

„ Photoneninduzierte Fluoreszenzspektroskopie  
an doppelt angeregtem Xenon und  
innerschalen-angeregtem N<sub>2</sub>O,  
R(+)-Campher und L(-)-Menthol “

26.05.2014

Masterarbeit  
Studiengang: Physik

Christian Ozga  
27202276

Durchgeführt in der Arbeitsgruppe Experimentalphysik IV der Universität Kassel  
unter Anleitung von Prof. Dr. Arno Ehresmann



# Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig ohne fremde Hilfsmittel verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Alle Zitationen, Tabellen und Bilder aus fremden Quellen sind als solche mit Quellenangaben markiert. Diese Arbeit hat in dieser oder einer ähnlichen Form noch nicht im Rahmen einer anderen Prüfung vorgelegen.

---

Datum, Ort

---

Christian Ozga



<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Physikalische Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Grundlagen der Atomphysik . . . . .	3
2.2	Grundlagen der Physik linearer Moleküle . . . . .	7
2.3	Optische Anregung und Fluoreszenz . . . . .	8
2.4	Anisotropie der Fluoreszenz . . . . .	9
2.5	Direkte und indirekte Ionisation . . . . .	13
2.6	Chiralität und zirkularer Dichroismus . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Allgemeine experimentelle Grundlagen</b>	<b>17</b>
3.1	Synchrotronstrahlung . . . . .	17
3.2	Photoneninduzierte Fluoreszenzspektroskopie . . . . .	19
3.3	Messablauf und Aufbau der Messdaten . . . . .	21
3.4	Normierungsprozess . . . . .	22
<b>4</b>	<b>ARPIFS-Messungen von Distickstoffmonoxid</b>	<b>23</b>
4.1	Wissenschaftlicher Hintergrund . . . . .	23
4.2	Experimenteller Aufbau . . . . .	26
4.3	Auswertung . . . . .	27
4.4	Diskussion . . . . .	31
<b>5</b>	<b>Fluoreszenzkaskaden nach Doppelanregung von Xenon</b>	<b>35</b>
5.1	Einführung . . . . .	35
5.2	Experimenteller Aufbau . . . . .	36
5.3	Auswertung . . . . .	37

5.4 Diskussion . . . . .	42
<b>6 Innerschalenanregung chiraler Moleküle</b>	<b>53</b>
6.1 Wissenschaftlicher Hintergrund . . . . .	53
6.2 Experimenteller Aufbau . . . . .	54
6.3 Auswertung . . . . .	57
6.4 Diskussion . . . . .	62
<b>7 Zusammenfassung</b>	<b>67</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>68</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>80</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>81</b>
<b>A Übergänge der Xe II-Fluoreszenzkaskaden</b>	<b>83</b>
<b>B Resonantes Absorptionsspektrum von R(+)-Campher</b>	<b>85</b>
<b>C Resonantes Absorptionsspektrum von L(-)-Menthol</b>	<b>91</b>

Trotz intensiver Forschung sind viele Effekte, die auf Wechselwirkungen innerhalb eines Quantensystems und damit dessen Struktur basieren, noch nicht vollständig verstanden. Während die Genauigkeit von theoretischen Modellen technisch vor allem von der immer weiter zunehmenden Leistung moderner Rechenzentren profitiert, erweist sich die Entwicklung moderner Synchrotronstrahlungsquellen als großer experimenteller Fortschritt. Die mit Hilfe dieser Strahlungsquellen erreichbare schmalbandige Anregung erlaubt es, physikalische Systeme gezielt zu beeinflussen und so zuvor nicht zugängliche Effekte offenzulegen. Dafür ist neben der selektiven Anregung der zu untersuchenden Systeme auch eine differenzierende Detektionsmethode erforderlich. Eine solche Methode ist die hier genutzte *photoninduzierte Fluoreszenzspektroskopie* (PIFS). Dabei werden die während eines radiativen Relaxationsprozesses emittierten Fluoreszenzphotonen energie-, polarisations-, sowie winkel aufgelöst gemessen. Hierdurch ist die Beobachtung von Prozessen möglich, welche über die weiter verbreitete Detektion geladener Teilchen nicht zugänglich sind. Diese Messmethode liefert daher einen komplementären Satz an Ergebnissen, sowie die Möglichkeit für anfangs- bzw. endzustandsselektive Messungen. Ziel dieser Arbeit ist es, mit Hilfe der PIFS-Technik verschiedene Prototypsysteme bezüglich ihres Anregungs- und Relaxationsverhaltens nach Anregung mit schmalbandiger Synchrotronstrahlung zu untersuchen. Hierdurch sollen neue Erkenntnisse über die in diesen Systemen vorherrschenden Prozesse gewonnen werden.

Einer der hier betrachteten Effekte ist der Einfluss von Interferenzen zwischen konkurrierenden Bevölkerungsprozessen eines elektronisch definierten Endzustands. Hierzu soll die Energieabhängigkeit der Fluoreszenzwinkelverteilung des im Grundzustand linearen  $\text{N}_2\text{O}$ -Moleküls nach Anregung mit linear polarisierter, schmalbandiger Synchrotronstrahlung nahe der  $\text{N}1s - \text{N}\pi^*/\sigma^*$ -Resonanzen untersucht werden. Von dieser wird erwartet, dass sie sehr sensitiv für die Interferenz verschiedener Anregungsprozesse sowie Interferenz zwischen

verschiedenen möglichen Schwingungszuständen ist. Die Energieabhängigkeit der Fluoreszenzwinkelverteilung von XeII nach Anregung oberhalb der 5s-Ionisationsschwelle soll untersucht werden. Der Fokus der Untersuchungen an Xenon beleuchtet die Einflüsse der höherenergetischen auf die XeII-5p<sup>4</sup> (<sup>3</sup>P<sub>2</sub>) 6p-Elektronenkonfigurationen auf die Besetzung von XeII-5p<sup>4</sup> (<sup>3</sup>P<sub>2</sub>) 5d\6s-Elektronenkonfigurationen.

Ein anderer Effekt, welcher in dieser Arbeit betrachtet werden soll, ist die Wechselwirkung zwischen chiralen Systemen. Diese Wechselwirkungen sind vor allem auf Grund des dramatischen Einflusses der Chiralität auf Reaktionen innerhalb biologisch relevanter Systeme von entscheidender Bedeutung. Neben dem notwendigen Verständnis der Physik hinter diesen biochemischen Prozessen werden auch neue, chiralitätssensitive Diagnosemethoden benötigt, welche diese Reaktionen in situ beobachten können und eine höhere Kontrolle über die Produktion chiraler Medikamente bieten. Um diese Ziele zu erreichen, haben sich Forschergruppen mit verschiedenen Expertisen innerhalb Hessens in dem ELCH-Projekt (*Elektronendynamik Chiraler Systeme*) zusammengefunden. Ziel des letzten Teils dieser Arbeit ist es, den im Rahmen des ELCH-Projekts von [Kam13] begonnenen Katalog von totalen Ionisationswechselwirkungsquerschnitten um weitere chirale Verbindungen zu erweitern und mit theoretischen Modellen zu vergleichen.

## 2.1 Grundlagen der Atomphysik

Die Beschreibung der Zustände mikroskopischer Systeme gelingt mit Hilfe einer Energieeigenwertgleichung dieses Systems. Diese Gleichung, nach dem deutschen Physiker ERWIN SCHRÖDINGER auch *Schrödingergleichung* genannt, lässt sich unter Vernachlässigung relativistischer Effekte in einer stationären (2.1.2a) und nichtstationären (2.1.2b) Form darstellen [Nol09]. Hierbei bezeichnet  $E$  den Energieeigenwert zur sogenannten *Wellenfunktion*  $\Psi(\vec{r}, t)$  bezüglich des *Hamiltonoperators*  $H$ , welcher für ein Teilchen mit der Teilchenmasse  $m$  und dem äußeren Potential  $V(\vec{r}, t)$  definiert ist als

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r}, t), \quad (2.1.1)$$

wobei  $\Delta$  für den Laplaceoperator steht. Die Wellenfunktion eines Teilchens lässt sich in der hier gewählten Ortsdarstellung als eine Wahrscheinlichkeitsdichte auffassen dieses zur Zeit  $t$  am Ort  $\vec{r}$  aufzufinden [Nol09]. Diese Einteilchendarstellung lässt sich auch leicht auf mehrere Teilchen erweitern, sodass mit Hilfe von (2.1.2a) und (2.1.2b) auch größere Systeme beschrieben werden können. Zur Vereinfachung der Rechnungen werden die Teilchen hierbei als unabhängig angesehen [Har47, HW93]

$$H\Psi(\vec{r}, t) = E\Psi(\vec{r}, t) \quad (2.1.2a)$$

$$H\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r}, t). \quad (2.1.2b)$$

Zur Lösung der Schrödingergleichung lassen sich je nach Problemstellung verschiedene Funktionsbasissätze wählen. Im Fall des Wasserstoffatoms bieten sich zum Beispiel auf Grund der

Kugelsymmetrie des Coulomb-Potentials Produkte aus Radialfunktionen  $R(r)$  und *Kugelflächenfunktionen*  $Y_{lm_l}(\Theta, \phi)$  als Basissatz für das Wasserstoffelektron an [HW93, Nol06, Dem09].  $\Theta$  bezeichnet dabei den Polarwinkel und  $\Phi$  den Azimutwinkel der Kugelkoordinaten. Die so erhaltenen Lösungen der stationären Schrödingergleichung (2.1.2a) liefern drei sogenannte *Quantenzahlen*  $n, l, m$ . Die *Hauptquantenzahl*  $n$  stammt hierbei aus Lösung des Radialanteils der Schrödingergleichung. Die *Drehimpulsquantenzahl*  $l$  und *Richtungsquantenzahl*  $m_l$  ergeben sich aus Lösung des Winkelanteils der Schrödingergleichung. Zusätzlich besitzt jedes Elektron eine *Spinquantenzahl*  $m_s$ . Die zugehörige *Spinfunktion* wird bei der Schrödingergleichung manuell hinzugefügt. Werden statt dessen relativistische Effekte zu Beginn mitberücksichtigt, geht die Schrödingergleichung in die *Diracgleichung* über, welche eine formale Beschreibung der Spinfunktion und weiterer Effekte ermöglicht [HW93, Sch76]. Die vier oben genannten Quantenzahlen reichen aus um den Zustand des Wasserstoffelektrons vollständig zu beschreiben. Da es sich bei Elektronen um *Fermionen* handelt, kann jeder dieser *reinen Zustände* nur durch genau ein Elektron besetzt werden. Mathematisch lässt sich dies über die *Slaterdeterminanten* ausdrücken [HW93]. Die Wahl dieser Quantenzahlen unterliegt hierbei den im folgenden angegebenen Beschränkungen [HW93]

$$n \in \mathbb{N} \tag{2.1.3a}$$

$$0 \leq l \leq n - 1 \tag{2.1.3b}$$

$$-l \leq m_l \leq l \tag{2.1.3c}$$

$$m_s = \pm 1/2. \tag{2.1.3d}$$

An den Gleichungen (2.1.3a) bis (2.1.3d) lässt sich einer der wichtigsten Aspekte der Quantenmechanik erkennen: Die Diskretisierung der möglichen Messwerte bestimmter *Observablen* (Messgröße) [Sch72]. Diese beruht auf den physikalischen und mathematischen Randbedingungen, welche die Wellenfunktionen erfüllen müssen um eine Eigenfunktion der betrachteten Observable zu sein. Physikalisch lässt sich die Quantenzahl  $n$  in einem einfachen Bild als *Schale* des Elektrons interpretieren, welche im Falle eines Einelektronensystems vom *Grundzustand* ( $n = 1$ ) bis zu beliebig hoch *angeregten Zuständen* ( $n \geq 2$ ) reichen können, wobei der Umfang dieser Schalen mit steigenden  $n$  größer wird und der energetische Abstand zwischen benachbarten Zuständen abnimmt. Die Drehimpulsquantenzahl  $l$  gibt den Bahndrehimpuls des Elektrons innerhalb eines Energieniveaus an. Für das Betragsquadrat gilt [Nol09]

$$l^2 = \hbar^2 \hat{l}(\hat{l} + 1). \tag{2.1.4}$$

Anschaulich gibt die Drehimpulsquantenzahl die Anzahl der Knotenflächen der zugeordneten Kugelflächenfunktionen und somit der räumlichen Form der Elektronenaufenthaltswahr-

scheinlichkeit der gebundenen Elektronen, *Orbitale* genannt, an [HW93]. Für die Benennung des Orbitals werden im Sprachgebrauch im Allgemeinen nicht die Zahlenwerte, sondern, historisch bedingt, Buchstaben verwendet. Hierbei gilt für die Drehimpulse  $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$  die Buchstabenreihenfolge  $s, p, d, f, g, h, \dots$ . Ein Elektron mit  $n = 6$  und  $l = 3$  wird somit auch als  $6f$ -Elektron bezeichnet. Die letzte dem Ortsanteil der Wellenfunktion assoziierte Quantenzahl, die Richtungsquantenzahl  $m$ , gibt die Projektion des Bahndrehimpulses auf eine Vorzugsachse an und beschreibt somit die räumliche Ausrichtung der Orbitale bezüglich dieser Achse [HW93]. Die Werte dieser Projektion auf die Achse  $z$  betragen hierbei

$$l_z = \hbar m. \quad (2.1.5)$$

Der Spin  $s$  ist eine meßbare Teilcheneigenschaft, welche sich mathematisch wie ein Drehimpuls verhält, weswegen diese auch *Eigendrehimpuls* genannt wird. Wie aus (2.1.3d) ersichtlich kann dieser die Werte  $\pm 1/2\hbar$  besitzen. Der Elektronenspin kann mit dem Bahndrehimpuls des Elektrons über die magnetische Wechselwirkung miteinander korrelieren. Dieser Korrelationseffekt wird *Spin-Bahn-Wechselwirkung* genannt. Diese führt zu einem Aufspalten jedes Energieniveaus eines Elektrons in zwei Unterniveaus, da der Spin entweder parallel oder antiparallel zu dem Bahndrehimpuls ausgerichtet ist und somit zu unterschiedlichen Energien führt [HW93]. Die Aufspaltung wird *Feinstruktur* genannt. Mathematisch lässt sich dies durch die vektorielle Addition von Bahndrehimpuls  $l$  und Spin  $s$  beschreiben und liefert den Gesamtdrehimpuls des Elektrons  $j$ . In Mehrelektronensystemen sind die Drehimpulse und Spins der jeweiligen Elektronen nicht unabhängig voneinander, sondern koppeln über die elektrische und magnetische Wechselwirkung und resultieren in einem Gesamtdrehimpuls des Mehrelektronensystems. Die Art der Kopplung hängt dabei von der Spin-Bahn-, Spin-Spin- und Bahn-Bahn-Wechselwirkung ab [HW93]. Überwiegen die beiden letztgenannten gegenüber der Spin-Bahn-Wechselwirkung, so spricht man von der *LS-Kopplung*, auch *Russel-Saunders-Kopplung* genannt. In diesem Fall koppeln zunächst die Bahndrehimpulse  $l_i$  der  $i$  Elektronen vektoriell zu dem Gesamtbahndrehimpuls  $L$  und die Spins  $s_i$  zu dem Gesamtspin  $S$ . Anschließend koppeln diese beiden vektoriell zu dem *Gesamtdrehimpuls*  $J$ . Um die Mehrelektronenzustände in LS-Kopplung zu benennen lässt sich für den Gesamtzustand die Symbolik

$$2S + 1L_J^\circ. \quad (2.1.6)$$

benutzen.  $2S + 1$  wird hierbei als *Multiplizität* bezeichnet und gibt die Anzahl der möglichen Projektionen des Gesamtspins auf die  $z$ -Achse an. Der hochgestellte Kreis  $^\circ$  gibt die Parität des Zustands an. Die Parität kann hierbei  $\pm 1$  betragen und gibt das Verhalten der Gesamtwellenfunktion bezüglich der Operation  $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$  an. Ist die Parität negativ, so kehrt sich das

Vorzeichen der Wellenfunktion um, bei positiver Parität bleibt der Wert der Wellenfunktion unverändert. Dem Gesamtzustand wird im Allgemeinen die Besetzung der einzelnen Orbitale vorangestellt. Ein Beispiel hierfür ist

$$1s^2 2s^2 2p^5 \ ^2P_{3/2}^\circ. \quad (2.1.7)$$

Die nachgestellten Hochzahlen geben hierbei die Anzahl der in den jeweiligen Orbitalen befindlichen Elektronen an. Im Grenzfall, dass die Spin-Bahn-Kopplung der Elektronen dominiert, liegt die sogenannte *jj-Kopplung* vor. In diesem Fall koppeln zunächst die Bahndrehimpulse  $l_i$  und Spins  $s_i$  vektoriell zu dem Drehimpuls  $j_i$ . Die Drehimpulse der  $i$  Elektronen koppeln dann zu dem Gesamtdrehimpuls  $J$ , welcher als zusätzliche Quantenzahl für den Mehrerelektronenzustand dient.  $L$  und  $S$  sind anders als bei der LS-Kopplung in diesem Fall nicht definiert und damit keine nutzbaren Quantenzahlen. Neben diesen zwei Grenzfällen existieren noch Übergangskopplungsschemata [Her94], bei denen sich die LS-Kopplung und *jj*-Kopplung mischen, da das Verhältnis der Wechselwirkungen für Elektronen in verschiedenen Zuständen hier unterschiedlich ist. Eines dieser Kopplungsschemata ist die  $J_1K$ -Kopplung [Rac42a, Rac42b] und wird für die Beschreibung der angeregten ionischen Zustände des Xenonatoms in dieser Arbeit verwendet. Hierbei koppeln die inneren Elektronen zunächst zu dem Gesamtdrehimpuls  $J_1$ , welcher dann an den Bahndrehimpuls des äußeren Elektrons, bzw. des äußeren Elektronenverbundes, zu dem Drehimpuls  $K$  koppelt. Dieser koppelt schließlich an den äußeren Spin zu dem Gesamtdrehimpuls des kompletten Elektronensystems  $J$ . Die Nomenklatur folgt hierbei dem Schema [Rac42a, Sob92]

$$^{2S+1}[K]_J. \quad (2.1.8)$$

Ein Beispiel für die  $J_1K$ -Kopplung ist

$$3p^5 \left( ^2P_{1/2}^\circ \right) 5g^2 \left[ ^9/2 \right]_5^\circ. \quad (2.1.9)$$

## 2.2 Grundlagen der Physik linearer Moleküle

Neben der höheren Anzahl an elektronischen Eigenzuständen beeinflussen auch die Kernbewegungen die Eigenenergien der *Moleküle*, was zu wesentlich komplexeren Spektren führt als es für Atome der Fall ist [Dem03, HW06]. Die Atome von Molekülen sind neben einer Rotation im Molekülschwerpunktsystem auch in der Lage gegeneinander zu schwingen [Dem03], sodass zu jedem elektronischen Zustand eine Vielzahl von Rotations- und Schwingungszuständen gehören, welche zu einem zusätzlichen Energiebeitrag zur Gesamtenergie und damit zum Aufspalten der Molekülenergielevels führt. Für lineare dreiatomige Moleküle lassen sich drei Arten von *Normalschwingungen* unterscheiden, aus deren Superposition sich jeder mögliche Schwingungszustand ergibt [HW06]. Wählt man das Ruhesystem des mittleren Atoms, so lassen sich hier die *symmetrische* und *asymmetrische Streckerschwingung* unterscheiden, bei welchen die äußeren Atome gleich- bzw. gegenphasig parallel zur Verbindungsachse schwingen, sowie die Biegeschwingung. In diesem Fall schwingen die äußeren Atome gleichphasig senkrecht zu der Molekülverbindungsachse. Auch diese Normalschwingungen sind quantisiert und lassen sich durch die drei Quantenzahlen ( $\nu_{\text{sym}}, \nu_{\text{asym}}, \nu_{\text{bieg}}$ ) darstellen. Diese verschiedenen Schwingungszustände führen in den Fluoreszenzspektren von Molekülen zu mehreren Fluoreszenzübergängen. Entscheidend sind für diese Arbeit somit die Schwingungs- und elektronischen Zustände des Moleküls. Die Benennung dieser elektronischen Zustände hängt in der Molekülphysik hierbei stark von der Molekülgeometrie ab. Im Falle linearer, nichthomonuklearer Moleküle lassen sich die Termsymbole in Anlehnung an die Bezeichnung atomarer Zustände (2.1.6) schreiben als [Dem03]

$${}^{2S+1}\Lambda_{g/u}^{\pm} \quad (2.2.1)$$

In dieser Notation bezeichnet  $\Lambda$  die algebraische Summe der Drehimpulsprojektionen der einzelnen Elektronen auf die Molekülverbindungsachse,  $\pm$  das Paritätsverhalten der Wellenfunktion bei Spiegelung an durch die Molekülverbindungsachse aufgespannten Ebenen und  $2S + 1$  die Multiplizität des Gesamtspins  $\Sigma$ , welcher der Summe aller Elektronen gleicht. Die Werte für  $\Lambda$  werden im Fall der Atome mit Buchstaben bezeichnet, wobei die lateinischen Buchstaben durch griechische Großbuchstaben ersetzt werden. Zusätzlich wird das Symmetrieverhalten der elektronischen Eigenfunktion bezüglich der Spiegelung an der Ursprungsebene senkrecht zu der Molekülverbindungsachse durch einen tiefgestellten Buchstaben kenntlich gemacht. Symmetrische Eigenfunktionen werden hierbei als *gerade*, antisymmetrische Eigenfunktionen als *ungerade* bezeichnet.

## 2.3 Optische Anregung und Fluoreszenz

Bei der *optischen Anregung* wird ein Teilchen durch Wechselwirkung mit *Photonen* von einem Anfangszustand  $|x'\rangle$  in einen energetisch höheren Zustand  $|x''\rangle$  überführt [Sch76]. Mit Hilfe einer Störungsrechnung 1. Ordnung ergibt sich [Sva91], dass die Anregungswahrscheinlichkeit maximal ist, wenn der Prozess *resonant* stattfindet. In diesem Fall ist die Photonenenergie  $\hbar\omega_P$  gleich der Energiedifferenz der beiden beteiligten Zustände. Es lässt sich weiterhin zeigen [Sva91], dass die Übergangswahrscheinlichkeit in *Dipolnäherung* proportional zu dem Matrixelement

$$D_{ik} = \langle x'' | (-e\vec{r}) | x' \rangle \quad (2.3.1)$$

bezüglich des *Übergangsdipoloperators*  $-e\vec{r}$ , d.h. dem Produkt aus *Elementarladung*  $e$  und Dipolrichtung  $\vec{r}$  ist. Diese Näherung setzt hierbei voraus, dass die Wellenlänge der anregenden Strahlung wesentlich größer ist als die Ausdehnung des angeregten Objekts, sodass die räumliche Variation der Strahlungsamplitude vernachlässigt werden kann. Zur Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeiten stellte ALBERT EINSTEIN 1916/1917 ein Konzept zur Beschreibung von Anregungs- und Relaxationswahrscheinlichkeiten vor. Diese lassen sich über drei Prozesse der *Absorption*, *stimulierten Emission* und *spontaner Emission* und den zugehörigen *Einsteinkoeffizienten*  $B_{ik}$ ,  $B_{ki}$  und  $A_{ki}$  darstellen [Ein16, Ein17].  $|k\rangle$  bezeichnet hierbei den energetisch höheren Zustand und  $|i\rangle$  den energetisch niedrigeren.

Mit  $g_k = 2J + 1$  als dem statischen Gewicht des Zustands  $|k\rangle$  und dem Gesamtdrehimpuls  $J$  ergeben sich für diese Koeffizienten die Relationen [Dem03]

$$B_{ik} = \frac{g_k}{g_i} B_{ki} \quad \text{und} \quad (2.3.2a)$$

$$A_{ki} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{ki}. \quad (2.3.2b)$$

Eine semiklassische Betrachtung der spontanen Emission liefert [Dem03]

$$A_{ki} = \frac{2}{3} \frac{\omega_{ki}^3}{\epsilon_0 c^3 \hbar} |\langle k | e\vec{r} | i \rangle|^2 \quad (2.3.3)$$

und die Relationen (2.3.2a, 2.3.2b) die bereits angesprochene Proportionalität zwischen Übergangswahrscheinlichkeiten und Dipolmatrixelement. Da die Übergangswahrscheinlichkeiten für Multipole höherer Ordnung um mehrere Größenordnungen geringer sind als für *Dipolübergänge*, reicht es für diese Arbeit aus nur letztere zu betrachten. Durch Ausnutzen verschiedener Symmetrien ergeben sich in Dipolnäherung eine Reihe von *Auswahlregeln*, für die Übergänge möglich sind [HW93]. Diese sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Diese

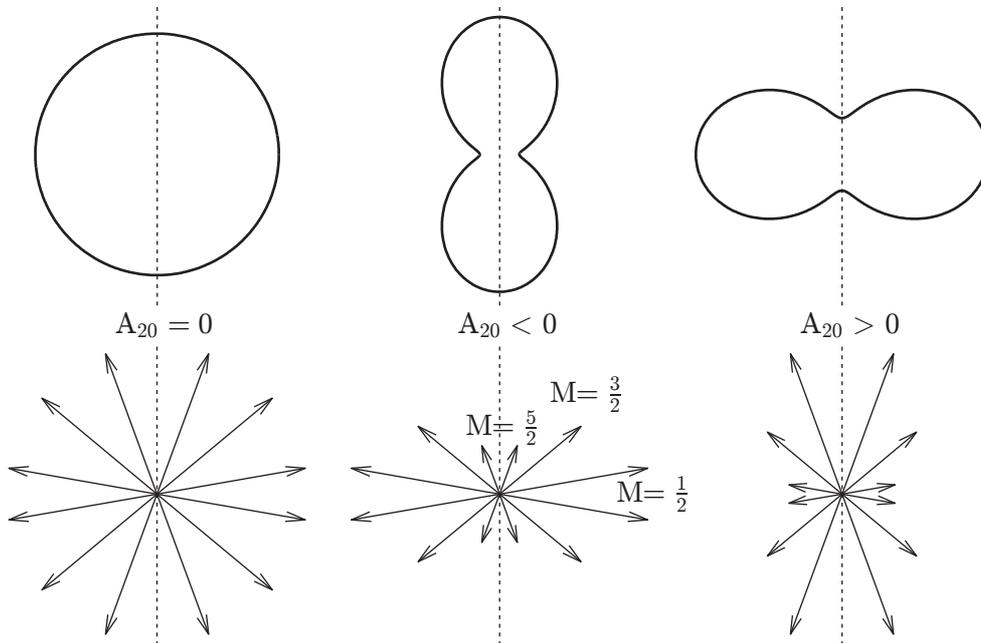
**Tabelle 2.1:** Auswahlregeln in elektrischer Dipolnäherung [Her94].

Gültigkeitsbereich	Auswahlregel
Immer	$\Delta J = \pm 1, 0$ ( $0 \not\leftrightarrow 0$ )
Immer	$\Delta M = \pm 1, 0$ ( $0 \not\leftrightarrow 0$ , falls $\Delta J = 0$ )
Immer	Paritatswechsel
In LS Kopplung	$\Delta S = 0$
	$\Delta L = \pm 1, 0$ ( $0 \not\leftrightarrow 0$ )

Auswahlregeln sind sowohl für die optische Anregung, als auch die spontane Emission von Photonen gültig und somit ein wichtiges Hilfsmittel für die Zuordnung möglicher Übergänge zu den gemessenen Spektren. Neben den hier vorgestellten Ein-Photon-Ein-Elektronen Prozessen existieren auch Prozesse die mehrere Photonen bzw. Elektronen involvieren, siehe zum Beispiel [Lin93].

## 2.4 Anisotropie der Fluoreszenz

Bei der Anregung durch linear polarisierte Photonen ist die Wechselwirkungswahrscheinlichkeit neben den in Abschnitt 2.3 vorgestellten Abhängigkeiten auch von der räumlichen Ausrichtung der betrachteten Systeme abhängig [BK77, S97]. Ursache hierfür ist die Auszeichnung einer Quantisierungsachse entlang der Polarisationsrichtung der anregenden Photonen. Im Bild der Dipolnäherung lässt sich zeigen [BK77, Rei10], dass die Wechselwirkungswahrscheinlichkeit abhängig ist von der Orientierung des Dipolmoments des Elektronensystems zu dieser Quantisierungsachse. Die Wechselwirkungswahrscheinlichkeit folgt dabei einer  $\cos^2 \Theta$  Abhängigkeit, wobei  $\Theta$  der Winkel zwischen dem Dipolmoment und der Polarisationsrichtung der anregenden Strahlung ist. Die Anregung führt somit zu einer Ausrichtungsselektion der angeregten Teilchen innerhalb der Polarisationssebene. Bei der Untersuchung der Abstrahlcharakteristik dieser so angeregten Teilchen lässt sich eine von dem *Alignment*  $A_{20}$  der Teilchen abhängige Anisotropie der Fluoreszenzphotonenemission feststellen. Das Alignment des Elektronensystems wird bestimmt durch die Besetzung der magnetischen Unterniveaus des Gesamtdrehimpulses, wobei es für die Verteilung auf die Werte  $|\vec{M}|$  der Projektion sensitiv ist. Es lässt sich zeigen [GZ82, BK77], dass kleine Werte der magnetischen Unterniveaus einen negativen Beitrag zu dem Alignment haben, während große Werte einen positiven Beitrag liefern.



**Abbildung 2.1:** Qualitative Darstellung der Besetzungsverteilung der magnetischen Unterniveaus mit zugehörigem Alignment. Nach [Vol00]

Anschaulich lässt sich das Alignment als Asymmetrie der Ladungsverteilung des betrachteten Systems verstehen. Verschwindet das Alignment, so sind die magnetischen Unterniveaus gleichmäßig besetzt und die Ladungsverteilung isotrop. Im Fall eines positiven Alignments ist die Ladungsverteilung prolat geformt und bei negativen Alignment oblat, siehe auch Abbildung 2.1. Diese Asymmetrie führt zu einer Winkelabhängigkeit der Fluoreszenz, was sich im Bild von schwingenden Dipolen als eine bevorzugte Ausrichtung der Dipole verstehen lässt. Diese lässt sich durch den *Anisotropieparameter der Fluoreszenz*  $\beta_{\text{fl}}$  beschreiben [Sch92]. Im Folgenden wird dieser Parameter verkürzt als  $\beta_{\text{fl}}$ -Parameter bezeichnet. Für unpolarisierte Photonen lässt sich mit diesem die Abhängigkeit der winkelabhängigen Fluoreszenzintensität  $I_{\text{fl}}$  von der totalen Fluoreszenzintensität  $I_0$  und dem Beobachtungswinkel  $\Theta$  zwischen der Detektornormalen und der Quantisierungsachse als Funktion von der Anregungsenergie  $\hbar\omega_{\text{ex}}$  und der Fluoreszenzwellenlänge  $\lambda_{\text{fl}}$  schreiben als

$$I_{\text{fl}}(\Theta, \hbar\omega_{\text{ex}}, \lambda) = \frac{I_0(\hbar\omega_{\text{ex}}, \lambda)}{4\pi} (1 + \beta_{\text{fl}}(\hbar\omega_{\text{ex}}, \lambda) P_2(\cos \Theta)) . \quad (2.4.1)$$

$P_2(\cos \Theta)$  bezeichnet das Legendre-Polynom zweiten Grades. Experimentell lässt sich der  $\beta_{\text{fl}}$ -Parameter ohne eine Sensitivität für die Polarisation der Fluoreszenzphotonen über die Messung der Fluoreszenz senkrecht  $I_{\perp}$  und parallel  $I_{\parallel}$  zur Polarisationsrichtung der anregenden Strahlung bestimmen. Unter Ausnutzung von Gleichung (2.4.1) lässt sich der  $\beta_{\text{fl}}$ -Parameter schreiben als

$$\beta_{\text{fl}}^{\text{unpol}} = 2 \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}}. \quad (2.4.2)$$

Der Nenner in Gleichung (2.4.2) beschreibt die Gesamtintensität der Fluoreszenz  $I_0$ . Anschaulich lässt sich dies durch die Entartung der beiden Richtungen senkrecht zu der Quantisierungsachse verstehen. Wird diese Achse als  $z$ -Achse definiert, so ergibt sich für die Gesamtintensität

$$I_x = I_y = I_{\perp} \quad (2.4.3a)$$

$$I_z = I_{\parallel} \quad (2.4.3b)$$

$$I_0 = I_x + I_y + I_z = I_{\parallel} + 2I_{\perp}. \quad (2.4.3c)$$

Wird die Polarisation der Fluoreszenzphotonen gemessen, so lässt sich der  $\beta_{\text{fl}}$ -Parameter aus dem *Polarisationsgrad*  $P_{\%}$  bestimmen [BK77]. Die Polarisation der Photonen kann hierbei senkrecht oder parallel zu der Polarisation der anregenden Strahlung ausgerichtet sein. Werden die zugehörigen Intensitäten der Fluoreszenz mit  $I_{\parallel}$  und  $I_{\perp}$  bezeichnet lässt sich der Polarisationsgrad schreiben als

$$P_{\%} = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}} \cdot 100\%. \quad (2.4.4)$$

Aus dem allgemeinen Ansatz für die Winkelverteilung der Fluoreszenz im Fall polarisierter Photonen ergibt sich zusätzlich [BK77]

$$P_{\%} = \frac{3\beta_{\text{fl}}^{\text{pol}}}{\beta_{\text{fl}}^{\text{pol}} - 2}. \quad (2.4.5)$$

Dies führt zu dem Ausdruck für den  $\beta_{\text{fl}}$ -Parameter für polarisierter Photonen

$$\beta_{\text{fl}}^{\text{pol}} = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}}. \quad (2.4.6)$$

Auch hier ist der Nenner wieder die Gesamtintensität der Fluoreszenz. Nach [BK77] ist der  $\beta_{\text{fl}}$ -Parameter linear abhängig von dem Alignment. Mit dem vom Drehimpuls des Anfangs- $J_f$  und Endzustands  $J_i$  des Übergangs abhängigen linearen Vorfaktors  $\alpha_2(J_i, J_f)$  lässt sich

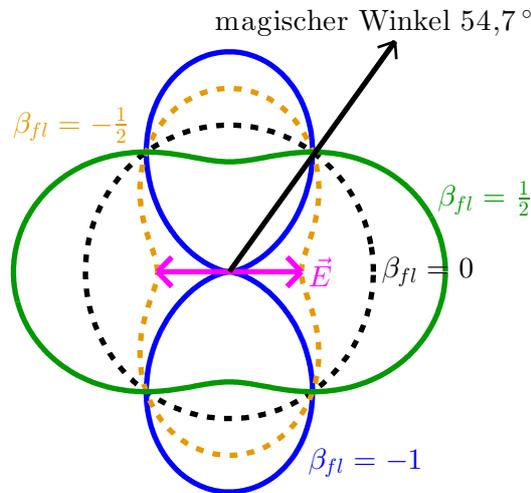
diese Abhängigkeit schreiben als

$$\beta_{fl}(\hbar\omega_{\text{ex}}, \lambda) = \alpha_2(J_i, J_f) A_{20}(\hbar\omega_{\text{ex}}, \lambda). \quad (2.4.7)$$

Der Kinematikfaktor  $\alpha_2(J_i, J_f)$  schreibt sich als

$$\alpha_2(J_i, J_f) = \sqrt{\frac{3(2J_i + 1)}{2}} (1)^{J_i + J_f + 1} \begin{Bmatrix} 1 & J_i & J_f \\ J_i & 1 & 2 \end{Bmatrix}. \quad (2.4.8)$$

Das matrixartige Objekt in der letzten Gleichung wird *Wigner 6j-Symbol* genannt [Sob92] und stellt eine Verallgemeinerung der *Glebsch-Gordan-Koeffizienten* für die Addition von drei Drehimpulsen dar, wobei einer der Drehimpulse im Fall der Fluoreszenz zu dem emittierten Photon gehört. Die Werte für verschiedene Paarungen von Drehimpulsen  $J_i, J_f$  von Anfangs- und Endzustand lassen sich entweder aus Tabellenwerten entnehmen oder über die Definition der 6j-Symbole auswerten [Vol00]. Mit Hilfe des experimentell zugänglichen  $\beta_{fl}$ -Parameters lassen sich folglich Aussagen über das Alignment der Teilchen machen. Die für den  $\beta_{fl}$ -Parameter möglichen Werte variieren theoretisch von  $-1$  bis  $1/2$  variieren, was zu verschiedenen Vorzugsrichtungen der Fluoreszenz führt, siehe Abbildung 2.2.



