Evaluation molekularer Targets für eine zeitauflösende Elektronenspektroskopie

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades an der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften Fachbereich Physik der Universität Hamburg

vorgelegt von

NEELE HENRIKE GIVERNY FRIESEN, geb. Grenda

> Hamburg 2019

Gutachter/innen der Dissertation:	Prof. Dr. Markus Drescher		
	Prof. Dr. Ulrike Frühling		
Zusammensetzung der Prüfungskommission:	Prof. Dr. Markus Drescher Prof. Dr. Ulrike Frühling PrivDoz. Dr. Tim Laarmann Prof. Dr. Henning Moritz Prof. Dr. Daniela Pfannkuche		
Vorsitzende der Prüfungskommission:	Prof. Dr. Daniela Pfannkuche		
Datum der Disputation:	21. Mai 2019		
Vorsitzender des Fach-Promotionsausschusses Physik:	Prof. Dr. Wolfgang Hansen		
Leiter des Fachbereichs Physik:	Prof. Dr. Michael Potthoff		
Dekan der Fakultät MIN:	Prof. Dr. Heinrich Graener		

Abstract

Comprehension and control of intramolecular charge transfers are of great scientific interest as these charge reallocations constitute the first step of most biochemical processes. In many biologically relevant systems, the initial transfer takes place at a specific reaction center within the molecule. Of particular interest in this work are therefore molecular systems that feature an atom which is distinct and can thus simulate such a reaction center. For their investigation, an apparatus for femtosecond ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) of molecules in the gas-phase was designed and realized. Based on an UV/vis/NIR pump/XUV probe scheme, it enables the excitation of a large variety of intramolecular charge transfers. The functionality of the pump-probe setup was ensured by time-resolved measurements of the 800 nm sidebands in the 2p and 2s photolines of neon. Using a molecular-beam oven custom-designed to account for the special requirements of low vapor pressures and crystallization tendencies in combination with heat sensitivity in certain target systems, and its application at a low-flux source, the XUV spectra of various molecules containing metal or halide centers were taken. In preparation for future time-resolved measurements on molecular systems, they were investigated with respect to their suitability for gas-phase measurements at low-flux high-harmonic XUV sources and measurements in the UV-pump/XUV-probe scheme. In the evaluation, a special focus was laid on determining the effect which can theoretically be expected based on actual experimental parameters.

Zusammenfassung

Das Verständnis und die Steuerung von intramolekularen Ladungstransfers sind von großem wissenschaftlichen Interesse, da diese Ladungsumverteilungen den ersten Schritt in einer Vielzahl biochemischer Prozesse darstellen. In vielen biologisch relevanten Systemen findet der initiale Transfer an einem spezifischen Reaktionszentrum innerhalb des Moleküls statt. In dieser Arbeit sind daher molekulare Systeme, die ein im Molekül einzigartiges Atom enthalten, welches ein solches Reaktionszentrum simulieren kann, von besonderem Interesse. Für ihre Untersuchung wurde ein experimenteller Aufbau für Femtosekunden-ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis, Englisch für Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse) an Molekülen in der Gasphase entworfen und realisiert. Basierend auf einem UV/vis/NIR-Anrege/XUV-Abfrage-Konzept können vielfältige intramolekulare Ladungstransferdynamiken initiiert werden. Die Funktionalität des Pump-Probe-Schemas wurde in der zeitaufgelösten Vermessung der 800 nm-Seitenbänder der 2p- und 2s-Photolinien in Neon überprüft und nachgewiesen. Unter Verwendung eines speziell für die hohen Anforderungen durch niedrige Dampfdrücke, hohe Kristallisationstendenz und hohe Hitzeempfindlichkeit bestimmter Moleküle einerseits, sowie den Einsatz an einer Strahlungsquelle mit niedriger Flussdichte andererseits, ausgelegten Molekularstrahlofens, wurden XUV-Spektren verschiedener Moleküle mit Metalloder Halogenzentrum gemessen. In Vorbereitung zukünftiger zeitaufgelöster Messungen an molekularen Probensystemen wurden sie in Hinblick auf ihre Eignung für Gasphasen-Experimente an einer XUV-Quelle mit niedriger Flussdichte sowie für Experimente im 267 nm-Pump/XUV-Probe-Schema untersucht. In der Auswertung wurde ein besonderes Augenmerk auf den unter Berücksichtigung der tatsächlichen experimentellen Parameter zu erwartenden Effekt gelegt.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einle	leitung				
2.	Theoretische Grundlagen					
	2.1.	Ultrakurze Pulse	5			
		2.1.1. Grundlegende Zusammenhänge	5			
		2.1.2. Dispersion in Materie	6			
		2.1.3. Nichtlineare Wechselwirkung mit Materie	9			
		2.1.4. Autokorrelation	19			
	2.2.	Photoionisation	25			
		2.2.1. Multiphotonenionisation und Tunnelionisation	28			
	2.3.	Erzeugung hoher Harmonischer	29			
		2.3.1. 3-Stufen-Modell	31			
		2.3.2. Propagationseffekte und Phasenanpassung	32			
	2.4.	Molekulare Innerschalenspektroskopie	35			
		2.4.1. Elektronische Zustände zweiatomiger Moleküle	35			
		2.4.2. Molekülorbitale zweiatomiger Moleküle	37			
		2.4.3. Molekülorbitale mehratomiger Moleküle	37			
		2.4.4. Spektrale Breiten	39			
		2.4.5. Chemische Verschiebungen	41			
	2.5.	Pump-Probe-Methode	44			
	2.6.	Molekularstrahlofen	46			
2	-		40			
3.	Experimenteller Aufbau 4					
	3.1.		49			
	3.2.		50			
	3.3.	Hohe-Harmonischen-Quelle	51			
	3.4.	Frequenzverdopplung und -verdreifachung	57			
	3.5.	Messapparatur	61			
		3.5.1. Elektronen-Flugzeitspektrometer	63			
		3.5.2. Probenpraparation	67			
4.	Cha	rakterisierung des experimentellen Aufbaus	71			
	4.1.	Hohe-Harmonischen-Quelle	71			
		4.1.1. Hohlfaserkompressor	71			
		4.1.2. Hohe-Harmonischen-Strahlung	73			
	4.2.	Frequenzkonvertierte Pulse	80			
		4.2.1. Pulsenergie und Konversionseffizienz	80			
		4.2.2. Fokusgrößen in der Wechselwirkungszone	81			
		4 2 3 Pulsdauer der 267 nm-Pulse	83			
	4.3	Kalibrierung und Charakterisjerung des Flugzeitspektrometers	86			
	4.4	Zeitlicher Überlapp und 800 nm-Pulsdauer	90			
	1. 1.	Zerthener e berlapp und ebe min i distatuter	•			

	4.5.	Molekul	arstrahlofen und Gaseinlass	93	
5.	XU	/-Elektro	onenspektroskopie an molekularen Systemen	97	
	5.1.	Grundle	egende Auswerteprozeduren	98	
		5.1.1. U	Umrechnung der Energieachse	98	
		5.1.2. A	Anpassung der experimentellen Auflösung	99	
		5.1.3. A	Anteilige Addition der Spektren und Bestimmung des dissoziierten		
		1	Anteils	100	
		5.1.4. I	Bestimmung der Mindestelektronenzahl	101	
	5.2.	Iodhalti	ge Moleküle	102	
		5.2.1. I	lod	102	
		5.2.2. I	lodoform	116	
		5.2.3. I	lodbenzol	126	
		5.2.4. I	Benzol	137	
	5.3.	Bromwa	usserstoff	141	
		5.3.1. I	Betrachtung zum erwarteten Effekt anhand von realistischen expe-		
		ľ	rimentellen Parametern	144	
	5.4.	Alumini	iumbromid	149	
		5.4.1. I	Betrachtung zum erwarteten Effekt anhand von realistischen expe-		
		ľ	rimentellen Parametern	152	
	5.5.	Wolfram	hhexacarbonyl	157	
		5.5.1. I	Betrachtung zum erwarteten Effekt anhand von realistischen expe-		
		r	rimentellen Parametern	160	
6.	Zusa	ammenfa	assung und Ausblick	163	
Α.	Anh	ang		167	
	A.1.	Xenon		167	
A.2. Dampfdruckkurven der untersuchten Proben					
	A.3.	Differen	zkurven	172	

1. Einleitung

Die weitreichenden Möglichkeiten der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS, von Englisch X-ray photoelectron spectroscopy) bei der Untersuchung von Atomen, Molekülen und Festkörpern erkannte K. Siegbahn [1] bereits in den 1960er Jahren, als er die Methode der *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis* (ESCA, Englisch für Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse) einführte. Die tiefliegenden Energieniveaus, die mit Photonenenergien im Röntgen- oder extrem ultravioletten (XUV) Spektralbereich erreicht werden können, besitzen auch in Bindung eine hohe Elementspezifizität und erlauben die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Molekülen oder Festkörpern durch eine quantitative Analyse bestimmter Linien im Photoelektronenspektrum. Obwohl sie anders als die Valenzschalen nicht direkt an chemischen Bindungen beteiligt sind, bieten die kernnahen Energieniveaus eines Atoms überdies einen Zugang zu seiner chemischen Umgebung, da sie abhängig von der Valenzelektronendichte eine energetische Verschiebung erfahren [2]. Dieses als chemical shift bekannte Phänomen führt zu energetischen Verschiebungen von einigen Millielektronenvolt (meV) bis zu wenigen Elektronenvolt (eV). So zeigt beispielsweise das von Johnson et al. [3] in verschiedenen Brom enthaltenden Molekülen vermessene Br 3d-Niveau abhängig vom Bindungspartner eine Verschiebung von rund 1,5 eV. Hochauflösende XPS-Messungen erlauben überdies eine Untersuchung der natürlichen Linienbreite und sehr feiner Strukturen, wie Vibrationsaufspaltungen und Ligandenfeldaufspaltungen, in Abhängigkeit vom Bindungspartner, wie z.B. in Ref. [4] demonstriert. Besonders geeignet für derartige Untersuchungen sind die Energieniveaus, die mit Photonenenergien im weichen Röntgenbereich erreicht werden, da diese besonders scharf sind [5].

Das von A. Zewail [6, 7] eingeführte Pump-Probe-Prinzip beruht auf der gezielten Anregung eines chemischen Prozesses, wie beispielsweise einer Dissoziation oder eines Ladungstransfers, durch einen ultrakurzen Lichtpuls (Pump). Die resultierende Dynamik wird durch einen zweiten ultrakurzen Lichtpuls abgefragt (Probe), der dem ersten Puls mit einem definierten zeitlichen Versatz folgt. Die für verschiedene Zeitversätze erhaltenen Spektren stellen Momentaufnahmen der untersuchten Dynamik dar und enthüllen in ihrer Gesamtheit die zeitliche Entwicklung des Systems. Sichtbare, nahinfrarote und ultraviolette Pump- und Probepulse [6, 7] ermöglichen Zugang zu den Valenzelektronen. Wird die Dyanmik jedoch mit einem XUV-Puls abgefragt, bedeutet dies die Erweiterung der ohnehin schon potenten ESCA-Technik um die zeitliche Dimension [8].

Erste zeitaufgelöste Experimente mit XUV-Probepulsen wurden an Elektronen - Speicherringen durchgeführt, und untersuchten Dynamiken, die sich auf der Größenordnung von Nanosekunden abspielten ([8] und Referenzen darin). Wenig später wurden zeitaufgelöste Experimente mit XUV-Pulsen aus Laborquellen zur Erzeugung hoher Harmonischer [9] realisiert ([8] und Referenzen darin). Hohe Harmonische nahinfraroter Laserpulse bieten gegenüber anderen XUV-Quellen verschiedene Vorteile, insbesondere eine hohe Pulszu-Puls-Stabilität von Spektrum, Zeitstruktur, und Pulsenergie, welche ideal für die sukzessive Aufnahme von Dynamiken im Schnappschussverfahren des Pump-Probe-Schemas ist. Gleichzeitig liegen die Pulsdauern der Harmonischen-Pulse typischerweise im Bereich von Femtosekunden bis Attosekunden [8] und dringen damit in Zeitskalen vor, auf denen sich das Entstehen und Brechen chemischer Bindungen, und der Zerfall angeregter Zustände in Atomen und Molekülen abspielen.

XUV-Pulse aus Hohe-Harmonischen-Erzeugung kombiniert mit einer Anregung durch ultrakurze NIR-, sichtbare oder UV-Pulse bilden somit ein exzellentes Werkzeug für die Erforschung von Elektronendynamik in zeitaufgelösten ESCA-Messungen. Sie verleihen der Methode einerseits das Potential zur Beantwortung fundamentaler Fragen, die Wissenschaftler bereits seit der Entdeckung der atomaren Struktur bewegen, wie die Natur chemischer Bindungen, andererseits eröffnen sie auch Möglichkeiten zum Fortschritt in angewandten Fragestellungen verschiedenster Disziplinen. Diese können die Erforschung von chemischen Reaktionen, die zur Luftverschmutzung beitragen, ebenso betreffen wie die Untersuchung von Enzymreaktionen, welche häufig durch intramolekulare Ladungstransfers initiiert werden.

Da die Gasphase eine Umgebung mit besonders wenigen und besonders definierten Wechselwirkungen darstellt, und so einen direkteren Zugang zu den ohnehin komplexen Dynamiken in Molekülen bietet, ist es das Ziel dieser Arbeit, einen Aufbau für zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie an Molekülen in der Gasphase zu entwickeln. Die XUV-Probepulse werden von einer Hohe-Harmonischen-Quelle bereitgestellt, die in vorangegangenen Arbeiten realisiert wurde [10, 11]. Ihre Photonenenergie liegt bei etwa 90 eV (13,8 nm), die Anregung soll variabel mit NIR- (800 nm), sichtbarem (400 nm) oder UV-Licht (267 nm) erfolgen. Ein vergleichbares Experiment mit einer XUV-Probe bei einer niedrigeren Energie (26,4 eV) wurde von L. Nugent-Glandorf im Rahmen ihrer Doktorarbeit erstmals realisiert [12]. Hiermit konnten Nugent-Glandorf et al. unter anderem die Dissoziation von Br_2 zeitaufgelöst vermessen [13]. In dieser Arbeit soll ein besonderer Fokus auf Probensystemen liegen, die ein einzigartiges Atom enthalten, das als Sensor für seine chemische Umgebung fungiert. Ein solches Markeratom ermöglicht eine lokale chemische Spezifizität auch bei der Untersuchung größerer Moleküle, und kann überdies ein Modell für ein Reaktionszentrum darstellen, wie es häufig in biologisch relevanten Molekülen auftritt.

Eine besondere Herausforderung bei der Messung an gasförmigen Proben ist durch die Kombination der geringen XUV-Photonenzahlen aus der Harmonischen-Erzeugung mit einer geringen Probendichte gegeben. Um dieser Herausforderung zu begegnen, wurde ein spezieller Molekularstrahlofen entworfen, der infolge einer feldfreien Beheizung und einer kleinen Größe besonders nah an der Wechselwirkungszone positioniert werden kann. Durch eine stufenweise Beheizung, die auch die Öffnung umschließt und eine Rekristallisation verhindert, sowie einen zylindrischen Austrittskanal, der einer Kollimierung des Molekülstrahls dient, ist der Ofen auch für Proben mit geringen Dampfdrücken geeignet. Es konnten die XUV-Spektren verschiedener Moleküle mit Halogen- oder Metallzentrum gemessen werden. Die vermessenen Moleküle Iod, Iodoform, Iodbenzol, Bromwasserstoff, Aluminiumbromid und Wolframhexacarbonyl, wurden unter Berücksichtigung realistischer experimenteller Parameter in Hinblick auf ihre Eignung für Pump-ProbeExperimente am vorgestellten Aufbau untersucht und bewertet. Die Funktionalität des entwickelten Aufbaus im Pump-Probe-Schema wurde durch die zeitaufgelöste Messung der 800 nm-Seitenbänder der Ne 2s- und Ne 2p-Photolinien nachgewiesen.

Die Arbeit ist wie folgt aufgebaut: In Kapitel 2 werden zunächst einige physikalische Grundlagen eingeführt, die für das Verständnis des vorgestellten Experiments und der Messergebnisse wichtig sind. Kapitel 3 widmet sich der Beschreibung des experimentellen Aufbaus und Kapitel 4 dessen Charakterisierung. In Kapitel 5 werden die Messergebnisse vorgestellt, wobei die Photoelektronenspektren interpretiert und mit einem besonderen Fokus auf die Eignung der Moleküle für eine Untersuchung in einem 267 nm-Pump/XUV-Probe-Schema analysiert werden. Kapitel 6 fasst schließlich die Ergebnisse zusammen und gibt einen Ausblick auf mögliche zukünftige Experimente am vorgestellten Aufbau.

2. Theoretische Grundlagen

Das vorliegende Kapitel widmet sich den physikalischen Grundlagen, die für das Verständnis des in den Kapiteln 3 und 4 vorgestellten und charakterisierten experimentellen Aufbaus und der Messdaten in Kapitel 5 benötigt werden. Dabei geht es in Abschnitt 2.1 zunächst um ultrakurze Pulse, ihre Wechselwirkung mit Materie und Autokorrelation als eine Möglichkeit zur Pulsdauerbestimmung. Abschnitt 2.2 beschäftigt sich mit Photoionisation in verschiedenen Wellenlängenbereichen, und Abschnitt 2.3 erklärt Grundlagen zur Erzeugung hoher Harmonischer. In Abschnitt 2.4 wird auf für das Verständnis der gemessenen Molekülspektren wichtige Aspekte der molekularen Innerschalenspektroskopie eingegangen. Insbesondere werden molekulare elektronische Energieniveaus, spektrale Breiten und chemische Verschiebungen beschrieben. Abschnitt 2.5 gibt eine kurze Einführung zur Pump-Probe-Methode und der erreichbaren zeitlichen Auflösung, Abschnitt 2.6 stellt Hintergründe zum Molekularstrahlofen vor.

2.1. Ultrakurze Pulse

2.1.1. Grundlegende Zusammenhänge

Ultrakurze Lichtpulse entstehen durch die Überlagerung zueinander kohärenter, monochromatischer Wellen, deren relative Phasenbeziehung so ist, dass eine konstruktive Interferenz nur in einem zeitlich und räumlich begrenzten Bereich stattfindet. Als elektromagnetische Wellenpakete sind sie vollständig definiert, wenn das zeit- und ortsabhängige elektrische Feld E(z,t) bekannt ist [14]. Eine ebenfalls vollständige, äquivalente Beschreibung kann im Frequenzraum erfolgen ($\tilde{E}(z,\omega)$). Beide Beschreibungen sind über die komplexe Fouriertransformation verknüpft [14],

$$\tilde{E}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} E(t)e^{-i\omega t}dt$$
(2.1)

$$E(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{E}(\omega) e^{i\omega t} d\omega, \qquad (2.2)$$

sodass für die spektrale Breite des Pulses, $\Delta \nu = \Delta \omega / 2\pi$, und die zeitliche Pulsdauer, Δt , die Unschärferelation

$$\Delta \nu \Delta t \ge K \tag{2.3}$$

gilt. Dabei bezeichnen $\Delta \nu$ und Δt jeweils die volle Breite auf halber Höhe der Intensitätsprofile (im Folgenden: Halbwertsbreite, oder FWHM-Breite, von Englisch Full width at half maximum). Der konstante Faktor K hängt von der Pulsform ab; beispielsweise gilt für einen Gaußpuls K = 0,441 [15]. Anhand der Ungleichung (2.3) ist ersichtlich, dass eine größere spektrale Bandbreite eine kürzere Pulsdauer ermöglicht. Gleichheit in (2.3), und damit die kürzeste, erreichbare Pulsdauer für ein vorhandenes Spektrum und gegebene Pulsform, tritt ein, wenn alle am Puls beteiligten Frequenzen die gleiche, konstante Phase besitzen. Ist dies der Fall, wird die Pulsdauer ausschließlich durch die spektrale Bandbreite begrenzt und man spricht von einem bandbreitenlimitierten oder Fourierlimitierten Puls.

Betrachtet man einen solchen Puls an einem festen Ort z = 0, so kann er als das Produkt einer zeitlich veränderlichen, komplexen Einhüllenden $E_0(t) = |E_0(t)| e^{i\phi(t)}$ und eines darunter mit der Trägerfrequenz ω_0 schwingenden, monochromatischen Anteils beschrieben werden [15, S. 28]:

$$E(t) = \frac{1}{2} |E_0(t)| \left(e^{i(\omega_0 t + \phi(t))} + c.c. \right) = \frac{1}{2} \left(E_0(t) e^{i\omega_0 t} + c.c. \right).$$
(2.4)

Die Trägerfrequenz ω_0 ist dabei die mittlere Kreisfrequenz der an der Erzeugung des Pulses beteiligten monochromatischen Wellen. Die Phase $\phi(t)$ ist im einfachsten Fall konstant, $\phi(t) = \phi_0$. In diesem Fall definiert ϕ_0 die relative Position des Maximums des elektrischen Feldes zum Maximum der reellen Einhüllenden $|E_0(t)|$ und wird daher Träger-Einhüllenden-Phase, oder englisch *Carrier-envelope phase (CEP)*, genannt.

2.1.2. Dispersion in Materie

Propagiert ein Puls im Raum, so bewegt sich die Einhüllende mit der Gruppengeschwindigkeit $v_G = \partial \omega / \partial k$ und die optische Trägerwelle mit der Phasengeschwindigkeit $v_{Ph} = \omega/k$. Aufgrund der Abhängigkeit der Wellenzahl $k = n\omega/c_0$ von der Brechzahl n bewegen sich die verschiedenen Frequenzkomponenten des Pulses in einem dispersiven Medium $(n = n(\omega))$ mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Im Folgenden soll untersucht werden, welchen Einfluss die Propagation durch ein dispersives Medium auf einen sich in z-Richtung bewegenden Gaußpuls hat ($\mathbf{k} = k\hat{\mathbf{e}}_z$), der vor seinem Eintritt in das Medium an der Stelle z = 0 Fourier-limitiert ist. Die nachfolgende Beschreibung orientiert sich an [16, S. 120f]. In Anlehnung an Gleichung (2.4) wird der Puls durch

$$E(z,t) = \frac{1}{2} \left(E_0(z,t)e^{i\omega_0 t} + c.c. \right)$$
(2.5)

beschrieben. Es wird von einer komplexen Einhüllenden $E_0(z,t)$ ausgegangen, die jedoch bei z = 0 die reelle Gaußform

$$E_0(0,t) = A e^{-\frac{t^2}{2t_0^2}}$$
(2.6)

haben soll. Durch Einsetzen in Gleichung (2.5) ergibt sich damit folgende Beschreibung des Pulses bei Eintritt in das Material:

$$E(0,t) = \frac{1}{2} \left(A e^{-\frac{t^2}{2t_0^2}} e^{i\omega_0 t} + c.c. \right).$$
(2.7)

Dabei ist t_0 mit der FWHM-Pulsdauer Δt_0 über die Relation $\Delta t_0 = t_0 \sqrt{4 \ln 2}$ verknüpft. Aufgrund der einfacheren mathematischen Handhabung wird im Folgenden das analytische Signal

$$V(0,t) = E_0(0,t)e^{i\omega_0 t}$$
(2.8)

verwendet. Das analytische Signal ist mit dem reellen Signal über $V(t) = 2 \int_0^{+\infty} \tilde{E}(\omega) e^{i\omega t} d\omega$ verknüpft, beruht also nur auf den positiven Frequenzanteilen. Da E(t) reell ist und somit $\tilde{E}(-\omega) = \tilde{E}^*(\omega)$ gilt, bedeutet dies keinen Informationsverlust. Es gilt überdies E(t) = ReV(t). Die Fouriertransformierte des analytischen Signals (2.8) besitzt die Form eines um die Trägerfrequenz ω_0 zentrierten Gauß:

$$\tilde{V}(0,\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} E_0(0,t) e^{-i(\omega-\omega_0)t} dt = \sqrt{2\pi} A t_0 e^{-\frac{1}{2}(\omega-\omega_0)^2 t_0^2}.$$
(2.9)

Betrachtet man nun den Puls (2.5) nicht mehr an einem festen Ort, so wird die Propagation in z-Richtung durch den zusätzlichen Phasenfaktor e^{-ikz} in E(0,t) beschrieben:

$$E(z,t) = \frac{1}{2} \left(E_0(0,t) e^{-ikz} e^{i\omega_0 t} + c.c. \right) = \frac{1}{2} \left(E_0(z,t) e^{i\omega_0 t} + c.c. \right).$$
(2.10)

Somit kann der Einfluss der Dispersion durch Einführen der Phase

$$\phi(\omega) = -k(\omega)z \tag{2.11}$$

in Gleichung (2.9) erfasst werden:

$$\tilde{V}(z,\omega) = \tilde{V}(0,\omega)e^{-ik(\omega)z}$$
(2.12)

Entwickelt man die Phase $\phi(\omega)$ in eine Taylorreihe um die Trägerfrequenz ω_0 des Pulses, so erhält man:

$$\phi(\omega) = \phi_0 + \phi_1(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2}\phi_2(\omega - \omega_0)^2 + \cdots, \qquad (2.13)$$

mit $\phi_0 = -k(\omega_0)z = -\omega_0 z/v_{Ph}(\omega_0)$, der Gruppenverzögerungszeit (GD, von Englisch Group Delay) $\phi_1 = \frac{\partial \phi}{\partial \omega}\Big|_{\omega_0}$, sowie der Gruppenverzögerungsdispersion (GDD, von Englisch Group-Delay Dispersion) $\phi_2 = \frac{\partial^2 \phi}{\partial \omega^2}\Big|_{\omega_0}$. Mit dem oben aufgeführten Zusammenhang (2.11) zwischen Phase und Wellenzahl ergibt sich eine alternative Darstellung,

$$\phi(\omega) = -k(\omega)z = -k(\omega_0)z - k'(\omega_0)(\omega - \omega_0)z - \frac{1}{2}k''(\omega_0)(\omega - \omega_0)^2 z - \cdots, \qquad (2.14)$$

mit $k'(\omega_0) = \frac{\partial k}{\partial \omega}\Big|_{\omega_0} = 1/v_G(\omega_0)$ und der Gruppengeschwindigkeitsdispersion (GVD, von Englisch Group-Velocity Dispersion) $k''(\omega_0) = \frac{\partial^2 k}{\partial \omega^2}\Big|_{\omega_0} = \frac{\partial (1/v_G)}{\partial \omega}\Big|_{\omega_0}$. Setzt man (2.14) in (2.12) ein und führt eine Fourier-Rücktransformation in die Zeitdomäne aus, so erhält man

$$V(z,t) = E_0(z,t)e^{i\omega_0 t} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{+\infty} \tilde{V}(z,\omega)e^{i\omega t}d\omega$$
$$= \frac{A}{\sqrt{1+i\zeta}} \cdot e^{-\frac{t_G^2}{2t_0^2(1+\zeta^2)}} \cdot e^{i\omega_0 t_{Ph}} \cdot e^{\frac{i\zeta t_G^2}{2t_0^2(1+\zeta^2)}}$$
(2.15)

mit $t_{Ph} = t - z/v_{Ph}$ und $t_G = t - z/v_G$ und $\zeta = k''(\omega_0)z/t_0^2$. Soll wieder in die reelle Darstellung gewechselt werden, kann (2.15) in (2.5) eingesetzt werden.

Anhand von (2.15) können wir nun beurteilen, welche Auswirkungen die Propagation durch Materie auf den Gaußpuls hat. Die ersten beiden Terme beschreiben hierbei Auswirkungen auf die Pulseinhüllende, die letzten beiden Terme betreffen die Trägerwelle. Der erste Term lässt erkennen, dass die Amplitude des Gaußprofils sich um den Faktor $\sqrt{1 + i\zeta}$ verringert. Dies entspricht einer Verringerung der Spitzenintensität des Pulses um $\sqrt{1 + \zeta^2}$. Anhand des zweiten Terms wird deutlich, dass die Pulsbreite sich um einen Faktor $\sqrt{1 + \zeta^2}$ erhöht, und dass die Einhüllende sich mit der Gruppengeschwindigkeit bewegt, $t_G = t - z/v_G$. Der dritte Term zeigt, dass die Trägerwelle sich mit der Phasengeschwindigkeit v_{Ph} bewegt, da $t_{Ph} = t - z/v_{Ph}$. Der letzte Term beschreibt einen Frequenz-Chirp, d.h., eine Änderung der Trägerfrequenz über den Puls.

Um diesen letzten Punkt zu verdeutlichen, können wir (2.15) in die allgemeine Form

$$V(z,t) = |E_0(z,t)| e^{i(\omega_0 t + \phi(t))} = |E_0(z,t)| e^{i\Phi(t)}$$
(2.16)

oder in die des reellen Analogons

$$E(z,t) = \frac{1}{2} \left| E_0(z,t) \right| \left(e^{i(\omega_0 t + \phi(t))} + c.c \right) = \frac{1}{2} \left| E_0(z,t) \right| \left(e^{i\Phi(t)} + c.c \right).$$
(2.17)

bringen. Es ergibt sich dann für die Phase $\Phi(t)$

$$\Phi(t) = \omega_0 \cdot t + \underbrace{\left(\frac{\zeta}{2t_0^2(1+\zeta^2)} \cdot t^2 - \frac{z}{t_0^2(1+\zeta^2)v_G} \cdot t - \frac{\omega_0 z}{v_{Ph}} + \frac{z^2}{2t_0^2(1+\zeta^2)v_G^2}\right)}_{\phi(t)}.$$
 (2.18)

Leiten wir die Phase $\Phi(t)$ nach der Zeit ab, sehen wir, dass die durch $\phi(t)$ eingebrachten Anteile zu einer Verschiebung der Trägerfreqenz führen,

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = \omega(t) = \omega_0 + \frac{\partial \phi(t)}{\partial t}.$$
(2.19)

Die Trägerfrequenz zur jeweiligen Zeit t, $\omega(t)$, wird auch als instantane Frequenz bezeichnet [17]. Ist $\partial \phi(t)/\partial t = b$, mit b = const., so verschiebt sich die Trägerfrequenz um den entsprechenden Wert: $\omega'_0 = \omega_0 + b$ [14]. Ist $\partial \phi(t)/\partial t$ eine Funktion der Zeit, so ändert sich die Trägerfrequenz über den Puls; eine quadratische Zeitabhängigkeit des Phasenterms $\phi(t)$ führt zu einer linearen Änderung der instantanen Frequenz über den Puls. Die Propagation durch ein Material resultiert demnach sowohl in einer Verschiebung der Trägerfrequenz, wie auch in einem Chirp, vgl. (2.18). Gehen die roten spektralen Anteile (niedrige Frequenzen) des Pulses zeitlich den blauen Anteilen (hohe Frequenzen) voraus $(\partial^2 \Phi(t)/\partial t^2 = \partial \omega/\partial t > 0)$, spricht man von einem Up-Chirp. Im entgegengesetzten Fall $(\partial^2 \Phi(t)/\partial t^2 = \partial \omega/\partial t < 0)$ spricht man von einem Down-Chirp.

Berechnen wir $\partial^2 \Phi(t) / \partial t^2$ für den in (2.18) beschriebenen Fall, in dem der Chirp durch die Propagation in einem Material entstanden ist, erhalten wir

$$\left(\frac{\partial^2 \Phi(t)}{\partial t^2}\right)_{Material} = \frac{\zeta}{t_0^2 (1+\zeta^2)} \tag{2.20}$$



Abbildung 2.1.: Gaußpuls ohne Chirp (links) und mit linearem Up-Chirp (rechts).

Da der Nenner immer positiv ist, bestimmt $\zeta = k''(\omega_0)z/t_0^2$, ob der Chirp positiv $(k''(\omega_0) > 0)$ oder negativ $(k''(\omega_0) < 0)$ ist, es handelt sich also um eine Materialeigenschaft. Die meisten herkömmlichen Materialien üben einen positiven Chirp aus. Abbildung 2.1 zeigt beispielhaft einen ungechirpten (links) und einen linear gechirpten Gaußpuls (rechts).

