliche Übereinstimmung mit dem Ionenausbeute-Signal aus Referenz [BFK99] erreicht ist. Auf diese Weise ist zwar kein absoluter Kondensationsgrad bestimmbar, aber Messungen für verschiedene Quellenparameter können verglichen werden. Ein entsprechendes Verfahren wurde schon zuvor erfolgreich zur Isolierung des Clusteranteils benutzt [Bar07]. Für die Messung aus Abb. 4.13 ist die bestmögliche Übereinstimmung mit dem Ionensignal bei Subtraktion von  $(32 \pm 2)\%$  des normierten Monomersignals erreicht und das Ergebnis in Abb. 4.14 abgebildet.

Eine Zusammenstellung der Ergebnisse für verschiedene Clusterquellenbedingungen ist in Referenz [Wen16] zu finden. Für den Betrieb ohne Trägergas steigt der Kondensationsgrad zunächst mit steigender Temperatur an, ist dann aber im Rahmen



**Abbildung 4.14:** Differenzsignal der Elektronenausbeuten eines teilweise kondensierten Jets (Signal aus Abb. 4.13b) und der Monomer-Referenzmessung (Signal aus Abb. 4.13a). Zur Subtraktion wurden beide Signale zuvor normiert (siehe Text). Nach Abzug von 32% des Monomersignals stimmt das Resultat am besten mit der Ionenausbeute aus Abb. 4.12 überein [Wen16].

der Messgenauigkeit gesättigt. Die besten Kondensationsbedingungen lassen sich mit mäßigen Quellentemperaturen (etwa 50-70°C) und Zugabe von etwa 1-2 bar Trägergas realisieren (wobei Neon als Trägergas verwendet wurde).

#### 4.2.5 Fluoreszenzexperimente

Während derselben Synchrotron-Messzeit, bei der die neue Clusterquelle wie im vorherigen Abschnitt beschrieben durch Elektronenmessungen charakterisiert wurde, wurden auch erste Testmessungen zur Fluoreszenz von Wasserclustern durchgeführt. Aus den Vergleichsmessungen (Abschnitt 4.1) und der Literatur (siehe zum Beispiel [MKP06, KCR06]) sind die Fluoreszenzspektren von molekularem Wasser nach Innerschalen-Photonenanregung bekannt. Die stärksten Fluoreszenzübergänge stammen von den Dissoziationsprodukten H (Balmer- und Lyman-Serie) und OH (Übergang  $A \rightarrow X$  um circa 300 nm). Die Ausbeute-Anregungsfunktion gleicht im Wesentlichen den Funktionen aus Abb. 4.5, wobei die Intensitäten der einzelnen Anregungen variieren können. Um einen größtmöglichen Überblick zu bekommen, wurden Detektoren für verschiedene Spektralbereiche eingesetzt, die undispergiert die totale Fluoreszenzausbeute-Funktion in ihrem Sensitivitätsbereich aufnehmen. Im Einzelnen wurden folgende Konfigurationen verwendet:

- (1) Detektor mit bialkali-beschichteter Photokathode,  $MgF_2$ -Fenster, betrieben an Luft, Sensitivitätsbereich  $\approx 250$ -600 nm,

- (2) Detektor mit CsTe-beschichteter Photokathode, MgF<sub>2</sub>-Fenster, betrieben im Vakuum, Sensitivitätsbereich  $\approx 115\text{-}310\text{ nm}$ ,
- (3) Detektor mit offener Mikrokanalplatte, MgF<sub>2</sub>-Fenster, betrieben im Vakuum, Sensitivitätsbereich  $\approx 115\text{-}125\text{ nm}$  (für Lyman <sub>$\alpha$</sub> ),
- (4) Detektor mit offener Mikrokanalplatte, ohne Fenster, betrieben im Vakuum, Sensitivitätsbereich  $\lesssim 125\text{ nm}$ .

Bei Aufnahme der Fluoreszenzausbeute-Anregungsfunktionen wurde ersichtlich, dass die Signale der Detektorkonfigurationen (1) bis (3) ausschließlich aus Monosignal bestehen. Die ordnungsgemäße Funktion der Clusterquelle wurde parallel über das Elektronensignal überprüft. Selbst für hohe Kondensationsgrade und bei Differenzbildung konnten in keinem der Fluoreszenzausbeute-Signale Hinweise auf Fluoreszenz von Clustern gefunden werden.

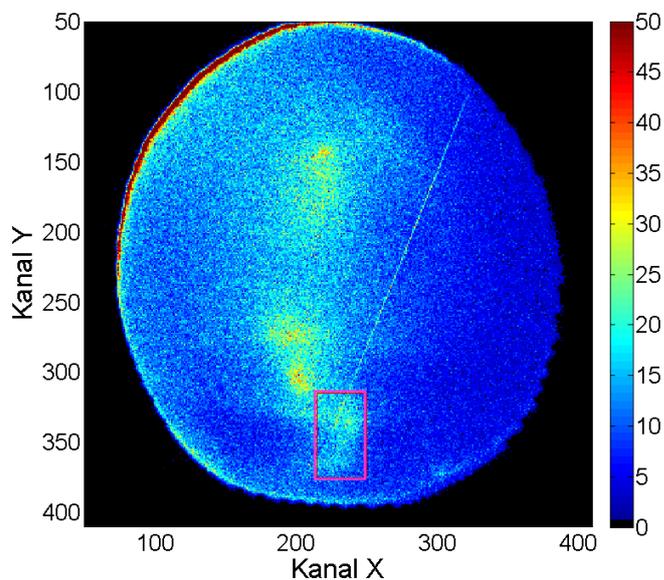
Die Möglichkeit einer ungenauen Ausrichtung der Interaktionskammer wurde in Betracht gezogen. Dies kann im Extremfall zu einem Ausschluss des Interaktionsvolumens von Jet und Synchrotronstrahlung aus dem Akzeptanzbereich der Fluoreszenzdetektoren führen. Durch mehrfaches Tauschen der Positionen von Elektronendetektor mit Fluoreszenzdetektoren wurde dieses ausgeschlossen. Aus diesen Messungen kann also zunächst geschlossen werden, dass sämtliche Fluoreszenzkanäle im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich, die nach Innerschalenanregung von gasförmigem Wasser auftreten, in Clustern gequenchet werden. Aus den hier gemachten Beobachtungen lassen sich zwar keine Aussagen über alternative Zerfallskanäle machen, aber Ergebnisse früherer Publikationen zeigen die komplexe Fragmentationsdynamik von Wasserclustern auf [BKF99, Bar07, HKP16] und erläutern, dass die Auger-Endzustände weiter durch ICD zerfallen [MC06, Bar07], statt wie im Molekül zur Produktion fluoreszierender Fragmente zu führen.

Einzig mit Detektorkonfiguration (4) ließ sich Signal aus dem kondensierten Teil des Jets nachweisen. Da im VUV Spektralbereich die Lyman-Serie mit Abstand die stärksten Übergänge hat, der Übergang Ly <sub>$\alpha$</sub>  (mit Detektorkonfiguration (3)) aber nicht von Clustern detektiert werden konnte, kann dieses Signal jedoch nicht mit der in Abschnitt 4.1.3 beobachteten Fluoreszenz zusammenhängen. Für das Signal gibt es verschiedene Interpretationsansätze, die im Folgenden Abschnitt diskutiert werden.

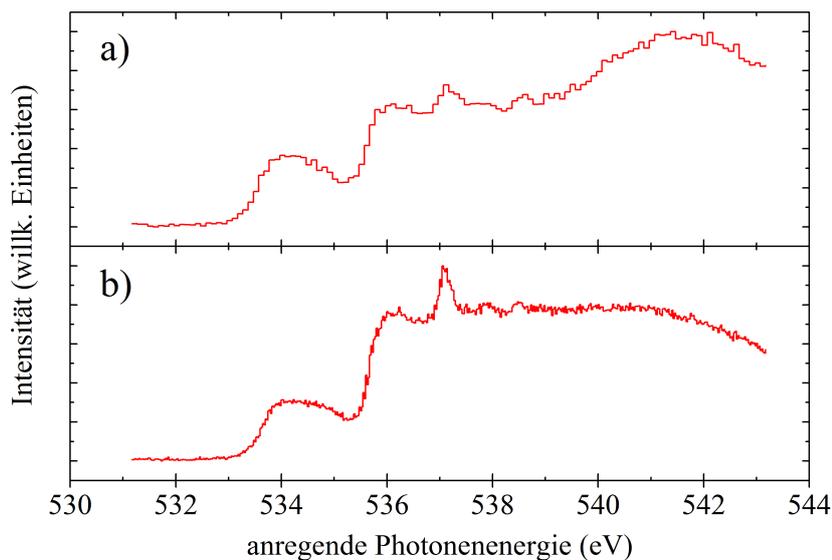
### 4.2.6 Röntgenfluoreszenz oder Ionen-Artefakt?

Wird der Detektor mit offener Mikrokanalplatte (Konfiguration (4) in Abschnitt 4.2.5) mit ortsauflösender Anode betrieben, ergibt sich für eine typische Messung das in Abb. 4.15 gezeigte Bild. Es können verschiedene Bereiche auf dem Detektorbild ausgewählt werden und dafür die Ausbeute-Anregungsfunktionen bestimmt werden. Die Erscheinung der fleckenartigen Bildstruktur ist nicht ohne weiteres eindeutig erklärbar. Zunächst ist die Abbildung des Interaktionsvolumens sehr empfindlich auf kleinste Ungenauigkeiten in der Ausrichtungen der Clusterstrahls, der Interaktionskammer und des Detektors selbst. Zudem können einige Stellen des Detektors sensitiver sein als andere, was bei sehr langer Integration oder empfindlicher Farbskala als fleckiges Muster erscheinen kann. Bei sehr hohem Ionenaufkommen kann es passieren, dass die Gitterspannung nicht ausreicht, um alle Ionen abzuhalten (siehe auch Abschnitt 2.7). Es kann vorkommen, dass einzelne Ionen den Detektor erreichen. Durch die Potentiallandschaft äußert sich dies ebenfalls in hellen Flecken oder hoher Intensität in den Randbereichen, wie in Abb. 4.15.

Um eine Idee für den Ursprung der einzelnen Flecken hoher Intensität zu bekommen, wird die Ausbeutefunktion in Abhängigkeit der Energie der anregenden Photonen für verschiedene Interessensbereiche auf dem Detektor betrachtet. Das Resultat ist, dass fast alle Stellen hoher Intensität der molekularen Ausbeutefunktion folgen,



**Abbildung 4.15:** Detektorbild integriert über eine Messung mit schrittweiser Veränderung der Energie der anregenden Photonen über die Wasser-Innerschalenanregung. Parameter der Clusterquelle:  $a = 0,6 \text{ cm}$   $D_D = 150 \mu\text{m}$ ,  $D_S = 1,5 \text{ mm}$  und  $T_R = T_P = T_D = 120^\circ\text{C}$ . Die diagonale Linie ist ein Artefakt der Signalverarbeitung.

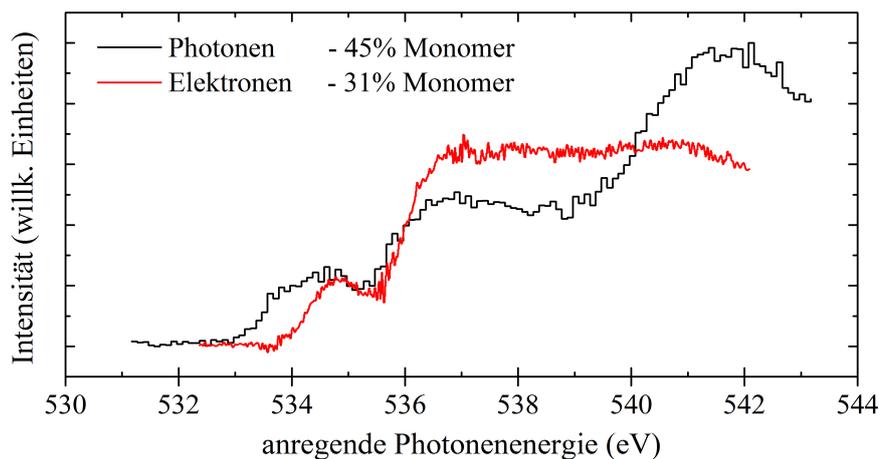


**Abbildung 4.16:** a) Ausbeute-Anregungsfunktion des in Abb. 4.15 markierten Interessensbereichs auf dem Photonendetektor. b) Elektronenausbeute-Funktion für gleiche Clusterquellenparameter:  $a = 0,6$  cm  $D_D = 150$   $\mu$ m,  $D_S = 1,5$  mm und  $T_R = T_P = T_D = 120^\circ$ C.

insbesondere der helle Streifen am linken oberen Bildrand. Dies deutet auf Ionen oder VUV Photonen aus dem Restgashintergrund (Wasser-Monomere) hin. Obwohl die Kondensation im Clusterstrahl groß ist, ist der Wechselwirkungsbereich der Synchrotronstrahlung mit dem Restgas erheblich (vergleiche Abschnitt 3.3.3). Einzig ein helles Gebiet im unteren Detektorbereich, in Abb. 4.15 mit einem magentafarbenen Rechteck gekennzeichnet, zeigt eine signifikant veränderte Ausbeutefunktion, die in Abb. 4.16 abgebildet ist.

Das Maximum bei etwa 537 eV ist charakteristisch für den molekularen Übergang in das  $3p_{a_1}/3p_{b_1}$ -Orbital (siehe Abschnitt 4.1.3). Dies lässt den Schluss zu, dass die Anregungsfunktion in Abb. 4.16a eine Überlagerung von Monomer- und Clustersignal ist, wie es bei der Messung der Elektronenausbeute in Abschnitt 4.2.4 der Fall war. Die Elektronenausbeute-Funktion für gleiche Clusterquellenparameter ist in Abb. 4.16b gezeigt. Um den Clusteranteil zu isolieren, wird analog zum Vorgehen in Abschnitt 4.2.4 das Monomersignal anteilig subtrahiert.

Die Ergebnisse für Photonendetektor und Elektronenausbeute sind in Abb. 4.17 gezeigt. Vom Elektronensignal wurden 31 % Monomeranteil für die bestmögliche Übereinstimmung mit der Ionenausbeute-Funktion aus Abb. 4.12 abgezogen, für das Photonensignal wurden 45 % Monomeranteil subtrahiert. Es ist offensichtlich, dass sich Elektronen- und Photonenausbeute signifikant unterscheiden. Ein markantes Maximum um 541,5 eV tritt im Photonensignal auf, welches in der Elektronenaus-



**Abbildung 4.17:** Reines Clustersignal nach Abzug des Monomeranteils von den Signalen aus Abb. 4.16.

beute nur sehr schwach ausgeprägt ist, und das Maximum bei etwa 534-535 eV ist in ersterem deutlich breiter zu niedrigen Energien.

Um das Signal des Photonendetektors zu interpretieren, ist das Verständnis von dessen Funktionsweise wichtig. Bauartbedingt ist die Detektion von Photonen mit Wellenlängen unter etwa 120 nm *und* von Kationen möglich (siehe Abschnitt 2.7). Da ein Auftreten von Fluoreszenz im VUV Spektralbereich (zum Beispiel die Lyman-Serie und parallele Emission der Balmer-Serie) durch die Detektorkonfigurationen (1) und (3) weitgehend ausgeschlossen wurde, kommen hier nur noch höherenergetische Photonen in Betracht. Die Emission von Röntgenfluoreszenz ist grundsätzlich ein Konkurrenzprozess zum Auger-Zerfall und wurde auch nach Innerschalenanregung von molekularem und flüssigem Wasser bereits beobachtet [NWÅ75, THH10]. Es ist sehr wahrscheinlich, dass dies auch im Cluster so ist. Die schwarze Kurve in Abb. 4.17 wäre dann als Röntgenfluoreszenzausbeute-Funktion zu interpretieren und ein Maß für die Absorption des Clusterjets.

Die Detektion von Ionen wird normalerweise durch ein Gitter vor der ersten Mikrokanalplatte verhindert, welches auf positivem Potential liegt. Für sehr hohes Ionenaufkommen kann es jedoch passieren, dass trotzdem einige Ionen auf den Detektor gelangen. Im vorliegenden Fall kann dies nicht vollständig ausgeschlossen werden. Insbesondere stimmt das gemessene Signal gut mit einer früher publizierten Ionenausbeute-Funktion überein [Bar07].

Zur weiteren Interpretation kann der Unterschied zur Elektronenausbeute-Funktion herangezogen werden. Die Unterschiede zwischen beiden Signalen können durch Betrachtung der Absorptionskurven von flüssigem und festem Wasser verstanden werden. In der Literatur wird diese Absorptionskurve im Bereich der Wasser-

Innerschalenanregung in drei wesentliche Merkmale aufgeteilt: den „*Pre-Peak*“ bei etwa 535,0 eV, den „*Main-Peak*“ bei etwa 537,6 eV und den „*Post-Peak*“ bei etwa 540,5 eV [WHF07]. Simulationen zeigen, dass sich das Intensitätsverhältnis dieser Maxima auf die Anzahl der durchschnittlichen Koordination zurückführen lässt [WNB04]. Der *Post-Peak* entsteht demnach durch vierfach koordinierte Wassermoleküle, also Moleküle, die mit vier Wasserstoffbrückenbindungen in einem Netzwerk an andere Wassermoleküle gebunden sind [WNB04], wie es zum Beispiel in Eis der Fall ist. In flüssigem Wasser besteht dagegen eine ständige Dynamik brechender und sich neu bildender Wasserstoffbrücken, weshalb die effektive Anzahl kleiner als vier ist. Der *Post-Peak* ist daher in flüssigem Wasser deutlich schwächer ausgeprägt als in Eis [WNB04]. Dass die Elektronenausbeute-Funktion eher der Flüssigkeits-Absorptionskurve als der des Eises ähnelt, demonstriert die geringe Tiefensensitivität von Elektronenmessungen. Auger-Elektronen sind nur von der Oberfläche eines Clusters messbar. Ihre mittlere freie Weglänge beträgt nur wenige Nanometer, bevor sie im Cluster stoßen. Ab einer gewissen Tiefe ihrer Erzeugung werden sie den Cluster mit großer Wahrscheinlichkeit nicht verlassen. Tatsächlich konnte ein deutlicher Unterschied in der Elektronenausbeute-Funktion für verschiedene Elektronendetektionsmethoden mit unterschiedlichen Tiefensensitivitäten an Eis festgestellt werden [NOW04].

Die mittlere freie Weglänge für Photonen ist um Größenordnungen höher, weshalb diese bei großen Clustern überwiegend von vollständig (vierfach) koordinierten Molekülen stammen sollten. Gleiches gilt für Ionen, die als Fragmente auch nach Anregungen im Inneren des Clusters detektiert werden können. Der Ursprung des gemessenen Signals in Abb. 4.17 ist also sowohl in Röntgenfluoreszenzemission als auch in Ionenproduktion denkbar. Eine eindeutige Interpretation auf Basis der vorhandenen Daten ist nicht möglich.

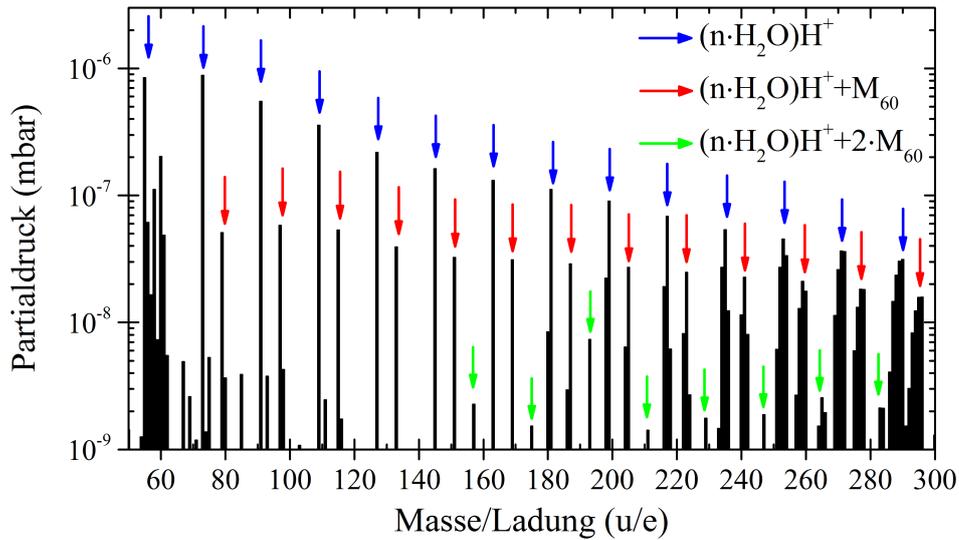
Bei einer genaueren Betrachtung der Ausbeute-Funktion des Photonendetektors ist festzustellen, dass der *Post-Peak* um etwa 1 eV zu höheren Energien verschoben ist als in vergleichbaren Referenzmessungen an Eis [NOW04, WNB04]. Auch der Grund hierfür ist ohne Weiteres nicht eindeutig. Eine leichte Verschiebung der Maximumposition als Artefakt der Subtraktion des Monomeranteils ist möglich, in der Größe von 1 eV aber unwahrscheinlich. Simulationen zeigen, dass die Position des *Post-Peaks* sensitiv auf die Länge der Sauerstoff-Sauerstoff (O-O) Verbindung zweier benachbarter Moleküle ist (das heißt im Wesentlichen auf die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen) [OCN06]. Für kleine gröbenselektierte Cluster ( $N = 2 - 5$ ) wurde tatsächlich ein sinkender O-O Abstand für größer werdende Cluster beobachtet, allerdings wird eine Konvergenz zum Wert von 2,76 Å erwartet, der dem Abstand in

Eis entspricht [LCS96, KS01]. Die hier vorliegende Beobachtung kann ein Hinweis auf Strukturen in großen Wasserclustern sein, die stärkere Wasserstoffbrückenbindungen mit kürzeren mittleren O-O Distanzen als Eis bilden.