**Abbildung 2.2:** Winkelabhängigkeit der Fluoreszenzemission für verschiedene  $\beta_{fl}$ -Werte entsprechend Gleichung (2.4.1). Die Polarisationsrichtung der anregenden Strahlung ist als magentafarbener Pfeil dargestellt.

Der sogenannte *magische Winkel* von  $\approx 54,7^\circ$  ist ebenfalls eingezeichnet. Wie an der Abbildung zu erkennen ist die Fluoreszenzintensität aller möglichen Werte für  $\beta_{fl}$  unter diesem Winkel gleich. Mathematisch handelt es sich hier um die positive Nullstelle des Legendre-Polynoms zweiten Grades. In diesem Fall verschwindet der Einfluss des  $\beta_{fl}$ -Parameters auf die Abstrahlcharakteristik.

## 2.5 Direkte und indirekte Ionisation

Unter *Ionisation* werden alle Prozesse zusammengefasst, an deren Ende die Anzahl der in einem Atom oder Molekül gebundenen Elektronen um eins reduziert wurden. Nach der Ionisation befindet sich das emittierte Elektron in einem sogenannten *Kontinuumszustand*. Ausgehend von dem Grundzustand des jeweiligen betrachteten Quantensystems benötigen alle Ionisationsprozesse eine Energieaufnahme. Die Energie, die mindestens benötigt wird um ein Ion zu erzeugen, wird *erste Ionisationsenergie*, beziehungsweise *erstes Ionisationspotential* genannt. Wird in diesen Ionen ausreichend viel Energie deponiert, so kann ein stärker gebundenes Elektron das Atom verlassen, wodurch dieses in einem zweifach ionisierten Zustand vorliegt. Die hierfür notwendige Energie wird *zweite Ionisationsenergie* genannt. Dieser Prozess lässt sich so lange wiederholen, bis alle Elektronen des Atoms entfernt wurden, wobei die Ionisationsenergien entsprechend durchnummeriert werden. Um zwischen den verschiedenen Ionisationsgraden zu unterscheiden wird der neutrale Zustand mit einer römischen Eins (*I*) versehen, und die ionisierten Zustände entsprechend durchnummeriert [Her94].

Die Ionisation durch die Absorption eines Photons durch ein gebundenes Elektron wird als *Photoeffekt* bezeichnet [Ein06, Mil16b, Mil16a]. Das so entstehendes freies Elektron wird bei diesem *direkten* Ionisationsprozess *Photoelektron* genannt. Die Bezeichnung *direkt* beschreibt hierbei, dass es sich um einen aus einem Schritt bestehenden Ionisationsprozess handelt, bei welchem das von dem Atom zu entfernende Elektron direkt mit dem anregenden Photon wechselwirkt. Neben diesem direkten Ionisationskanal existieren noch weitere *indirekte* Ionisationskanäle, bei welchem mehrere Elektronen an dem Ionisationsprozess beteiligt sind, ohne dass alle teilnehmenden Elektronen das Atom oder Molekül zwangsweise verlassen müssen. Vermittler dieser Ionisationsprozesse ist die Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen. Die zwei für diese Arbeit wichtigen Prozesse sind der *resonante Auger-Effekt* und die *Autoionisation*. Beide Prozesse basieren darauf, dass ein Elektron in einem neutralen Atom oder Molekül von einem schwächer gebundenen Zustand in einen stärker gebundenen Zustand relaxiert. Ist die bei dem Relaxationsprozess frei werdende Energie ausreichend um ein anderes gebundenes Elektronen in einen Kontinuumszustand anzuregen, so relaxiert das Elektron durch einen strahlungslosen Übergang bei gleichzeitiger Ionisation des Atoms [BB77]. Dieser Prozess wird Autoionisation genannt, wenn nur die Valenzschalen an dem Relaxationsprozess beteiligt sind. Wird ein Elektron bei der strahlungslosen Relaxation eines anderen an das neutrale Atom oder Molekül gebundenen Elektrons in eine innere Schale emittiert, so wird dieser Effekt resonanter Auger-Effekt genannt. Diese Effekte erzeugen scharfe Resonanzen in den energieabhängigen Photoionisationswechselwirkungsquerschnitten und sind in [BS90] ausführlicher diskutiert.

## 2.6 Chiralität und zirkularer Dichroismus

Lässt sich ein Objekt oder ein Molekül nach einer Spiegelung durch Rotation nicht in eine deckungsgleiche Form bringen, so wird dieses als *chiral* bezeichnet [Bru06]. Träger der Chiralität sind die *asymmetrischen Zentren* [Bru06], wobei es auch Moleküle gibt, welche asymmetrische Zentren besitzen, aber nicht chiral sind. Bei asymmetrischen Zentren handelt es sich um tetrahedrale Atome, welche an vier verschiedene Gruppen gebunden sind und zu einer *Stereoisomerie*, auch *Konfigurationsisomerie* genannt, führt. Bei dieser Isomerie ist die Bindungsordnung identisch, allerdings kann die dreidimensionale Anordnung der Bindungspartner variieren. Existieren mehrere Stereoisomere, so werden zwei Stereoisomere *Enantiomere* genannt, wenn die Spiegelung eines der Isomere an einer Ebene zu dem jeweils anderen Stereoisomer führt. Enantiomere treten daher immer paarweise auf. Da die Struktur der Enantiomere gleich ist, besitzen diese eine Vielzahl gleicher physikalischer und chemischer Eigenschaften. Lediglich von der räumlichen Ausrichtung abhängige Eigenschaften, wie etwa die Wechselwirkung mit polarisierten Photonen wird durch die Art des Enantiomers beeinflusst [Bru06]. Einer der bei dieser Wechselwirkung beobachtbaren Effekte wird *zirkularer Dichroismus* (CD aus dem englischen *circular dichroism*) genannt und beschreibt die Abhängigkeit der Absorptionsquerschnitte  $\theta(\omega)$  von der Polarisationsrichtung zirkular polarisierter Photonen [PS01, RCR12]. Bezeichnet  $|i\rangle$  den Zustand vor und  $|f\rangle$  den Zustand nach der Absorption eines Photons mit Wellenvektor  $\mathbf{k}$  und Polarisationsvektor  $\boldsymbol{\epsilon}$  durch ein Elektron am Ort  $\mathbf{r}$ , so lässt sich der Absorptionsquerschnitt schreiben als [PS01]

$$\sigma = \frac{4\pi^2\alpha_0\hbar}{e^2\omega} |\langle i | \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p} + i(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p})(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) | f \rangle|^2 g_{if}(\omega), \quad (2.6.1)$$

wobei hier in Anlehnung an [RCR12] eine vom Experiment abhängige Linienformfunktion  $g_{if}$  anstatt der theoretisch zu erwartenden Deltafunktion angenommen wird. Hierbei bezeichnet  $\omega$  die Frequenz des anregenden Photons,  $\alpha_0$  die Feinstrukturkonstante und  $e$  die Elementarladung. Der zweite Term des in Gleichung (2.6.1) auftretenden Übergangoperators lässt sich in einen asymmetrischen, welcher dem magnetischen Dipol entspricht, und symmetrischen Teil, welcher dem elektrischen Quadrupol entspricht, auftrennen. Letzterer verschwindet aber bei der Mittelung über alle Raumrichtungen [Chi69] und kann daher vernachlässigt werden. Um einen Ausdruck für den zirkularen Dichroismus zu erhalten, wird nun die Differenz der Absorptionsquerschnitte für links- und rechtzirkular polarisiertes Licht gebildet [RCR12]

$$\text{CD} = \frac{\Delta\sigma(\omega)}{\bar{\sigma}(\omega)} = \frac{\sigma^{\text{L}}(\omega) - \sigma^{\text{R}}(\omega)}{\bar{\sigma}(\omega)} \propto \frac{\sum_{if} g_{if}(\omega) \text{Im}(\boldsymbol{\mu}_{if} \cdot \mathbf{m}_{if})}{\sum_{if} g_{if}(\boldsymbol{\mu}_{if})^2}. \quad (2.6.2)$$

Das Skalarprodukt aus elektrischen Dipolmatrixelementen  $\mu_{if}$  und magnetischen Dipolmatrixelementen  $m_{if}$  ( $R_{if} = \text{Im}(\mu_{if} \cdot m_{if})$ ) wird *optische Rotationsstärke* genannt [Ros29, Con37b, Con37a]. Besitzt ein Molekül eine Achse, an welcher eine Drehspiegelung möglich ist, so verschwindet die optische Rotationsstärke und es liegt kein zirkularer Dichroismus vor [RCR12]. Da chirale Moleküle per Definition keine solche Achse besitzen, weisen diese einen zirkularen Dichroismus auf. Experimentell kann der zirkulare Dichroismus für ein Enantiomer auch aus der von der Polarisationsrichtung der anregenden Photonen abhängigen Absorption bestimmt werden. Bezeichnet  $+/-$  die Polarisationsrichtung der anregenden Photonen und  $I$  die Emissionsintensität, so lässt sich der von dem zirkularen Dichroismus abgeleitete KUHNsche Dissymmetriefaktor über [BDB07]

$$\text{CD} = 2 \frac{I_+ - I_-}{I_+ + I_-} \quad (2.6.3)$$

bestimmen. Gleichung (2.6.3) bleibt auch gültig, wenn statt der Polarisationsrichtung die Enantiomerart gewechselt wird, wobei  $+/-$  dann die Art des Enantiomers wiedergibt. Wird anstatt der Absorption die Photoelektronenemission winkelaufgelöst gemessen, so lässt sich eine zu Gleichung (2.6.3) analoge Definition für die winkelabhängigen Photoelektronenintensitäten  $I_{\pm}(\theta)$  aufstellen.



### 3.1 Synchrotronstrahlung

Die Anregung der in dieser Arbeit betrachteten Systeme erfolgt durch Photonen, welche durch relativistische, beschleunigte Teilchen erzeugt werden. Diese Strahlung wird wegen ihrer ersten Beobachtung 1947 an einem *Synchrotron*, bei welchem es sich um einen ringförmigen Teilchenbeschleuniger handelt, *Synchrotronstrahlung* genannt [EG47, Pol83] und war zunächst ein Nebenprodukt der kreisförmigen Trajektorien dieser Teilchenbeschleuniger. Moderne Synchrotronstrahlungsanlagen der dritten Generation verwenden zur Erzeugung der Synchrotronstrahlung speziell abgestimmte *Wiggler* und *Undulatoren*, welche in die geraden Segmente des Synchrotronrings eingebaut werden. Sowohl Wiggler als auch Undulatoren nutzen zwei Schichten periodischer Magnetstrukturen um die Teilchen senkrecht zu ihrer Bewegungsrichtung periodisch zu beschleunigen und damit eine Emission von Photonen zu induzieren, deren Emissionsrichtung auf Grund der hohen Geschwindigkeiten der emittierenden Teilchen und damit einhergehend dem Auftreten relativistischer Effekte auf einen kleinen Winkelbereich in Richtung des unabgelenkten Teilchenstrahls beschränkt ist. Zur Unterscheidung von Wigglern und Undulatoren kann der *skalierte* Winkel  $K$  verwendet werden, welcher das Produkt aus der maximalen Winkelablenkung der Teilchen von ihrer ursprünglichen Trajektorie  $\psi_0$  und dem Lorentzfaktor  $\gamma$  ist. Mit der Undulatorperiode  $\lambda_U$ , der Stärke des Magnetfelds  $B$ , der Elementarladung  $e$ , der Lichtgeschwindigkeit  $c$  sowie der Ruhemasse des Elektrons  $m_e$  und der relativen Geschwindigkeit der Elektronen  $\beta = \frac{v}{c}$  lässt sich  $K$  auch schreiben als

$$K = \gamma\psi_0 = \frac{e \cdot B \cdot \lambda_U}{2 \cdot \pi \cdot \beta \cdot m_e \cdot c}. \quad (3.1.1)$$

Mit Hilfe dieses  $K$ -Faktors schreibt sich der Öffnungswinkel  $\Theta_{\max}$  gemäß

$$\Theta_{\max} = K \cdot \Theta. \quad (3.1.2)$$

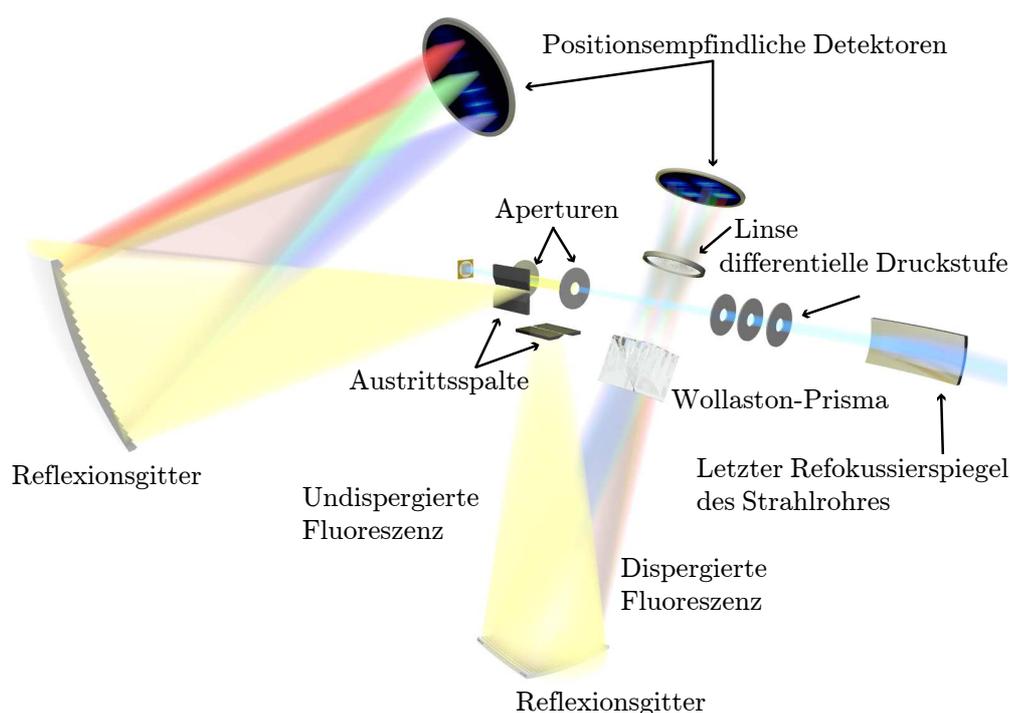
Wiggler besitzen  $K$ -Werte, die wesentlich größer als Eins sind und weisen daher eine ähnliche Abstrahlcharakteristik und ein Abstrahlspektrum auf, wie die in den Kurven des Synchrotrons abgelenkten Teilchen [Jac06]. Da diese im Wiggler aber auf Grund der Periodizität der Struktur mehrfach bei einem Durchlauf der Teilchen durch diesen abgelenkt werden, ergibt sich eine um die Anzahl der Perioden höhere Intensität der Synchrotronstrahlung im Vergleich zu einem Umlauf durch ein Kreissegment eines Synchrotronrings. Bei Undulatoren ist der skalierte Winkel  $K$  wesentlich kleiner als Eins. In diesem Fall entspricht der maximale Emissionswinkel der Synchrotronstrahlung ungefähr dem maximalen Ablenkwinkel des Teilchenstrahls  $\psi_0$ . Dies führt zu einer nahezu kohärenten Überlagerung der einzelnen Oszillationen und damit zu schmalbandiger Strahlung. Die Bandbreite dieser Strahlung ist hierbei invers proportional zur Periodenzahl des Undulators und durch die relativistische Dopplerverbreiterung nach unten hin beschränkt. Die von dem Undulator ausgestrahlte Wellenlänge im Laborsystem  $\lambda_L$  lässt sich schreiben als

$$\lambda_L = \frac{\lambda_U}{2 \cdot \gamma^2} \cdot \left( 1 + \frac{K^2}{2} + \gamma^2 \Theta_0^2 \right). \quad (3.1.3)$$

In den Emissionsspektren von Undulatoren lassen sich außerdem neben der Grundmode auch Frequenzbänder mit einer höheren Zentralfrequenz finden, die sogenannten *höheren Harmonischen*. Undulatoren und Wiggler ermöglichen es weiterhin die Frequenzbänder durch Variation des Abstands zwischen den Schichten zu verschieben, womit deren Energie innerhalb eines definierten Intervalls kontinuierlich variiert werden kann. Zusätzlich kann die Polarisation der Photonen durch Verschiebung der Magnetstrukturen parallel zur Teilchenflugrichtung variiert werden [Wil96].

## 3.2 Photoneninduzierte Fluoreszenzspektroskopie

Zur Untersuchung verschiedener physikalischer Systeme in Gasphase wird in der ARBEITSGRUPPE EHRESMANN die Fluoreszenz wellenlängenaufgelöst nach Anregung durch Photonen oder Elektronenstöße detektiert. Im Fall der Photonenanregung wird dies PIFS- von dem englischen *Photon Induced Fluorescence Spectroscopy* - genannt, im Fall der Elektronenanregung EIFS. Letzteres ist die Abkürzung für *Electron impact Induced Fluorescence Spectroscopy*. EIFS-Messungen und die Beschreibung der genutzten Aufbauten sind zum Beispiel in [Kni12, Han13, KBS12] zu finden. Der experimentelle Aufbau der PIFS-Messungen ist in Abbildung 3.1 schematisch zusammengefasst. Der Hauptbestandteil der PIFS-Apparatur sind zwei voneinander unabhängige Spektrometer-Detektor-Kombinationen, welche senkrecht zur Ausbreitung der Synchrotronstrahlung und senkrecht zueinander montiert sind. Eine dieser Spektrometer-Detektor-Kombinationen detektiert somit die Fluoreszenz, welche vertikal emittiert wird, während die zweite die Fluoreszenz horizontal detektiert. Das Spek-



**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung des PIFS-Aufbaus. Nach [Rei10].

trometer, welches die Fluoreszenz vertikal dispergiert, ist unterhalb des Wechselwirkungsvolumen montiert. Der modulare Aufbau der PIFS-Apparatur erlaubt, dass Messungen wahlweise mit einem oder zwei Spektrometer-Detektor-Kombinationen durchgeführt werden können sowie das Einbringen eines Wollaston-Prismas in den Strahlengang eines der Spektrome-

ter zur polarisationsaufgelösten Messung von Fluoreszenzphotonen. Zum Erhalt der Fokusbedingung wird in diesem Fall zusätzlich eine Linse mit entsprechender Fokusslänge zwischen dem Wollaston-Prisma und Detektor eingebracht. Durch Verwendung verschiedener Gitter innerhalb der Spektrometer und verschiedener Detektoren lässt sich sowohl der untersuchte Spektralbereich, als auch das Auflösungsvermögen der Fluoreszenzphotonen unabhängig von der anregenden Strahlung auf das jeweilige Experiment optimieren. Für die Möglichkeit der Detektion einzelner Photonen sowie zeitaufgelöster Messungen werden MCP Chevron- oder Z-Stacks verwendet, deren erzeugte Elektronenwolken mit Hilfe positionsempfindlicher Anoden ausgelesen werden [Wiz79]. Durch die Verwendung dieser Anoden lassen sich mehrere Fluoreszenzübergänge simultan spektral und bei Verwendung eines Wollaston-Prismas polarisationsaufgelöst vermessen, was zu einer starken Reduktion der für die Aufnahme eines Spektrums benötigten Zeit führt. Zusätzlich bestimmt die Auswahl des Fenstermaterials sowie deren Beschichtung die Spektralbereiche, für die ein Detektor sensitiv ist. Die genaue Zusammenstellung der einzelnen Detektorbauteile für die jeweils genutzten Detektoren ist in Abschnitt 5.2, Abschnitt 6.2 und Abschnitt 4.2 zu finden.

Die Verwendung der beiden Spektrometer-Detektor-Kombinationen ermöglicht bei Verwendung unterschiedlicher Gitter und Detektoren die gleichzeitige Messung der Fluoreszenzphotonen in zwei verschiedenen Spektralbereichen, wodurch die Messungen zum einen beschleunigt werden und durch die gleichen äußeren Bedingungen direkt miteinander korrelierbar sind. Weiterhin ist es möglich verschiedene *Staudruckzellen* zu verwenden, deren Hauptzweck es ist, die Gasteilchendichte im Wechselwirkungsvolumen und damit die Fluoreszenzausbeute bei einem für die verwendeten Detektoren vertretbaren Kammerdruck sowie möglichst geringen Verbrauch der untersuchten Substanzen zu erhöhen. Zusätzlich können diese so konzipiert werden, dass sie verschiedene weitere Funktionen, wie zum Beispiel das Messen der totalen Ionenausbeute innerhalb der Staudruckzelle, erfüllen.

Die in Abbildung 3.1 gezeigte differentielle Druckstufe besteht aus vier getrennten Kammern, die jeweils durch eine eigene Turbomolekularpumpe evakuiert werden. Dünne Kapillare verbinden diese miteinander, wodurch ein Druckgefälle von mehreren Größenordnungen auf einer Strecke von 45 cm erzeugt wird. Für Synchrotronexperimente sehr hohe Drücke ( $10^{-7}$  mbar bis  $10^{-4}$  mbar) sind somit in der Experimentierkammer möglich ohne das Strahlrohr stark zu kontaminieren. Der letzte Refokussierspiegel kann für eine Normierung bezüglich der Intensität der anregenden Synchrotronstrahlung genutzt werden, indem der durch den Photoeffekt induzierte Stromfluss gemessen werden kann, welcher proportional zu der Anzahl der auftreffenden Photonen ist.

### 3.3 Messablauf und Aufbau der Messdaten

Ein möglicher Messmodus an Synchrotronstrahlungsquellen ist die schrittweise Variation der Energie der anregenden Photonen. Der Energiewert wird dabei für eine vorher festgelegte Dauer innerhalb der durch das Strahlrohr vorgegebenen Genauigkeit gehalten um eine energieabhängige Messung der untersuchten Observablen zu ermöglichen. Eine solche Messung wird als *Scan* bezeichnet und der zugehörige Messprozess als *scannen* des Energiebereichs. Das Ergebnis einer solchen Messung besteht aus den durch die positionsempfindlichen Fluoreszenzdetektoren aufgenommenen Ereignissen pro Bildpunkt. Die dort gespeicherten Zeileinträge sind entsprechend der verwendeten Anode kodiert und variieren zwischen 2 und 6 Einträgen pro Zeile. Diese so kodierten Positionen lassen sich unter Verwendung der entsprechenden Transformationsvorschriften in Zahlentupel  $(X, Y)$  umrechnen. Bei den momentan in der Arbeitsgruppe EHRESMANN verwendeten Anodentypen handelt es sich um *Widerstandsanoden*, *Keil- und Streifenanoden* sowie sogenannten *Delay-Line Anoden*. Der Aufbau sowie die Transformation der Messwerte in  $(X, Y)$ -Koordinaten ist für Widerstandsanoden in [Rei10] dargestellt und im Fall von Keil- und Streifenanoden in [Sch13, Han13]. [Sch13] beschreibt zusätzlich den schematischen Aufbau der Delay-Line Anoden sowie die Transformation der Messwerte in  $(X, Y)$ -Koordinaten. Jede Zeile innerhalb dieser Messdaten entspricht hierbei einem detektierten Ereignis. Das Ende eines Schrittes wird durch einen entsprechenden Eintrag innerhalb der Messdaten kenntlich gemacht um die gemessenen Ereignisse mit der Energie der Synchrotronstrahlung korrelieren zu können. Zusätzlich werden je nach Experiment weitere Messgrößen automatisch aufgenommen, über die Schrittdauer gemittelt und in einer weiteren Datei abgespeichert, wobei hier jede Zeile einem Schritt des Scans entspricht. Beispiele für weitere mitgeschriebene Größen sind die Soll- und Ist-Energie der anregenden Photonen, der Druck innerhalb der Druckstauzelle und der mit den Aperturen der Druckstauzelle aufgenommene Ionenstrom.

### 3.4 Normierungsprozess

Ausgangspunkt der Normierung aufgenommener Messdaten ist das LAMBERT-BEERSche Gesetz, welches in der Schreibweise von Gleichung (3.4.1) die absorbierte Intensität  $I$  mit der Intensität der anregenden Strahlung  $I_0$ , dem Anregungsenergie abhängigen Absorptionsquerschnitt  $\sigma(E)$ , der Moleküldichte  $\rho$  und der Länge des Interaktionsvolumens  $l$  verknüpft. Das LAMBERT-BEERSche Gesetz [Bee52]

$$I = I_0 \left(1 - e^{-\sigma(E)\rho l}\right) \quad (3.4.1)$$

lässt sich durch Ausschreiben der Exponentialreihe und Abbruch nach dem linearen Glied sowie der Ausnutzung des über die ideale Gasgleichung gegebenen Zusammenhangs

$$\rho = \frac{N}{V} = \frac{p}{k_B T} \quad (3.4.2)$$

schreiben als

$$I = \frac{l}{k_b T} \cdot I_0 \sigma(E) p. \quad (3.4.3)$$

Da sowohl die Ionisation als auch Fluoreszenzemission proportional zu der absorbierten Intensität ist, lassen sich die hier gemessenen Intensitäten in ähnlicher Form beschreiben. Bezeichnet  $\sigma_x(E)$  die Wechselwirkungsquerschnitte des jeweiligen Prozesses und  $I_x$  die zugehörige gemessene Intensität, so lassen sich die Wechselwirkungsquerschnitte mit Hilfe von Gleichung (3.4.3) schreiben als

$$\sigma_x(E) \propto \frac{I_x}{I_0 \cdot p}. \quad (3.4.4)$$

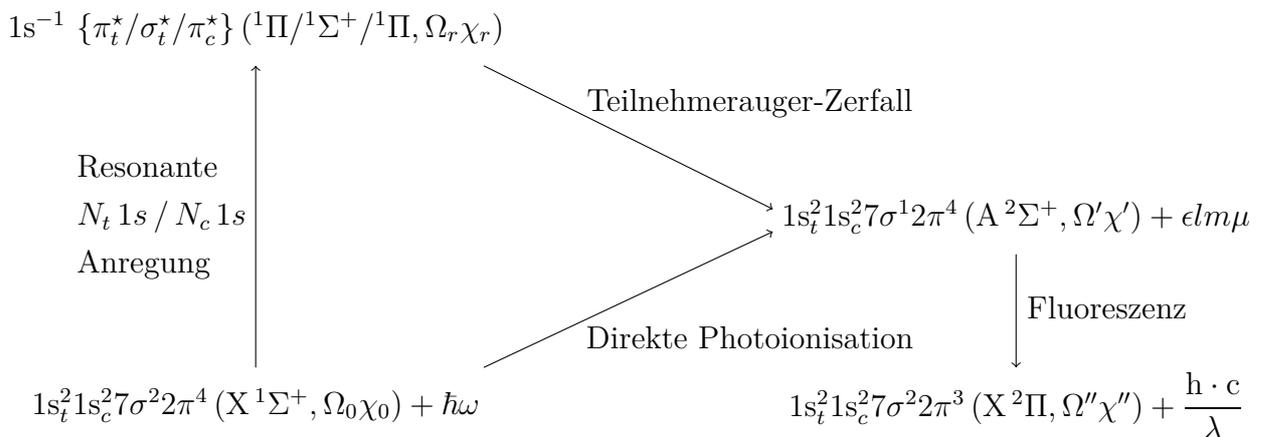
Sind sowohl  $I_0$  als auch  $p$  bekannt lassen sich hiermit die qualitativen Verläufe der Wechselwirkungsquerschnitte  $\sigma_x$  bestimmen.

# KAPITEL 4

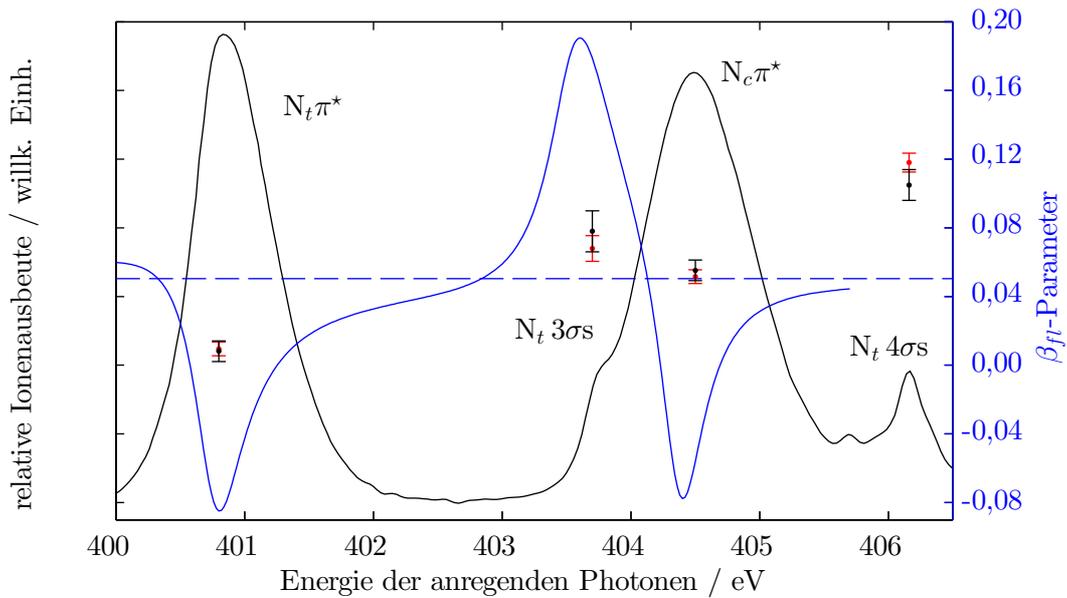
## ARPIFS-MESSUNGEN VON DISTICKSTOFFMONOXID

### 4.1 Wissenschaftlicher Hintergrund

Die Messung des  $\beta_{\text{fl}}$ -Parameters von  $\text{N}_2\text{O}$  ist eine Fortsetzung der in [Kni12] durchgeführten ARPIFS-Messungen (*Angular-Resolved PIFS*), siehe Abbildung 4.1. Die dort erhaltenen Messpunkte weisen eine Abweichung von dem als blaue Kurve eingezeichneten theoretisch zu erwartende Energieverlauf der  $\beta_{\text{fl}}$ -Parameter auf. Das zu Grunde liegende Modell berücksichtigt dabei die Interferenz zwischen der Ionisation über Auger-Zerfälle resonant angeregter  $\text{N}_2\text{O}$ -Zustände und der direkten Ionisation in  $\text{N}_2\text{O}$   $A^2\Sigma^+, \Omega'\chi'$ -Zustände, welche anschließend über Fluoreszenz relaxieren. Bezeichnet  $N_t$  das terminale und  $N_c$  das zentrale Stickstoffatom, so lassen sich diese Prozesse schematisch gemäß



darstellen. Nicht an dem Übergang teilnehmende Orbitale sind hierbei der Übersichtlichkeit wegen nicht angegeben.  $\chi$  beschreibt die Wellenfunktion der Kernbewegung und  $\Omega$  die Projektion des elektronischen Gesamtdrehmoments auf die Molekülachse. Es gilt zu beach-



**Abbildung 4.1:** Verlauf des relativen Ionenwechselwirkungsquerschnitts (schwarze Kurve) und der theoretisch zu erwartenden Abhängigkeit des  $\beta_H$ -Parameters für die Interferenz zwischen direkter Ionisation und Anregung eines resonanten Zustands mit anschließender Ionisation über die Emission eines Auger-Elektrons (blaue Kurve). Die Strukturen des Ionenwechselwirkungsquerschnitts sind entsprechend des resonant angeregten Zustands benannt.  $N_t$  bezeichnet das terminale und  $N_c$  das zentrale Stickstoffatom. Zusätzlich sind die  $\beta_H$ -Parameter für den (000) – (000)-Schwingungsübergang (rote Punkte) und für den (001) – (101)- und (100) – (001)-Schwingungsübergang (schwarze Punkte) bei einem Druck von 50 mTorr mit den entsprechenden Unsicherheiten angegeben. Nach [Kni12]

ten, dass  $\Omega$  so lange eine gute Quantenzahl ist, wie lineare Geometrien des  $N_2O$  betrachtet werden. Der hier zu Grunde liegende Interferenzeffekt wird *Electronic State Interference* (ESI, [CÅ92]) genannt. Ein möglicher Effekt, welcher die Abweichungen zwischen den experimentellen Ergebnissen und den theoretischen Voraussagen erklären kann, ist die in [Kni12] gezeigte Druckabhängigkeit der Fluoreszenz-anisotropie. Ein anderer, bisher nicht in die Rechnungen miteinbezogener Effekt ist die Interferenz verschiedener Schwingungsniveaus der  $1s_t^2 1s_c^2 7\sigma^2 2\pi^4$  ( $X^1\Sigma^+, \Omega_0\chi_0$ )-Zustände bei der Relaxation über den Teilnehmeraugerzerfall. Dieser Effekt wird *Lifetime Vibrational Interference* (LVI) genannt [GMK77]. Um einen besseren Vergleich zwischen Theorie und Experiment zu erhalten wurden mehrere Messpunkte für den  $\beta_{fl}$ -Parameter in dem Energiebereich von 403,6 eV bis 405,0 eV für die in [Kni12] untersuchten Schwingungsmoden  $(000) - (000)$ ,  $(000) - (100)$ ,  $(001) - (101) + (100) - (001)$  des  $N_2O^+ A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ -Übergangs bei einem  $N_2O$ -Drucks im Bereich von 22 mTorr bis 25 mTorr aufgenommen. Diese werden in Abschnitt 4.4 mit neuen theoretischen Rechnungen, welche sowohl ESI als auch LVI Effekte berücksichtigen [Dem14], verglichen.