2.1.3. Nichtlineare Wechselwirkung mit Materie

Die Ausbreitung elektromagnetischer Pulse der Form (2.4) in einem homogenen, nichtmagnetischen Medium ohne freie Ladungen oder Ströme, kann durch eine Wellengleichung der Form

$$\left(\nabla^2 - \frac{1}{c_0^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2}\right) \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}(\mathbf{r}, t).$$
(2.21)

beschrieben werden [14]. Hierbei steht μ_0 für die Vakuumpermeabilität, $c_0 = 1/\sqrt{\epsilon_0\mu_0}$ für die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, und **P** für die im Medium induzierte makroskopische Polarisation. Diese beschreibt die Wechselwirkung der Ladungsträger des Mediums mit dem elektrischen Feld des Pulses,

$$\mathbf{P}(\mathbf{r},t) = \epsilon_0 \chi \mathbf{E}(\mathbf{r},t), \qquad (2.22)$$

wobei ϵ_0 die Vakuumpermittivität und χ die elektrische Suszeptibilität des Materials bezeichnet. Die Suszeptibilität χ lässt sich in Form einer Taylorentwicklung um $\mathbf{E} = 0$ ausdrücken [18, S. 4], [19, S. 740]¹:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \left(\chi^{(1)} + \chi^{(2)} \mathbf{E} + \chi^{(3)} \mathbf{E}^2 + \dots \right) \cdot \mathbf{E}$$

= $\mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{(2)} + \mathbf{P}^{(3)} + \dots$ (2.23)

Dabei sind die Suszeptibilitäten $\chi^{(i)}$ im allgemeinen Fall Tensoren der Ordnung (i + 1), die ein *i*-faches Produkt aus Vektorkomponenten des elektrischen Feldes E_i mit einer

¹Die Orts- und Zeitabhängigkeit der Größen \mathbf{P} und \mathbf{E} wird an dieser Stelle der Übersichtlichkeit halber nicht ausgeschrieben.

bestimmten Komponente der Polarisation *i*-ter Ordnung, $P^{(i)}$, verknüpfen [14, S. 167]. Der erste Term in (2.23),

$$\mathbf{P}^{(1)} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E},\tag{2.24}$$

beschreibt die lineare Antwort des Mediums auf das externe Feld und umfasst Effekte wie Brechung, Beugung, Absorption und Dispersion [14]. Eine lineare Antwort bedeutet, dass die Eigenschaften des Mediums von der Intensität des eingestrahlten Lichts unabhängig sind, bzw., dass die Überlagerung der das Medium durchlaufenden Wellen nach dem Superpositionsprinzip erfolgt [15]. Dies wird im linearen Brechungsindex erfasst,

$$n_0(\omega) = \sqrt{1 + \chi^{(1)}(\omega)}.$$
 (2.25)

Da die Suszeptibilitäten $\chi^{(i)}$ mit steigender Ordnung *i* schnell kleiner werden, dominiert der lineare Anteil im Allgemeinen die Wechselwirkung. In ultrakurzen Pulsen werden jedoch elektrische Felder erreicht, die gegenüber den inneratomaren (oder innermolekularen) Feldern nicht mehr vernachlässigbar sind. Die resultierende nichtlineare Antwort der Elektronen im Medium hat zur Folge, dass sich bestimmte Eigenschaften des Mediums in Abhängigkeit von der eingestrahlten Lichtintensität verändern, und somit das Licht indirekt auf sich selbst zurückwirkt. Die Terme höherer Ordnung in (2.23) beschreiben die nichtlineare Antwort des Mediums auf das elektrische Feld des Pulses, und werden häufig unter der nichtlinearen Polarisation

$$\mathbf{P}_{NL} = \epsilon_0 \left(\chi^{(2)} \mathbf{E} + \chi^{(3)} \mathbf{E}^2 + \dots \right) \cdot \mathbf{E}$$
(2.26)

zusammengefasst. Mit den Gleichungen (2.24) und (2.26) lässt sich die Wellengleichung (2.21) folgendermaßen umschreiben:

$$\left(\nabla^2 - \frac{n^2}{c_0^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2}\right) \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}_{NL}(\mathbf{r}, t), \qquad (2.27)$$

mit $n = \sqrt{1 + \chi}$. Anhand von Gleichung (2.27) wird deutlich, dass die nichtlineare Polarisation als Quellterm fungiert, der zur Erzeugung neuer Frequenzkomponenten führt. Dies wird im hier vorgestellten Experiment an verschiedenen Stellen ausgenutzt:

Der Suszeptibilität zweiter Ordnung, $\chi^{(2)}$, verschwindet aus Symmetriegründen für alle inversionssymmetrischen Medien, sodass für diese Medien $P^{(2)} = 0$ gilt. Allerdings gibt es eine Reihe nicht-inversionssymmetrischer Kristalle, die ein großes $\chi^{(2)}$ besitzen, und deswegen häufig zur Summenfrequenzerzeugung genutzt werden. In ihnen treten verschiedene nichtlineare Effekte schon ab 10⁸ W/cm² auf [20]. Diese werden detaillierter im Abschnitt Frequenzkonversion in nichtlinearen Kristallen beschrieben.

Die nichtlineare Polarisation dritter Ordnung, $P^{(3)}$, spielt bei der Kompression ultrakurzer Pulse in einer gasgefüllten Hohlfaser eine entscheidende Rolle. Dies wird im Abschnitt *Hohlfaserkompression* näher erläutert.

Frequenzkonversion in nichtlinearen Kristallen

Die kurzwelligere 400 nm- und 267 nm-Strahlung, die im hier vorgestellten Aufbau zur Anregung von intramolekularen Dynamiken genutzt werden soll, wird als zweite und dritte Harmonische der 800 nm-Fundamentalpulse generiert. Hierzu wird die nichtlineare Polarisation zweiter Ordnung

$$P^{(2)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2(t) \tag{2.28}$$

ausgenutzt, wie im Folgenden näher beschrieben wird:

Betrachten wir ein elektrisches Feld

$$E(t) = E_1 \cdot e^{i\omega_1 t} + E_2 \cdot e^{i\omega_2 t} + c.c.$$
(2.29)

mit zwei Komponenten bei den Frequenzen ω_1 und ω_2 , so ergibt sich die nichtlineare Polarisation zweiter Ordnung zu

$$P^{(2)}(t) = \epsilon_0 \left[2\chi^{(2)}(0,\omega_1,-\omega_1) |E_1|^2 + 2\chi^{(2)}(0,\omega_2,-\omega_2) |E_2|^2 + \left(\chi^{(2)}(2\omega_1,\omega_1,\omega_1)E_1^2 \cdot e^{i2\omega_1 t} + \chi^{(2)}(2\omega_2,\omega_2,\omega_2)E_2^2 \cdot e^{i2\omega_2 t} + 2\chi^{(2)}(\omega_1+\omega_2,\omega_1,\omega_2)E_1E_2 \cdot e^{i(\omega_1+\omega_2)t} + 2\chi^{(2)}(\omega_1-\omega_2,\omega_1,-\omega_2)E_1E_2^*e^{i(\omega_1-\omega_2)t} + c.c. \right) \right].$$
(2.30)

Dabei gibt für $\chi^{(2)}(\omega_3, \omega_2, \omega_1)$ das erste Frequenzargument in der Klammer (hier ω_3) die Oszillationsfrequenz der Polarisation 2. Ordnung an, und das zweite und dritte Frequenzargument (hier ω_2 und ω_1) die Frequenzkomponenten des eingestrahlten elektrischen Feldes, die die Polarisation erzeugen.

Anhand von (2.30) ist ersichtlich, dass Licht bei verschiedenen Frequenzen generiert wird:

- Die Terme $\propto e^0$ erzeugen eine DC-Komponente ($\omega = 0$). Man spricht daher von optischer Gleichrichtung (OR, von Englisch Optical Rectification).
- Die Terme $\propto e^{i2\omega_1 t}$ und $\propto e^{i2\omega_2 t}$ erzeugen Licht bei den Frequenzen $2\omega_1$, bzw. $2\omega_2$. Man spricht daher von Zweite-Harmonischen-Erzeugung (SHG, von Englisch Second-Harmonic Generation) [21].
- Der Term $\propto e^{i(\omega_1+\omega_2)t}$ erzeugt Licht bei der Frequenz $\omega_1 + \omega_2$. Man spricht daher von Summenfrequenzerzeugung (SFG, von Englisch Sum-Frequency Generation).
- Der Term $\propto e^{i(\omega_1 \omega_2)t}$ erzeugt Licht bei der Frequenz $\omega_1 \omega_2$. Man spricht daher von Differenzfrequenzerzeugung (DFG, von Englisch Difference-Frequency Generation).

Im Teilchenbild können die SHG, die SFG und die DFG als Wechselwirkungen von drei Photonen, vermittelt durch virtuelle Zustände im nichtlinearen Medium, aufgefasst werden [18, S. 5ff]. Dies ist schematisch in Abbildung 2.2 gezeigt.

Eine effiziente Erzeugung erfolgt für jede der vier nichtverschwindenden Frequenzen nur, wenn für die zugehörigen Wellenvektoren

$$\mathbf{k}_i = \frac{n}{c_0} \cdot \omega_i \cdot \mathbf{\hat{e}}_i \tag{2.31}$$



Abbildung 2.2.: Zweite-Harmonischen-Erzeugung (SHG), Summenfrequenzerzeugung (SFG) und Differenzfrequenzerzeugung (DFG) im Photonenbild. Gestrichelte Linien stellen virtuelle Zustände im nichtlinearen Medium dar.

die Phasenanpassungsbedingung $\Delta \mathbf{k} = 0$ erfüllt ist, welche gleichbedeutend mit einer Impulserhaltung ist. Dabei ist $\Delta \mathbf{k}$ für die SHG und die SFG gegeben durch

$$\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3. \tag{2.32}$$

Wenn die Frequenzkonversion in einem kollinearen Aufbau erfolgt, wie in dieser Arbeit der Fall, kann auf die Vektornotation verzichtet werden und die Phasenanpassungsbedingung vereinfacht sich zu

$$\Delta k = k_1 + k_2 - k_3$$

= $\frac{1}{c_0} [n(\omega_1)\omega_1 + n(\omega_2)\omega_2 - n(\omega_3)\omega_3] = 0.$ (2.33)

Ist die Phasendifferenz Δk in (2.33) $\neq 0$, so ist die Intensität der erzeugten Summenfrequenz, I_3 , geringer. In Ref. [18, Kap. 2] wird die Abhängigkeit der Intensität I_3 von Δk für Eingangsstrahlen konstant bleibender Intensität hergeleitet. Es ergibt sich der Zusammenhang

$$I_3 \propto \left(\frac{\sin(\Delta kz/2)}{\Delta kz/2}\right)^2,$$
 (2.34)

wobei z die im nichtlinearen Medium zurückgelegte Strecke bezeichnet, für eine grafische Darstellung vgl. Abbildung 2.3. Das beobachtbare, oszillierende Verhalten ist eine Interferenzerscheinung. Ist $\Delta k \neq 0$, gerät bei der Propagation die erzeugte Welle mit der erzeugenden Polarisation aus der Phase, und zwei Wellen, die in einem Abstand $L_c = \pi/\Delta k$ voneinander entstehen, interferieren destruktiv. Man nennt die Länge L_c daher Kohärenzlänge. Da die SHG ein spezieller Fall der SFG ist, gilt (2.34) hier ebenso.

Für die SHG gilt für die Frequenzen ω_i in (2.33) $\omega_1 = \omega_2$ und $\omega_3 = 2\omega_1$, sodass eine Phasenanpassung nach Typ 1 (s. u.) für

$$\frac{2\omega_1}{c_0} \left[n(\omega_1) - n(2\omega_1) \right] = 0 \tag{2.35}$$



gegeben ist.

Die dritte Harmonische wird als Summenfrequenz der Fundamentalen und der zweiten Harmonischen erzeugt (vgl. Abschnitt 3.4). Für die Frequenzen ω_i in (2.33) gilt daher $\omega_2 = 2\omega_1$ und $\omega_3 = 3\omega_1$. Damit ergibt sich die Phasenanpassungsbedingung zu

$$\frac{\omega_1}{c_0} \left[n(\omega_1) + 2n(2\omega_1) - 3n(3\omega_1) \right] = 0.$$
(2.36)

Da der Brechungsindex in einem Material mit normaler Dispersion mit zunehmender Frequenz ebenfalls zunimmt, $n(\omega_1) \leq n(\omega_2) \leq n(\omega_3)$ für $\omega_1 \leq \omega_2 \leq \omega_3$, ist eine Erfüllung der Bedinungen (2.35) und (2.36) in diesem Fall nicht möglich (für einen Beweis vgl. [18, S. 79-81]). Häufig wird die Phasenanpassung daher durch Ausnutzung von Doppelbrechung, d.h., der Abhängigkeit des Brechungsindex von der Polarisation des einfallenden Lichts, in optisch nicht isotropen Kristallen realisiert. Von Vorteil ist hierbei, dass viele Kristalle, die nicht-inversionssymmetrisch sind, und damit für die SFG in Frage kommen, auch doppelbrechend sind.

Hierzu wird die Polarisation der Strahlung mit der höchsten Frequenz ω_3 so gewählt, dass sie den niedrigeren der beiden möglichen Brechungsindizes erfährt. Für die Strahlung mit niedrigeren Frequenzen, ω_1 und ω_2 , wird zwischen zwei Möglichkeiten unterschieden [22]: Im Falle einer Phasenanpassung nach Typ 1 besitzen beide erzeugenden Wellen die gleiche Polarisation, im Falle einer Phasenanpassung nach Typ 2 besitzen sie unterschiedliche Polarisationen.

In dieser Arbeit wird sowohl für die Zweite-Harmonischen-Erzeugung als auch für die Dritte-Harmonischen-Erzeugung (THG, von Englisch Third-Harmonic Generation) eine Phasenanpassung nach Typ 1 in einem negativ uniaxialen Kristall vorgenommen. Das Prinzip ist in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt. Uniaxiale Kristalle besitzen eine ausgezeichnete Richtung, die als optische Achse ($\hat{\mathbf{c}}$) bezeichnet wird. Licht, dass senkrecht zu der Ebene, die von der optischen Achse und dem Wellenvektor \mathbf{k} aufgespannt wird, polarisiert ist, erfährt den sogenannten ordentlichen Brechungsindex n_o , der unabhängig vom Einfallswinkel der Strahlung ist. Licht, das in der von der optischen Achse und dem Wellenvektor definierten Ebene polarisiert ist, erfährt den sogenannten außerordentlichen Brechungsindex n_e . Dieser hängt von dem Winkel θ zwischen dem Wellenvektor \mathbf{k} und der optischen Achse ab, gemäß

$$\frac{1}{n_e(\theta)} = \frac{\sin^2 \theta}{n_e^2} + \frac{\cos^2 \theta}{n_o^2},\tag{2.37}$$



z.B. [17, S. 212]. Dabei bezeichnet n_e den Brechungsindex, den Licht erfährt, das in der von **k** und der optischen Achse aufgespannten Ebene polarisiert ist und für das $\theta = 90^{\circ}$ gilt. Für einen negativ uniaxialen Kristall gilt $n_e < n_o$. Eine Phasenanpassung kann durch Anpassung des Winkels θ erfolgen. Dieser wird so gewählt, dass $n_e(\theta)$ die Bedingung $\Delta k = 0$ erfüllt. Für die SHG bedeutet dies nach (2.35)

$$n_e(2\omega_1, \theta) = n_o(\omega_1). \tag{2.38}$$

Für die THG folgt analog mit (2.36)

$$n_e(3\omega_1, \theta) = n_o(\omega_1) + 2n_o(2\omega_1).$$
(2.39)

Die Gleichungen (2.38) und (2.39) liefern die Schnittwinkel für die in der SHG und der THG verwendeten nichtlinearen Kristalle.

Da die Phasenanpassung allgemein nicht auch einer Anpassung der Gruppengeschwindigkeiten gleichkommt, muss bei der Erzeugung von Summenfrequenzen mit ultrakurzen Pulsen auf den Unterschied der Gruppengeschwindigkeiten bei den unterschiedlichen Frequenzen geachtet werden. Zwei Pulse mit unterschiedlichen Gruppengeschwindigkeiten $v_{G,1}$ und $v_{G,2}$ ($v_{G,1} > v_{G,2}$) laufen auf der Strecke L zeitlich um

$$\Delta t = \left(\frac{1}{v_{G,2}} - \frac{1}{v_{G,1}}\right) \cdot L \tag{2.40}$$

auseinander. Handelt es sich bei dem Puls mit der Gruppengeschwindigkeit $v_{G,1}$ um den erzeugenden Puls in einer Frequenzkonversion, wird auf der gesamten Strecke L der Puls mit der Zielfrequenz generiert, der sich mit $v_{G,2}$ hinter dem erzeugenden Puls herbewegt. Dies führt zu einer zeitlichen Verbreiterung des bei der Zielfrequenz erzeugten Pulses, es sei denn die Dicke des verwendeten Kristalls L ist ausreichend klein im Verhältnis zur Pulsdauer t_1 des erzeugenden Pulses.

Für die SHG kann die Kristalldicke L, für die der Pulsverbreiterungseffekt vernachlässigbar ist, leicht abgeschätzt werden. Besitzt die zweite Harmonische eine geringere Gruppengeschwindigkeit als die Fundamentale, gilt $v_{G,1} = v_{Fund.}$ und $v_{G,2} = v_{SH}$. Damit eine Verbreiterung vernachlässigbar ist, sollte für die Kristalldicke L gelten [14, S. 175]

$$L \ll \frac{t_1}{(1/v_{G,2}) - (1/v_{G,1})},\tag{2.41}$$

wobei t_1 die Pulsdauer der Fundamentalen bezeichnet. Die dritte Harmonische besitzt typischerweise eine noch geringere Gruppengeschwindigkeit als die zweite Harmonische, sodass der Verbreiterungseffekt noch gravierender ist. Da die dritte Harmonische nur im

räumlichen Überlapp von zweiter Harmonischer und Fundamentaler generiert wird, und somit die Länge, auf der die Konversion stattfindet, von drei Gruppengeschwindigkeiten abhängt, ist eine einfache Abschätzung der Art (2.41) nicht möglich.

Die in dieser Arbeit verwendeten nichtlinearen Kristalle bestehen aus β -Bariumborat (BBO) (vgl. Abschnitt 3.4). Für den Unterschied zwischen den Gruppengeschwindigkeiten von 400 nm und 800 nm in BBO gilt $(1/v_{G,400nm}) - (1/v_{G,800nm}) = 187$ fs/mm [14, S. 176]. Die 800 nm-Pulsdauer wurde vor Eintritt in die Frequenzkonversionskammer zu 70 fs bestimmt (vgl. Abschnitt 4.4). Die Propagation durch ein 3 mm dickes Einkoppelfenster aus Fused Silica (FS) verlängert den Puls auf rund 78,4 fs. Damit ergibt sich aus (2.41) eine Kristalldicke $L \ll 0, 42$ mm, für die eine Pulsverbreiterung infolge der unterschiedlichen Gruppengeschwindigkeiten vernachlässigbar ist.

Hohlfaserkompression

Sollen bandbreitenlimitierte, ultrakurze Pulse weiter verkürzt werden, muss nach (2.3) zunächst ihr Spektrum verbreitert werden. Durch eine geeignete Phasenanpassung der Frequenzkomponenten mithilfe von gechirpten Spiegeln erfolgt anschließend die eigentliche Kompression der Pulse. Eine effiziente Möglichkeit zur Erzeugung zusätzlicher Frequenzkomponenten ist die Fokussierung der Pulse in eine mit Edelgas gefüllte Hohlfaser [23]. Die im Fokus generierten Intensitäten führen zum optischen Kerr-Effekt, der die Ursache für die Erzeugung zusätzlicher Frequenzen durch Selbstphasenmodulation ist. Weitere Effekte, die auftreten und die Generation neuer Frequenzkomponenten beeinflussen, sind Selbstaufsteilung, Selbstfokussierung und ionisationsinduzierte Blauverschiebung.

• Optischer Kerr-Effekt

Betrachten wir ein isotropes Medium, in dem die Polarisation parallel zum elektrischen Feld induziert wird, ist die Suszeptibilität χ ein Skalar. Für eine Welle, der Form

$$E(t) = E_0(\omega) \cdot e^{i\omega t} + c.c., \qquad (2.42)$$

nimmt die nichtlineare Polarisation dritter Ordnung die Form

$$P^{(3)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3(t)$$

= $\epsilon_0 \chi^{(3)} \left(E_0^3(\omega) \cdot e^{i3\omega t} + 3 |E_0(\omega)|^2 E_0(\omega) \cdot e^{i\omega t} + c.c. \right)$ (2.43)

an. Demnach besitzt $P^{(3)}$ Komponenten, die mit der Frequenz ω schwingen, und zur Polarisation bei der Frequenz ω beitragen. Gemeinsam mit der linearen Polarisation (2.24) ergibt sich für die Polarisation bei der Frequenz ω

$$P(\omega) = \epsilon_0 \left(\chi^{(1)} + 3\chi^{(3)} |E_0(\omega)|^2 \right) E_0(\omega).$$
(2.44)

Da für den Zusammenhang zwischen dem elektrischen Feld E und der Intensität I einer Welle $I = \frac{1}{2}\epsilon_0 n_0 c_0 |E|^2$ gilt, folgt aus (2.44) eine Intensitätsabhängigkeit des Brechungsindexes:

$$n = n_0 + n_2 \cdot I \tag{2.45}$$

mit $n_2 = 6\chi^{(3)}/n_0\epsilon_0c_0$. Dieses Auftreten eines zusätzlichen, intensitätsabhängigen Terms im Brechungsindex eines Mediums, das von intensiver elektromagnetischer Strahlung durchlaufen wird, wird als optischer Kerr-Effekt bezeichnet.

 $\bullet \ Selbst phase n modulation$

Betrachtet man die Auswirkungen des optischen Kerr-Effekts auf ultrakurze Pulse (2.4), ist leicht ersichtlich, dass die zeitabhängige Intensitätseinhüllende des Pulses eine Zeitabhängigkeit des Brechungsindexes (2.45) nach sich zieht [15, S. 47],

$$n(t) = n_0 + n_2 \cdot I(t). \tag{2.46}$$

Über die Wellenzahl

$$k(t) = \omega_0 n(t)/c \tag{2.47}$$

überträgt sich diese Zeitabhängigkeit gemäß Gleichung (2.11) auf den Phasenterm

$$\phi(t,z) = -\frac{\omega_0 z}{c} (n_0 + n_2 I(t)).$$
(2.48)

Die instantane Frequenz, die wir in Gleichung (2.19) als erste zeitliche Ableitung der Phase $\Phi(t) = \omega_0 + \phi(t)$ definiert haben, ist damit in diesem Fall durch

$$\omega(t) = \omega_0 - \frac{\omega_0 z}{c} n_2 \frac{\partial I(t)}{\partial t}$$
(2.49)

gegeben. Daraus ist ersichtlich, dass sich, für einen positiven nichtlinearen Brechungsindex n_2 in der ansteigenden Flanke des Pulses neue niedrige Frequenzen (rot) und in der abfallenden Flanke neue hohe Frequenzen (blau) bilden. Dieser Prozess wird Selbstphasenmodulation (SPM) genannt. Die SPM ist kein dispersiver Effekt² [15, S. 47], der Puls behält also seine ursprüngliche zeitliche Einhüllende und erhält (für $n_2 > 0$) einen Up-Chirp. Die neu erzeugten Frequenzen sind nicht mit den Frequenzen, aus denen sich der ursprüngliche Puls zusammensetzt, in Phase.

• Selbstaufsteilung

Die Intensitätsabhängigkeit des Brechungsindexes $n(\omega, I(t))$ infolge des optischen Kerr-Effekts führt, neben der oben beschriebenen SPM, über (2.47) zu einer Abhängigkeit der Gruppengeschwindigkeit $v_G = \left(\left(\frac{\partial k}{\partial \omega} \right) \right|_{\omega_0}^{-1}$ von der Intensität,

²Da SPM bei der Propagation des Pulses durch dispersive Medien erfolgt, läuft der Puls infolge seines verbreiterten Spektrums bei der weiteren Propagation durch das Medium jedoch stärker auseinander, als ein nicht-selbstphasenmodulierter Puls [15, S. 48].

$$v_G = \left(\left. \frac{1}{c} \frac{\partial(\omega n_0(\omega))}{\partial \omega} \right|_{\omega_0} + \left. \frac{1}{c} \frac{\partial(\omega n_2(\omega)I(t))}{\partial \omega} \right|_{\omega_0} \right)^{-1}.$$
 (2.50)

Eine größere Intensität führt demnach (für $n_2 > 0$) zu einer geringeren Gruppengeschwindigkeit, sodass intensivere Teile des Pulses sich langsamer bewegen als weniger intensive Teile. Aufgrund ihrer geringeren Gruppengeschwindigkeit, rutschen die intensiven Pulsanteile im zeitlichen Verlauf des Pulses nach hinten. Der Effekt, den dies auf einen Gaußpuls hat, ist ein Abflachen der ansteigenden Flanke, und ein Steilerwerden der abfallenden Flanke - daher wird dieser Effekt als Selbstaufsteilung oder englisch *Self-steepening* bezeichnet. Er wurde beispielsweise in Ref. [24] für die Propagation durch optische Glasfasern vermessen. Für eine mathematische Behandlung des Sachverhalts soll hier auf Ref. [14, S. 197] verwiesen werden.

Die Selbstaufsteilung eines Pulses hat wiederum Auswirkungen auf die Selbstphasenmodulation, die dieser erfährt. Da diese von Intensitäts*änderungen* bedingt wird, reagiert sie empfindlich auf die durch Selbstaufsteilung enstehende Asymmetrie der Pulsflanken. Das resultierende Spektrum wird ebenfalls asymmetrisch; es werden mehr blaue Anteile zusätzlich erzeugt [25].

• Selbstfokussierung

Analog zu der durch den optischen Kerr-Effekt vermittelten Zeitabhängigkeit des Brechungsindexes (vgl. Abschnitt *Selbstphasenmodulation*), führt der optische Kerr-Effekt auch zu einer Ortsabhängigkeit des Brechungsindexes, die von der räumlichen Intensitätsverteilung I(r) des Pulses bestimmt wird,

$$n(r) = n_0 + n_2 I(r). (2.51)$$

Für Ortsprofile, die, wie beispielsweise ein Gaußprofil, innen eine höhere Intensität aufweisen als außen, und positives n_2 des Propagationsmediums, hat dies zur Folge, dass der Brechungsindex (2.51) in Richtung der Strahlmitte zunimmt. Das Medium unter Einfluss des intensiven Pulses fungiert in diesem Fall als fokussierende Linse [26]. Man spricht daher von Selbstfokussierung oder dem Kerr-Linsen-Effekt. Es ist möglich, eine kritische Leistung $P_{krit.}$ anzugeben, ab der tatsächlich eine Fokussierung beobachtbar ist,

$$P_{krit.} = \alpha \frac{\lambda_0^2}{n_0 n_2}.$$
(2.52)

Hierbei bezeichnet λ_0 die Trägerwellenlänge und α eine von den Materialparametern unabhängige Konstante, deren Wert in Ref. [18, S. 329] als $\alpha = \pi (0, 61)^2/8$ angegeben wird. In Ref. [27] wird α für die Propagation in hohlen Wellenleitern für verschiedene Strahlprofile berechnet, und die festgestellten Werte liegen ebenfalls bei etwa 0,15.

Für $P = P_{krit.}$ propagiert der Strahl mit konstantem Durchmesser durch das Medium. Man spricht in diesem Fall von *Self-trapping*. Unterhalb von $P_{krit.}$ dominiert die beugungsbegrenzte Divergenz eines Strahls über den fokussierenden Effekt der Kerr-Linse.

Erstebenswert für die Hohlfaserkompression ist der Zustand eines kollimierten Strahls bei $P = P_{krit.}$ Für Gase ist der nichtlineare Brechungsindex n_2 proportional zum Druck p [28]. Dies ermöglicht eine Optimierung der Strahldivergenz, und damit der Transmission durch die Faser, durch Regulierung des Faserdrucks.

• Ionisationsinduzierte Blauverschiebung

Ultrakurze Pulse generieren bei der Propagation in einer Hohlfaser im Füllgas Intensitäten im Bereich von 10^{14} bis 10^{15} W/cm². Diese Intensitäten reichen aus, um aus dem Edelgas Elektronen durch Tunnelionisation herauszulösen (vgl. Abschnitt 2.2.1). Die herausgelösten Elektronen formen ein Plasma, das den Brechungsindex des Gases bei der mittleren Trägerfrequenz des Pulses ω_0 um $\Delta n_P(t)$ reduziert, wobei

$$\Delta n_P(t) \approx -\frac{\omega_P^2(t)}{2\omega_0^2} \tag{2.53}$$

mit der Plasmafrequenz

$$\omega_P(t) = \sqrt{\frac{4\pi e^2 n_e(t)}{m_e}}.$$
(2.54)

Dabei bezeichnen e und m_e die Ladung und die Masse des Elektrons, und $n_e(t)$ die Dichte der vom Laserpuls erzeugten freien Elektronen [29, 30].

Da Gasatome ionisiert werden, solange das Gas sich unter dem Einfluss des Pulses befindet, nimmt die Dichte der in einem vom Puls durchlaufenen Gasvolumen erzeugten Elektronen $n_e(t)$ über den zeitlichen Verlauf des Pulses monoton zu. Dies bedeutet, dass auch die Verschiebung $|\Delta n_P(t)|$ monoton mit der Zeit zunimmt und somit der Brechungsindex des Gases, den der Puls erfährt, monoton mit dem zeitlichen Verlauf des Pulses abfällt.

Über (2.47) und (2.11) wirkt sich dies auf die Phase des Pulses aus, und es ergibt sich, abhängig von der Länge z des durchlaufenen, ionisierten Gasvolumens eine Phasenverschiebung von [30]

$$\phi_P(t) = \frac{\omega_0 \Delta n_P(t)}{c} \cdot z. \tag{2.55}$$

Nach (2.19) bedingt die zeitabhängige Phasenverschiebung eine Änderung der instantanen Frequenz um

$$\Delta\omega \approx -\frac{\partial\phi_P(t)}{\partial t} = -\frac{\omega_0 z}{c} \cdot \frac{\partial(\Delta n_P(t))}{\partial t}.$$
(2.56)

Da die Elektronendichte $n_e(t)$ über den gesamten Puls zunimmt, gilt

$$\frac{\partial(\Delta n_P(t))}{\partial t} < 0, \tag{2.57}$$

und damit

$$\Delta \omega > 0. \tag{2.58}$$

Es erfolgt also für den gesamten Puls eine Verschiebung zu höheren Frequenzen. Man spricht daher von ionisationsinduzierter Blauverschiebung [29].

Räumlich wirkt die ionisationsinduzierte Reduktion des Brechungsindex auf ein Gaußprofil wie eine defokussierende Linse, da die intensiveren zentralen Teile des Strahls einen niedrigeren Brechungsindex sehen, als die äußeren Teile (vgl. Abschnitt *Selbstfokussierung*).

2.1.4. Autokorrelation

Die zeitliche Auflösung in Pump-Probe-Experimenten ist durch die Dauer der beteiligten Pulse bestimmt (vgl. Abschnitt 2.5). Da die Propagation durch Medien, wie in Abschnitt 2.1.2 gezeigt, einen großen Einfluss sowohl auf die Einhüllende als auch auf die Trägerwelle kurzer Pulse hat, ist es entscheidend, die Pulsdauer an einer Stelle zu bestimmen, an der all diejenigen Dispersionseinflüsse, die auch im Pump-Probe-Experiment existieren, berücksichtigt werden; idealerweise erfolgt die Pulsdauerbestimmung direkt in der Wechselwirkungszone des Pump-Probe-Experiments.

Eine Bestimmung der Pulsdauer mithilfe einer Kombination aus herkömmlicher Elektronik und einer Photodiode ist nur für Pulsdauern oberhalb einiger zehn Nanosekunden möglich. Die Pulse aus modengekoppelten Lasersystemen hingegen, wie im Rahmen dieser Arbeit verwendet, haben typischerweise Pulsdauern von einigen zehn Femtosekunden. Für die Bestimmung von Pulsdauern dieser Größenordnung gibt es verschiedene Methoden, von denen eine die Abtastung des Pulses mit sich selbst ist. Man spricht in diesem Fall von einer Autokorrelation. Da die Autokorrelation ohne die Erzeugung und Charakterisierung eines kürzeren Referenzpulses auskommt, ist sie bei der Arbeit mit ultrakurzen Pulsen häufig praktisch leichter realisierbar als die vergleichbare Methode der Kreuzkorrelation (Abtastung des Pulses mit einem kürzeren Referenzpuls).

Es gibt verschiedene Ansätze für Autokorrelationsexperimente, die jeweils unterschiedlich viel Information über den untersuchten Puls liefern. Sie sollen im Folgenden kurz zusammengefasst werden. Die Darstellung folgt Ref. [14].