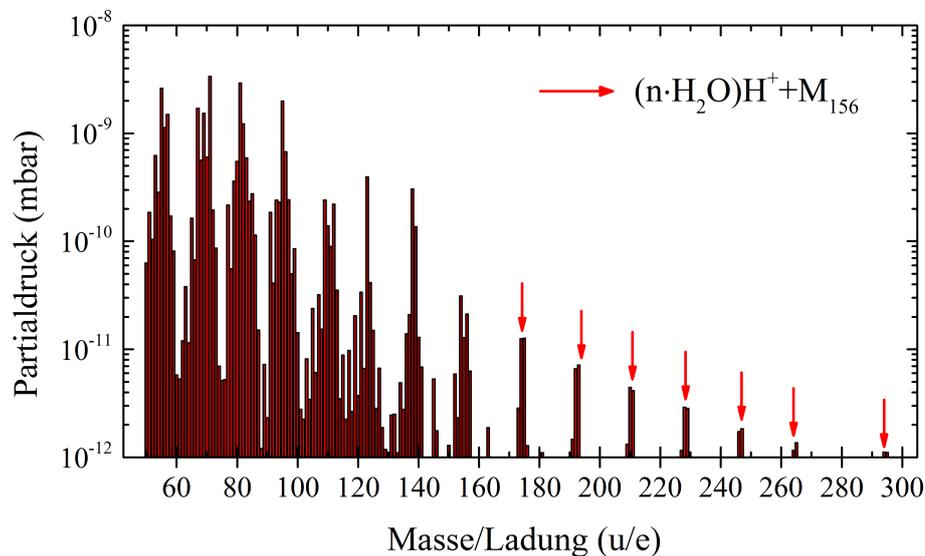
Der verbreiterte *Pre-Peak* ist durch die obige Argumentation nicht sinnvoll erklärbar. Die Subtraktion des Monomersignals kann auch hier zu Artefakten geführt haben. Für eindeutige Aussagen über die Ursachen der Unterschiede beider Funktionen wäre eine systematische Untersuchung für verschiedene Clustergrößen und Kondensationsgrade nötig, die hier aufgrund begrenzter Synchrotronmesszeit noch nicht durchgeführt werden konnte.

### 4.2.7 Gemischte Cluster

Mit der konstruierten Clusterquelle können nicht nur reine Wassercluster produziert werden, sondern auch gemischte Cluster mit anderen Molekülen. Die Zusammensetzung kann dabei variieren: von einem Wassermolekül mit mehreren anderen Molekülen oder vielen Wassermolekülen und einzelnen anderen Molekülen. In der Regel und der Einfachheit halber wird die andere Substanz dann als *Solvat* bezeichnet. Gemischte Cluster können mit der vorliegenden Quelle grundsätzlich auf zwei verschiedene Arten produziert werden: das Solvat kann in Wasser gelöst oder gemischt und dann zusammen mit dem Wasser in das Reservoir gefüllt werden, oder etwas vom Solvat wird in das Pufferreservoir gefüllt und reines Wasser ins Reservoir. Eine systematische Untersuchung der Produktion gemischter Cluster mit der neu konstruierten Quelle war nicht Bestandteil dieser Arbeit. Um die generelle Produzierbarkeit aber zu demonstrieren, wurden einige Tests mit verschiedenen organischen Molekülen durchgeführt. Die Abb. 4.18 und 4.19 zeigen zwei beispielhafte Massenspektren von gemischten Wasser-Glycolaldehyd- und Wasser-Menthol-Clustern. Jeweils sind bei niedrigen Massen die Fragmente des Solvats zu sehen, die ein charakteristisches Massenspektrum besitzen. Oberhalb der Gesamtmasse des Solvat-Moleküls (Glycolaldehyd:  $C_2H_4O_2$ ,  $M_{Glycolaldehyd} = 60$  u, Menthol:  $C_{10}H_{20}O$ ,  $M_{Menthol} = 156$  u) befinden sich im Massenspektrum die Fragmente  $(n \cdot H_2O)H^+ + m \cdot M_{Solvat}$  von gemischten Clustern. Je nach Mischungsverhältnis und Betriebsparametern der Quelle können  $n$  und  $m$  variieren. Es gibt außerdem Einstellungen, bei denen auch reine Wassercluster vorhanden sind (Abb. 4.18) oder nur gemischte Cluster auftreten (Abb. 4.19).



**Abbildung 4.18:** Massenspektrum eines Clusterstrahls mit Wasser im Reservoir und Glycolaldehyd im Pufferreservoir und  $a = 3,6 \text{ cm}$   $D_D = 100 \mu\text{m}$ ,  $D_S = 1,0 \text{ mm}$  und  $T_R = T_P = T_D = 80^\circ\text{C}$ . Es bilden sich pure Wassercluster und Wassercluster mit einem und zwei Glycolaldehyd-Molekülen.



**Abbildung 4.19:** Massenspektrum eines Clusterstrahls mit Wasser im Reservoir und Menthol im Pufferreservoir und  $a = 1,6 \text{ cm}$   $D_D = 100 \mu\text{m}$ ,  $D_S = 1,0 \text{ mm}$  und  $T_R = T_P = T_D = 60^\circ\text{C}$ . Bei diesen Einstellungen bilden sich ausschließlich gemischte Wasser-Menthol Cluster und keine messbaren Mengen reiner Wassercluster.

#### 4.2.8 Zwischenfazit zu Wasserclustern

Eine neue Clusterquelle für Cluster von Flüssigkeiten wurde konstruiert und im Hinblick auf die für Fluoreszenzmessungen wichtigen Kriterien erfolgreich in Betrieb genommen und getestet. Es steht damit nun eine Quelle zur Verfügung, die Experimente an Clusterstrahlen hoher Stabilität und mit großem Durchsatz ermöglicht. Durch Massenspektrometrie und die Messung von Elektronenausbeute-Funktionen wurde die Quelle charakterisiert und die Kondensation in Abhängigkeit einiger Quellenparameter geprüft.

Undispergierte Fluoreszenzmessungen nach Innerschalenanregung der Cluster offenbaren ein effizientes Quenching der Dissoziationskanäle, die bei molekularem Wasser zu Fluoreszenz führen. Vom VUV bis zum sichtbaren Spektralbereich konnte keine Fluoreszenz beobachtet werden. Das Auftreten eines Signals auf einem Detektor mit offener Mikrokanalplatte konnte nicht eindeutig zugeordnet werden, demonstrierte aber die geringe Tiefensensitivität von Elektronenmessungen im Vergleich zur Photonen/Ionendetektion.

Für weiterführende Untersuchungen sind vor allem gemischte Cluster von großem Interesse. Die Beeinflussung der (photoneninduzierten) Dissoziation einiger organischer Moleküle durch gebundene Wassermoleküle ist bekannt [MBC16, KPF16]. Hier können kombinierte fluoreszenz- und massenspektroskopische Experimente weitere Erkenntnisse bringen. Die Abwesenheit von Fluoreszenz von reinen Wasserclustern kann sich für die Interpretation von Signalen von gemischten Clustern als vorteilhaft erweisen.

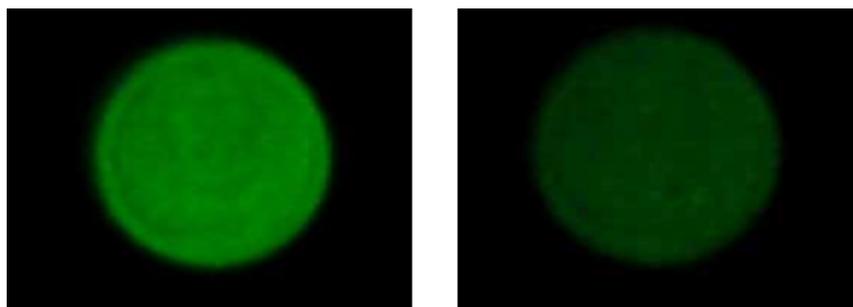
## 4.3 Flüssiges Wasser

Die Untersuchung von Flüssigkeiten mit etablierten Methoden wie Elektronen-, Ionen- oder Lumineszenzspektroskopie stellt eine erhebliche experimentelle Herausforderung dar. Viele der Detektionsmethoden sowie die Anregung von Valenz- und Innerschalen-elektronen mit weicher Röntgenstrahlung erfordern Hoch- und Ultrahochvakuum, was nicht mit dem hohen Dampfdruck der meisten Flüssigkeiten kompatibel ist. Die Entwicklung eines flüssigen Mikrojets (englisch *Liquid Microjet*) bedeutete einen experimentellen Durchbruch in dieser Hinsicht [Win09]. Durch eine Düse von wenigen Mikrometern wird dabei die Flüssigkeit unter Hochdruck (in der Größenordnung um 10 bar) ins Vakuum injiziert. Es entsteht ein flüssiger Jet mit Durchmesser im Bereich des Düsendurchmessers. Gegenüber der Düse befindet sich eine kryogene Kühlfalle auf der Temperatur von flüssigem Stickstoff, an welcher der Jet unmittelbar ausgefroren wird. Auf diese Weise wird die Oberfläche der flüssigen Probe so weit reduziert, dass unter Verwendung weiterer Kühlfallen und Vakuumpumpen ein ausreichend niedriger Druck aufrechterhalten werden kann, um beispielsweise Synchrotronstrahlung von Speicherringen zur Anregung zu verwenden.

Ein Ziel im Rahmen dieser Arbeit war, die Technik des Mikrojets mit einem Fluoreszenzspektrometer zu verbinden (Abschnitt 4.3.1), die Funktionsfähigkeit der Kombination zu demonstrieren und erste Testmessungen mit Anregung durch Synchrotronstrahlung durchzuführen (Abschnitt 4.3.2). Die in diesen Abschnitten beschriebenen Ergebnisse sind teilweise in Referenz [HOS17] veröffentlicht.

### 4.3.1 Kombination von Mikrojet und Fluoreszenzspektrometer

Zur Verwendung eines Mikrojets als Probe wurde der PIFS-Aufbau aus Abschnitt 2.7.1 verwendet und die Jethalterung unter  $45^\circ$  zur anregenden Synchrotronstrahlung an die Interaktionskammer montiert. Über einen 3D-Manipulator ist die Position der Düse relativ zum Fokus der Synchrotronstrahlung veränderbar. Typischerweise wird als Wechselwirkungsbereich der Jet wenige Millimeter hinter der Düse gewählt, da dieser im weiteren Verlauf aufgrund der Abkühlung im Vakuum zu Eiskristallen ausfriert. Nach etwa 40 cm Flugstrecke trifft der Jet auf eine wie in Abschnitt 4.2.2 beschriebene Kühlfalle und wird ausgefroren. In Kombination mit einer AGILENT *Twistorr* 2300 Turbomolekularpumpe im Bereich der auffangenden Kühlfalle und einer weiteren Kühlfalle und einer Turbomolekularpumpe mit etwa 300 l/s Pumpleistung an der Interaktionskammer lässt sich ein Druck im Bereich von  $10^{-4}$  mbar erreichen. Durch das Ausfrieren des Jets an der Kühlfalle bildet sich eine Eisschicht, die mit zunehmender Dicke die Pumpleistung der Falle reduziert. Die maximale Betriebsdauer

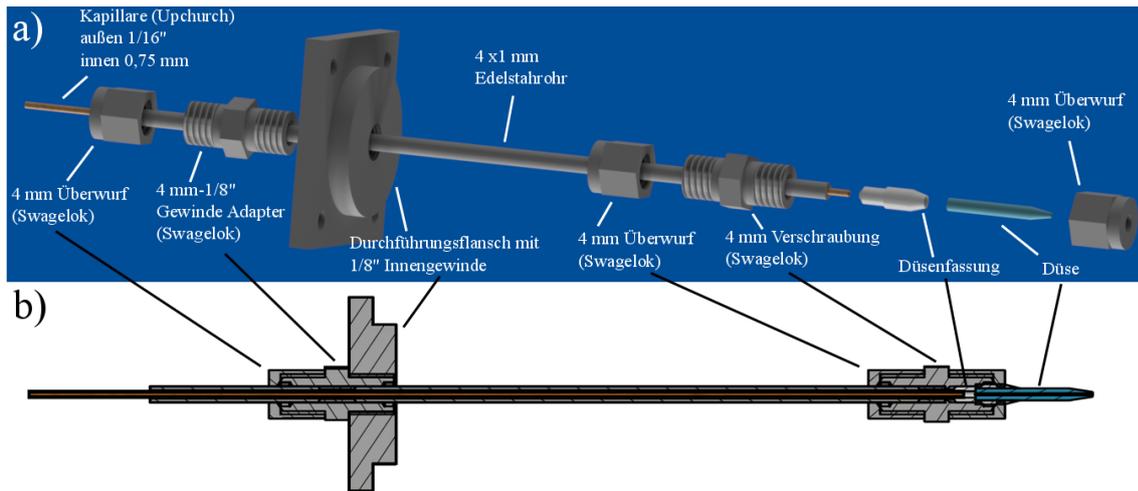


**Abbildung 4.20:** Beobachtung der durch die Synchrotronstrahlung angeregten Fluoreszenz auf einem Schirm hinter dem Wechselwirkungszentrum, aufgenommen mit einem USB-Digitalmikroskop. Links: Fluoreszenz mit dejustiertem Jet. Rechts: Fluoreszenz mit optimalem Überlapp von Jet und Synchrotronstrahlung.

des Experiments ist dadurch begrenzt. Bei allen Testmessungen konnte maximal ein stabiler Betrieb über 30 Stunden erreicht werden, in der Regel sollte spätestens nach 24 Stunden eine Reinigungspause eingeplant werden.

Die ersten Testmessungen (siehe im folgenden Abschnitt) wurden am Strahlrohr P04 der Synchrotronstrahlungsquelle PETRA III in Hamburg durchgeführt, wo ein Mikrometerfokus der Synchrotronstrahlung im Bereich des Jetdurchmessers (bei einer verwendeten Düse mit  $d_{\text{Düse}} = 24 \mu\text{m}$  Durchmesser) zur Verfügung steht. Die genaue Fokusgröße ist abhängig von einigen Strahlrohr-Parametern und insbesondere von der Größe des Austrittsspalt des Strahlrohr-Monochromators. Da Jetdurchmesser und Fokus aber in jedem Falle in der gleichen Größenordnung liegen, wird bei optimalem Überlapp ein signifikanter Anteil der Synchrotronstrahlung absorbiert, was zur Ausrichtung genutzt werden kann. Dazu wird hinter dem Wechselwirkungsvolumen ein Glasplättchen mit einer fluoreszierenden Paste (LUMILUX®) montiert und in Verlängerung dessen ein Fensterflansch mit Blick auf das Glasplättchen. Mit einer handelsüblichen USB-Kamera (Digitalmikroskop *Supereyes B005 0.3MP CMOS*) kann der fluoreszierende Fleck auf dem Glasplättchen beobachtet werden, während der Jet justiert wird. Die Kamera sollte dabei *nicht* auf das Plättchen fokussiert sein, da dann Helligkeitsunterschiede deutlich einfacher wahrnehmbar sind. Die Position mit optimalem Überlapp zwischen Jet und Synchrotronstrahlung kann so als Punkt maximaler Verdunklung auf dem Kamerabild gefunden werden. Ebenso ist eine „Dejustage“ möglich, um Referenzmessungen an der den Jet umgebenden Gasphase durchzuführen. In Abb. 4.20 ist der Helligkeitsunterschied auf dem Kamerabild exemplarisch dargestellt.

In Abb. 4.21 sind die Durchführung der Flüssigkeitsleitung ins Vakuum und die Düsenhalterung zu sehen. Die Düse und ihre Fassung stammen von der Firma MICROLIQUIDS GmbH. Die Halterung und die Vakuum-Durchführung sind selbst

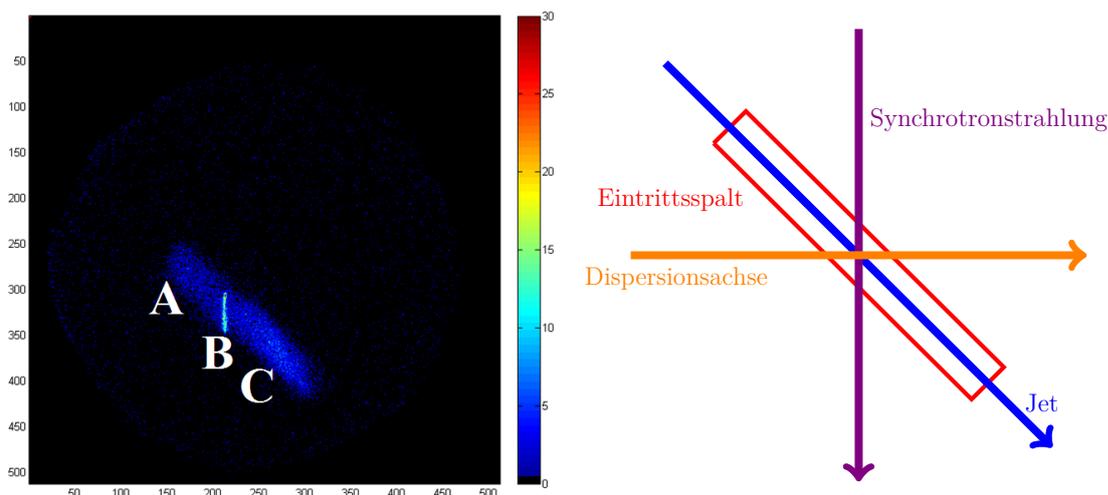


**Abbildung 4.21:** a) Explosionsdarstellung der Jethalterung mit Bezeichnungen der einzelnen Komponenten. b) Schnittzeichnung der zusammengebauten Jethalterung.

konstruiert und überwiegend aus Komponenten der Firma SWAGELOK aufgebaut. Die Durchführung ist über ein Leitungssystem der Firma UPCHURCH SCIENTIFIC mit einer SHIMADZU LC-10ADvp Kolbenpumpe verbunden, die den Überdruck im System erzeugt und regelt. Die Pumpe kann in verschiedenen Modi betrieben werden, wobei sich für diese Anwendung die Regelung auf konstanten Durchfluss empfiehlt. Bei den hier durchgeführten Experimenten wurde typischerweise ein Durchfluss von  $Q = 0.4 - 0.8 \text{ ml/min}$  verwendet. Bei freier Düse bedeutet dies einen Druck von wenigen bar. Sind kleine Verunreinigungen im System, kann der nötige Druck für konstanten Durchfluss stark ansteigen. Im Extremfall kann dies zum Abbruch des Jets führen. Dann muss die Düse ausgebaut und gereinigt sowie das Leitungssystem gespült werden. Durch sauberes Arbeiten und die Verwendung von Filtern kann das Auftreten von Verunreinigungen minimiert werden.

### 4.3.2 Fluoreszenzmessungen an flüssigem Wasser

Für erste Testmessungen wurde ein Detektor mit bialkali-beschichteter Photokathode und  $\text{MgF}_2$ -Fenster gewählt, der mit einer Widerstandsanode ortsaufgelöst detektieren kann (siehe Abschnitt 2.7.2). Die Sensitivität dieses Detektors liegt etwa im Bereich von 160-600 nm. Ein typisches Detektorbild mit dem Fluoreszenzspektrometer in nullter Ordnung ist in Abb. 4.22 zu sehen. Daneben ist die Geometrie der relevanten Achsen schematisch skizziert. Jet und Synchrotronstrahlung treffen sich unter einem Winkel von  $45^\circ$  über der Mitte des Eintrittsspalts zum Spektrometer. Die Dispersionsachse des Spektrometers ist senkrecht zur Synchrotronstrahlung.

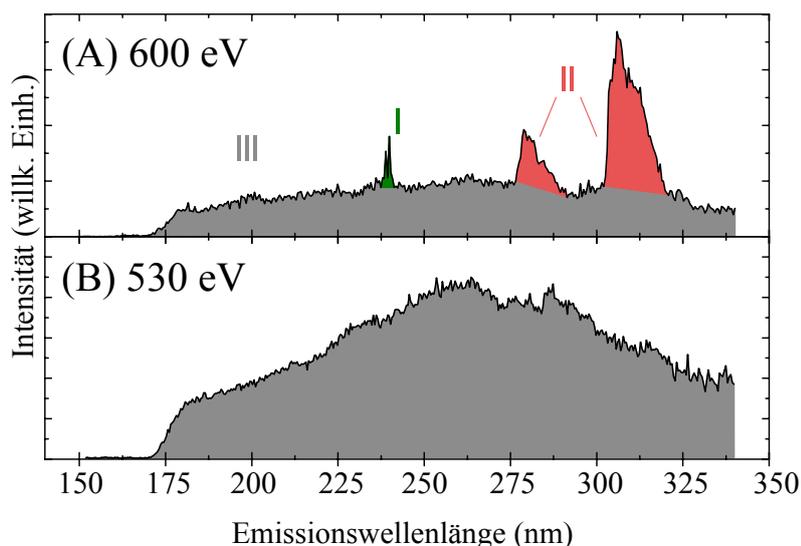


**Abbildung 4.22:** Links: Typisches Detektorbild in nullter Ordnung des Fluoreszenzspektrometers bei Interaktion des Mikrojets mit der Synchrotronstrahlung. Es ist der ausgeleuchtete Eintrittsspalt zu erkennen. Im Bereich A tritt Hintergrund- und Streulicht auf. Bereich B stellt den Wechselwirkungsbereich von Probe und Synchrotronstrahlung dar. In Bereich C kann Fluoreszenz aus langlebigen angeregten Zuständen beitragen. Rechts: Geometrie der Anordnung.