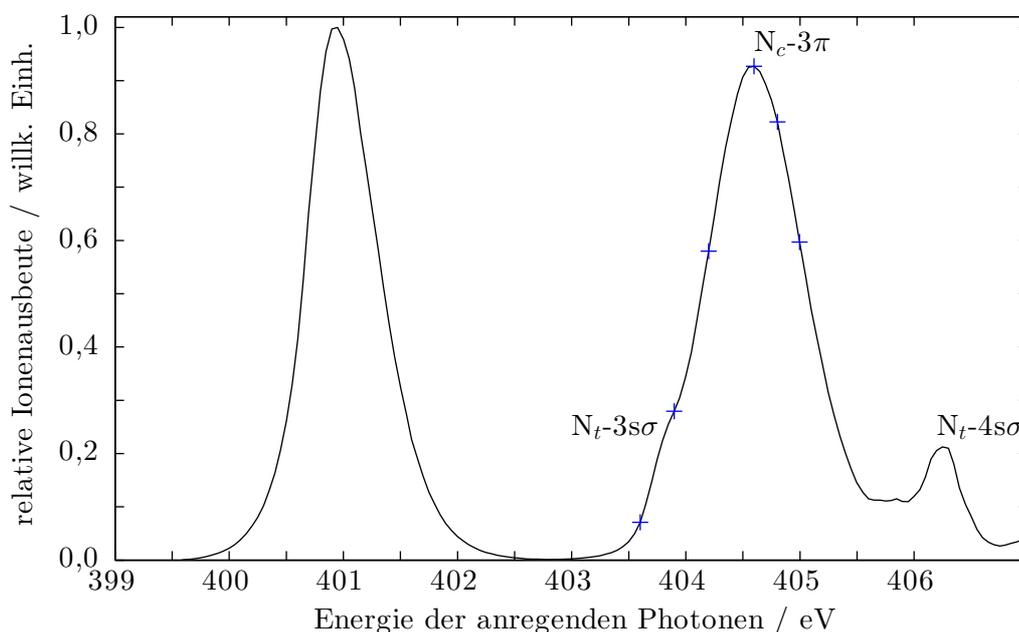
## 4.2 Experimenteller Aufbau

Als Photonenquelle dieser Messungen diente das Strahlrohr UE56/2-PGM-1 von BESSY II (Berlin, Deutschland) [SSS97, WFS01, Kam13]. Der Aufbau entspricht den in Abschnitt 3.2 beschriebenen Aufbau ohne den Einsatz des Wollastonprismas. Der vertikal montierte MCPHERSON-1 m-NIM wurde mit einem Aluminium beschichteten, sphärischen Gitter, welches 600 Linien/mm und ein Blaze-Wellenlänge von 300 nm besitzt, und einem kommerziellen, Borosilikat gekapselten QUANTAR Detektor mit MCP-Z-Stack und Multialkalibeschichtung (S20: Na-K-Sb-Cs) bestückt. Der mit diesem Detektor messbare Wellenlängenbereich beträgt 300 nm bis 700 nm und wird im folgenden als *Quantar-Vis* bezeichnet. Der horizontal montierte, selbstgebaute 1 m-NIM wurde mit einem goldbeschichteten, sphärischen Gitter bestückt. Die Blazewellenlänge beträgt bei diesem Gitter 61,1 nm bei 1200 Linien/mm. Als Detektor wurde hier ein kommerzieller QUANTAR-Detektor bestehend aus einem MCP-Chevron-Stack und einem CsTe-beschichteten Quarzglas-Fenster verwendet. Mit diesem im weiteren Verlauf der Arbeit als *Quantar-CsTe* bezeichneten Detektor können Fluoreszenzphotonen in einem Wellenlängenbereich von 165 nm bis 300 nm detektiert werden.

Der Druck in der Staudruckzelle wurde über ein Handventil, an welches die Druckdose angeschlossen wurde, geregelt. Die verwendete Staudruckzelle ist in Abschnitt 6.2 beschrieben. Da während dieser Messungen kein Regelkreis zur Kontrolle des Drucks verwendet wurde, ist der Druck über einen Zeitraum von fünf Sekunden gemessen und gemittelt und zusammen mit der in diesem Zeitraum von beiden Detektoren aufgenommenen Ereignissen abgespeichert worden. Mit jedem Detektor musste nur ein Ausschnitt des jeweils messbaren Fluoreszenzspektrums aufgenommen werden. Diese wurden so gewählt, dass sie die charakteristischen Strukturen abbilden, welche auch in [Kni12] für die Bestimmung des  $\beta_{\text{fl}}$ -Parameters verwendet wurden. Die Messung der  $\beta_{\text{fl}}$ -Parameter erfolgte ohne Wollastonprisma, wodurch es nötig war, die Polarisation der anregenden Synchrotronstrahlung zwischen linear horizontal und linear vertikal zu wechseln, um die für die Bestimmung der  $\beta_{\text{fl}}$ -Parameter benötigten Intensitätskomponenten  $I_{\parallel}$  und  $I_{\perp}$  zu erhalten.

### 4.3 Auswertung

Die Auswertung der Messdaten erfolgt mit dem als Entwicklungsumgebung für numerische Rechnungen ausgelegten Softwarepaket MATLAB [MAT11]. Während der Strahlzeit wurde zunächst die Energieabhängigkeit der relativen Ionenwechselwirkungsquerschnitte (RIW) vermessen um für die Messung des  $\beta_{\text{fl}}$ -Parameters geeignete Messpunkte auszuwählen. Die RIW (schwarze Kurve) und die gewählten Messpunkte (blaue Kreuze) sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Auf Grund der Verwendung eines Handventils zur Regulation des Drucks



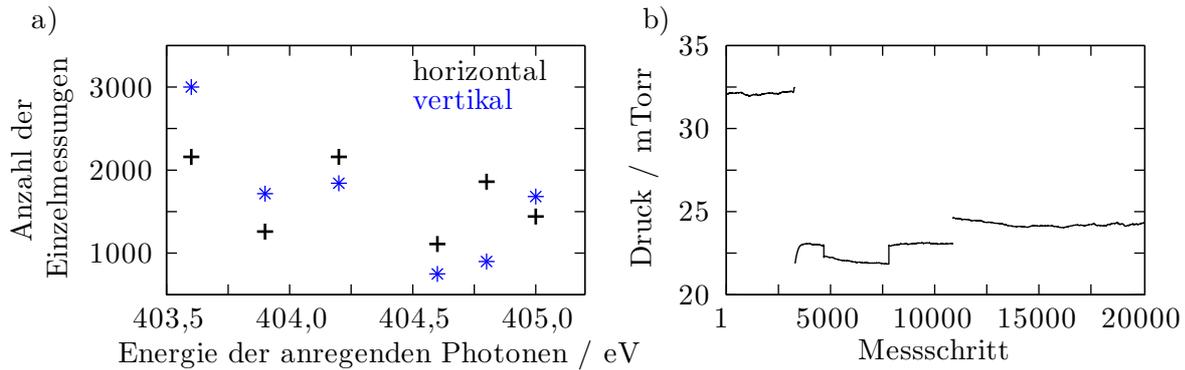
**Abbildung 4.2:** Vermessene RIW (schwarze Kurve) und Messpunkte für die Bestimmung der  $\beta_{\text{fl}}$ -Parameter (blaue Kreuze). Die resonanten Anregungen sind entsprechend [Kni12] bezeichnet.

innerhalb der Staudruckzelle ist zu erwarten, dass die Druckschwankungen während der Messungen nicht zu vernachlässigen sind. Abbildung 4.3 bestätigt diese Vermutung. Die Reduktion von 35 mTorr auf 22 mTorr wurde durch die Reduktion des Hintergrunddrucks erreicht. Dieser war während der ersten Messungen auf Grund einer Undichtigkeit sehr hoch, welche zwischen zwei Messreihen beseitigt wurde. Zusätzlich lässt sich hier erkennen, dass auch die Anzahl der Einzelmessung und somit die Messdauer für die verschiedenen Polarisationsrichtungen der untersuchten Energiepunkte nicht identisch ist. Eine Zeitnormierung der Fluoreszenzintensität ist daher notwendig um eine korrekte Auswertung der  $\beta_{\text{fl}}$ -Parameter zu ermöglichen. Gleichung 3.4.4 wird daher um einen Korrekturfaktor für die Messdauer  $s$

erweitert und lässt sich nun schreiben als

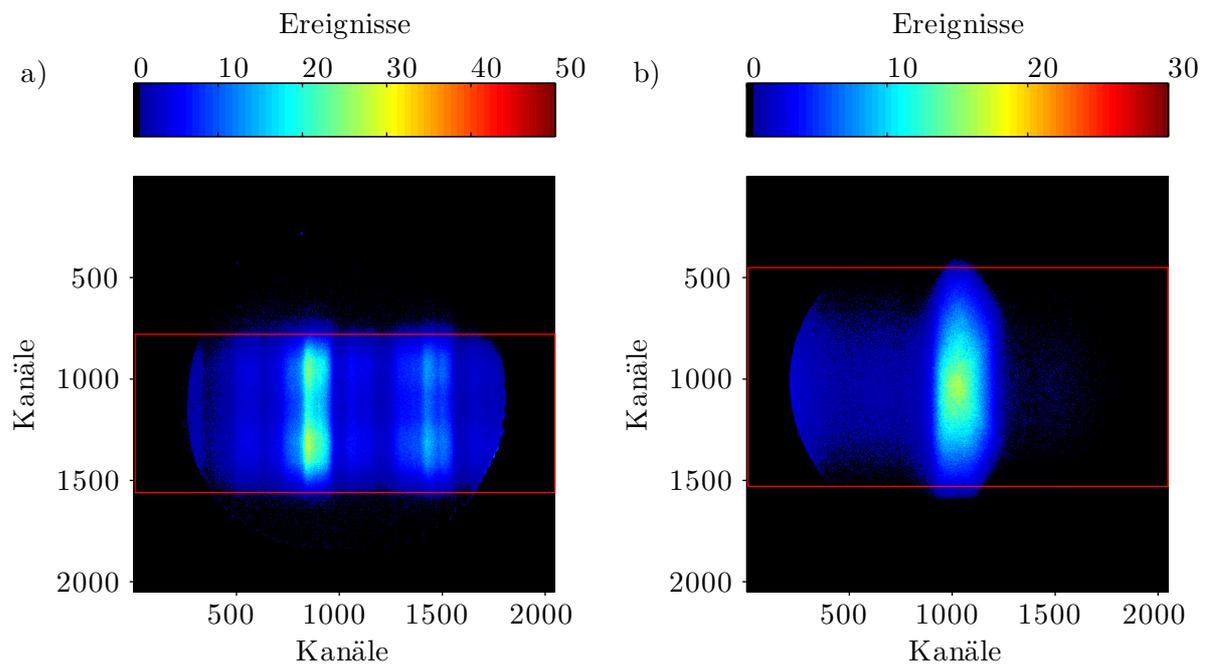
$$\sigma_x(E) \propto \frac{I_x}{I_0 \cdot p \cdot s}. \quad (4.3.1)$$

Im nächsten Schritt werden die von den Positionscomputern der verwendeten QUANTAR-Detektoren ausgegebenen  $(X, Y)$ -Koordinaten der detektierten Ereignisse die Bilder der Detektoren unabhängig von der Polarisation und Energie der anregenden Photonen rekonstruiert. Dies ermöglicht die Auswahl von Bereichen der Detektorbilder, welche für die Erstel-

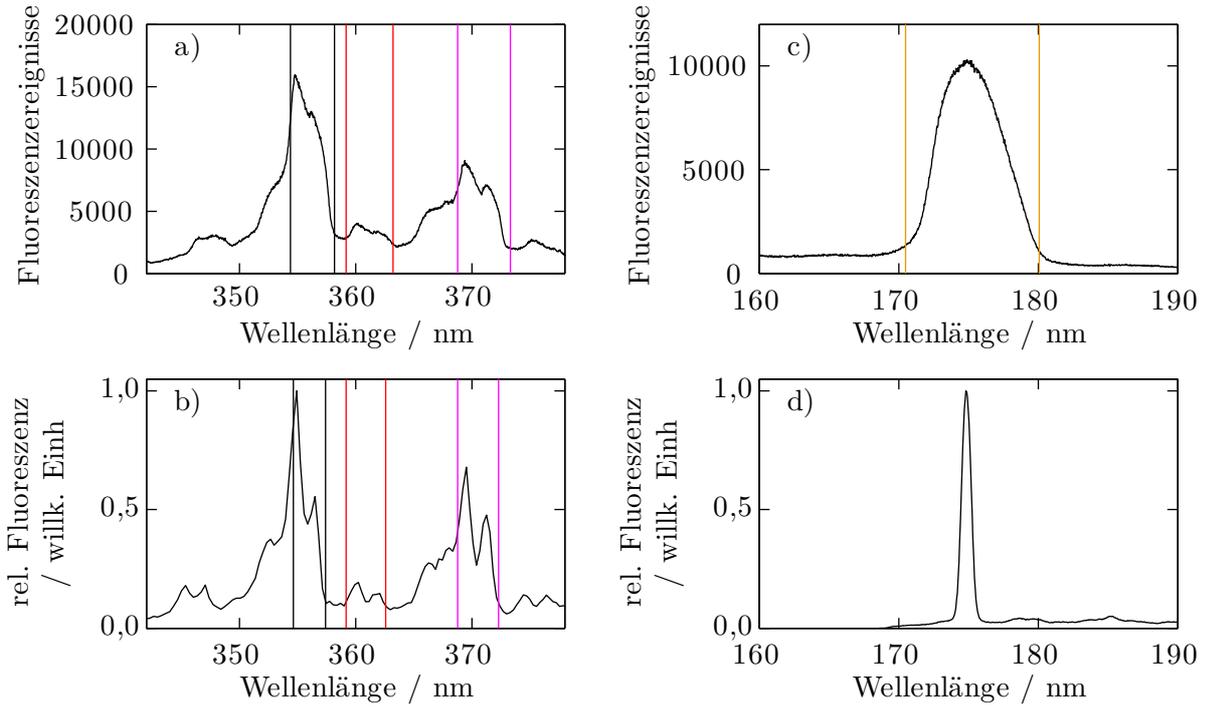


**Abbildung 4.3:** a) Anzahl der Einzelmessungen je Energie und Polarisationsrichtung der anregenden Synchrotronstrahlung. b) Druckverlauf innerhalb der Staudruckzelle für die fünfsekündigen Einzelmessungen in Abhängigkeit der Nummer der Einzelmessung. Jede Unterbrechung der Linie korreliert mit der Unterbrechung des Messbetriebs auf Grund eines Schichtwechsels.

lung der benötigten Summenspektren von Relevanz sind (Abbildung 4.4). Die so festgelegten Summenrahmen werden genutzt um für jede Einzelmessung das Detektorbild zu rekonstruieren und das mit Hilfe von Gleichung 4.3.1 normierte Summenspektrum zu erstellen. Das Aufsummieren der Summenspektren unter Berücksichtigung der Polarisation und der Energie der anregenden Photonen ergibt für jede Energie-Detektor-Kombination ein normiertes Spektrum mit dessen Hilfe eine Auswertung der  $\beta_{\text{fl}}$ -Parameter möglich ist. Diese erfolgt auf Grund der fehlenden Sensitivität für die Polarisation der Fluoreszenzphotonen unter Verwendung von Gleichung 2.4.2. Die  $\beta_{\text{fl}}$ -Parameter werden für verschiedene aus [Kni12] bekannte Schwingungsmoden  $(000) - (000), (000) - (100), (001) - (101) + (100) - (001)$  des  $\text{N}_2\text{O}^+ \text{A}^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Pi$ -Übergangs bestimmt. Die Bereiche, über die die Ereignisse aufsummiert wurden, ist dabei auf Grund der in den hier vorgestellten Messungen wesentlich schlechteren Auflösung angepasst worden (Abbildung 4.5). Die Unsicherheit der  $\beta_{\text{fl}}$ -Parameter lässt sich mit Hilfe der Maximalfehlerrechnung bestimmen, wobei lediglich die statistische Unsicherheit der Messung eines Fluoreszenzphotons berücksichtigt wird, nicht aber die Unsicherheit



**Abbildung 4.4:** Bei den hier gezeigten Detektorbildern wird über alle von dem jeweiligen Detektoren gemessenen Ereignisse summiert, unabhängig von der Polarisierung und Energie der anregenden Photonen. Die für die Summenspektren verwendeten Summenrahmen sind durch rote Linien dargestellt. a) Quantar-Vis, b) Quantar-CsTe



**Abbildung 4.5:** Vergleich der gemessenen, normierten Fluoreszenzspektren von [Kni12] (b,d) mit den unnormierten, über Polarisation und Anregungsenergie aufsummierten Fluoreszenzspektren der hier vorliegenden Messungen (a,c). Über die durch farbige Linien eingegrenzten Bereiche wurde für die Bestimmung der  $\beta_{\text{fl}}$ -Parameter entlang der Wellenlängenachse summiert. Schwarz: (000) – (000) Rot: (001) – (101) + (100) – (001) Magenta: (000) – (100) (Schwingensmoden des  $\text{N}_2\text{O}^+ \text{A}^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Pi$ -Übergangs) Orange:  $\text{N}^+$ -Übergang.

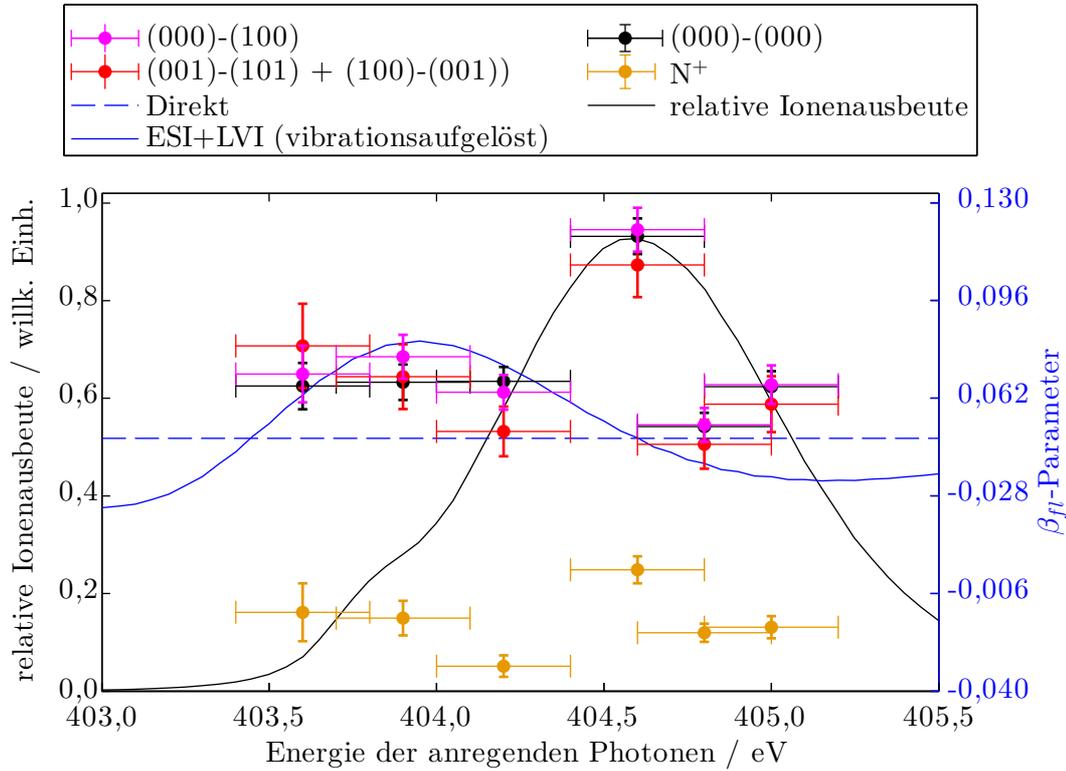
der Normierungsfaktoren. Die Unsicherheit der  $\beta_{\text{fl}}$ -Parameter mit der normierten Intensität  $I$  und der unnormierten Anzahl der Fluoreszenzereignisse  $N$  lässt sich schreiben als

$$\Delta\beta_{\text{fl}} = 6 \cdot \frac{I_{\parallel} \cdot I_{\perp}}{(I_{\parallel} + 2 \cdot I_{\perp})^2} \cdot \left( \frac{1}{\sqrt{N_{\parallel}}} + \frac{1}{\sqrt{N_{\perp}}} \right), \quad (4.3.2)$$

wobei  $\parallel$  und  $\perp$  die jeweilige Richtung des elektrischen Feldvektors relativ zur Ausbreitung der Fluoreszenzphotonen darstellt. Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in Abschnitt 4.4 dargestellt und diskutiert.

## 4.4 Diskussion

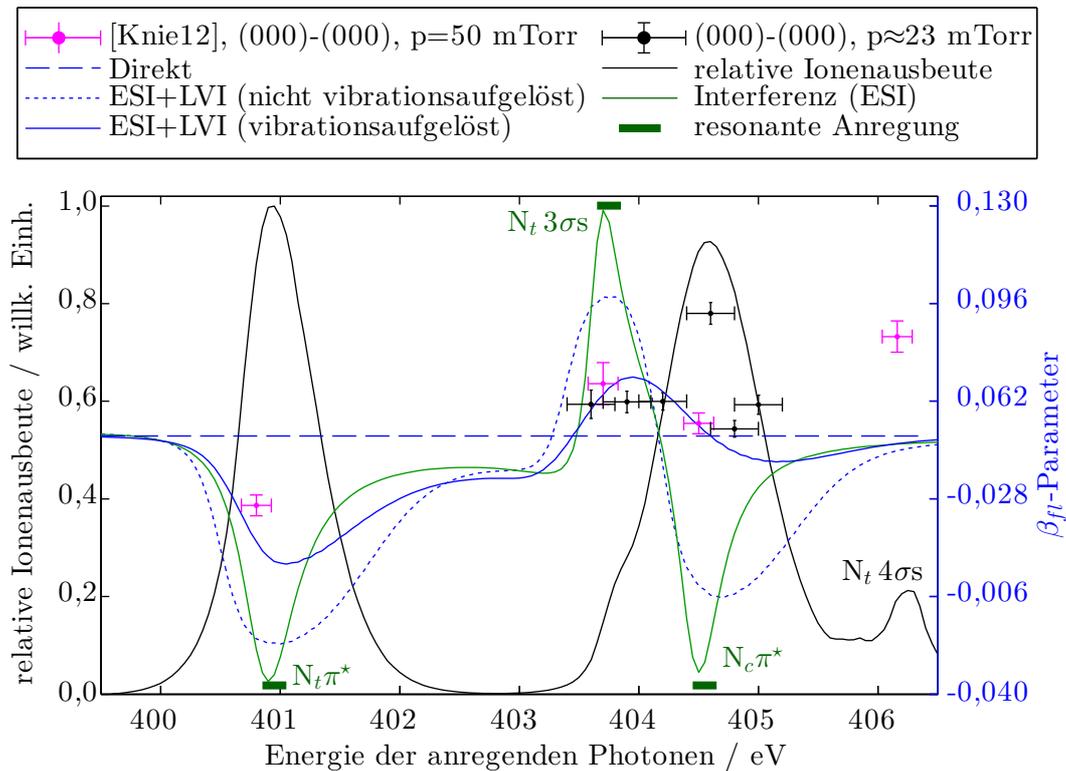
Für die Bestimmung der  $\beta_{fl}$ -Parameter werden die gleichen Fluoreszenzübergänge verwendet wie in [Kni12]. Ein Vergleich der aktuellen mit den dort vorgestellten Spektren, sowie die Kennzeichnung der betrachteten Linien ist in Abbildung 4.5 enthalten. Der Vergleich der



**Abbildung 4.6:** Darstellung der  $\beta_{fl}$ -Parameter der untersuchten Schwingungsmoden des  $N_2O^+ A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ -Übergangs, sowie  $\beta_{fl}$ -Parameter des  $N^+$ -Übergangs ihren jeweiligen Unsicherheiten. Die Unsicherheit der Anregungsenergie entspricht der gewählten Bandbreite der anregenden Synchrotronstrahlung von 200 meV. Der theoretisch zu erwartende Verlauf ist für zwei verschiedene Modelle als blaue Kurven entsprechend der Legende dargestellt. Diese wurden von Philipp Dhemekin berechnet [Dem14]. Zur Besseren Orientierung ist die RIW miteingezeichnet.

Spektren zeigt, dass die Auflösung der aktuellen Spektren wesentlich schlechter ist als in den vorangegangenen Messungen von [Kni12]. Bei dieser schlechteren Auflösung muss darauf geachtet werden, dass der Überlapp der betrachteten Bereiche mit anderen Fluoreszenzübergängen möglichst gering gehalten wird. Dies lässt sich durch eine leichte Anpassung der Summationsgrenzen erreichen (Abbildung 4.5). Der  $\beta_{fl}$ -Parameter für die in Abbildung 4.2 eingezeichneten Energien der anregenden Photonen ist entsprechend Gleichung 2.4.2 für un-

polarisierte Photonen bestimmt worden. Die so erhaltenen Werte sind zusammen mit der vermessene RIW und den theoretischen Berechnung des  $\beta_{\text{fl}}$ -Parameters von Philipp Demekhin [Dem14] in Abbildung 4.6 dargestellt. Die Unsicherheit entlang der  $\beta_{\text{fl}}$ -Achse wurden hierbei entsprechend 4.3.2 bestimmt, während die Unsicherheit entlang der Anregungsenergieachse der gewählten Bandbreite der anregenden Photonen von 200 meV entspricht. Die



**Abbildung 4.7:** Vergleich der bekannten theoretischen Modelle für die Energieabhängigkeit des  $\beta_{\text{fl}}$ -Parameters mit den experimentell erhaltenen  $\beta_{\text{fl}}$ -Parametern. [Dem14]

Bandbreite wurde hierbei so hoch gewählt um möglichst viele Fluoreszenzereignisse zu detektieren und so den Fehler entlang der  $\beta_{\text{fl}}$ -Achse zu reduzieren. Alle gemessenen  $\beta_{\text{fl}}$ -Parameter zeigen in dem untersuchten Bereich von 403,0 eV bis 404,5 eV eine Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse mit dem theoretisch zu erwartenden Verlauf unter Berücksichtigung von ESI- und LVI-Effekten. Oberhalb dieser Energien weichen die  $\beta_{\text{fl}}$ -Parameter bei 404,6 eV und 405,0 eV jedoch signifikant von dem theoretischen Modell ab. Um die Qualität des zu Grunde gelegten theoretischen Modells besser abschätzen zu können sind aus verschiedenen Annahmen resultierende theoretische Verläufe des  $\beta_{\text{fl}}$ -Parameters in Abbildung 4.7 dargestellt. Zum Vergleich sind die in [Kni12] für die (000) – (000)-Schwingungsmode bei einem Druck in der dort verwendeten Staudruckzelle von 50 mTorr zusammen mit den hier gemessenen  $\beta_{\text{fl}}$ -Parameter dieser Schwingungsmoden eingezeichnet. Hier lässt sich erkennen, dass

die experimentell erhaltenen  $\beta_{\text{fl}}$ -Parametern unterhalb von 404,5 eV gut mit den unter Berücksichtigung von ESI- und LVI-Effekten berechneten Abhängigkeit der Anregungsenergie übereinstimmt. Interessant ist, dass der Unterschied zwischen einer vibrationsaufgelösten und nichtvibrationsaufgelösten Messung auf die Sichtbarkeit der LVI-Effekte auf das Verhalten der  $\beta_{\text{fl}}$ -Parameter sehr signifikant ist. Dies deutet darauf hin, dass die vibrationsaufgelöste Messung ein äußerst sensitives Werkzeug für die Untersuchung von gleichzeitigen Auftreten von ESI- und LVI-Effekten ist. Die Abweichungen oberhalb dieser Energie lässt sich wahrscheinlich unter anderem auf bisher nicht berücksichtigte angeregte Zwischenzustände zurückführen, welche zusätzlich zu den  $1s^{-1} \{ \pi_t^* / \sigma_t^* / \pi_c^* \} ({}^1\Pi / {}^1\Sigma^+ / {}^{\Pi}, \Omega_r \chi_r)$ -Zuständen interferieren können. Der Argumentation aus [Kni12, SSH05] folgend ist es so zum Beispiel möglich, dass  $N_t 1s \rightarrow 3p\pi$ -Rydbergzustände [AKS95] trotz vernachlässigbarer Wechselwirkungsquerschnitte der entsprechenden Übergänge deren Einfluss auf die gemessenen Anisotropien der gemessenen Fluoreszenzwinkelverteilungen bei 404,6 eV, 404,8 eV und 405,0 eV relevant ist. Dennoch bestätigen die vorhandenen Messergebnisse die Rolle der LVI und ESI Effekte auf die Energieabhängigkeit der  $\beta_{\text{fl}}$ -Parameter und die Wichtigkeit einer vibrationsaufgelösten Messung um den Einfluss der LVI auf das Fluoreszenzverhalten des des  $N_2O^+ A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ -Übergangs deutlich zu messen.



# KAPITEL 5

## FLUORESZENZKASKADEN NACH DOPPELANREGUNG VON XENON

### 5.1 Einführung

Die Fluoreszenzmessungen an Xenon nach Anregung von doppeltangeregten Zuständen und anschließender Autoionisation war ein Thema in [Kie11] und wurde im Rahmen dieser Arbeit für eine Veröffentlichung neu aufgearbeitet. Das stark von Elektron-Elektron- Wechselwirkungen beeinflusste Verhalten der Photoionisations- und Fluoreszenzwirkungsquerschnitte von Edelgasen oberhalb der  $ms$ -Subvalenz-Ionisationsenergie ( $m > 2$ ) zeigt eine durch die Interferenz von Autoionisations- und direkten Ionisationsprozessen ausgeprägte Struktur [Fan61, BS90]. Diese Interferenzeffekte wurden mit Hilfe der PIFS-Technik für Neon [SMM90b, SMM90a, WMZ99, ZSW01], Argon [LLV98, MMS93, SLM90, SLS92, SLL01, SML88], Krypton [SLP94, DPL05, LPS03, SPD07, SEV98, ZWS00, LSP94, EKW04, SLL01, EVS94] und Xenon [SLL01, ESV98, SLV97, EKK10] bereits untersucht. Wie in [ESV98] für Xenon und in [ZWS00] für Kr gezeigt ist es außerdem möglich, das Alignment der ionischen Zustände, welche über eine  $nd$  Autoionisationsresonanz ( $n = m - 1, m > 4$ ) bevölkert werden, mit Hilfe der PIFS-Technik über Messung des  $\beta_{\text{fl}}$ -Parameters zu bestimmen.

Ziel der hier vorgestellten Messungen ist es, die in [ESV98] vorgestellten, von ungeraden  $5p^4$  ( $^3P_2$ )  $6p$ -Xe II-Zuständen ausgehenden Fluoreszenzkaskaden nahe ihrer Schwellenergien im Energiebereich von 26,15 eV bis 26,40 eV durch Messung der Energieabhängigkeit der Fluoreszenz zu untersuchen. Da die Energie der anregenden Photonen unterhalb der zweiten Ionisationsschwelle (33,105 eV, [HP87, Sal04]) liegt, ist die Emission von Fluoreszenz der einzig mögliche Relaxationskanal der angeregten Xe II-Zustände. Die Intensität der Fluoreszenz zeichnet daher die Population der jeweiligen Anfangszustände der Fluoreszenzübergänge

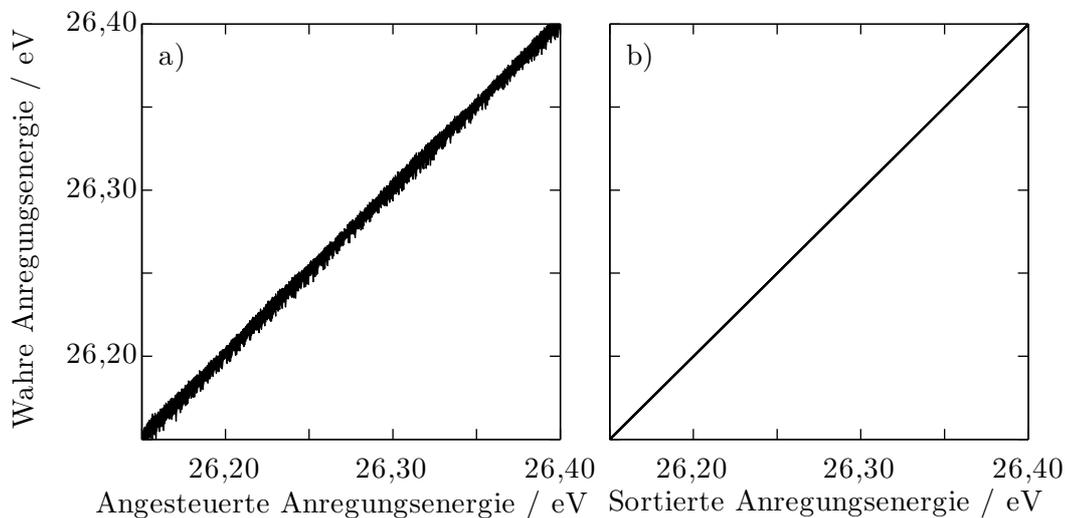
nach und bietet so eine Möglichkeit das Populationsverhalten angeregter Xe II-Atome sowie autoionisierender Rydbergserien doppelt angeregter Xe-I-Atome zu untersuchen. Zusätzlich wird die Energieabhängigkeit des Fluoreszenzanisotropieparameters (kurz  $\beta_{\text{fl}}$ -Parameter) und damit des Alignments der  $5p^4$  ( $^3P_2$ )  $6p$ -Xe II-Zustände für verschiedene Fluoreszenzübergänge bestimmt.

## 5.2 Experimenteller Aufbau

Das Experiment wurde an dem Strahlrohr U125/2 10m NIM bei BESSY II durchgeführt, welches hierfür mit einem Gitter mit  $1200 \text{ Linien/mm}$  bei einer Eintritts- und Austrittsspaltbreite von  $40 \mu\text{m}$  betrieben wurde. Eine ausführliche Beschreibung des Strahlrohres ist in [Kni09] sowie [Kie06] zu finden. Der Fokus der linear horizontal polarisierten Synchrotronstrahlung lag innerhalb der verwendeten Staudruckzelle, in welcher sich Xenonatome bei einem Druck von  $2.66 \text{ Pa}$  befanden. Für die Messung der totalen Ionenströme war die Staudruckzelle im Inneren mit zwei isolierten Aperturen ausgestattet, durch welche die Synchrotronstrahlung die Zelle passieren konnte. Eine dieser Aperturen wurde hierbei auf eine Spannung von  $+10\text{V}$  gesetzt und der totale Ionenstrom über die zweite Apertur gemessen. Zur Messung der Fluoreszenz senkrecht zur Polarisationsrichtung der anregenden Synchrotronstrahlung wurde ein kommerzieller MCPHERSON-1m-NIM Monochromator mit einem  $600 \text{ Linien/mm}$  Gitter, welches eine Blaze-Wellenlänge von  $300 \text{ nm}$  besaß sowie ein für Photonen in einem Wellenlängenbereich von  $400 \text{ nm}$  bis  $900 \text{ nm}$  empfindlichen positionssensitiven Detektor verwendet (Abbildung 3.1). Zur Untersuchung der Unterschiede in der Fluoreszenzintensität von parallel, bzw. senkrecht zur Polarisationsrichtung der anregenden Photonen polarisierter Photonen wurde zusätzlich ein Wollastonprisma mit einer dahinter befindlichen Linse, deren Fokallänge  $60 \text{ mm}$  besaß, verwendet. Die parallel zu der Polarisationsrichtung der anregenden Photonen emittierten Fluoreszenzphotonen wurden mit einem selbstgebauten 1m-NIM-Monochromator, welcher mit einem  $2400 \text{ Linien/mm}$  Gitter bei einer Blaze-Wellenlänge von  $80 \text{ nm}$  ausgerüstet war, dispergiert und mit einem positionsempfindlichen, für Photonen in einem Wellenlängenbereich von  $30 \text{ nm}$  bis  $120 \text{ nm}$  sensitiven Detektor aufgenommen. Die Bandbreite der anregenden Photonen betrug nach [Kie11]  $(2,5 \pm 1,0) \text{ meV}$  und wurde mit einer Schrittweite von  $0,5 \text{ meV}$  zwischen  $26,1500 \text{ eV}$  und  $26,4000 \text{ eV}$  variiert.