Feldautokorrelation

Die simpelste Herangehensweise ist die Feldautokorrelation. Sie basiert auf einem Michelson-Interferometer, wie in Abbildung 2.5 gezeigt. Hierbei wird der Puls mithilfe eines Strahlteilers in zwei gleiche Kopien, $E(t - \tau)$ und E(t), aufgespalten. Diese laufen über jeweils einen Spiegel, wobei eine Kopie durch eine veränderliche Spiegelposition mit einem variablen Zeitversatz τ versehen wird, um anschließend im Strahlteiler wieder mit der anderen



Abbildung 2.5.: Schematische Darstellung eines Michelson-Interferometers.

Kopie zusammengeführt zu werden. Das überlagerte Signal, $E(t - \tau) + E(t)$, läuft kollinear auf einen Detektor. Dieser hat eine im Vergleich zur Pulsdauer lange Reaktionszeit, sodass das gemessene Signal das Zeitintegral über die eingestrahlte Pulsintensität ist:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} I_{Feld}(t,\tau) dt = \frac{\epsilon_0 cn}{T} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{t-\frac{T}{2}}^{t+\frac{T}{2}} |E(t'-\tau) + E(t')|^2 dt' dt.$$
(2.59)

Setzt man für $E(t - \tau)$ und E(t) Pulse der Form (2.4) ein, heben sich alle resultierenden, mit $2\omega_0$ oszillierenden Terme aufgrund von $\int_{t-\frac{T}{2}}^{t+\frac{T}{2}} e^{im\omega_0 t'} dt' = 0$ (mit m = 1, 2, ...) in der Integration auf. Wird überdies davon ausgegangen, dass sich die Einhüllende über eine Periode der Trägerwelle T nur vernachlässigbar ändert, kann für die verbleibenden Terme auf die Mittelung über die Periodendauer T verzichtet werden³ und man erhält den vereinfachten Ausdruck

$$\int_{-\infty}^{+\infty} I_{Feld}(t,\tau) dt = \frac{\epsilon_0 cn}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} |E_0(t)|^2 + |E_0(t-\tau)|^2 + |E_0(t)E_0(t-\tau)\exp(i\omega_0\tau) + E_0^*(t)E_0(t-\tau)\exp(-i\omega_0\tau) dt. \quad (2.60)$$

Die ersten zwei Terme entsprechen dem Signal der beiden Einzelpulse ohne Überlapp. Die Terme sind identisch, da über die gesamte Zeitachse integriert wird, und so der Zeitversatz τ im zweiten Term nicht ins Gewicht fällt. Die letzten beiden Terme hängen auch nach Ausführen der Integration noch vom Zeitversatz τ der beiden Pulse ab. Unter Verwendung der Korrelationsfunktion erster Ordnung von $E_0(t)$ [15, S. 186],

$$\Gamma_{E_0}(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} E_0(t) E_0^*(t-\tau) dt, \qquad (2.61)$$

können wir (2.60) umschreiben,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} I_{Feld}(t,\tau) dt = \epsilon_0 cn \Gamma_{E_0}(0) \left(1 + \frac{\Gamma_{E_0}(\tau) e^{i\omega_0 \tau} + \Gamma_{E_0}^*(\tau) e^{-i\omega_0 \tau}}{2\Gamma_{E_0}(0)} \right)$$

= $\epsilon_0 cn \Gamma_{E_0}(0) \left(1 + G_1(\tau) \right).$ (2.62)

³Diese Annahme ist für die hier verwendeten Wellenlängen und Pulsdauern berechtigt, vgl. Kap. 4.

Die Fouriertransformierte der normierten Korrelation $G_1(\tau)$ entspricht der spektralen Intensität des Pulses

$$F(G_1(\tau)) = \frac{1}{2\Gamma_{E_0}(0)} \left[\left| \tilde{E}_0(\omega - \omega_0) \right|^2 + \left| \tilde{E}_0(\omega + \omega_0) \right|^2 \right].$$
 (2.63)

Die reelle Funktion (2.63) enthält keine Information über die Phase des elektrischen Feldes, sie liefert lediglich die gleiche Information wie ein Spektrometer. Zur Pulsdauerbestimmung eignet sich die Feldautokorrelation demnach nur, wenn der Puls Fourierlimitiert und die Pulsform bekannt ist. Eine Simulation, die dies sehr gut veranschaulicht, ist in der im Rahmen dieser Arbeit betreuten Masterarbeit von Matthias Hornig [31] zu finden.

Autokorrelation höherer Ordnung

Da die Feldautokorrelation aufgrund der oben genannten Einschränkungen in der Realität i.A. nicht zur Pulsdauerbestimmung geeignet ist, soll nun beschrieben werden, inwieweit die benötigten Informationen aus Autokorrelationen höherer Ordnung gewonnen werden können. In diesem Abschnitt wird zunächst auf die interferometrische Autokorrelation zweiter Ordnung, und anschließend auf die intensiometrische Autokorrelation zweiter Ordnung eingegangen. Der experimentelle Zugang zu Korrelationsfunktionen höherer Ordnung kann durch Ausnutzung von Multiphotonenprozessen erfolgen [15, S. 187]. Beispiele für solche Prozesse sind die Erzeugung der zweiten Harmonischen in einem geeigneten nichtlinearen Kristall oder auch die Multiphotonenionisation eines Atoms oder Moleküls.



Abbildung 2.6.: Skizze eines Aufbaus für eine interferometrische Autokorrelation 2. Ordnung (a) und für eine intensiometrische Autokorrelation 2. Ordnung (b).

• Interferometrische Autokorrelation zweiter Ordnung

Erweitert man den in Abbildung 2.5 gezeigten Aufbau um einen Kristall zur Erzeugung der zweiten Harmonischen sowie einen Filter, der nur das frequenzverdoppelte Licht transmittiert, und platziert diese vor dem Detektor, wie in Abbildung 2.6 (a) dargestellt, erhält man einen simplen Aufbau für eine interferometrische Autokorrelation zweiter Ordnung. Wie in der oben beschriebenen Feldautokorrelation werden die mit einem relativen Zeitversatz τ versehenen Pulse, E(t) und $E(t - \tau)$, mithilfe eines Strahlteilers wieder zusammengeführt. Das überlagerte Feld, $E(t) + E(t - \tau)$, trifft anschließend auf den Kristall zur Frequenzverdopplung. Für das elektrische Feld der im Kristall erzeugten zweiten Harmonischen gilt

$$E_{2.Harm.}(t,\tau) \propto (E(t-\tau) + E(t))^2$$
. (2.64)

Da die Fundamentale den zwischen Kristall und Detektor befindlichen Filter nicht passieren kann, trifft nur die zweite Harmonische auf den Detektor. Unter Berücksichtigung der langen Reaktionszeit des Detektors, die dazu führt, dass das zeitliche Integral der ankommenden Pulsintensität gemessen wird (vgl. Abschnitt Feldautokorrelation), gilt entsprechend für das gemessene Signal

$$\int_{-\infty}^{+\infty} I_{FR,2}(t,\tau) dt \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{t-\frac{T}{2}}^{t+\frac{T}{2}} |E_{2.Harm.}(t',\tau)|^2 dt' dt$$
$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{t-\frac{T}{2}}^{t+\frac{T}{2}} \left| (E(t'-\tau) + E(t'))^2 \right|^2 dt' dt.$$
(2.65)

Berücksichtigen wir $\int_{t-\frac{T}{2}}^{t+\frac{T}{2}} e^{im\omega_0 t'} dt' = 0$, für m = 1, 2, ..., und machen die Näherung einer sich nur langsam ändernden Einhüllenden, die es uns erlaubt, die Mittelung über eine Periode des elektrischen Feldes zu vernachlässigen (vgl. Abschnitt Feld-autokorrelation), können wir (2.64) als

$$\int_{-\infty}^{+\infty} I_{FR,2}(t,\tau) dt$$

$$\propto \frac{1}{16} \int_{-\infty}^{+\infty} \left| |E_0(t)|^2 + |E_0(t-\tau)|^2 + \left(E_0(t) E_0^*(t-\tau) e^{i\omega_0\tau} + c.c. \right) \right|^2 dt$$

$$= \frac{1}{16} \int_{-\infty}^{+\infty} \underbrace{2 |E_0(t)|^4}_{\text{unabh.v.}\tau} + \underbrace{4 |E_0(t)|^2 |E_0(t-\tau)|^2}_{\propto G_2(\tau)}$$

$$+ \left[\left(\underbrace{2 \left(|E_0(t)|^2 + |E_0(t-\tau)|^2 \right) E_0(t) E_0^*(t-\tau)}_{=F_1(\tau)} e^{i\omega_0\tau} + \underbrace{E_0^2(t) E_0^{*2}(t-\tau)}_{=F_2(\tau)} e^{i2\omega_0\tau} \right)_{=F_2(\tau)} + c.c. \right] dt$$
(2.66)

schreiben. Die Terme wurden entsprechend ihrer Abhängigkeit von dem Zeitversatz der beiden Pulse, τ , sortiert. Der erste Term ist nicht vom Zeitversatz τ abhängig; er entspricht dem von den beiden Einzelpulsen bereits ohne Überlapp erzeugten Zweite-Harmonischen-Signal und bildet in der interferometrischen Autokorrelation einen Untergrund. Mit $|E_0(t)|^2 \propto I(t)$ ist der zweite Term proportional zur normierten Korrelationsfunktion zweiter Ordnung,

$$G_{2}(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{I(t)I(t-\tau)}{I^{2}(t)} dt \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{|E_{0}(t)|^{2} |E_{0}(t-\tau)|^{2}}{|E_{0}(t)|^{4}} dt.$$
 (2.67)

Aufgrund des Betragsquadrates verschwindet der in $E_0(t)$ enthaltene Phasenterm, sodass $G_2(\tau)$, und damit der zweite Term in (2.66), ausschließlich durch die Einhüllenden der beteiligten Pulse bestimmt wird. Da $E_0(t)$ und $E_0^*(t)$ im dritten und vierten Term in (2.66) auch außerhalb des Betragsquadrates auftreten, enthalten $F_1(\tau)$ und $F_2(\tau)$ jeweils Informationen zur Phase, die Rückschlüsse auf Chirp und tatsächliche Form des Pulses ermöglichen. Da $F_1(\tau)$ und $F_2(\tau)$ mit ω_0 , bzw. $2\omega_0$, oszillieren, lassen sie sich im Frequenzraum leicht voneinander, wie auch von dem nicht-oszillierenden Anteil des Autokorrelationssignals, trennen. Die Phaseninformation in den Termen $F_1(\tau)$ und $F_2(\tau)$ ist redundant, sodass Kenntnis eines der beiden Terme ausreicht. Sind die Terme $G_2(\tau)$ und $F_2(\tau)$ bekannt, genügt es, zusätzlich das Spektrum des Pulses, oder, äquivalent dazu, die Korrelationsfunktion erster Ordnung, $G_1(\tau)$, zu messen, um den Puls rekonstruieren zu können [32]. Die Rekonstruktion kann in diesem Fall ohne Annahmen erfolgen und ist bis auf eine mögliche Zeitinversion eindeutig.

• Intensitätsautokorrelation

Abbildung 2.6(b) zeigt beispielhaft einen Aufbau zur Intensitätsautokorrelation zweiter Ordnung. Der Puls wird wie beim Michelson-Interferometer mithilfe eines Strahlteilers in zwei gleiche Kopien, E(t) und $E(t - \tau)$, gespalten. Die am Strahlteiler reflektierte Kopie $E(t - \tau)$ wird auf eine aus zwei Spiegeln bestehende Verzögerungseinheit gelenkt, mit der ein veränderlicher Zeitversatz τ beigebracht wird. Die transmittierte Kopie E(t) wird an einem einzelnen Spiegel reflektiert und zurück auf den Strahlteiler gelenkt, von wo aus sie im rechten Winkel weiterpropagiert. So laufen beide Strahlen parallel auf eine Linse zu, die sie unter einem Winkel in ein nichtlineares Medium, im hier gezeigten Beispiel in einen Kristall zur Erzeugung der zweiten Harmonischen, fokussiert.

Das von nur einem der beiden Pulse erzeugte frequenzverdoppelte Licht, $\propto |E_0(t)|^2$, bzw. $\propto |E_0(t-\tau)|^2$, propagiert unter dem Winkel weiter, unter dem der Puls in den Kristall eingetreten ist und kann daher leicht mithilfe einer entsprechenden geometrischen Vorrichtung (z.B. Irisblende o.Ä.) abgefangen werden. In dem Fall fällt der konstante Term in Gleichung (2.66) weg, und die gemessene Autokorrelation ist frei von dem Hintergrundsignal der Einzelpulse.

Das von beiden Pulsen gemeinsam erzeugte frequenzverdoppelte Signal verlässt den Kristall aufgrund der Impulserhaltung in Richtung der Winkelhalbierenden der beiden Einzelsignale und propagiert ungehindert bis zum Detektor. Infolge der nicht-kollinearen Geometrie werden allerdings auch die oszillierenden Terme aus (2.66) rausgemittelt [17], sodass lediglich der von den Pulseinhüllenden bestimmte Anteil $\propto G_2(\tau)$ gemessen wird,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} I_{Int,2}(t,\tau) dt \propto \int_{-\infty}^{+\infty} |E_0(t)|^2 |E_0(t-\tau)|^2 dt \propto \int_{-\infty}^{+\infty} I(t)I(t-\tau) dt. \quad (2.68)$$

Die Intensitätsautokorrelation ist damit eine Methode, die, anders als die Feldautokorrelation, die Bestimmung der Pulsdauer sowohl für ungechirpte als für gechirpte Pulse ermöglicht, wenn eine Pulsform angenommen wird. Allerdings ist es nicht möglich, anhand der Intensitätsautokorrelation eine Aussage über den Chirp oder die tatsächliche Form des Pulses zu treffen.

Wird anstelle der Erzeugung der zweiten Harmonischen eine Nichtlinearität höherer Orndung n (mit n > 2) für die Intensitätsautokorrelation genutzt, wie beispielsweise eine n-Photonen-Ionisation eines Atoms, gilt für das gemessene Signal die verallgemeinerte Formel

$$\int_{-\infty}^{+\infty} I_{Int,n}(t,\tau) dt \propto \int_{-\infty}^{+\infty} I(t) I^{n-1}(t-\tau) dt.$$
(2.69)

Für n > 2 hat das Autokorrelationssignal (2.69) die gleiche Symmetrie wie der vermessene Puls [14, S. 459]. Ein weiterer Vorteil bei der Nutzung höherer Nichtlinearitäten ist, dass die 'Abtastfunktion' I^{n-1} mit größerem n schmaler wird, und so die Form der Autokorrelationsspur sich der des Pulses immer weiter annähert [14, S. 459].

• Interferometrische Autokorrelation dritter Ordnung

Die Bestimmung der Pulsdauer der im Rahmen dieser Arbeit erzeugten Dritte-Harmonischen-Pulse erfolgt mithilfe einer Autokorrelation dritter Ordnung (vgl. Abschnitt 4.2.3). Im Folgenden sollen daher die für die Auswertung dieser Art von Autokorrelation benötigten Formeln zusammengefasst werden.

Bei der interferometrischen Autokorrelation dritter Ordnung ergibt sich das vom Detektor gemessene Signal, analog zu (2.65), als

$$\int_{-\infty}^{+\infty} I(t,\tau)_{FR,3} dt \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{t-\frac{T}{2}}^{t+\frac{T}{2}} \left| \left(E(t'-\tau) + E(t') \right)^3 \right|^2 dt' dt.$$
(2.70)

Wie in den vorangegangenen Abschnitten ist dabei zu beachten, dass Terme, die mit der Trägerfrequenz ω_0 oder einem ihrer Vielfachen oszillieren, aufgrund des Zusammenhangs $\int_{t-\frac{T}{2}}^{t+\frac{T}{2}} e^{im\omega_0 t'} dt' = 0$, für m = 1, 2, ..., bei der Integration über die Periodendauer T verschwinden. Wir gehen überdies davon aus, dass sich die Einhüllende des Pulses über eine Periodendauer T nur vernachlässigbar ändert und verzichten daher auf die Mittelung der Einhüllenden über T. Damit vereinfacht sich das detektierte Autokorrelationssignal für Pulse der Form (2.4) zu

$$\int_{-\infty}^{+\infty} I_{FR,3}(t,\tau) dt$$

$$\propto \frac{5}{16} \int_{-\infty}^{+\infty} |E_0(t)|^6 + |E_0(t-\tau)|^6 + 9 |E_0(t)|^4 |E_0(t-\tau)|^2 + 9 |E_0(t)|^2 |E_0(t-\tau)|^4 dt$$

$$+ \frac{15}{16} \left[e^{i\omega_0\tau} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} E_0(t) E_0^*(t-\tau) \left(|E_0(t)|^4 + 3 |E_0(t)|^2 |E_0(t-\tau)|^2 + |E_0(t-\tau)|^4 \right) dt + c.c.$$

$$+ \frac{15}{16} \left[e^{i2\omega_0\tau} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} E_0^2(t) E_0^{*2}(t-\tau) \left(|E_0(t)|^2 + |E_0(t-\tau)|^2 \right) dt + c.c. \right]$$

$$+ \frac{5}{16} \left[e^{i3\omega_0\tau} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} E_0^3(t) E_0^{*3}(t-\tau) dt + c.c. \right].$$
(2.71)

Wie im Fall der interferometrischen Autokorrelation zweiter Ordnung sind die Terme nach ihrer Abhängigkeit vom Zeitversatz τ sortiert. Die nicht-oszillierenden Terme unterteilen sich in das Hintergrundsignal $\propto 2 \int_{-\infty}^{+\infty} E_0(t) dt$, das die beiden Einzelpulse bereits ohne Überlapp im nichtlinearen Medium erzeugen, und die Intensitätsautokorrelation dritter Ordnung.

2.2. Photoionisation

Trifft ein Photon auf ein Elektron in einem Atom oder einem Molekül, so kann es von diesem absorbiert werden. Abhängig von der Energie $\hbar\omega$ des Photons führt dies zu einer Anregung des Elektrons in einen energetisch höher gelegenen gebundenen Zustand oder, wenn die Photonenenergie $\hbar\omega$ der Bindungsenergie $E_B(C')$ des Elektrons entspricht oder diese übersteigt, zur Photoionisation, d.h. zur Herauslösung des Elektrons aus seiner Bindung im Atom oder Molekül. Das Elektron wird in diesem Fall als Photoelektron mit der kinetischen Energie

$$E_{kin} = \hbar\omega - E_B(C') \tag{2.72}$$

emittiert. Dieser Prozess ist schematisch in Abbildung 2.7a) dargestellt. Die Bindungsenergie des am schwächsten gebundenen Elektrons wird als das Ionisationspotential I_p eines Atoms oder Moleküls bezeichnet. Die Ionisationspotentiale der Elemente bewegen sich im Bereich < 25 eV [33], tieferliegende Schalen können hingegen Bindungsenergien von mehr als 10⁵ eV aufweisen [34], sodass zur Ionisation in den Valenzschalen für gewöhnlich Photonen mit Wellenlängen im UV- oder noch kurzwelligeren Spektralbereich benötigt werden. Die Ionisation tiefer liegender Schalen ist für bestimmte Elemente mit Wellenlängen im XUV-Bereich möglich.

Wird ein Elektron aus einer inneren Schale herausgelöst, so kann das entstandene Loch durch ein weniger stark gebundenes Elektron aufgefüllt werden, wie in Abbildung 2.7b), 2.) gezeigt. Die frei werdende Energie entspricht der Energiedifferenz zwischen den beiden beteiligten Zuständen, $\Delta E = E_B(C') - E_B(C'')$. Sie kann in Form eines Photons entsprechender Energie abgegeben werden, was zu diskreten, elementspezifischen Emissionslinien führt. Alternativ kann die überschüssige Energie in einem strahlungslosen Prozess auf ein weiteres Elektron übertragen werden. Ist die Bindungsenergie dieses Elektrons kleiner als die frei gewordene Energie ΔE , so wird es in einem sekundären Ionisationsvorgang



Abbildung 2.7.: Photoionisation. a) Das Innerschalenelektron e_1 mit der Bindungsenergie $E_B(C')$ wird durch ein Photon der Energie $\hbar\omega$ aus der Bindung herausgelöst und als Photoelektron emittiert (1.). b) Das entstandene Innerschalenloch kann durch ein Elektron aus einer weiter außen liegenden Schale mit der Bindungsenergie $E_B(C'')$ aufgefüllt werden (2.). Die dadurch frei werdende Energie kann entweder in Form eines Photons der Energie $E_{char.} = E_B(C') - E_B(C'')$ emittiert werden (nicht dargestellt), oder strahlungslos auf ein weiteres Elektron e_2 übertragen werden, das das Atom im Anschluss als Augerelektron mit der Energie $E_{Auger} \approx [E_B(C') - E_B(C'')] - E_B(C''')$ verlässt (3.).

emittiert (Abbildung 2.7b), 3.)). Dieser Prozess wird Augereffekt genannt, das emittierte Elektron wird als Augerelektron bezeichnet. Seine kinetische Energie ergibt sich zu

$$E_{kin}(C'C''C''') = [E_B(C') - E_B(C'')] - E_B(C''')_{C''}.$$
(2.73)

Die Differenz $[E_B(C') - E_B(C'')]$ ist hierbei die Energie, die das System durch das Auffüllen der Innerschalenvakanz in C' mit einem Elektron aus C'' gewinnt. Für die Emission des Augerelektrons muss die Bindungsenergie $E_B(C''')_{C''}$ der Schale C''' in Beisein des Innerschalenlochs in C'' überwunden werden. $E_B(C''')_{C''}$ unterscheidet sich von der Bindungsenergie $E_B(C''')$ eines Elektrons der Schale C''' in einem System ohne Innerschalenloch in C'' um einen Term U(C''C'''') [35, S. 103]. Näherungsweise wird jedoch meist der Zusammenhang

$$E_{kin}(C'C''C''') \approx [E_B(C') - E_B(C'')] - E_B(C''')$$
(2.74)

verwendet.

Anhand der Gleichungen (2.73), bzw. (2.74), wird deutlich, dass die kinetische Energie eines Augerelektrons von der Wellenlänge des anregenden Photons unabhängig und demnach eine Eigenschaft des Atoms und dessen chemischer Umgebung ist [36, Kap. 11]. Dennoch ist die gemessene Augerlinie nicht beliebig scharf - sie weist ein Lorentz-Profil mit einer natürlichen Linienbreite Γ auf, die durch den exponentiellen Zerfall des Innerschalenlochs bestimmt ist, $\Gamma = \hbar/\tau$ (vgl. Abschnitt 2.4.4). Hierbei bezeichnet τ
die Lebensdauer des Lochzustands. Typische Werte für τ liegen zwischen wenigen Attosekunden und einigen zehn Femtosekunden [37]. Besonders kurze Lebensdauern weisen Löcher auf, die in sogenannten Coster-Kronig- oder Super-Coster-Kronig-Übergängen gefüllt werden. Dies sind Übergänge, bei denen das Photoelektron und eines der anderen beiden beteiligten Elektronen, oder, im Falle des Super-Coster-Kronig-Übergangs, alle drei beiteiligten Elektronen, aus der gleichen Schale stammen. Liegt die Bindungsenergie des initialen Innerschalenlochs unter 1 keV, dominiert der Augerprozess als Zerfallskanal deutlich gegenüber dem Zerfall unter Abstrahlung eines Photons. So zerfallen beispielsweise nur 0,2 % aller Löcher in der K-Schale von Kohlenstoffionen durch Röntgenemission [38].

Die Benennung von Augerelektronen erfolgt typischerweise über die Schalen der beteiligten Lochzustände, beispielsweise $KL_1L_{2,3}$. Dabei steht vorne die Schale, in der das Innerschalenloch erzeugt wird (K), mittig die Schale, aus der die Vakanz aufgefüllt wird (L_1) , und zuletzt die Schale, aus der das Augerelektron emittiert wird $(L_2 \text{ oder } L_3)$. Alternativ kann eine Benennung auch über die Orbitale erfolgen, in denen sich die Lochzustände, gekennzeichnet durch einen Exponenten -1, jeweils im Ausgangs- und im Endzustand befinden; für den obigen Fall wäre dies beispielsweise $1s^{-1} \rightarrow 2s^{-1}2p^{-1}$.

Der oben beschriebene Ionisationsprozess, bei dem ein Photon mit einem Elektron wechselwirkt und dieses aus seiner Bindung herauslöst, ist die einfachste Variante der Photoionisation. Sie wird auch als *direct knock-out* bezeichnet. Ebenfalls eine wichtige Rolle spielt ein Prozess, bei dem im Zuge der Wechselwirkung mit dem eingestrahlten Photon ein Elektron emittiert und ein weiteres in einen angeregten Zustand versetzt wird. Man spricht in diesem Fall von Ionisation mit Anregung oder *shake-up*. Da die Energie des Photons beim *shake-up*-Prozess zwischen den beiden Elektronen aufgeteilt wird, vermindert sich die kinetische Energie des emittierten Photoelektrons um die Anregungsenergie des zweiten Elektrons. Dies führt zu zusätzlichen diskreten Photolinien im Spektrum, die im Vergleich zur Hauptlinie weniger Elektronen enthalten und bei etwas niedrigeren kinetischen Energien liegen [36]. Diese Linien werden Satelliten genannt.

Findet in einem Atom, das in einem *shake-up*-Prozess einfach ionisiert wurde, ein Augerprozess statt, wird das Innerschalenloch durch das zuvor angeregte Elektron aufgefüllt. Dadurch steht mehr Energie für das Augerelektron zur Verfügung und dieses verlässt das Atom mit einer höheren Geschwindigkeit als im analogen Prozess ohne vorherigen *shake-up*. Entsprechend sind die so entstehenden Augersatelliten bei höheren kinetischen Energien als ihre zugehörige Hauptlinie angesiedelt.

Zusätzlich zu den aus einem *shake-up* im primären Ionisationsprozess resultierenden Augersatelliten, gibt es auch während des Augerprozesses selbst eine Wahrscheinlichkeit für die gleichzeitige Anregung eines zweiten Elektrons [39]. Die kinetische Energie des emittierten Augerelektrons vermindert sich in diesem Fall um die Anregungsenergie des zweiten Elektrons. Wird das zweite Elektron in einen höheren gebundenen Zustand angeregt, resultiert dies im Spektrum in diskreten Linien, die bei niedrigeren kinetischen Energien als die Haupt-Augerlinie liegen. Man spricht an dieser Stelle ebenfalls von *shakeup*. Wird das zweite Elektron ins Kontinuum angeregt, wird dies als *shake-off* bezeichnet. Da die Anregungsenergie des ins Kontinuum übergehenden Elektrons, anders als beim Übergang zwischen zwei gebundenen Zuständen, beliebige Werte annehmen kann, ergeben sich hieraus im Spektrum breite Banden bei kinetischen Energien unterhalb der Haupt-Augerlinie.

Im Gegensatz zu den klar definierten Linien, die für Augerübergänge in Atomen charakteristisch sind, sind Augerspektren in Molekülen häufig breite Strukturen. Grund hierfür ist eine Verbreiterung der beteiligten Energieniveaus infolge von Vibrationen, Rotationen, Ligandenfeldaufspaltung, oder Prädissoziationseffekten. Eine detaillierte Beschreibung kann in Refs. [40, S. 405ff] und [41, S. 455ff] gefunden werden.

Besitzt ein Augerelektron mehr kinetische Energie als das primäre Photoelektron, kann es zu einer Wechselwirkung zwischen den beiden kommen. Überholt das Augerelektron das Photoelektron während sich beide noch im Feld des zurückbleibenden Ions befinden, erfährt das Augerelektron zunächst ein zweifach ionisiertes Coulombpotential, und wechselt im Moment der Überholung in ein einfach ionisiertes effektives Coulombpotential, da das Ion dann vom Photoelektron abgeschirmt wird. Andersherum wechselt das Photoelektron von einem einfach ionisierten effektiven Coloumbpotential in ein zweifach ionisiertes Coloumbpotential. Dies kann zu Änderungen in der Energie und Winkelverteilung führen, wobei die Änderungen am größten sind, wenn die Wechselwirkung sehr nah am Ion stattfindet [42]. Dieser Effekt wurde erstmals in Ref. [43] beschrieben und ist seit 1974 als Post-collision interaction (PCI) bekannt [44].

Werden die primäre Ionisation und die Augeremission als zwei unabhängige Prozesse betrachtet, können die Übergangswahrscheinlichkeiten durch Störungstheorie ermittelt werden [36, S. 407]. Sollen Wechselwirkungen, wie z.B. PCI, berücksichtigt werden, muss die vereinheitlichte Theorie zur Augeremission bemüht werden [45].

2.2.1. Multiphotonenionisation und Tunnelionisation

Trifft ein intensiver Laserpuls auf ein Atom oder ein Molekül, so kann eine Ionisation auch dann erfolgen, wenn die Photonenenergie $\hbar\omega$ kleiner ist als das Ionisationspotential. Die Ionisation kann in diesem Fall auf zwei unterschiedliche Arten stattfinden: Bei der Multiphotonenionisation (MPI) absorbiert ein Elektron aufgrund des hohen Photonenflusses gleichzeitig ausreichend viele niederenergetische Photonen um seine Bindungsenergie E_B zu überwinden und sich aus dem Atom oder Molekül zu lösen. Bei der Tunnelionisation (TI) wird das bindende Coloumbpotential derart durch die hohe, lokale Feldstärke des Laserpulses deformiert, dass das Elektron durch das abgesenkte Potential ins Kontinuum tunneln kann. Beide Vorgänge sind in Abbildung 2.8 schematisch dargestellt.

Welcher der beiden Prozesse stattfindet, hängt von dem Ionisationspotential I_p des Atoms oder Moleküls und dem ponderomotiven Potential U_p seiner Elektronen im Laserfeld ab. Das ponderomotive Potential gibt die mittlere kinetische Energie eines Elektrons im Laserfeld an und ist durch [47]

$$U_p = \left\langle \frac{1}{2} m_e v^2(t) \right\rangle = \frac{e^2 E^2}{4m_e \omega_0^2} = \frac{e^2 I}{2c\epsilon_0 m_e \omega_0^2}$$
(2.75)



Abbildung 2.8.: Schematische Darstellung des Prinzips der Multiphotonenionisation (links) und der Tunnelionisation (rechts). Abbildung entnommen aus Ref. [46].

gegeben. Dabei bezeichnet v(t) die Geschwindigkeit des Elektrons, ω_0 ist die Zentralwellenlänge des Laserpulses, E seine elektrische Feldstärke und I seine Intensität. Der Keldysh-Parameter [47]

$$\gamma = \sqrt{\frac{I_p}{2U_p}} = \sqrt{\frac{2\omega_0^2 m_e I_p}{e^2 E^2}} \tag{2.76}$$

ist ein Maß dafür, welcher der beiden Ionisationsprozesse in einem atomaren oder molekularen System für eine bestimmte Laserintensität und Trägerfrequenz überwiegt. Ist $\gamma \ll 1$ findet die Ionisation hauptsächlich durch TI statt, ist $\gamma \gg 1$ dominiert die MPI.

Werden bei der MPI mehr Photonen absorbiert, als für die eigentliche Ionisation benötigt, wird die zusätzliche Energie von dem emittierten Elektron als kinetische Energie aufgenommen und es kommt zur Ionisation oberhalb der Schwelle, oder englisch Above-Threshold Ionization (ATI). Die Anzahl der zusätzlich absorbierten Photonen hängt von der Laserintensität ab [48]. Im Spektrum äußert sich die ATI in Form äquidistanter Maxima im Abstand der Laserphotonenenergie.

Ein ähnlicher Prozess kann stattfinden, wenn ein Atom oder Molekül im Beisein eines Laserpulses von einem XUV-Photon ionisiert wird (vgl. Abschnitt 2.2). Werden bei der Ionisation durch das XUV-Photon zusätzlich ein oder mehrere Laserphotonen absorbiert oder abgegeben, kommt es im Spektrum zu zusätzlichen Linien im Abstand der Laserphotonenenergie um die Photolinie herum. Diese zusätzlichen Linien werden als Seitenbänder bezeichnet.

2.3. Erzeugung hoher Harmonischer

Die Erzeugung hoher Harmonischer (HHG, von Englisch High-order harmonic generation) mittels nichtlinearer Frequenzvervielfachung ultrakurzer Laserpulse ist mittlerweile eine etablierte Technik, die die Generation hochkohärenter Strahlung in spektralen Bereichen von UV- bis zu weichem Röntgenlicht ermöglicht. Häufig erfolgt die Frequenzkonversion durch Fokussierung der Laserpulse in ein quasistatisches Edelgasmedium, wo Edelgaselektronen infolge der hohen Intensitäten von $10^{13} - 10^{15}$ W/cm² ihr Atom durch Tunnelionisation (TI) (vgl. Abschnitt 2.2.1) verlassen, und nach einer Beschleunigung im oszillierenden Laserfeld unter Emission eines hochenergetischen Photons wieder mit diesem rekombinieren (vgl. Abschnitt 2.3.1). Da die Laserintensitäten nur in den Bereichen um die maximale elektrische Feldstärke zur TI ausreichen, besitzen die resultierenden Harmonischen-Pulse typischerweise deutlich kürzere Pulsdauern als die in der Erzeugung verwendeten Laserpulse.