Das Signal auf dem Detektorbild kann in drei Teilbereiche eingeteilt werden: In Bereich A haben Jet und Synchrotronstrahlung noch nicht interagiert. Die hier gemessenen Ereignisse sind Hintergrund- und Streulicht, welches nur in der nullten Ordnung des Spektrometers sichtbar wird. Bei Messungen in erster Ordnung ist die Intensität in diesem Bereich vernachlässigbar. In Bereich B findet die Wechselwirkung statt. Die sichtbare Linie ist der Verlauf der Synchrotronstrahlung. Da der Jetdurchmesser viel kleiner als der verwendete Eintrittsspalt von 1 mm Breite und 10 mm Länge ist, kann davon ausgegangen werden, dass im oberen Bereich verstärkt Signal durch die Wechselwirkung der Synchrotronstrahlung mit Gasphase um den Jet ausgelöst wird. In Bereich C bewegt sich der Jet, nachdem er mit dem Synchrotronlicht interagiert hat. Die Geschwindigkeit des Jets  $v_{Jet}$  kann durch Volumenerhaltung aus dem eingestellten Durchfluss abgeschätzt werden und liegt in der Größenordnung von

$$v_{Jet} = \frac{Q}{F} = \frac{Q}{\frac{\pi}{4} \cdot d_{Düse}^2} \approx \frac{0,6 \frac{\text{ml}}{\text{min}}}{\pi \cdot 12^2 \mu\text{m}^2} = \frac{10^{-8} \frac{\text{m}^3}{\text{s}}}{4,52 \cdot 10^{-10} \text{m}^2} \approx 22 \frac{\text{m}}{\text{s}}, \quad (4.3.1)$$

wobei  $F$  hier die Querschnittsfläche der Düse ist. Das heißt, dass der Jet erst nach etwa  $t = \frac{\text{Spaltlänge}}{2 \cdot v_{Jet}} \approx 230 \mu\text{s}$  aus dem einsehbaren Bereich über dem Eintrittsspalt verschwindet. Fluoreszierende Zustände mit hoher Lebensdauer können also in diesem Bereich auftreten.

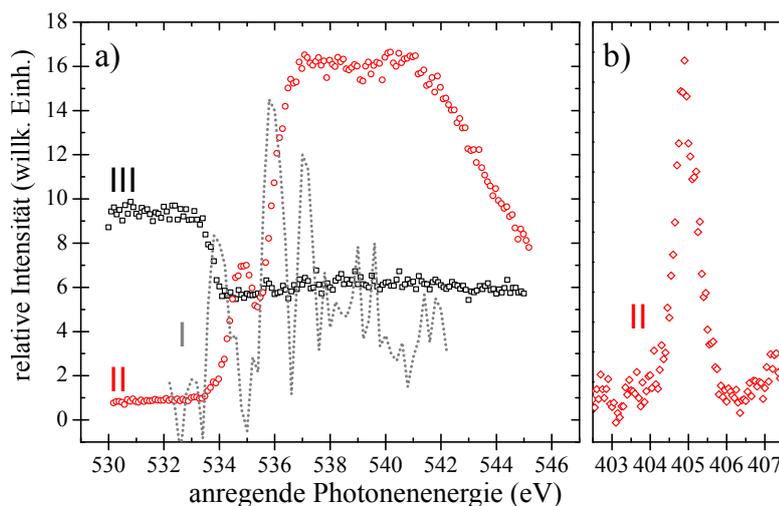


**Abbildung 4.23:** Emissionsspektren eines flüssigen Wasserjets nach Anregung mit Synchrotronstrahlung von A) 600 eV und B) 530 eV. Abgedruckt mit Genehmigung aus [HOS17]. Copyright (2017) American Chemical Society.

In Abb. 4.23 sind Fluoreszenzemissionsspektren eines reinen Wasserjets im UV Spektralbereich nach Anregung unterhalb und oberhalb der Innerschalen-Ionisationsschwelle dargestellt. Nach Anregung mit 600 eV-Photonen, also deutlich oberhalb der Innerschalen-Ionisationsschwelle, zeigen sich drei charakteristische Emissionen. Emission I (grün markiert in Abb. 4.23A) besteht aus schmalen Emissionslinien. Breitere, aber begrenzte Banden bilden Emission II (rot markiert). Emission III (grau markiert) ist ein sehr breites, fast strukturloses Band, das sich annähernd über den gesamten Sensitivitätsbereich des Detektors zieht. Der Bereich über 340 nm wird hier der Übersicht halber nicht dargestellt. Ab dieser Wellenlänge überlappen sich erste und zweite Ordnung des Spektrometers. Aufgrund der schwachen Struktur in Emission III ist keine Trennung von erster und zweiter Ordnung und daher keine Aussage über den weiteren Verlauf des Spektrums möglich.

Das Emissionsspektrum bei 530 eV, also knapp unterhalb der Innerschalen-Ionisationsschwelle, besteht nur aus Emission III. Es ist daher davon auszugehen, dass die Emissionen I und II durch Innerschalen-Ionisation angeregt werden. Die spektrale Position und Form ermöglicht es, diese Emissionen bekannten Übergängen zuzuordnen. Emission I stimmt mit dem Dublett der  $2s^2 2p^2(^1D)3d^2 P_{1/2,3/2} \rightarrow 2s^2 2p^2(^3P)3p^2 D_{3/2,5/2}$  Übergänge im Sauerstoffion  $O^+$  überein und Emission II mit den  $A \rightarrow X$  Übergängen im Hydroxyl-Radikal OH [ZFR00].

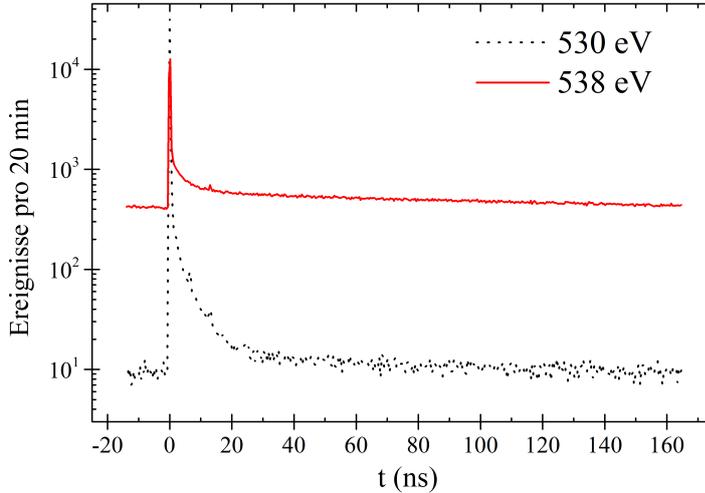
Um weiteren Aufschluss über die Entstehung der verschiedenen Emissionen zu erhalten, wurde die Intensität in Abhängigkeit der Energie der anregenden Photonen im Bereich der Innerschalen-Ionisationsschwelle bestimmt. Das Resultat ist in



**Abbildung 4.24:** a) Intensität der Emissionen I, II und III in Abhängigkeit der Energie der anregenden Photonen. Die relativen Intensitäten von Emission II und III wurden aus Integration über den in Abb. 4.23 gezeigten Emissionsbereich bestimmt. Die Intensität von Emission I ist auf beliebiger Skala dargestellt. b) Intensität von Emission II im Bereich der Stickstoff  $1s-\pi^*$ -Resonanz einer 1-molaren Natriumnitratlösung ( $\text{NaNO}_3$ ). Abgedruckt mit Genehmigung aus [HOS17]. Copyright (2017) American Chemical Society.

Abb. 4.24a zu sehen. Die Statistik der Anregungsfunktion von Emission I ist wegen der relativ geringen Intensität nicht ausreichend für eine umfängliche Auswertung. Dennoch sind drei charakteristische Maxima bei 534,0 eV, 535,9 eV und 537,1 eV auszumachen, welche zu den Anregungen molekularer Zustände im Wassermolekül gehören [KCR06]. Emission I stammt demnach offenbar von der Anregung der Gasphase um den Jet herum. Die Anregungsfunktion von Emission II ist identisch mit der Röntgenabsorptionskurve von flüssigem Wasser [WNB04], obwohl Position und Struktur im Rahmen der Auflösung mit Übergängen des OH-Radikals in der *Gasphase* übereinstimmen. Dies ist bemerkenswert, da bisher kein Prozess bekannt ist, der durch Anregung der flüssigen Phase initiiert wird und zu Fluoreszenz von Gasphasen-Molekülen führt. Als Mechanismus hierfür wird die Anregung der Gasphase durch schnelle Auger-Elektronen, die aus der äußeren Schicht des Jets kommen, vermutet. Um diese Vermutung zu überprüfen, wurde die Intensität von Emission II auch für eine 1-molare Natriumnitratlösung ( $\text{NaNO}_3(\text{aq})$ ) im Bereich der  $1s-\pi^*$ -Resonanz von Stickstoff gemessen (Abb. 4.24b). Auch diese gleicht der Elektronenausbeute-Funktion für die entsprechende Lösung [SLS15] und bestätigt die Interpretation.

Die Intensität von Emission III zeigt eine in der Literatur bisher nicht beschriebene Anregungsfunktion. Die Stärke der Emission unterhalb der Innerschalen-Anregungsschwelle lässt darauf schließen, dass der zugrunde liegende Prozess durch Valenzionisation herbeigeführt werden muss. Der Einbruch des Signals bei Erreichen der Schwelle

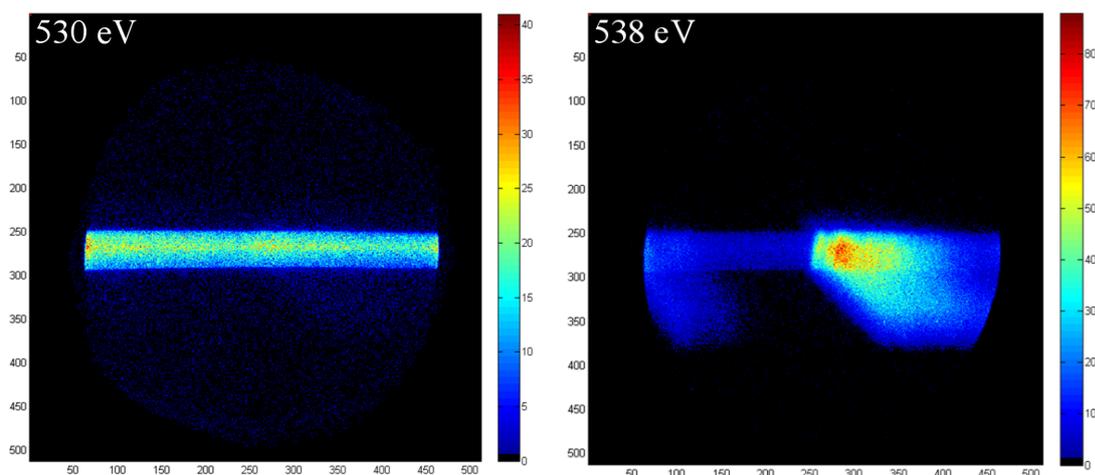


**Abbildung 4.25:** Histogramm der Zeitinformatoren der einzelnen Ereignisse für die anregenden Photonenenergien 530 eV (entspricht Emission III) und 538 eV (entspricht Emission II, der Anteil von Emission III bei dieser Energie wurde subtrahiert).

kann dann als Sättigungseffekt interpretiert werden. Der Innerschalen-Anregungsquerschnitt ist in diesem Bereich bedeutend größer als der Valenz-Ionisationsquerschnitt. Durch Innerschalenanregung an der Oberfläche des Jets (sichtbar durch Auftreten von Emission II) wird die Absorption gesättigt, sodass weniger Photonen zur Anregung von Emission III übrig bleiben.

Das *40-Bunch*-Füllmuster des Synchrotrons PETRA III mit 192 ns Abstand zwischen den Strahlungspulsen ermöglicht auch eine zeitaufgelöste Messung. Zur Bestimmung der Lebensdauern der Zustände, die zu den Emissionen II und III führen, wurde für einen Ausschnitt des Spektrums von etwa  $300 \pm 15$  nm das Histogramm der Zeitinformatoren aller einzeln gemessenen Photonen für die Anregungsenergien 530 eV und 538 eV erstellt. Bei 530 eV kann durch Anpassen eines exponentiellen Zerfalls direkt die Lebensdauer zugehörig zu Emission III bestimmt werden. Durch Subtraktion dieses Histogramms (multipliziert mit dem Intensitätsverhältnis von II und III bei 538 eV aus Abb. 4.24a) vom Histogramm, welches bei 538 eV aufgenommen wurde, werden die zu Emission II gehörenden Ereignisse isoliert, und auch hier kann die Lebensdauer bestimmt werden. Die resultierenden Histogramme sind in Abb. 4.25 dargestellt.

Es ist bereits offensichtlich, dass sich beide Lebensdauern signifikant unterscheiden. Bei der Anpassung eines exponentiellen Zerfalls ergibt sich  $\tau_{II} = (580 \pm 120)$  ns als Lebensdauer für Emission II. Dabei wurde die Aufsummierung mehrerer aufeinanderfolgender Anregungspulse berücksichtigt, weil die Lebensdauer länger als der Abstand zwischen zwei anregenden Pulsen ist. Der ermittelte Wert stimmt im Rahmen der Ungenauigkeit mit dem Literaturwert des  $A \rightarrow X$ -Übergangs in OH von 700 ns



**Abbildung 4.26:** Detektorbilder des Emissionsspektrums im Bereich von  $300 \pm 15$  nm für die anregenden Photonenergien 530 eV (links) und 538 eV (rechts). Der große Unterschied in der Lebensdauer verschiedener Emissionen ist direkt durch die Intensität entlang der Jetachse sichtbar.

[Ger75] überein. Im Gegensatz dazu kann für Emission III die Lebensdauer nicht direkt ermittelt werden. Als Ergebnis einer Anpassung ergibt sich der Wert von 150 ps, welcher jedoch die untere Grenze der zeitlichen Auflösung darstellt, bedingt durch die zeitliche Breite des anregenden Synchrotronpulses und die Signalverarbeitung. 150 ps kann deshalb nur als obere Grenze für die Lebensdauer angegeben werden. Dies ist insofern bemerkenswert, als dass der schnellste bekannte Fluoreszenzzerfall nach Anregung von gasförmigem Wasser – die  $Ly_\alpha$ -Emission von neutralem Wasserstoff – mit 1,6 ns [DTFN85] um eine Größenordnung langsamer ist.

Wie in Abb. 4.22 erläutert, sollten sich große Unterschiede in der Lebensdauer verschiedener Emissionen direkt auf dem Detektorbild in Form einer Intensitätsverteilung entlang der Jetrichtung äußern. Für den Detektorausschnitt, anhand dessen die Histogramme in Abb. 4.25 erstellt wurden, ist dies tatsächlich der Fall, wie in Abb. 4.26 beim Vergleich der Aufnahmen von 530 eV und 538 eV zu sehen ist. Analog zum Vorgehen in Abschnitt 3.3.7 können die einzelnen Beiträge im Spektrum durch Nutzung der Zeitinformation voneinander getrennt werden.

Eine eindeutige Zuordnung von Emission III zu einem Zustand oder einer emittierenden Spezies ist auf Basis der vorliegenden Daten nicht möglich. Es gibt Messungen von Sonolumineszenzspektren [DP94, PBN10] von Wasser und UV Spektren von Eis [LMQ00, QGL96, MBL93] die zeigen, dass Emissionsspektren von kondensiertem Wasser breit und komplex sind. Ein vergleichbares Spektrum zu dem hier gemessenen existiert jedoch nicht. Die ungewöhnlich kurze Lebensdauer lässt darauf schließen, dass die Emission von einer hochreaktiven Spezies in der flüssigen Phase erfolgt. Die

gemessene Zerfallszeit ist dann weniger die (experimentell unzugängliche) Lebensdauer eines strahlenden Zustands, sondern vielmehr ein Maß für die Reaktivität der emittierenden Spezies.

### 4.3.3 Zwischenfazit zu flüssigem Wasser

Die Technik des *Liquid Microjet* konnte erfolgreich mit der photoneninduzierten Fluoreszenzspektroskopie kombiniert werden. Aufgrund der stark oberflächenbegrenzten Elektronenspektroskopie steht damit eine komplementäre Methode für die Untersuchung von Flüssigkeiten zur Verfügung.

In einem ersten Testexperiment konnten drei charakteristische Emissionen im UV Spektralbereich beobachtet werden: (I) Emission von gasförmigem Wasser im Bereich um den Jet nach direkter Anregung mit Synchrotronstrahlung, (II) Emission von gasförmigem Wasser nach Anregung durch Elektronen von der Oberfläche des Jets, initiiert durch Innerschalenanregung der Flüssigkeit und (III) ein breites Emissionsband im Bereich von etwa 170 bis 340 nm als Folge von Valenzionisation in der Flüssigkeit. Die Emissionen wurden anhand ihrer Intensitäts-Anregungs-Funktion den auslösenden Prozessen zugeordnet und durch zeitaufgelöste Messungen näher charakterisiert. Die Lebensdauer von Emission III deutet dabei auf eine hochreaktive Spezies in der Flüssigkeit hin.



## Kapitel 5 | Zusammenfassung

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit können in zwei Bereiche eingeordnet werden: in die Konstruktion und Umsetzung experimenteller Entwicklungen und in Erkenntnisse aus physikalischen Experimenten.

Das Ziel der experimentellen Entwicklungen war es, Cluster- und Flüssigkeitsjets als Proben für photoneninduzierte fluoreszenzspektroskopische Experimente der Arbeitsgruppe zu etablieren. Lumineszenzmessungen an Edelgasclustern wurden schon früher von anderen Arbeitsgruppen durchgeführt. Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag daher auf der Ermöglichung von Untersuchungen an reinen und dotierten Wasserclustern und Flüssigkeitsjets. Dazu wurde eine Interaktionskammer konstruiert und in Betrieb genommen, die den Anforderungen von Fluoreszenzmessungen an Clusterjets gerecht wird und auch mit Erweiterung um Quellen von Kooperationspartnern kompatibel ist. Außerdem wurde eine Clusterquelle für reine und dotierte Cluster von Flüssigkeiten entworfen, gefertigt und getestet. Dazu gehören die Expansionskammer zur Clustererzeugung und das Manipulatorsystem sowie die Quelle selbst. Diese ist für die Anforderungen einer Fluoreszenzmessung optimiert und liefert mit großer Stabilität Clusterjets hoher Dichte. Die Funktionsfähigkeit wurde mittels Massenspektrometrie und Elektronenausbeutemessungen an Wasserclustern getestet und die Einflüsse der Quellenparameter auf das Kondensationsverhalten untersucht. Die Möglichkeit der Produktion von (mit organischen Molekülen) dotierten Wasserclustern wurde demonstriert.

Erstmals wurde in dieser Arbeit die Technik des *Liquid Microjet* erfolgreich mit einem Spektrometer für Fluoreszenz im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich kombiniert. Zur Erhaltung der Vakuumbedingungen wurde die entwickelte Interaktionskammer mit den erforderlichen kryogenen Kühlfallen ausgestattet. Erste Messungen von ultravioletter Fluoreszenzemission nach Anregung von flüssigem Wasser mit weicher Röntgenstrahlung wurden durchgeführt.

Die zentrale physikalische Fragestellung der Arbeit war, ob Photonendetektion als komplementäre Methode zur Spektroskopie geladener Teilchen eingesetzt werden

kann, um interatomare und intermolekulare Effekte in schwach gebundenen Clustern systematisch zu untersuchen. Zur Beantwortung dieser Frage wurden zunächst Experimente mit einem Aufbau von Kooperationspartnern durchgeführt, bei denen der erste eindeutige Nachweis des *Interatomaren Coulomb-Zerfalls* (ICD) mittels Fluoreszenzmessung gelang. Im Speziellen wurde der resonante ICD nach  $2s$ - $np$ -Anregung in Neonclustern durch Detektion vakuum-ultravioletter Fluoreszenz nachgewiesen.

Die hierbei gewonnenen Erkenntnisse wurden anschließend genutzt, um weiterführende Experimente mit der neu entwickelten Interaktionskammer am Aufbau für Fluoreszenzspektroskopie durchzuführen. Dabei wurden weitere Erfolge erzielt: der Endzustand des obigen ICD-Prozesses wurde durch dispergierte Fluoreszenzmessungen genauer charakterisiert und der Nachweisbereich auf den sichtbaren Spektralbereich erweitert. Durch die Anwendung einer Kalibrierungsmethode unter Zuhilfenahme atomarer Emissionen konnten erstmals absolute Wirkungsquerschnitte für einen ICD-Prozess nach Photonenanregung bestimmt werden. Weiterhin wurde die effiziente Separation von Monomer- und Cluster-Signal in teilweise kondensierten Jets durch zeitaufgelöste Photonendetektion demonstriert.