## 5.3 Auswertung

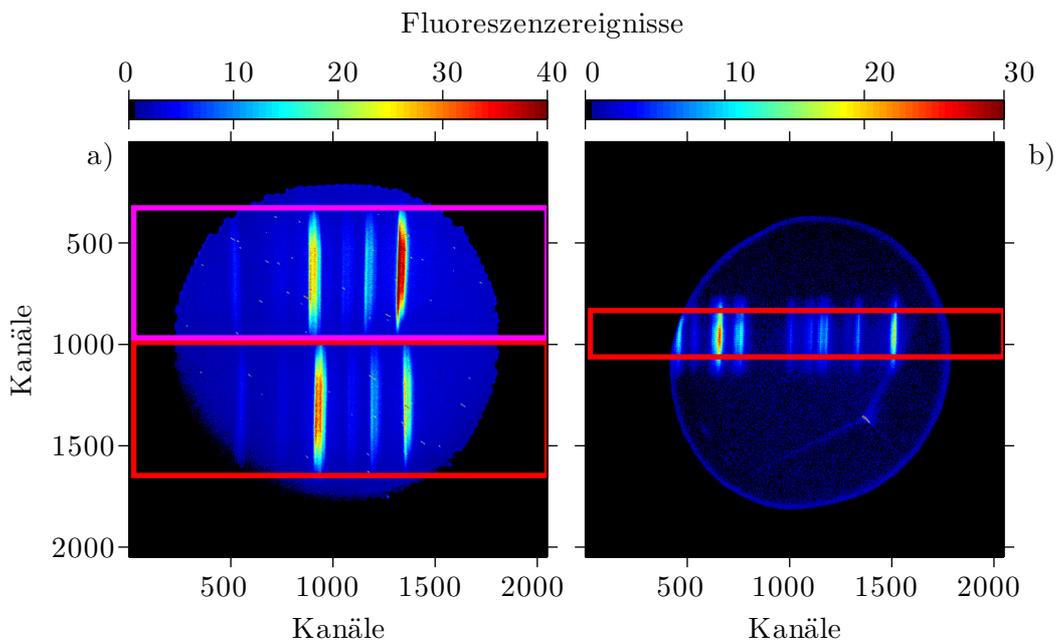
Die Auswertung der Messdaten erfolgt mit dem als Entwicklungsumgebung für numerische Rechnungen ausgelegten Softwarepaket MATLAB [MAT11]. Da es sich hier um eine Neuauswertung der Messdaten von [Kie11] handelt, werden an Hand der vorhandenen Dokumentation aus den 122 Messungen die 83 Messungen ausgewählt. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass sie in der vorhanden Dokumentation keine Fehlereinträge besitzen. Die eingelesenen Scandaten werden zunächst entsprechend Anregungsenergien der einzelnen Schritte eines Scans sortiert. Dies ist notwendig, da das für die Messungen verwendete Strahlrohr zur Zeit der Datenaufnahme die angesteuerten Energien nicht exakt einstellte, sondern leichte Fehlpositionen aufwies. Diese Fehlpositionen resultierten nach [Kni09] aus Einkerbungen in



**Abbildung 5.1:** Vergleich der unsortierten und sortierten Energien der anregenden Photonen. Beide Darstellungen enthalten die Abhängigkeit der erreichten Primärmonochromatorenergie von der eingestellten Primärmonochromatorenergie für alle 83 verwendeten Messreihen.

der Haltekeramik des Piezomotors des Monochromators, wodurch das dort montierte Gitter leichte, unregistrierte Fehlstellungen aufwies und hierdurch die Energieverschiebungen erzeugte. Abbildung 5.1 zeigt den Effekt dieser Sortierung auf die Linearität der angesteuerten Anregungsenergien. Diese Sortierung wurde genutzt, um die Energieachsen der verschiedenen Scans zu sortieren. Im nächsten Schritt wird für eine ausreichend gute Statistik die über die Anregungsenergien und Messreihen integrierten Detektorbilder für die beiden betrachteten Spektralbereiche bestimmt. Die Bereiche, welche die Fluoreszenzlinien enthalten und für eine weitere Analyse genutzt werden, sind in Abbildung 5.2 eingezeichnet. Das Detektorbild für den Ausschnitt des Spektrums im sichtbaren Spektralbereich zeigt hierbei

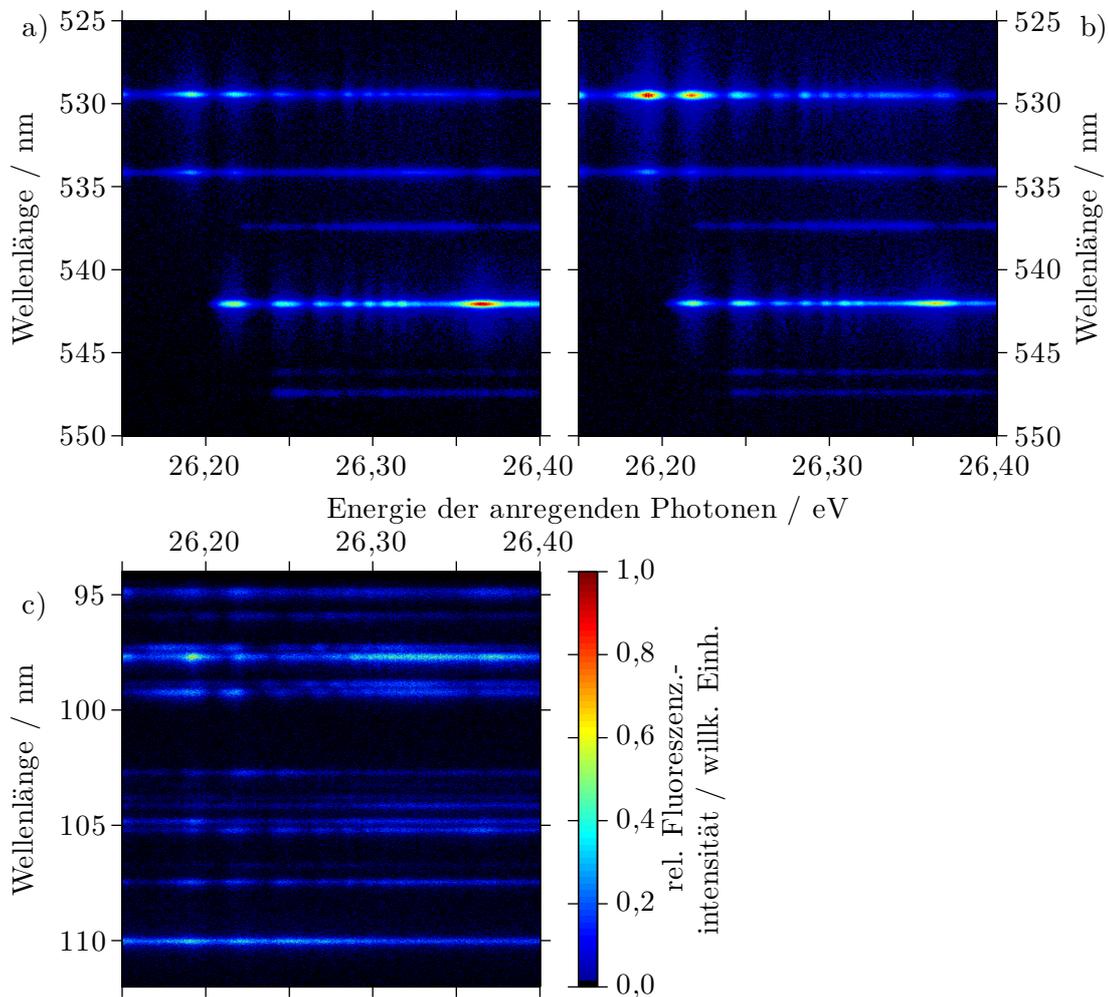
auf Grund eines nicht genau einjustierten Wollastonprismas zwei gegeneinander verschobene Fluoreszenzspektren. Auf Grund der Justage des Wollastonprismas wurden im oberen Bereich des Detektors Photonen mit bezüglich des elektrischen Feldvektors der anregenden Synchrotronstrahlung parallel polarisierte Photonen gemessen. In der unteren Hälfte wurden die bezüglich des elektrischen Feldvektors der anregenden Synchrotronstrahlung senkrecht polarisierten Photonen gemessen. Innerhalb dieser so ausgewählten Bereiche werden in jeder Messreihe die Ereignisse energiesensitiv entlang der  $y$ -Achse des Detektorbildes integriert um die Ereignisse je Wellenlänge zu erhalten. Als Ergebnis dieser Rechnungen ergibt sich für jeden in Abbildung 5.2 markierten Bereich eine Matrix, deren Einträge den Ereignissen  $N$  je Wellenlänge  $\lambda$  (Spalte des Matrixelements) und Anregungsenergie  $h\omega$  (Zeile des Matrixelements) entspricht. Diese so erhaltenen *Fluoreszenzanregungsmatrizen* werden mit Hilfe von Gleichung 3.4.4 normiert und mit den korrespondierenden Summenspektren der anderen Scans für eine bessere Statistik verrechnet. Die Verschiebung der beiden Fluoreszenzspektren in



**Abbildung 5.2:** Rekonstruierte, unkalibrierte Detektorbilder für die beiden betrachteten Spektralbereiche integriert über die Anregungsenergien. Links: 525 nm bis 550 nm. Rechts: 94 nm bis 112 nm. Die für die Berechnung der Summenspektren genutzten Bereiche sind durch rote bzw. magentafarbene Linien markiert.

dem sichtbaren Spektralbereich wird hierbei zuvor korrigiert. Die so erhaltenen Matrizen Fluoreszenzanregungsmatrizen sind in Abbildung 5.3 dargestellt. Mit Hilfe dieser Matrizen ist es möglich, die Fluoreszenzereignisse wellenlängen- und energieabhängig zu untersuchen, indem Ereignisse nur über ausgewählte Bereiche innerhalb dieser Matrizen aufsummiert wer-

den. Die Kalibrierung der Energieachse wird hierbei aus [Kie11] übernommen. Für die Wellenlängekalibration werden die über die Anregungsenergien integrierten Fluoreszenzspektren betrachtet und die Positionen der Fluoreszenzlinien sowie deren Halbwertsbreiten bestimmt. Anschließend wird die Wellenlängenachse zunächst mit [Kie11] vorkalibriert und anschließend auf die in [HP87] angegebenen Zentralwellenlängen kalibriert. Mit Hilfe dieser Daten und den im Spektralbereich von 94 nm bis 112 nm vorhanden Überlapp verschiedener Fluoreszenzlinien werden die Bereiche der Fluoreszenzanregungsmatrizen festgelegt, welche zur Bestimmung der Fluoreszenzanregungsfunktionen der einzelnen Fluoreszenzlinien genutzt werden sollen. Im Fall der beiden Fluoreszenzanregungsmatrizen im sichtbaren Spektral-



**Abbildung 5.3:** Fluoreszenzanregungsmatrizen für senkrecht (oben links) und parallel (oben rechts) polarisierte Photonen des sichtbaren Spektrums sowie für das EUV-Spektrum (unten links).

bereich wird darauf geachtet über die exakt gleiche Breite der Fluoreszenzwellenlänge zu

integrieren. Eine Verfälschung des  $\beta_{\text{fl}}$ -Parameters wird so vermieden. Für die Untersuchung wurden die beiden Fluoreszenzanregungsmatrizen des sichtbaren Spektralbereichs gemäß

$$I_{\text{ges}} = I_{\parallel} + 2I_{\perp} \quad (5.3.1)$$

aufsummiert. Die so entstandenen Fluoreszenzanregungsfunktionen der einzelnen Fluoreszenzlinien sind Gegenstand der Diskussion in 5.4. Für die Berechnung des  $\beta_{\text{fl}}$ -Parameters wurde die Fluoreszenzlinie mit einer Zentralwellenlänge von 537,4 nm genutzt, welche zu dem Xe II-Übergang  $5p^4 ({}^3P_2) 6s^2 [2]_{3/2} \leftarrow 5p^4 ({}^3P_2) 6p^2 [1]_{1/2}^{\circ}$  gehört. Auf Grund des Gesamtdrehimpulses  $J = \frac{1}{2}$  des oberen Zustandes muss der  $\beta_{\text{fl}}$ -Parameter in diesem Fall theoretisch identisch gleich Null sein [BK77]. Die Fluoreszenzanregungsfunktionen für die beiden Polarisationsrichtungen wurden daher so aufeinander angepasst, dass diese Forderung erfüllt ist um so apparative Fehler herauszurechnen. Hierfür wurde in Gleichung 2.4.6 ein Anpassungsfaktor  $\alpha$  eingeführt. Dies führt auf

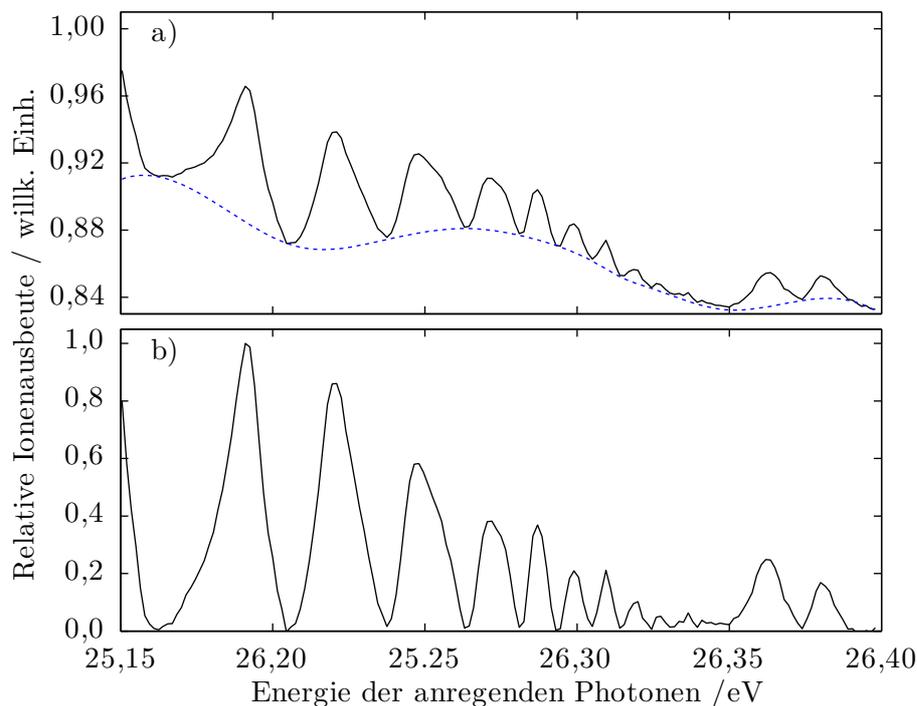
$$\beta_{\text{fl}}^{\text{pol}} = \frac{\alpha \cdot I_{\parallel} - I_{\perp}}{\alpha \cdot I_{\parallel} + 2I_{\perp}}. \quad (5.3.2)$$

Aus der Forderung, dass  $\beta_{\text{fl}}$  identisch gleich Null sein soll, wird über 5.3.2 für jeden vorhandenen Punkt des Energiescans der hierfür notwendige Korrekturfaktor ermittelt. Der mittlere Korrekturfaktor ergibt sich hierüber zu  $\alpha = 1,22 \pm 0,12$ , wobei für die Unsicherheit die einfache Standardabweichung genutzt wird. Dieser Korrekturfaktor wurde für die Berechnung der  $\beta_{\text{fl}}$ -Parameter der übrigen Fluoreszenzlinien in dem betrachteten Ausschnitt des sichtbaren Spektralbereichs übernommen und ergab die in 5.4 vorgestellten und diskutierten Energieabhängigkeiten der  $\beta_{\text{fl}}$ -Parameter. Für die dort gezeigten Unsicherheiten der  $\beta_{\text{fl}}$ -Parameter wurde die Annahme gemacht, dass die Normierungsfaktoren in Gleichung 3.4.4 vernachlässigbare Unsicherheiten aufweisen. Daher sind die relativen Unsicherheiten der normierten Intensität  $I^{\text{norm}}$  gleich des relativen Fehlers der unnormierten Fluoreszenzintensität  $I^{\text{unnorm}}$ . Der Fehler der unnormierten Intensität ist die statistische Unsicherheit

$$\Delta I^{\text{unnorm}} = \sqrt{I^{\text{unnorm}}}. \quad (5.3.3)$$

Die Unsicherheit der normierten Intensität schreibt sich hiermit als

$$\Delta I^{\text{norm}} = \frac{1}{\sqrt{I^{\text{unnorm}}}} \cdot I^{\text{norm}}, \quad (5.3.4)$$



**Abbildung 5.4:** Relative Ionenausbeute vor (a) und nach (b) Abzug eines durch ein stückweise stetigen Polynoms angenäherten nichtlinearen Untergrunds. Dieses Polynom ist als blaue, gestrichelte Linie unter der unkorrigierten Ionenausbeute in (a) dargestellt.

wodurch sich die maximale Unsicherheit des  $\beta_{\text{q}}$ -Parameters schreiben lässt als

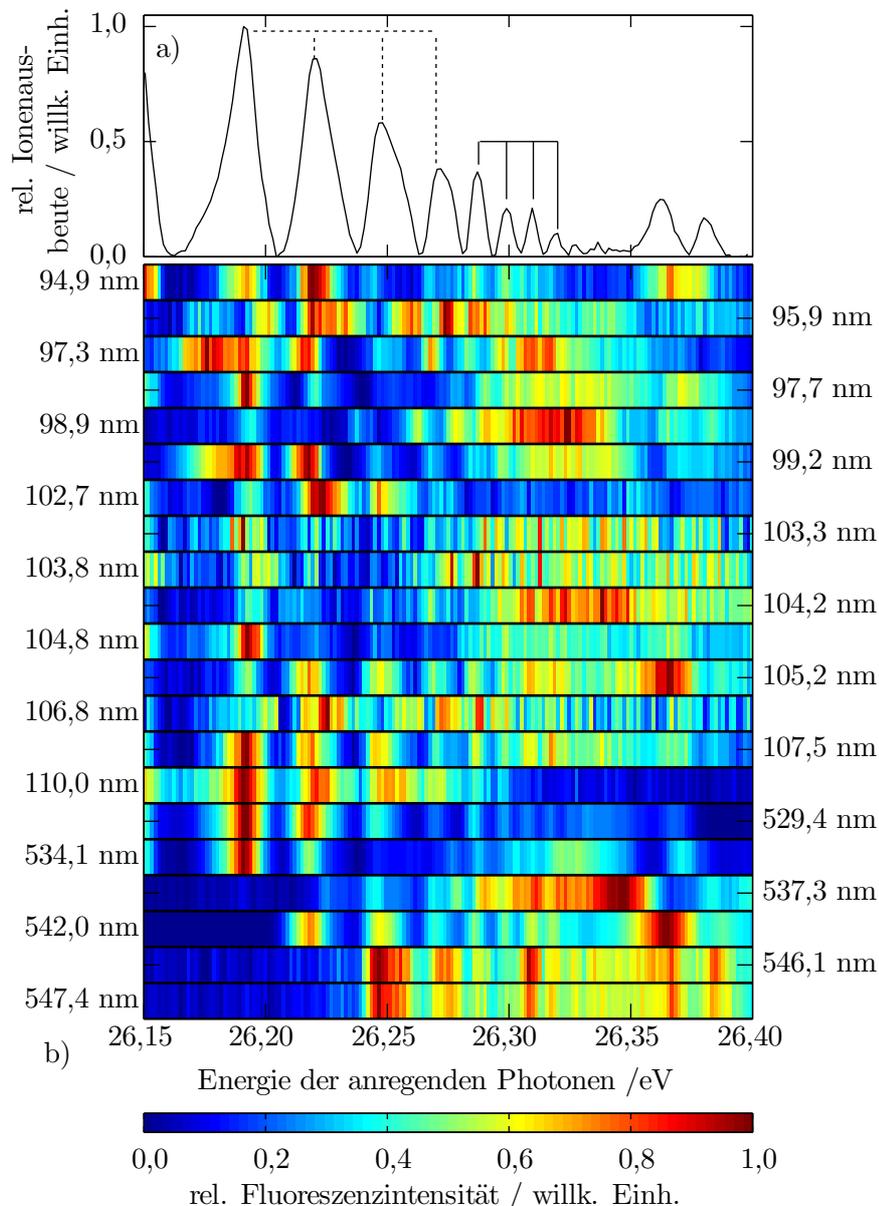
$$\Delta\beta = 3 \cdot \frac{I_{\perp}^{\text{norm}} \cdot I_{\parallel}^{\text{norm}}}{(2 \cdot I_{\perp}^{\text{norm}} + I_{\parallel}^{\text{norm}})^2} \cdot \left( \frac{1}{\sqrt{I_{\perp}^{\text{unnorm}}}} + \frac{1}{\sqrt{I_{\parallel}^{\text{unnorm}}}} \right). \quad (5.3.5)$$

Neben den Fluoreszenzdaten wurde zusätzlich der durch das Auftreffen von Ionen auf die Apertur der Staudruckzelle abfallende Ionenstrom gemessen, welcher ein Maß für die Ionenausbeute ist. Diese ist auf ihren Maximalwert normiert in Abbildung 5.4.a als schwarze, durchgezogene Kurve dargestellt. Die Energieachse entspricht hierbei der in Abbildung 5.3 genutzten Kalibrierung. Die Messdaten werden über jeweils drei Datenpunkte innerhalb einer Messreihe gemittelt und gemessene Nulleinträge nicht gezählt, da diese wegen eines statistischen Auftretens in den Messdaten als Messfehler angesehen werden. [Kie11] entsprechend wird von dieser Ionenausbeute für einen besseren Vergleich mit den gemessenen Fluoreszenzanregungsfunktionen durch Anpassen eines stückweise stetigen Polynoms an die Minima der Ionenausbeute erhaltene Anpassungskurve abgezogen. Hierdurch ergibt sich die in Abbildung 5.4.b gezeigte, korrigierte Ionenausbeute, welche für eine bessere Übersicht auf ihren

Maximalwert normiert ist. Die hierfür genutzte Anpassungskurve ist in Abbildung 5.4.a als blaue, gestrichelte Linie dargestellt.

## 5.4 Diskussion

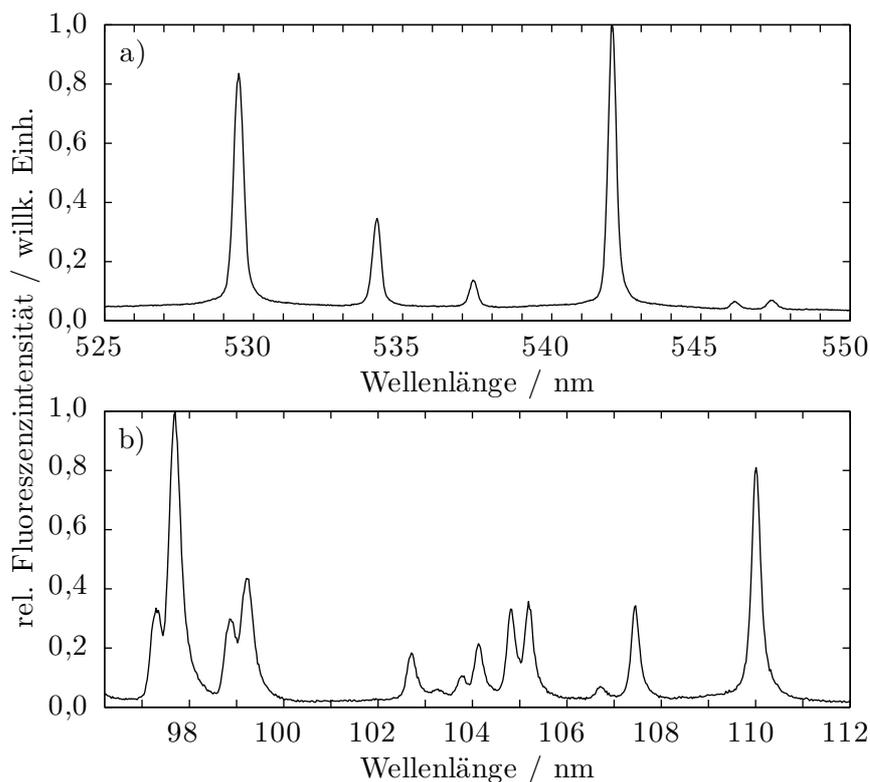
Wie in Abschnitt 5.1 und Abschnitt 5.2 beschrieben erfolgt die Anregung der Xe-Atome im Bereich von 26,15 eV und 26,40 eV und somit oberhalb der 5s-Ionisationschwelle (23,397 eV [Hal90, EKK10]). Nach [Hal90] erfolgt der Ionisationsprozess in einem Bereich von 3 eV ober-



**Abbildung 5.5:** a) Relative totale Ionenausbeute. Asymmetrische Strukturen unterhalb von 26,37 eV sind mit gestrichelten Linien gekennzeichnet, während symmetrische Strukturen mit durchgezogenen Linien gekennzeichnet sind. b) Falschfarbendarstellung der Fluoreszenzanregungsfunktionen der beobachteten Fluoreszenzlinien. Jede Anregungsfunktion ist hierbei auf ihr jeweiliges Maximum normiert. Die Zentralwellenlänge der jeweiligen Fluoreszenzphotonen ist an der entsprechenden Zeile angegeben.

halb der 5s-Ionisationsschwelle hauptsächlich resonant über die Autoionisation doppelt angeregter, neutraler Xe-Atome. Zusätzlich zeigt [KRK89], dass die Photoionisation in dem hier

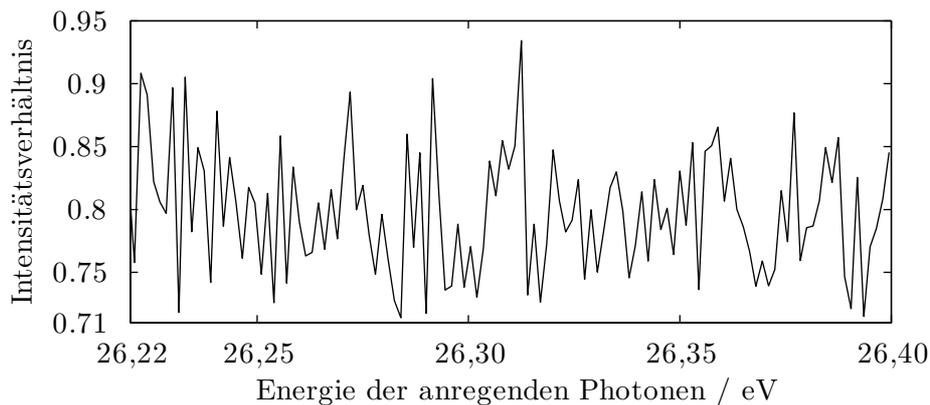
relevanten Energiebereich hauptsächlich durch die Emission von 5p-Elektronen stattfindet. Die starke Strukturierung der in Abbildung 5.5.a gezeigten totalen, relativen Ionenausbeute zeichnet daher die Autoionisation doppelt angeregter Xenonatome in das 5p-Kontinuum nach. Neben einer Reihe von unsymmetrischen Resonanzen, welche durch gestrichelte Linien markiert sind, lassen sich zusätzlich symmetrische, schmale Resonanzen erkennen, deren Breiten  $(5,0 \pm 0,5)$  eV betragen. Diese sind mit durchgezogenen Linien gekennzeichnet. Die



**Abbildung 5.6:** a) Über die Photonenpolarisation und Anregungsenergie integriertes Fluoreszenzspektrum von Xenon im Wellenlängenbereich von 525 nm und 550 nm b) Über die Anregungsenergie integriertes Fluoreszenzspektrum im Wellenlängenbereich von 94 nm und 112 nm. Die beteiligten Zustände sowie die Schwellenenergien und Zentralwellenlängen sind in Tabelle A.1 zusammengefasst.

Intensität dieser Resonanzen im Energiebereich von 26,15 eV bis 26,35 eV nimmt hierbei monoton ab und konvergieren gegen eine Energie oberhalb von 26,35 eV. Die zwei sichtbaren Resonanzen oberhalb von 26,35 eV resultieren wahrscheinlich aus der Autoionisation in gerade Xe II  $5p^4$  ( $^1D_2$ ) 5d-Zustände, deren Schwellenenergie 26,376 eV beträgt. Eine Auszeichnung der doppelt angeregten Zustände sowie der jeweiligen ionischen Endzustände des Ionisationsprozesses ist auf Grund der geringen Abstände der einzelnen Xe II-Energieniveaus und damit des starken Überlapps der einzelnen Rydbergserien, welche die jeweiligen Xe II-Zustände po-

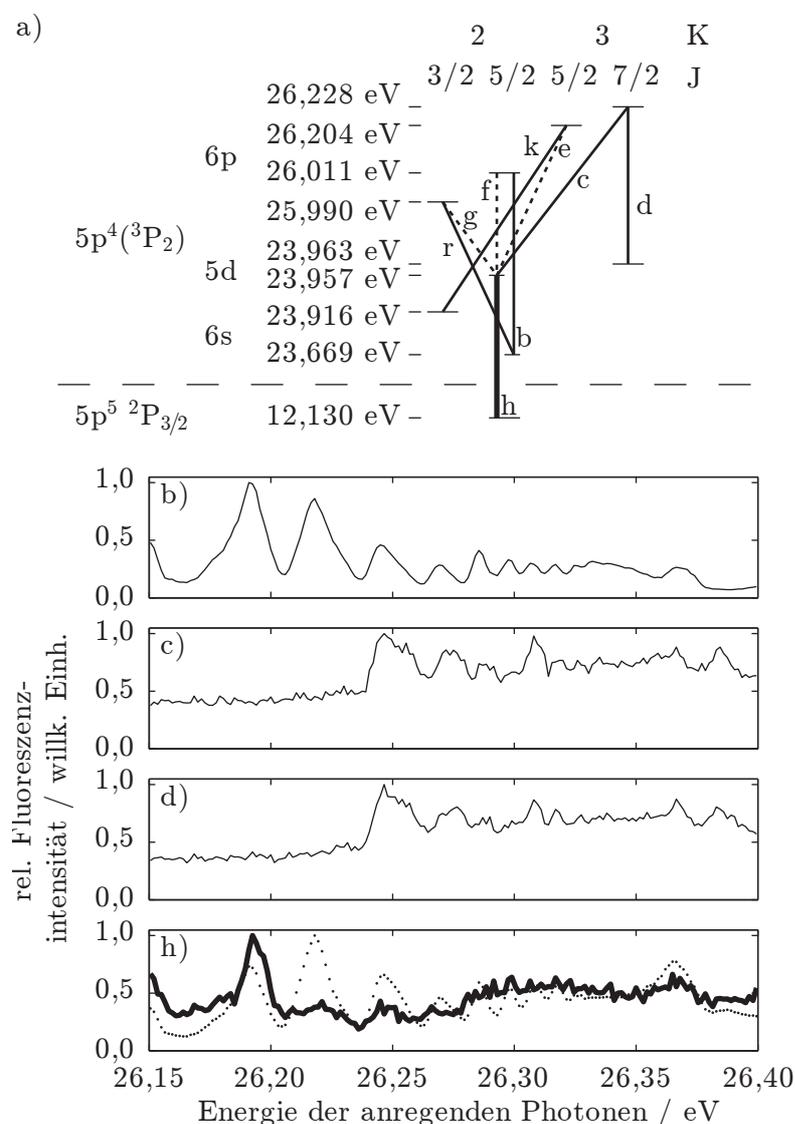
pulieren, mit Hilfe der in Abb. 5.5.a gezeigten totalen Ionenausbeute nicht möglich. Mit Hilfe der PIFS-Technik lässt sich die Anzahl der beobachteten, angeregten Endzustände der Autoionisationsprozesse drastisch reduzieren [EKW04]. Für die Auszeichnung der beobachteten Fluoreszenzlinien und damit der an der Fluoreszenz beteiligten Relaxationsprozesse wurden die in Abschnitt 5.3 vorgestellten Fluoreszenzanregungsmatrizen entlang der Energieachse aufsummiert. Für die Fluoreszenz im sichtbaren Spektralbereich wird eine die über die Polarisation aufsummierte Fluoreszenzanregungsmatrix verwendet. Die hierdurch erhaltenen Summenspektren sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Die beobachteten Fluoreszenzlinien sind mit ihren Anfangs- und Endzuständen sowie ihren jeweiligen theoretischen Schwellenenergien in Tabelle A.1 in Anhang A aufgelistet. Die Halbwertsbreite aller gemessenen und für die Diskussion relevanten Fluoreszenzübergänge beträgt 0,4 nm. Die Fluoreszenzanregungsfunktionen aller beobachteten Fluoreszenzlinien sind in Falschfarbendastellung in Abbildung 5.5.b dargestellt und zeigen eine starke, spezifische Energieabhängigkeit. Dennoch ist es auch



**Abbildung 5.7:** Intensitätsverhältnis der Fluoreszenzlinie mit Zentralwellenlängen von 546,2 nm ( $5p^4 (^3P_2) 5d^2[2]_{5/2} \leftarrow 5p^4 (^3P_2) 6p^2[3]_{7/2}$ ) zu der Fluoreszenzlinie mit Zentralwellenlänge 547,4 nm ( $5p^4 (^3P_2) 5d^2[3]_{7/2} \leftarrow 5p^4 (^3P_2) 6p^2[3]_{7/2}$ ) oberhalb der Schwellenenergie des gemeinsamen Anfangszustands.