Die Harmonischen-Strahlung besitzt eine geringe Divergenz und propagiert kollinear mit der erzeugenden Laserstrahlung. Dabei weist der generierte Harmonischen-Kamm charakteristische Eigenschaften in Bezug auf auftretende Ordnungen und Form des Spektrums auf: Es werden nur ungerade Vielfache der fundamentalen Laserfrequenz ω_0 erzeugt, $\omega_q = q\omega_0$, mit der Ordnung q = 2(m + 1) (m = 1, 2, 3, ...) der Harmonischen, was in Abschnitt 2.3.1 näher erläutert wird. Die typische Form eines Hohe-Harmonischen-Spektrums in schematisch in Abbildung 2.9 gezeigt. Im Bereich der niederenergetischen Harmonischen fällt die Intensität mit zunehmender Ordnung exponentiell ab, die Harmonischen - Erzeugung zeigt in diesem Bereich ein störungstheoretisch erklärbares Verhalten. Auf den exponentiellen Abfall folgt ein breites Plateau, innerhalb dessen die Intensität der Ordnungen nahezu konstant ist. Das Plateau endet in einem abrupten Intensitätsabfall, dem sogenannten *Cut-off.* Die maximale erzeugbare Harmonischen-Energie ist durch [49]

$$E_{max} = \hbar\omega_{max} = I_p + 3,17 \cdot U_p \tag{2.77}$$

gegeben, wobei I_p das Ionisationspotential der Gasatome, und U_p das ponderomotive Potential (2.75) bezeichnet, welches die mittlere kinetische Energie der Elektronen im Laserfeld angibt. Dies bedeutet, dass für die Erzeugung hochenergetischer Harmonischer Gasmedien mit hohem Ionisationspotential, und hohe Laserintensitäten bei kleinen Trägerfrequenzen ω_0 von Vorteil sind.



Abbildung 2.9.: Schematische Darstellung eines Hohe-Harmonischen-Spektrums. Die Ordnungen besitzen den Abstand der zweifachen Trägerfrequenz der Fundamentalen ω_0 . Abbildung entnommen aus Ref. [10].

Die erstmalige Realisierung der Hohe-Harmonischen-Erzeugung im Experiment erfolgte in Refs. [50] and [51], in denen in einem Egelgasmedium XUV-Strahlung aus infraroten Laserpulsen erzeugt wurde. Zwischenzeitlich wurden in verschiedenen Experimenten Harmonische bis zur 5000. Ordnung [52], sowie Photonenenergien bis zu 3,5 keV [53], und Pulsdauern bis zu 67 as [54] generiert. Typische Konversionseffizienzen liegen im Bereich von 10^{-6} .

Die theoretische Beschreibung des HHG-Prozesses erfolgt in verschiedenen Modellen [55, 49, 56, 57]. An dieser Stelle soll das semiklassische 3-Stufen-Modell von P. Corkum [49] herangezogen werden, das viele Eigenschaften der HHG anhand der Einzelatomantwort auf ein starkes Laserfeld erklärt (vgl. Abschnitt 2.3.1). Da für eine effiziente Erzeugung hoher Harmonischer im Experiment die Phasenanpassung und verschiedene Effekte, die aus der Propagation der Harmonischen im Gasmedium resultieren, eine wichtige Rolle spielen, wird hierauf in Abschnitt 2.3.2 gesondert eingegangen.

2.3.1. 3-Stufen-Modell



Abbildung 2.10.: 3-Stufen-Modell der Hohe-Harmonischen-Erzeugung nach P. Corkum. Im ersten Schritt (a) verlässt das Elektron das Atom durch Tunnelionisation durch das im starken Laserfeld $E_L(t)$ abgesenkte Coulomb-Potential. Im zweiten Schritt (b) wird das Elektron im oszillierenden Laserfeld beschleunigt. Im dritten Schritt (c) erfolgt eine Rekombination mit dem Urspungsatom unter Aussendung eines Photons, dessen Energie ein ungradzahliges Vielfaches der Laserphotonenenergie ist. Abbildung entnommen aus Ref. [58].

Das 3-Stufen-Modell erklärt die Erzeugung hoher Harmonischer als eine Folge dreier sequentiell stattfindender Einzelschritte. Diese sind schematisch in Abbildung 2.10 dargestellt. Im ersten Schritt, 2.10(a), erfolgt zum Zeitpunkt t_T die Herauslösung eines Elektrons aus dem bindenden Coulomb-Potential des Edelgasatoms durch TI im starken Laserfeld $E_L(t)$ (vgl. Abschnitt 2.2.1). Die Bewegung des freigesetzten Elektrons im Laserfeld wird im zweiten Schritt, 2.10(b), unter Vernachlässigung des Potentials des zurückbleibenden Ions als die eines klassischen Teilchens beschrieben. Dieses wird im alternierenden Laserfeld zunächst vom Atom wegbeschleunigt und kann, abhängig von seinem Tunnelzeitpunkt t_T , nach dem Vorzeichenwechsel des elektrischen Feldes wieder in Richtung des Atoms zurückbeschleungigt werden. Im dritten Schritt, 2.10(c), ist bei linear polarisierter Laserstrahlung für Elektronen mit bestimmten Tunnelzeitpunkten nach einer halben Laserperiode T/2 eine Rekombination mit dem Ursprungsatom möglich. Gleichzeitig mit der Rekombination wird ein Photon emittiert, dessen Energie sich aus dem Ionisationspotential und der Energie, die das Elektron im Laserfeld aufgenommen hat, zusammensetzt. Für Harmonische im Bereich des Plateaus tragen zwei verschiedene Tunnelzeitpuntke $t_T = t_k$ und $t_T = t_l$ zum Harmonischenertrag bei einer Energie bei, die einer kurzen (k) und einer langen (l) Trajektorie des Elektrons im Laserfeld entsprechen. Konkurrierende Prozesse zur Rekombination sind die Herauslösung eines weiteren Elektrons durch Stoßionisation und die elastische Streuung des zurückkehrenden Elektrons am Ion.

Die Erzeugung ausschließlich ungerader Harmonischer folgt aus der zeitlichen Periodizität des Erzeugungsmechanismus. Wie oben erwähnt, reicht die Intensität des Laserpulses nur im Bereich um ein Feldmaximum aus, um eine TI der Gasatome (Schritt 1) zu bewirken. Ein Bereich ausreichender Intensität um ein Feldmaximum ist typischerweise wenige 100 as lang. Da die Feldmaxima mit einer Periode von T/2 auftreten, werden die XUV-Photonen in Form von Attosekunden-Pulszügen, bestehend aus Pulsen der entsprechenden Dauer, aus dem Atom emittiert. Eine Fouriertransformation eines solchen zeitlichen Pulszuges mit einem Pulsabstand von T/2 ergibt einen äquidistanten Frequenzkamm mit einem Frequenzabstand von $2\omega_0$, woraus mit der Fundamentalen-Frequenz von $1\omega_0$ direkt die Erzeugung ausschließlich ungerader Harmonischer folgt.

2.3.2. Propagationseffekte und Phasenanpassung

Um die Erzeugung von Harmonischen durch ein propagierendes Laserfeld in einem Gasvolumen zu beschreiben, reicht die Betrachtung der Einzelatomantworten im Rahmen des 3-Stufen-Modells 2.10 nicht aus, da makroskopische Effekte, wie Phasenanpassung oder Reabsorption, nicht erfasst werden.

Um diese Effekte zu berücksichtigen, müssen die Maxwell-Gleichungen, die die Propagation des Laserfelds und der Harmonischenfelder im Medium beschreiben, gelöst werden. In Ref. [59] wird eine vereinfachte Version dieser Gleichungen vorgestellt, die von der paraxialen Näherung, einer Intensitätseinhüllenden, die sich im Vergleich zur Oszillationsperiode des elektrischen Feldes nur langsam ändert, sowie, aufgrund der geringen Konversioneffizienzen, von einer konstanten Energie des Laserfeldes ausgeht. Mit diesen Annahmen lassen sich für die Propagation eines linear polarisierten elektromagnetischen Feldes in einem isotropen, global neutralen, nicht-magnetischen, dielektrischen Medium die gekoppelten Gleichungen [59]

$$\Delta_{\perp} E_0(\mathbf{r}, t) + 2ik_0(\mathbf{r}, t) \frac{\partial E_0(\mathbf{r}, t)}{\partial z} = 0$$

$$\Delta_{\perp} E_q(\mathbf{r}, t) + 2ik_q(\mathbf{r}, t) \frac{\partial E_q(\mathbf{r}, t)}{\partial z} = -\frac{q^2 \omega_0^2}{\epsilon_0 c^2} P_q^{NL}(\mathbf{r}, t) e^{i(qk_0 - k_q)z}$$
(2.78)

aufstellen. Dabei bezeichnen $E_0(\mathbf{r}, t)$ und k_0 die Einhüllende und den Wellenvektor des Laserfeldes, $E_q(\mathbf{r}, t)$ und k_q die entsprechenden Größen für das Feld der Harmonischen q-ter Ordnung, und z die Koordinate in Propagationsrichtung.

Der Quellterm für die Erzeugung der Harmonischen q-ter Ordnung ist die entsprechende Komponente der nichtlinearen Polarisation (vgl. Abschnitt 2.1.3) [59]

$$P_a^{NL}(\mathbf{r},t) = n_a(z,t)d_q(\mathbf{r},t).$$
(2.79)

Diese ergibt sich als Produkt der Atomdichte $n_a(z,t)$ und des gesamten atomaren Dipolmoments der q-ten Harmonischenordnung $d_q(\mathbf{r},t)$.

Reabsorption

Reabsorption ist ein wichtiger Propagationseffekt, der, solange der Anteil der ionisierten Atome im Gasmedium gering ist, entscheidend für die Verringerung des Harmonischenertrages verantwortlich ist. Reabsorption kann stattfinden, wenn die Energie der Harmonischenphotonen das Ionisationspotential der Gasatome übersteigt oder auch bei niedrigeren Photonenenergien als resonanter Prozess.

Dieser Effekt wird in den Propagationsgleichungen (2.78) durch den Imaginäranteil des Wellenvektors der Harmonischenordnung k_q erfasst, der für geringe Ionisationsanteile durch [59]

$$\operatorname{Im}(k_q) = \frac{\lambda_0}{q} r_e f_2 n_a = \frac{1}{2} n_a \sigma_q \tag{2.80}$$

gegeben ist. Dabei bezeichnet λ_0 die Trägerwellenlänge der Laserstrahlung, q die Harmonischenordnung, r_e den klassischen Elektronenradius, f_2 den Imaginäranteil des atomaren Streufaktors, n_a die Atomdichte, und σ_q den Photoionisationsquerschnitt.

Phasenanpassung

Besitzen Laserstrahlung und Harmonischen-Strahlung unterschiedliche Phasengeschwindigkeiten, ändert sich ihre relative Phase bei der Propagation durch das Medium und es kommt zu destruktiver Interferenz zwischen Teilwellen, die an unterschiedlichen Positionen im Medium generiert werden. Daher hat die Phasenanpassung zwischen der fundamentalen und der Harmonischen-Strahlung ebenfalls einen entscheidenden Einfluss auf die Effizienz der Harmonischen-Erzeugung.

Die Phasenanpassungsbedingung ist gegegeben durch [59, 60]

$$\mathbf{k}_{q} = q\mathbf{k}_{0} + \Delta\mathbf{k}_{dipol} + \Delta\mathbf{k}_{qeo} + \Delta\mathbf{k}_{atom} + \Delta\mathbf{k}_{elek}.$$
(2.81)

Die verschiedenen Beiträge werden im Folgenden erläutert:

• Dipolphase $\Delta \mathbf{k}_{dipol}$: Die Dipolphase wird vom Elektron bei der Beschleunigung im Laserfeld eingesammelt. Sie ist abhängig von der Zeit t zwischen Ionisation und Rekombination und kann im Bereich des Plateaus durch

$$\Phi_q \approx -U_p t \approx -\theta I \tag{2.82}$$

angenähert werden. Dabei beizeichnet U_p das ponderomotive Potential (2.75), und *I* die Laserintensität. Die Steigung θ besitzt eine starke Abhängigkeit vom Rekombinationszeitpunkt, und außerdem eine schwache Abhängigkeit von der Ordnung der Harmonischen. Die Abhängigkeit vom Rekombinationszeitpunkt hat zur Folge, dass die Harmonischen, die aus den kurzen und den langen Trajektorien entstehen unterschiedliche Dipolphasen besitzen. Daher kann die Erzeugungseffizienz jeweils nur für eine der Trajektorien optimiert werden.

• Geometrische Dispersion $\Delta \mathbf{k}_{geo}$: Bei der Fokussierung eines Gaußstrahls ergibt sich im Bereich des Fokus eine Phasenänderung. Die sogenannte Gouy-Phase kann auf der optischen Achse durch

$$\Phi_{geo} = -\arctan\left(\frac{z}{z_R}\right) \tag{2.83}$$

beschrieben werden, wobei z die Koordinate in Propagationsrichtung und z_R die Rayleighlänge bezeichnet. Die resultierende Phasendifferenz ergibt sich aus $\Delta \mathbf{k}_{geo} = \nabla \Phi_{geo}$ und kann für eine Medienlänge, die groß ist im Vergleich zur Rayleighlänge, als [60]

$$\Delta \mathbf{k}_{geo} \approx -\frac{q}{z_R} \cdot \hat{\mathbf{z}}$$
(2.84)

angenähert werden. Dabei bezeichnet q die Ordnung der Harmonischen und $\hat{\mathbf{z}}$ einen Einheitsvektor in Propagationsrichtung.

• Atomare Dispersion $\Delta \mathbf{k}_{atom}$: Die Phasenänderung infolge von atomarer Dispersion resultiert aus der Polarisierbarkeit der Atome und ergibt sich als Differenz der *q*fachen Änderung des Wellenvektors der Fundamentalen $\delta \mathbf{k}_{0,atom}$ und der Änderung des Wellenvektors der *q*-ten Harmonischen $\delta \mathbf{k}_{q,atom}$ zu [59]

$$\Delta \mathbf{k}_{atom} = q \delta \mathbf{k}_{0,atom} - \delta \mathbf{k}_{q,atom} \approx n_a \left(\pi \alpha_1 \frac{q}{\lambda_0} + r_e f_1 \frac{\lambda_0}{q} \right) \cdot \hat{\mathbf{z}}, \qquad (2.85)$$

wobei n_a die Dichte der Gasatome, α_1 die statische Polarisierbarkeit, r_e den klassischen Elektronenradius, f_1 den Realteil des atomaren Streufaktors, und λ_0 die Trägerwellenlänge des Laserpulses bezeichnet. Aufgrund der geringen Dichte des Gasmediums ist die Phasenänderung durch atomare Dispersion klein.

• Elektronische Dispersion $\Delta \mathbf{k}_{elek}$: Die Phasenänderung infolge von elektronischer Dispersion resultiert aus dem freien Elektronengas, das sich im Medium durch Ionisation bildet, und ergibt sich wie die atomare Dispersion als Differenz der *q*-fachen Änderung des Wellenvektors der Fundamentalen $\delta \mathbf{k}_{0,atom}$ und der Änderung des Wellenvektors der *q*-ten Harmonischen $\delta \mathbf{k}_{q,atom}$ zu [60]

$$\Delta \mathbf{k}_{elek} = q \delta \mathbf{k}_{0,elek} - \delta \mathbf{k}_{q,elek} \approx r_e \lambda_0 n_e \left(-q + \frac{1}{q}\right) \cdot \hat{\mathbf{z}} \approx -r_e q \lambda_0 n_e \hat{\mathbf{z}}.$$
 (2.86)

Dabei ist n_e die Dichte freier Elektronen, die restlichen Parameter sind wie in Gleichung (2.85) definiert.

Eine Phasenanpassung wird erreicht, wenn sich die verschiedenen Beiträge in Gleichung (2.81) kompensieren, wobei die geometrischen und elektronischen Beiträge dem atomaren Beitrag entgegengesetzt sind, und der Einfluss der Dipolphase vom Abstand von der Strahlachse abhängt. Experimentell gibt es verschiedene Stellparameter, die die einzelnen Komponenten unterschiedlich beeinflussen und für die Anpassung ausgenutzt werden können. Insbesondere sind dies die Laserintensität und -fokussierung, die Position des Fokus relativ zum Gasmedium, sowie die Dichte und das Volumen des Gasmediums. Dabei wird die Dipolphase durch die Laserintensität und -fokussierung, ebenso wie durch die Position des Fokus relativ zum Gasmedium beeinflusst, wobei Letztere den Gradienten der Dipolphase verändert. Die elektronische Dispersion wird durch die Fokussierung des Lasers und die Gasdichte beeinflusst. Die atomare Dispersion ändert sich ebenfalls abhängig von der Gasdichte, die geometrische Dispersion hängt wiederum von der Fokussierung des Lasers ab.

2.4. Molekulare Innerschalenspektroskopie

2.4.1. Elektronische Zustände zweiatomiger Moleküle

Betrachtet werden soll ein zweiatomiges Molekül AB, dessen Elektronen *i* Bahndrehimpulse \mathbf{l}_i und Spins \mathbf{s}_i besitzen. Beim Übergang vom Atom zum Molekül wird die sphärische Symmetrie des atomaren Potentials gebrochen und durch eine Axialsymmetrie entlang der Molekülachse *z* ersetzt. Die Elektronen bewegen sich fortan im kombinierten elektrostatischen Feld beider Kerne. Abhängig von der Stärke der Spin-Bahn-Wechselwirkung zwischen \mathbf{l}_i und \mathbf{s}_i lassen sich zwei Kopplungsszenarien unterscheiden. Für diese Arbeit von Interesse ist nur das Szenario der schwachen Spin-Bahn-Kopplung.

Schwache Spin-Bahn-Kopplung

Im Fall eines nicht-verschwindenden elektronischen Gesamtdrehimpulses ruft die Orbitalbewegung der Elektronen im elektrischen Feld der Kerne ein entlang der Molekülachse gerichtetes magnetisches Feld **B** hervor. Von einer schwachen Spin-Bahn-Kopplung spricht man, wenn die nachfolgenden zwei Bedingungen erfüllt sind:

- Die Spin-Bahn-Wechselwirkung zwischen dem Bahndrehimpuls \mathbf{l}_i und dem Spin \mathbf{s}_i eines einzelnen Elektrons ist schwächer als die Kopplung der Bahndrehimpulse \mathbf{l}_i der verschiedenen Elektronen aneinander.
- Die Spin-Bahn-Wechselwirkung zwischen dem Bahndrehimpuls \mathbf{l}_i und dem Spin \mathbf{s}_i eines einzelnen Elektrons ist schwächer als die Kopplung der Spins \mathbf{s}_i an das magnetische Feld entlang der Molekülachse.

Unter diesen Voraussetzungen koppeln die einzelnen Bahndrehimpulse zunächst zu einem Gesamtbahndrehimpuls $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i$ und die einzelnen Spins zu einem Gesamtspin $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$. \mathbf{L} und \mathbf{S} präzedieren dann getrennt um die Molekülachse [61, S. 335].

Die Präzession hat zur Folge, dass anstelle des Bahndrehimpulses \mathbf{L} , der im Atom eine Erhaltungsgröße ist, lediglich die Projektion $M_L\hbar$ des Drehimpulses auf die Molekülachse in der Bewegung erhalten bleibt. Dabei kann M_L die Werte

$$M_L = L, L - 1, L - 2, \dots, -L \tag{2.87}$$

annehmen. Die Zustände mit M_L und $-M_L$ besitzen die gleiche Energie, da das Umkehren der Bewegungsrichtung der Elektronen im elektrischen Feld nicht zu einer Änderung

der Energie führt. Da **L** keine wohldefinierte Größe mehr ist, werden die elektronischen Zustände zweiatomiger Moleküle anhand der Komponente Λ ihres Drehimpulses entlang der Molekülachse geordnet, welche die Werte $\Lambda \hbar$ annimmt. Dabei ist Λ als

$$\Lambda = |M_L| \tag{2.88}$$

definiert, und nimmt somit für ein festes L die (L+1) verschiedenen Werte

$$\Lambda = 0, 1, 2, \dots, L \tag{2.89}$$

an. Die dadurch definierten Zustände werden, analog zur Benennung atomarer Drehimpulszustände, als Σ - ($\Lambda = 0$), Π - ($\Lambda = 1$), Δ -Zustand ($\Lambda = 2$), ..., bezeichnet [40, S. 213]. Hierbei sind außer dem Σ -Zustand alle Zustände zweifach energetisch entartet, da zu einem Λ jeweils die Werte $\pm M_L$ gehören können (s.o.).

Die Wechselwirkung des Gesamtspins \mathbf{S} mit dem durch die Elektronenbewegung hervorgerufenen, internen magnetischen Feld \mathbf{B} des Moleküls ist durch das Skalarprodukt

$$W = -\vec{S} \cdot \vec{B} \tag{2.90}$$

gegeben [61, S. 336]. Dabei ist \vec{B} proportional zu $\Lambda\hbar$. Der Gesamtspin **S** präzediert daher für alle Zustände mit $\Lambda \neq 0$ um die molekulare Achse, wobei die Komponente entlang der Achse, Σ , in der Bewegung konstant bleibt [40, S. 214]. Σ nimmt die Werte

$$\Sigma = S, S - 1, S - 2, ..., -S \tag{2.91}$$

an. Damit ergeben sich für jeden molekularen, elektronischen Zustand mit $\Lambda \neq 0$ und $\Sigma \neq 0$ (2S + 1) äquidistante Feinstrukturkomponenten, die die Energien

$$T(\Lambda, \Sigma) = T_0 + A\Lambda\Sigma \tag{2.92}$$

besitzen. Hierbei bezeichnet T_0 die Energie des Zustandes, wenn der Spin nicht berücksichtigt wird, A ist eine molekulare Feinstrukturkonstante, die einen vom spezifischen Zustand abhängigen Wert annimmt.

Die Benennung der Feinstrukturkomponenten erfolgt gemäß

$$^{2S+1}\Lambda_{\Omega},$$
 (2.93)

wobe
i $\Omega=\Lambda+\Sigma$ die Quantenzahl für die resultierende Drehimpul
sprojektion ist.

Für die Klassifizierung der Zustände wird weiterhin unterschieden, welches Verhalten die zugehörigen elektronischen Eigenfunktionen unter bestimmten Symmetrieoperationen zeigen. Für alle diatomaren Moleküle ist eine Spiegelung σ an einer Ebene durch die Kerne eine Symmetrieoperation. Da eine doppelte Spiegelung das Molekül wieder in seinen Ausgangszustand überführt, muss für die elektronische Eigenfunktion ψ eines nicht-entarteten Zustands Σ gelten

$$\sigma\psi = \pm\psi \tag{2.94}$$

[40, S. 217]. Ändert die Wellenfunktion das Vorzeichen, handelt es sich um einen Σ^+ -Zustand, behält sie ihr Vorzeichen, handelt es sich um einen Σ^- -Zustand.

Für homonukleare diatomare Moleküle ist die Inversion I aller Koordinaten am Mittelpunkt der internuklearen Achse ebenfalls eine Symmetrieoperation. Da eine zweifache Inversion das Molekül wieder in sich selbst überführt, muss für die elektronische Eigenfunktion ψ eines (nicht-entarteten oder entarteten) Zustands gelten

$$I\psi(r) = \pm\psi(-r). \tag{2.95}$$

Ändert die Wellenfunktion bei der Inversion der Ortskoordinaten am Mittelpunkt der internuklearen Achse ihr Vorzeichen, spricht man von einem ungeraden Zustand, angezeigt durch ein u am Termsymbol, behält die Wellenfunktion ihr Vorzeichen, spricht man von einem geraden Zustand, angezeigt durch ein g am Termsymbol, z.B. Π_q , Π_u .

2.4.2. Molekülorbitale zweiatomiger Moleküle

Die Molekülorbitale zweiatomiger Moleküle werden gemäß der Quantenzahl des projizierten elektronischen Bahndrehimpulses $\lambda = 0, 1, 2, ...$ als $\sigma, \pi, \delta, ...$ -Orbitale bezeichnet. Diese Benennung erfolgt in Analogie zu der Benennung atomarer Orbitale als s, p, d, ...-Orbitale für die Bahndrehimpulsquantenzahlen l = 0, 1, 2, ... Dabei ist λ die Projektion des Bahndrehimpulses I des Elektrons auf die internukleare Achse. λ kann die Werte $|m_l|$ annehmen, d.h. $\lambda = 0, 1, 2, ...$, analog zur oben definierten Quantenzahl Λ für die Projektion des elektronischen Gesamtdrehimpulses auf die internukleare Achse.

Für homonukleare zweiatomige Moleküle dürfen sich die Eigenfunktionen bei Inversion der Koordinaten am Mittelpunkt der internuklearen Achse nur um ein Vorzeichen unterscheiden. Daher unterscheidet man zwischen geraden (g) Eigenfunktionen, die ihr Vorzeichen behalten, und ungeraden (u) Eigenfunktionen, die ihr Vorzeichen wechseln, und schreibt z.B. π_g , π_u .

Häufig wird für die Benennung der Orbitale diatomarer Moleküle mit kleinen internuklearen Abständen R auch eine Mischdarstellung der Form $nl\lambda$ verwendet. n ist dabei Hauptquantenzahl im Modell des vereinigten Atoms (R = 0), die die elektronischen Zustände nach aufsteigender Energie sortiert, und l ist die Bahndrehimpulsquantenzahl im vereinigten Atom. λ ist die oben definierte Projektionsquantenzahl des elektronischen Drehimpulses auf die internukleare Achse. Ein Orbital mit n = 1, l = 0 und $\lambda = 0$ wäre in dieser Benennung beispielsweise ein $1s\sigma$ -Orbital, ein Orbital mit n = 3, l = 3 und $\lambda = 1$ ein $3d\pi$ -Orbital. Es ist zu beachten, dass n und l in realen Molekülen nicht wohldefiniert sind. Für eine Beschreibung der Theorie des vereinigten Atoms vgl. z.B. Ref. [40].

2.4.3. Molekülorbitale mehratomiger Moleküle

Für lineare mehratomige Moleküle erfolgt die Benennung der Orbitale analog zur Benennung der Orbitale in zweiatomigen Molekülen als $\sigma, \pi, \delta, \dots$ -Orbitale, bzw. wenn ein

Symmetriezentrum existiert, als σ_g , σ_u , π_g ,- Orbitale.

Für nicht-lineare mehratomige Moleküle sind die einzigen fest definierten Eigenschaften der Orbitale ihr Verhalten unter den Symmetrieoperationen der molekularen Punktgruppe. Die Orbitale haben, unter der Annahme, dass sich jedes Elektron in einem gemittelten, konstanten Feld der Kerne und der anderen Elektronen bewegt, die gleichen Symmetrien wie die Symmetrietypen der jeweiligen molekularen Punktgruppe. Sie werden daher wie diese benannt, mit dem Unterschied, dass anstelle von Großbuchstaben Kleinbuchstaben verwendet werden.

Für das Verständnis der in dieser Arbeit gemessenen Spektren ist es wichtig, die Benennung der Molekülorbitale in Benzol zu verstehen (vgl. Abschnitt 5.2.4). Benzol gehört zur Punktgruppe D_{6h} , d.h., es besitzt folgende neun Symmetrieelemente [62, S. 203f]:

- 1 $C_6\text{-}\mathrm{Achse},$ die senkrecht zur Molekülebene durch das Zentrum des Moleküls verläuft⁴
- 3 C_2 -Achsen, die in der Molekülebene liegen und durch gegenüberliegende C-Atome verlaufen (C'_2)
- 3 C_2 -Achsen, die in der Molekülebene liegen und die Verbindungslinie zwischen zwei benachbarten C-Atomen jeweils mittig durchteilen (C_2'')
- \bullet 1 Inversionszentrum im Zentrum des Hexagons aus C-Atomen
- 1 Drehspiegelachse S_3 , die mit der C_6 -Achse zusammenfällt⁵
- 1 Drehspiegelachse S_6 , die mit der C_6 -Achse zusammenfällt
- 1 horizontale Spiegelebene σ_h , die mit der Molekülebene übereinstimmt
- 3 Spiegelebenen σ_d , die jeweils die C_6 -Achse und eine der C_2'' -Achsen enthalten
- 3 Spiegelebenen σ_v , die jeweils die C₆-Achse und eine der C₂'-Achsen enthalten

Die verschiedenen Symmetrietypen werden vollständig in der in Ref. [62, S. 204] abgedruckten Charaktertafel definiert. An dieser Stelle soll nur auf die Symmetrien eingegangen werden, aufgrund derer die Benennung der verschiedenen Typen, und damit der Molekülorbitale, erfolgt. Dabei bedeutet symmetrisches Verhalten unter einer Symmetrieoperation eine Überführung des Orbitals in sich selbst, antisymmetrisches Verhalten bedeutet eine Überführung des Orbitals in sein Negatives:

- Verhalten unter der Identitätsabbildung: Nicht-entartete Orbitale werden mit a oder b, entartete Orbitale mit e bezeichnet.
- Verhalten unter der Symmetrieoperation $2C_6$: Unter $2C_6$ symmetrische (antisymmetrische) Orbitale werden mit a (b) bezeichnet.

⁴Man spricht von einer C_n -Achse, wenn eine Rotation um $\phi = 2\pi/n$ das Kerngerüst des Moleküls wieder in sich selbst überführt [61, S. 186].

⁵Man spricht von einer S_n -Achse, wenn eine Rotation um $\phi = 2\pi/n$ mit anschließender Spiegelung an einer Ebene senkrecht zu der Rotationsachse das Kerngerüst des Moleküls wieder in sich selbst überführt [61, S. 187].

- Verhalten unter der Symmetrie operation $3C'_2$: Unter $3C'_2$ symmetrische (antisymmetrische) Orbitale werden mit einem Subskript 1 (2) versehen.
- Verhalten unter der Symmetrieoperation Inversion: Unter Inversion symmetrische (antisymmetrische) Orbitale werden mit einem Subskript g(u) versehen.

2.4.4. Spektrale Breiten

Natürliche Linienbreite

Befindet sich ein Atom in einem angeregten Zustand $|b\rangle$ mit der Energie E_b , kann es unter Emission eines Photons der Energie $\hbar\omega = E_b - E_a = E_{ba}$ spontan in den Grundzustand $|a\rangle$ mit der Energie E_a zurückfallen. Die spontane Emission ist durch die Wechselwirkung des Atoms mit dem sogenannten Vakuumfeld bedingt. Dieses quantenelektrodynamisch erklärbare Feld resultiert aus der Nullpunktsschwingung der als harmonische Oszillatoren beschreibbaren Photonenzustände.

Aufgrund der spontanen Emission besitzen angeregte Zustände $|b\rangle$ eine endliche Lebensdauer τ_b . Beim Übergang in den Grundzustand $|a\rangle$ ($\tau_a = \infty$), kann ihre Energie damit gemäß der Heisenbergschen Unschärferelation nur mit einer bestimmten Ungewissheit bestimmt werden. Diese Ungewissheit definiert die natürliche Linienbreite des Übergangs

$$\Gamma_{nat} = \frac{\hbar}{\tau_b}.$$
(2.96)

Erfolgt der Übergang zwischen zwei angeregten Zuständen $|b_1\rangle$ und $|b_2\rangle$ tragen die natürlichen Breiten beider Zustände zur natürlichen Breite des Übergangs bei. Die energetische Breite ist in diesem Fall durch

$$\Gamma_{nat} = \Gamma_{nat,b,1} + \Gamma_{nat,b,2} = \frac{\hbar}{\tau_{b,1}} + \frac{\hbar}{\tau_{b,2}}$$
(2.97)

gegeben.