Als weiterer interatomarer Zerfallskanal wurde der *strahlende Ladungstransfer* (RCT) untersucht. Dazu wurden Emissionsspektren im vakuum-ultravioletten Spektralbereich nach Innerschalenanregung von großen Neonclustern gemessen und mit der Vorhersage der Emissionsspektren aus *ab initio*-Rechnungen [HSH18] verglichen. Die gute Übereinstimmung der Spektren lässt den Schluss zu, dass hier erstmals Photonen aus einem RCT-Prozess in dichter Materie direkt detektiert wurden.

Bei der Erweiterung des Probenspektrums auf Wasser lieferten zunächst einige Referenzmessungen an gasförmigem Wasser Daten, die eine Absolutkalibrierung des Produktionsquerschnitts von angeregten Wasserstofffragmenten nach Photodissoziation des Wassermoleküls ermöglichten. Bei Wasserclustern und flüssigem Wasser lag der Schwerpunkt dieser Arbeit zwar auf der experimentellen Entwicklung der Targetquellen, jedoch können auch hier aus den ersten erfolgreichen Messungen Schlüsse gezogen werden.

Die Experimente mit Wasserclustern weisen auf eine grundlegend veränderte Dissoziationsdynamik im Vergleich zu Wassermolekülen hin, da keinerlei Fluoreszenz nach Innerschalenanregung von Clustern detektiert werden konnte. Messungen an flüssigem Wasser führten zur Beobachtung zweier neuartiger Prozesse, die zu Fluoreszenzemission führen: erstens die Anregung von gasförmigen Molekülen in der Jethülle durch Elektronen von der Oberfläche des Flüssigkeitsjets und zweitens eine ultraschnelle, spektral breite Emission aus dem Volumen des Jets.

Zusammenfassend konnte die Detektion von Fluoreszenz als komplementäre Methode zur Untersuchung interatomarer Effekte in Edelgasclustern etabliert werden. Außerdem wurden die experimentellen Grundlagen geschaffen, um die Probenauswahl dieser Methode auf reine und dotierte Cluster von Flüssigkeiten und Flüssigkeitsjets zu erweitern. Diese Arbeit soll damit einen Beitrag zur Diskussion um die biologische Relevanz oder perspektivische medizinische Nutzbarkeit interatomarer und -molekularer Mechanismen leisten, wenn die üblicherweise eingesetzte Spektroskopie geladener Teilchen bei dichten Proben an ihre Grenzen stößt, und gleichzeitig zu weiterem Einsatz der Photonendetektion auf diesem Feld motivieren.



# Kapitel 6 | Anhang

Technische Zeichnungen wichtiger Vakuum-Komponenten:

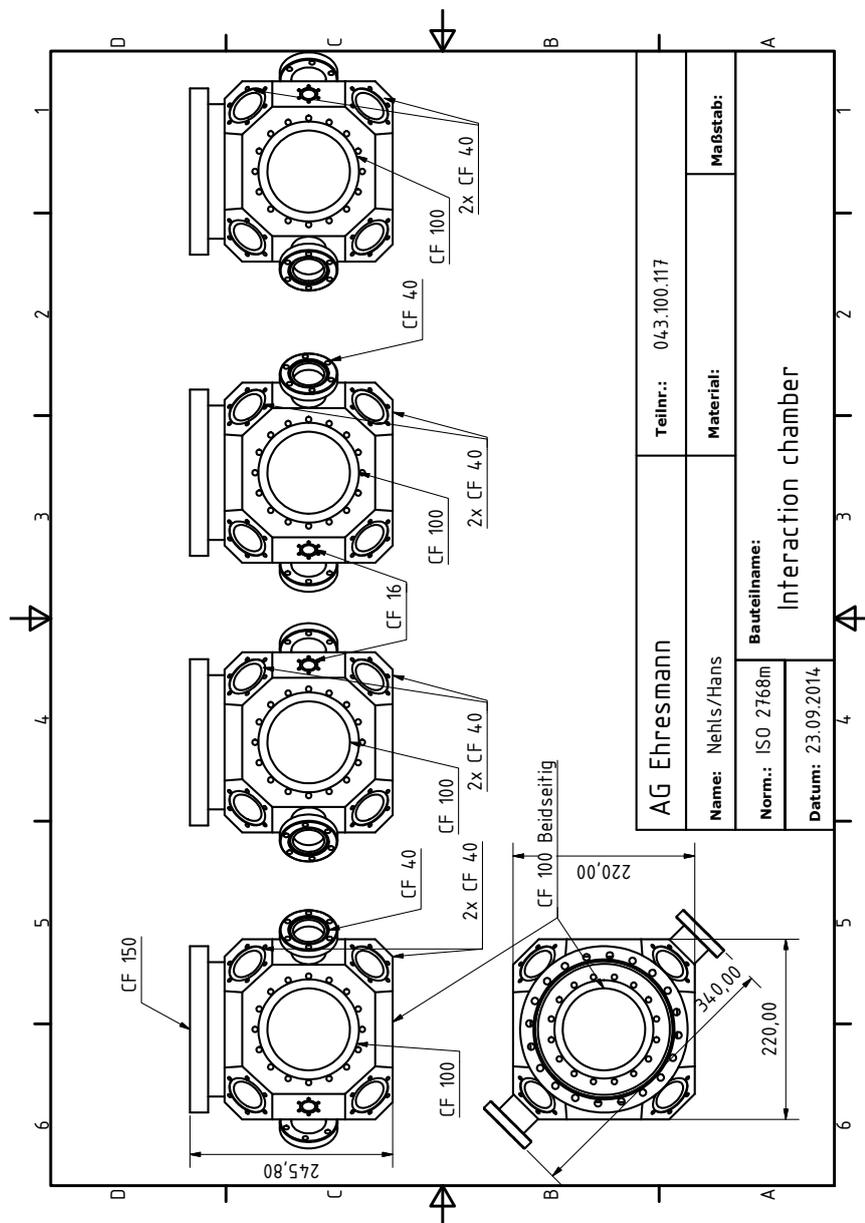


Abbildung 6.1: Technische Zeichnung der konstruierten Interaktionskammer.

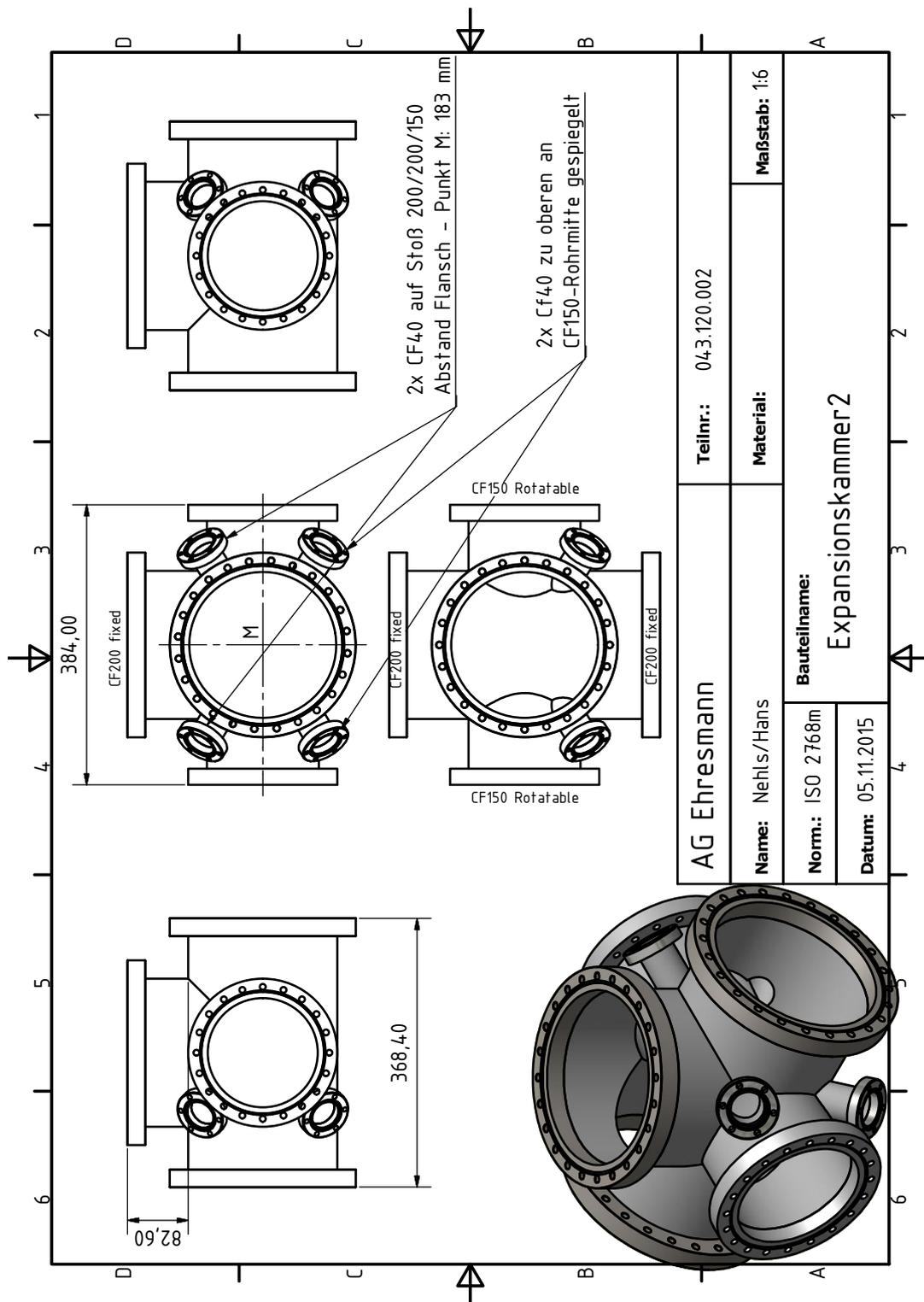


Abbildung 6.2: Technische Zeichnung der Expansionskammer für die Clusterherstellung.

Technische Zeichnungen der Clusterquelle

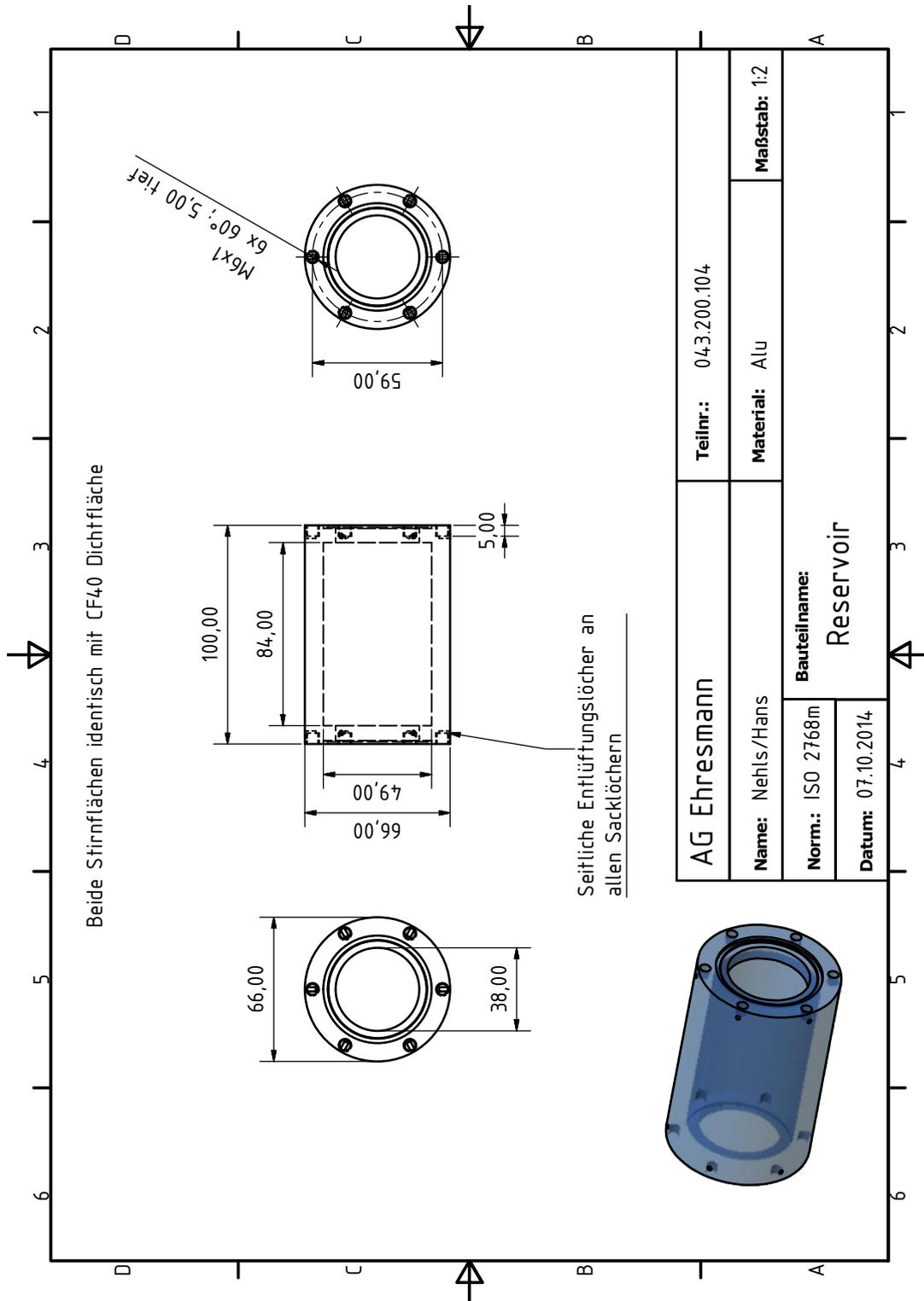


Abbildung 6.3: Technische Zeichnung des Clusterquellen-Reservoirs.

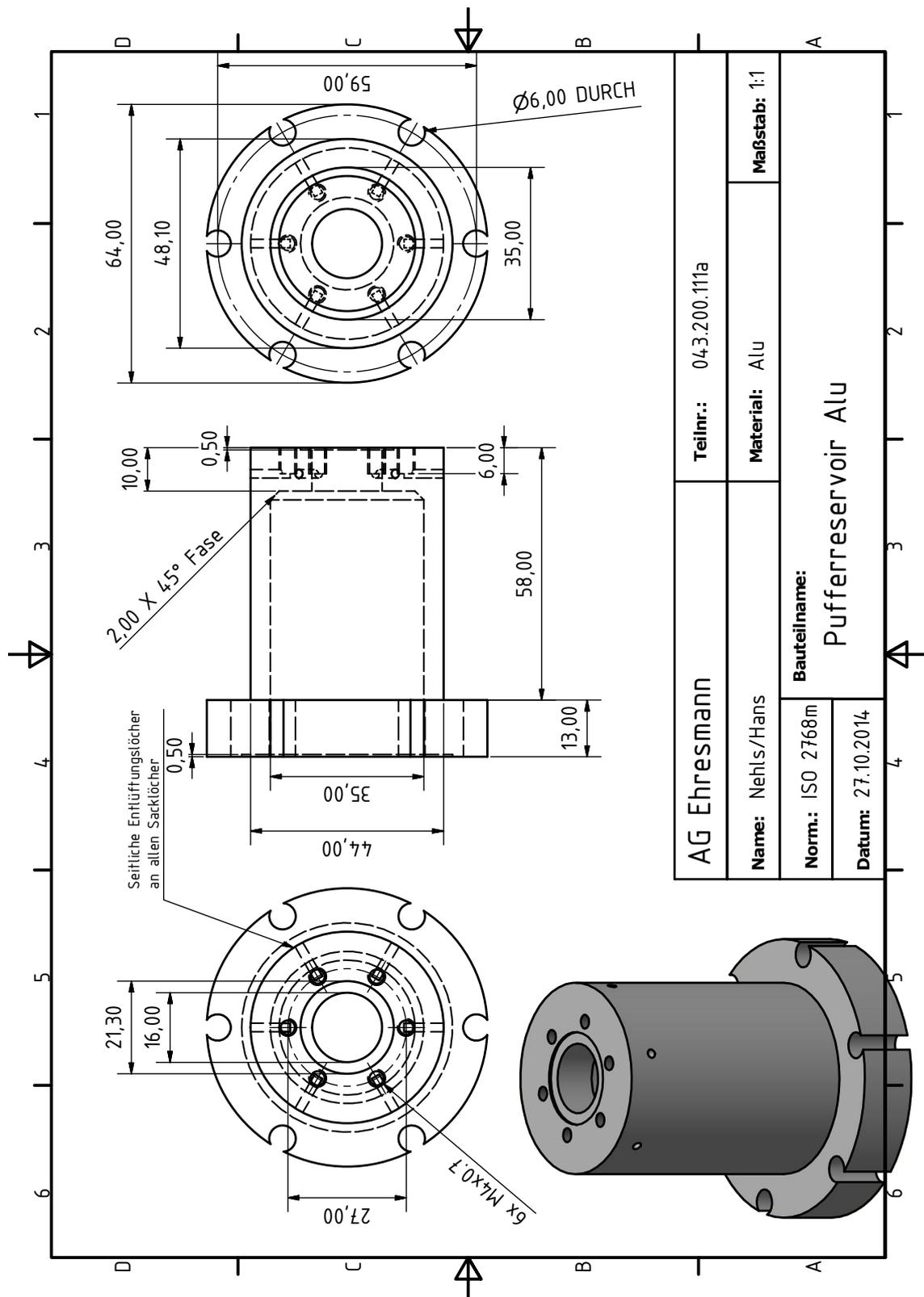


Abbildung 6.4: Technische Zeichnung des Clusterquellen-Pufferreservoirs.

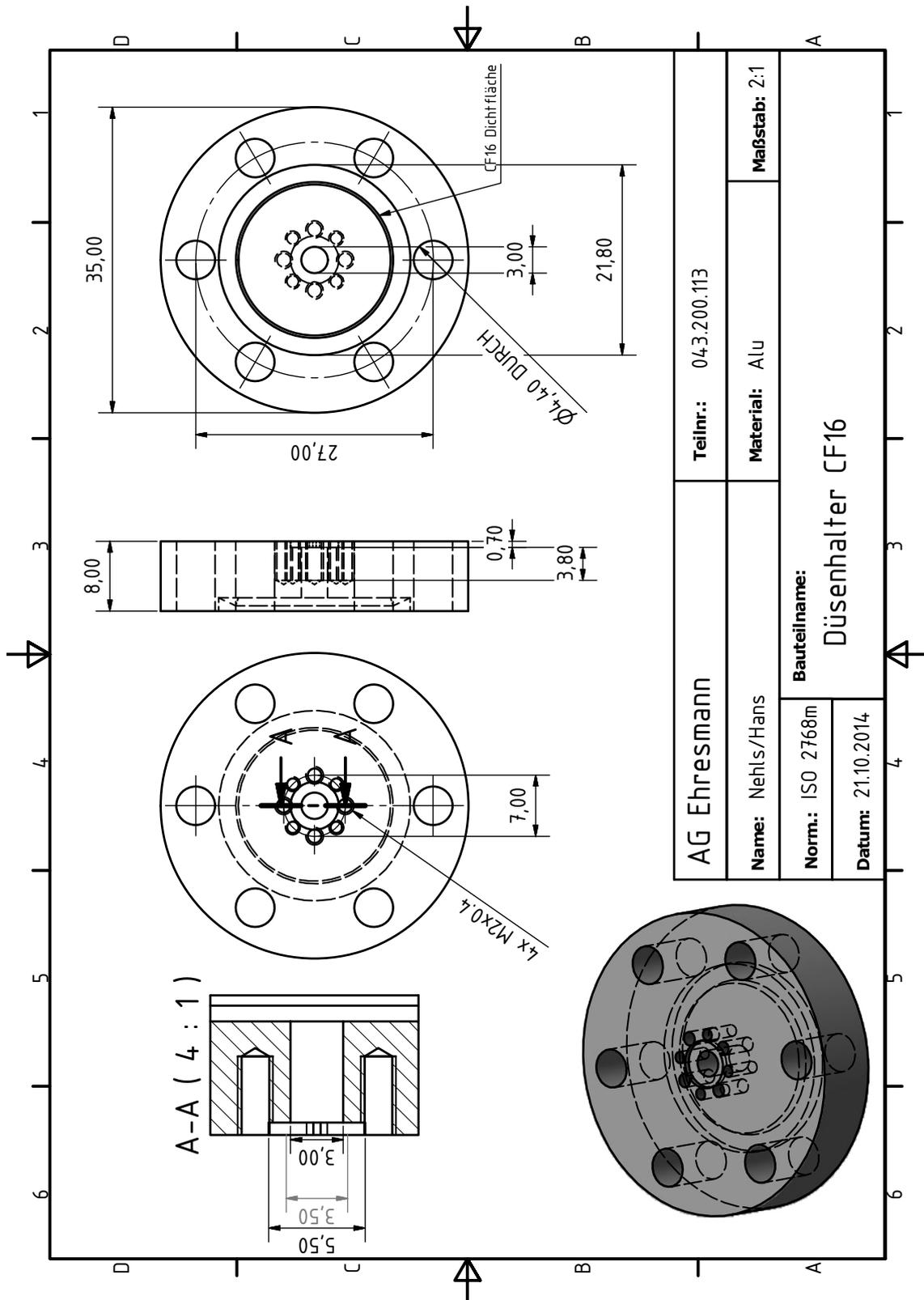


Abbildung 6.5: Technische Zeichnung des Düsenhalters.