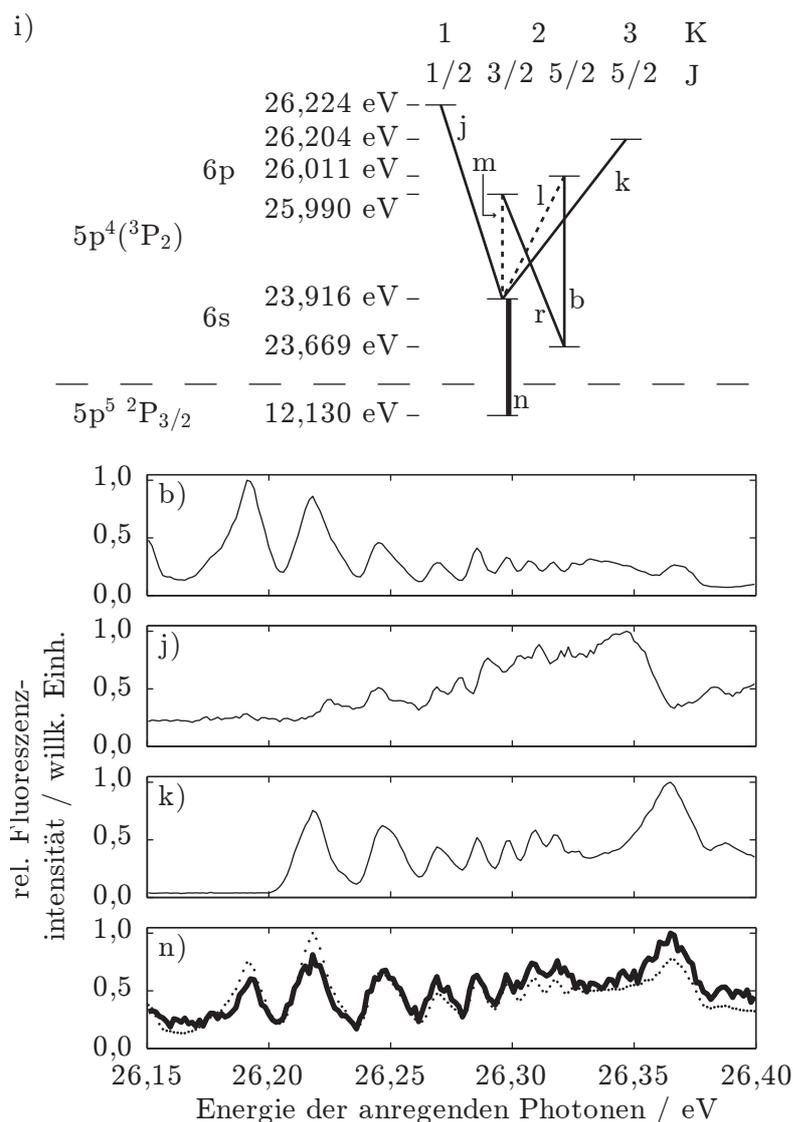
mit Hilfe dieser zustandsselektiven Messung ohne ein theoretisches Modell nicht möglich Rydbergserien doppelt angeregter Xe I-Atome auszuzeichnen. Die in Anhang A befindliche Tabelle A.1 zeigt, dass die angeregten Xe II- $5p^4 (^3P_2) 6p$  Zustände in Xe II- $5p^4 (^3P_2) 5d/6s$ -Zustände unter Emission von Photonen relaxieren, welche anschließend strahlend in den Xe II-Grundzustand übergehen. Diese Fluoreszenzkaskaden können mit Hilfe der aufgenommenen Fluoreszenzanregungsfunktionen qualitativ nachgewiesen werden. Hierfür ist es zunächst hilfreich die Energieabhängigkeit der Fluoreszenz für die Fluoreszenzlinien mit den Zentralwellenlängen von 546,2 nm und 547,4 nm zu untersuchen. Diese werden bei der Relaxation

von XeII Atomen von dem Zustand  $5p^4 ({}^3P_2) 6p^2 [3]_{7/2}$  in den Zustand  $5p^4 ({}^3P_2) 5d^2 [2]_{5/2}$  beziehungsweise  $5p^4 ({}^3P_2) 5d^2 [3]_{7/2}$  emittiert. Die jeweiligen Fluoreszenzanregungsfunktionen dieser Linien sind in Abbildung 5.8.c und 5.8.d gezeigt. Beide Fluoreszenzanregungsfunktionen weisen eine vergleichbare Energieabhängigkeit auf, da beide die energieabhängige Population des selben XeII-Zustands nachzeichnen. Zusätzlich ist das theoretisch aus der Entartung der magnetischen Unterniveaus sowie der Dipolauswahlregeln berechnete Intensitätsverhältnis  $\frac{546,2 \text{ nm}}{547,4 \text{ nm}} = \frac{18}{22} = 0,81$  oberhalb der Schwellenergie des XeII- $5p^4 ({}^3P_2) 6p^2 [3]_{7/2}$  Zustands ungefähr gleich dem gemessenen Intensitätsverhältnis von  $0,80 \pm 0,07$  (Mittelwert mit einfacher Standardabweichung). Die Energieabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses ist in Abbildung 5.7 dargestellt und zeigt keinerlei eindeutige Struktur, sondern nur ein statistisches Verhalten. Dies deutet darauf hin, dass in dem untersuchten Energiebereich



**Abbildung 5.8:** Schema (a) der ersten diskutierten Kaskade sowie die Fluoreszenzanregungsfunktionen von drei in dieser Kaskade involvierter strahlender Übergänge: b (529,4 nm), c (546,2 nm) und h (104,8 nm). Die Anregungsfunktionen der Fluoreszenzübergänge e (552,0 nm), f (603,8 nm) und g (609,9 nm) wurden nicht direkt gemessen, sondern über die Fluoreszenzübergänge b, k (542,1 nm) und r (534,1 nm). Neben der gemessenen Anregungsfunktion des Fluoreszenzübergangs h, welche als dicke durchgezogene Linie dargestellt ist, befindet sich zusätzlich die Summe der absoluten Fluoreszenzanregungsfunktionen der den Zwischenzustand populierenden Übergänge. Zusätzlich ist in d die Fluoreszenzanregungsfunktion für die Fluoreszenzlinie mit einer Zentralwellenlänge von 547,4 nm in d gezeigt.

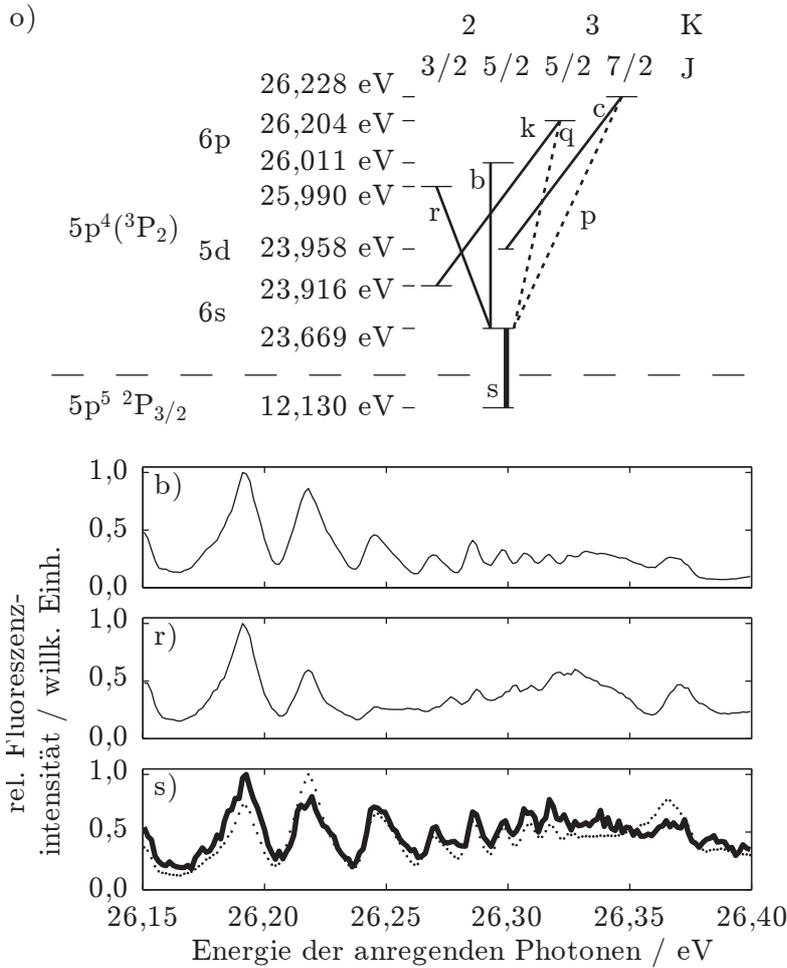
keine Energieabhängigkeit der Verzweigungsverhältnisse für die Fluoreszenzlinien 546,2 nm und 547,4 nm existiert. Außerdem zeigt dies, dass das sich aus der Entartung der magnetischen Unterniveaus und den Dipolauswahlregeln ergebende Intensitätsverhältnis dieser Fluoreszenzlinien mit dem gemessenen Intensitätsverhältnis innerhalb der angegebenen Unsicherheiten ungefähr übereinstimmt. Für die weitere Diskussion der Fluoreszenzkaskaden wird davon ausgegangen, dass dies auf alle für die Diskussion relevanten Fluoreszenzübergangspaare mit gleichem Anfangszustand übertragbar ist. Der Zwischenzustand der ersten zu diskutierenden Fluoreszenzkaskade  $5p^4 (^3P_2) 5d^2[2]_{5/2}$  wird neben dem bereits angesprochenen Fluoreszenzübergang bei 546,2 nm auch durch fluoreszierende Relaxation der Zustände  $5p^4 (^3P_2) 6p^2[3]_{5/2}^\circ$ ,  $5p^4 (^3P_2) 6p^2[2]_{5/2}^\circ$  und  $5p^4 (^3P_2) 6p^2[2]_{3/2}^\circ$  populiert. Anschließend relaxiert dieser durch Emission von Fluoreszenzphotonen mit einer Zentralwellenlänge von 104,8 nm in den Xe II- $5p^5 2P_{3/2}$ -Zustand. Die zugehörigen Zentralwellenlängen der genannten Übergänge in den Zwischenzustand betragen 552,0 nm, 603,8 nm und 609,9 nm, welche alle nicht direkt beobachtet werden konnten. Dies ist lediglich für die beiden letztgenannten Übergänge klar, da diese außerhalb des beobachteten Spektralbereichs liegen. Eine Ursache für das Fehlen des Fluoreszenzübergangs bei 552 nm kann nicht gefunden werden. Wie Abbildung 5.8.a zeigt, existiert aber für jede dieser nicht vermessenen Fluoreszenzübergänge eine Fluoreszenzlinie in dem beobachteten Spektralbereich, welche den gleichen Anfangszustand wie die nicht beobachteten Übergänge besitzt. Somit ist eine qualitative Analyse einer Fluoreszenzkaskade möglich, wenn davon ausgegangen wird, dass die Ergebnisse der Untersuchung des Intensitätsverhältnisses der Fluoreszenzlinien bei 546,2 nm und 547,4 nm sich auch auf diese Zustände übertragen lassen. Hierfür wird die Fluoreszenzanregungsfunktionen der Übergänge mit Endzustand  $5p^4 (^3P_2) 5d^2[2]_{5/2}$  aufaddiert. Nicht direkt gemessene Fluoreszenzanregungsfunktionen werden dabei durch gewichtete Fluoreszenzübergänge mit gleichen Anfangszustand ersetzt. Als Gewichtungsfaktor wird das theoretisch zu erwartende Intensitätsverhältnis verwendet. Die hierbei genutzten Intensitätsverhältnisse betragen  $\frac{I(552,0 \text{ nm})}{I(542,1 \text{ nm})} = \frac{16}{12} = 1$ ,  $\frac{I(603,8 \text{ nm})}{I(529,4 \text{ nm})} = \frac{12}{12} = 1$  sowie  $\frac{I(609,9 \text{ nm})}{I(534,1 \text{ nm})} = \frac{12}{12} = 1$ . Das Ergebnis dieser Addition ist in Abbildung 5.8.h als gepunktete Linie zusammen mit der durchgezogenen Linie der gemessenen Fluoreszenzanregungsfunktion der Fluoreszenzlinie 104,8 nm gezeigt. Es ist erkennbar, dass die Strukturen der gemessenen Fluoreszenzanregungsfunktion bei 104,8 nm qualitativ durch die addierten Fluoreszenzanregungsfunktionen des ersten Relaxationsprozesses nachgezeichnet werden, die relativen Intensitätsverhältnisse beider Kurven aber stark unterschiedlich sind. Eine Möglichkeit die vorhandene Diskrepanz zu erklären ist der Fluoreszenzübergang  $5p^5 2P_{1/2}^\circ \leftarrow 5p^4 (^3P_2) 5d^2[0]_{1/2}$ , welcher eine Zentralwellenlänge von 104,81 nm besitzt [HP87]. Dieser Übergang ist bei der Auflösung von 0,4 nm nicht von dem für die Fluoreszenzkaskade relevanten Übergang  $5p^5 3P_{3/2}^\circ \leftarrow 5p^4 (^3P_2) 5d^2[2]_{5/2}$  mit einer Zentralwellenlänge von 104,83 nm [HP87] unterscheidbar. Es besteht daher die Mög-



**Abbildung 5.9:** Schema (i) der zweiten diskutierten Fluoreszenzkaskade sowie die Fluoreszenzanregungsfunktionen von an der Kaskade teilnehmenden Übergängen: b (529,4 nm), j (537,4 nm), k (542,1 nm) und n (105,2 nm). Die an weiterhin an der Kaskade teilnehmenden Fluoreszenzübergänge l (591,9 nm) und m (597,9 nm) wurden indirekt über die Übergänge b und r (534,1 nm) gemessen. Neben der gemessenen Anregungsfunktion des Fluoreszenzübergangs n, welche als dicke durchgezogene Linie dargestellt ist, befindet sich zusätzlich die Summe der absoluten Fluoreszenzanregungsfunktionen der den Zwischenzustand populierenden Übergänge.

lichkeit, dass die in Abbildung 5.8.h vorhandene Abweichung durch diesen zweiten Übergang hervorgerufen wird. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass die Besetzung des Zwischenzustandes  $5p^4(3P_2) 5d^2[2]_{5/2}$  auch über direkte Ionisation sowie Autoionisation in diesen Zustand erfolgt. Auf Grund der guten Übereinstimmung zwischen der erwarteten und gemessenen Fluoreszenzanregungsfunktion für Fluoreszenzphotonen (Abbildung 5.8.h) mit einer Zentralwellenlänge von 104,8 nm lässt sich zusätzlich davon ausgehen, dass die Population des Xe II- $5p^4(3P_2) 5d^2[2]_{5/2}$ -Zustands über die Xe II- $5p^4(3P_2) 6p$ - Zustände wesentlich effizienter ist als die Population des Xe- $5p^4(3P_2) 5d^2[0]_{1/2}$ - Zustands.

Eine weitere Kaskade lässt sich mit Hilfe des in Abbildung 5.9 gezeigten Schemas identifizieren. Die Xe II Zustände  $5p^4(3P_2) 6p^2[1]_{1/2}^{\circ}$  und  $5p^4(3P_2) 6p^2[3]_{5/2}^{\circ}$  populieren beide den Zustand  $5p^4(3P_2) 6s^2[2]_{3/2}$ . Hierbei werden Photonen mit Zentralwellenlängen von 537,4 nm beziehungsweise 542,1 nm emittiert und wurden beide direkt gemessen (5.6). Zusätzlich kann

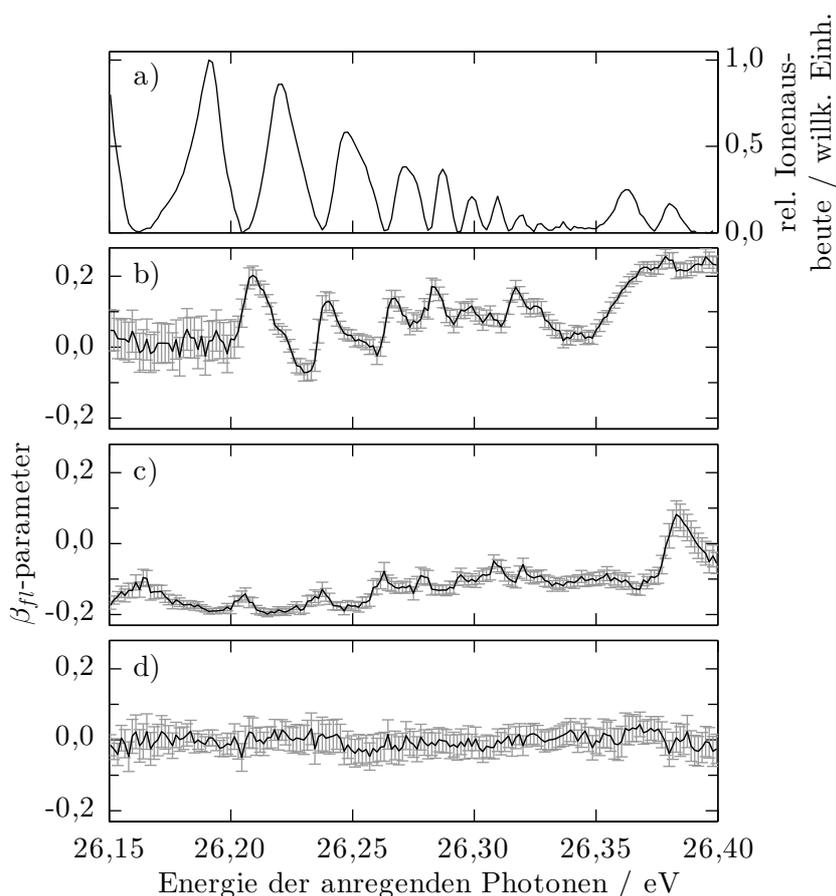


**Abbildung 5.10:** Schema (o) der dritten Fluoreszenzkaskade. Zusätzlich sind die Fluoreszenzanregungsfunktionen an der Kaskade teilnehmenden Übergänge b (529,4 nm), r (534,1 nm) und s (107,5 nm). Die Übergänge p (484,6 nm) und q (489,2 nm) wurden indirekt über die Übergänge c (546,2 nm) und k (542,1 nm) gemessen. Neben der gemessenen Anregungsfunktion des Fluoreszenzübergangs s, welche als dicke durchgezogene Linie dargestellt ist, befindet sich zusätzlich die Summe der absoluten Fluoreszenzanregungsfunktionen der den Zwischenzustand populierenden Übergänge.

dieser Zustand durch fluoreszierende Übergänge von den Xe II Zuständen  $5p^4 ({}^3P_2) 6p^2 [2]_{3/2}^\circ$  und  $5p^4 ({}^3P_2) 6p^2 [2]_{5/2}^\circ$  populiert werden, deren Fluoreszenzwellenlängen von 597,9 nm, beziehungsweise 591,9 nm außerhalb des beobachteten Spektralbereichs liegen. Entsprechend Abbildung 5.9 existieren jedoch auch für diese nicht beobachteten Fluoreszenzübergänge gemessene Fluoreszenzlinien. Daher ist es auch hier möglich die beteiligten Fluoreszenzanregungsfunktionen aufzuaddieren und so eine erwartete Energieabhängigkeit der Population des Zwischenzustands zu erhalten. Diese kann mit der entsprechenden, gemessenen Fluoreszenzanregungsfunktion verglichen werden. Wie zuvor werden die nicht direkt gemessenen Fluoreszenzübergänge durch die gewichteten Fluoreszenzanregungsfunktionen von Übergängen mit gleichen Anfangszustand simuliert. Die Gewichtungsfaktoren betragen  $\frac{I(591,1 \text{ nm})}{I(529,4 \text{ nm})} = \frac{12}{16} = \frac{3}{4}$  sowie  $\frac{I(597,8 \text{ nm})}{I(534,1 \text{ nm})} = \frac{10}{12} = \frac{5}{6}$ , und wurden wie zuvor erläutert bestimmt. Die für den Übergang  $5p^5 2P_{3/2} \leftarrow 5p^4 ({}^3P_2) 6s [2]_{3/2}$  gemessene Fluoreszenzanregungsfunktion mit einer Zentralwellenlänge von 105,2 nm (durchgezogene Linie) sowie das Ergebnis der oben beschriebenen Addition (gepunktete Linie) ist in Abbildung 5.9 abgebildet und zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Daher kann hier davon ausgegangen werden, dass der Zwi-

schenzustand  $\text{Xe II-}5p^4 ({}^3P_2) 6s^2[2]_{3/2}$  hauptsächlich durch die Relaxation der betrachteten  $\text{Xe II-}5p^4 ({}^3P_2) 6p$ -Zustände populiert wird.

Bei der letzten hier diskutierten Kaskade relaxieren verschiedene  $\text{Xe II-}5p^4 ({}^3P_2) 6p^\circ$ -Zustände fluoreszierend in den  $\text{Xe II-}5p^4 ({}^3P_2) 6s^2[2]_{5/2}$ -Zustand. Dieser geht unter Emission von Fluoreszenzphotonen mit einer Zentralwellenlänge von 107,5 nm in den  $\text{Xe II-}5p^5 2P_{3/2}$  über. Wie für die zwei zuvor diskutierten Fluoreszenzkaskaden lässt sich hier zwischen in diesem Experiment direkt beobachteten und indirekt beobachteten Fluoreszenzübergängen unterscheiden. Eine schematische Darstellung dieser Kaskade ist in Abbildung 5.10.o gezeigt. Bei den direkt gemessenen Übergängen handelt es sich um  $5p^4 ({}^3P_2) 6s^2[2]_{5/2} \leftarrow 5p^4 ({}^3P_2) 6p^2[2]_{5/2}^\circ$  mit einer Zentralwellenlänge des entsprechenden Fluoreszenzphotons von 529,2 nm sowie  $5p^4 ({}^3P_2) 6s^2[2]_{5/2} \leftarrow 5p^4 ({}^3P_2) 6p^2[2]_{3/2}^\circ$  mit einer Zentralwellenlänge des entsprechenden Fluoreszenzphotons von 534,2 nm. Zusätzlich kann der  $\text{Xe II-}5p^4 ({}^3P_2) 6s^2[2]_{5/2}$ -



**Abbildung 5.11:**  $\beta_{fl}$ -Parameter der intensivsten Fluoreszenzlinien im Spektralbereich von 525 nm bis 550 nm (b-d) sowie zum Vergleich der gemessene totale, relative Ionenstrom (a) in Abhängigkeit der Anregungsenergie. Hierbei handelt es sich um die Fluoreszenzübergänge mit Zentralwellenlängen von 542,1 nm (b), 529,1 nm (c) sowie 534,1 nm (d). Die maximale Unsicherheiten der  $\beta_{fl}$ -Parameter wurden entsprechend 5.3.5 bestimmt und sind als graue Fehlerbalken für jeden Energiepunkt dargestellt.

Zustand auch durch Relaxation der Zustände  $5p^4 ({}^3P_2) 6p^2[3]_{5/2}^\circ$  und  $5p^4 ({}^3P_2) 6p^2[3]_{7/2}^\circ$  besetzt werden. Die Zentralwellenlänge der Fluoreszenzphotonen liegt mit 484,6 nm beziehungsweise 489,2 nm erneut außerhalb des beobachteten Spektralbereichs. Diese beiden nicht gemessenen Fluoreszenzübergänge sind nach Abbildung 5.10.o nicht die einzigen Relaxationskanäle der entsprechenden Anfangszustände, sondern können auch in andere Xe II-Zustände

relaxieren. Somit kann auch hier unter Nutzung der zuvor beschriebenen Methode eine rein qualitative Analyse der Fluoreszenzkaskaden durchgeführt werden. Die hierfür benutzten Gewichtungsfaktoren betragen  $\frac{I(484,6 \text{ nm})}{I(546,2 \text{ nm})} = \frac{18}{18} = 1$  sowie  $\frac{I(489,2 \text{ nm})}{I(542,1 \text{ nm})} = \frac{16}{12} = \frac{4}{3}$ . Die durch die Addition der, falls nötig gewichteten, Fluoreszenzanregungsfunktionen ist als gepunktete Linie zusammen mit der Fluoreszenzanregungsfunktion der Fluoreszenzlinie bei 107,4 nm in Abbildung 5.10.s dargestellt. Ähnlich wie bei der ersten diskutierten Fluoreszenzkaskade (Abbildung 5.8) ist auch hier eine qualitative Übereinstimmung der beiden gezeigten Kurven vorhanden, wobei auch hier Abweichungen in der relativen Intensität der einzelnen Strukturen erkennbar sind. Unter den gemachten Annahmen führt dies auch hier zu dem Schluss, dass die direkte Besetzung des Xe II- $5p^4 ({}^3P_2) 6s^2[2]_{5/2}$ -Zustands ein nicht zu vernachlässigender Kanal ist.

Neben den Fluoreszenzkaskaden wurde zusätzlich die Energieabhängigkeit des  $\beta_{\text{fl}}$ -Parameters für die intensivsten Fluoreszenzlinien im Wellenlängenbereich von 525 nm bis 550 nm wie in Abschnitt 5.3 vorgestellt bestimmt. Das Ergebnis ist für einen besseren Vergleich zusammen mit der gemessenen totalen Ionenausbeute in Abbildung 5.11 zusammengefasst. Der Übergang  $5p^4 ({}^3P_2) 6s^2[2]_{5/2} \leftarrow 5p^4 ({}^3P_2) 6p^2[2]_{3/2}^{\circ}$  mit einer Zentralwellenlänge von 534,1 nm zeigt keine Energieabhängigkeit des  $\beta_{\text{fl}}$ -Parameters innerhalb der gezeigten Unsicherheiten (vergleiche Abbildung 5.11.d).

Im Gegensatz dazu zeigt der in Abbildung 5.11.b dargestellte  $\beta_{\text{fl}}$ -Parameter des Übergangs  $5p^4 ({}^3P_2) 6s^2[2]_{3/2} \leftarrow 5p^4 ({}^3P_2) 6p^2[3]_{5/2}^{\circ}$  mit einer Zentralwellenlänge von 542,1 nm eine signifikante Variation in Abhängigkeit der Energie der anregenden Photonen. Oberhalb der Schwellenenergie von 26,20 eV bis zu etwa 26,36 eV korrelieren diese mit den in Abbildung 5.11.a sichtbaren Intensitätsvariationen der totalen Ionenausbeute mit der Anregungsenergie. Dies ist nach [DPL05] zu erwarten, da der  $\beta_{\text{fl}}$ -Parameter sehr sensitiv für die partiellen Photoionisationsquerschnitte ist, welche in der Nähe der beteiligten Autoionisationsresonanzen ebenfalls stark variieren. Oberhalb von 26,37 eV ist der  $\beta_{\text{fl}}$ -Parameter innerhalb der gegebenen Unsicherheiten konstant, was eventuell dadurch erklärt werden kann, dass hier keine Autoionisationsresonanzen existieren, welche den Xe II- $5p^4 ({}^3P_2) 6p^2[3]_{5/2}^{\circ}$ -Zustand populieren. Somit fände lediglich eine direkte Ionisation der Xe I-Atome in diesen Zustand mit nahezu konstantem Photoionisationsquerschnitt statt.

Die Energieabhängigkeit des  $\beta_{\text{fl}}$ -Parameters des letzten hier untersuchten Fluoreszenzübergangs  $5p^4 ({}^3P_2) 6s^2[2]_{3/2} \leftarrow 5p^4 ({}^3P_2) 6p^2[2]_{5/2}^{\circ}$  mit einer Zentralwellenlänge von 529,4 nm zeigt ebenfalls eine mit dem Verlauf der totalen Ionenausbeute korrelierbare Struktur unterhalb von 26,37 nm, allerdings nicht so ausgeprägt wie für den zuvor diskutierten Fluoreszenzübergang. Hierdurch lässt sich vermuten, dass die Interferenz bei der Population des Xe II- $5p^4 ({}^3P_2) 6p^2[2]_{5/2}^{\circ}$ -Zustands wesentlich geringer ist als für den Xe II- $5p^4 ({}^3P_2) 6p^2[3]_{5/2}^{\circ}$ -Zustand. Auffällig ist jedoch die Struktur des  $\beta_{\text{fl}}$ -Parameters bei der Schwellenenergie des

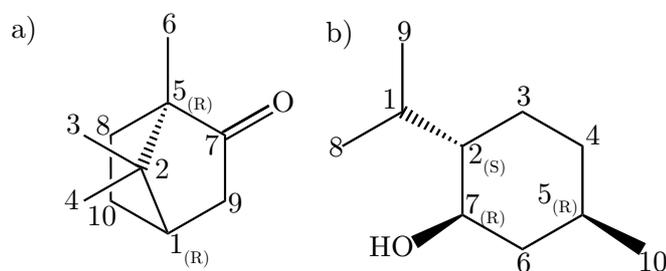
---

Xe II- $5p^4 ({}^1D_2) 5d^2 [4]_{9/2}^\circ$ -Zustands von 26,38 eV. Es lässt sich daher vermuten, dass in diesem Energiebereich eine starke den Xe II- $5p^4 ({}^3P_2) 6p^2 [3]_{5/2}^\circ$ -Zustand populierende Autoionisationsresonanz liegt. Ob dies mit dem Erreichen der Schwelle des Xe II- $5p^4 ({}^1D_2) 5d^2 [4]_{9/2}^\circ$ -Zustands und somit Erhöhung der insgesamt offenen (Auto-) Ionisationskanälen korrelierbar ist, lässt sich ohne eine genaue theoretische Betrachtung nicht sagen.



## 6.1 Wissenschaftlicher Hintergrund

Diese Messungen sind im Rahmen des hessischen Forschungsförderungsprogramms LOEWE (*Landes-Offensive zur Entwicklung Wissenschaftlich-ökonomischer Exzellenz*) finanzierten Projekts ELCH (*Elektronendynamik Chiraler Systeme*) durchgeführt worden und setzen die in [Kam13] gemachten Untersuchungen fort. Die Zielsetzung des ELCH-Projektes liegt hier-



**Abbildung 6.1:** Struktur der untersuchten chiralen Substanzen. Die Stereozentren sind entsprechend der CAHN-INGOLD-PRELOG-Konvention [CIP66, PH82] durch *R* für recht-zirkulare Zentren (lat. *rectus*- rechts ) und *S* für linkszirkulare Zentren (lat. *sinister*- links) markiert.

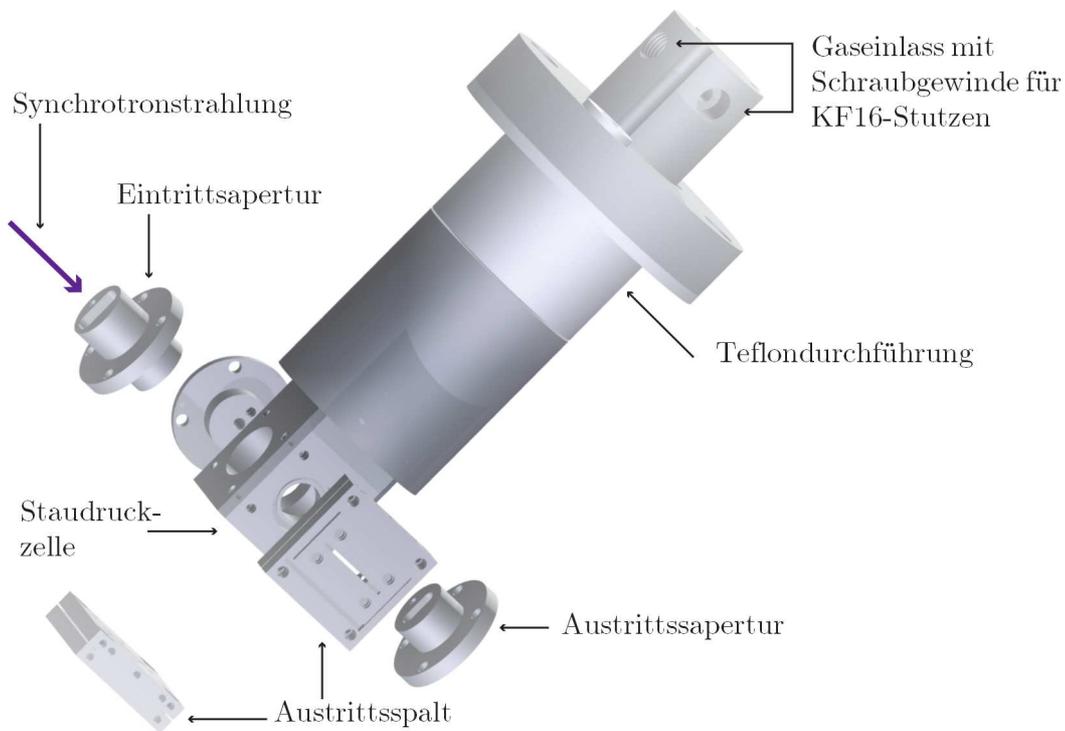
bei darin, neue Analysetechniken für die Untersuchung chiraler Substanzen zu finden und die Eigenschaften der Elektronendynamik dieser Stoffe und deren Wechselwirkung mit chiralen Sonden, zum Beispiel zirkular polarisierter Synchrotronstrahlung, zu untersuchen. Ziel der hier vorgestellten Messungen war es den Katalog mit Hilfe der PIFS-Apparatur vermessenen chiralen Moleküle zu erweitern und so eine Grundlage für spätere chiralitätssensitive Messungen zu schaffen. Der Fokus lag hierbei auf der Untersuchung von Innerschalenanregung der  $C1s$  Elektronen der zwei organischen, chiralen Substanzen L(-)-Menthol ( $C_{10}H_{20}O$ ,

CAS-Nummer 2216-51-5) und R-(+)-Campher ( $C_{10}H_{16}O$ , CAS-Nummer 464-49-3), welche bei Raumtemperatur als Feststoffe vorliegen. Die geometrischen Strukturen dieser Substanzen sind in Abbildung 6.1 zu finden. Für eine bessere Übersicht wurden die asymmetrischen Zentren entsprechend der CAHN-INGOLD-PRELOG-Konvention [CIP66, PH82] ausgezeichnet. Ähnlich wie in [Kam13] wurden die relativen Ionisationswechselwirkungsquerschnitte in dem Energiebereich nahe der C1s-Ionisationsschwelle vermessen und mit aus TD-DFT Rechnungen erhaltenen resonanten Absorptionsspektren verglichen. Ausgehend von den in [Kam13] für verschiedene Terpene gezeigten Strukturen innerhalb dieses Energiebereichs in den relativen Ionisationswechselwirkungsquerschnitten lassen sich auch für diese Substanzen hier Strukturen erwarten, welche mit theoretischen Rechnungen verglichen werden können.