Entspricht die Linienbreite der natürlichen Linienbreite, so ist das Linienprofil S(E) ein Lorentzprofil,

$$S(E) \propto \frac{\Gamma_{nat}/2\pi}{(E - E_{ba})^2 + (\Gamma_{nat}/2)^2}.$$
 (2.98)

Doppler-Verbreiterung

Die thermische Bewegung der Moleküle führt dazu, dass diese eine Doppler-Verschiebung $\Delta \omega_{ba}$ der emittierten (oder absorbierten) Frequenz ω_{ba} erfahren, die abhängig von ihrer Geschwindigkeitskomponente in Propagationsrichtung der Strahlung v_z ist [63, S. 255]

$$\Delta\omega_{ba} = \omega_{ba} \frac{v_z}{c}.\tag{2.99}$$

Die Geschwindigkeitsverteilung der Komponente v_z der Moleküle ist durch die Boltzmann-Verteilung

$$w(v_z)dv_z = \frac{1}{\sqrt{2\pi v_0^2}} e^{-v_z^2/(2v_0^2)} dv_z$$
(2.100)

mit der Varian
z $v_0^2=\langle v^2\rangle=k_BT/m$ gegeben. Dabei bezeichnet T die Temperatur und
 m die Molekülmasse.

Setzt man v_z aus (2.99) in (2.100) ein, ergibt sich mit $\Delta \omega_{ba} = \omega - \omega_{ba}$ und $dv_z = (c/\omega_{ba})d\omega$ das durch die Doppler-Verschiebung verursachte, gaußförmige Linienprofil

$$w(\omega)d\omega = \frac{1}{\sqrt{2\pi\omega_D}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\omega-\omega_{ba}}{\omega_D}\right)^2} d\omega, \qquad (2.101)$$

wobei $\omega_D = \omega_{ba} \sqrt{k_B T / (mc^2)}$. Die Halbwertsbreite des Profils ist durch

$$\Delta\omega_D = \sqrt{8\ln 2}\omega_D = \omega_{ba}\sqrt{\frac{8\ln 2k_BT}{mc^2}}$$
(2.102)

gegeben.

Für die Messung am I_2 -Molekül (T = 368, 55 K (vgl. Abschnitt 5.2.1), $m = 4, 214 \cdot 10^{-25}$ kg [33]) ergibt sich für einen Übergang bei 30 eV mit (2.102) eine Doppler-Verbreiterung von $\Gamma_D = \hbar \Delta \omega_D = 0, 3$ meV, die gegenüber der instrumentellen Auflösung von 200 meV vernachlässigt werden kann.

Stoßverbreiterung

Kommt es zu einem inelastischen Stoß zwischen zwei Molekülen, kann die Anregungsenergie eines angeregten Stoßpartners 1 anteilig oder vollständig in interne Energie des anderen Stoßpartners 2 oder in Translationsenergie beider Stoßpartner 1 und 2 umgewandelt werden. Durch den Stoß wird also die effektive Lebensdauer des angeregten Zustands von Stoßpartner 1 verkürzt, was zu einer Vergrößerung der zugehörigen Linienbreite führt [61, S. 262].

Durch einen elastischen Stoß zwischen zwei Molekülen werden die Energieniveaus beider Stoßpartner für die Zeit des Stoßes verschoben, wobei die Größe der Verschiebung für ein bestimmtes Energieniveau vom Abstand R abhängt, den die Stoßpartner bei der Kollision haben. Die Kreisfrequenz der emittierten (oder absorbierten) Strahlung ω ändert sich demnach für die Zeit des Stoßes um $\Delta\omega(R)$. Nach dem Stoß schieben die Energieniveaus zurück und ω nimmt wieder den ursprünglichen Wert an. Es bleibt allerdings ein Phasenversatz [61, S. 263]

$$\Delta\phi = \int_0^\infty \Delta\omega(t)dt \tag{2.103}$$

zurück.

Elastische und inelastische Wechselwirkungen finden statistisch statt und folgen einer exponentiellen Wahrscheinlichtkeitsverteilung $\propto e^{-At}$ (A= const.). Dies führt im Frequenzraum zu einem Lorentzprofil, dessen energetische Halbwertsbreite folgendermaßen abgeschätzt werden kann [63, S. 254]:

$$\Gamma_{col} = \frac{\hbar}{t_{col}} \approx \hbar \sigma p \sqrt{\frac{8}{\pi \mu k_B T}}.$$
(2.104)

Dabei bezeichnet t_{col} die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen (Stoßzeit), σ den gaskinetischen Wirkungsquerschnitt, p den Druck, und μ die reduzierte Masse der beiden Stoßpartner. Es wird die reduzierte Masse verwendet, da die Stoßzeit proportional zur *Relativ*geschwindigkeit der beiden Stoßpartner ist.

Am Beispiel Iod soll im Folgenden der Einfluss der Stoßverbreiterung auf die in dieser Arbeit gemessenen Linienbreiten abgeschätzt werden. Als typischer Wert für gaskinetische Wirkungsquerschnitte wird in Ref. [63, S. 254] der Wert $\sigma = 10^{-15}$ cm⁻² angegeben. Der Dampfdruck lag für die in Abbildung 5.1 gezeigte Messung bei p = 6210 Pa, die Temperatur bei T = 368, 55 K. Die reduzierte Masse des Iodmoleküls liegt bei 2, $107 \cdot 10^{-25}$ kg [33]. Damit ergibt sich mit (2.104) eine Verbreiterung von $\Gamma_{col} = 2 \cdot 10^{-5}$ meV, die gegenüber der instrumentellen Auflösung von 200 meV (vgl. Abschnitt 4.3) vernachlässigbar ist.

Verbreiterung durch Rotation und Vibration

Es kann temperaturabhängig zu Verbreiterungen der gemessenen Linien durch nichtaufgelöste Rotations- oder Vibrationsaufspaltungen kommen. Die Größe dieser Aufspaltungen soll im Folgenden am Beispiel des I_2 -Moleküls abgeschätzt werden.

In der Näherung des starren Rotators ist die Roationsenergie des N-ten Rotationsniveaus durch $E_N = \hbar^2/(2\mu R_0^2)N(N+1)$ gegeben [64, S. 19], wobei μ die reduzierte Masse des Moleküls und R_0 den Gleichgewichtsabstand der Atome bezeichnet. Für I_2 ist die Bindungslänge 266,6 pm. Mit der oben angegebenen reduzierten Masse μ ergibt sich damit für die Rotationskonstante ein Wert von $\hbar^2/(2\mu R_0^2) = 2, 3 \cdot 10^{-3}$ meV. Die thermische Energie $k_B T$ liegt für die Messtemperatur von 369 K bei 30 meV. Im Vergleich dazu liegt die thermische Energie bei Raumtemperatur bei 25 meV. Damit sind bei der Messtemperatur eine Vielzahl an Rotationsniveaus besetzt, die Besetzung liegt jedoch in der gleichen Größenordnung (> 10⁴) wie die Besetzung bei Raumtemperatur, sodass im Vergleich hierzu keine deutliche Linienverbreiterung zu erwarten ist.

Die Wellenzahl der Vibration zweiatomiger Moleküle entlang der Bindungsachse ist durch $\tilde{\nu} = 1/(2\pi c)\sqrt{K/\mu}$ gegeben [65, S. 101], mit der Kraftkonstante K und der reduzierten Masse des Moleküls μ . Für I_2 gilt $\tilde{\nu} = 215$ cm⁻¹ [65, S. 101]. Dies entspricht einer Energie von 30 meV, sodass bei der Messtemperatur von 369 K eine Anregung der Vibration möglich ist, und zu einer Verbreiterung der gemessenen Linien führen kann, die allerdings klein ist gegenüber der instrumentellen Auflösung von 200 meV und der Bandbreite der XUV-Strahlung (vgl. Abschnitt 5.2.1).

2.4.5. Chemische Verschiebungen

Die nachfolgenden Beschreibungen folgen einer Review-Veröffentlichung von U. Gelius zu Bindungsenergien und chemischen Verschiebungen [2], an die der Leser an dieser Stelle für eine tiefergreifende Darstellung verwiesen sei. Als Bindungsenergie eines Elektrons in einem System wird üblicherweise die Energie definiert, die mindestens erforderlich ist, um das Elektron komplett aus dem System herauszulösen. Aufgrund der Energieerhaltung muss die Bindungsenergie E_B mathematisch der Differenz der elektronischen Gesamtenergien im Endzustand und im Anfangszustand, E_{ges}^{f} und E_{ges}^{i} , entsprechen,

$$E_B = E_{qes}^f - E_{qes}^i. (2.105)$$

Die Bindungsenergie E_B setzt sich folgendermaßen zusammen:

$$E_B = -\epsilon^{HF} + E^{reorg} + \Delta E^{corr} + \Delta E^{rel}.$$
(2.106)

Dabei bezeichnet ϵ^{HF} die Orbitalenergie des Ursprungsorbitals im Grundzustand des neutralen Moleküls, berechnet in der Hartree-Fock-Näherung. Die Reorganisationsenergie oder Relaxationsenergie E^{reorg} ist die Energie, die im Ion durch die Verschiebung der verbleibenden Elektronendichte in den energetisch günstigsten Zustand frei wird. Der Term ΔE^{corr} beschreibt den Unterschied in der Elektron-Elektron-Wechselwirkung im Anfangs- und im Endzustand. Der Term ΔE^{rel} umfasst die energetischen Differenzen zwischen Anfangs- und Endzustand, die aus relativistischen Effekten resultieren (z.B. Änderungen in der Spin-Bahn-Wechselwirkung).

Eine chemische Verschiebung bezeichnet die energetische Verschiebung eines kernnahen Energieniveaus (Orbitals) i bezüglich eines Referenzniveaus ref in Folge einer abweichenden chemischen Umgebung. Gemäß Gleichung (2.106) lässt sich eine solche Verschiebung über

$$\Delta E_{B,i} = E_{B,i} - E_{B,ref} = -\Delta \epsilon_i^{HF} + \Delta E_i^{reorg} + \Delta^2 E_i^{corr} + \Delta^2 E_i^{rel}$$
(2.107)

berechnen. Hierbei sind der dritte und der vierte Term vernachlässigbar, da bereits $\Delta E_i^{corr/rel}$ sehr klein sind. $\Delta \epsilon_i^{HF}$ ist eine Eigenschaft des molekularen Grundzustandes, und kann mit hoher Genauigkeit durch die Änderungen im elektrostatischen Potential beschrieben werden, wohingegen die Änderung der Relaxationsenergie ΔE_i^{reorg} eine komplexe Abhängigkeit von der Dynamik des Photoionisationsprozesses aufweist.

Mit verschiedenen Näherungen, die in Ref. [2] beschrieben werden und die in dieser Form nur für Systeme mit abgeschlossenen Schalen gültig sind, ergibt sich für die Änderung der Grundzustands-Orbitalenergie $\Delta \epsilon_i^{HF}$ eines kernnahen Orbitals des Atoms A im Molekül AB,

$$-\Delta\epsilon_i^{HF} = k_i q_A + b \sum_{B \neq A} \frac{q_B}{R_{AB}} + l.$$
(2.108)

Hierbei bezeichnen q_A und q_B die Partialladungen der Atome A und B im Molekül, R_{AB} ist der Kernabstand der beiden Atome. Die Summation im zweiten Term erfolgt für mehratomige Moleküle über alle Atome außer A, wobei gilt $b = e/4\pi\epsilon_0$. Des Weiteren ist k_i eine elementspezifische Konstante, die näherungsweise der Coulomb-Abstoßung zwischen einem Kernschalen- und einem Valenzschalenelektron entspricht, l ist eine Konstante, die durch das Niveau im Referenzsystem bestimmt ist. Beide Konstanten werden auf Grundlage experimentell oder theoretisch bekannter chemischer Verschiebungen des betreffenden Elements als Fitparameter angepasst (z.B. [66, 67]).

Die Relaxationsenergie E^{reorg} eines Moleküls AB nach einer kernnahen Ionisation des Atoms A setzt sich aus zwei Anteilen zusammen,

$$E_A^{reorg}(mol) = E_A^{contr}(mol) + E_A^{flow}(mol).$$
(2.109)

Dabei beschreibt der erste Summand, $E^{contr}(mol)$, das Zusammenziehen der lokalen Elektronendichte um den Nukleus mit kernnaher Vakanz. Der zweite Summand, $E_A^{flow}(mol)$, beschreibt die zusätzliche Verschiebung der Ladung im restlichen Molekül in Richtung des Atoms mit der kernnahen Vakanz. Diese resultiert aus der infolge der Ionisation erhöhten Elektronegativität dieses Atoms.

Da im freien Atom nur die Relaxation der lokalen Elektronendichte um den Kern stattfindet, spricht man bei E_A^{contr} vom atomaren Teil der Relaxationsenergie und bei E_A^{flow} vom extra-atomaren Teil der Relaxationsenergie. Laut Snyder setzt sich die Relaxationsenergie im Atom aus Einzelbeiträgen der verschiedenen Elektronenschalen zusammen, wobei der Beitrag jeder Schale proportional zu ihrer Besetzung ist [68]. Übertragung auf die Relaxationsenergie im Molekül liefert für deren atomaren Anteil [2]

$$E_A^{contr}(mol) = k'q_A + l'_A.$$
 (2.110)

Dabei ist k' eine Konstante, die sich aus der Lage der kernnahen Vakanz und der Anzahl und Schale der relaxierenden Elektronen ergibt [68], und l'_A eine Konstante, die die Relaxationsenergie durch das Zusammenziehen der Orbitale im molekularen Umfeld für ein neutrales Atom A angibt. Der Vergleich molekularer und atomarer Daten zeigt, dass l'_A im Molekül gut durch die gesamte atomare Relaxationsenergie E_A^{reorg} im Atom angenähert wird [2] (und Referenzen [15] hierin). Da k_i und l in Gleichung (2.108) durch Fit angepasste Parameter sind, wird anhand von Gleichung (2.100) deutlich, dass der atomare Anteil $E_A^{contr}(mol)$ der Relaxationsenergie in Gleichung 2.108 automatisch mitberücksichtigt wird.

Der extra-atomare Anteil der Relaxationsenergie, $E_A^{flow}(mol)$, kann von unterschiedlichen molekularen Eigenschaften abhängen (z.B. Größe und Geometrie des Moleküls, Lokalisierung der Molekülorbitale) und lässt sich nicht in einer derart vereinfachten Form darstellen. Allerdings zeigen Berechnungen ([2] und Refs. [15] hierin), dass dieser Anteil an der gesamten molekularen Relaxationsenergie deutlich kleiner ist, als der atomare Anteil der molekularen Relaxationsenergie. Aus diesem Grund lässt sich die gesamte zu erwartende chemische Verschiebung gut durch

$$\Delta E_{B,i} = k_i q_A + b \sum_{B \neq A} \frac{q_B}{R_{AB}} + l.$$
(2.111)

abschätzen. Die Bedeutung der Parameter ist die gleiche wie in Gleichung (2.108). Typischerweise ist die Relaxationsenergie größer als der elektrostatische Anteil (2.108) der chemischen Verschiebung. Da jedoch der atomare und damit größere Anteil der molekularen Relaxationsenergie gut mit der Relaxationsenergie im freien Atom übereinstimmt, ist die von Gleichung (2.111) suggerierte Interpretation der chemischen Verschiebungen als abhängig von der jeweiligen Ladungsverteilung im neutralen Molekül gut zutreffend. Gleichung (2.111) wird als Potentialmodell der chemischen Verschiebung bezeichnet.

Ein hieraus abgeleitetes Modell ist das Gruppenverschiebungsmodell. Bei diesem Ansatz wird die Gesamtverschiebung $\Delta E_{B,i}$ in Verschiebungen ΔE_G , die durch die Bindung einzelner Gruppen G an Atom A verursacht werden, zerlegt. Hierzu wird das Referenzniveau derart gewählt, dass für den Parameter l im Potentialmodell l = 0 gilt. Da das Molekül im Ganzen neutral ist, gilt außerdem, dass $q_A = -\sum_{B \neq A} q_B$. Damit wird Gleichung (2.111) zu

$$\Delta E_{B,i} = \sum_{B \neq A} \left(\frac{b}{R_{AB}} - k_i \right) q_B \tag{2.112}$$

$$=\sum_{G}\left[\sum_{B\in G}\left(\frac{b}{R_{AB}}-k_i\right)q_B\right]$$
(2.113)

$$=\sum_{G}\Delta E_{G} \tag{2.114}$$

Das Modell basiert auf der Annahme, dass die Verschiebungen, die das Energieniveau eines Atoms durch die unterschiedlichen am Atom befindlichen Gruppen erfährt, unabhängig voneinander sind. Dies ist nicht zutreffend, wenn eine sehr elektronegative Gruppe involviert ist, da diese am Atom eine positive Gegenladung erzeugt, die wiederum die anderen Bindungspartner des Atoms beeinflusst.

Auf ein weiteres verwandtes Modell, das Potential-am-Nukleus-Modell, soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden, da es nur für kernnahe Orbitale mit niedriger Drehimpulsquantenzahl Gültigkeit besitzt, und aus diesem Grund auf die in dieser Arbeit untersuchten Orbitale nicht anwendbar ist. Ebenso verzichtet werden soll auf eine Vorstellung des thermodynamischen Modells, das vom Potentialmodell unabhängig ist, und die zu erwartenden chemischen Verschiebungen auf Grundlage experimentell festgestellter Bindungsenthalpien bestimmmt, da es eine Bestimmung der chemischen Verschiebung nur für das kernnahe 1*s*-Niveau ermöglicht.

2.5. Pump-Probe-Methode

Die Pump-Probe-Methode ist ein Verfahren zur zeitaufgelösten Untersuchung ultraschneller Dynamiken mithilfe ultrakurzer Pulse. Um die Dynamik zu initiieren, wird das untersuchte System durch einen sogenannten Anrege- oder Pumppuls in einen angeregten Zustand versetzt. Die zeitliche Entwicklung des Zustands wird mithilfe eines Abfrageoder Probepulses verfolgt, der das System nach einem variablen Zeitversatz t in einen Endzustand überführt.

Handelt es sich bei der Observablen um ein Signal, das im Endzustand auftaucht, wie beispielsweise eine atomare Linie bei einer Dissoziation, wird ihre zeitliche Entwicklung durch eine geglättete Stufenfunktion der Form [12]

$$S(t) = C \left[1 + erf\left(\frac{2\sqrt{\ln 2}(t - \tau_{step})}{\Gamma}\right) \right]$$
(2.115)

beschrieben. Dabei bezeichnet τ_{step} die durchschnittliche Zeit zwischen einer hypothetischen instantanen Absorption eines Pumpphotons und dem Auftreten des Signals. Γ ist die Halbwertsbreite eines Gaußprofils, das aus der Faltung eines gaußförmigen Pumppulses und eines gaußförmigen Probepulses resultiert, $\Gamma = (\Gamma_{Pump}^2 + \Gamma_{Probe}^2)^{0.5}$.

In Abbildung 2.11 ist Gleichung (2.115) exemplarisch für die Pulsdauern $\Gamma_{Probe} = 35$ fs und $\Gamma_{Pump} = 55$ fs und eine mittlere Dissoziationszeit $\tau_{step} = 55$ fs gezeigt. Die Werte wurden entsprechend der tatsächlichen Pulsdauern im Experiment (vgl. Abschnitte 4.2.3 und 4.1.2) und der Dissoziationszeit von I_2 [69] gewählt.



Abbildung 2.11.: Zusammenhang zwischen einem im Endzustand eines Pump-Probe-Experiments auftauchenden Signal S(t) und dem zeitlichen Versatz zwischen dem Pump- und dem Probepuls t gemäß Gleichung (2.115). Es wurde von Pulsdauern von 55 fs und 35 fs für Pump- und Probepuls ausgegangen, und von einer mittleren Dissoziationszeit $\tau_{step} = 55$ fs.

Wird hingegen eine Möglichkeit gefunden, die angeregte Population eines metastabilen Zwischenzustandes direkt zu proben, ergibt sich als Signal eine Faltung aus den gaußförmigen Pump- und Probepulsen und dem Profil des Übergangs der angeregten Population zurück in den Grundzustand. Letzteres hat in den meisten Fällen die Form eines exponentiellen Abfalls. Wird von einem symmetrischen exponentiellen Abfall ausgegangen, lässt sich das Signal durch [70]

$$S(t) = 1 + \frac{b}{\operatorname{conv}(0)} \cdot \operatorname{conv}(t) \quad \text{mit}$$

$$\operatorname{conv}(t) = e^{(\sigma^2 - 2\tau t)/(2\tau^2)} * \left[\operatorname{Erfc}\left(\frac{\sigma^2 - \tau t}{\sqrt{2\tau\sigma}}\right) + e^{2t/\tau} \cdot \operatorname{Erfc}\left(\frac{\sigma^2 + \tau t}{\sqrt{2\tau\sigma}}\right) \right]$$
(2.116)

beschreiben. Dabei bezeichnet τ die Zeitkonstante des exponentiellen Zerfalls, und σ = die Standardabweichung des aus der Faltung von Pump- und Probepuls resultierenden

Gaußprofils, wobei Γ wie oben dessen Halbwertsbreite ist.

In Abbildung 2.12 ist die Funktion (2.116) für die Pulsdauern $\Gamma_{Probe} = 35$ fs und $\Gamma_{Pump} = 55$ fs für drei verschiedene Werte von τ dargestellt. Die Werte für τ wurden entsprechend ausgewählter Dissoziationszeiten der in Kapitel 5 untersuchten Moleküle gewählt, wobei eine sehr kurze Dissoziationszeit, eine Dissoziationszeit in der Größenordnung der Pulsdauern, und eine sehr lange Dissoziationszeit gewählt wurden. Zusätzlich ist die Kreuzkorrelation eines 35 fs- und eines 55 fs-Gaußpulses gezeigt.



Abbildung 2.12.: Pump-Probe-Signal S(t) als Funktion des zeitlichen Versatzes zwischen dem Pump- und dem Probepuls t gemäß Gleichung (2.116). Es wurde von gaußförmigen Pulsen mit Pulsdauern von 55 fs und 35 fs für Pumpund Probepuls ausgegangen, und einem exponentiellen Zerfallsprofil mit einer Zeitkonstante von $\tau = 7$ fs (blau, gestrichelt), $\tau = 55$ fs (grün, gestrichelt) und $\tau = 250$ fs (rot, gestrichelt). Zum Vergleich ist zusätzlich die Kreuzkorrelation der beiden Gaußpulse (türkis, durchgezogen) gezeigt.

2.6. Molekularstrahlofen

Der in Abschnitt 3.5.2 beschriebene Molekularstrahlofen Typ 1 wurde für die Evaporation von Molekülen mit niedrigen Dampfdrücken entworfen und basiert auf dem Prinzip einer Knudsen-Zelle. Hierbei wird das Gas aus einer Öffnung ins Vakuum expandiert, die klein genug ist, um das thermodynamische Gleichgewicht im Reservoir nicht zu stören.

Die Art der Strömung, in der das molekulare Gas aus der Öffnung austritt, wird durch die Knudsenzahl

$$k_n = \frac{\lambda}{l} \tag{2.117}$$

charakterisiert, die die mittlere freie Weglänge der Moleküle, λ , in Relation zu einer charakteristischen Länge der Öffnung, l, setzt. Im Falle eines zylindrischen Austrittskanals ist die charakteristische Länge durch den Durchmesser des Kanals gegeben. Für $k_n < 0,01$ ergibt sich eine Kontinuumsströmung, in der die Zusammenstöße der Moleküle untereinander gegenüber Stößen mit den Gefäßwänden überwiegen. Für $0,01 < k_n < 0,5$ ergibt sich eine Knudsenströmung oder Übergangströmung. In dieser Strömung treten sowohl Stöße der Gasmoleküle untereinander, als auch Stöße mit den Gefäßwänden mit moderater Häufigkeit auf. Für $k_n > 0,5$ ergibt sich eine molekulare oder effusive Strömung, in der Stöße der Moleküle untereinander gegenüber Stößen mit der Wand vernachlässigt werden können [71].

Die mittlere freie Weglänge der Moleküle hängt von ihrer Dichte n und ihrem Durchmesser d ab [72],

$$\lambda = \frac{1}{n\sqrt{2}\pi d^2}.\tag{2.118}$$

Dabei ist die Moleküldichte n näherungsweise durch die allgemeine Gasgleichung

$$n = \frac{N}{V} = \frac{p}{k_B T} \tag{2.119}$$

gegeben, mit der Molekülanzahl N, dem Volumen des Reservoirs V, dem Druck p und der Temperatur T im Reservoir. k_B bezeichnet die Boltzmann-Konstante. Durch Einsetzen von λ in Gleichung (2.117) kann die Strömungsart ermittelt werden.

Für eine effusive Strömung aus einer dünnwandigen Öffnung σ wird in Ref. [73, S. 85] die Molekülzahl dN, die in der Zeit dt mit einer Geschwindigkeit zwischen v und v + dv aus dem Öffnungselement $d\sigma$ in das Raumwinkelelement $d\omega$, welches sich unter dem Winkel θ zur Öffnungsnormalen befindet, strömt, als

$$dN = nf(v)\frac{d\omega}{4\pi}v\cos\theta d\sigma dtdv \qquad (2.120)$$

angegeben. Hierbei steht *n* für die Moleküldichte und f(v) für die Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle im Reservoir. Letztere ist durch die Maxwell-Boltzmann-Verteilung gegeben. Wird eine reduzierte Geschwindigkeit $x = v/v_w$ definiert, mit der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit $v_w = \sqrt{2k_BT/m}$, lässt sich die Verteilung als

$$f(x)dx = \frac{4}{\sqrt{\pi}}x^2 e^{-x^2} dx$$
 (2.121)

ausdrücken. Wird (2.121) in (2.120) eingesetzt, wobei $dv = v_w dx$, ergibt sich für die Anzahl der Moleküle, die die Öffnung pro Zeiteinheit in das Raumwinkelelement $d\omega$ verlassen

$$\frac{dN}{dt}(\theta, x) = I(\theta, x)d\omega = \frac{nd\sigma}{\pi^{3/2}}v_w x^3 e^{-x^2} dx \cos\theta d\omega.$$
(2.122)

Setzt man für das Raumwinkele
lement $d\omega = \sin\theta d\theta d\phi$, ergibt sich mit dem Volumenelement
 $dV = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$ sowie dem Zusammenhang dr = v dt aus (2.122) für die winkel
abhängige Dichteverteilung der Moleküle mit Geschwindigkeiten zwischen
 x und x + dx

$$n(r,\theta,x) = \frac{dN}{dV} = \frac{n}{\pi^{3/2}} x^2 e^{-x^2} dx \cos\theta \frac{d\sigma}{r^2}.$$
 (2.123)

Durch Integration über alle Geschwindigkeiten ergibt sich die winkelabhängigge Dichteverteilung der Moleküle zu

$$n(r,\theta) = \frac{nd\sigma\cos\theta}{4\pi r^2}.$$
(2.124)

Für einen Abstand, der deutlich größer ist als der Öffnungsdurchmesser, kann das Öffnungselement $d\sigma$ durch die Gesamtfläche der Öffnung σ ersetzt werden.

Ausgehend von (2.122) kann auch der Molekülfluss hergeleitet werden, der die Öffnung pro Zeiteinheit verlässt. Hierzu wird (2.122) über alle Geschwindigkeiten integriert. Mit der durchschnittlichen Geschwindigkeit $\overline{v} = 2v_w/\sqrt{\pi}$ ergibt sich

$$I(\theta, x)d\omega = \frac{n\overline{v}}{4\pi}\cos\theta d\sigma d\omega.$$
(2.125)

Wird das Raumwinkelelement $d\omega = \sin\theta d\theta d\phi$ eingesetzt und über die Winkel θ und ϕ integriert, ergibt sich für den Molekülfluss pro Zeiteinheit aus dem Öffnungselement $d\sigma$

$$I_{ges} = \frac{n\overline{v}}{4}d\sigma.$$
 (2.126)

Für große Abstände von der Öffnung kann wie oben das Öffnungselement $d\sigma$ durch die Gesamtfläche der Öffnung σ ersetzt werden.

3. Experimenteller Aufbau

Der Aufbau wurde für die zeitaufgelöste XUV-Photoelektronenspektroskopie an Molekülen in der Gasphase entworfen und ermöglicht mit Anregungswellenlängen aus dem UV-, sichtbaren oder IR-Spektralbereich die Untersuchung von verschiedensten intramolekularen Ladungstransferdynamiken. In Abschnitt 3.1 wird zunächst ein grober Überblick über den Gesamtaufbau gegeben, anschließend wird in den darauffolgenden Abschnitten näher auf das Lasersystem (Abschnitt 3.2), die Hohe-Harmonischen-Erzeugung (Abschnitt 3.3), die Frequenzvervielfachung in nichtlinearen Kristallen (Abschnitt 3.4), das Elektronen-Flugzeitspektrometer (Abschnitt 3.5.1) sowie die Propenpräparation (Abschnitt 3.5.2) eingegangen.

3.1. Überblick

Pump- und Probepulse werden aus den (35 fs, 3 mJ)-Pulsen eines Ti:Sa-Lasers mit einer zentralen Wellenlänge von 800 nm, einer FWHM-Bandbreite von 28-30 nm und einer Repetitionsrate von 1 kHz erzeugt. Hierzu wird die Laserausgangsleistung zunächst an einem 70/30-Strahlteiler aufgeteilt. Die reflektierten 70% der Ausgangsleistung werden in einer Hohlfaser spektral verbreitert, sodass die Pulse anschließend mithilfe gechirpter Spiegel weiter komprimiert und zur Erzeugung hoher Harmonischer in ein mit Neon gefülltes Targetröhrchen fokussiert werden können. Die qualitative Charakterisierung der erzeugten Strahlung erfolgt in einem Gitterspektrometer. Mithilfe eines Multilagenspiegel-Monochromators wird im Anschluss die vorgesehene Probe-Wellenlänge von 13 nm aus dem erzeugten Hohe-Harmonischen-Kamm gefiltert, durch geeignete Metallfilter von der verbleibenden fundamentalen Strahlung befreit, und in die magnetfeldfreie Wechselwirkungszone fokussiert. Die restlichen 30% der Ausgangsleistung werden über eine optische Verzögerungsstrecke in geeignete Kristalle zur Frequenzvervielfachung gelenkt. Durch entsprechende Separator-Spiegel können 800 nm, 400 nm oder 267 nm als Anregungswellenlänge ausgewählt werden. Die Pumppulse werden in der Wechselwirkungszone räumlich und zeitlich mit den XUV-Probepulsen überlappt und treffen auf das zu untersuchende Probensystem. Dieses wird durch einen speziell entwickelten Molekularstrahlofen oder durch eine stufenweise beheizte Kapillare zugeführt. Ein Flugzeitspektrometer, bestehend aus einer Anordnung von Elektronenlinsen, einem Flugrohr, und einer Multichannelplate, detektiert die Flugzeiten der aus dem Probensystem herausgelösten Elektronen. Durch Anpassung der von den Pumppulsen durchlaufenen optischen Verzögerungsstrecke, kann der Zeitversatz zwischen Anregung und Abfrage einer untersuchten Dynamik im Probensystem variiert, und so der zeitliche Ablauf des Prozesses bestimmt werden. Eine schematische Darstellung des Gesamtaufbaus ist in Abbildung 3.1 gezeigt.



Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung des Aufbaus zur zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie. Die vom Ti:Sa-Laser mit einer Repetitionsrate von 1 kHz und einer Zentralwellenlänge von 800 nm bereitgestellten 3 mJ Pulsenergie werden an einem Strahlteiler im Verhältnis 70/30 aufgespalten. Der größere Energieanteil wird reflektiert und durchläuft ein Modul zur Pulskompression, das die 35 fs-Pulse zur effizienteren Hohe-Harmonischen-Erzeugung weiter verkürzt. Die für das Experiment vorgesehene XUV-Wellenlänge wird mithilfe von Multilagen-Spiegeln ausgewählt und in die Wechselwirkungszone fokussiert. Die restlichen 30% der Pulsenergie werden über eine optische Verzögerungsstrecke in einen Aufbau zur Frequenzvervielfachung geleitet. Die dort erzeugten 800 nm-, 400 nm-, oder 267 nm-Pumppulse werden in das gasförmig bereitgestellte Probensystem fokussiert und dort räumlich und zeitlich mit den XUV-Pulsen überlagert.