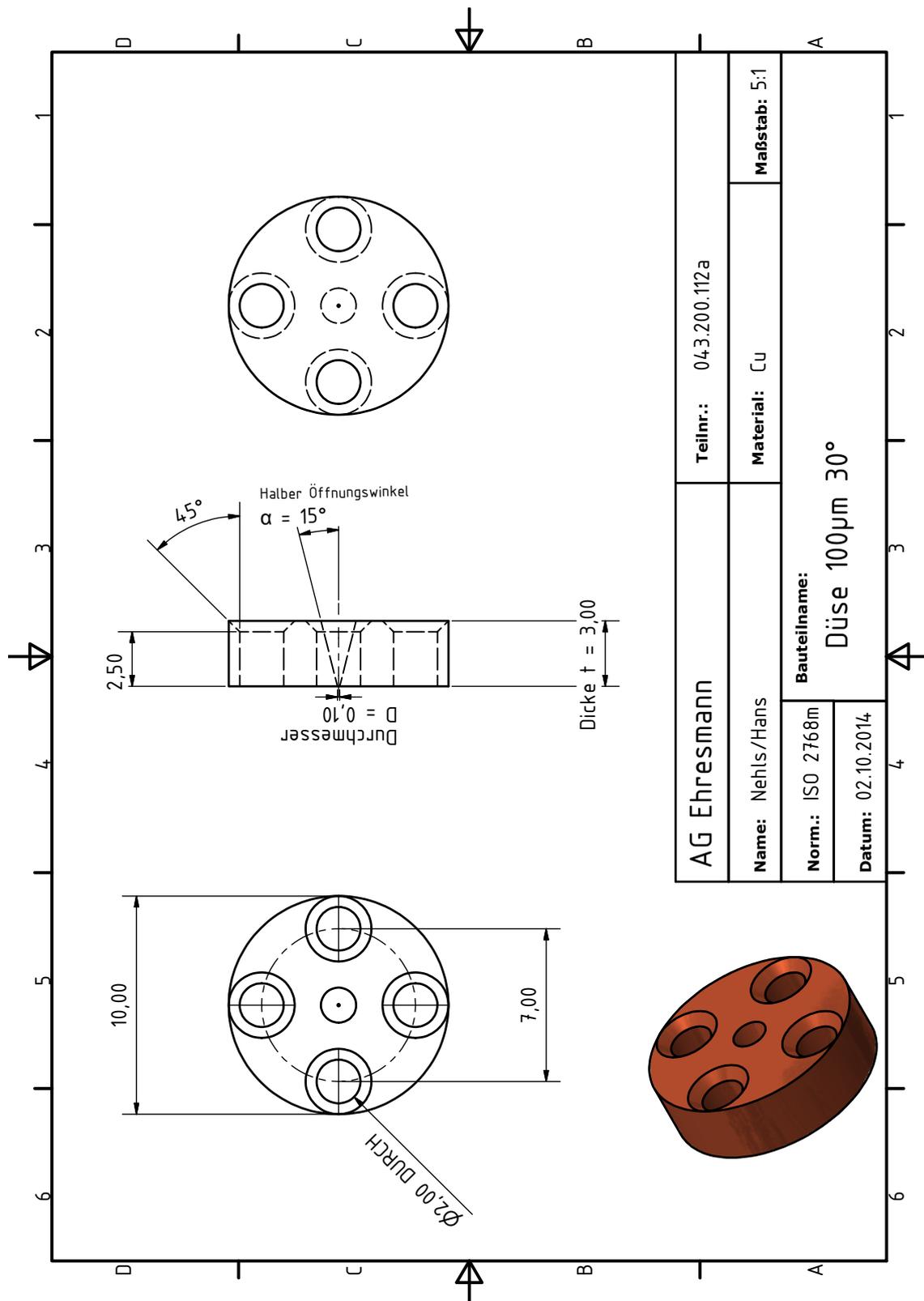


Abbildung 6.6: Technische Zeichnung der Düse.

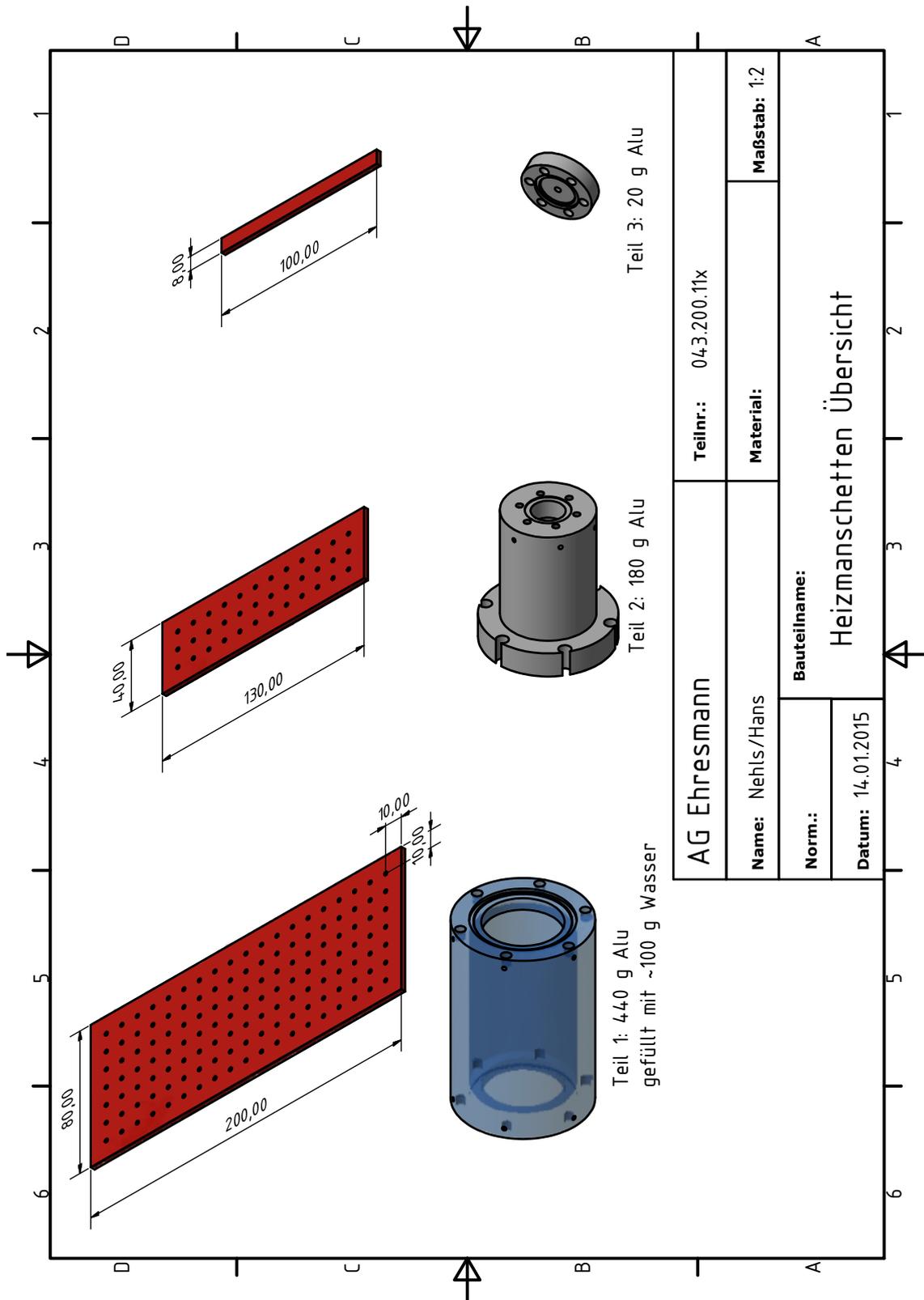


Abbildung 6.7: Technische Zeichnung der verwendeten Heizmanschetten.

Schaltskizzen

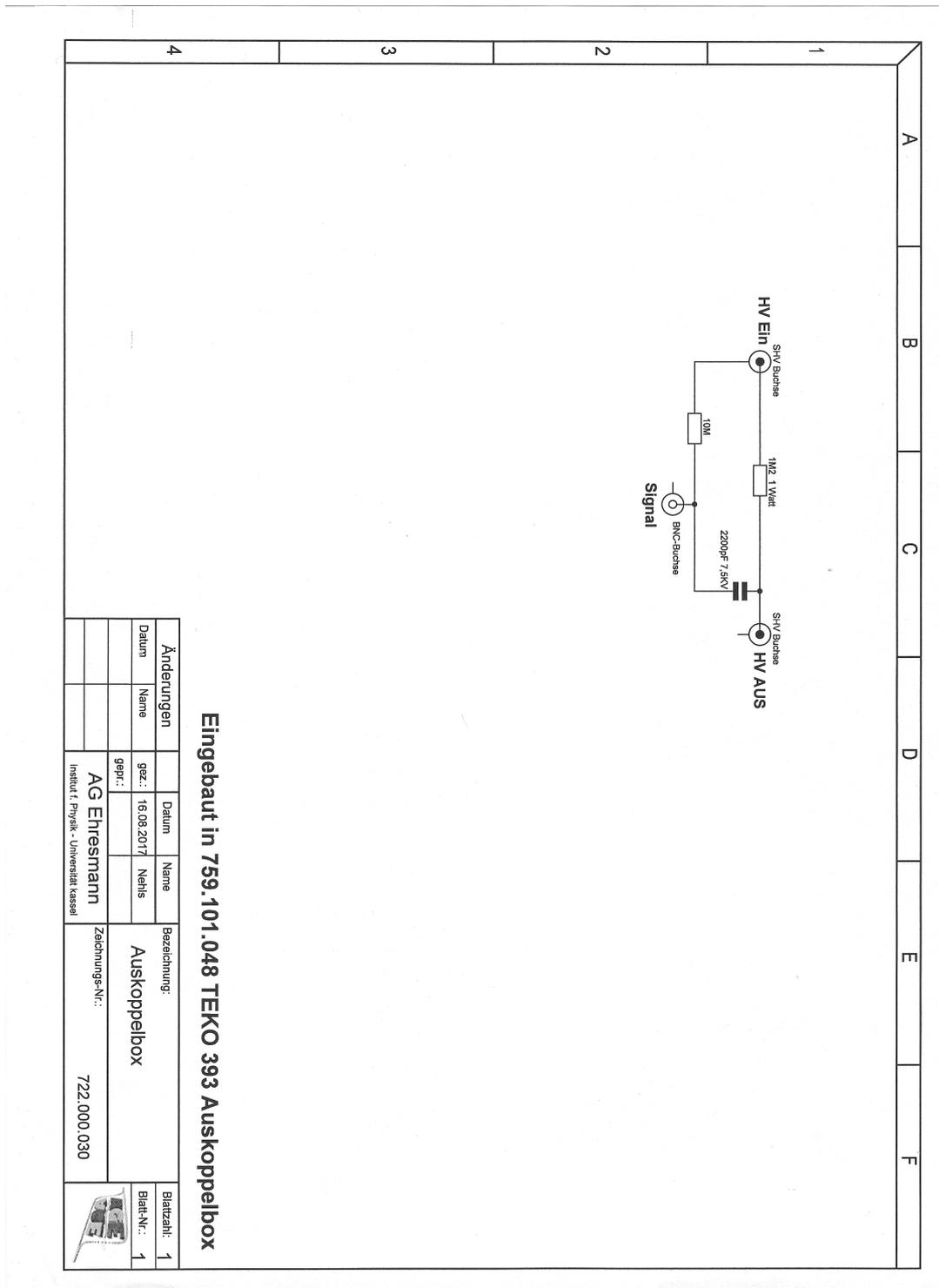


Abbildung 6.8: Schaltskizze einer Box zur kapazitiven Auskopplung von Signalen aus einer Hochspannung.

# Literaturverzeichnis

- [AAP90] Aksela, H., S. Aksela, H. Pulkkinen, A. Kivimäki und O.-P. Sairanen. *Shake Processes in Auger Decay of Resonantly Excited States of Rare Gases*. Physica Scripta, 41, 425 (1990).
- [ADK11] Averbukh, V., P. Demekhin, P. Kolorenč, S. Scheit, S. D. Stoychev, A. I. Kuleff, Y.-C. Chiang, K. Gokhberg, S. Kopelke, N. Sisourat und L. S. Cederbaum. *Interatomic electronic decay processes in singly and multiply ionized clusters*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 183, 36 (2011).
- [AIH06] Aoto, T., K. Ito, Y. Hikosaka, E. Shigemasa, F. Penent und P. Lablanquie. *Properties of resonant interatomic Coulombic decay in Ne dimers*. Physical Review Letters, 97, 243401 (2006).
- [AMC04] Averbukh, V., I. B. Müller und L. S. Cederbaum. *Mechanism of interatomic coulombic decay in clusters*. Physical Review Letters, 93, 263002 (2004).
- [AMF11] Arion, T., M. Mucke, M. Förstel, A. M. Bradshaw und U. Hergenhahn. *Interatomic Coulombic decay in mixed NeKr clusters*. The Journal of Chemical Physics, 134, 074306 (2011).
- [AOF08] Aziz, E. F., N. Ottosson, M. Faubel, I. V. Hertel und B. Winter. *Interaction between liquid water and hydroxide revealed by core-hole de-excitation*. Nature, 455, 89 (2008).
- [AOS15] Alizadeh, E., T. M. Orlando und L. Sanche. *Biomolecular damage induced by ionizing radiation: the direct and indirect effects of low-energy electrons on DNA*. Annual Review of Physical Chemistry, 66, 379 (2015).
- [Bal03] Ball, P. *H<sub>2</sub>O: Biographie des Wassers*. Piper, München and Zürich, 2. Auflage (2003).
- [Bal08] Ball, P. *Water – an enduring mystery*. Nature, 452, 291 (2008).
- [Bar07] Barth, S. *Untersuchung des Interatomaren Coulomb-Zerfalls in schwach gebundenen Systemen*. Dissertation, Technische Universität, Berlin (2007).
- [BFF96] Björneholm, O., F. Federmann, F. Fössing, T. Möller und P. Stampfli. *Core level binding energy shifts and polarization screening: A combined experimental and theoretical study of argon clusters*. The Journal of Chemical Physics, 104, 1846 (1996).
- [BFK99] Björneholm, O., F. Federmann, S. Kakar und T. Möller. *Between vapor and ice: Free water clusters studied by core level spectroscopy*. The Journal of Chemical Physics, 111, 546 (1999).
- [BFM05] Bradeanu, I. L., R. Flesch, M. Meyer, H.-W. Jochims und E. Rühl. *Radiative relaxation in 2p-excited argon clusters*. The European Physical Journal D, 36, 173 (2005).
- [BJ96] Bransden, B. H. und C. J. Joachain. *Physics of atoms and molecules*. Longman, Essex (1996).
- [BJM05] Barth, S., S. Joshi, S. Marburger, V. Ulrich, A. Lindblad, G. Ohrwall, O. Björneholm und U. Hergenhahn. *Observation of resonant interatomic Coulombic decay in Ne clusters*. The Journal of Chemical Physics, 122, 241102 (2005).
- [BK96] Buck, U. und R. Krohne. *Cluster size determination from diffractive He atom scattering*. The Journal of Chemical Physics, 105, 5408 (1996).

- [BKB00] Bowron, D. T., M. H. Krisch, A. C. Barnes, J. L. Finney, A. Kaprolat und M. Lorenzen. *X-ray-Raman scattering from the oxygen K edge in liquid and solid H<sub>2</sub>O*. Physical Review B, 62, R9223 (2000).
- [BMK06] Barth, S., S. Marburger, O. Kugeler, V. Ulrich, S. Joshi, A. M. Bradshaw und U. Hergenbahn. *The efficiency of Interatomic Coulombic Decay in Ne clusters*. Chemical Physics, 329, 246 (2006).
- [BMM86] Banna, M. S., B. H. McQuaide, R. Malutzki und V. Schmidt. *The photoelectron spectrum of water in the 30 to 140 eV photon energy range*. The Journal of Chemical Physics, 84, 4739 (1986).
- [Bou00] Boudaïffa, B. *Resonant Formation of DNA Strand Breaks by Low-Energy (3 to 20 eV) Electrons*. Science, 287, 1658 (2000).
- [BOU09] Barth, S., M. Oncak, V. Ulrich, M. Mucke, T. Lischke, P. Slavíček und U. Hergenbahn. *Valence ionization of water clusters: from isolated molecules to bulk*. The Journal of Physical Chemistry A, 113, 13519 (2009).
- [BPZ14] Buck, U., C. C. Pradzynski, T. Zeuch, J. M. Dieterich und B. Hartke. *A size resolved investigation of large water clusters*. Physical Chemistry Chemical Physics, 16, 6859 (2014).
- [BS77] Bethe, H. A. und E. Salpeter. *Quantum Mechanics of One- and Two-electron Atoms*. Plenum Press, New York (1977).
- [BSS02] Bobbert, C., S. Schütte, C. Steinbach und U. Buck. *Fragmentation and reliable size distributions of large ammonia and water clusters*. The European Physical Journal D, 19, 183 (2002).
- [CAC99] Coreno, M., L. Avaldi, R. Camilloni, K. C. Prince, M. d. Simone, J. Karvonen, R. Colle und S. Simonucci. *Measurement and ab initio calculation of the Ne photoabsorption spectrum in the region of the K edge*. Physical Review A, 59, 2494 (1999).
- [CDZ85] Coletti, F., J. M. Debever und G. Zimmerer. *Time and spectrally resolved luminescence and relaxation processes in solid neon*. The Journal of Chemical Physics, 83, 49 (1985).
- [Cha17] Chaplin, M. *Water structure and science* (2017). URL [http://www1.lsbu.ac.uk/water/water\\_structure\\_science.html](http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_structure_science.html)(11.10.2017).
- [CME67] Codling, K., R. P. Madden und D. L. Ederer. *Resonances in the Photo-Ionization Continuum of Ne I (20-150 eV)*. Physical Review, 155, 26 (1967).
- [CRE10] Christen, W., K. Rademann und U. Even. *Supersonic beams at high particle densities: model description beyond the ideal gas approximation*. The Journal of Physical Chemistry A, 114, 11189 (2010).
- [CZT97] Cederbaum, L. S., J. Zobeley und F. Tarantelli. *Giant Intermolecular Decay and Fragmentation of Clusters*. Physical Review Letters, 79, 4778 (1997).
- [Dem05] Demtröder, W. *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 3. Auflage (2005).
- [DES17] DESY. *How does a synchrotron radiation source work?* (2017). URL [http://photon-science.desy.de/research/students\\_\\_teaching/primers/synchrotron\\_radiation/index\\_eng.html](http://photon-science.desy.de/research/students__teaching/primers/synchrotron_radiation/index_eng.html)(08.11.2017).
- [DP94] Didenko, Y. T. und S. P. Pugach. *Spectra of Water Sonoluminescence*. The Journal of Physical Chemistry, 98, 9742 (1994).
- [DTFN85] Dutuit, O., A. Tabche-Fouhaile, I. Nenner, H. Frohlich und P. M. Guyon. *Photodissociation processes of water vapor below and above the ionization potential*. The Journal of Chemical Physics, 83, 584 (1985).
- [EDK09] Ehresmann, A., P. V. Demekhin, W. Kielich, I. Haar, M. A. Schlüter, V. L. Sukhorukov und H. Schmorranzer. *Predominant dissociation of the CO\* (D<sup>2</sup>Π)<sub>n</sub>(d/s)σ Rydberg states into atomic excited Rydberg fragments with the same effective principal quantum number*. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 42, 165103 (2009).

