

## Zusammenfassung

### Röntgenfluoreszenzemission nach K-Elektroneneinfang und $1s$ Photoionisation von Mn und Fe in verschiedenen chemischen Umgebungen

Die K-Fluoreszenzemission von Mn und Fe in verschiedenen chemischen Umgebungen wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Ein Kristallspektrometer mit vier bis acht Analysatorkristallen wurde konstruiert und die spektralen und fokalen Eigenschaften wurden studiert. Zwei Mechanismen zur Erzeugung eines  $1s$  Loches,  $1s$  Photoionisation und radioaktiver Zerfall durch Elektroneneinfang aus der K-Schale (K-Einfang), wurden genutzt, um die Störung der Valenzelektronen aufgrund der Innerschalenanregung zu untersuchen. Mehrfachanregungen in den Zwischen- und Endzuständen wurden im Hinblick auf einen Vergleich zwischen den beiden Anregungsmechanismen diskutiert. Es zeigte sich, dass die K-Fluoreszenz nach Photoionisation durch Mehrfachanregungen beeinflusst ist. Die Valenzelektronen relaxieren nicht adiabatisch nach  $1s$  Photoionisation, sondern energetisch höher liegende Zustände werden bevölkert. Die K-Einfangsspektren zeigen deutlich geringere Störung der Valenzschale und geben somit Information über einen Zustand der Valenzelektronen, der ungefähr dem Grundzustand entspricht. Bezüglich des Einflusses der chemischen Umgebung zeigte sich, dass die  $K\alpha_1$  Linienbreite und die  $K\beta_{1,3}$  Schwerpunktsenergie von der effektiven Zahl der Valenzelektronen mit ungepaartem Spin abhängen. Ligandenfeldmultipletrechnungen einschließlich Konfigurationswechselwirkung wurden durchgeführt, um die K Emissionsspektren mit einem Innerschalenloch im Endzustand zu simulieren. Die chemische Abhängigkeit kann mit der Austauschwechselwirkung zwischen dem Innerschalenloch und dem ungepaarten Spin in der Valenzschale erklärt werden. Untersuchungen an Ni bestätigen diese Interpretation. Die Spektren aufgrund von Übergängen der Valenzelektronen in die  $1s$  Schale des Metallatoms ( $K\beta$  Satellitenlinien) wurden mittels Dichtefunktionsrechnungen interpretiert. Eine grobe quantitative Übereinstimmung mit dem Experiment ergab sich für eine molekulare Mn-Nitridoverbindung bereits aus einem einfachen Einelektronenbild. Dipolübergänge dominieren die  $K\beta$  Satellitenspektren.



## Abstract

An investigation of the Mn and Fe K fluorescence emission in various chemical environments was carried out in the framework of this thesis. A crystal array spectrometer employing four to eight analyzer crystals was built and its spectral and focal properties were examined. Two modes of  $1s$  vacancy creation - photoionization and radioactive electron capture decay from the K shell (K capture) - were used to study the valence shell perturbation due to  $1s$  core hole creation. Multiple excitations in the intermediate and final states are discussed with respect to a comparison of the two modes of excitation. It was found that the K fluorescence after photoionization is influenced by shake transitions, *i.e.* the valence electrons relax non-adiabatically after the core hole creation. The K capture spectra, in contrast, show considerably less perturbation of the valence shell and therefore provide information about the valence electron configuration that approximately corresponds to the ground state configuration. Concerning the influence of the chemical environment on the K fluorescence it was found that the  $K\alpha_1$  linewidth and the  $K\beta_{1,3}$  center of gravity energy show a dependence on the valence shell net spin. Ligand field multiplet calculations including configuration interaction on the basis of ligand-to-metal charge transfer were carried out to model the spectra that have a core hole in the final state. The exchange interaction between the core hole and the spin-unpaired valence electrons can explain the observed chemical dependence. Studies on Ni support this interpretation. The spectra that result from transitions of the valence electrons to the metal  $1s$  shell ( $K\beta$  satellite lines) were interpreted using density functional theories. A rough quantitative agreement between theory and experiment could be achieved within a one-electron, sudden approximation picture for a molecular Mn-nitrido complex. The  $K\beta$  satellite spectra are dominated by dipole transitions.