## 6.2 Experimenteller Aufbau

Die Untersuchungen an R-(+)-Campher und L(-)-Menthol fanden an dem Strahlrohr P04 der Synchrotronstrahlungsquelle PETRA III (DESY, Hamburg) statt. Der hierbei verwendete Messaufbau entspricht der in Abbildung 3.1 gezeigten Schemazeichnung des PIFS-Aufbaus ohne das dort eingezeichnete Wollastonprisma und nutzte eine modifizierte Version der in [Kam13] beschriebenen Staudruckzelle. Da diese dort im Detail beschrieben wurde, wird hier nur auf die Modifikationen eingegangen. Eine schematische Zeichnung ist in Abbildung 6.2 zu finden. Die Öffnung für die Gaseinlasstutzen wurde mit einem Schraubgewinde versehen, sodass die dort eingeschraubten Gaseinlasstutzen mechanisch fixiert sind. Im Gegensatz zu der Vorgängerversion, bei der die Stutzen eingeklebt wurden, bietet diese Ausführung eine bessere Dichtigkeit. Zusätzlich sind die Öffnungen der Staudruckzelle standardisiert worden um eine beliebige Vertauschung der Komponenten an dieser zu ermöglichen. Da während dieser Strahlzeit die hinter dem Messaufbau befindliche fest installierte PIPE-Apparatur ebenfalls betrieben wurde, ist anstatt einer Photodiode eine Austrittsapertur verwendet worden. Der Synchrotronstrahl konnte so die Staudruckzelle passieren und im dahinter befindlichen Experiment ebenfalls verwendet werden. Die Eintrittsapertur wurde auf der Innen- und Außenseite und die Austrittsapertur auf der Innenseite mit einer goldbeschichteten Kaptonfolie beklebt. Die beiden Innenschichten dienten zur Messung der totalen Ionenausbeute, indem eine der Schichten mit Hilfe eines Spannungsgenerators auf ein positives Potential gesetzt wurde, wodurch die erzeugten positiven Ionen auf die gegenüberliegende Fläche gedrückt wurden. Der hierdurch induzierte Entladungsstrom wurde mit Hilfe eines KEITHLEY-6485-Picoamperemeters gemessen. Die Außenseite der Eintrittsapertur wurde ebenfalls mit einem KEITHLEY-6485-Picoamperemeter verbunden und wurde dazu verwendet die Staudruckzelle auf den Synchrotronstrahl auszurichten, indem der gemessene Photostrom, welcher durch die auftreffende Synchrotronstrahlung entstand, minimiert wurde. In Richtung der Detekto-

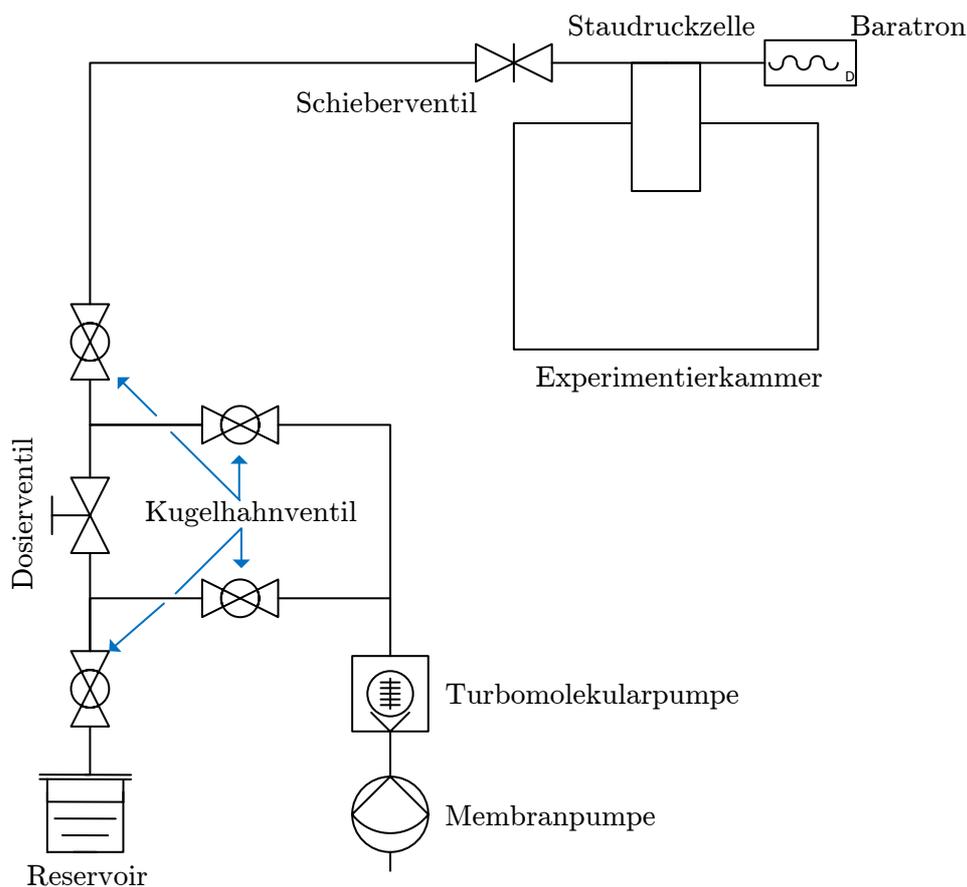
ren wurden Spalte mit einer Spaltbreite von 1 mm eingesetzt um eine wellenlängenaufgelöste Messung zu ermöglichen. Die Druckmessung innerhalb der Targetkammer erfolgte mit einem MKS-310A-00001 Baratrone, welches als Steuer- und Auslesegerät einen MKS-270B Signal Conditioner verwendete. Als Spektrometer wurden senkrecht ein kommerzieller 1 m-NIM (Normal Incidence Monochromator) Typ 225-NOVA von MCPHERSON verwendet, sowie horizontal ein im Rahmen der Arbeit von Oliver Wilhelmi aufgebautes 1 m-NIM Spektrometer [Wil99]. In das MCPHERSON-Spektrometer wurde ein Aluminium-Gitter mit einer Gitterkonstanten von  $1200 \text{ Linien/mm}$  und einer Blaze-Wellenlänge von 150 nm eingesetzt. Als Detektor wurde hier ein mit CsTe beschichtetes MCP-z-Stack mit einer Delay-Line-Anode verwendet, welcher für Wellenlängen im Bereich von 115 nm bis 300 nm sensitiv ist [Sch13]. In das selbst gebaute 1 m-NIM Spektrometer wurde ein Goldgitter mit  $1200 \text{ Linien/mm}$  und



**Abbildung 6.2:** CAD-Zeichnung der verwendeten Staudruckzelle. Hauptunterschied zu der in [Kam13] vorgestellten Staudruckzelle sind die Schraubgewinde des Gaseinlass und die standardisierten Lochkreise an dem Rahmen der Staudruckzelle

einer Blaze-Wellenlänge von 61,1 nm eingesetzt. Der hier genutzte Detektor wird in einem Wellenlängenbereich von 40 nm bis 120 nm eingesetzt und besteht aus einem *Chevron*-MCP Stack und einer Keil- und Streifen-Anode. Dieser „VUV“-Detektor wurde in [Han13] ausführlich beschrieben. Wegen der sehr geringen Zählrate, siehe auch Abschnitt 6.3, wurde das selbst gebaute Spektrometer während der Messzeit entfernt und der VUV-Detektor über

ein CF63-T-Stück direkt mit der Experimentierkammer verbunden. An den dritten Flansch wurde eine weitere Turbomolekularpumpe angebracht um den Druck in der Umgebung des Detektors trotz der Nähe zu der Staudruckzelle so gering wie möglich zu halten. Zusätzlich wurde ein LiF-Fenster unter dem Austrittsspalt in Richtung dieses Detektors eingesetzt. Die zu untersuchenden Feststoffe wurden in ein ISO-KF kompatiblen Glasgefäß mit Hilfe eines Wasserbades geheizt. Der in die Gasphase übergegangene Anteil der Substanz konnte dann durch ein Rohr zum Einlass der Staudruckzelle diffundieren. Ein zusätzlich eingebauter Bypass hat es erlaubt sowohl das Glasgefäß wie auch das Rohr zur Staudruckzelle separat mit einer Feinvakuum-fähigen Vakuumpumpe zu evakuieren. Eine Schemazeichnung des Gaseinlasses ist in Abbildung 6.3 dargestellt. Durch das Evakuieren mit der Feinvakuum-fähigen Pumpe lassen sich starke Druckstöße innerhalb der eigentlichen Messkammer bei Öffnen der Ventile vermeiden. Zusätzlich wird die Zeit für das Abpumpen der in dem Glasgefäß befindlichen Restluft über die Staudruckzelle reduziert. Durch das Heizen der Substanzen wird



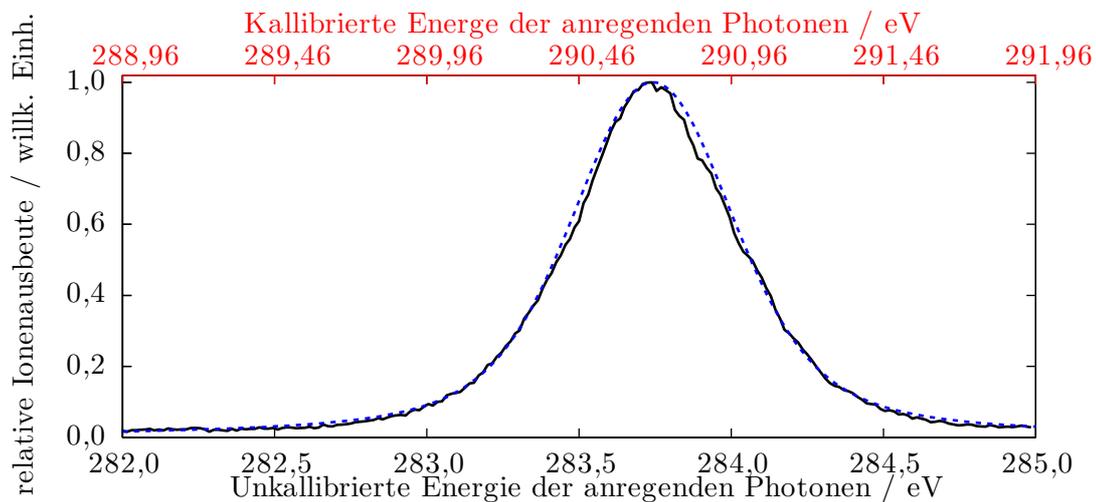
**Abbildung 6.3:** Schemazeichnung des verwendeten Gaseinlasses.

die Anzahl der chiralen Moleküle in Gasphase und damit die Teilchendichte innerhalb der

Staudruckzelle vergrößert werden. Dies hat eine Erhöhung der Wechselwirkungswahrscheinlichkeit mit der anregenden Synchrotronstrahlung und damit Verbesserung der Messstatistik zur Folge. Da sich während der Messungen zeigte, dass der Sublimationsdruck der untersuchten Stoffe ausreichte und wesentlich stabilere Messdrücke erreicht werden konnte, wurde in der zweiten Hälfte der Strahlzeit auf das Heizen des Vorratsbehälters verzichtet. Lediglich die Staudruckzelle wurde weiter geheizt um eine Ablagerung der Substanzen innerhalb der Zelle zu vermeiden.

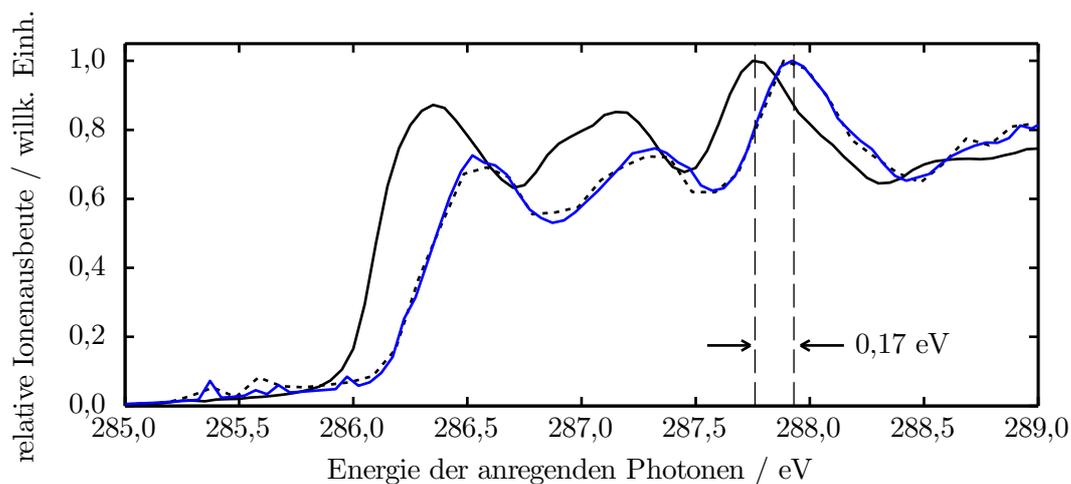
## 6.3 Auswertung

Die Auswertung der Messdaten erfolgt mit dem als Entwicklungsumgebung für numerische Rechnungen ausgelegten Softwarepaket MATLAB [MAT11]. Vor den Messungen mit den chi-



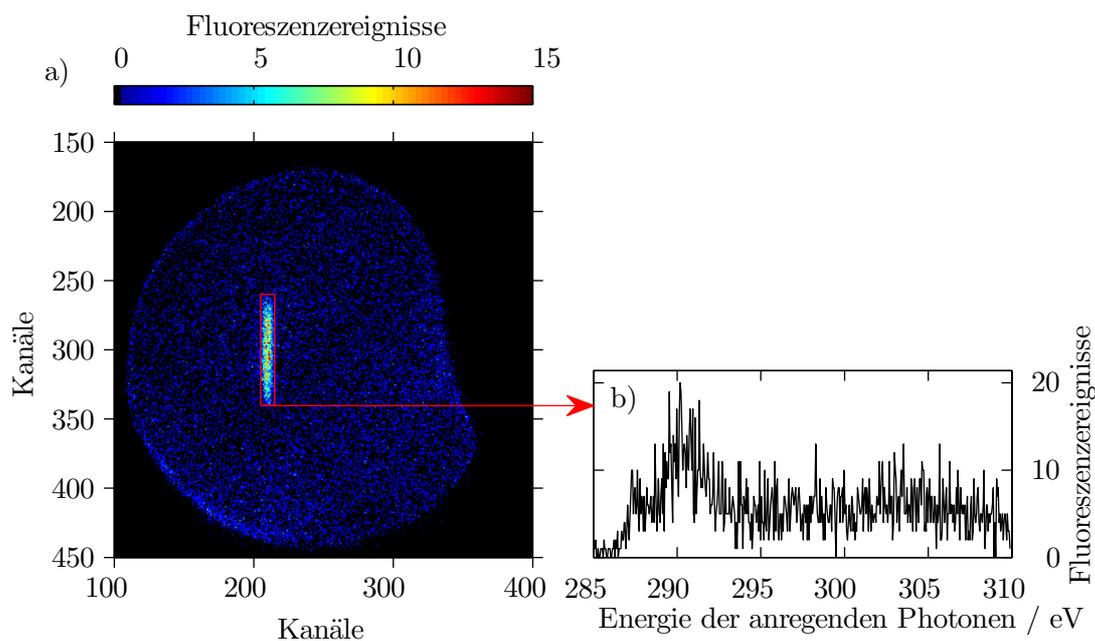
**Abbildung 6.4:** Gemessene relative Ionenausbeute (schwarz) und zugehöriger VOIGT-Fit (blau) von CO<sub>2</sub>. Die kallibrierte Energieachse (rot, oben) ist hierbei gegenüber der aus der Messung erhaltenen Energie (schwarz, unten) um +6,96 eV verschoben, um eine Übereinstimmung mit den in [TKR87] angegebenen Resonanzenergie für den  $1\pi_u$ -Zustand zu erhalten.

ralen Substanzen wird zunächst der relative Ionisationswechselwirkungsquerschnitt (RIW) von CO<sub>2</sub> zur Kalibration der Anregungsenergieachse vermessen (Abbildung 6.4). Mit Hilfe der in [TKR87] vermessenen Resonanzen lässt sich so die Verschiebung der angesteuerten Anregungsphotonenenergie gegenüber der tatsächlichen Anregungsphotonenenergie bestimmen. Abbildung 6.5 zeigt, dass sich unter Verwendung dieser so erhaltenen Verschiebung eine Abweichung zwischen den erneut vermessenen RIW's von Fenchon(+) gegenüber der



**Abbildung 6.5:** Vergleich der in [Kam13] gemessenen RIW von Fenchon(+) (schwarze, durchgezogene Kurve) mit zwei Testmessreihen der hier ausgewerteten Messzeit (blaue, durchgezogene und schwarze, gestrichelte Kurve) der mit Hilfe der  $\text{CO}_2$ - $1\pi_u$ -Resonanz erhaltenen Kalibrierung. Die Verschiebung der Anregungsenergie beträgt 0,17 eV.

in [Kam13] erhaltenen RIW's dieser Substanz ergibt. Diese Abweichung lässt sich durch den Zustand des Strahlrohres P04 während der Messzeit erklären, da zu diesem Zeitpunkt das Strahlrohr bei einem Wechsel des zu untersuchenden Energiebereichs manuell auf diesen optimiert werden musste. Hierdurch sind verschiedene Verschiebungen der tatsächlichen Anregungsphotonenenergien bezüglich der angesteuerten Anregungsphotonenenergien nach einer Optimierung möglich gewesen. Da die erneute Optimierung vor jeder Messschicht nötig war und keine erneuten Kalibrationsmessungen vorgenommen wurden, ist eine Bestimmung der absoluten Anregungsenergien für die vermessenen Substanzen daher nur innerhalb eines Vertrauensbereichs möglich. Aus der Fenchon- und  $\text{CO}_2$ -Messung ergibt sich daher die Verschiebung zu  $\Delta E_A = (6.88 \pm 0.09) \text{ eV}$ . Im nächsten Schritt wurden die aufgenommenen Messdaten für die Fluoreszenz und RIW's der chiralen Substanzen untersucht. Die totalen Fluoreszenzanregungsfunktionen, welche unter Verwendung eines abbildungsgebenden Spaltes und Spektrometers erhalten wurden, zeigen eine sehr geringe Fluoreszenzausbeute, weswegen von einer weiteren Analyse dieser Daten abgesehen wurde. Dies ist exemplarisch in Abbildung 6.6 an Hand der druckunnormierten Fluoreszenzereignisse gezeigt. Die Messreihen, bei welchen der Detektor ohne Spektrometer direkt an die Experimentierkammer angebracht wurde, zeigen mehrere lokale Maxima der Ereignisse, siehe Abbildung 6.7. Dies ist

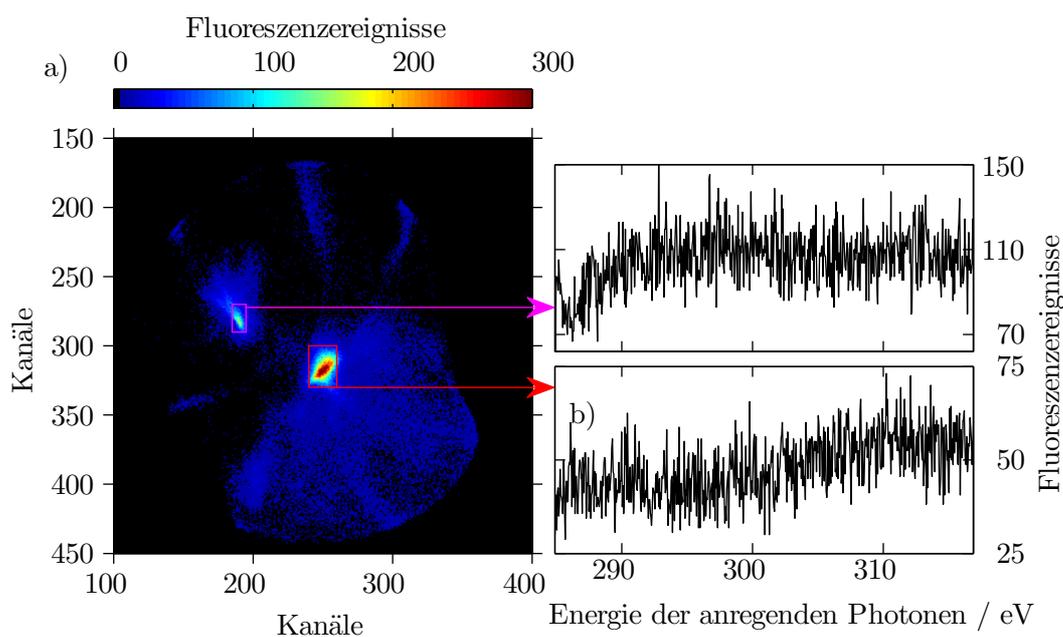


**Abbildung 6.6:** a) Rekonstruiertes Detektorbild des an dem selbstgebauten 1 nm-NIM-Spektrometers montierten WSA-Detektors [Han13] mit Spalt. Die Fluoreszenzereignisse sind über die Anregungsenergie aufsummiert. b) Abhängigkeit der unnormierten Fluoreszenzereignisse von der Anregungsenergie innerhalb des ausgezeichneten Gebiets. Die Messzeit pro Energieschritt beträgt hierbei 10 s

ein Indiz dafür, dass nicht nur durch Fluoreszenzphotonen induzierte Ereignisse gezählt wurden, sondern zusätzlich auch durch Ionen induzierte Ereignisse. Durch diese starke Störung und geringen Statistik dieser Fluoreszenzmessung wird daher auch von einer Auswertung der in diesem Messmodus erhaltenen Fluoreszenzdaten abgesehen. Daher liegt der Fokus im folgenden auf den gemessenen RIW's der chiralen Substanzen. Auf Grund der starken Druckschwankungen innerhalb der Staudruckzelle während den Messungen ist es notwendig, die hierdurch induzierten Effekte auf die RIW's durch eine entsprechende Normierung gemäß Gleichung (3.4.4) zu berücksichtigen. Da sich das für diese Messungen verwendete Strahlrohr während der Strahlzeit noch im Aufbau befand, vergleiche Abschnitt 6.2, war es nicht möglich den sonst als Maß für die Intensität der anregenden Strahlung verwendeten Photostrom mitzuschreiben. Das Ergebnis des Normierungsprozesses ist daher wegen

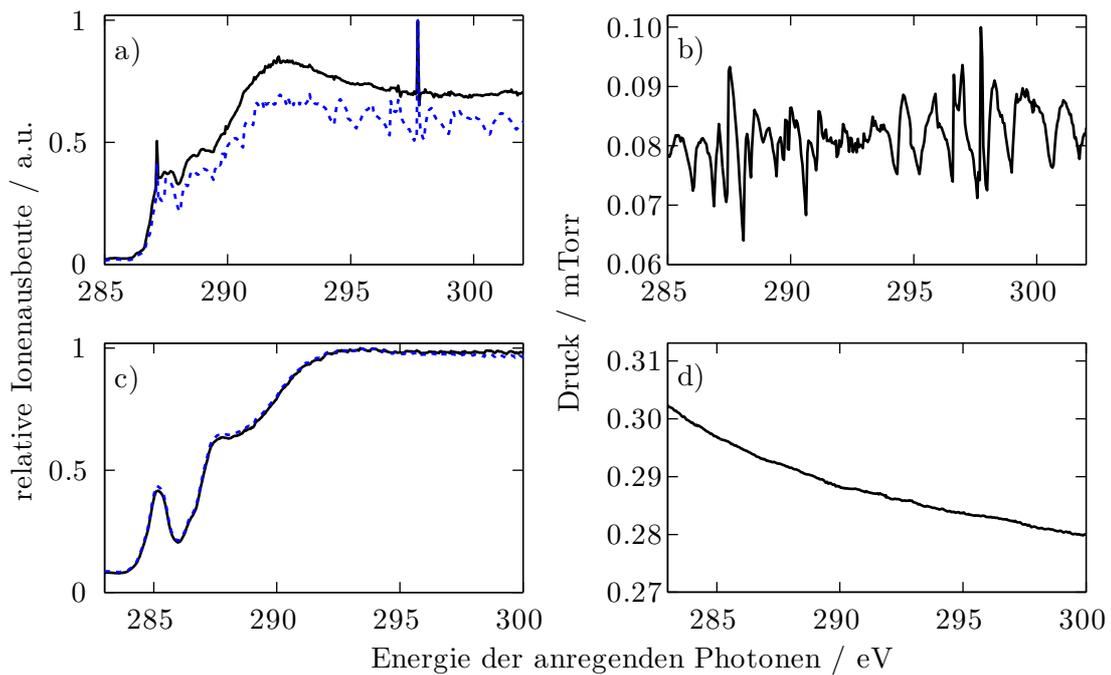
$$I'_x = I_0 \cdot \sigma_x(E) \propto \frac{I_x}{p}. \quad (6.3.1)$$

ein Produkt der Wechselwirkungsquerschnitte und der Intensität der anregenden Strahlung. Abbildung 6.8 zeigt exemplarisch den Effekt dieser Normierung auf die Ionenströme zwei



**Abbildung 6.7:** a) Rekonstruiertes Detektorbild des direkt an der Experimentierkammer montierten WSA-Detektors [Han13] integriert über die Anregungsenergie. Trotz der verwendeten positiven Gitterspannung lassen sich für auftreffende Ionen typische Muster auf dem Detektor erkennen. b) Abhängigkeit der unnormierten Fluoreszenzereignisse von der Anregungsenergie innerhalb des magentafarbenen Gebiets c) Abhängigkeit der unnormierten Fluoreszenzereignisse von der Anregungsenergie innerhalb des roten Gebiets. Die Messzeit der einzelnen Energiepunkte beträgt 20 s.

verschiedener Messreihen. Es ist zu sehen, dass für Messungen mit einem glatten Druckverlauf ohne starke Sprünge (Abbildung 6.8.d) die normierten RIW's (Abbildung 6.8.c, blaue Kurve) ebenfalls glatt verlaufen. Im Fall eines sehr instabilen Drucks hingegen (Abbildung 6.8.b) reicht die zeitliche Auflösung der Druckmessung nicht mehr aus um durch die Normierung gemäß Gleichung 6.3.1 die Schwankungen auszugleichen. Es ergibt sich insgesamt ein stärker verrauschtes Signal. Im Bereich sehr starker Drucksprünge bleiben auch im normalen Signal starke Artefakte zurück. Die Ursache für den für die Messungen wesentlich besser geeigneten Druckverlauf in Abbildung 6.8.d im Vergleich zu dem in Abbildung 6.8.b gezeigten Verlauf ist die Nutzung des Sublimationsdrucks, welcher wesentlich konstantere Drücke innerhalb der Staudruckzelle ermöglicht, da durch ungleichmäßiges Heizen induzierte Druckspitzen und ähnliche Effekte vermieden werden, siehe Abschnitt 6.2. Abschließend erfolgt die Mittelung von zwei aufeinanderfolgende Messpunkte um eventuelle Druckstöße während eines Messpunktes schwächer zu gewichten. Dies ist möglich, da die die Schrittweite

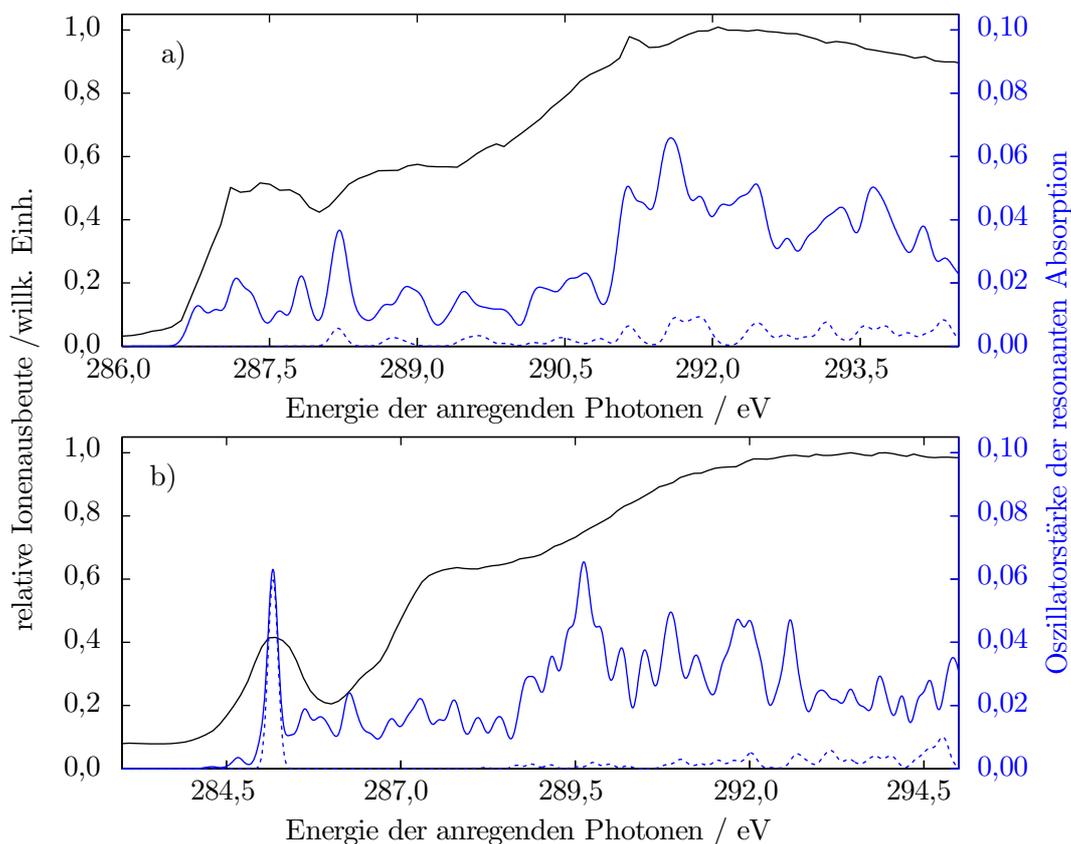


**Abbildung 6.8:** Vergleich der Druckschwankungen mit (a und b) sowie ohne (c und d) Verwendung eines Heizbades für die Substanzen. b und d zeigen hierbei die Druckvariation während des Energiescans. Die unnormierten RIW's der relativen Ionenausbeute sind in a und c als blaue Kurven, die normierten RIW's als schwarze Kurven dargestellt.

zwischen den einzelnen Anregungsenergien  $0.05 \text{ eV}$  bei einer abgeschätzten Bandbreite von etwa  $0.1 \text{ eV}$  betrug. Durch diese Mittelung entsteht daher ein vernachlässigbarer Verlust an Information. Die Relativwerte der korrespondierenden Messungen werden für eine bessere Statistik abschließend gemittelt und sind für die untersuchten Substanzen L(-)-Menthol und R(+)-Campher in [Abbildung 6.9](#) dargestellt.

## 6.4 Diskussion

Auf Grund der nicht vorhandenen Fluoreszenzdaten für die Messung an den chiralen Substanzen beschränkt sich dieser Teil der Diskussion auf die über die Aperturen der Staudruckzelle erhaltenen RIW's, welche in Abbildung 6.9 in schwarz dargestellt sind. Wie schon



**Abbildung 6.9:** Darstellung der gemessenen relativen Ionenwechselwirkungsquerschnitte (schwarze, durchgezogene Kurven) und berechneten resonanten Absorptionsspektren aller Kohlenstoffatome (blaue durchgezogene Kurven, bezogen auf die rechte Achse) für L(-)-Menthol (a) und R(+)-Campher (b). Für beide Substanzen sind zusätzlich die Absorptionsspektren der an den Sauerstoff gebundenen Kohlenstoffe als blaue, gestrichelte Linie gezeigt.

für die in [Kam13] vorgestellten Substanzen, wurden auch für die hier untersuchten Terpenoide Absorptionsspektren für die resonante Absorption mit Hilfe von TD-DFT Rechnungen innerhalb der genutzten Energiebereiche der anregenden Photonen erstellt, wobei hier die ersten 80 angeregten Zustände der jeweiligen Kohlenstoffatome betrachtet wurden [Jä13]. Ein Überblick über die technischen Details dieser Rechnungen, bei welcher die mit dem MMFF94-Kraftfeld-Ansatz [Hal96] optimierte Grundzustandsgeometrie des Moleküls

zur Bestimmung der Anregung von Innerschalenelektronen genutzt worden ist, findet sich in [Kam13]. Die so erhaltenen Anregungsenergien  $E_{a_{ik}}$  - der Index  $i$  bezeichnet hierbei den Anregungszustand und  $k$  das Kohlenstoffatom - und zugehörigen Oszillatorstärken  $A_{ik}$  wurden anschließend genutzt, um die zu erwartenden Absorptionsspektren mit Hilfe von GAUSS-Funktionen zu simulieren. Die Halbwertsbreite entspricht der abgeschätzten Bandbreite der anregenden Photonenenergie von  $\Delta_{\text{Ph}} = 0,1 \text{ eV}$ . Die Absorptionsspektren  $f_k(E_{\text{Ph}})$  der einzelnen Kohlenstoffatome ergeben sich somit über

$$f_k(E_{\text{Ph}}) = \sum_i \left( A_{ik} \cdot \exp \left( -\frac{(E_{\text{Ph}} - E_{a_{ik}})^2}{\Delta_{\text{Ph}}^2} \right) \right) \quad (6.4.1)$$

Die zusätzliche Summation über die Kohlenstoffatome ergibt die theoretisch zu erwartenden resonanten Absorptionsspektren, welche in Abbildung 6.9 als blaue durchgezogene Kurven dargestellt sind. Diese wurden hierbei für eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten für R(+)-Campher um +9,25 eV und L(-)-Menthol um +11,1 eV verschoben, da die Anregungsenergien ähnlich zu [Kam13] eine Rotverschiebung aufweisen, ein bei TD-DFT Rechnungen nicht unüblicher Effekt [FdF06, BA10]. Die Ursache dieser Abweichung sind Ungenauigkeiten der DFT-Rechnungen bei der Modellierung der Potentiale in Kernnähe. Ein Überblick über die resonanten Absorptionsspektren der einzelnen Kohlenstoffatome im Vergleich mit dem gesamten Absorptionsspektrum, sowie die genutzten Kernkoordinaten finden sich in Anhang B und Anhang C. Der Vergleich der resonanten Absorptionsspektren mit den Messdaten zeigt nur bedingt Übereinstimmungen auf Grund der geringen Anzahl an erkennbaren Strukturen in den Messdaten. Eine klare Ausnahme bildet hier hier Struktur bei 285,2 eV für R(+)-Campher, welche sowohl in den resonanten Absorptionsspektren, als auch den Messdaten deutlich zu erkennen ist. Eine weitere Besonderheit dieser Struktur ist, dass ihr Hauptbeitrag der Carbonylgruppe entstammt, während sich die restlichen Strukturen nicht klar einem einzigen Kohlenstoffatom zuordnen lassen. Das zugehörige resonante Absorptionsspektrum für das Kohlenstoffatom C(7) von R(+)-Campher ist in Abbildung 6.9 zusätzlich als blaue gepunktete Kurve eingezeichnet.

Die Ausprägung der von der Carbonylgruppe stammenden Struktur ist hierbei typisch für die  $\text{C}1\text{s} \rightarrow 1\pi_{\text{C}=\text{O}}^*$ -Anregung [UA02] und lässt sich auf die hier bestehende Doppelbindung des Kohlenstoffs an das Sauerstoffatom zurückführen. Da sich ähnlich prominente Strukturen auch für  $\text{C}1\text{s} \rightarrow 1\pi_{\text{C}=\text{C}}^*$ -Anregungen finden lassen [DAU03], ist somit nicht der Bindungspartner entscheidend, sondern die hier vorliegende Doppelbindung. Das Fehlen einer solch ausgeprägten Struktur in der gemessenen RIW von L(-)-Menthol lässt sich daher so verstehen, dass hier keine Doppelbindung der Kohlenstoffatome zu benachbarten Atomen existieren, da hier das Sauerstoff der Hydroxygruppe nur einfach an das Kohlenstoffatom gebunden ist. Das resonante Absorptionsspektrum des an die Hydroxygruppe gebundenen Kohlenstoffatoms

C(7) ist in Abbildung 6.9.a als blau gestrichelte Linie dargestellt und zeigt, wie erwartet, keine ausgeprägte Struktur. Der Verlauf der berechneten Absorptionsspektren lässt sich mit Hilfe des Trends, welcher sich für die Anregungsenergien der einzelnen Bindungstypen in [UH95, DAU03] und [Hit86] abzeichnet, qualitativ so verstehen, dass mit steigender Energie der anregenden Photonen zunächst die schon angesprochene  $C1s \rightarrow 1\pi_{C=O}^*$ -Anregung möglich ist, und darauf folgend  $C1s \rightarrow \sigma_{C-H}^*$ -Anregungen. Wird die Energie der anregenden Photonen weiter erhöht, so sind auch  $C1s \rightarrow \sigma_{C-C}^*$ -Anregungen möglich.