- [EGL47] Elder, F. R., A. M. Gurewitsch, R. V. Langmuir und H. C. Pollock. *Radiation from Electrons in a Synchrotron*. Physical Review, 71, 829 (1947).
- [EKK84] Echt, O., D. Kreisle, M. Knapp und E. Recknagel. *Evolution of "magic numbers" in mass spectra of water clusters*. Chemical Physics Letters, 108, 401 (1984).
- [FAH13] Förstel, M., T. Arion und U. Hergenhahn. *Measuring the efficiency of interatomic coulombic decay in Ne clusters*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 191, 16 (2013).
- [Fan61] Fano, U. *Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts*. Physical Review, 124, 1866 (1961).
- [Fas16] Fasshauer, E. *Non-nearest neighbour ICD in clusters*. New Journal of Physics, 18, 043028 (2016).
- [FBB94] Federmann, F., O. Björneholm, A. Beutler und T. Möller. *Resonant x-ray absorption of neon clusters: The influence of cluster size on the character of core excited states*. Physical Review Letters, 73, 1549 (1994).
- [FKKG14] Flesch, R., N. Kosugi, A. Knop-Gericke und E. Rühl. *2s-Excitation and Photoionization of Neon Clusters*. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 228, 387 (2014).
- [FLS96] Feynman, R. P., R. B. Leighton und M. L. Sands. *Quantenmechanik. Vorlesungen über Physik*. Oldenbourg, München, 3. Auflage (1996).
- [FMA11] Förstel, M., M. Mucke, T. Arion, A. M. Bradshaw und U. Hergenhahn. *Autoionization mediated by electron transfer*. Physical Review Letters, 106, 033402 (2011).
- [FMB10] Falta, J., T. Möller und F. Beckmann. *Forschung mit Synchrotronstrahlung*. Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 1. Auflage (2010).
- [FND15] Förstel, M., M. Neustetter, S. Denifl, F. Lelievre und U. Hergenhahn. *A source for microhydrated biomolecules*. The Review of Scientific Instruments, 86, 073103 (2015).
- [För48] Förster, T. *Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz*. Annalen der Physik, 437, 55 (1948).
- [För12] Förstel, M. *Investigation of non-local autoionization processes in rare gas clusters*. Dissertation, Technische Universität, Berlin (2012).
- [Fra76] Franks, F., Editor. *Water: A Comprehensive Treatise*. Plenum Press, New York, 3. Auflage (1976).
- [Fra95] Franks, F., Editor. *The Physics and Physical Chemistry of Water*, Volume 1 of *Water, A Comprehensive Treatise*. Springer, Boston, MA (1995).
- [Fri90] Friedrich, H. *Theoretische Atomphysik*. Springer, Berlin and Heidelberg (1990).
- [Fug78] Fugol', I. Y. *Excitons in rare-gas crystals*. Advances in Physics, 27, 1 (1978).
- [Ger75] German, K. R. *Direct measurement of the radiative lifetimes of the  $A^2\Sigma^+(V'=0)$  states of OH and OD*. The Journal of Chemical Physics, 62, 2584 (1975).
- [GGK84] Gaethke, R., P. Gürtler, R. Kink, E. Roick und G. Zimmerer. *Vibrational Relaxation and Hot Luminescence of  $Ne_2^*$  Centers in Solid Neon*. physica status solidi (b), 124, 335 (1984).
- [GIH13] Gejo, T., T. Ikegami, K. Honma, J. R. Harries und Y. Tamenori. *Fluorescence decay processes following resonant 2p photoexcitation of Ar atoms and clusters studied using a time-resolved fluorescence and photoion coincidence technique*. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 46, 075102 (2013).
- [GIT07] Gejo, T., M. Iseda, T. Tamura, K. Honma, J. R. Harries und Y. Tamenori. *Investigation of the 2p ionization threshold region of Ar clusters by observation of the fluorescence lifetime*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 155, 119 (2007).

- [GKK14] Gokhberg, K., P. Kolorenč, A. I. Kuleff und L. S. Cederbaum. *Site- and energy-selective slow-electron production through intermolecular Coulombic decay*. Nature, 505, 661 (2014).
- [GMJS10] Glass-Maujean, M., C. Jungen, H. Schmoranzner, A. Knie, I. Haar, R. Hentges, W. Kielich, K. Jänkälä und A. Ehresmann. *H<sub>2</sub> superexcited states: experimental and theoretical characterization of their competing decay-channel fluorescence, dissociation, and ionization*. Physical Review Letters, 104, 183002 (2010).
- [GO11] Grieves, G. A. und T. M. Orlando. *Intermolecular coulomb decay at weakly coupled heterogeneous interfaces*. Physical Review Letters, 107, 016104 (2011).
- [GSK77] Gürtler, P., V. Saile und E. E. Koch. *Rydberg series in the absorption spectra of H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O in the vacuum ultraviolet*. Chemical Physics Letters, 51, 386 (1977).
- [Hab85] Haberland, H. *A model for the process happening in a rare-gas cluster after ionization*. Surface Science, 156, 305 (1985).
- [Hab94] Haberland, H., Editor. *Clusters of Atoms and Molecules*. Springer, Berlin, Heidelberg (1994).
- [Hag81] Hagena, O. F. *Nucleation and Growth of Clusters in Expanding Nozzle Flows*. Surface Science, 106, 101 (1981).
- [Hag92] Hagena, O. F. *Cluster ion sources*. Review of Scientific Instruments, 63, 2374 (1992).
- [Ham06] Hamamatsu Photonics. *MCP Assembly Technical Information*. Shimokanzo, Japan (2006).
- [Han13] Hans, A. *Zerfallsuntersuchungen an Edelgasclustern und Aufbau eines Detektors für Strahlung von 40 bis 120 nm und Charakterisierung durch Messung elektronenstoßangeregter Fluoreszenz*. Diplomarbeit, Universität Kassel, Kassel (2013).
- [HBF17] Hans, A., L. Ben Ltaief, M. Förstel, P. Schmidt, C. Ozga, P. Reiß, X. Holzapfel, C. Küstner-Wetekam, F. Wiegandt, F. Trinter, U. Hergenahhn, T. Jahnke, R. Dörner, A. Ehresmann, P. V. Demekhin und A. Knie. *Fluorescence cascades evoked by resonant interatomic Coulombic decay of inner-valence excited neon clusters*. Chemical Physics, 482, 165 (2017).
- [Her11] Hergenahhn, U. *Interatomic and intermolecular coulombic decay: The early years*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 184, 78 (2011).
- [Her12] Hergenahhn, U. *Production of low kinetic energy electrons and energetic ion pairs by Intermolecular Coulombic Decay*. International journal of radiation biology, 88, 871 (2012).
- [HH66] Herzberg, G. und K.-P. Huber. *Molecular spectra and molecular structure*. Van Nostrand Reinhold, New York (1966).
- [Hin08] Hinterberger, F. *Physik der Teilchenbeschleuniger und Ionenoptik*. Springer, Berlin, Heidelberg (2008).
- [HKC82] Hermann, V., B. D. Kay und A. W. Castleman. *Evidence for the existence of structures in gas-phase homomolecular clusters of water*. Chemical Physics, 72, 185 (1982).
- [HKF16] Hans, A., A. Knie, M. Förstel, P. Schmidt, P. Reiß, C. Ozga, U. Hergenahhn und A. Ehresmann. *Determination of absolute cross sections for cluster-specific decays*. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 49, 105101 (2016).
- [HKK70] Haensel, R., G. Keitel, C. Kunz und P. Schreiber. *Line Shapes in Soft X-Ray Absorption Spectra of Solidified Rare Gases*. Physical Review Letters, 25, 208 (1970).
- [HKP16] Huang, C., V. V. Kresin, A. Pysanenko und M. Fárnik. *Water cluster fragmentation probed by pickup experiments*. The Journal of Chemical Physics, 145, 104304 (2016).
- [HKR02] Hergenahhn, U., A. Kolmakov, M. Riedler, A. de Castro, O. Löpfken und T. Möller. *Observation of excitonic satellites in the photoelectron spectra of Ne and Ar clusters*. Chemical Physics Letters, 351, 235 (2002).

- [HKS15] Hans, A., A. Knie, P. Schmidt, L. Ben Ltaief, C. Ozga, P. Reiß, H. Huckfeldt, M. Förstel, U. Hergenbahn und A. Ehresmann. *Lyman-series emission after valence and core excitation of water vapor*. Physical Review A, 92, 032511 (2015).
- [HL07] Hill, W. T. und C. H. Lee. *Light-matter interaction*. Wiley-VCH, Weinheim (2007).
- [HMM95] Hayaishi, T., E. Murakami, Y. Morioka, E. Shigemasa, A. Yagishita und F. Koike. *Decay channels following 1s photoexcitation of neon*. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 28, 1411 (1995).
- [HO72] Hagena, O. F. und W. Obert. *Cluster Formation in Expanding Supersonic Jets: Effect of Pressure, Temperature, Nozzle Size, and Test Gas*. The Journal of Chemical Physics, 56, 1793 (1972).
- [HOS10] Higuchi, I., T. Ouchi, K. Sakai, H. Fukuzawa, X.-J. Liu, K. Ueda, H. Iwayama, K. Nagaya, M. Yao, D. Ding, D. Zhang, Y. Tamenori und N. Saito. *Radiative charge transfer and interatomic Coulombic decay following direct double photoionization of neon dimers*. Journal of Physics: Conference Series, 235, 012015 (2010).
- [HOS17] Hans, A., C. Ozga, R. Seidel, P. Schmidt, T. Ueltzhöffer, X. Holzappel, P. Wenzel, P. Reiß, M. N. Pohl, I. Unger, E. F. Aziz, A. Ehresmann, P. Slavíček, B. Winter und A. Knie. *Optical Fluorescence Detected from X-ray Irradiated Liquid Water*. The Journal of Physical Chemistry B, 121, 2326 (2017).
- [HPF01] Hjelte, I., M. N. Piancastelli, R. F. Fink, O. Björneholm, M. Bässler, R. Feifel, A. Giertz, H. Wang, K. Wiesner, A. Ausmees, C. Miron, S. L. Sorensen und S. Svensson. *Evidence for ultra-fast dissociation of molecular water from resonant Auger spectroscopy*. Chemical Physics Letters, 334, 151 (2001).
- [HRM03] Hergenbahn, U., A. Rüdell, K. Maier, A. M. Bradshaw, R. F. Fink und A. T. Wen. *The resonant Auger spectra of formic acid, acetaldehyde, acetic acid and methyl formate*. Chemical Physics, 289, 57 (2003).
- [HSH18] Hans, A., V. Stumpf, X. Holzappel, F. Wiegandt, P. Schmidt, C. Ozga, P. Reiß, L. Ben Ltaief, C. Küstner-Wetekam, T. Jahnke, P. V. Demekhin, A. Ehresmann, K. Gokhberg und A. Knie. *Direct Evidence for Radiative Charge Transfer after Inner-Shell Excitation and Ionization of Large Clusters*. New Journal of Physics, 20, 012001 (2018).
- [ICD17] ICD-Forschergruppe FOR 1789. *Interatomic (Intermolecular) Coulombic Decay and Related Phenomena: Bibliography* (2017). URL [http://www.pci.uni-heidelberg.de/tc/usr/icd/ICD.refbase.html\(08.11.2017\)](http://www.pci.uni-heidelberg.de/tc/usr/icd/ICD.refbase.html(08.11.2017)).
- [IML15] Iskandar, W., J. Matsumoto, A. Leredde, X. Fléchar, B. Gervais, S. Guillous, D. Hennecart, A. Méry, J. Rangama, C. L. Zhou, H. Shiromaru und A. Cassimi. *Interatomic Coulombic decay as a new source of low energy electrons in slow ion-dimer collisions*. Physical Review Letters, 114, 033201 (2015).
- [INF16] Iablonskyi, D., K. Nagaya, H. Fukuzawa, K. Motomura, Y. Kumagai, S. Mondal, T. Tachibana, T. Takanashi, T. Nishiyama, K. Matsunami, P. Johnsson, P. Piseri, G. Sansone, A. Dubrouil, M. Reduzzi, P. Carpeggiani, C. Vozzi, M. Devetta, M. Negro, F. Calegari, A. Trabattoni, M. C. Castrovilli, D. Faccialà, Y. Ovcharenko, T. Möller, M. Mudrich, F. Stienkemeier, M. Coreno, M. Alagia, B. Schütte, N. Berrah, A. I. Kuleff, G. Jabbari, C. Callegari, O. Plekan, P. Finetti, C. Spezzani, E. Ferrari, E. Allaria, G. Penco, C. Serpico, G. de Ninno, I. Nikolov, B. Diviacco, S. Di Mitri, L. Giannessi, K. C. Prince und K. Ueda. *Slow Interatomic Coulombic Decay of Multiply Excited Neon Clusters*. Physical Review Letters, 117, 276806 (2016).
- [Jah05] Jahnke, T. *Interatomic Coulombic Decay*. Dissertation, Goethe-Universität, Frankfurt am Main (2005).
- [Jah15] Jahnke, T. *Interatomic and intermolecular Coulombic decay: The coming of age story*. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 48, 082001 (2015).
- [JB78] Johnsen, R. und M. A. Biondi. *Measurements of radiative charge-transfer reactions of doubly and singly charged rare-gas ions with rare-gas atoms at thermal energies*. Physical Review A, 18, 996 (1978).

- [JCS04] Jahnke, T., A. Czasch, M. Schöffler, S. Schössler, A. Knapp, M. Käs, J. Titze, C. Wimmer, K. Kreidi, R. Grisenti, A. Staudte, O. Jagutzki, U. Hergenhahn, H. Schmidt-Böcking und R. Dörner. *Experimental Observation of Interatomic Coulombic Decay in Neon Dimers*. Physical Review Letters, 93, 163401 (2004).
- [JCS07] Jahnke, T., A. Czasch, M. Schöffler, S. Schössler, M. Käs, J. Titze, K. Kreidi, R. E. Grisenti, A. Staudte, O. Jagutzki, L. P. H. Schmidt, T. Weber, H. Schmidt-Böcking, K. Ueda und R. Dörner. *Experimental separation of virtual photon exchange and electron transfer in interatomic coulombic decay of neon dimers*. Physical Review Letters, 99, 153401 (2007).
- [JMM93] Joppien, M., R. Möller und T. Möller. *Excitation and decay processes in helium clusters studied by fluorescence spectroscopy*. Zeitschrift für Physik D: Atoms, Molecules and Clusters, 26, 175 (1993).
- [Joh02] Johnston, R. L. *Atomic and molecular clusters*. Taylor & Francis, London (2002).
- [JSH10] Jahnke, T., H. Sann, T. Havermeier, K. Kreidi, C. Stuck, M. Meckel, M. Schöffler, N. Neumann, R. Wallauer, S. Voss, A. Czasch, O. Jagutzki, A. Malakzadeh, F. Afaneh, T. Weber, H. Schmidt-Böcking und R. Dörner. *Ultrafast energy transfer between water molecules*. Nature Physics, 6, 139 (2010).
- [Kaa17] Kaatze, U. *Wasser - ein besonderer Stoff*. Physik Journal, 16(Okttober) (2017).
- [KCK93] Karnbach, R., M. C. Castex, J. W. Keto, M. Joppien, J. Wörmer, G. Zimmerer und T. Möller. *Excited state dynamics of  $Kr_N$  clusters probed with time- and energy-resolved photoluminescence methods*. Chemical Physics Letters, 203, 248 (1993).
- [KCR06] Kivimäki, A., M. Coreno, R. Richter, J. Á. Ruiz, E. M. García, M. d. Simone, V. Feyer, G. Vall-Ilosera und K. C. Prince. *Fluorescence emission following core excitations in the water molecule*. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 39, 1101 (2006).
- [KFS13] Kimura, M., H. Fukuzawa, K. Sakai, S. Mondal, E. Kukk, Y. Kono, S. Nagaoka, Y. Tamenori, N. Saito und K. Ueda. *Efficient site-specific low-energy electron production via interatomic Coulombic decay following resonant Auger decay in argon dimers*. Physical Review A, 87 (2013).
- [KGC09] Kopelke, S., K. Gokhberg, L. S. Cederbaum und V. Averbukh. *Calculation of resonant interatomic Coulombic decay widths of inner-valence-excited states delocalized due to inversion symmetry*. The Journal of Chemical Physics, 130, 144103 (2009).
- [KGS13] Kim, H.-K., H. Gassert, M. Schöffler, J. N. Titze, M. Waitz, J. Voigtsberger, F. Trinter, J. Becht, A. Kalinin, N. Neumann, C. L. Zhou, L. P. H. Schmidt, O. Jagutzki, A. Czasch, H. Merabet, H. Schmidt-Böcking, T. Jahnke, A. Cassimi und R. Dörner. *Ion-impact-induced interatomic Coulombic decay in neon and argon dimers*. Physical Review A, 88, 71 (2013).
- [KHF14] Knie, A., A. Hans, M. Förstel, U. Hergenhahn, P. Schmidt, P. Reiß, C. Ozga, B. Kambs, F. Trinter, J. Voigtsberger, D. Metz, T. Jahnke, R. Dörner, A. I. Kuleff, L. S. Cederbaum, P. V. Demekhin und A. Ehresmann. *Detecting ultrafast interatomic electronic processes in media by fluorescence*. New Journal of Physics, 16, 102002 (2014).
- [Kir16] Kircher, M. *Zeitaufgelöste Messung des Interatomic Coulombic Decays an kleinen Helium-Clustern*. Masterarbeit, Goethe-Universität, Frankfurt am Main (2016).
- [KIS14] Knie, A., M. Ilchen, P. Schmidt, P. Reiß, C. Ozga, B. Kambs, A. Hans, N. Mücklich, S. A. Galitskiy, L. Glaser, P. Walter, J. Viehhaus, A. Ehresmann und P. V. Demekhin. *Angle-resolved study of resonant Auger decay and fluorescence emission processes after core excitations of the terminal and central nitrogen atoms in  $N_2O$* . Physical Review A, 90, 013416 (2014).
- [KJW08] Kreidi, K., T. Jahnke, T. Weber, T. Havermeier, X. Liu, Y. Morisita, S. Schössler, L. P. H. Schmidt, M. Schöffler, M. Odenweller, N. Neumann, L. Foucar, J. Titze, B. Ulrich, F. Sturm, C. Stuck, R. Wallauer, S. Voss, I. Lauter, H. K. Kim, M. Rudloff, H. Fukuzawa, G. Prümper, N. Saito, K. Ueda, A. Czasch, O. Jagutzki, H. Schmidt-Böcking, S. D. Stoychev, P. V. Demekhin und R. Dörner. *Relaxation processes following 1s photoionization and Auger decay in  $Ne_2$* . Physical Review A, 78, 043422 (2008).

- [KL83] Kuhs, W. F. und M. S. Lehmann. *The structure of the ice Ih by neutron diffraction*. The Journal of Physical Chemistry, 87, 4312 (1983).
- [KOK04] Kato, M., T. Odagiri, K. Kodama, M. Murata, K. Kameta und N. Kouchi. *Doubly excited states of water in the inner valence range*. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 37, 3127 (2004).
- [KPF16] Kočišek, J., A. Pysanenko, M. Fárnik und J. Fedor. *Microhydration Prevents Fragmentation of Uracil and Thymine by Low-Energy Electrons*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 7, 3401 (2016).
- [KPH16] Knie, A., M. Patanen, A. Hans, I. D. Petrov, J. D. Bozek, A. Ehresmann und P. V. Demekhin. *Angle-Resolved Auger Spectroscopy as a Sensitive Access to Vibronic Coupling*. Physical Review Letters, 116, 193002 (2016).
- [KRR15] Kramida, A., Y. Ralchenko, J. Reader und NIST ASD Team. *NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.3)* (2015). URL [http://physics.nist.gov/asd\(09.11.2017\)](http://physics.nist.gov/asd(09.11.2017)).
- [KS01] Keutsch, F. N. und R. J. Saykally. *Water clusters: untangling the mysteries of the liquid, one molecule at a time*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 98, 10533 (2001).
- [KTS11] Kim, H.-K., J. Titze, M. Schöffler, F. Trinter, M. Waitz, J. Voigtsberger, H. Sann, M. Meckel, C. Stuck, U. Lenz, M. Odenweller, N. Neumann, S. Schössler, K. Ullmann-Pfleger, B. Ulrich, R. C. Fraga, N. Petridis, D. Metz, A. Jung, R. Grisenti, A. Czasch, O. Jagutzki, L. P. H. Schmidt, T. Jahnke, H. Schmidt-Böcking und R. Dörner. *Enhanced production of low energy electrons by alpha particle impact*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 108, 11821 (2011).
- [KYF06] Kitajima, M., H. Yoshida, A. D. Fanis, G. Prümper, U. Hergenhan, E. Kukk, T. Tanaka, K. Nakagawa, H. Tanaka, S. Fritzsche, I. P. Sazhina, N. M. Kabachnik und K. Ueda. *A study of inner-valence Auger transitions in Ne<sup>+</sup> induced by the resonant Auger decay of photoexcited Ne 1s<sup>-1</sup>np states*. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 39, 1299 (2006).
- [LAH07] Lablanquie, P., T. Aoto, Y. Hikosaka, Y. Morioka, F. Penent und K. Ito. *Appearance of interatomic Coulombic decay in Ar, Kr, and Xe homonuclear dimers*. The Journal of Chemical Physics, 127, 154323 (2007).
- [Lak10] Lakowicz, J. R. *Principles of fluorescence spectroscopy*. Springer, New York, NY, 3. ed., corr. 4. print Auflage (2010).
- [LCS96] Liu, K., J. D. Cruzan und R. J. Saykally. *Water Clusters*. Science, 271, 929 (1996).
- [LDB14] LaForge, A. C., M. Drabbels, N. B. Brauer, M. Coreno, M. Devetta, M. Di Fraia, P. Finetti, C. Grazioli, R. Katzy, V. Lyamayev, T. Mazza, M. Mudrich, P. O’Keeffe, Y. Ovcharenko, P. Piseri, O. Plekan, K. C. Prince, R. Richter, S. Stranges, C. Callegari, T. Möller und F. Stienkemeier. *Collective autoionization in multiply-excited systems: a novel ionization process observed in helium nanodroplets*. Scientific Reports, 4, 3621 (2014).
- [LLV00] Liebel, H., S. Lauer, F. Vollweiler, R. Müller-Albrecht, A. Ehresmann, H. Schmoranzler, G. Mentzel, K.-H. Schartner und O. Wilhelmi. *Neutral photodissociation of O<sub>2</sub> Rydberg states accompanied by changes of the Rydberg electron’s quantum numbers n and l*. Physics Letters A, 267, 357 (2000).
- [LMQ00] Langford, V. S., A. J. McKinley und T. I. Quickenden. *Luminescent Photoproducts in UV-Irradiated Ice*. Accounts of Chemical Research, 33, 665 (2000).
- [LPH00] Lablanquie, P., F. Penent, R. I. Hall, J. H. D. Eland, P. Bolognesi, D. Cooper, G. C. King, L. Avaldi, R. Camilloni, S. Stranges, M. Coreno, K. C. Prince, A. Mühleisen und M. Žitnik. *Observation and characterization of the fluorescence decay of the 2s2p<sup>6</sup>np <sup>1</sup>P<sup>o</sup> excited states of Ne*. Physical Review Letters, 84, 431 (2000).
- [LPP14] Lengyel, J., A. Pysanenko, V. Poterya, J. Kočišek und M. Fárnik. *Extensive water cluster fragmentation after low energy electron ionization*. Chemical Physics Letters, 612, 256 (2014).