3.2. Lasersystem

Das Lasersystem, in dem die für die Erzeugung von Anrege- und Abfragepulsen verwendeten fs-Pulse generiert werden, ist ein kommerzielles Ti:Sa-System (Amplitude Pulsar, Amplitude Technologies). Der Entstehungsort der Pulse ist ein Oszillator (Synergy, Femtolasers), dessen optisch aktives Medium ein mit Titanium dotierter Saphir-Kristall (Ti : Al_2O_3 , Ti:Sa) [74, 75] ist, der durch einen frequenzverdoppelten Nd:YAG-Dauerstrich-Laser (Verdi, Coherent) bei einer Wellenlänge von 532 nm gepumpt wird. Durch Ausnutzung des Kerr-Linsen-Effekts (vgl. Abschnitt 2.1.3, Selbstfokussierung) im Ti:Sa-Kristall wird eine Modenkopplung erreicht [76]. Die so mit einer Repetitionsrate von 75 MHz erzeugten Pulse haben eine spektrale Bandbreite von bis zu 100 nm und Pulsenergien um 5 nJ. Die Verstärkung der Pulse folgt dem Prinzip der Chirped Pulse Amplification (CPA) [77]. Im hier verwendeten Lasersystem wird den Pulsen der lineare Chirp mithilfe von Reflexionsgittern in Öffner-Konfiguration [78] verliehen, wodurch sich ihre Dauer um etwa vier Größenordnungen verlängert. Anschließend werden die Pulse in zwei Stufen verstärkt. Die erste Verstärkungsstufe ist ein regenerativer Verstärker, in dem 1000 Pulse pro Sekunde selektiert werden und einige Male durch einen in einer Z-Kavität befindlichen Ti:Sa-Kristall laufen. Erreichen die Pulse die maximale Verstärkung, werden sie durch eine Pockelszelle aus der Kavität ausgekoppelt. Jeder vierzigste Puls wird in einen anderen Anwenderzweig des Lasersystems geleitet, auf den an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden soll, da er für die Experimente in dieser Arbeit nicht verwendet wurde. Die restlichen 975 Pulse pro Sekunde treffen in einem Multipass-Verstärker in fünf Umläufen auf einen weiteren Ti:Sa-Kristall und werden hier auf ihre finale Pulsenergie verstärkt. Die Verstärkerkristalle beider Stufen werden dabei durch einen frequenzverdoppelten, diodengepumpten Nd:YAG-Laser mit Güteschaltung (DM30-527, Photonics Industries) gepumpt. Zuletzt wird der, den Pulsen zu Beginn der CPA beigebrachte, lineare Chirp mithilfe eines Gitterkompressors wieder kompensiert, sodass kurze, energiereiche Pulse entstehen. Diese haben eine Energie von etwa 3 mJ, eine FHWM-Dauer, die zwischen 35 fs und 40 fs liegt, und eine spektrale Bandbreite von 28-30 nm um eine Zentralwellenlänge von 800 nm. Sie weisen in Bezug auf die Waagerechte p-Polarisation auf. Die Strahlgröße 1,50 m hinter dem Ausgang des Lasersystems ist durch die $1/e^2$ -Radien in x- und y-Richtung gegeben, $w_{1/e^2,x} = (5,9\pm0,1)$ mm und $w_{1/e^2,y} = (7,1\pm0,1)$ mm. Diese wurden mithilfe eines Knife-Edge-Scans bestimmt [79]. Die Strahldivergenz ergibt sich mithilfe eines weiteren Knife-Edge-Scans nach einer längeren Propagationsstrecke aus geometrischen Überlegungen und ist durch die Divergenzwinkel in x- und y-Richtung, $\theta_x = 0,54$ mrad und $\theta_y = 0,72$ mrad, gegeben.

3.3. Hohe-Harmonischen-Quelle

Die in dieser Arbeit zur Spektroskopie verwendeten XUV-Pulse werden aus den vom Lasersystem bereitgestellten 800 nm-Pulsen durch Hohe-Harmonischen-Erzeugung in einem kleinen Edelgasvolumen (Gastarget) generiert. Im Folgenden soll die Hohe-Harmonischen-Quelle (vgl. Abbildung 3.2) im Detail beschrieben werden. Sie wurde im Rahmen der Dissertation von Dr. R. Brannath um einen Hohlfaserkompressor erweitert [46], der die vom Lasersystem bereitgestellten 35 fs-Pulse weiter verkürzt, um die nachfolgende Harmonischen-Erzeugung effizienter zu gestalten. Eine detaillierte Beschreibung und eine umfassende Charakterisierung des Hohlfaserkompressors finden sich in Ref. [46]. Hier soll lediglich auf die für diese Arbeit wichtigen Details eingegangen werden.

Wie in der Übersicht in Abschnitt 3.1 beschrieben, treffen die Pulse kurz hinter dem Laserausgang auf einen Strahlteiler¹. Hier werden 70% der Laserausgangsleistung reflektiert, um für die Erzeugung hoher Harmonischer verwendet zu werden. Nach der Reflexion am Strahlteiler werden die Pulse über mehrere Umlenkspiegel geleitet und treffen nach drei Metern auf eine dünne, plan-konvexe Linse (2 mm zentrale Dicke) mit einer nominellen Brennweite von 3 m. Da der Strahl leicht divergent ist (vgl. Abschnitt 3.2), liegt der Fokus etwa 3,2 m hinter der Linse (vermessen in Ref. [46]). An dieser Stelle befindet sich auch der Eingang der Hohlfaser. Die Fokussierung wurde so gewählt, dass eine geeignete Fokusgröße für die Einkopplung der EH_{11} -Grundmode in die verwendete Faser (LEONI Fiber Optics, Innenradius 175 μ m, Außenradius 800 μ m, Länge ca. 1 m) erreicht wird [80]. Auf dem Weg zur Hohlfaser läuft der fokussierte Strahl über zwei weitere Umlenkspiegel

 $^{^1\}mathrm{Der}$ Strahlweg vom Ausgang des Lasersystems bis zum Eingang der Hohlfaser ist in Abbildung 3.2 nicht gezeigt.

und trifft etwa einen Meter vor dem Eingang der Hohlfaser auf ein Einkoppelfenster aus 0,2 mm Borsilikat im Brewsterwinkel, das den Übergang in ein mit Neongas gefülltes Edelstahlrohr markiert.

Die Einkopplung des Strahls in das mit Neon gefüllte Rohr erfolgt weit vor dem eigentlichen Fokus und durch ein sehr dünnes Einkoppelfenster, um nichtlineare Effekte im Glas gering zu halten; durch die Anbringung des Fensters im Brewsterwinkel in der Polarisationsebene des Lasers wird eine fast vollständige Transmission erreicht. Um eine stabile Einkopplung in die Faser zu realisieren, ist ein kommerzielles System zur Strahllagestabilisierung der Firma TEM in den Strahlweg integriert. Hierzu wird die Transmission des letzten Umlenkspiegels vor dem Fasereingang auf zwei ortsauflösende Detektoren gelenkt, die die Richtung und die Position des Strahls messen. Die Korrektur erfolgt über zwei durch Piezoaktoren gesteuerte Umlenkspiegel weiter vorne im Strahlweg.

Die Hohlfaser befindet sich in einem separaten Edelstahlrohr von 1,1 m Länge, das zur Bewegungsentkopplung über einen Balg mit dem Rohr, an dem das Einkoppelfenster angebracht ist, verbunden ist. Die Hohlfaser ist hierin in einer v-förmigen, in einen Aluminiumbarren gefrästen Nut gelagert, da ihre Biegung so gering wie möglich gehalten werden muss. Die Enden des Rohrs sind jeweils auf 2-Achsen-Verschiebetischen gehaltert, die eine Bewegung des Hohlfasereingangs und -ausgangs um ± 15 mm in der Ebene senkrecht zur Faser erlauben. Das Rohr, das die Hohlfaser beherbergt, ist ein spezielles T-Stück, an dessem kurzen senkrechten Arm sich ein Sichtfenster befindet. Durch dieses kann der Fasereingang beobachtet, und mithilfe des Verschiebetisches am Anfang des Rohres die Einkopplung des Strahls in die Faser optimiert werden. Der zweite Verschiebetisch am Ende der Hohlfaser ermöglicht eine Optimierung der Position der zentralen Mode in Bezug auf die nachfolgenden optischen Elemente.

Die Auskopplung der durch die Hohlfaser spektral verbreiterten und gechirpten Pulse aus der Neonatmosphäre erfolgt, wie zuvor die Einkopplung, durch ein 0,2 mm dickes Borsilikatfenster im Brewsterwinkel. Dieses ist auf einem dritten Edelstahlrohr aufgebracht, das mit dem Rohr, in dem sich die Faser befindet, zur Bewegungsentkopplung durch einen Balg verbunden ist.

Hinter der Hohlfaser passieren die Pulse zunächst eine Irisblende. Diese kann zur Justage sowie zur Abschirmung des Streulichts verwendet werden, das durch den Hohlfasermantel propagiert und die zentrale Mode hinter der Hohlfaser umgibt. Insbesondere dient sie aber zur Anpassung der Fokusintensität im Gastarget bei der späteren Optimierung der Harmonischen (vgl. Abschnitt 2.3).

Die Komprimierung der zwar bereits spektral verbreiterten aber noch gechirpten Pulse erfolgt mithilfe dreier gechirpter Spiegel (Layertec) und zweier gegenläufiger Quarzglas-Keile. Die Quarzglas-Keile folgen im Strahlweg direkt auf die Irisblende. Die drei gechirpten Spiegel befinden sich im Vakuum, in das die Pulse nach 40 cm Propagation an Luft durch ein weiteres Brewsterfenster (1,5 mm Dicke, $\lambda/4$ at 630 nm, Laser Optics) eintreten (vgl. Abbildung 3.2). Sie verleihen den Pulsen im Wellenlängenbereich von 700-900 nm jeweils -120 fs² GDD (vgl. Abschnitt 2.1.2). Dies entspricht einer leichten Überkompensation des Chirps, mit dem die Pulse die Hohlfaser verlassen. Die Feineinstellung der GDD



Abbildung 3.2.: Schematische Darstellung der Hohe-Harmonischen-Quelle.

erfolgt über die zwei gegenläufigen Quarzglas-Keile. Diese haben eine breitbandige Transmissionsbeschichtung, und ihre Dicke variiert bei einem Keilwinkel von 2° von 0,2 mm bis 1,25 mm. Da die Keile bereits vor dem Eintritt ins Vakuum von den Pulsen durchlaufen werden, lassen sie sich während des Betriebs der Harmonischen-Quelle manuell einstellen.

Der Strahl läuft hinter der Hohlfaser mit der gleichen Divergenz auseinander, mit der er in die Faser hineinfokussiert wurde, daher muss er rekollimiert werden. Dies wird durch einen sphärisch-konkaven Spiegel mit einer Brennweite von 3 m realisiert, der in der Strahlführung auf die gechirpten Spiegel folgt. Der Rekollimierspiegel und der darauffolgende Umlenkspiegel sind motorisiert, sodass eine Anpassung der Strahlposition und des Strahlwinkels unter Vakuum möglich ist. Auf den motorisierten Umlenkspiegel folgt ein teildurchlässiger Umlenkspiegel, dessen Transmission ausgekoppelt und mit einer Linse (f=750 mm) auf eine CCD-Kamera fokussiert wird. Das Erzeugen einer Fokuskopie dient der Kontrolle der Fokusposition im Gastarget.

Der vom teildurchlässigen Spiegel reflektierte Strahl wird von einem sphärisch-konkaven Spiegel mit einer Brennweite von 1,5 m fokussiert und läuft unter einem kleinen Winkel über einen Umlenkspiegel ins Gastarget. Der Umlenkspiegel befindet sich auf einer motorisierten Linearstage, die eine Bewegung des Spiegels um ± 10 mm in Richtung des Gastargets ermöglicht. Die Verschiebung des Fokus relativ zum Gasvolumen kann zur Optimierung der Harmonischen genutzt werden, da die Position der Strahltaille die Phasenanpassung beeinflusst (vgl. Abschnitt 2.3).

Das Neongas, in dem die hohen Harmonischen erzeugt werden, wird von unten in ein dünnwandiges, an der Spitze verschlossenes Edelstahlröhrchen (Länge 30 mm, Durchmesser 3 mm) eingelassen. Der in dem Röhrchen erzeugbare Neondruck ist durch die Gaslast begrenzt, die die Vakuumpumpe aus der umgebenden Kammer abtransportieren muss. Damit möglichst wenig Neon in die Umgebung entweicht, müssen die Öffnungen im Röhrchen so klein wie möglich gehalten werden. Dies wird sichergestellt, indem der intensive Laserfokus beim Durchqueren des Interaktionsvolumens seine Ein- und Austrittsöffnung selbst in das Röhrchen brennt. Ein- und Austrittsloch des Lasers sind überdies die einzigen Öffnungen in dem Röhrchen. Mit dieser Technik ist es möglich, bis zu 200 mbar Neondruck im Röhrchen zu halten. Da die umgebende Kammer bei derartigen Drücken im Targetröhrchen trotz kleiner Öffnungen Drücken von $10^{-3} - 10^{-2}$ mbar ausgesetzt ist, befindet sich das Targetröhrchen in einer separaten Kammer innerhalb der Vakuumkammer. Die innere Kammer wird von der äußeren an den Ein- und Austrittsstellen des Lasers durch 200 μ m dicke Aluminiumfolie getrennt, durch die der intensive Strahl sich brennt. So wird eine sehr gute Vakuumtrennung erreicht, die den Druck in den umliegenden Kammern bei eingeschaltetem Neonfluss im Bereich von 10^{-5} mbar hält.

Die Umwandlungseffizienz des HHG-Prozesses ist sehr gering (vgl. Abschnitt 2.3), sodass hinter dem Gastarget noch ein signifikanter Anteil 800 nm-Strahlung mit der gewünschten XUV-Strahlung kopropagiert. Da der 800 nm-Strahl eine größere Divergenz aufweist als der XUV-Strahl, wird der Teil der 800 nm-Strahlung, der sich im Strahlprofil außen befindet, an einem Lochspiegel reflektiert, während die XUV-Strahlung ungehindert durch das Loch propagiert. Der mittig propagierende Anteil des 800 nm-Strahls kann das Loch ebenfalls passieren. Daher muss dieser Anteil mithilfe von geeigneten Metallfiltern von



der XUV-Strahlung getrennt werden. In der hier verwendeten Quelle werden Filter aus Aluminium und Zirkonium verwendet. Diese können mithilfe von Lineardurchführungen oder motorisierten Haltern in den Strahlweg gebracht werden. Die Transmissionskurven der verwendeten Filter sind in Abbildung 3.3 gezeigt.

Die Hohe-Harmonischen-Strahlung wird mithilfe eines Gitterspektrometers charakterisiert [82]. Das verwendete Gitter ist ein Blazegitter mit einem Blazewinkel von 2° und einer Gitterkonstante von 1/600 mm und sorgt für eine besonders effiziente Reflexion der XUV-Strahlung in die erste Beugungsordnung. Es befindet sich auf einem motorisierten Lineartisch und kann so zur Charakterisierung in den Strahlweg hinein- und für den Betrieb des Experiments wieder hinausgefahren werden. Da die verschiedenen Wellenlängen unter unterschiedlichen Winkeln reflektiert werden, sind sie auf dem Detektor räumlich verteilt. Durch eine geometrische Verkleinerung des Harmonischen-Strahlprofils mithilfe einer senkrechten Spaltapertur (Breite 100 μ m) direkt vor dem Gitter, wird auf dem Detektor in ca. 30 cm Abstand eine klare räumliche Trennung der Harmonischen bis über die 77. Ordnung hinaus erreicht. Der Detektor besteht aus zwei hintereinanderliegenden Multichannelplates (MCPs) in Chevron-Anordnung vor einem Phosphorschirm, an dem im Betrieb eine Spannung von +3 kV anliegt. Die von der XUV-Strahlung aus der MCP-Oberfläche herausgelösten Elektronen werden verstärkt und durch eine an die MCPs angelegte Spannung von bis zu +2 kV auf den Phosphorschirm beschleunigt. Eine CCD-Kamera (Basler scA640-70fm, Chipgröße: 4,8 x 3,6 mm, Pixelgröße: 4,7 x 4,7 μ m) mit geeignetem Objektiv bildet den Schirm und die resultierende Phosphoreszenz ab.

Die Selektion der gewünschten Wellenlänge aus dem Hohe-Harmonischen-Kamm und die Weiterleitung in das Experiment erfolgt durch einen Multilagenspiegel aus Molybdän und Silizium (MoSi). Hierbei fungiert Molybdän als Material hoher Brechzahl und Silizium als Zwischenschicht mit niedriger Brechzahl und Absorption. Die repetitiven Doppelschichten resultieren in einer modifizierten Bragg-Bedingung für konstruktive Interferenz, sodass, durch Anpassung des Verhältnisses der Molybdän-Schichtdicke zur Gesamtdicke einer Doppellage, die Reflektivität für eine bestimmte spektrale Bandbreite optimiert wird. Auf diese Weise ist es möglich, eine einzelne Harmonische zu selektieren. In der hier beschriebenen Harmonischen-Quelle wird ein spezieller MoSi-Spiegel verwendet, der sich durch einen einen linearen Gradienten der Schichtdicken in vertikaler Richtung auszeichnet (Beschichtung: AXO Dresden GmbH). Der Gradient hat zur Folge, dass sich der reflektierte Wellenlängenbereich ändert, wenn der Spiegel relativ zum Auftreffpunkt des Harmonischen-Strahls vertikal verschoben wird. Das reflektierte Fenster hat eine nominelle energetische Breite von 1,8 eV FWHM (s.u.) und kann zwischen 85,5 eV und 98,0 eV eingestellt werden. Dabei liegt die Änderung bei 0,25 eV/mm.



Abbildung 3.4.: Reflektivitäten des verwendeten Fokussierspiegels (blau) und des Gradientenspiegels in mittiger Position (rot), berechnet anhand der Mo/Si-Schichtdicken. Die Gesamtreflektivität (schwarz) ergibt sich als das Produkt der Einzelreflektivitäten. Die maximalen Gesamtreflektivitäten sind für die unterschiedlichen vertikalen Einstellungen des Gradientenspiegels in der orangen Kurve zusammengefasst. Abbildung übernommen aus Ref. [46].

Die Fokussierung des Strahls im Experiment erfolgt ebenfalls durch einen MoSi-Spiegel. Dieser hat eine Bandbreite von 6 eV FWHM mit einem Maximum bei 91 eV (Beschichtung: AXO Dresden GmbH) und eine Brennweite von 0,5 m.

Unter Verwendung der Herstellerangaben zu den Schichtdicken der beiden MoSi-Spiegel, lassen sich mit [83] die jeweiligen Reflektivitäten berechnen [46]. Diese sind in Abbildung 3.4, übernommen aus Ref. [46], dargestellt (blau: Fokussierspiegel, rot: Gradientenspiegel). Dabei ist für den Gradientenspiegel die Reflektivitätskurve für einen Punkt in der vertikalen Mittenposition gezeigt². Zusätzlich ist die Gesamtreflektivität der beiden Spiegel abbgebildet (schwarz), die sich als Produkt der beiden Einzelreflektivitäten ergibt. Sie gibt Aufschluss darüber, welcher Anteil der Harmonischen-Strahlung tatsächlich über die Spiegel bis in die Wechselwirkungszone des Experiments gelangt. Die orange Kurve fasst die Reflektivitätsmaxima der Gesamtreflektivität für die unterschiedlichen vertikalen Positionen des Gradientenspiegels zusammen.

3.4. Frequenzverdopplung und -verdreifachung

Die für die Anregung intramolekularer Ladungstransferdynamiken benötigten Pumppulse werden in einem im Rahmen dieser Arbeit konzipierten und realisierten Aufbau zur Frequenzkonversion in nichtlinearen Kristallen erzeugt. Dieser befindet sich auf Grundlage von Berechnungen zur Dispersion der 267 nm-Pulse infolge der Propagation durch Materialien entlang des Strahlwegs im Vakuum. Die Berechnungen erfolgten rekursiv basierend auf dem in Ref. [14, S. 33ff] beschriebenen Vorgehen. Vakuumkammer und Strahlführung durch den Aufbau sind schematisch in Abbildung 3.5 dargestellt.

Für die Erzeugung der Pumppulse werden 30% der Laserausgangsleistung durch einen Strahlteiler kurz hinter dem Ausgang des Lasersystems transmittiert und über eine Verzögerungsstrecke von 14,7 m bis zu der Vakuumkammer geleitet, in der sich der Aufbau zur Frequenzkonversion befindet. Die Einkopplung ins Vakuum erfolgt durch ein 3 mm dickes Fenster aus Quarzglas. In einem Edelstahlrohr propagiert der Strahl dann unter Vakuum vom Ende des Lasertisches bis in die Frequenzkonversionskammer. Direkt hinter dem Eingang der Vakuumkammer befindet sich eine Irisblende, mit der die Strahllage des einlaufenden 800 nm-Strahls überprüft werden kann. Über einen 45°-Umlenkspiegel gelangt der Strahl auf ein im Verhältnis 1:5 verkleinerndes Spiegelteleskop. Dieses besteht aus einem sphärisch-konkaven Spiegel mit einem Krümmungsradius von 1250 mm (Laser Components, Reflektivität bei 800 nm > 99,8 %, AOI: 0°) und einem sphärisch-konvexen Spiegel mit einem Krümmungsradius von 250 mm (Layertec, Reflektivität bei 750-850 nm > 99,9 %, AOI: 0°). Der verkleinerte, kollimierte Strahl, der das Teleskop verlässt, propagiert durch ein Neutraldichte-Filterrad (Thorlabs, NDC-100C-4M) aus 2 mm dickem UV-Fused Silica, das einen Quadranten ohne Abschwächung besitzt und über die anderen drei Quadranten eine kontinuerlich variierbare Abschwächung des Strahls mit OD 0.04-4.0 ermöglicht. Die Abschwächung erfolgt laut Herstellerangaben durch Reflexion an einer Beschichtung aus der metallischen Nickel/Chrom/Eisen-Legierung Inconel, sodass die optische Dichte des durchlaufenen Materials nur vernachlässigbar vom Grad der Abschwächung abhängt. Hinter dem Abschwächerrad trifft der Strahl auf den Aufbau zur Frequenzkonversion. Da die Pulse nach der Verkleinerung des Strahldurchmessers durch das Spiegelteleskop bereits eine ausreichend hohe Intensität besitzen, um effizient die nichtlinearen Prozesse in den zur Frequenzkonversion verwendeten Kristallen zu treiben (vgl. Abschnitt 4.2), erfolgt keine zusätzliche Fokussierung.

²Da die Ausdehnung und Lage des tatsächlichen Strahls auf dem Gradientenspiegel mit der auf dem Detektor des Spektrometers vergleichbar sind, ergibt sich eine vertikale Strahlausdehnung von etwa 1,5 mm, vgl. Abbildung 4.2. Daher ist mit einer leichten Verbreiterung des reflektierten Fensters aufgrund der Strahlgröße zu rechnen.



Abbildung 3.5.: Schematische Darstellung der Strahlführung in der Optikkammer und durch den Aufbau zur Erzeugung der dritten Harmonischen der 800 nm-Fundamentalpulse.

Die Erzeugung der dritten Harmonischen (abgekürzt THG, von Englisch Third Harmonic Generation) der um 800 nm zentrierten Fundamentalpulse erfolgt in kollinearer Geometrie. Der Aufbau setzt sich aus vier optischen Komponenten zusammen. Zunächst wird in einem 0,2 mm dicken β -Bariumborat-Kristall (BBO-Kristall) (EKSMA Optics, BBO-1002H) die zweite Harmonische des Fundamentalpulses erzeugt. Die Phasenanpassung der um 800 nm und 400 nm zentrierten Pulse im Kristall erfolgt nach Typ I (vgl. Abschnitt 2.1.3), entsprechend ist der Kristall in einem Winkel von 29,2° geschnitten. Der Halter des Kristalls (EKSMA Optics, 840-0199) erlaubt eine Rotation in der Ebene senkrecht zur Propagationsrichtung der Strahlen, um die Lage der optischen Achse des Kristalls der Polarisationsrichtung der 800 nm-Strahlung anzugleichen. Zudem ist eine 2-Achsen-Kippung des Kristalls senkrecht zur Propagationsrichtung des Lasers möglich, sodass die Schnittfläche des Kristalls so orientiert werden kann, dass der einlaufende Strahl genau senkrecht auftrifft. Diese Einstellungen werden durch Optimierung des Zweite-Harmonischen-Ertrages, bzw., im Fall der Kippung, durch Überlagerung der an Vorder- und Rückseite des Kristalls entstehenden Rückreflexionen vorgenommen.

Der Zweite-Harmonischen-Puls und der Fundamentalpuls besitzen hinter dem Kristall zur Erzeugung der zweiten Harmonischen (SHG-Kristall, von Englisch Second Harmonic Generation) unterschiedliche Polarisationen; die 800 nm-Strahlung ist weiterhin parallel zur Ebene des Lasertisches polarisiert, wohingegen die 400 nm-Strahlung senkrecht zu dieser Ebene polarisiert ist. Die Erzeugung der dritten Harmonischen erfolgt ebenfalls nach Typ I, sodass es erforderlich ist, die Polarisationen der einlaufenden Pulse anzugleichen. Dies geschieht mithilfe einer $\lambda/2$ -Platte für 800 nm (EKSMA Optics, 465-4211). Diese dreht die Polarisation der 800 nm-Strahlung um 90°, hat aber keinen Einfluss auf die Polarisation der 400 nm-Strahlung, da sie für diese als λ -Platte fungiert. Die verwendete Wellenplatte ist aus Quarzglas und hat eine Dicke von 1,88 mm.

Da die Gruppengeschwindigkeiten von 400 nm- und 800 nm-Strahlung sich sowohl in BBO als auch in Quarzglas unterscheiden, laufen die beiden Pulse bei der Propagation durch den SHG-Kristall und die Wellenplatte zeitlich auseinander. Die entstehende Zeitdifferenz muss ausgeglichen werden bevor die Pulse in den THG-Kristall (s.u.) eintreten, da eine Dritte-Harmonischen-Erzeugung nur im Überlapp der beiden Pulse stattfinden kann. Dies geschieht durch eine doppelbrechende Platte aus Kalzit (EKSMA Optics, 225-2113, Dicke: 1,7 mm), in der der Brechungsindex des außerordentlichen Strahls geringer ist als der des ordentlichen Strahls. Sie wird im Strahlweg vor der Wellenplatte platziert, da sich die Polarisationen des 400 nm- und des 800 nm-Strahls an dieser Stelle noch unterscheiden. Durch eine geeignete Orientierung der optischen Achse senkrecht zur Polarisation der Fundamentalen wird dann die zweite Harmonische zum außerordentlichen Strahl und erfährt aufgrund des geringeren Brechungsindex eine höhere Gruppengeschwindigkeit. Die Kompensationsplatte ist derart in einem rotierbaren Halter montiert, dass ihre Kippung angepasst werden kann, um die Zeitdifferenz zwischen den beiden Pulsen auszugleichen. Die optimale Kippung der Kalzitplatte kann experimentell leicht durch Maximierung des Dritte-Harmonischen-Ertrages gefunden werden.

Hinter der Wellenplatte treffen die zeitlich überlappten, s-polarisierten 400 nm- und 800 nm-Pulse auf einen weiteren BBO-Kristall (EKSMA Optics, BBO-1009H), in dem die dritte Harmonische der 800 nm-Fundamentalpulse durch Summenfrequenzerzeugung aus zweiter Harmonischer und Fundamentaler generiert wird. Der Kristall ist für eine Typ I-Phasenanpassung zwischen 400 nm und 800 nm geschnitten, welche bei einem Schnittwinkel von $44,3^{\circ}$ gegeben ist. Der THG-Kristall besitzt eine Dicke von 0,1 mm und ist in der gleichen Art von Halter montiert wie der SHG-Kristall. An beiden Kristallhaltern ist die Drehung motorisiert, sodass die Orientierung der optischen Achse auch im Vakuum verändert werden kann. In Kombination mit geeigneten Filterspiegeln (s.u.) ist dies häufig eine hilfreiche Option zur Variation der Intensität in der Wechselwirkungszone.

Die um 267 nm zentrierten UV-Pulse propagieren kollinear zu den nicht-konvertierten Anteilen von Fundamentaler und zweiter Harmonischer. Diese Anteile sind im Experiment unerwünscht, da die Anregung der Probensysteme klar definiert erfolgen soll, und werden in der auf den Kristall folgenden Strahlführung mithilfe sechs dielektrischer Trennspiegel herausgefiltert. Die Trennspiegel sind in Abbildung 3.5 gesondert gekennzeichnet und mit einer Reflektivität von > 99,3% für 266 nm und < 10% für 400 nm und 800 nm spezifiziert (Laser Components, 2005501). Die Fokussierung der UV-Pulse erfolgt über einen sphärisch-konkaven Spiegel mit einer Fokallänge von 2 m, der mit einer Reflektivität von > 99,0% für 266 nm spezifiziert ist (Laser Components). Die zwei auf den Fokussierspiegel folgenden 45°-Umlenkspiegel sind auf einen Lineartisch montiert, mit dem bei Bedarf der Fokus entlang der Propagationsachse des Strahls verschoben werden kann. Der Strahl läuft unter einem kleinen Winkel über einen 0°-Umlenkspiegel, der auf halber Strecke zum Fokus positioniert ist, und wird anschließend von einem 45°-Spiegel in die Spiegelkammer gelenkt. Hier passiert er ein Loch im XUV-Fokussierspiegel (s. Abschnitt 3.3) und propagiert anschließend bis in die Wechselwirkungszone in der Experimentierkammer. Um die Strahllage auch unter Vakuum anpassen zu können, sind die Halterschrauben des Fokussierspiegels und des 0°-Umlenkspiegels über Adapterstücke mit flexiblen Tachowellen verbunden, die sich über Drehdurchführungen (VacSol, 1023274) von außerhalb des Vakuums bewegen lassen.

Soll ein höherer Fluss an 267 nm-Photonen im Fokus erzeugt werden, besteht die Möglichkeit, den 0°-Umlenkspiegel auf halber Strecke zum Fokus durch einen 1 m-Fokussierspiegel mit den gleichen Spezifikationen wie der 2 m-Fokussierspiegel (Laser Components) auszutauschen. Der 2 m-Fokussierspiegel wird in diesem Fall durch einen Planspiegel mit AOI=0° und sonst den gleichen Spezifikationen wie die Trennspiegel ersetzt.

Soll die Anregung mit 400 nm-Strahlung erfolgen, werden die Kalzitplatte, die $\lambda/2$ -Platte für 800 nm, sowie der THG-Kristall aus dem Aufbau entfernt und durch eine $\lambda/2$ -Platte für 400 nm ersetzt. Diese ermöglicht es, die Polarisation der zweiten Harmonischen bei Bedarf zu drehen, sodass sie parallel zur Ebene des Lasertisches und damit auch parallel zur Polarisation der XUV-Probe-Strahlung ist. Die UV-Trennspiegel werden durch entsprechende Spiegel für 400 nm ersetzt, die den nach der Zweite-Harmonischen-Erzeugung noch im Strahl verbliebenen NIR-Anteil herausfiltern. Diese sind bei 400 nm mit einer Reflektivität > 99,9% (beide Polarisationen), und für 500-900 nm mit einer Reflektivität < 2% (p-Polarisation) spezifiziert (Layertec, 106795). Der Fokussierspiegel mit f=2 m und der AOI-0°-Spiegel (Spiegel 3 in Abbildung 3.5) besitzen die gleichen Spezifikationen. Auch für 400 nm besteht die Möglichkeit auf eine kürzere Fokussierung von f=1 m umzubauen, und so einen höheren Photonenfluss in der Wechselwirkungszone zu erzeugen. Der Fokussierspiegel mit f=1 m ist mit Reflektivitäten > 99,8% im Bereich 370-430 nm und < 2% für 500-1000 nm spezifiziert (Layertec, Artikelnummer 129474). An die Stelle, an der sich im UV-Aufbau der 2 m-Fokussierspiegel befindet, tritt ein 0°-Planspiegel mit den gleichen Spezifikationen wie die 45°-Umlenkspiegel (Layertec).

Für eine Anregung mit 800 nm, werden auch der SHG-Kristall und die $\lambda/2$ -Platte für 400 nm entfernt. An ihrer Stelle wird die $\lambda/2$ -Platte für 800 nm wieder eingesetzt, sodass es möglich ist, die Polarisation der Pump-Pulse bei Bedarf aus der Ebene der XUV-Polarisation herauszudrehen. Die Umlenkspiegel sind in diesem Fall 800 nm-Breitband-Spiegel (Laser Components, Laser-Optik). Um Fokusintensitäten zu erreichen, die das Treiben bestimmter nichtlinearer Prozesse ermöglichen (vgl. Abschnitt 4.4), erfolgt die Fokussierung mit einer Brennweite von 1 m, Spiegel 3 in Abbildung 3.5 ist in diesem Fall ein Planspiegel.