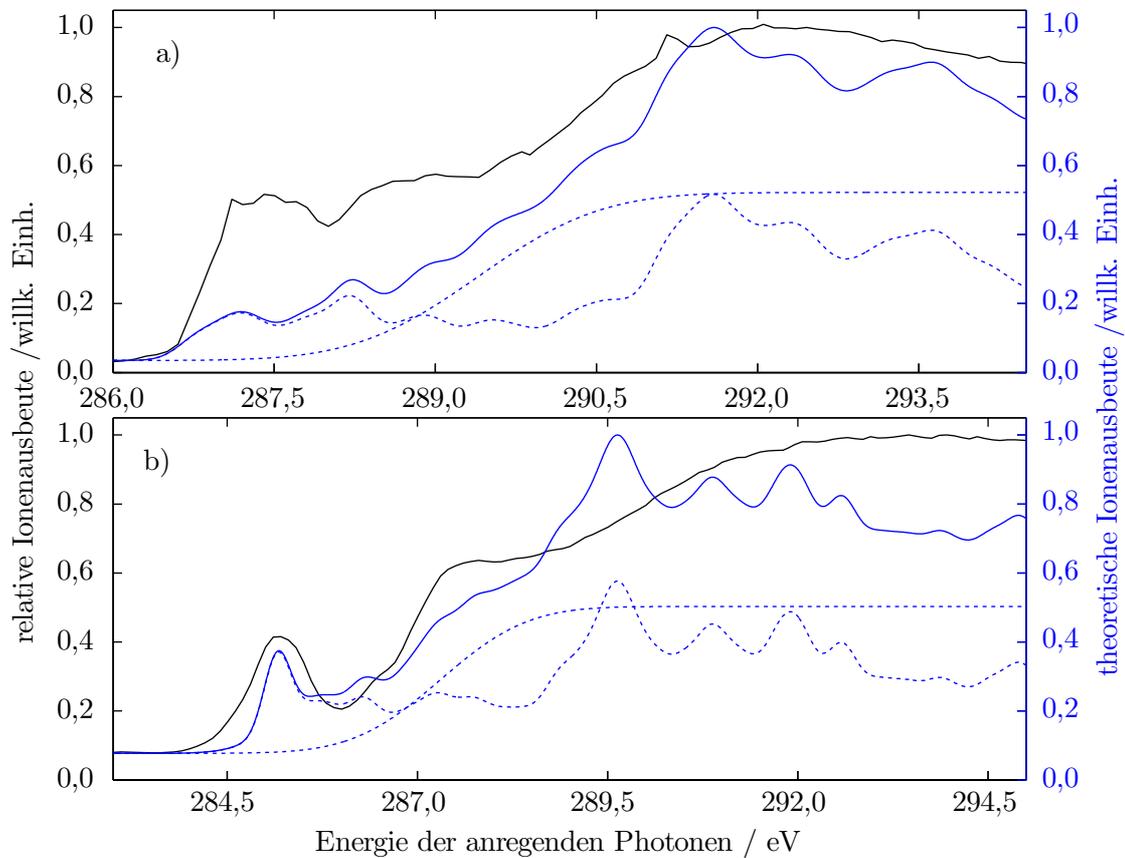
Die Vielzahl der resonanten Anregungen sind allerdings in den gemessenen RIW's nicht zu erkennen, da diese resonanten Anregungen von nichtresonanten Ionisationsprozessen überlagert werden. Zusätzlich muss auf Grund der breiten Struktur, welche sich der  $C1s \rightarrow 1\pi_{C=O}^*$ -Anregung des R(+)-Camphers zuordnen lässt, darauf geschlossen werden, dass die mit 100 meV abgeschätzte Bandbreite der anregenden Photonen zu gering ist, trotz der gut übereinstimmenden Fenchonmessungen, siehe Abbildung 6.5. Hierdurch ist es möglich, dass die dicht beieinander liegenden Strukturen der resonanten Absorptionsspektren sehr stark überlappen und damit das experimentelle Auflösungsvermögen zu gering zur Darstellung der einzelnen Strukturen ist. Das vorliegende theoretische Modell für die Berechnung der resonanten Absorptionsspektren trifft zusätzlich weder eine Aussage über die vorliegenden Ionisationspotentialle noch über den Einfluss der nichtresonanten Ionisation auf die Oszillatorstärke der resonanten Anregungen oberhalb der Ionisationsschwelle des jeweiligen Kohlenstoffatoms. Daher kann davon ausgegangen werden, dass dieses Modell nicht geeignet für die hier vorliegenden Untersuchungen ist. Eine Möglichkeit die bisher nicht miteinbezogene direkte Ionisation zu berücksichtigen ist die von NEXAFS-Spektren (*Near Edge X-ray Absorption Fine Structure*) bekannte Darstellung der Ionisationsstufen  $I_p$ . Nach [RM06, OS88] lässt sich diese durch ein Produkt aus einer GAUSSschen Fehlerfunktion und einer abfallenden Exponentialfunktion beschreiben

$$I_{KS} = 0.5 \cdot H \left\{ 1 + \operatorname{erf} \left[ \frac{(E - P)}{W/2\sqrt{\ln 4}} \right] \right\}, \quad E \leq P + W \quad (6.4.2a)$$

$$I_{KS} = 0.5 \cdot H \left\{ 1 + \operatorname{erf} \left[ \frac{(E - P)}{W/2\sqrt{\ln 4}} \right] \right\} \cdot e^{-[d(E-P-W)]}, \quad E > P + W, \quad (6.4.2b)$$

welche die resonante Anregung überlagern. Hierbei bezeichnet  $H$  die maximale Stufenhöhe,  $W$  die Halbwertsbreite und  $d$  die Zerfallskonstante. Der Parameter  $P$  variiert den Wendepunkt der GAUSSschen Fehlerfunktion und ist damit ein Maß für die Ionisationsschwelle. Auf Grund der chemischen Verschiebung der einzelnen Kohlenstoffatome lässt sich hierbei keine scharfe Ionisationsschwelle erwarten, sondern eine Überlagerung der verschiedenen Ionisationsschwellen aller Kohlenstoffatom. Bei geringen Variationen der chemischen Verschiebungen können diese als eine breite Ionisationsschwelle gemäß Gleichung (6.4.2) angesehen werden.

Ein Beispiel für eine Erhöhung der Bandbreite der anregenden Photonen, sowie der Mit-



**Abbildung 6.10:** Vergleich der gemessenen RIW's mit einer durch Überlagerung (blaue, durchgezogene Kurve) der aus den TD-DFT-Rechnungen erhaltenen resonanten Absorptionsspektren (blaue, gestrichelte Kurve) mit jeweils einer Ionisationsstufe (blaue gestrichelte Kurve). Die Halbwertsbreite der Gauß-Funktionen, welche für die Simulation der resonanten Absorptionsspektren genutzt wurde beträgt 250 meV. a) L(-)-Menthol b) R(+)-Campher

berücksichtigung einer breiten Ionisationsschwelle ist in Abbildung 6.10 gezeigt. Hierbei ist aber zu beachten, dass auf Grund der hohen Anzahl der variierbaren Parameter diese Abbildung keine verlässliche Interpretation der Messdaten erlaubt. Die dient nur zur Illustration der Möglichkeit einer weiteren Analyse der vorhandenen Messdaten. Der hier gewählte Satz an Parametern ist arbiträr gewählt worden um einen qualitativ vergleichbaren Verlauf zwischen gemessener und simulierter Anregungsenergieabhängigkeit der Ionenausbeute zu erzeugen. Eine verlässliche Analyse benötigt jedoch eine starke Einschränkung des Parameterraums. Neben einer genauen Bestimmung der Bandbreite der anregenden Photonen während der Messungen, lässt sich diese wahrscheinlich vor allem durch möglichst genaue Kenntnis der

Position, sowie der Intensität der vorliegenden Ionisationsschwellen erreichen und so eine Überparametrisierung vermeiden.

## KAPITEL 7

### ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei verschiedene physikalische Systeme mit Hilfe von Synchrotronstrahlung auf den Einfluss innerer Wechselwirkungseffekte untersucht.

Die winkelaufgelösten Fluoreszenzmessungen an  $\text{N}_2\text{O}$  in dem Energiebereich von 403,0 eV bis 405,0 eV zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Energie der anregenden Photonen. Der Vergleich mit theoretischen Rechnungen, welche die *Electronic State Interference* (ESI) der  $\text{N}_2\text{O}$   $-1s^{-1} \{ \pi_t^* / \sigma_t^* / \pi_c^* \} ({}^1\Pi / {}^1\Sigma^+ / {}^1\Pi, \Omega_r \chi_r)$ -Resonanzen und die vibrationsaufgelöste *Lifetime Vibrational Interference* (LVI) mitberücksichtigt zeigt eine gute Übereinstimmung. Die vorhandenen Abweichungen oberhalb von 404,5 eV lassen sich wahrscheinlich durch nicht berücksichtigte resonante Zustände erklären. Um dies zu bestätigen sind weitere Messpunkte in diesem Energiebereich und zusätzliche theoretische Rechnungen. Darüber hinaus sind auch weitere Messpunkte im Bereich der  $\text{N}\pi^*$ -Resonanz erforderlich um die Korrektheit des Modells in diesem Bereich zu testen.

Oberhalb der 5s-Ionisationsschwelle von Xenon konnten in dem Energiebereich von 26,15 eV bis 26,40 eV durch Vergleich von gemessenen und simulierten Fluoreszenzanregungsfunktionen drei verschiedene Fluoreszenzkaskaden qualitativ nachgewiesen werden. Hierfür wurden Fluoreszenzübergänge von  $\text{XeII-} 5p^4 ({}^3P_2) 6p$ - Elektronenkonfigurationen in  $\text{XeII-} 5p^4 ({}^3P_2) 5d / 6s$ - Elektronenkonfigurationen, sowie deren Fluoreszenzübergänge in den  $\text{XeII-} 5p^5 {}^2P_{3/2}^o$ - Grundzustand gemessen und verglichen. Die Verläufe der Fluoreszenzanregungsfunktionen zeigen hierbei eine deutliche Struktur. Diese resultieren aus der Interferenz zwischen resonanten Populationen verschiedener Autoionisationsresonanzen und der direkten Ionisation, welche auch in den gemessenen Energieabhängigkeiten der totalen Ionenausbeute sichtbar sind. Da nicht alle relevanten Fluoreszenzkanäle aufgenommen wurden, erfolgte der Nachweis der Fluoreszenzkaskaden unter Ausnutzung vorhandener Fluoreszenzübergänge mit gleichem Anfangszustand wie der nicht vermessenen Übergängen. Diese wurden mit sich

aus den Dipolauswahlregeln und möglichen magnetischen Unterniveaus ergebenden Verzweigungsverhältnissen gewichtet. Ein quantitativer Nachweis dieser Fluoreszenzkaskaden benötigt daher die direkte Messung aller relevanten Fluoreszenzübergänge. Neben der Analyse der Fluoreszenzkaskaden wurden zusätzlich die  $\beta_{\text{fl}}$ -Parameter der drei stärksten Fluoreszenzübergänge im Wellenlängenbereich von 525 nm bis 550 nm bestimmt. Die Übergänge  $5p^4 (^3P_2) 6s^2 [2]_{3/2} \leftarrow 5p^4 (^3P_2) 6p^2 [3]_{5/2}^{\circ}$  und  $5p^4 (^3P_2) 6s^2 [2]_{3/2} \leftarrow 5p^4 (^3P_2) 6p^2 [2]_{5/2}^{\circ}$  zeigen hierbei eine signifikante Anregungsenergieabhängigkeit des  $\beta_{\text{fl}}$ -Parameters. Diese sind qualitativ ebenfalls mit der Anregungsenergieabhängigkeit des totalen Ionenstroms korrelierbar.

Die PIFS-Messungen an R(+)-Campher und L(-)-Menthol resultierten nur in der Vermessung der relativen Ionisationswechselwirkungsquerschnitte (RIW), da die Fluoreszenzausbeute zu gering für eine Analyse war. Die gemessenen RIW's zeigen bis auf die ausgeprägte  $C1s \rightarrow 1\pi_{C=O}^*$ -Resonanz von R(+)-Campher keine ausgeprägten, eindeutigen Strukturen. Auch der Vergleich mit TD-DFT Rechnungen zeigt, dass in keinem dieser Stoffe ein Chiralitätszentrum selektiv resonant angeregt werden kann. Diese chiralen Verbindungen stellen daher wahrscheinlich keine vielversprechenden Prototypen für die ersten Schritte in der Entwicklung neuer enantiomerelektiver Analysemethoden dar. Der Vergleich zwischen den aus den TD-DFT-Rechnung stammenden Absorptionsspektren mit den gemessenen RIW's zeigt weiterhin eine sehr geringe Übereinstimmung. Eine mögliche Ursache ist die Nichtberücksichtigung der direkten C1s-Photoionisation, welche im Rahmen dieser Arbeit testweise über ein einfaches Stufenmodell hinzugefügt wurde. Für einen besseren Vergleich zwischen Theorie und Experiment sind daher Rechnungen notwendig, welche alle für die erhaltenen Messergebnisse relevanten Anregungskanäle berücksichtigen. Auf experimenteller Ebene zeigte sich bei diesen Messungen, dass die in [Kam13] beschriebenen Probleme an bei Standardbedingungen flüssig vorliegenden Proben für Feststoffe ebenfalls vorhanden sind. Zusätzlich stellt die Kontamination der verwendeten Bauteile ein großes Problem dar, da bei jedem Probenwechsel eine zeitaufwändige Reinigung notwendig ist. Ohne diese Reinigungsprozedur wird vor allem ein Nachweis von Zirkulardichroismuseffekten bei vertretbaren Messdauern nicht möglich sein. Neben einer in [Kam13] angesprochenen Optimierung der Erzeugung einer für Fluoreszenzexperimente ausreichend hohen Dichte muss daher zusätzlich eine zeitsparende, einfache Reinigungsmethode für die verwendeten Bauteile entwickelt werden.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [AKS95] Adachi, J.-i., N. Kosugi, E. Shigemasa und A. Yagishita. *Renner-Teller effect and Rydberg-valence mixing in the N and O K-edge photoabsorption spectra of N<sub>2</sub>O*. J. Chem. Phys., 102, 7369 (1995).
- [BA10] Besley, N. und F. Asmuruf. *Time-dependent density functional theory calculations of the spectroscopy of core electrons*. Phys. Chem. Chem. Phys., 12, 12024 (2010).
- [BB77] Brundle, C. und A. Baker. *An Introduction to Electron Spectroscopy*, Volume 1 of *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*, Kapitel 1. Academic Press Inc. (London) Ltd, 1 Auflage (1977).
- [BDB07] Berova, N., L. Di Bari et al.. *Application of electronic circular dichroism in configurational and conformational analysis of organic compounds*. Chem. Soc. Rev., 36, 914 (2007).
- [Bee52] Beer, A. *Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten*. Ann. Phys., 162, 78 (1852).
- [BK77] Berezhko, E. und N. Kabachnik. *Theoretical study of inner-shell alignment of atoms in electron impact ionisation: angular distribution and polarisation of x-rays and Auger electrons*. J. Phys. B: Atom. Molec. Phys., 10(12), 2467 (1977).
- [Bru06] Bruice, P. Y., Editor. *Stereochemistry: The Arrangement of Atoms in Space; The Stereochemistry of Addition Reactions*, Kapitel 5. Prentice Hall International, 5 Auflage (2006).
- [BS90] Becker, U. und D. Shirley. *Threshold Behaviour and Resonances in the Photoionization of Atoms and Molecules*. Phys. Scr., T31, 56 (1990).

- [CÅ92] Cesar, A. und H. Ågren. *State interference in resonance Auger and x-ray emission*. Phys. Rev. A, 45, 2833 (1992).
- [Chi69] Chiu, Y. *High Asymmetry in Optical Rotation*. The Journal of Chemical Physics, 50, 5336 (1969). URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1671052>.
- [CIP66] Cahn, R., S. C. Ingold und V. Prelog. *Spezifikation der molekularen Chiralität*. Angew. Chem., 78, 413 (1966).
- [Con37a] Condon, E. *One-Electron Rotaroy Power*. The Journal of Chemical Physics, 5(10), 753 (1937). URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1749938>.
- [Con37b] Condon, E. *Theories of Optical Rotarory Power*. Reviews of Modern Physics, 9(3-4), 432 (1937). URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr60085a002>.
- [DAU03] Dhez, O., H. Ade und S. Urquhart. *Calibrated NEXAFS spectra of some common polymers*. J. Electron Spec. Rel. Phenom., 128, 85 (2003).
- [Dem03] Demtröder, W. *Molekülphysik: Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden*. Oldenburg Wissenschaftsverlag GMBH, 1 Auflage (2003).
- [Dem09] Demtröder, W. *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 4 Auflage (2009).
- [Dem14] Demekhin, P. *Calculations regarding the angular distribution and cross sections of fluorescence photons of inner-shell excited nitrous oxide with ESI and LVI* (2014).
- [DPL05] Demekhin, P., I. Petrov, B. Lagutin, V. Sukhorukov, F. Vollweiler, S. Klumpp, A. Ehresmann, K.-H. Schartner und H. Schmoranzler. *Interaction between resonances through autoionization continua near the 4s-threshold in KrII*. J.Phys.B, 38, 3129 (2005).
- [EG47] Elder, F., A. Gurewitsch et al.. *Radiation from Electrons in a Synchrotron*. Physical Review, 71, 829 (1947).
- [Ein06] Einstein, A. *Zur Theorie der Lichterzeugung und Lichtabsorption*. Annalen der Physik, 6, 199 (1906). URL <http://dx.doi.org/10.1002/andp.19063250613>.
- [Ein16] Einstein, A. *Strahlungs-Emission und Absorption nach der Quantentheorie*. In *Verhandlungen*, Volume 18, Seiten 318–323. Deutsche Physikalische Gesellschaft (1916).

- [Ein17] Einstein, A. *Zur Quantentheorie der Strahlung*. In *Mitteilungen*, Volume 18, Seiten 47–62. Physikalische Gesellschaft Zürich (1917).
- [EKK10] Ehresmann, A., W. Kielich, S. Klumpp, P. Demekhin, I. Petrov, V. Sukhorukov, B. Lagutin, R. Müller-Albrecht und H. Schmoranzer. *Photoionization of Xe near 5s threshold: II. 5s-main line and satellites*. Eur. Phys. J. D, 59, 161 (2010).
- [EKW04] Ehresmann, A., S. Klumpp, L. Werner, H. Schmoranzer, S. Kammer, S. Michat, K.-H. Schartner, I. Petrov, P. Demekhin und V. Sukhorukov. *Observation and identification of doubly excited Kr I  $4s^2 4p^4 5snl$  Rydberg series*. J.Phys.B, 37, L251 (2004).
- [ESV98] Ehresmann, A., H. Schäffer, F. Vollweiler, G. Mentzel, B. Magel, K.-H. Schartner und H. Schmoranzer. *Alignment of Xe II and Xe III ionic states after the decay of the Xe I  $4d_{5/2}^9 6p_1^1$* . J.Phys.B, 31, 1487 (1998).
- [EVS94] Ehresmann, A., F. Vollweiler, H. Schmoranzer, V. Sukhorukov, B. Lagutin, I. Petrov, G. Mentzel und K.-H. Schartner. *Photoionization of Kr  $4s$ : III. Detailed and extended measurements of the Kr  $4s$ -electron ionization cross section*. J.Phys.B, 27, 1489 (1994).
- [Fan61] Fano, U. *Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts*. Phys. Rev., 124, 1866 (1961).
- [FdF06] Fronzoni, G., R. de Francesco et al.. *X-ray absorption spectroscopy of titanium oxide by time dependent density functional calculations*. J. Phys. B., 110, 9899 (2006).
- [GMK77] Gel'Mukhanov, F., L. Mazalov und A. Kondratenko. *A theory of vibrational structure in the x-ray spectra of molecules*. Chemical Physics Letters, 46, 133 (1977).
- [GZ82] Greene, C. H. und R. N. Zare. *Photofragment Alignment and Orientation*. Ann. Rev. Phys. Chem., 33, 119 (1982). URL <http://dx.doi.org/10.1146/annurev.pc.33.100182.001003>.
- [Hal90] Hall, R. I. *Observation of the krypton and xenon photoelectron satellite spectra near threshold*. J.Phys. B, 23, 4469 (1990).
- [Hal96] Halgren, T. *Merck molecular force field. I. Basis, form, scope, parameterization, and performance of MMFF94*. J. Comput. Chem., 17, 490 (1996).

- [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 (2013).
- [Har47] Hartree, D. *The Calculation of atomic structures*. Reports on Progress in Physics, 11(1), 113 (1947). URL <http://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/11/1/305>.
- [Her94] Herzberg, G. *Atomic Spectra and Atomic Structure*. Dover Publications, 2 Auflage (194).
- [Hit86] Hitchcock, A. *Carbon K-shell excitation of gaseous and condensed cyclic hydrocarbons: C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, and C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>*. J. Chem. Phys., 85, 4849 (1986).
- [HP87] Hansen, J. und W. Persson. *Revised analysis of singly ionized xenon, Xe II*. Physica Scripta, 36, 602 (1987).
- [HW93] Haken, H. und H. C. Wolf. *Atom- und Quantenphysik: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 5 Auflage (1993).
- [HW06] Haken, H. und H. C. Wolf. *Molekülphysik und Quantenchemie: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 5 Auflage (2006).
- [Jä13] Jänkälä, K. *Private Mitteilung* (2013).
- [Jac06] Jackson, J. D. *Klassische Elektrodynamik*. Walter de Gruyter, 4 Auflage (2006).
- [Kam13] Kambs, B. *Untersuchung des photoinduzierten Fluoreszenzspektrums ausgewählter Terpene und ihrer relativen Ionisationswechselwirkungsquerschnitte nach resonanter Innerschalenanregung*. Diplomarbeit, Universität Kassel (2013).
- [KBS12] Knie, A., N. Burbank, P. Schmidt, C. Ozga und A. Ehresmann. *Electron-impact induced fluorescence for EUV spectrometer-detector calibration*. J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom., 185, 492 (2012).
- [Kie06] Kielich, W. *Höchstauflösende Spektroskopie von Xe-Zweielektronenresonanzen mit hocheffizienter Fluoreszenzspektrometrie nach schmalbandiger Anregung mit Synchrotronstrahlung*. Diplomarbeit, Universität Kassel (2006).

- 
- [Kie11] Kielich, W. *Fluoreszenzspektroskopische Untersuchung von quantenmechanischen Interferenzeffekten am Xenon-Atom und an zweiatomigen Molekülen nach monochromatischer Anregung mit Synchrotronstrahlung*. Dissertation, Universität Kassel (2011).
- [Kni09] Knie, A. *Spektroskopie an H<sub>2</sub>-Molekülen zur Charakterisierung des U125/2 10m-NIM Strahlrohres bei BESSY II im Anregungsbereich von 75,0 bis 79,2 nm*. Diplomarbeit, Universität Kassel (2009).
- [Kni12] Knie, A. *Photon induced inner-shell excitation processes of nitrous oxide probed by angle resolved fluorescence and Auger-electron spectrometry*. Dissertation, Universität Kassel (2012).
- [KRK89] Kutzner, M., V. Radjević und H. Kelly. *Extended photoionization calculations in xenon*. Phys.Rev. A, 40, 5052 (1989).
- [Lin93] Lin, C.-D., Editor. *Review of Fundamental Processes and Applications of Atoms and Ions*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1 Auflage (1993).
- [LLV98] Lauer, S., H. Liebel, F. Vollweiler, H. Schmoranzer, G. Reichardt, O. Wilhelmi, G. Mentzel, K.-H. Schartner, V. Sukhorukov, B. Lagutin, I. Petrov und P. Demekhin. *High-resolution study of the prominent near-threshold resonances in the Ar 3s-electron photoionization*. Phys. Let A, 247, 167 (1998).
- [LPS03] Lagutin, B., I. Petrov, V. Sukhorukov, P. Demekhin, B. Zimmermann, S. Mickat, S. Kammer, K.-H. Schartner, A. Ehresmann, Y. A. Shutov und H. Schmoranzer. *The interference effects in the alignment and orientation of the Kr II 4p<sup>4</sup> 5p states following Kr I 3d<sup>9</sup> np resonance excitation*. J.Phys.B, 36, 3251 (2003).
- [LSP94] Lagutin, B., V. Sukhorukov, I. Petrov, H. Schmoranzer, A. . Ehresmann und K.-H. Schartner. *Photoionization of Kr near the 4s threshold: IV Photoionization through the autoionization of doubly-excited states*. J.Phys.B, 27, 5221 (1994).
- [MAT11] MATLAB. *version 7.13.0.564 (R2011b)*. The MathWorks Inc., Natick, Massachusetts (2011).
- [Mil16a] Millikan, R. A. *A direct photoelectric determination of Planck's h*. Physical Review, 7(3), 355 (1916).
- [Mil16b] Millikan, R. A. *Einstein's photoelectric equation and contact electromotive force*. Physical Review, 7(1), 18 (1916). URL [http://www.ffn.ub.es/luisnavarro/nuevo\\_maletin/Millikan\\_1916\\_1.pdf](http://www.ffn.ub.es/luisnavarro/nuevo_maletin/Millikan_1916_1.pdf).

- [MMS93] Möbus, B., B. Magel, K.-H. Schartner, B. Langer, U. Becker, M. Wildberger und H. Schmoranzner. *Measurements of absolute Ar 3s photoionization cross sections*. Phys. Rev. A, 47, 3888 (1993).
- [Nol06] Nolting, W. *Quantenmechanik: Methoden und Anwendungen*, Volume 5/2 of *Grundkurs Theoretische Physik*. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 6 Auflage (2006).
- [Nol09] Nolting, W. *Quantenmechanik: Grundlagen*, Volume 5/1 of *Grundkurs Theoretische Physik*. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 7 Auflage (2009).
- [OS88] Outka, D. und J. Stöhr. *Curve fitting analysis of near-edge core excitation spectra of free, absorbed, and polymeric molecules*. J.Chem.Phys., 88, 3539 (1988).
- [PH82] Prelog, V. und G. Helmchen. *Grundlagen des CIP-Systems und Vorschläge für eine Revision*. Angew. Chem., 94, 614 (1982).
- [Pol83] Pollock, H. *The discovery of synchrotron radiation*. American Journal of Physics, 51, 278 (1983).
- [PS01] Peacock, R. D. und B. Stewart. *Natural Circular Dichroism in X-ray Spectroscopy*. J. Phys. Chem. B, 105(2), 351 (2001).
- [Rac42a] Racah, G. *On a New Type of Vector Coupling in Complex Spectra*. Physical Review, 61(7-8), 537 (1942). URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.61.537>.
- [Rac42b] Racah, G. *Theory of Complex Spectra. II*. Physical Review, 62(9-10), 438 (1942). URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.62.438>.
- [RCR12] Rizzo, A., S. Coriani und K. Ruud. *Response function theory computational approaches to linear and nonlinear optical spectroscopy*, Kapitel 2. John Wiley & Sons, Inc., 1 Auflage (2012).
- [Rei10] Reiß, P. *Interferenzeffekte lebensdauererweiterter Zustände der  $CO\ 1s^{-1}\ \pi^*$  Resonanz beobachtet durch den  $CO^+\ A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$ -Fluoreszenzzerfall*. Diplomarbeit, Universität Kassel (2010).
- [RM06] Roy, S., R. McCann et al.. *Near edge x-ray absorption fine structure study of aligned  $\pi$ -bonded carbon structures in nitrogenated ta-C films*. J. Appl. Phys., 99, 043511 (2006).

- [Ros29] Rosenfeld, L. *Quantenmechanische Theorie der natürlichen optischen Aktivität von Flüssigkeiten und Gasen*. Zeitschrift für Physik, 52(3-4), 161 (1929). URL <http://link.springer.com/article/10.1007/BF01342393>.
- [S97] Schmoranzer, H. et al.. *Angular distribution of the fluorescence radiation of Kr II satellite states*. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 30(20), 4463 (1997). URL <http://dx.doi.org/10.1088/0953-4075/30/20/010>.
- [Sal04] Saloman, E. *Energy Levels and Observed Spectral Lines of Xenon, Xe I through Xe LIV*. J.Phys.Chem.Ref. Data, 33, 765 (2004).
- [Sch72] Schpoliski, E. *Atomphysik 1*, Volume 8 of *Hochschulbücher der Physik*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 10 Auflage (1972).
- [Sch76] Schpoliski, E. *Atomphysik 2*, Volume 9 of *Hochschulbücher der Physik*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 10 Auflage (1976).
- [Sch92] Schmidt, V. *Photoionization of atoms using synchrotron radiation*. Rep. Prog. Phys, 55(9), 1483 (1992).
- [Sch13] Schmidt, P. *Lyman- $\alpha$  Koinzidenz nach neutraler Dissoziation von Wasserstoffmolekülen aus superexcited states in neutrale Fragmente*. Diplomarbeit, Universität Kassel (2013).
- [SEV98] Schmoranzer, H., A. Ehresmann, F. Vollweiler, V. Sukhorukov, B. Lagutin, I. Petrov, K. Schartner und B. Möbus. *Photoionization of Kr near the  $4s$  threshold: I: Experiment and LS coupling theory*. J.Phys. B, 26, 2795 (1998).
- [SLL01] Schmoranzer, H., S. Lauer, A. Liebel, H. an Ehresmann, P. Demekhin, B. Lagutin, I. Petrov und V. Sukhorukov. *Manifestation of doubly excited atomic states in the photoionization cross sections of Ar, Kr and Xe in the vicinity of the subvalence ns-shell threshold*. J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom., 114-116, 135 (2001).
- [SLM90] Schartner, K.-H., P. Lenz, B. Möbus und B. Magel. *Photon Induced Fluorescence Spectroscopy of Rare Gas Atoms*. Phys. Scr., 41, 853 (1990).
- [SLP94] Sukhorukov, V., B. Lagutin, I. Petrov, H. Schmoranzer, A. Ehresmann und K.-H. Schartner. *Photoionization of Kr near  $4s$  threshold: II. Intermediate coupling theory*. J. Phys. B., 27, 241 (1994).
- [SLS92] Sukhorukov, V., B. Lagutin, H. Schmoranzer und K.-H. Schartner. *Theoretical study of the Ar-3s electron photoionization and satellite production close to threshold including doubly excited states*. Phys. Let A, 169, 445 (1992).

- [SLV97] Schmoranzer, H., S. Lauer, F. Vollweiler, G. Reichardt, K.-H. Schartner, G. Mentzel, O. Wilhelmi, V. Sukhorukov, B. Lagutin und I. Petrov. *Manifestation of Strongly Delocalized Atomic States in the 5s Photoionization of Xenon*. Phys. Rev. Lett, 79, 4546 (1997).
- [SML88] Schartner, K.-H., B. Möbus, P. Lenz, H. Schmoranzer und M. Wildberger. *Observation of Resonances in the Ar-3s Photoionization Cross Section*. Phys. Rev. Lett, 24, 2744 (1988).
- [SMM90a] Schartner, K.-H., B. Magel, B. Möbus, H. Schmoranzer und M. Wildberger. *The Ne 2s photoionization cross section between threshold and 51 eV*. J.Phys.B, 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*. Phys. Lett A, 169, 393 (1990).
- [Sob92] Sobelman, I. I. *Atomic Spectra and Radiative Transitions*, Volume 12 of *Springer Series on Atoms and Plasmas*. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2 Auflage (1992).
- [SPD07] Sukhorukov, V., I. Petrov, P. Demekhin, H. Schmoranzer, S. Michat, S. Kammer, K.-H. Schartner, S. Klumpp, L. Werner und A. Ehresmann. *Interaction between doubly-excited  $4p^4nl n'l'$* . J.Phys.B, 40, 1295 (2007).
- [SSH05] Schartner, K.-H., R. Schill, D. Hasselkamp, S. Mickat, S. Kammer, L. Werner, S. Klumpp, A. Ehresmann, H. Schmoranzer, B. Lagutin und V. Sukhorukov. *Partial wave analysis of interfering Kr  $3d^95p$  resonant Raman Auger transitions based on measurements of alignment and orientation parameters within the natural line width*. J.Phys.B, 38, 4155 (2005).
- [SSS97] Sawhney, K., F. Senf, M. Scheer, F. Schäfers, J. Bahrtdt, A. Gaupp und W. Gudat. *A novel undulator-based PGM beamline for circularly polarised synchrotron radiation at BESSY II*. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A, 390, 395 (1997).
- [Sva91] Svanberg, S. *Atomic and Molecular Spectroscopy: Basic Aspects and Practical Applications*, Volume 6 of *Springer Series on Atoms and Plasmas*. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 1 Auflage (1991).
- [TKR87] Tronc, M., G. King und F. Read. *Carbon K-shell excitation in small molecules by high-resolution electron impact*. J. Phys B., 12, 137 (1987).

- [UA02] Urquhart, S. und H. Ade. *Trends in the Carbonyl Core ( $C1s$ ,  $O1S$ )  $\rightarrow \pi^*C=O$  Transition in the Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure Spectra of Organic Molecules*. J. Phys. Chem. B, 106, 8531 (2002).
- [UH95] Urquhart, S., A. Hitchcock et al.. *Analysis of polyurethanes using core excitation spectroscopy. Part II: Inner shell spectra of ether, urea and carbamate model compounds*. J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys., 33, 1603 (1995).
- [Vol00] Vollweiler, F. *Absolute Emissionsquerschnitte und Alignment von KrII-Satellitenzuständen in Schwellennähe und XeII- und XeIII-Zuständen im Bereich der XeI  $4d^26p$ -Autoionisationsresonanzen nach Anregung mit Synchrotronstrahlung*. Dissertation, Universität Kaiserslautern (2000).
- [WFS01] Weiss, M., R. Follath, K. Sawhney, F. Senf, W. Bahrtdt, J. Frentrup, A. Gaupp, S. Sasaki, M. Scheer, H.-C. Mertins, D. Abramsohn, F. Schäfers, W. Kuch und W. Mahler. *The elliptically polarized undulator beamlines at BESSY II*. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A, 467, 449 (2001).
- [Wil96] Wille, K. *Physik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlungsquellen*. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2 Auflage (1996).
- [Wil99] Wilhelmi, O. *Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen der Ionisation und Anregung von atomaren und molekularen Sauerstoff*. Diplomarbeit, Universität Kassel (1999).
- [Wiz79] Wiza, J. *Microchannel Plate Detectors*. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., 152, 587 (1979).
- [WMZ99] Wilhelmi, O., G. Mentzel, B. Zimmerman, K.-H. Schartner, H. Schmoranzer, F. Vollweiler, S. Lauer und H. Liebel. *High-resolution threshold-energy photoionization study of the Ne  $2s$ -electron*. J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom., 101-103, 155 (1999).
- [ZSW01] Zimmermann, B., K.-H. Schartner, O. Wilhelmi, S. Kammer, H. Liebel, A. Ehresmann und H. Schmoranzer. *Experimental high resolution study of the photo-production of  $Ne^+ 3p$  satellites in the threshold energy range*. J.Phys.B, 37, 511 (2001).
- [ZWS00] Zimmermann, B., O. Wilhelmi, K.-H. Schartner, F. Vollweiler, H. Liebel, A. Ehresmann, S. Lauer, H. Schmoranzer, B. Lagutin, I. Petrov und V. Sukhorukov. *Alignment of ions after autoionization decay of atomic resonances: II. The  $3d_{5/2}^0 5p(J=1)$  in Kr*. J.Phys.B, 33, 2467 (2000).



## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

2.1	Physikalische Grundlagen: Schematische Darstellung der Besetzung magnetischer Unterniveaus auf das Alignment . . . . .	10
2.2	Physikalische Grundlagen: Schematische Darstellung der Fluoreszenzabstrahlcharakteristik für verschiedene $\beta_{fl}$ -Parameter . . . . .	12
3.1	Experimentelle Grundlagen: PIFS-Schemazeichnung . . . . .	19
4.1	$N_2O$ -ARPIFS: Ergebnisse für die $\beta_{fl}$ -Parameter aus [Kni12] . . . . .	24
4.2	$N_2O$ -ARPIFS: RIW und Auswahl der Messpunkte . . . . .	27
4.3	$N_2O$ -ARPIFS: Druckverlauf und Anzahl der Messungen pro Polarisation und Energie . . . . .	28
4.4	$N_2O$ -ARPIFS: Rekonstruierte Detektorbilder mit Summenrahmen . . . . .	29
4.5	$N_2O$ -ARPIFS: Vergleich der energie- und polarisationsintegrierten Fluoreszenzspektren mit den Spektren aus [Kni12] . . . . .	30
4.6	$N_2O$ -ARPIFS: Gemessene $\beta_{fl}$ -Parameter mit vermessener Energieabhängigkeit der RIW und theoretischen Rechnungen [Dem14] . . . . .	31
4.7	$N_2O$ -ARPIFS: Vergleich verschiedener Rechnungen von [Dem14] mit den $\beta_{fl}$ -Parametern der (000)-(000)-Schwingungsmode des $N_2O^+ A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ -Übergangs	32
5.1	Fluoreszenzkaskaden: Sortierung der Anregungsenergien . . . . .	37
5.2	Fluoreszenzkaskaden: Detektorbilder mit verwendeten Summenrahmen . . . . .	38
5.3	Fluoreszenzkaskaden: Fluoreszenzanregungsmatrizen . . . . .	39
5.4	Fluoreszenzkaskaden: Totaler Ionenstrom mit und ohne Untergrund . . . . .	41
5.5	Fluoreszenzkaskaden: Falschfarbendarstellung der gemessenen Fluoreszenzanregungsfunktionen mit Ionenstromkurve . . . . .	42
5.6	Fluoreszenzkaskaden: Energieintegrierte Fluoreszenzspektren . . . . .	43

5.7	Fluoreszenzkaskaden: Intensitätsverhältnisse der 546,2 nm und 547,4 nm Linien	44
5.8	Fluoreszenzkaskaden: Kaskade 1 mit Schema und ausgewählten Fluoreszenz-anregungsfunktionen . . . . .	45
5.9	Fluoreszenzkaskaden: Kaskade 2 mit Schema und ausgewählten Fluoreszenz-anregungsfunktionen . . . . .	47
5.10	Fluoreszenzkaskaden: Kaskade 3 mit Schema und ausgewählten Fluoreszenz-anregungsfunktionen . . . . .	48
5.11	Energieabhängigkeit der gemessenen $\beta_{fl}$ -Parameter . . . . .	49
6.1	ELCH: Strukturformeln von R(+)-Campher und L(-)-Menthol . . . . .	53
6.2	ELCH: CAD-Zeichnung der verwendeten Staudruckzelle . . . . .	55
6.3	ELCH: Schemazeichnung des verwendeten Gaseinlass . . . . .	56
6.4	ELCH: Kallibration der Energieachse über die $1\pi_u$ -Resonanz von $CO_2$ . . . . .	57
6.5	ELCH: Vergleich der Fenchon(+)-Messungen mit den Ergebnissen aus [Kam13]	58
6.6	ELCH: Rekonstruiertes Dektorbild und Energiescan der eingezeichneten Summenrahmen der Messungen mit Spalt und Spektrometer in nullter Ordnung .	59
6.7	ELCH: Rekonstruiertes Dektorbild und Energiescan des eingezeichneten Summenrahmens der Messungen ohne Spalt . . . . .	60
6.8	ELCH: Vergleich der Druckschwankungen mit und ohne Heizen des Vorratsbehälters . . . . .	61
6.9	ELCH: RIW's und resonante Absorptionsspektren von R(+)-Campher und L(-)-Menthol . . . . .	62
6.10	ELCH: Vergleich der RIW'S mit einer Überlagerung der theoretisch berechneten, resonanten Absorptionsspektren und einer Ionisationsstufe . . . . .	65
B.1	ELCH Anhang: Struktur von R(+)-Campher . . . . .	85
B.2	ELCH Anhang: Absorptionsspektren von R(+)-Campher für C(1) bis (C4) . .	87
B.3	ELCH Anhang: Absorptionsspektren von R(+)-Campher für C(5) bis (C7) . .	88
B.4	ELCH Anhang: Absorptionsspektren von R(+)-Campher für C(8) bis (C10) .	89
C.1	ELCH Anhang: Struktur von L(-)-Menthol . . . . .	91
C.2	ELCH Anhang: Absorptionsspektren von L(-)-Menthol für C(1) bis (C4) . . .	93
C.3	ELCH Anhang: Absorptionsspektren von L(-)-Menthol für C(5) bis (C7) . . .	94
C.4	ELCH Anhang: Absorptionsspektren von L(-)-Menthol für C(8) bis (C10) . .	95

## TABELLENVERZEICHNIS

2.1	Auswahlregeln in elektrischer Dipolnäherung . . . . .	9
A.1	Fluoreszenzkaskaden Anhang: Tabelle der Fluoreszenzübergänge . . . . .	84
B.1	ELCH Anhang: Kartesische Koordinaten von R(+)-Campher . . . . .	86
C.1	ELCH Anhang: Kartesische Koordinaten von L(-)-Menthol . . . . .	92



ANHANG A

ÜBERGÄNGE DER Xe II-FLUORESZENZKASKADEN

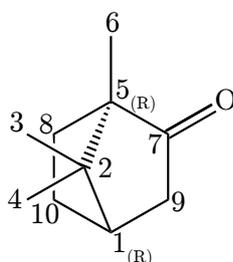
**Tabelle A.1:** Verzeichnis der vermessenen und weiterer für die Diskussion der Fluoreszenzkaskaden in Xe II relevanten Fluoreszenzübergänge mit Fluoreszenzwellenlänge  $\lambda$  und Schwellenenergie  $E_{\text{Schwell}}$ . Die Wellenlängen nicht beobachteter Übergänge sind mit einem \* versehen. Die Auszeichnung der angeregten Zustände erfolgt gemäß dem  $J_1K$ -Kopplungsschemas.

$\lambda$ / nm	$E_{\text{Schwell}}$ / eV	Anfangszustand	Endzustand
95,0	25,1870	$5p^4 (^3P_2) 5d^2[1]_{3/2}$	$5p^5 ^2P_{3/2}^\circ$
95,9	25,0552	$5p^4 (^3P_1) 5d^2[1]_{1/2}$	$5p^5 ^2P_{3/2}^\circ$
97,3	24,8783	$5p^4 (^3P_1) 6s^2[1]_{3/2}$	$5p^5 ^2P_{3/2}^\circ$
97,7	26,1308	$5p^4 (^1D_2) 6s^2[2]_{3/2}$	$5p^5 ^2P_{1/2}^\circ$
98,9	24,6718	$5p^4 (^3P_0) 6s^2[0]_{1/2}$	$5p^5 ^2P_{3/2}^\circ$
99,2	25,9326	$5p^4 (^3P_1) 5d^2[2]_{3/2}$	$5p^5 ^2P_{1/2}^\circ$
102,7	25,5083	$5p^4 (^3P_1) 5d^2[1]_{3/2}$	$5p^5 ^2P_{1/2}^\circ$
103,2	24,1387	$5p^4 (^3P_2) 5d^2[1]_{1/2}$	$5p^5 ^2P_{3/2}^\circ$
103,3	25,4435	$5p^4 (^3P_0) 5d^2[2]_{3/2}$	$5p^5 ^2P_{1/2}^\circ$
103,8	25,3845	$5p^4 (^3P_1) 6s^2[1]_{1/2}$	$5p^5 ^2P_{1/2}^\circ$
104,1	24,0364	$5p^4 (^3P_2) 5d^2[2]_{3/2}$	$5p^5 ^2P_{3/2}^\circ$
104,8	25,2657	$5p^4 (^3P_2) 5d^2[0]_{1/2}$	$5p^5 ^2P_{1/2}^\circ$
104,8	23,9575	$5p^4 (^3P_2) 5d^2[2]_{5/2}$	$5p^5 ^2P_{3/2}^\circ$
105,2	23,9160	$5p^4 (^3P_2) 6s^2[2]_{3/2}$	$5p^5 ^2P_{3/2}^\circ$
106,7	25,0552	$5p^4 (^3P_1) 5d^2[1]_{1/2}$	$5p^5 ^2P_{1/2}^\circ$
107,5	23,6689	$5p^4 (^3P_2) 6s^2[2]_{5/2}$	$5p^5 ^2P_{3/2}^\circ$
110,0	23,3968	$5s^5 p^6 ^2S_{1/2}$	$5p^5 ^2P_{3/2}^\circ$
484,6*	26,2275	$5p^4 (^3P_2) 6p^2[3]_{7/2}^\circ$	$5p^4 (^3P_2) 6s^2[2]_{5/2}$
489,1*	26,2036	$5p^4 (^3P_2) 6p^2[3]_{5/2}^\circ$	$5p^4 (^3P_2) 6s^2[2]_{5/2}$
529,4	26,0110	$5p^4 (^3P_2) 6p^2[2]_{5/2}^\circ$	$5p^4 (^3P_2) 6s^2[2]_{5/2}$
534,1	25,9903	$5p^4 (^3P_2) 6p^2[2]_{3/2}^\circ$	$5p^4 (^3P_2) 6s^2[2]_{5/2}$
537,4	26,2235	$5p^4 (^3P_2) 6p^2[1]_{1/2}^\circ$	$5p^4 (^3P_2) 6s^2[2]_{3/2}$
542,1	26,2036	$5p^4 (^3P_2) 6p^2[3]_{5/2}^\circ$	$5p^4 (^3P_2) 6s^2[2]_{3/2}$
546,2	26,2275	$5p^4 (^3P_2) 6p^2[3]_{7/2}^\circ$	$5p^4 (^3P_2) 5d^2[2]_{5/2}$
547,4	26,2275	$5p^4 (^3P_2) 6p^2[3]_{7/2}^\circ$	$5p^4 (^3P_2) 5d^2[3]_{7/2}$
552,0*	26,2036	$5p^4 (^3P_2) 6p^2[3]_{5/2}^\circ$	$5p^4 (^3P_2) 5d^2[2]_{5/2}$
591,9*	26,0110	$5p^4 (^3P_2) 6p^2[2]_{5/2}^\circ$	$5p^4 (^3P_2) 6s^2[2]_{3/2}$
597,8*	25,9903	$5p^4 (^3P_2) 6p^2[2]_{3/2}^\circ$	$5p^4 (^3P_2) 6s^2[2]_{3/2}$
603,8*	26,0110	$5p^4 (^3P_2) 6p^2[2]_{5/2}^\circ$	$5p^4 (^3P_2) 5d^2[2]_{5/2}$
609,9*	25,9903	$5p^4 (^3P_2) 6p^2[2]_{3/2}^\circ$	$5p^4 (^3P_2) 5d^2[2]_{5/2}$

## ANHANG B

# RESONANTES ABSORPTIONSSPEKTRUM VON R(+)-CAMPHER

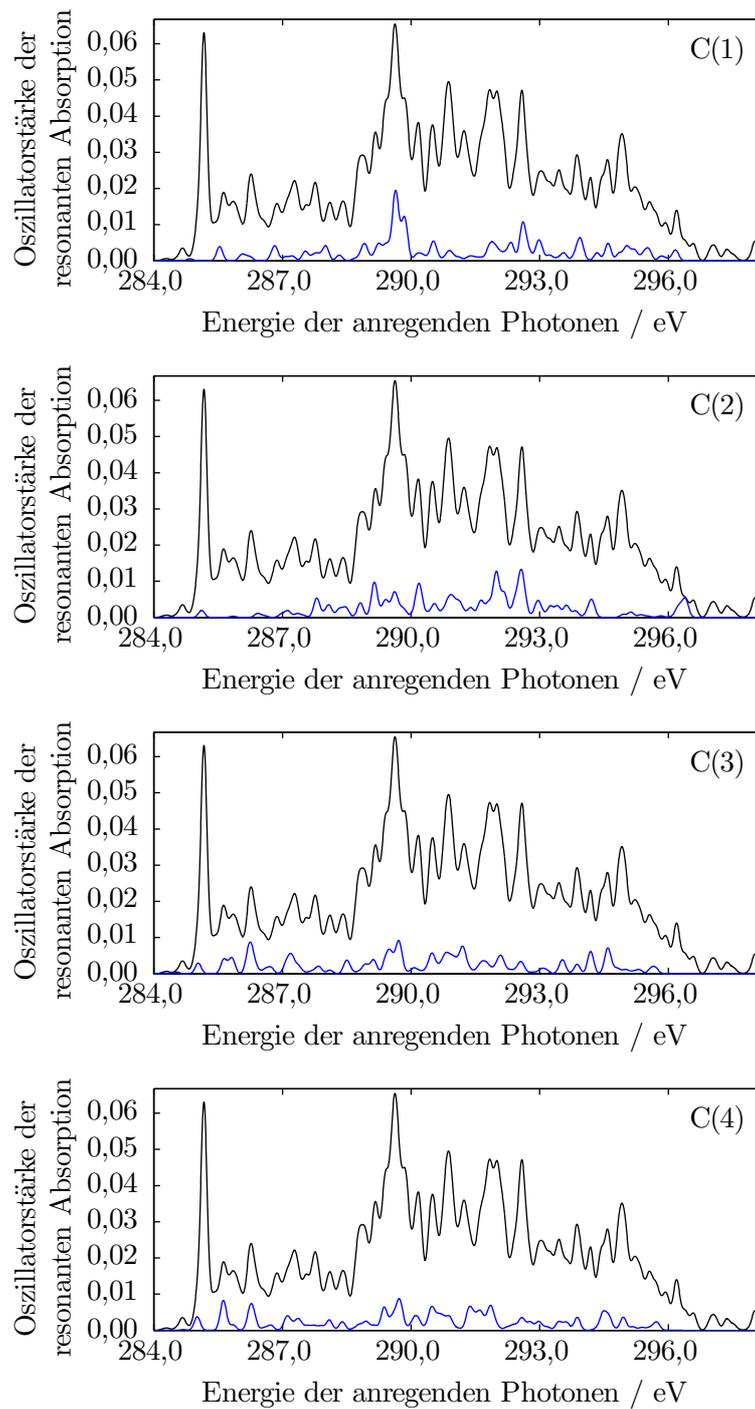
Im folgenden sind die für die Berechnung der resonanten Absorptionsspektren von R(+)-Campher genutzten Kernkoordinaten im Grundzustand sowie die sich so ergebenden resonanten Absorptionsspektren angegeben. Details, sowie eine Diskussion der Ergebnisse sind in Kapitel 6 zu finden. Die Nummerierung der Kohlenstoffatome folgt der Nummerierung in Abbildung B.1.



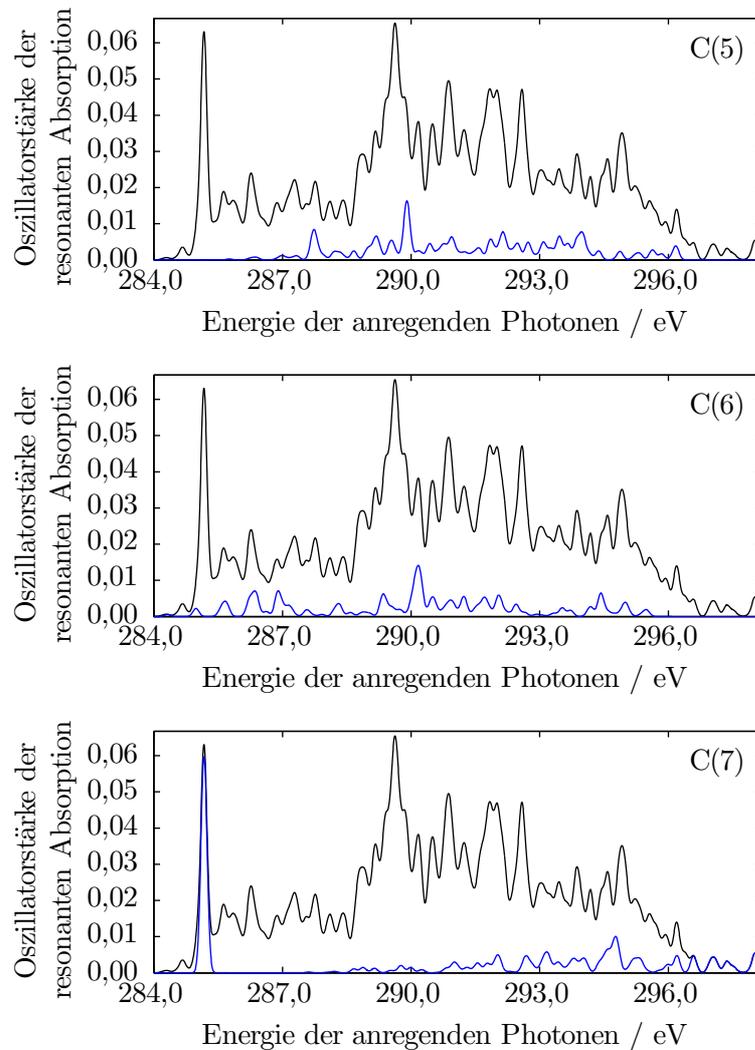
**Abbildung B.1:** Struktur von R(+)-Campher. Die Stereozentren sind entsprechend der CAHN-INGOLD-PRELOG-Konvention [CIP66, PH82] durch *R* für rechtzirkulare Zentren (lat. *rectus*- rechts ) und *S* für linkszirkulare Zentren (lat. *sinister*- links) markiert.

**Tabelle B.1:** Über MMFF94-Kraftfeld-Ansatz [Hal96] optimierte Grundzustandsgeometrie von R(+)-Campher in kartesischen Koordinaten

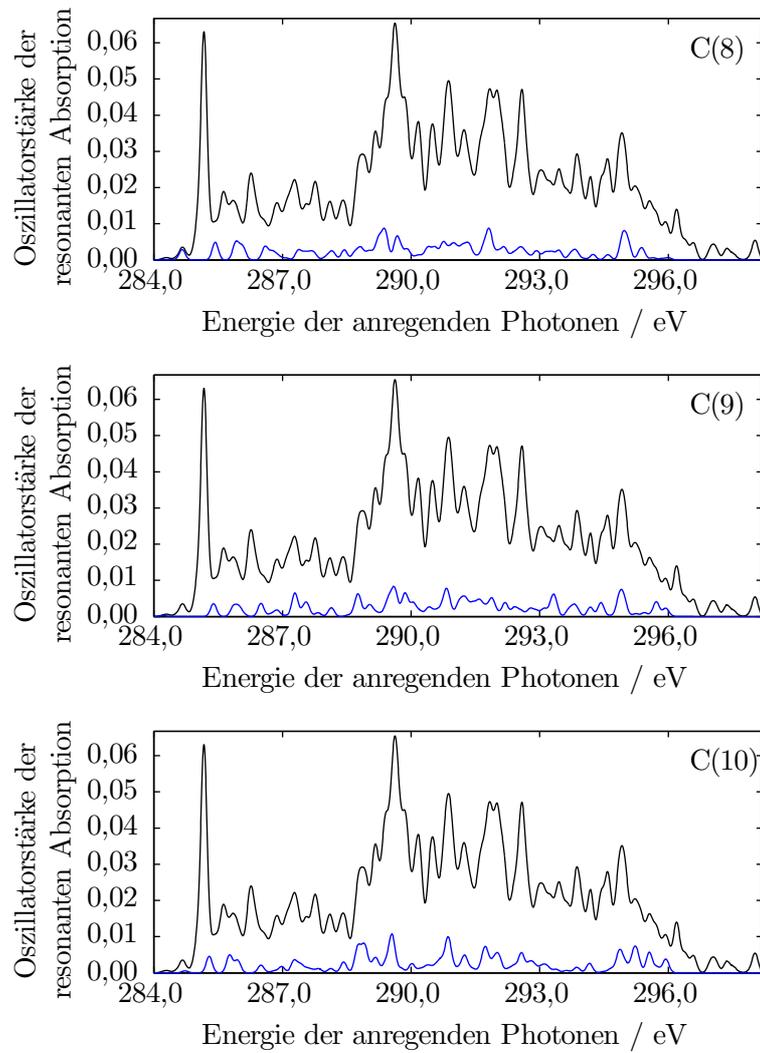
Element	Nummer	$X / \text{Å}$	$Y / \text{Å}$	$Z / \text{Å}$
C	1	0,094631	1,289324	-0,875816
C	2	0,345911	0,474404	-2,185540
C	3	-0,635316	0,797292	-3,319863
C	4	1,767876	0,628486	-2,738709
C	5	0,063296	-0,909812	-1,501135
C	6	0,118481	-2,180544	-2,322121
C	7	-1,305241	-0,638865	-0,865089
C	8	1,029497	-0,864715	-0,276214
C	9	-1,319312	0,841364	-0,464683
C	10	1,072501	0,638340	0,124577
H	11	0,213249	2,369054	-0,978288
H	12	2,078283	1,048772	0,033002
H	13	2,010730	-1,233950	-0,579318
H	14	-2,112573	1,355108	-1,009823
H	15	-0,570154	-2,138409	-3,168025
H	16	1,123378	-2,362628	-2,708588
H	17	-0,175675	-3,036474	-1,712519
H	18	-0,413095	0,189810	-4,199251
H	19	1,908058	0,002712	-3,622380
H	20	-1,677834	0,614796	-3,058359
H	21	-0,543782	1,845452	-3,618092
H	22	1,941872	1,663963	-3,045356
H	23	2,543666	0,363738	-2,022811
H	24	-1,534277	0,957911	0,599520
H	25	0,754486	0,803414	1,155488
H	26	0,683128	-1,512548	0,530392
O	27	-2,190244	-1,438684	-0,697698



**Abbildung B.2:** Resonantes Absorptionsspektrum der Atome C(1) bis C(4) von R(+)-Campher (blaue Kurven) und durch Summation über alle Kohlenstoffatome erhaltenes Absorptionsspektrum (schwarze Kurve). Die volle Halbwertsbreite der verwendeten GAUSS-Funktion beträgt 100 meV. Für Details siehe Kapitel 6



**Abbildung B.3:** Resonantes Absorptionsspektrum der Atome C(5) bis C(7) von R(+)-Campher (blaue Kurven) und durch Summation über alle Kohlenstoffatome erhaltenes Absorptionsspektrum (schwarze Kurve). Die volle Halbwertsbreite der verwendeten GAUSS-Funktion beträgt 100 meV. Für Details siehe Kapitel 6



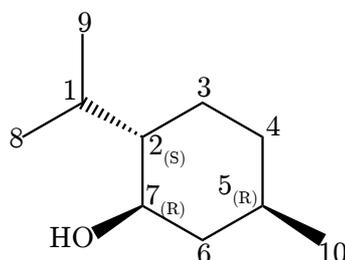
**Abbildung B.4:** Resonantes Absorptionsspektrum der Atome C(8) bis C(10) von R(+)-Campher (blaue Kurven) und durch Summation über alle Kohlenstoffatome erhaltenes Absorptionsspektrum (schwarze Kurve). Die volle Halbwertsbreite verwendeten der GAUSS-Funktion beträgt 100 meV. Für Details siehe Kapitel 6



## ANHANG C

# RESONANTES ABSORPTIONSSPEKTRUM VON L(-)-MENTHOL

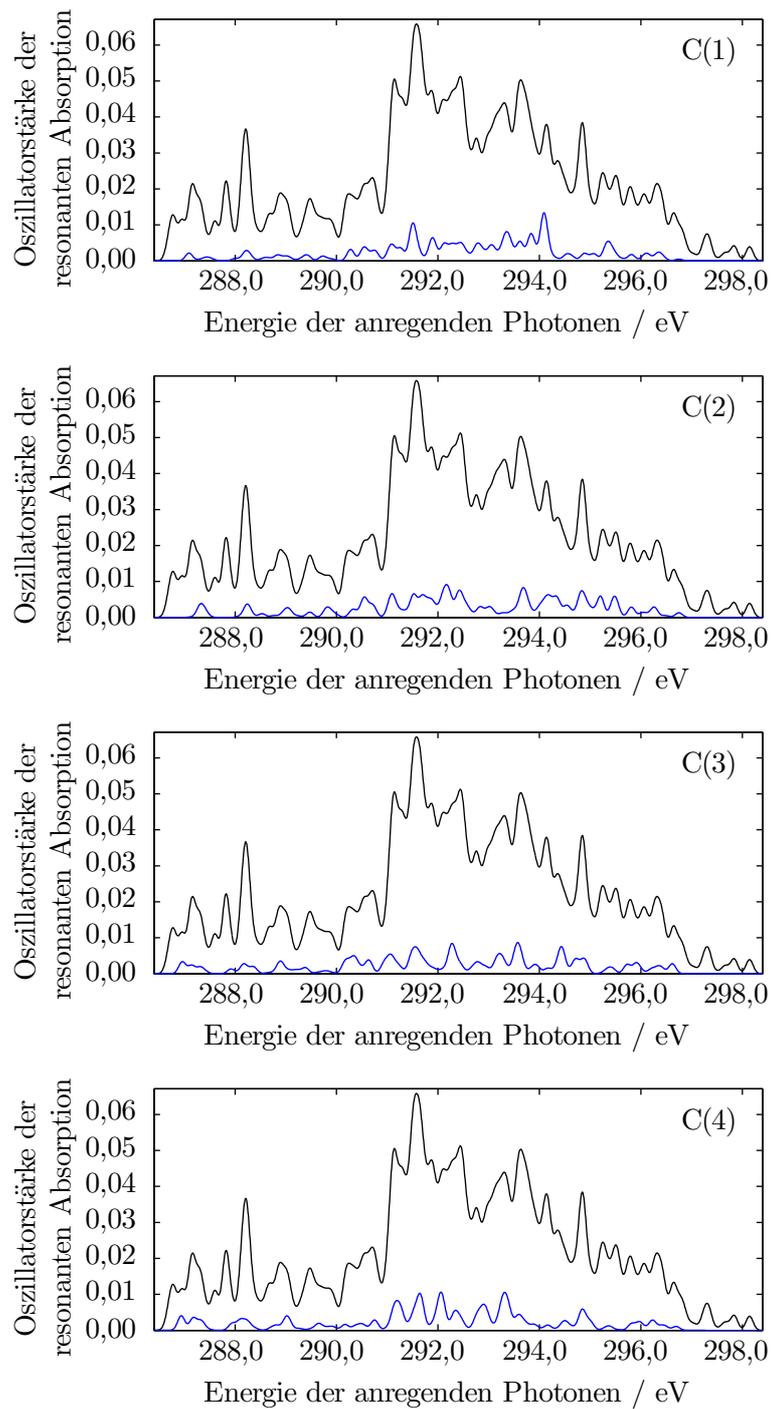
Im folgenden sind die für die Berechnung der resonanten Absorptionsspektren von L(-)-Menthol genutzten Kernkoordinaten im Grundzustand sowie die sich so ergebenden resonanten Absorptionsspektren angegeben. Details, sowie eine Diskussion der Ergebnisse sind in Kapitel 6 zu finden. Die Nummerierung der Kohlenstoffatome folgt der Nummerierung in Abbildung C.1.



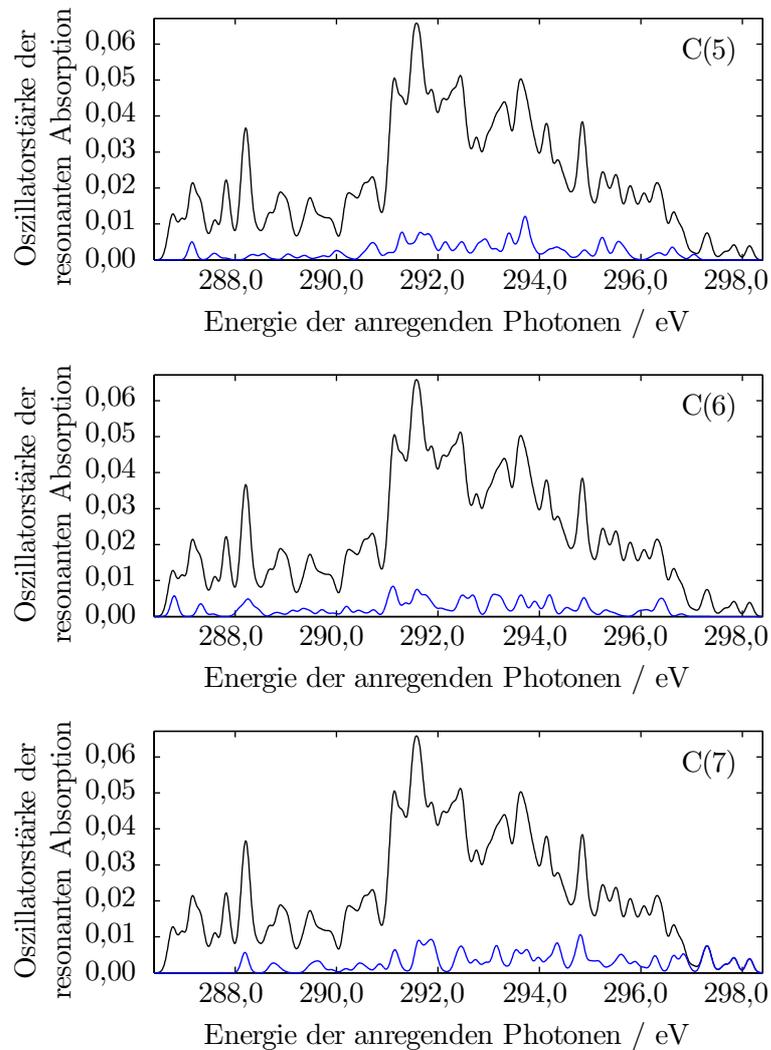
**Abbildung C.1:** Struktur von L(-)-Menthol. Die Stereozentren sind entsprechend der CAHN-INGOLD-PRELOG-Konvention [CIP66, PH82] durch *R* für rechtzirkulare Zentren (lat. *rectus*- rechts ) und *S* für linkszirkulare Zentren (lat. *sinister*- links) markiert.

**Tabelle C.1:** Über MMFF94-Kraftfeld-Ansatz [Hal96] optimierte Grundzustandsgeometrie von L(-)-Menthol in kartesischen Koordinaten

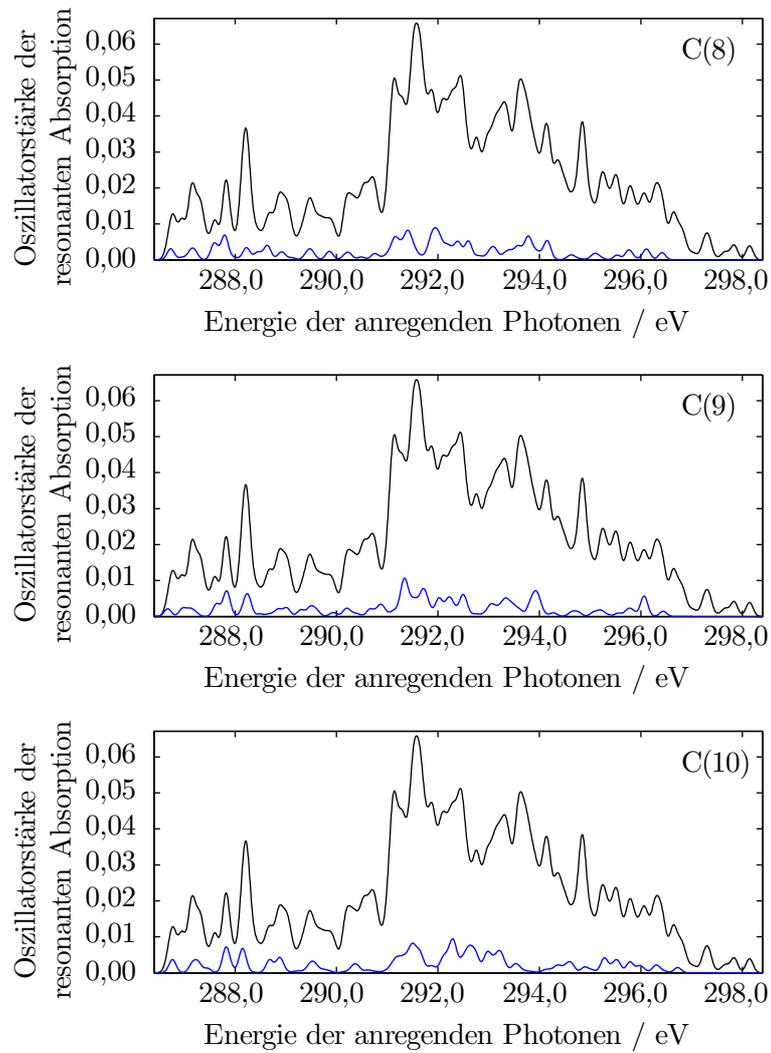
Element	Nummer	$X / \text{Å}$	$Y / \text{Å}$	$Z / \text{Å}$
C	1	-0,237678	-1,410009	-0,506811
C	2	0,045795	0,074835	-0,159754
C	3	-1,036793	1,042749	-0,670519
C	4	-0,780294	2,493941	-0,263283
C	5	0,604884	2,981329	-0,701579
C	6	1,684380	2,009339	-0,203706
C	7	1,424478	0,559005	-0,624389
C	8	-1,455085	-1,935867	0,262245
C	9	-0,395796	-1,680850	-2,008249
C	10	0,860747	4,416531	-0,239877
H	11	-2,376307	-1,434586	-0,043675
H	12	-1,594300	-3,004670	0,081484
H	13	-1,335421	-1,791834	1,339336
H	14	-0,574478	-2,744178	-2,186665
H	15	-1,244053	-1,139099	-2,433162
H	16	0,496506	-1,400111	-2,571447
H	17	0,632697	-1,971912	-0,159303
H	18	-2,013612	0,728751	-0,297757
H	19	-1,090300	0,989223	-1,762636
H	20	-0,866574	2,594252	0,826209
H	21	-1,550090	3,141676	-0,693399
H	22	0,630079	2,970795	-1,799774
H	23	0,062111	0,135771	0,936877
H	24	1,468974	0,498735	-1,722265
H	25	1,743274	2,042836	0,890569
H	26	2,665239	2,321318	-0,583494
H	27	0,147384	5,108193	-0,692814
H	28	0,754435	4,501087	0,846338
H	29	1,865604	4,751877	-0,510181
H	30	3,284085	-0,014280	-0,352336
O	31	2,414250	-0,316898	-0,069133



**Abbildung C.2:** Resonantes Absorptionsspektrum der Atome C(1) bis C(4) von L(-)-Menthol (blaue Kurven) und durch Summation über alle Kohlenstoffatome erhaltenes Absorptionsspektrum (schwarze Kurve). Die volle Halbwertsbreite der verwendeten GAUSS-Funktion beträgt 100 meV. Für Details siehe Kapitel 6



**Abbildung C.3:** Resonantes Absorptionsspektrum der Atome C(5) bis C(7) von L(-)-Menthol (blaue Kurven) und durch Summation über alle Kohlenstoffatome erhaltenes Absorptionsspektrum (schwarze Kurve). Die volle Halbwertsbreite der verwendeten GAUSS-Funktion beträgt 100 meV. Für Details siehe Kapitel 6



**Abbildung C.4:** Resonantes Absorptionsspektrum der Atome C(8) bis C(10) von L(-)-Menthol (blaue Kurven) und durch Summation über alle Kohlenstoffatome erhaltenes Absorptionsspektrum (schwarze Kurve). Die volle Halbwertsbreite der verwendeten GAUSS-Funktion beträgt 100 meV. Für Details siehe Kapitel 6