- [LS86] Lee, L. C. und M. Suto. *Quantitative photoabsorption and fluorescence study of H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O at 50-190 nm*. Chemical Physics, 110, 161 (1986).
- [Lud01] Ludwig, R. *Water: From Clusters to the Bulk*. Angewandte Chemie International Edition, 40, 1808 (2001).
- [MAF15] Mucke, M., T. Arion, M. Förstel, T. Lischke und U. Hergenbahn. *Competition of inelastic electron scattering and Interatomic Coulombic Decay in Ne clusters*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 200, 232 (2015).
- [MBB10] Mucke, M., M. Braune, S. Barth, M. Förstel, T. Lischke, V. Ulrich, T. Arion, U. Becker, A. M. Bradshaw und U. Hergenbahn. *A hitherto unrecognized source of low-energy electrons in water*. Nature Physics, 6, 143 (2010).
- [MBB15] Müller, A., A. Borovik, T. Buhr, J. Hellhund, K. Holste, A. L. D. Kilcoyne, S. Klumpp, M. Martins, S. Ricz, J. Viehhaus und S. Schippers. *Observation of a four-electron Auger process in near-K-edge photoionization of singly charged carbon ions*. Physical Review Letters, 114, 013002 (2015).
- [MBC16] Markush, P., P. Bolognesi, A. Cartoni, P. Rousseau, S. Maclot, R. Delaunay, A. Domaracka, J. Kočíšek, M. C. Castrovilli, B. A. Huber und L. Avaldi. *The role of the environment in the ion induced fragmentation of uracil*. Physical Chemistry Chemical Physics, 18, 16721 (2016).
- [MBL93] Matich, A. J., M. G. Bakker, D. Lennon, T. I. Quickenden und C. G. Freeman. *Oxygen luminescence from UV-excited water (H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O) ices*. The Journal of Physical Chemistry, 97, 10539 (1993).
- [MBM15] Mobilio, S., F. Boscherini und C. Meneghini, Editoren. *Synchrotron Radiation: Basics, Methods and Applications*. Springer, Heidelberg (2015).
- [MC06] Müller, I. B. und L. S. Cederbaum. *Ionization and double ionization of small water clusters*. The Journal of Chemical Physics, 125, 204305 (2006).
- [MCK71] Moddeman, W. E., T. A. Carlson, M. O. Krause, B. P. Pullen, W. E. Bull und G. K. Schweitzer. *Determination of the K-LL Auger Spectra of N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, NO, H<sub>2</sub>O, and CO<sub>2</sub>*. The Journal of Chemical Physics, 55, 2317 (1971).
- [MDJ16] Magrakvelidze, M., R. De, M. H. Javani, M. E. Madjet, S. T. Manson und H. S. Chakraborty. *Coherence of Auger and inter-Coulombic decay processes in the photoionization of Ar@C<sub>60</sub> versus Kr@C<sub>60</sub>*. The European Physical Journal D, 70, 4778 (2016).
- [Met16] Metz, D. *Symmetriebrechung und Elektronenkorrelation während des asymmetrischen Zerfalls einer kernnahen Vakanz*. Dissertation, Goethe-Universität, Frankfurt am Main (2016).
- [MFL12] Mucke, M., M. Förstel, T. Lischke, T. Arion, A. M. Bradshaw und U. Hergenbahn. *Performance of a short "magnetic bottle" electron spectrometer*. The Review of Scientific Instruments, 83, 063106 (2012).
- [MJM93] Müller, R., M. Joppien und T. Möller. *Excitation and radiative decay of neutral and ionic Ar<sub>N</sub> clusters studied by fluorescence spectroscopy*. Zeitschrift für Physik D: Atoms, Molecules and Clusters, 26, 370 (1993).
- [MKP06] Melero García, E., A. Kivimäki, L. G. Pettersson, J. Alvarez Ruiz, M. Coreno, M. d. Simone, R. Richter und K. C. Prince. *Fluorescence emission of excited hydrogen atoms after core excitation of water vapor*. Physical Review Letters, 96, 063003 (2006).
- [MLS06] Morishita, Y., X.-J. Liu, N. Saito, T. Lischke, M. Kato, G. Prümper, M. Oura, H. Yamaoka, Y. Tamenori, I. H. Suzuki und K. Ueda. *Experimental evidence of interatomic coulombic decay from the auger final states in argon dimers*. Physical Review Letters, 96, 243402 (2006).
- [MM03] Mortimer, C. E. und U. Müller. *Chemie*. Thieme, Stuttgart, 8. Auflage (2003).
- [MMG78] Mentall, J. E., G. R. Möhlmann und P. M. Guyon. *H Lyman- $\alpha$  emission from photodissociation of H<sub>2</sub>O*. The Journal of Chemical Physics, 69, 3735 (1978).

- [MMS93] Möbus, B., B. Magel, K.-H. Schartner, B. Langer, U. Becker, M. Wildberger und H. Schmoranzer. *Measurements of absolute Ar 3s photoionization cross sections*. Physical Review A, 47, 3888 (1993).
- [MPG05] Mota, R., R. Parafita, A. Giuliani, M.-J. Hubin-Franskin, J. Lourenço, G. Garcia, S. V. Hoffmann, N. J. Mason, P. A. Ribeiro, M. Raposo und P. Limão-Vieira. *Water VUV electronic state spectroscopy by synchrotron radiation*. Chemical Physics Letters, 416, 152 (2005).
- [MSB97] Morgan, D. V., M. Sagurton und R. J. Bartlett. *Single-photon multiple ionization of neon in the K-edge region*. Physical Review A, 55, 1113 (1997).
- [MSS08] Morishita, Y., N. Saito, I. H. Suzuki, H. Fukuzawa, X.-J. Liu, K. Sakai, G. Prümper, K. Ueda, H. Iwayama, K. Nagaya, M. Yao, K. Kreidi, M. Schöffler, T. Jahnke, S. Schössler, R. Dörner, T. Weber, J. Harries und Y. Tamenori. *Evidence of interatomic Coulombic decay in ArKr after Ar 2p Auger decay*. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 41, 025101 (2008).
- [Muc11] Mucke, M. *Employing electron-electron coincidence techniques to investigate the autoionisation of clusters*. Dissertation, Technische Universität, Berlin (2011).
- [MZ89] Möller, T. und G. Zimmerer. *Fluorescence spectroscopy as a probe of the electronic structure and the dynamics of rare-gas clusters*. Journal of the Optical Society of America B, 6, 1062 (1989).
- [NFM99] Naves de Brito, A., R. Feifel, A. Mocellin, A. Machado, S. Sundin, I. Hjelte, S. L. Sorensen und O. Björneholm. *Femtosecond dissociation dynamics of core-excited molecular water*. Chemical Physics Letters, 309, 377 (1999).
- [NIG16] Nagaya, K., D. Iablonskyi, N. V. Golubev, K. Matsunami, H. Fukuzawa, K. Motomura, T. Nishiyama, T. Sakai, T. Tachibana, S. Mondal, S. Wada, K. C. Prince, C. Callegari, C. Miron, N. Saito, M. Yabashi, P. V. Demekhin, L. S. Cederbaum, A. I. Kuleff, M. Yao und K. Ueda. *Interatomic Coulombic decay cascades in multiply excited neon clusters*. Nature communications, 7, 13477 (2016).
- [NOT10] Nakano, M., T. Odagiri, T. Tanabe, K. Funatsu, I. H. Suzuki, M. Kitajima und N. Kouchi. *Doubly excited states resulting in H(2p) formation in the photoexcitation of water*. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 43, 215206 (2010).
- [NOW04] Nordlund, D., H. Ogasawara, P. Wernet, M. Nyberg, M. Odelius, L. G. Pettersson und A. Nilsson. *Surface structure of thin ice films*. Chemical Physics Letters, 395, 161 (2004).
- [NSN86] Nagashima, U., H. Shinohara, N. Nishi und H. Tanaka. *Enhanced stability of ion-clathrate structures for magic number water clusters*. The Journal of Chemical Physics, 84, 209 (1986).
- [NWÅ75] Nordgren, J., L. O. Werme, H. Ågren, C. Nordling und K. Siegbahn. *The x-ray emission spectrum of water*. Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics, 8, L18 (1975).
- [OCN06] Odelius, M., M. Cavalleri, A. Nilsson und L. G. Pettersson. *X-ray absorption spectrum of liquid water from molecular dynamics simulations: Asymmetric model*. Physical Review B, 73, 793 (2006).
- [OCR14] O’Keeffe, P., A. Ciavardini, E. Ripani, P. Bolognesi, M. Coreno, L. Avaldi, M. Devetta, M. Di Fraia, C. Callegari, K. C. Prince und R. Richter. *Experimental investigation of the interatomic Coulombic decay in NeAr dimers*. Physical Review A, 90, 042508 (2014).
- [OLK14] Ovcharenko, Y., V. Lyamayev, R. Katzy, M. Devetta, A. C. LaForge, P. O’Keeffe, O. Plekan, P. Finetti, M. Di Fraia, M. Mudrich, M. Krikunova, P. Piseri, M. Coreno, N. B. Brauer, T. Mazza, S. Stranges, C. Grazioli, R. Richter, K. C. Prince, M. Drabbels, C. Callegari, F. Stienkemeier und T. Möller. *Novel collective autoionization process observed in electron spectra of He clusters*. Physical Review Letters, 112, 073401 (2014).
- [ORK15] Ozga, C., P. Reiß, W. Kielich, S. Klumpp, A. Knie und A. Ehresmann. *Fluorescence cascades after excitation of Xe II 5p<sup>4</sup> 6p satellite states by synchrotron radiation*. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 48, 015004 (2015).

- [OSM17] Ouchi, T., V. Stumpf, T. Miteva, H. Fukuzawa, K. Sakai, X.-J. Liu, T. Mazza, M. Schöffler, H. Iwayama, K. Nagaya, Y. Tamenori, N. Saito, A. I. Kuleff, K. Gokhberg und K. Ueda. *Ion pair formation in the NeAr dimer irradiated by monochromatic soft X-rays*. Chemical Physics, 482, 178 (2017).
- [ÖTL04] Öhrwall, G., M. Tchapyguine, M. Lundwall, R. Feifel, H. Bergersen, T. Rander, A. Lindblad, J. Schulz, S. Peredkov, S. Barth, S. Marburger, U. Hergenbahn, S. Svensson und O. Björneholm. *Femtosecond interatomic Coulombic decay in free neon clusters: large lifetime differences between surface and bulk*. Physical Review Letters, 93, 173401 (2004).
- [OUT00] Okada, K., K. Ueda, T. Tokushima, Y. Senba, H. Yoshida, Y. Shimizu, M. Simon, H. Chiba, H. Okumura, Y. Tamenori, H. Ohashi, N. Saito, S. Nagaoka, I. H. Suzuki, E. Ishiguro, I. Koyano, T. Ibuki und A. Hiraya. *High-resolution angle-resolved ion-yield measurements of H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O in the region of O 1s to Rydberg transitions*. Chemical Physics Letters, 326, 314 (2000).
- [PBN10] Pflieger, R., H.-P. Brau und S. I. Nikitenko. *Sonoluminescence from OH(C<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>) and OH(A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>) radicals in water: evidence for plasma formation during multibubble cavitation*. Chemistry - A European Journal, 16, 11801 (2010).
- [PBN15] Patanen, M., S. Benkoula, C. Nicolas, A. Goel, E. Antonsson, J. J. Neville und C. Miron. *Interatomic scattering in energy dependent photoelectron spectra of Ar clusters*. The Journal of Chemical Physics, 143, 124306 (2015).
- [PFZ12] Pradzynski, C. C., R. M. Forck, T. Zeuch, P. Slaviček und U. Buck. *A fully size-resolved perspective on the crystallization of water clusters*. Science (New York, N.Y.), 337, 1529 (2012).
- [PHH99] Piancastelli, M. N., A. Hempelmann, F. Heiser, O. Gessner, A. Rüdél und U. Becker. *Resonant photo-fragmentation of water at the oxygen K edge by high-resolution ion-yield spectroscopy*. Physical Review A, 59, 300 (1999).
- [PLC11] Park, Y., Z. Li, P. Cloutier, L. Sanche und J. R. Wagner. *DNA damage induced by low-energy electrons: conversion of thymine to 5,6-dihydrothymine in the oligonucleotide trimer TpTpT*. Radiation research, 175, 240 (2011).
- [PRL17] Pohl, M. N., C. Richter, E. Lugovoy, R. Seidel, P. Slaviček, E. F. Aziz, B. Abel, B. Winter und U. Hergenbahn. *Sensitivity of Electron Transfer Mediated Decay to Ion Pairing*. The Journal of Physical Chemistry B, 121, 7709 (2017).
- [PRS70] Packard, R. E., F. Reif und C. M. Surko. *Ultraviolet Emission Spectra of Electron-Excited Solid and Liquid Neon*. Physical Review Letters, 25, 1435 (1970).
- [QGL96] Quickenden, T. I., T. A. Green und D. Lennon. *Luminescence from UV-Irradiated Amorphous H<sub>2</sub>O Ice*. The Journal of Physical Chemistry, 100, 16801 (1996).
- [Qua13] Quantar Technology Inc. *Quantar Technology Model 2601B Imaging photon detector system: Manual* (2013).
- [RBS01] Reichardt, G., J. Bahrtdt, J.-S. Schmidt, W. Gudat, A. Ehresmann, R. Müller-Albrecht, H. Molter, H. Schmoranzler, M. Martins, N. Schwentner und S. Sasaki. *A 10m-normal incidence monochromator at the quasi-periodic undulator U125-2 at BESSY II*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 467-468, 462 (2001).
- [RHJ93] Rühl, E., C. Heinzl und H.-W. Jochims. *Fluorescence of Ar(2p)-excited argon clusters*. Chemical Physics Letters, 211, 403 (1993).
- [RJD16] Ren, X., E. Jabbour Al Maalouf, A. Dorn und S. Denifl. *Direct evidence of two interatomic relaxation mechanisms in argon dimers ionized by electron impact*. Nature communications, 7, 11093 (2016).
- [RST15] Reiß, P., P. Schmidt, I. Tulin, A. Knie, R. Hentges und A. Ehresmann. *Photon-photon coincidence apparatus with position sensitive detectors*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 776, 57 (2015).

- [SC75] Schuberth, E. und M. Creuzburg. *X-Ray-Induced Vacuum Ultraviolet Luminescence from Neon Crystals*. *physica status solidi (b)*, 71, 797 (1975).
- [SC02] Santra, R. und L. S. Cederbaum. *Non-Hermitian electronic theory and applications to clusters*. *Phys. Reports*, 368, 1 (2002).
- [Sch05] Schwabl, F. *Quantenmechanik*. Springer-Lehrbuch. Springer, Berlin, 6. auflage Auflage (2005).
- [Sch13] Schmidt, P. *Lyman- $\alpha$  Koinzidenz nach neutraler Dissoziation von Wasserstomolekülen aus superexcited states in neutrale Fragmente*. Diplomarbeit, Universität Kassel, Kassel (2013).
- [Sch18] Schmidt, P. *in Vorbereitung*. Dissertation, Universität Kassel, Kassel (2018).
- [SE00] Samson, J. A. R. und D. L. Ederer, Editoren. *Vacuum Ultraviolet Spectroscopy II*. Academic, San Diego (2000).
- [SEN03] Sankari, R., M. Ehara, H. Nakatsuji, Y. Senba, K. Hosokawa, H. Yoshida, A. D. Fanis, Y. Tamenori, S. Aksela und K. Ueda. *Vibrationally resolved O 1s photoelectron spectrum of water*. *Chemical Physics Letters*, 380, 647 (2003).
- [SKK10] Sisourat, N., N. V. Kryzhevoi, P. Kolorenč, S. Scheit und L. S. Cederbaum. *Impact of nuclear dynamics on interatomic Coulombic decay in a He dimer*. *Physical Review A*, 82, 053401 (2010).
- [SKT08a] Stoychev, S. D., A. I. Kuleff, F. Tarantelli und L. S. Cederbaum. *On the doubly ionized states of Ar<sub>2</sub> and their intra- and interatomic decay to Ar<sub>2</sub><sup>3+</sup>*. *The Journal of Chemical Physics*, 128, 014307 (2008).
- [SKT08b] Stoychev, S. D., A. I. Kuleff, F. Tarantelli und L. S. Cederbaum. *On the interatomic electronic processes following Auger decay in neon dimer*. *The Journal of Chemical Physics*, 129, 074307 (2008).
- [SLS15] Smith, J. W., R. K. Lam, O. Shih, A. M. Rizzuto, D. Prendergast und R. J. Saykally. *Properties of aqueous nitrate and nitrite from x-ray absorption spectroscopy*. *The Journal of Chemical Physics*, 143, 084503 (2015).
- [SMM90a] Schartner, K.-H., B. Magel, B. Möbus, H. Schmoranzer und M. Wildberger. *The Ne 2s photoionization cross section between threshold and 51 eV*. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 23, L527 (1990).
- [SMM90b] Schartner, K.-H., B. Möbus, G. Mentzel, A. Ehresmann, F. Vollweiler und H. Schmoranzer. *Threshold scan of the Ne 2s-electron photoionization cross section*. *Physics Letters A*, 169, 393 (1990).
- [SMS07] Saito, N., Y. Morishita, I. H. Suzuki, S. D. Stoychev, A. I. Kuleff, L. S. Cederbaum, X.-J. Liu, H. Fukuzawa, G. Prümper und K. Ueda. *Evidence of radiative charge transfer in argon dimers*. *Chemical Physics Letters*, 441, 16 (2007).
- [SSK13] Schnorr, K., A. Senftleben, M. Kurka, A. Rudenko, L. Foucar, G. Schmid, A. Broska, T. Pfeifer, K. Meyer, D. Anielski, R. Boll, D. Rolles, M. Kübel, M. F. Kling, Y. H. Jiang, S. Mondal, T. Tachibana, K. Ueda, T. Marchenko, M. Simon, G. Brenner, R. Treusch, S. Scheit, V. Averbukh, J. Ullrich, C. D. Schröter und R. Moshhammer. *Time-resolved measurement of interatomic coulombic decay in Ne<sub>2</sub>*. *Physical Review Letters*, 111, 093402 (2013).
- [SSS15] Schnorr, K., A. Senftleben, G. Schmid, S. Augustin, M. Kurka, A. Rudenko, L. Foucar, A. Broska, K. Meyer, D. Anielski, R. Boll, D. Rolles, M. Kübel, M. F. Kling, Y. H. Jiang, S. Mondal, T. Tachibana, K. Ueda, T. Marchenko, M. Simon, G. Brenner, R. Treusch, S. Scheit, V. Averbukh, J. Ullrich, T. Pfeifer, C. D. Schröter und R. Moshhammer. *Time-resolved study of ICD in Ne dimers using FEL radiation*. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 204, 245 (2015).
- [ST09] Sakurai, J. J. und S. F. Tuan. *Modern quantum mechanics*. Addison Wesley Longman, Reading, Mass., revised edition Auflage (2009).