3.5. Messapparatur

Die Messapparatur für zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie an Probensystemen in der Gasphase ist schematisch in Abbildung 3.6 dargestellt. Die in der unter 3.3 beschriebenen Harmonischen-Quelle erzeugte XUV-Strahlung propagiert nach einer Reflexion an einem MoSi-Gradientenspiegel (vgl. Abbildung 3.4 für die Reflektivitätskurve) durch ein langes Vakuumrohr und erreicht die Experimentierkammer mit einem leichten seitlichen Versatz relativ zur Mitte des Eintrittsflansches. Der Versatz ist so gewählt, dass der einlaufende Strahl knapp an der Wechselwirkungszone vorbeiläuft und ungehindert in die Spiegelkammer propagiert, wo er auf den XUV-Fokussierspiegel trifft, der ebenfalls mit einem MoSi-Doppellagensystem beschichtet ist (vgl. Abbildung 3.4 für die Reflektivitätskurve). Die Fokussierung erfolgt mit einer Fokallänge von 0,5 m unter einem kleinen Winkel von 0.7° . Der Spiegel befindet sich auf einem motorisierten 3-Achsen-Verschiebetisch, und ist über zwei Piezoaktoren verkippbar³. Um eine räumliche Überlagerung des XUV-Strahls mit dem Pumpstrahl zu ermöglichen, ohne einen Winkel zwischen den Strahlen einzuführen, ist der XUV-Fokussierspiegel überdies mit einem mittigen Loch von 3 mm Durchmesser versehen, durch das der Pumpstrahl in die Experimentierkammer eintritt (vgl. Abbildung 3.1). Die Fokussierung des Pumpstrahls erfolgt, wie unter 3.4 beschrieben, entweder mit einer Fokallänge von 1 m oder 2 m.

Die Wechselwirkungszone befindet sich in einem Abstand von 5 mm in zentraler Position vor der Eintrittsöffnung des Elektronen-Flugzeitspektrometers, das in Abschnitt 3.5.1 näher beschrieben wird. Hinter der Wechselwirkungszone befindet sich eine mit Phosphor beschichtete Kamera, die verwendet wird, um, nach vorheriger Abschwächung des Pump-Strahls, die räumliche Überlagerung der beiden Strahlen zu überprüfen. Dies geschieht mithilfe einer kleinen Lochapertur (Pinhole), die sich senkrecht über dem Probeneinlass befindet. Probeneinlass und Pinhole befinden sich auf einem 3-Achsen-Verschiebetisch (Tisch: Newport, Motoren: Faulhaber), mit der das Pinhole in die Wechselwirkungszone gefahren werden kann, um beide Strahlen hindurchzujustieren. Die Transmission durch das Pinhole trifft auf die Kamera und kann optimiert werden. Ist dies geschehen, wird das Pinhole mithilfe des Verschiebetisches wieder aus der Wechselwirkungszone herausgefahren. Der Verschiebetisch wird überdies zur genauen Positionierung des Probeneinlasses

³Im alltäglichen Messbetrieb sind nur die Kippachsen von Bedeutung, da sich die Position des Fokus in Propagationsrichtung nach der Optimierung bei Spiegeleinbau nicht mehr ändert.



Abbildung 3.6.: Schematische Darstellung der Wechselwirkungszone des Pump-Probe-Experiments. Die Propagationsrichtung der fokussierten Strahlen ist als positive z-Richtung definiert. Die Wechselwirkungszone befindet sich in 5 mm Abstand vertikal zentriert vor dem Spektrometer. Der unfokussierte XUV-Strahl läuft mit seitlichem Versatz an der Wechselwirkungszone vorbei und wird mit f=0,5 m in diese zurückfokussiert. Dort überlagert er sich mit dem ebenfalls fokussierten Pumpstrahl (f=1 m/f=2 m). Der räumliche Überlapp der beiden Foki kann mithilfe einer kleinen Lochapertur (Pinhole) hergestellt und optimiert werden. Die Transmission durch das Pinhole wird auf einer phosphorbeschichteten Kamera beobachtet (nicht gezeigt). Der Molekularstrahlofen (Ofen) befindet sich zusammen mit einer in x- und y-Richtung versetzten Kapillare, die als Gaseinlass für Edelgase fungiert, und dem in y-Richtung versetzten Pinhole auf einer x-y-z-Verschiebestage. Die molekularen Probensysteme werden durch Evaporation aus dem Ofen bereitgestellt und bleiben an der mit flüssigem Stickstoff gefüllten Kühlfalle kleben. Zwischen Wechselwirkungszone und Kühlfalle befindet sich ein geerdetes Kupfernetz, um die Ausbildung von Oberflächenladungen an der Kühlfalle zu verhindern. Der Gaseinlass kann für Kalibrationsmessungen an Edelgasen in die Wechselwirkungszone gefahren werden.
genutzt, der sich horizontal in zentraler Position vor der Spektrometeröffnung (vgl. Abbildung 3.9), und vertikal etwa 0,75 mm unterhalb der Wechselwirkungszone befinden sollte. Im Falle von Edelgasmessungen ist der Probeneinlass eine einfache Edelstahlkapillare mit einem Innendurchmesser von 250 μ m. Die Probeneinlässe für Moleküle sind in Abschnitt 3.5.2 beschrieben. Zusätzlich zu dem eigentlichen Moleküleinlass ist bei den Molekülmessungen eine Edelstahlkapillare mit horizontalem und vertikalem Versatz an der Verschiebestage montiert, die für Kalibrationsmessungen an Edelgasen genutzt wird, welche der Messung am Molekül vorangehen. Um eine Beschädigung der empfindlichen Kamera zu verhindern, wird diese während der Durchführung der Experimente mit einem Kameraschild geschützt. Das aus einer angerauten Glasplatte und einer in einem Abstand von 3 mm dahinter geklebten Kupferplatte bestehende Schild lässt sich über einen mit einem Schrittmotor (Faulhaber) ausgestatteten Klapphalter in den Strahlweg bringen.

Da Hohe-Harmonischen-Quellen nur geringe Photonenzahlen liefern, ist es wichtig, in der Wechselwirkungszone möglichst hohe Dichten des Probenstoffes zu erzeugen. Dies geht mit einem hohen Druck in der Experimentierkammer einher. Eine beliebige Erhöhung des Druckes darf aber nicht erfolgen, da der Detektor des Spektrometers mit Hochspannung betrieben wird. Durch Implementierung einer differentiellen Pumpstufe ist es möglich, Druckunterschiede von etwas mehr als einer Größenordnung zwischen Spektrometervakuum und Experimentierkammervakuum zu realisieren. Oberhalb des Spektrometers werden die evaporierten Probenstoffe von einer mit flüssigem Stickstoff befüllten Kühlfalle aus Edelstahl eingefangen. Aufgrund der kalten Temperatur bleiben die Moleküle hier als Feststoff kleben, was den Druck in der Experimentierkammer zusätzlich absenkt und zudem Ablagerungen an anderen Stellen in der Kammer gering hält. Die Kühlfalle kann nach der Beendigung des Experiments im belüfteten Zustand aus der Kammer entfernt und gereinigt werden. Um eine Beeinflussung der Elektronentrajektorien durch auf der Kühlfalle deponierte ionisierte Moleküle zu vermeiden, ist in etwa 1 cm Abstand über dem Spektrometer ein geerdetes Kupfernetzchen angebracht, das das Potential der Molekülschicht auf der Kühlfalle abschirmt.

3.5.1. Elektronen-Flugzeitspektrometer

Die aus den Probensystemen herausgelösten Elektronen werden von einem Elektronen-Flugzeitspektrometer, welches standardmäßig in der Arbeitsgruppe verwendet wird, detektiert. Dieses misst die Flugzeiten der Photo- und Augerelektronen, und somit indirekt ihre kinetische Energien (vgl. Abschnitt 4.3). Die Wechselwirkungszone, in der die Elektronen entstehen, liegt etwa 5 mm vor der Eingangsapertur des Spektrometers. Aufgrund eines leichtes Felddurchgriffs der elektrostatischen Elektronenoptik gelangen Elektronen aus einem deutlich größeren Raumwinkel ins Spektrometer als geometrisch durch den Durchmesser der Mikrokanalplatten (MCPs, von Englisch Microchannel Plates) im Inneren des Spektrometers (s.u.) vorgegeben. Die Elektronenoptik innerhalb des Spektrometers besteht aus sechs elektrostatischen Linsen, die die eintretenden Elektronen kollimieren, sodass auch Elektronen, die mit größeren Winkeln zur Spektrometerachse starten, den Detektor am Ende eines magnetfeldabgeschirmten Flugrohrs erreichen (s.u. und vgl. Abbildung 3.8). Die Gesamtstrecke von der Wechselwirkungszone bis zum Detektor beträgt 605 mm. Nachdem sie das elektrostatische Linsensystem im Vorderteil des Spektrometers durchlaufen haben, in dem sie eine leichte Beschleunigung oder, im Falle einer angelegten Retardierspannung (s.u.), eine Abbremsung erfahren, driften die Elektronen auf dem Rest der Strecke durch das Flugrohr ohne weiteren Feldern ausgesetzt zu sein. Der Detektor besteht aus zwei übereinanderliegenden MCPs, aus denen pro eintreffendem Elektron $10^6 - 10^7$ Sekundärelektronen herausgelöst werden. Die Sekundärelektronen treffen auf eine Anode. Der resultierende Strom wird in ein Spannungssignal umgewandelt, welches verstärkt und an ein Oszilloskop weitergegeben wird. Dieses zeichnet die eingehenden Spannungssignale auf. Da die spektrale Auflösung für Elektronenenergien zwischen 10 und 30 eV am höchsten ist, besteht die Möglichkeit, höherenergetische Elektronen mithilfe einer an das Flugrohr angelegten Retardierspannung abzubremsen.



Abbildung 3.7.: Simulierte Transmission des Elektronen-Flugzeitspektrometers als Funktion der Elektronenenergie bei zufälliger Verteilung der Anfangswinkel der Elektronentrajektorien. Die Elektronenursprung befand sich 5 mm vor der Eintrittsöffnung des Spektrometers und wurde als dreidimensionale Gaußverteilung angenommen, mit den Standardabweichungen $\sigma_x = 0,0104 \text{ mm}, \sigma_y = 0,1741 \text{ mm}$ und $\sigma_z = 0,4884 \text{ mm}.$ Für jede Energie wurden 10000 Elektronen mit einer isotropen Winkelverteilung erzeugt und die Anzahl der den Detektor erreichenden Elektronen simuliert. Für die Simulation wurde keine Abbremsspannung angenommen $(U_{ret} = 0).$

Mit der Simulationssoftware SIMION wurde die Transmission des Spektrometers als Funktion der Elektronenenergie simuliert, da diese nicht für alle kinetischen Energien konstant ist, vgl. Abbildung 3.7. Dabei wurde der im Experiment in den meisten Fällen verwendete einfache Linsenspannungssatz angenommen. Da die kinetischen Energien der betrachteten Photoelektronen in der Mehrzahl der Moleküle bereits ohne Abbremsung im Bereich von 10-40 eV liegen, wurde überdies in der Simulation keine Retardierspannung angesetzt. Für jeden Energiepunkt wurden 10000 Elektronen mit einer isotropen Winkelverteilung in einer dreidimensionalen Gaußverteilung erzeugt, die sich in 5 mm Abstand zentriert vor der Spektrometeröffnung befand. Die Standardabweichungen der Gaußverteilung lagen bei $\sigma_x = 0,0104 \text{ mm}, \sigma_y = 0,1741 \text{ mm}$ und $\sigma_z = 0,4884 \text{ mm}$. Dies entspricht den für die lange und kurze Achse gemessenen Ausdehnungen des elliptischen XUV-Fokus (vgl. Abschnitt 4.1.2). Für die Propagationsrichtung des XUV-Strahls (z-Achse) wurde die Größe der Wechselwirkungszone auf Grundlage einer simplen Berechnung zur Ausdehnung des Probenvolumens auf Höhe des XUV-Strahls abgeschätzt und die Standardabweichung entsprechend gewählt (vgl. Abschnitt 4.5). Simuliert wurden die Elektronentrajektorien, woraus sich die Anzahl der Elektronen bestimmen lässt, die jeweils den Detektor erreichen.



Abbildung 3.8.: Simulierte Transmission für 30 eV-Elektronen, deren räumliche Anfangsverteilung eine dreidimensionale Gaußverteilung mit $\sigma_x = 0,0104$ mm, $\sigma_y = 0,1741$ mm und $\sigma_z = 0,4884$ mm war, bei einfachen Linsenspannungen und ohne Retardierspannung ($U_{ret} = 0$). Der Winkel der Anfangsimpulse der Elektronen zur Spektrometerachse wurde variiert. Für jeden Winkel wurden 10000 Elektronen erzeugt und die Zahl der den Detektor erreichenden Elektronen bestimmt.

Es ist aus Abbildung 3.7 ersichtlich, dass nur ein geringer Prozentsatz aller Elektronen den Detektor erreicht. Dies liegt in dem Akzeptanzwinkel des Spektrometers begründet. Der Akzeptanzwinkel ist der Winkel, den der Anfangsimpuls eines Elektrons maximal zur Spektrometerachse haben darf, damit das Elektron den Detektor noch erreichen kann. Dieser Winkel ist abhängig von der räumlichen Anfangsverteilung der Elektronen, deren kinetischer Energie, dem jeweiligen Linsenspannungssatz und der angelegten Retardierspannung. In Abbildung 3.8 wird die simulierte winkelabhängige Transmission des Spektrometers für die oben definierte räumliche Anfangsverteilung und die genannten Spannungen exemplarisch für eine mittlere Elektronenenergie von 30 eV gezeigt. Der Winkel der Anfangsimpulse der Elektronen relativ zur Spektrometerachse wurde variiert. Für jeden Winkel wurden 10000 Elektronen erzeugt, und simuliert, wie viele dieser Elektronen den Detektor erreichen. Die zunächst gleichmäßige Transmission erfährt eine leichte Erhöhung, zentriert um $\pm 17^{\circ}$, bevor sie ab $\pm 20^{\circ}$ schnell abfällt. Bei einem Winkel von 32° zwischen Spektrometerachse und Anfangsimpuls erreicht kein Elektron mehr den Detektor. Ebenfalls simuliert wurde die winkelabhängige Transmission für eine punktförmige Quelle. In diesem Fall ergibt sich eine hundertprozentige Transmission für Winkel $\leq 24^{\circ}$, und 0% Transmission für Winkel darüber (nicht gezeigt).



Abbildung 3.9.: Simulation der relativen Transmission des Elektronen-Flugzeitspektrometers als Funktion des Abstandes der Wechselwirkungszone von der Spektrometerachse. Für jeden Abstandspunkt wurden 20000 Elektronen erzeugt, deren Anfangsimpulse in Bezug auf die Spektrometerachse zufällig verteilt waren. Der Elektronenursprung wurde als dreidimensionale Gaußverteilung mit $\sigma_x = 0,0104$ mm, $\sigma_{u} = 0,1741 \text{ mm} \text{ und } \sigma_{z} = 0,4884 \text{ mm} \text{ gewählt und in 5 mm Abstand}$ zur Spektrometeröffnung auf einer Linie entlang der Propagationsachse des XUV-Strahls verschoben. Die Anzahl der den Detektor erreichenden Elektronen wurde für drei verschiedene Elektronenenergien (10 eV, 30 eV, 80 eV) simuliert und jeweils in Relation zu der Anzahl gesetzt, die den Detektor aus mittiger Startposition erreichte.

Darüber hinaus wurde für drei verschiedene Elektronenenergien (10 eV, 30 eV, 80 eV) simuliert, welchen Einfluss ein laterales Verschieben der Wechselwirkungszone entlang der Propagationsachse des XUV-Strahls auf die Transmission des Spektrometers hat. Hierzu wurde für die Elektronen die oben definierte dreidimensionale Gaußverteilung angenommen, und diese in 5 mm Abstand zur Spektrometeröffnung entlang einer Linie auf der Propagationsachse verschoben. Für jeden Abstandspunkt wurden 20000 Elektronen mit isotroper Winkelverteilung erzeugt. Abbildung 3.9 zeigt den Anteil der Elektronen, der den Detektor bei seitlichem Versatz erreicht, wobei sich der relative Wert stets auf den Vergleich zu einem aus mittiger Position gestarteten Ensemble bezieht. Es ist ersichtlich, dass die Transmissionsverluste mit zunehmendem Abstand zwischen zentraler Position vor dem Spektrometer und Wechselwirkungszone schnell zunehmen, sodass viel Wert auf die exakte Positionierung des Probeneinlasses relativ zur Spektrometeröffnung gelegt werden sollte.

3.5.2. Probenpräparation

Um den unterschiedlichen Verdampfungseigenschaften der untersuchten Moleküle gerecht zu werden, wurden drei verschiedene Verdampfungsvorrichtungen verwendet. Die im Vergleich zu andersartigen XUV-Pulsquellen um Größenordnungen geringeren Photonenzahlen an einer Hohe-Harmonischen-Quelle (vgl. Abschnitt 2.3) erfordern eine Positionierung des Probeneinlasses in unmittelbarer Nähe zur Wechselwirkungszone, um die Probe in ausreichender Dichte bereitzustellen. Daher werden besondere Anforderungen an die Größe der drei Einlässe gestellt. Um die emittierten Photoelektronen nicht durch Störfelder zu beeinflussen, und so die Spektroskopie zu verfälschen, war es dabei für die Konzeption aller Einlässe entscheidend, dass die Beheizung feldfrei stattfindet. Die drei Modelle sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden.



Molekularstrahlofen Typ 1

Für die Verdampfung von Molekülen, die einen sehr niedrigen Dampfdruck und eine ausgeprägte Tendenz zur Kristallisation besitzen, wurde der in Abbildung 3.10 gezeigte Molekularstrahlofen entworfen. Im Zentrum des Ofens befindet sich eine 27 mm hohe

Kartusche aus Edelstahl mit einem Durchmesser von 6.4 mm, in die das als Feststoff vorliegende Molekül von unten eingefüllt werden kann. Die Kartusche wird nach dem Befüllen durch eine Saphir-Kugel verschlossen, die von einer schraubbaren Verschlusskappe aus Edelstahl fest gegen eine Stufenbohrung im Inneren der Kartusche gedrückt wird. Die einzig verbleibende Öffnung in der Kartusche ist dann ein runder Öffnungskanal mit einem Durchmesser von 200 μ m und einer Länge von 600 μ m an der konisch zulaufenden Spitze, der als Austrittsöffnung für die erhitzten Moleküle fungiert. Die Beheizung der Moleküle erfolgt mithilfe zweier, mit Heizdraht umwickelter Heizkörper aus Kupfer, die die Kartusche weitgehend umschließen. Der obere Heizkörper ist derart konzipiert, dass nur die Austrittsöffnung der Kartusche freiliegt. Dieses Design wurde gewählt, um einem Verstopfen der Austrittsöffnung durch Rekristallisation, wie es von Dr. T. Gebert bei der Arbeit mit einem Molekularstrahlofen mit ungeheizter Spitze beobachtet wurde [84], vorzubeugen. Um den thermischen Kontakt so gering wie möglich zu halten, berühren sich die zwei Heizkörper nur an wenigen Punkten. Dadurch ist es möglich, den oberen Heizkörper auf höhere Temperaturen zu heizen als den unteren. Diese Option ist als zusätzliches Mittel zur Verhinderung einer Rekristallisation vorgesehen. Der Heizdraht (ThermoExpert), der eng anliegend um die Heizkörper gewickelt wird, besteht aus zwei bifilar verlegten Nickel-Chrom-Litzen. Diese sind durch gepresstes Magnesiumoxid elektrisch voneinander isoliert. Der Mantel des Heizdrahtes besteht aus der hochwarmfesten Nickel-Chrom-Eisenlegierung Inconel. Aufgrund der Bifilarität des Drahtes heben sich durch den Stromfluss induzierte magnetische Felder lokal wieder auf. Wird als alternativer Heizdraht ein bifilar gewickelter Wolframdraht in einer Glasfaserhülle verwendet, kann die Spitze des Ofens mit einem Hütchen aus Aluminium bedeckt werden, um die Entstehung von Oberflächenladungen auf der nichtleitenden Glasfaserhülle zu verhindern. Beide Heizkörper sind mit einer kleinen Bohrung zur Temperaturmessung versehen. Diese erfolgt mithilfe eines Thermoelements. Um eine gute Reproduzierbarkeit der Position des Messfühlers in der Bohrung sicherzustellen, kann dieser mit einer dünnen Schraube fixiert werden. Ein hohler Edelstahlzylinder mit einer Wandstärke von 1 mm und einem Außendurchmesser von 21 mm dient als Hitzeschild. Zum Herausführen der Enden des Heizdrahtes ist das Hitzeschild mit zwei vertikalen Schlitzen versehen (in Abbildung 3.10 nicht sichtbar). Um die Wärmeverluste über die Halterung zu minimieren, wird der Ofen auf ein langes Edelstahlrohr geschraubt, das am anderen Ende über einen Adapter mit einem Drei-Achsen-Verschiebetisch verbunden ist (vgl. Abschnitt 3.5).

Molekularstrahlofen Typ 2

Für Moleküle mit höheren Dampfdrücken wurde der oben beschriebene Molekularstrahlofen Typ 1 modifiziert. Aufgrund ihres größeren Dampfdrucks evaporieren diese Moleküle unter Vakuumbedingungen schon bei Raumtemperatur in signifikanten Mengen. Um dennoch eine ausreichend lange Messzeit realisieren zu können, wurde das befüllbare Volumen im Vergleich zu dem im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Reservoir vergrößert. Hierzu wurde ein geeignetes Rohrstück aus Edelstahl an die untere Öffnung einer Kartusche der in Abbildung 3.10 gezeigten Art geschweißt. Das Rohrstück ist am nicht verschweißten Ende über eine Swagelok-Verschraubung befüllbar und verschließbar. Die Biegung des Rohrstückes wurde derart gewählt, dass eingefüllte Stoffe beim Befüllen nicht aus der Austrittsöffnung herausfallen können. Dies erlaubt eine Verwendung des Ofens auch für flüssige Proben. Die Halterung des Ofens erfolgt durch kleinflächiges Einklemmen in einen speziellen Edelstahlhalter, dessen Geometrie und Material für einen geringen Wärmefluss sorgen. Um eine zuverlässige Beheizung des im Vergleich zur Wandstärke des Rohres dickeren Swagelok-Verschlusses zu gewährleisten, wird dieser im Betrieb von einer Kappe aus Kupfer umschlossen. Kartusche, Rohrstück und Kupferkappe werden mit einem bifilaren Heizdraht der Firma ThermoExpert (vgl. Molekularstrahlofen Typ 1) eng umwickelt. Dabei ist die Wicklungsdichte so angepasst, dass die Spitze der Kartusche und die Stelle, an der das Rohrstück gehaltert ist, besonders geheizt werden, um Kondensation oder Resublimation des Probenstoffes zu vermeiden. Die Abschirmung gegen Wärmestrahlungsverluste erfolgt durch eine kontaktstellenarme Umwicklung des Ofens mit mehreren Schichten Aluminiumfolie. Die Temperaturmessung erfolgt wie beim Molekularstrahlofen Typ 1 über ein Thermoelement. Der biegbare Messfühler wird hierzu an einer heizdrahtfreien Stelle in der Nähe des Swagelok-Verschlusses um das Rohrstück gelegt und mit in das Hitzeschild eingewickelt.

Beheiztes Reservoir

Für Stoffe mit sehr hohen Dampfdrücken wurde ein beheiztes Kapillarstück im Inneren der Experimentierkammer in Kombination mit einem abriegelbaren, beheizten Reservoir außerhalb der Kammer verwendet. Die Kapillare hat einen Innendurchmesser von 250 μ m und ist 10 cm lang. Ihre Halterung erfolgt, ähnlich wie die des Molekularstrahlofens Typ 2, durch Einklemmen in einen speziellen Halter mit geringem Wärmefluss zum restlichen Aufbau. Am unteren Ende ist die Kapillare über ein Swagelok-Verbindungsstück mit einem Rohr mit 3,7 mm Innendurchmesser verbunden, das zu einem Durchgangsflansch in der Kammerwand führt. Die Wand des Flansches ist verdünnt, um die Wärmeverluste über den Flansch zu minimieren. An der Luftseite des Flansches ist ein Dosierventil angeschlossen, dessen kompletter Innenteil aus Teflon besteht. Die Verwendung dieses unempfindlichen, reaktionsträgen Materials ist für die Arbeit mit aggressiven Chemikalien von Vorteil, da Korrosion und ggf. Verunreinigung des Probenmaterials vermieden werden. Auf das Dosierventil folgen zwei Absperrventile (Swagelok) und anschließend das Reservoir. Ein abnehmbares und absperrbares Reservoir wird für die sichere Abfüllung schädlicher Stoffe unter einem Abzug sowie den sicheren Transport zum Experiment benötigt. Da das Dosierventil nicht dicht abschließt, wird ein zweites Absperrventil verwendet, um das Reservoir abnehmen zu können, ohne das Vakuum in der Experimentierkammer zu belüften. Die Beheizung des Reservoirs und der äußeren Zuleitung erfolgt über einen hochresistiven, teflonisolierten Draht (TC Direct), der zur Vermeidung von magnetischen Störfeldern bifilar gewickelt wird. Der Draht wird auch an der Außenseite des Flansches angebracht. Zur Abschirmung von Wärmestrahlung werden Reservoir, äußere Zuleitung und Flansch kontaktarm mit mehreren Lagen Aluminiumfolie umwickelt. Eine Temperaturmessung erfolgt über ein Thermoelement, dessen Messspitze in der Nähe des Reservoirs um einen heizdrahtfreien Bereich des Zuleitungsrohrs gelegt und ebenfalls in die abschirmende Aluminiumfolie eingewickelt wird. Die Innenseite des Flansches, das innere Zuleitungsrohr sowie das Kapillarstück werden durch einen unter Molekularstrahlofen Typ 1 beschriebenen bifilaren Heizdraht (ThermoExpert) beheizt und ebenfalls durch mehrere kontaktarm gewickelte Schichten Aluminiumfolie gegen Wärmestrahlungsverluste abgeschirmt. Eine zweite Temperaturmessung erfolgt im unteren Bereich der Kapillare ebenfalls durch ein Thermoelement. Wie bei der Messung außerhalb der Vakuumkammer wird der biegbare Messfühler des Thermoelements um die Kapillare gelegt und mit in die Aluminiumfolie eingewickelt. Aufgrund der langen Zuleitung vom außerhalb der Vakuumkammer befindlichen Reservoir zur Austrittsöffnung der Kapillare ist es bei dieser

Art von Probeneinlass besonders wichtig, eine gleichmäßige Beheizung sicherzustellen, da das Probenmaterial sonst durch Kondensation oder Resublimation an der kältesten Stelle ein ungewolltes, zweites Reservoir ausbildet. Besonders gefährdet ist hierbei der Teil der Zuleitung der sich innerhalb des Durchgangsflansches befindet und deshalb schwer zu beheizen ist.

4. Charakterisierung des experimentellen Aufbaus

Das vorliegende Kapitel fasst Ergebnisse von charakterisierenden Messungen am unter Kapitel 3 beschriebenen Aufbau zusammen. Dabei wird zunächst auf die Hohe-Harmonischen-Quelle (Abschnitt 4.1) und die Anregepulse (Abschnitt 4.2) eingegangen, und anschließend die Kalibrierung und Charakterisierung des Flugzeitspektrometers beschrieben (Abschnitt 4.3). Abschnitt 4.4 widmet sich der Messung des zeitlichen Überlapps von Pump- und Probepulsen und liefert eine daraus resultierende Abschätzung der 800 nm-Pulsdauer in der Wechselwirkungszone. Abschließend werden in Abschnitt 4.5 die für die verschiedenen molekularen Probensysteme erreichten Elektronenzählraten diskutiert und eine Moleküldichte in der Wechselwirkungszone abgeleitet.

Einige der Charakterisierungsergebnisse werden für die Auswertung und das Verständnis der in Kapitel 5 vorgestellten Ergebnisse nicht benötigt. Sie werden an dieser Stelle trotzdem beschrieben, da sie für zukünftige Messungen am vorgestellten Aufbau von Bedeutung sind.

4.1. Hohe-Harmonischen-Quelle

In diesem Abschnitt wird die unter 3.3 beschriebene Hohe-Harmonischen-Quelle in Hinblick auf für das vorgestellte Experiment relevante Eigenschaften charakterisiert. Der zur zusätzlichen Komprimierung der Pulse vor der HHG verwendete Hohlfaserkompressor ist in Abschnitt 4.1.1 beschrieben. Im darauffolgenden Abschnitt 4.1.2 werden verschiedene Eigenschaften der Hohe-Harmonischen-Strahlung untersucht. Dies sind insbesondere die Bandbreite, das Strahlprofil, das Spektrum und die spektrale Intensität, sowie die Fokusgröße und der Photonenfluss in der Wechselwirkungszone. Überdies werden die Reflektivitätseigenschaften des Mo/Si-Gradientenspiegels (vgl. Abbildung 3.4) experimentell überprüft. Schließlich wird noch auf die in Ref. [46] bestimmte Pulsdauer eingegangen.

4.1.1. Hohlfaserkompressor

Es werden 70% der Laserausgangsleistung für die Erzeugung der Hohe-Harmonischen-Pulse am Strahlteiler reflektiert, und nach einer Propagationsstrecke in die Hohlfaser fokussiert (vgl. Abschnitt 3.3). Im Rahmen der normalen Variation der Laserausgangsleistung entspricht dies Eingangsleistungen an der Hohlfaser zwischen 2,0 und 2,2 W. Rund 70% der Hohlfaser-Eingangsleistung werden durch die Faser transmittiert, wobei sich nur etwa 50% der Leistung in der zentralen, durch den Faserkern propagierenden Mode befinden. Die restlichen 20% der Leistung propagieren durch den Hohlfasermantel und bilden einen Ring aus Streulicht um die zentrale Mode herum, der aufgrund der fehlenden Phasenanpassung nicht zum HHG-Prozess beiträgt und mithilfe einer Irisblende aus dem Strahl herausgeschnitten werden kann.

Für spektrale Bandbreiten der Eingangspulse zwischen 28 und 30 nm und Pulsdauern im Bereich von 35-40 fs, wird die Hohlfaser typischerweise mit Neondrücken zwischen 800 und 1200 mbar befüllt, um die gewünschte spektrale Verbreiterung der Ausgangspulse zu erreichen. Die optimale spektrale Verbreiterung wird anhand der resultierenden Intensität in der Harmonischen beurteilt, die im Experiment verwendet werden soll.



Abbildung 4.1.: Beispiel eines Hohlfaser-Eingangsspektrums (blau) und des zugehörigen Hohlfaser-Ausgangsspektrums (orange).

Abbildung 4.1 zeigt exemplarisch ein Spektrum der Pulse vor der Hohlfaser, gemessen am Laserausgang (blaue Kurve), und das zugehörige, verbreiterte Spektrum, das sich direkt hinter der Hohlfaser ergibt (orange Kurve). Beide Spektren wurden mit dem Spektrometer PhotonControl SPM-002-C aufgenommen und sind in Bezug auf die spektrale Empfindlichkeit des enthaltenen CCD-Chips (Toshiba TCD1304 AP) korrigiert. Für eine bessere Vergleichbarkeit sind sie zudem auf ihren jeweiligen Maximalwert normiert. Für das Eingangsspektrum in Abbildung 4.1 liegt die mittlere Wellenlänge bei 798, 7 nm. Die mittlere Wellenlänge des gezeigten Ausgangsspektrums hinter der Hohlfaser liegt bei 760, 2 nm, und ist somit im Vergleich zum Eingangsspektrum zu niedrigeren Wellenlängen verschoben. Die Verbreiterung des Spektrums in der Hohlfaser erfolgt demnach nicht symmetrisch, sondern vorrangig im blauen Spektralbereich. Mögliche Ursachen hierfür sind Selbstaufsteilung oder ionisationsinduzierte Blauverschiebung (vgl. Abschnitt 2.1.3).

Die Optimierung der Chirpkompensation zur Komprimierung der Pulse hinter der Hohlfaser erfolgt auf Grundlage des Ertrages in der Ziel-Harmonischen. Dies ist erfahrungsgemäß äquivalent zu einem Verschieben des Cut-Offs in Richtung höherer Energien. Eine Pulsdauerbestimmung an einem sehr ähnlichen Hohlfaserkompressor am gleichen Lasersystem ergab bei vergleichbaren Ausgangsspektren Pulsdauern zwischen 9 und 10 fs [80]. Die Messung erfolgte vor der Integration des Hohlfaserkompressors in die Harmonischen-Quelle durch SPIDER (Spectral Phase Interferometry for Direct Electric-field Reconstruction) [85] mit einem Gerät der Firma Venteon. Da in Ref. [46] für die aus den komprimierten IR-Pulsen resultierenden XUV-Pulse Pulsdauern deutlich oberhalb der erwarteten 9-10 fs gemessen wurden (vgl. Abschnitt 4.1.2), wird die Harmonischen-Quelle aktuell um eine Vorrichtung zur täglichen Bestimmung der Pulsdauer hinter dem Hohlfaserkompressor erweitert, die auf dem in Ref. [86] beschriebenen Prinzip basiert.