- [STR93] Schirmer, J., A. B. Trofimov, K. J. Randall, J. Feldhaus, A. M. Bradshaw, Y. Ma, C. T. Chen und F. Sette. *K-shell excitation of the water, ammonia, and methane molecules using high-resolution photoabsorption spectroscopy*. Physical Review A, 47, 1136 (1993).
- [SWC14] Slavíček, P., B. Winter, L. S. Cederbaum und N. V. Kryzhevoi. *Proton-transfer mediated enhancement of nonlocal electronic relaxation processes in X-ray irradiated liquid water*. Journal of the American Chemical Society, 136, 18170 (2014).
- [SWM89] Stapelfeldt, J., J. Wörmer und T. Möller. *Evolution of electronic energy levels in krypton clusters from the atom to the solid*. Physical Review Letters, 62, 98 (1989).
- [SZC00] Santra, R., J. Zobeley, L. S. Cederbaum und N. Moiseyev. *Interatomic coulombic decay in van der waals clusters and impact of nuclear motion*. Physical Review Letters, 85, 4490 (2000).
- [SZC01] Santra, R., J. Zobeley und L. Cederbaum. *Electronic decay of valence holes in clusters and condensed matter*. Physical Review B, 64, 263 (2001).
- [TBv78] Tan, K. H., C. E. Brion, P. van der Leeuw und M. J. van der Wiel. *Absolute oscillator strengths (10–60 eV) for the photoabsorption, photoionisation and fragmentation of H<sub>2</sub>O*. Chemical Physics, 29, 299 (1978).
- [THH10] Tokushima, T., Y. Harada, Y. Horikawa, O. Takahashi, Y. Senba, H. Ohashi, L. G. Pettersson, A. Nilsson und S. Shin. *High resolution X-ray emission spectroscopy of water and its assignment based on two structural motifs*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 177, 192 (2010).
- [TOO13] Thürmer, S., M. Oncak, N. Ottosson, R. Seidel, U. Hergenhahn, S. E. Bradforth, P. Slavíček und B. Winter. *On the nature and origin of dicationic, charge-separated species formed in liquid water on X-ray irradiation*. Nature Chemistry, 5, 590 (2013).
- [TSK14] Trinter, F., M. S. Schöffler, H.-K. Kim, F. P. Sturm, K. Cole, N. Neumann, A. Vredenburg, J. Williams, I. Bocharova, R. Guillemin, M. Simon, A. Belkacem, A. L. Landers, T. Weber, H. Schmidt-Böcking, R. Dörner und T. Jahnke. *Resonant Auger decay driving intermolecular Coulombic decay in molecular dimers*. Nature, 505, 664 (2014).
- [TWW13] Trinter, F., J. B. Williams, M. Weller, M. Waitz, M. Pitzer, J. Voigtsberger, C. Schober, G. Kastirke, C. Müller, C. Goihl, P. Burzynski, F. Wiegandt, T. Bauer, R. Wallauer, H. Sann, A. Kalinin, L. P. H. Schmidt, M. Schöffler, N. Sisourat und T. Jahnke. *Evolution of interatomic Coulombic decay in the time domain*. Physical Review Letters, 111, 093401 (2013).
- [UFL08] Ueda, K., H. Fukuzawa, X.-J. Liu, K. Sakai, G. Prümper, Y. Morishita, N. Saito, I. H. Suzuki, K. Nagaya, H. Iwayama, M. Yao, K. Kreidi, M. Schöffler, T. Jahnke, S. Schössler, R. Dörner, T. Weber, J. Harries und Y. Tamenori. *Interatomic Coulombic decay following the Auger decay*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 166, 3 (2008).
- [UMD03] Ullrich, J., R. Moshhammer, A. Dorn, R. Dörner, L. P. H. Schmidt und H. Schmidt-Böcking. *Recoil-ion and electron momentum spectroscopy: reaction-microscopes*. Reports on Progress in Physics, 66, 1463 (2003).
- [UMK95] Ukai, M., S. Machida, K. Kameta, K. Kitajima, N. Kouchi, Y. Hatano und K. Ito. *State-to-state behavior in the neutral dissociation of O<sub>2</sub> far beyond the ionization threshold*. Physical Review Letters, 74, 239 (1995).
- [UST17] Unger, I., R. Seidel, S. Thürmer, M. N. Pohl, E. F. Aziz, L. S. Cederbaum, E. Muchová, P. Slavíček, B. Winter und N. V. Kryzhevoi. *Observation of electron-transfer-mediated decay in aqueous solution*. Nature Chemistry, 9, 708 (2017).
- [Voi14] Voigtsberger, J. *Experimentelle Untersuchung von kleinen Heliumclustern mit Hilfe eines Diffraktionsgitters*. Dissertation, Goethe-Universität, Frankfurt am Main (2014).
- [WEK97] Wiethoff, P., H.-U. Ehrke, B. Kassühlke, C. Keller, W. Wurth, D. Menzel und P. Feulner. *Condensation effects in K-shell excitation spectra of neon films*. Physical Review B, 55, 9387 (1997).

- [Wen16] Wenzel, P. *Clusterproduktion durch Überschallexpansion - Optimierung der Stabilität und Ausbeute*. Masterarbeit, Universität Kassel, Kassel (2016).
- [WGS89] Wörmer, J., V. Guzielski, J. Stapelfeldt und T. Möller. *Fluorescence excitation spectroscopy of xenon clusters in the VUV*. Chemical Physics Letters, 159, 321 (1989).
- [WHF07] Winter, B., U. Hergenhahn, M. Faubel, O. Björneholm und I. V. Hertel. *Hydrogen bonding in liquid water probed by resonant Auger-electron spectroscopy*. The Journal of Chemical Physics, 127, 094501 (2007).
- [WHL94] Wang, C.-R., R.-B. Huang, Z.-Y. Liu und L.-S. Zheng. *Lognormal size distributions of elemental clusters*. Chemical Physics Letters, 227, 103 (1994).
- [Wil92] Wille, K. *Physik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlungsquellen*. Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden (1992).
- [Win09] Winter, B. *Liquid microjet for photoelectron spectroscopy*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 601, 139 (2009).
- [Wiz79] Wiza, J. L. *Microchannel plate detectors*. Nuclear Instruments and Methods, 162, 587 (1979).
- [WJ64] Watanabe, K. und A. S. Jursa. *Absorption and Photoionization Cross Sections of H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>S*. The Journal of Chemical Physics, 41, 1650 (1964).
- [WJ81] Wu, C. Y. R. und D. L. Judge. *Lyman- $\alpha$  fluorescence from hydrogen photofragments of CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O*. The Journal of Chemical Physics, 75, 172 (1981).
- [WKJ96] Wörmer, J., R. Karnbach, M. Joppien und T. Möller. *Evolution of excitonic energy levels in Ar<sub>N</sub> clusters: Confinement of bulk, surface, and deep valence shell excitons*. The Journal of Chemical Physics, 104, 8269 (1996).
- [WM03] Wuest, A. und F. Merkt. *Determination of the interaction potential of the ground electronic state of Ne<sub>2</sub> by high-resolution vacuum ultraviolet laser spectroscopy*. The Journal of Chemical Physics, 118, 8807 (2003).
- [WMZ99] Wilhelmi, O., G. Mentzel, B. Zimmermann, K.-H. Schartner, H. Schmoranzner, F. Vollweiler, S. Lauer und H. Liebel. *High-resolution threshold-energy photoionization study of the Ne 2s-electron*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 101, 155 (1999).
- [WNB04] Wernet, P., D. Nordlund, U. Bergmann, M. Cavalleri, M. Odellius, H. Ogasawara, L. A. Näslund, T. K. Hirsch, L. Ojamäe, P. Glatzel, L. G. Pettersson und A. Nilsson. *The structure of the first coordination shell in liquid water*. Science, 304, 995 (2004).
- [WPL79] Wu, C. Y. R., E. Phillips, L. C. Lee und D. L. Judge. *Lyman- $\alpha$  and Balmer-series fluorescence from hydrogen photofragments of H<sub>2</sub>O vapor*. The Journal of Chemical Physics, 70, 601 (1979).
- [YFS17] You, D., H. Fukuzawa, Y. Sakakibara, T. Takanaishi, Y. Ito, G. G. Maliyar, K. Motomura, K. Nagaya, T. Nishiyama, K. Asa, Y. Sato, N. Saito, M. Oura, M. Schöffler, G. Kastirke, U. Hergenhahn, V. Stumpf, K. Gokhberg, A. I. Kuleff, L. S. Cederbaum und K. Ueda. *Charge transfer to ground-state ions produces free electrons*. Nature communications, 8, 14277 (2017).
- [YSK05] Yoshida, H., J. Sasaki, Y. Kawabe, Y. Senba, A. D. Fanis, M. Oura, S. Fritzsche, I. P. Sazhina, N. M. Kabachnik und K. Ueda. *Study of second-step Auger transitions in Auger cascades following 1s-3p photoexcitation in Ne*. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 38, 465 (2005).
- [YZM13] Yan, S., P. Zhang, X. Ma, S. Xu, B. Li, X. L. Zhu, W. T. Feng, S. F. Zhang, D. M. Zhao, R. T. Zhang, D. L. Guo und H. P. Liu. *Observation of interatomic Coulombic decay and electron-transfer-mediated decay in high-energy electron-impact ionization of Ar<sub>2</sub>*. Physical Review A, 88, 042712 (2013).
- [ZFR00] Zanganeh, A. H., J. H. Fillion, J. Ruiz, M. Castillejo, J. L. Lemaire, N. Shafizadeh und F. Rostas. *Photodissociation of H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O below 132 nm*. The Journal of Chemical Physics, 112, 5660 (2000).



# Veröffentlichungen des Autors

## Artikel in wissenschaftlichen Journalen:

A. Knie, M. Ilchen, Ph. Schmidt., Ph. Reiß, C. Ozga, B. Kambs, A. Hans, N. Möglich, S. Galitskiy, L. Glaser, P. Walter, J. Viefhaus, A. Ehresmann & Ph. V. Demekhin: Angle-resolved study of resonant Auger decay and fluorescence emission processes after core excitations of the terminal and central nitrogen atoms in N<sub>2</sub>O.

In *Physical Review A* **90**, 013416 (2014).

DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.90.013416>

A. Knie, A. Hans, M. Förstel, U. Hergenhahn, Ph. Schmidt, Ph. Reiß, C. Ozga, B. Kambs, F. Trinter, J. Voigtsberger, D. Metz, T. Jahnke, R. Dörner, A. Kuleff, L. Cederbaum & A. Ehresmann: Detecting ultrafast interatomic electronic processes in media by fluorescence.

In *New Journal of Physics* **16**, 102002 (2014).

DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/16/10/102002>

A. Hans, A. Knie, Ph. Schmidt, C. Ozga, L. Ben Ltaief, Ph. Reiß, H. Huckfeldt, M. Förstel, U. Hergenhahn & A. Ehresmann: Lyman-series emission after valence and core excitation of water vapor.

In *Physical Review A* **92**, 032511 (2015).

DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.92.032511>

A. Knie, M. Patanen, A. Hans, I. Petrov, J. Bozek, A. Ehresmann & Ph. V. Demekhin: Angle-Resolved Auger Spectroscopy as a Sensitive Access to Vibronic Coupling.

In *Physical Review Letters* **116**, 193002 (2016).

DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.193002>

C. Ozga, K. Jänkälä, Ph. Schmidt, A. Hans, Ph. Reiß, A. Ehresmann & A. Knie: X-ray absorption spectroscopy of the chiral molecules fenchone, alpha-pinene, limonene and carvone in the C1s excitation region.

In *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **207**, 34 (2016).

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.elspec.2015.12.006>

A. Hans, A. Knie, M. Förstel, Ph. Schmidt, Ph. Reiß, C. Ozga, U. Hergenbahn & A. Ehresmann: Determination of absolute cross sections for cluster-specific decays.  
In *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **49**, 105101 (2016).  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0953-4075/49/10/105101>

A. Hans, C. Ozga, R. Seidel, Ph. Schmidt, T. Ueltzhöffer, X. Holzapfel, Ph. Wenzel, Ph. Reiß, M. N. Pohl, I. Unger, E. F. Aziz, A. Ehresmann, P. Slavíček, B. Winter & A. Knie: Optical Fluorescence Detected from X-ray Irradiated Liquid Water.  
In *The Journal of Physical Chemistry B* **121**, 2326 (2017).  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00096>

A. Hans, L. Ben Ltaief, M. Förstel, Ph. Schmidt, C. Ozga, Ph. Reiß, X. Holzapfel, C. Küstner-Wetekam, F. Wiegandt, F. Trinter, U. Hergenbahn, T. Jahnke, R. Dörner, A. Ehresmann, Ph. V. Demekhin & A. Knie: Fluorescence cascades evoked by resonant interatomic Coulombic decay of inner-valence excited neon clusters.  
In *Chemical Physics* **482**, 165 (2017).  
DOI: <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2016.06.016>

M. Tia, M. Pitzer, G. Kastirke, J. Gatzke, H.-K. Kim, F. Trinter, J. Rist, A. Hartung, D. Trabert, J. Siebert, K. Henrichs, J. Becht, S. Zeller, H. Gassert, F. Wiegandt, R. Wallauer, A. Kuhlins, C. Schober, T. Bauer, N. Wechselberger, Ph. Burzynski, J. Neff, M. Weller, D. Metz, M. Kirchner, M. Waitz, J. B. Williams, L. Ph. H. Schmidt, A. D. Müller, A. Knie, A. Hans, L. Ben Ltaief, A. Ehresmann, R. Berger, H. Fukuzawa, K. Ueda, H. Schmidt-Böcking, R. Dörner, T. Jahnke, Ph. V. Demekhin & M. Schöffler: Observation of Enhanced Chiral Asymmetries in the Inner-Shell Photoionization of Uniaxially Oriented Methyloxirane Enantiomers  
In *The Journal of Physical Chemistry Letters* **8**, 2780 (2017)  
DOI: [10.1021/acs.jpcclett.7b01000](https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b01000)

A. Hans, V. Stumpf, X. Holzapfel, F. Wiegandt, Ph. Schmidt, C. Ozga, Ph. Reiß, L. Ben Ltaief, C. Küstner-Wetekam, T. Jahnke, A. Ehresmann, Ph. V. Demekhin, K. Gokhberg & A. Knie: Direct Evidence for Radiative Charge Transfer after Inner-Shell Excitation and Ionization of Large Clusters.  
In *New Journal of Physics* **20**, 012001 (2018)  
DOI: <https://doi.org/10.1088/1367-2630/aaa4af>

## Konferenzbeiträge

*Investigation of Interatomic Coulombic Decay via fluorescence spectroscopy.*

Posterbeitrag zum Kickoff-Meeting der DFG-Forschergruppe FOR 1789 in Mainz (2013)

*Investigation of Interatomic Coulombic Decay via fluorescence spectroscopy.*

Vortrag bei der Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Hannover (2013)

*Electronic structure of liquid water investigated by photon-induced fluorescence spectrometry.*

Posterbeitrag zum CINSaT-Herbstkolloquium in Kassel (2013)

*Fluorescence of inner-shell excited water: from single molecules to liquid water.*

Vortrag bei der Konferenz *Extreme Atomic Systems* in Riezlern, Österreich (2014)

*Detecting interatomic Coulombic decay in neon clusters by photon measurement.*

Vortrag bei der Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Berlin (2014)

*Photon-induced fluorescence spectrometry.*

Posterbeitrag zur Summerschool der DFG-Forschergruppe FOR 1789 in Bad Honnef (2014)

*Measurement of absolute cross sections of cluster-specific decay processes by fluorescence spectroscopy.*

Vortrag bei der Konferenz *Extreme Atomic Systems* in Riezlern, Österreich (2015)

*Experimental determination of absolute cross sections of cluster-specific decay mechanisms.*

Vortrag bei der Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Heidelberg (2015)

*Time resolved luminescence detection from noble gas clusters after photon excitation.*

Vortrag bei der Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Hannover (2016)

*Tracking Interatomic Processes in Prototypical Noble Gas Clusters Using Time and Spectrally Resolved Luminescence Detection.*

Posterbeitrag zur *12th European Conference on Atoms, Molecules, and Photons* in Frankfurt (2016)

*Luminescence detected from bulk and interface of a liquid water microjet after excitation with soft X-rays.*

Posterbeitrag zur Herbstschule des LOEWE-Schwerpunkts ELCH in Mainz (2016)

*Luminescence detected from bulk and interface of a liquid water microjet after excitation with soft X-rays.*

Posterbeitrag zum CINSaT-Herbstkolloquium in Kassel (2016)

*Set-up For Time- and Spectrally Resolved Fluorescence Detection from a Liquid Microjet.*

Vortrag beim *Workshop on Liquid X-Ray Spectroscopy* am Synchrotron Soleil, Frankreich (2017)

*Interatomic Decay Mechanisms in Noble Gas Clusters Investigated by Photon Spectroscopy.*

Posterbeitrag zum International Workshop on Photoionization and RIXS in Aussois, Frankreich (2017)

*Investigation of environmental effects in prototypical noble gas clusters using fluorescence spectroscopy und Angle-resolved Auger electron spectroscopy providing a sensitive access to a hidden vibronic coupling.*

Posterbeiträge zur *30. International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions* in Cairns, Australien (2017)

*Investigation of surface and bulk-specific processes in liquids by fluorescence spectroscopy using nanofocus soft X-ray beams.*

Posterbeitrag zum Workshop *Opportunities for Soft X-ray Science at PETRA IV* in Hamburg (2017)

# Danksagung

Eine solche Arbeit kann nicht als Werk einer einzelnen Person entstehen. Ich bedanke mich herzlich bei allen, die mit kleinen oder großen Beiträgen zum Erfolg beigesteuert haben.

Ein großer Dank gilt *Arno Ehresmann*, der bei aller gebotenen fachlichen Ernsthaftigkeit stets vermittelt, was das Wichtigste am Experimentieren ist: Spaß zu haben. Er stellt die Mittel und Freiheiten bereit, dass dies auch so sein kann.

Den Spektroskopie-Teil der Arbeitsgruppe würde es in der derzeitigen Form ohne *André Knie* wohl nicht geben. Mit unermüdlichem Einsatz beim Antragschreiben und Begeistern von Nachwuchswissenschaftlern hat er der Gruppe die heutigen Möglichkeiten verschafft. Mit seiner Erfahrung hat er so manchem Experiment zum Gelingen verholfen, denn ein Problem existiert nicht, wenn man es *einfach mal schnell* lösen kann. André, vielen Dank für den stets offenen und freundlichen Umgang, die große Menge Spaß und das Korrekturlesen meiner Ausführungen.

Für den Erfolg eines Experiments müssen viele Kleinigkeiten stimmen, verrückte Ideen umgesetzt werden und manchmal das Unmögliche möglich gemacht werden. Dafür ist in unserer Arbeitsgruppe *Andreas Nehls* zuständig. Mit fundiertem technischen Verständnis und reichlich Lebenserfahrung bügelt er jeden (unserer) Fehler aus und beschafft jedes notwendige Teil auch noch wenige Stunden vor Beginn der Messzeit und sorgt gleichzeitig dafür, dass das nicht noch einmal passiert. Vielen Dank dafür! Zum technisch-administrativen Teil der AG gehört auch *Andrea Wecker*, die dafür sorgt, dass wir von den meisten (bürokratischen) Problemen erst gar nichts mitbekommen und so wesentlichen Beitrag zum reibungslosen Alltag der AG leistet!

Ein besonderes Dankeschön möchte ich an *alle Mitglieder der Arbeitsgruppe* richten. Mit euch macht es jeden Tag Spaß. Großartig sind die zahlreichen Ausflüge, Weihnachtsfeiern, Stammtische und sonstige Feiern mit und ohne Anlass.

Wer jemals ein Experiment an einem Synchrotron durchgeführt hat, der weiß, dass dies nur mit einem funktionierenden Team erfolgreich sein kann. Mein herzlicher Dank gilt deshalb allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des *Spektroskopie-Teams*, die einerseits die Durchführung „meiner“ Messzeiten erst ermöglichten und andererseits mich an „ihren“ spannenden Messzeiten teilhaben ließen (und sei es nur um den LKW zu fahren). Ein ganz besonderer Dank gilt dabei meinen langjährigen Weggefährten *Philipp Schmidt* und *Chris-*

*tian Ozga*. Ohne Philipps unübertroffene Programmierkenntnisse und seine Entwicklung von *Metro* (inklusive kostenlosem Support rund um die Uhr), seine Hilfe bei großen und kleinen Computerproblemen aller Art, wären unsere Experimente in ihrer derzeitigen Form nicht denkbar. Messzeitjunkie Christian ist einfach immer da wenn man ihn braucht und hat in mancher legendären Nachtschicht preisverdächtige Daten aufgenommen.

Experimente mit Clustern sind nicht trivial. In den ersten Messzeiten lernten wir vor allem, wie es *nicht* funktioniert. Wie es richtig geht, zeigten uns dann unsere großartigen Kollaborationspartner. Allen voran *Uwe Hergenbahn* und seine Mitarbeiter *Marko Förstel* und *Clemens Richter*. Von euch haben wir viel gelernt und es macht großen Spaß mit euch zusammen zu arbeiten. Das gleiche gilt für die Arbeitsgruppe von Reinhard Dörner in Frankfurt. Hier stehen vor allem *Till Jahnke* und *Florian Trinter* immer mit Rat, Tat und Clusterquellen bereit, sogar am Vorabend der Weihnachtsfeiertage.

Wie man flüssiges Wasser ins Vakuum (und wieder heraus) bekommt, zeigten uns *Bernd Winter* und sein Team. Ohne eure Expertise hätten wir uns wohl nicht auf dieses Feld vorgewagt. Umso spannender waren unsere ersten gemeinsamen Ergebnisse.

Das erfolgreiche Experimentieren an Synchrotrons wäre nicht möglich ohne die zahlreichen Wissenschaftler, Techniker und Ingenieure, die jeden Tag alles geben, um den Nutzern bestmögliche Bedingungen zu schaffen. Herzlichen Dank deshalb an die Crews von *BESSY*, *DESY* und *Soleil*!

Die Interpretation unserer Daten wäre oft unvollständig (oder würde auf die falsche Bahn gelangen), würden uns nicht die Theoretiker zur Seite stehen. Mein großer Dank gilt deshalb *Philipp Demekhin* und seiner Gruppe für viele anregende Diskussionen und für erhebliche Beiträge zu vielen meiner Veröffentlichungen. Weiterhin danke ich *Kirill Gokhberg* und seinem Team in Heidelberg für Diskussionen und Rechnungen zu den RCT-Spektren und *Petr Slavíček* in Prag für seinen Beitrag zur LiquidJet-Veröffentlichung.

Mein letzter und zugleich größter Dank geht an meine gesamte *Familie* und alle *Freunde*, die mich stets in allen Lebenslagen bedingungslos unterstützt haben. Ohne sie wäre ich nicht bis hierhin gekommen.

*Katja* – ich liebe dich für alles, was du für mich und mit mir tust. Vielen Dank für deine Unterstützung und unendliche Geduld.