4.1.2. Hohe-Harmonischen-Strahlung

Bandbreite

Die Bandbreite der XUV-Strahlung ist nominell durch die reflektierte Bandbreite der MoSi-Spiegel von 1,8 eV gegeben (vgl. Abbildung 3.4). Die tatsächliche Bandbreite wird in Abschnitt 5.2.1 unter Berücksichtigung der instrumentellen Auflösung und der natürlichen Linienbreite gemäß Ref. [4] aus einem Fit an die I 4*d*-Photolinien in I_2 bestimmt. Es ergibt sich eine Bandbreite von 1,57 eV. Für Details vgl. Abschnitt 5.2.1 und Tabelle 5.3.

Strahlprofil

Abbildung 4.2 zeigt beispielhaft ein Strahlprofil der Harmonischen mit Energien oberhalb von 65 eV, aufgenommen in der nullten Beugungsordnung des XUV-Gitterspektrometers durch einen Zr-Filter von 200 nm Dicke (vgl. Abbildung 3.3). Die verschiedenen Harmonischen überlagern sich in der gezeigten Abbildung räumlich. Eine Auftrennung erfolgt erst durch Einfügen einer 100 μ m breiten, senkrechten Spaltapertur (vgl. Abschnitt 3.3).





Das stark elliptische Strahlprofil misst auf dem Detektor $(0,74 \pm 0,01)$ mm x $(5,9 \pm 0,1)$ mm (*kurze Achse* x *lange Achse*)¹. Dabei ist der für die kurze Achse angegebene Wert die Halbwertsbreite eines Gaußfits an ein Linienprofil, das in zentraler Position entlang der kurzen Achse gelegt wurde. Für die lange Achse des Strahls muss beachtet werden, dass sie an einer Lochapertur von 3 mm Durchmesser (Lochspiegel, Abschnitt 3.3), die

¹Die Umrechnung von Pixel in mm erfolgte durch Abbildung des vollständig ausgeleuchteten Phosphorschirms dessen aktive Fläche 25 mm beträgt (vgl. Abschnitt 3.3), und eine anschließende Vermessung der Größe des Schirms in Pixeln. Ein Pixel entspricht hiernach 49,5 μ m.

sich 1 m hinter dem Gastarget der Harmonischen-Quelle befindet, bereits teilweise abgeschnitten wird, und es daher nicht möglich ist, einen Gaußfit vorzunehmen. Aus diesem Grund wurde für die lange Achse die gesamte sichtbare Ausdehnung auf dem Phosphorschirm zugrunde gelegt².

Der Lochspiegel, dessen 3 mm große Apertur die lange Achse des Strahlprofils beschneidet, befindet sich in 1,3 m Abstand vor dem Phosphorschirm des Gitterspektrometers. Hieraus lassen sich mit der aus Abbildung 4.2 ermittelten Strahlgröße in Pixelwerten die Maße des Strahls an der Position des Lochspiegels bestimmen. Für den sichtbaren Teil der langen Achse ergibt sich eine Ausdehnung von $(3,00 \pm 0,05)$ mm. Die kurze Strahlachse misst an der Stelle des Lochspiegels $(0,373 \pm 0,005)$ mm.

Zusammen mit den oben ermittelten Strahlmaßen lassen sich hiermit Divergenzen für die kurze und die lange Achse des Strahls bestimmen. Für den vollen Divergenzwinkel entlang der kurzen Achse ergibt sich 0,28 mrad . Die für die lange Achse ermittelte Divergenz kann sich, wie oben erläutert, nur auf den durch die Apertur transmittierten Teil beziehen. Der volle Divergenzwinkel für die lange Achse ergibt sich unter dieser Bedingung zu 3,42 mrad, und ist damit, wie anhand des asymmetrischen Strahlprofils zu erwarten, deutlich größer als der Divergenzwinkel der kurzen Achse. Ein möglicher Grund für die Asymmetrie wird in einem Astigmatismus des erzeugenden Fokus der Fundamentalen vermutet, eine abschließende Klärung steht jedoch aus.

Mithilfe des bestimmten Divergenzwinkels kann nun die gesamte Ausdehnung der langen Strahlachse an der Position der Apertur berechnet werden. Unter der Annahme, dass sich die Strahltaille des XUV-Strahls im Gastarget befindet, liegt die ermittelte Gesamtbreite der langen Strahlachse an dieser Stelle bei 3,42 mm, es gehen also 0,21 mm auf jeder Seite verloren.

Es kann außerdem die Strahlgröße auf dem Fokussierspiegel des Experiments bestimmt werden, der sich in 5,88 m Entfernung hinter dem Lochspiegel befindet. Mit den berechneten Divergenzen ergeben sich für das Strahlprofil die Maße 2,02 mm x 20,08 mm. Somit liegt der durch den Lochspiegel transmittierte Anteil des XUV-Strahls vollständig auf dem 1-Zoll-Fokussierspiegel.

Spektrum

Abbildung 4.3 zeigt beispielhaft ein Spektrum der hohen Harmonischen. Durch Einfügen einer vertikalen Spaltapertur in den Strahlweg werden die Harmonischen in der 1. Beugungsordnung des unter 3.3 beschriebenen Gitterspektrometers räumlich aufgetrennt. Durch die Spaltapertur werden die einzelnen Harmonischenordnungen als vertikale Striche auf dem Detektor abgebildet. Alle Ordnungen mit Energien unterhalb von 65 eV werden durch einen Zr-Filter von 200 nm Dicke im Strahlengang herausgefiltert. Das Spektrum in Abbildung 4.3 ergibt sich als eine waagerechte Pixelreihe durch das Zentrum der Harmonischenordnungen, aufgenommen in der 1. Beugungsordnung des in Abbildung 4.2 gezeigten Profils.

²Der für die kurze Achse angegebene Fehler ist der Fehler des Gaußfits. Für die lange Achse ist die Ausleseungenauigkeit des durch die Loch-Apertur verursachten Intensitätsabfalls an den Rändern des Profils angegeben.



Abbildung 4.3.: Beispiel eines Hohe-Harmonischen-Spektrums, aufgenommen mit dem im Text beschriebenen Detektor nach Transmission durch einen Zr-Filter von 200 nm Dicke.

Die Zuordnung der Harmonischenwellenlängen erfolgt unter der Annahme, dass es sich um die ungeradzahligen Bruchteile 1/n, mit n = 3, 5, 7, ..., der Fundamentalwellenlänge von 760, 2 nm (vgl. Abschnitt 4.1.1) handelt. Energetisch entspricht dies ungeradzahligen Vielfachen von 1,63 eV. Ein Al-Filter liefert eine scharfe Absorptionskante bei 72,5 eV. Für die vorliegende Fundamentalwellenlänge ist die 45. Harmonische die erste, die energetisch oberhalb der Al-Kante liegt. Alle folgenden Ordnungen können durch Abzählen bestimmt werden. Der für die Experimente verwendente Energiebereich um 91 eV liegt innerhalb des Plateaus (55. Harmonische bei 89,9 eV, bzw. 57. Harmonische bei 93,2 eV), weit vor dem Cut-Off bei der 71. Harmonischen. Der Intensitätseinbruch knapp über 100 eV wurde in früheren Arbeiten nicht beobachtet [10]. Eine mögliche Ursache könnten Si-Ablagerungen auf dem Gitter sein, die von zwischenzeitlich eingesetzten Si-Nitrat-Filtern stammen könnten. Si besitzt eine Absorptionskante bei 100 eV.

Spektrale Stabilität der Harmonischen in der Wechselwirkungszone

Um die spektrale Stabilität der Harmonischen in der Wechselwirkungszone beurteilen zu können, wurde die Neon-2p-Linie über einen längeren Zeitraum (> 5 h) spektroskopiert, ohne die Quellparameter zu verändern. Da die kinetische Energie der Ne 2p-Photoelektronen direkt von der Photonenenergie abhängt (vgl. Gleichung (2.72)), kann auf diese Weise eine Aussage über die Stabilität der Harmonischen-Energie getroffen werden. Abbildung 4.4 fasst die Messung zusammen. Für jeden Punkt auf der Abszisse wurden 5000 Einzelschüsse aufgenommen und aufsummiert. Die erhaltenen Spektren sind senkrecht über den jeweiligen Messzeiten aufgetragen. Dabei gibt die Ordinate die jeweilige Elektronenenergie an, die Farbkodierung gibt Aufschluss über das Elektronensignal. Es ist ersichtlich, dass die Energie der Ziel-Harmonischen über lange Zeiten stabil ist, allerdings ist im Bereich von 126 bis 167 min eine Abweichung von bis zu 1,8 eV zu beobachten. Aufgrund der beobachteten Abweichung wurden vor und nach jeder Messung an Molekülen Kalibrationsmessungen an Xenon vorgenommen, um sicherzustellen, dass die in die Wechselwirkungszone transmittierte Photonenenergie über die Messung unverändert war.



Abbildung 4.4.: Zusammenfassung von 1600 Spektren der Ne 2p-Linie, die ohne Veränderung der Quellparameter über einen Zeitraum von 324 Minuten aufgenommen wurden. Auf der Abszisse ist die Messzeit angegeben, auf der Ordinate die kinetische Energie. Die Farbkodierung gibt das Elektronensignal an, wobei blau für ein geringes Signal und gelb für ein hohes Signal steht. Für jeden Punkt auf der Abszisse wurde das Elektronensignal aus 5000 Pulsen aufsummiert.

Gradientenspiegel

Die vom Gradientenspiegel reflektierte Bandbreite verschiebt sich entlang seiner langen Achse³, laut Herstellerangaben und Ref. [83], linear um 0,25 eV/mm, wobei der gesamte reflektive Bereich des Spiegels in dieser Richtung 50 mm misst. Die berechnete kombinierte Reflektivität des Gradientenspiegels und des XUV-Fokussierspiegels ist in Abbildung 3.4 dargestellt.

Um diese Angaben experimentell zu verifizieren, wurden Xenon-Spektren für fünf verschiedene vertikale Positionen des Spiegels aufgenommen. Die Zeit-Energie-Umrechnung wurde wie unter 4.3 beschrieben anhand der *NOO*-Augerlinien für jedes Spektrum einzeln vorgenommen. Anschließend konnten aus den kinetischen Energien der Xe $4d_{3/2}$ -,

 $^{^3 \}rm Dies$ entspricht in der unter 3.3 beschriebenen Harmonischen-Quelle einem Verfahren des Spiegels in vertikaler Richtung.

bzw. Xe $4d_{5/2}$ -Linien, deren Bindungsenergien laut Ref. [34] bei 69,5 eV und 67,5 eV liegen, die XUV-Photonenenergien für die verschiedenen Positionen bestimmt werden, vgl. Abbildung 4.5(a).



Abbildung 4.5.: Reflektierte XUV-Photonenenergie als Funktion der Entferung des Gradientenspiegelzentrums von seiner Mittenposition (a), und Anzahl der detektierten Elektronen als Funktion der XUV-Photonenenergie (b). Die XUV-Photonenenergie wurde anhand der energetischen Lage der Xenon-NOO-Augerlinien ermittelt. Der in (b) dargstellte Abfall der Elektronenzahl zu beiden Seiten des Maximums bei etwa 91 eV ist dem Abfall der Reflektivität von Gradientenspiegel und XUV-Fokussierspiegel in diesen Energiebereichen zuzuschreiben.

Der angegebene Fehler für die Entfernung von der Mittenposition ist die Ungenauigkeit, die sich beim Ablesen einer seitlich an dem Gradientenspiegel angebrachten Skala ergibt, da von oben durch den Deckel der Vakuumkammer abgelesen wird. Der Fehler der Photonenenergie ist die Genauigkeit mit der die Peakpositionen, bei der in den Messungen vorliegenden Statistik, abgelesen werden können. Es ergibt sich aus der Steigung der an die Datenpunkte angepassten Geraden eine Änderung der reflektierten Bandbreite von $(0, 225 \pm 0, 008)$ eV/mm.

Der Grund für die Abweichung des gemessenen Wertes von der nominellen Änderung von 0, 25 eV/mm wird in einer technischen Schwierigkeit in der Kombination eines Faulhaber-Schrittmotors mit einem Spiegel des verwendeten Volumens vermutet. Das Spiegelgewicht könnte eine zu hohe Belastung für den Motor darstellen und das Hochfahren des Spiegels behindern, sodass die tatsächlich gefahrenen Werte nicht exakt mit den eingegebenen Werten übereinstimmen. Aufgrund des steilen Ablesewinkels könnten hierdurch verursachte Fehler von bis zu ± 0.5 mm unbemerkt bleiben. Basierend auf der Erkenntnis, dass der Verfahrweg keine zuverlässige Information über die Photonenenergie liefert, wurde vor jeder Messung an Molekülen vorab eine Kalibrationsmessung mit Xenon durchgeführt (vgl. Abschnitt 4.3).

Zusätzlich zu der Photonenenergie wurde für jede Spiegelposition die Gesamtanzahl der detektierten Elektronen bestimmt. In Abbildung 4.5(b) sind die Elektronenzahlen gegen

die Photonenenergie aufgetragen. Die maximale Reflektivität ergibt sich aus einem Gaußfit an die Datenpunkte bei (90, 7±0, 8) eV. Dies stimmt im Rahmen der Fehlergrenzen gut mit dem auf Grundlage der Herstellerangaben zu den Mo/Si-Schichtdicken berechneten Wert von 91 eV überein. In der Messung war die Zahl der detektierten Elektronen 2,1 eV (2,4 eV) von der Position der maximalen Reflektivität entfernt bereits auf nur noch 67% (62%) des Maximalwertes abgesunken. Theoretisch soll ein Abfall auf 67% (62%) erst bei einem Abstand von 2,5 eV (2,95 eV) von der Mittenposition des Spiegels erfolgen (vgl. Abbildung 3.4).

Fokusgröße und Photonenfluss in der Wechselwirkungszone

Die Größe des XUV-Fokus in der Wechselwirkungszone des Experiments wurde bestimmt, indem eine gerade Kante sukzessive in den Fokus gefahren wurde, während der nicht abgeblockte Teil des Strahls von einer phosphorbeschichteten Kamera hinter dem Fokus aufgenommen wurde (vgl. Abbildung 3.1). Die gewählte Schrittweite betrug 10 μ m, die Kante wurde von oben in den Strahlweg gefahren, wie in Abbildung 4.6 angezeigt. Die Öffnung des Flugzeitspektrometers befand sich in der Ebene senkrecht zur Bildebene auf der linken Seite des Strahls (nicht sichtbar).



Abbildung 4.6.: Harmonischen-Strahlprofil auf einer phosphorbeschichteten Kamera hinter dem Fokus (vgl. Abschnitt 3.3). Das Profil wurde sukzessive aus der eingezeichneten Richtung mit einer motorisierten geraden Kante verdeckt. Aus der Anzahl der Schritte bis zur kompletten Verdeckung und der Schrittweite wurde die Ausdehnung des Profils in Scanrichtung ermittelt, und hiermit die Strahlbreiten entlang der kurzen und der langen Achse des Profils berechnet.

Zwischen dem letzten Bild, auf dem der Strahl vollständig abgebildet war, bis zur vollständigen Verdeckung lagen 16 Schritte. Somit ließ sich die Ausdehnung des Fokus in Scanrichtung zu 160 μ m bestimmen, woraus sich wiederum auch die Ausdehnungen des elliptischen Profils entlang der Achsen bestimmen ließen. Diese betragen entlang der langen Achse 410 μ m und entlang der kurzen Achse 24,5 μ m. Die dunklen Flecken im Strahlprofil links von der Mitte sind auf Beschädigungen in der Phosphorbeschichtung der Kamera zurückzuführen.

Die XUV-Photonenzahl pro Puls wurde mithilfe einer absolut kalibrierten XUV-Diode (SPD-1UVHCM, Technoexan Ltd.) direkt in der Wechselwirkungszone des Experiments gemessen. Das vom Detektor gelieferte gesamte Spannungssignal lag bei 42,5 mV. Hierin enthalten war ein Hintergrundsignal von 0,94 mV, verursacht durch den kopropagierenden IR-Rest. Das Hintergrundsignal wurde bestimmt, indem die Gaszufuhr zur Harmonischen-Quelle unterbrochen wurde, und das noch von der Diode gemessene Signal aufgenommen wurde. Das Signal der Hohe-Harmonischen-Strahlung auf der Diode betrug demnach 41,56 mV. Mit einer Photoempfindlichkeit der XUV-Diode bei 92 eV von

$$S_{Ph} = 0,258 \ \frac{A}{W} = \frac{43}{1040250} \ \frac{fC}{eV} = \frac{3956}{1040250} \ \frac{fC}{92eV}$$

[87] und einer Empfindlichkeit des Verstärkers (eV-5094 Preamplifier, Endicott Interconnect Technologies, Inc.) von

$$S_V = 1, 1 \frac{\text{mV}}{\text{fC}}$$

[88] ergibt sich eine Gesamtempfindlichkeit von $S_{ges}=S_{Ph}\cdot S_V=4,183\cdot 10^{-3}~{\rm mV}/92{\rm eV},$ und damit eine Anzahl von

$$N_{XUV} = \frac{41,56 \text{ mV}}{4,183 \cdot 10^{-3} \text{ mV}} = 9935$$

Photonen pro Puls bei einer Photonenenergie von 92 eV.

Die Messung erfolgte nach Reflexion der XUV-Strahlung an zwei MoSi-Spiegeln (Gradientenspiegel und Fokussierspiegel, vgl. Abbildung 3.4), die den verwendeten Wellenlängenbereich selektieren, und zusammengenommen eine Reflektivität von 25% um 92 eV besitzen. Es befinden sich zudem zwei Zr-Filter von jeweils 200 nm Dicke im Strahlweg, um einen Großteil des kopropagierenden Anteils der Fundamentalen herauszufiltern. Die Filter besitzen zusammengenommen ebenfalls eine Transmission von 25% für die XUV-Strahlung (vgl. Abbildung 3.3). Zurückgerechnet auf die Quelle ergibt sich damit für eine einzelne Harmonische um 92 eV eine Photonenzahl von rund $1, 6 \cdot 10^5$ pro Puls.

Mit den oben bestimmten Strahlgrößen entlang der kurzen und der langen Achse des Strahlprofils, und einer angenommenen Pulsdauer von 35 fs (vgl. Abschnitt 4.1.2) ergibt sich für die Intensität im XUV-Fokus ein Wert von rund $1, 3 \cdot 10^{-4}$ W/cm². Die für die Beurteilung des linearen Ionisationsprozesses entscheidende Größe ist der Photonenfluss, welcher bei $3, 15 \cdot 10^7$ Photonen/cm² liegt.

Pulsdauer

In Ref. [46] wurde die Pulsdauer der in dieser Arbeit verwendeten XUV-Pulse mithilfe von THz-Streaking an verschiedenen Probensystemen untersucht. Das Messprinzip wurde in Ref. [89] erstmals für fs-Pulse beschrieben und realisiert, und in Ref. [11] erstmals an der Harmonischen-Quelle implementiert, die auch in dieser Arbeit verwendet wird.

Das Prinzip beruht darauf, zunächst ein Elektronen-Flugzeitspektrum mit den zu untersuchenden XUV-Pulsen aufzunehmen, ohne, dass das THz-Feld zugeschaltet ist. Im nächsten Schritt werden Spektren unter dem Einfluss der überlagerten XUV- und THz-Pulse genommen. Durch den Vergleich der spektralen Breiten, $\sigma_{streaked}$ und σ_{XUV} , einer gestreakten und einer ungestreakten Linie lässt sich hieraus, bei Kenntnis der Streakgeschwindigkeit *s* und des Chirps der untersuchten XUV-Pulse *c*, die XUV-Pulsdauer τ_{XUV} bestimmen [89],

$$\tau_{XUV} = \sqrt{\frac{\sigma_{streaked}^2 - \sigma_{XUV}^2}{s^2 + 4cs}}.$$
(4.1)

Im ersten Ansatz wurden in Ref. [46] Elektronen-Flugzeitspektren der Ne 2p- und Ne 2s-Linien aufgenommen. Da die gemessenen Pulsdauern die erwartete Pulsdauer von etwa 10 fs um einen Faktor 3-4 überstiegen, wurde die Messung an einer Xe-Augerlinie wiederholt, um Einflüsse der spektralen Phase oder Fluktuationen der XUV-Photonenenergie als Ursachen auszuschließen. Auch in dieser Messung ergab sich für die Pulsdauer ein Wert, der deutlich oberhalb der Erwartung lag. In Ref. [46] wird auf Grundlage der drei Messungen als obere Abschätzung eine XUV-Pulsdauer von 30-40 fs genannt.

Als mögliche Ursache für die längere Pulsdauer nennt der Autor, dass bereits die zur HHG verwendeten Pulse aus dem Hohlfaserkompressor eine längere Pulsdauer als die angenommenen 10 fs besitzen könnten. Des Weiteren führt er unbekannte dispersive Einflüsse, denen die XUV-Strahlung auf dem Weg zum Experiment ausgesetzt sein könnte, und eine Unterschätzung bestimmter systematischer Einflüsse bei der Auswertung der Messungen als mögliche Ursachen an. Für eine detaillierte Diskussion des Sachverhalts sei der Leser an Ref. [46] verwiesen.

Da zum aktuellen Zeitpunkt keine andere Messmethode zur Bestimmung der Pulsdauer der XUV-Pulse zur Verfügung steht, soll in dieser Arbeit auf der Grundlage von Ref. [46] von einer Pulsdauer von 35 fs ausgegangen werden.

4.2. Frequenzkonvertierte Pulse

Abschnitt 4.2.1 widmet sich der Bestimmung der Pulsenergien der 800 nm-Fundamentalpulse, 400 nm-Pulse sowie 267 nm-Pulse. Für die frequenzkonvertierten Pulse werden zudem die Konversionseffizienzen ermittelt. In Abschnitt 4.2.2 werden die Fokusgrößen der 800 nmund 400 nm-Strahlen in der Wechselwirkungszone für die Fokussierungen f=1 m, bzw. f=2 m bestimmt. Überdies wird anhand von in Ref. [31] ermittelten Werten für die Größe des unfokussierten 267 nm-Strahls die beugungsbegrenzte 267 nm-Fokusgröße für beide Fokussierungen berechnet. In der Masterarbeit von M. Hornig, die im Rahmen dieser Arbeit betreut wurde, wurde außerdem die Pulsdauer der Dritte-Harmonischen-Pulse mit einer Autokorrelation 3. Ordnung bestimmt [31], wie in Abschnitt 4.2.3 beschrieben.

4.2.1. Pulsenergie und Konversionseffizienz

Die Messung der Pulsenergien erfolgte mit einem Bolometer (S310C, Thorlabs), das im Bereich von 190 nm bis 1064 nm mit einer Messgenauigkeit von 5% spezifiziert ist. Für die Fundamentalpulse wurde die Pulsenergie direkt vor dem Kristall zur Erzeugung der zweiten Harmonischen gemessen, es handelt sich also um die Energie, die den Aufbau zur Frequenzkonversion tatsächlich erreicht. Die Pulsenergien der kurzwelligeren Strahlung wurden jeweils nach Reflexion an zwei geeigneten Filterspiegeln (vgl. Abschnitt 3.4) bestimmt, um zu verhindern, dass Restanteile der erzeugenden Strahlung den Detektor erreichen und die Messung verfälschen. Die Ergebnisse aus Ref. [31] sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst, wobei die angegebenen Fehler sich aus den Standardabweichungen der an verschiedenen Tagen wiederholten Messungen und der Ungenauigkeit des Messgerätes zusammensetzen.

Anregungswellenlänge (nm)	Pulsenergie (μJ)
800	631 ± 63
400	181 ± 18
267	43 ± 4

Tabelle 4.1.: Pulsenergien für die verschiedenen Anregungswellenlängen. Gemessen von M. Hornig im Rahmen von [31].

Mit den Werten aus Tabelle 4.1 lassen sich die in der Erzeugung der zweiten und dritten Harmonischen erzielten Konversionseffizienzen bestimmen. Diese sind in Tabelle 4.2 angegeben.

Anregungswellenlänge (nm)	Konversionseffizienz (%)
400	29 ± 4
267	7 ± 1

Tabelle 4.2.: Konversionseffizienzen für die frequenzkonvertierten Anregungswellenlängen bezogen auf die Energie der Fundamentalpulse. Gemessen von M. Hornig im Rahmen von [31].

4.2.2. Fokusgrößen in der Wechselwirkungszone

800 nm

Die Größe des 800 nm-Fokus wurde für die Fokussierung f = 1 m mithilfe einer IDS-USB-Kamera (IDS, Artikelnummer UI-2242ME-M) mit einem ICX 205 AL-Chip (Sony) vermessen. Die Pixelgröße liegt bei 4,65 μ m x 4,65 μ m. Um die Kamera zu schützen, wurde der Strahl mithilfe eines Folienfilters abgeschwächt. Für die Messung wurde die Kamera so nah wie geometrisch möglich an der Wechselwirkungszone platziert. Abbildung 4.7 zeigt den fokussierten Strahl 5,7 cm vor der Wechselwirkungszone.



Abbildung 4.7.: 800 nm-Fokus für eine Fokussierung von f=1 m. Die Pixelgröße liegt bei $(4,65 \ge 4,65) \ \mu m^2$. Aus Gaußfits an eine Pixelreihe jeweils in der Mitte des Strahlprofils ergeben sich für die Horizontale und die Vertikale Halbwertsbreiten von $(186,0\pm0,5) \ \mu m$ und $(227,0\pm1,4) \ \mu m$. Für die Bestimmung der Strahlgröße in horizontaler und vertikaler Richtung wurde jeweils ein Gaußfit an eine Pixelreihe in der Mitte des Strahlprofils 4.7 vorgenommen. Die erhaltenen Halbwertsbreiten liegen bei (40,0±0,1) px in horizontaler Richtung und (48,8±0,3) px in vertikaler Richtung. Dies entspricht (186,0±0,5) μ m und (227,0±1,4) μ m. Wird für die festgestellten Strahlgrößen die Rayleighlänge berechnet, so ergeben sich Werte von 13,6 cm, bzw. 20,2 cm. Daher liefert die durchgeführte Messung der Strahlgröße 5,7 cm vor dem Fokus eine sehr gute Abschätzung der Strahlgröße im Fokus. Im Sinne einer konservativen Abschätzung wird für nachfolgende Rechnungen der größere Wert von 227 μ m (vertikale Richtung) für die Fokusgröße verwendet (vgl. Kapitel 5).

400 nm

Mit dem im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Aufbau wurde auch die Größe des 400 nm-Fokus bei einer Fokussierung mit f = 2 m im Abstand von 5,7 cm von der Wechselwirkungszone vermessen. Abbildung 4.8 zeigt den fokussierten Strahl an dieser Stelle.



Abbildung 4.8.: 400 nm-Fokus für eine Fokussierung von f=2 m. Die Pixelgröße liegt bei $(4,65 \ge 4,65) \ \mu m^2$. Aus Gaußfits an eine Pixelreihe jeweils in der Mitte des Strahlprofils ergeben sich für die Horizontale und die Vertikale Halbwertsbreiten von $(272\pm 4) \ \mu m$ und $(256\pm 4) \ \mu m$.

Für die Bestimmung der Strahlgröße in horizontaler und vertikaler Richtung wurde jeweils ein Gaußfit an eine Pixelreihe in der Mitte des Strahlprofils 4.8 durchgeführt. Die erhaltenen Halbwertsbreiten liegen bei $(58,5\pm0,9)$ px in horizontaler Richtung und $(55,1\pm0,8)$ px in vertikaler Richtung. Dies entspricht (272 ± 4) µm und (256 ± 4) µm. Die Rayleighlängen liegen für die festgestellten Strahlgrößen bei 58 cm und 51 cm. Somit liefert die Messung der Strahlgröße 5,7 cm vor der Wechselwirkungszone eine sehr gute Abschätzung für die tatsächliche Fokusgröße.

267 nm

Die Strahlgröße des unfokussierten Dritte-Harmonischen-Strahls wurde im Rahmen von Ref. [31] mithilfe eines Knife-Edge-Scans [79] zu

$$r_{1/e^{2},\text{horizontal}} = (1, 67 \pm 0, 04) \text{ mm}$$

$$r_{1/e^{2},\text{vertikal}} = (2, 31 \pm 0, 04) \text{ mm}$$
(4.2)

bestimmt. Die Messung erfolgte nach der Reflexion an zwei Filterspiegeln (vgl. Abschnitt 3.4), die die kollinear propagierenden Restanteile der 800 nm- und 400 nm-Strahlung herausfiltern. Mit den unfokussierten $1/e^2$ -Radien (4.2) lassen sich die in der Fokalebene zu erwartenden $1/e^2$ -Radien $w_{0,i}$ über

$$w_{0,i} = \frac{\lambda}{\pi} \cdot \frac{f}{r_{1/e^2,i}} \tag{4.3}$$

berechnen. Für eine Fokallänge von $\mathbf{f}=2$ m ergeben sich die Maße der Strahltaille in horizontaler und vertikaler Richtung zu

$$w_{0,\text{horizontal}} = (101, 8 \pm 2, 4) \ \mu\text{m}$$

$$w_{0,\text{vertikal}} = (73, 6 \pm 1, 3) \ \mu\text{m}. \tag{4.4}$$

Für eine Fokallänge von f = 1 m folgt für die zu erwartende Strahltaille

$$w_{0,\text{horizontal}} = (50, 9 \pm 1, 2) \ \mu\text{m}$$

$$w_{0,\text{vertikal}} = (36, 8 \pm 0, 6) \ \mu\text{m}. \tag{4.5}$$

Es ist allerdings anzumerken, dass dies theoretische Werte sind, die in der Praxis aufgrund des nach einer langen Propagationsstrecke an Luft beeinträchtigten Strahlprofils vermutlich nicht erreicht werden. Für spätere Rechnungen wird für die Größe des 267 nm-Fokus daher als obere Abschätzung die für f=1 m gemessene Größe des 800 nm-Fokus angesetzt.

4.2.3. Pulsdauer der 267 nm-Pulse

Zur Bestimmung der Pulsdauer der Dritte-Harmonischen-Pulse wurde im Rahmen der Masterarbeit von M. Hornig ein Autokorrelationsexperiment durchgeführt [31], das dem in Ref. [90] beschriebenen Konzept folgt.

Der in Abbildung 3.5 gezeigte Aufbau wurde hierzu dahingehend modifiziert, dass der Fokussierspiegel durch einen senkrecht in zwei gleichgroße Hälften zerteilten Planspiegel (Thorlabs, PF10-03-F01 UV enhanced aluminium) ersetzt wurde, der den Strahl in zwei identische Halbstrahlen und somit in zwei Pulskopien teilt. Beide Hälften des Spiegels waren 2-Achsen-verstellbar montiert, sodass sie mithilfe einer Interferenzmessung plan zueinander eingestellt werden konnten. Eine der Spiegelhälften befand sich überdies auf einer enkodierten Piezostage (P-611.1S, PI), die eine 2 nm-genaue Verschiebung relativ zu der anderen Spiegelhälfte entlang der Propagationsrichtung des Strahls ermöglicht, und zur Einstellung eines variablen Zeitversatzes zwischen den Strahlhälften genutzt wurde. Da der maximale Verfahrweg der Piezostage 100 μ m beträgt, befand sie sich für eine grobe Vorpositionierung der Spiegelhälften relativ zueinander auf einen mechanischen Verschiebetisch mit längerem Verfahrweg. Der restliche, in Abbildung 3.5 gezeigte Strahlweg wurde für die Autokorrelationsmessungen unverändert beibehalten.

Um die Dauer der im Pump-Probe-Experiment verwendeten Pulse zu bestimmen, und dabei sicherzustellen, dass alle etwaigen Dispersionseinflüsse entlang des Strahlwegs in der Messung enthalten sind, fand die Autokorrelationsmessung direkt in der Wechselwirkungszone des Pump-Probe-Experiments statt. Da der unfokussierte Strahl von der 3 mm-Apertur im XUV-Fokussierspiegel (vgl. Abbildung 3.2) abgeschnitten werden würde, wurde der Spiegel während der Autokorrelationsmessungen aus seinem Halter entfernt.



Abbildung 4.9.: Schematische Darstellung des optischen Aufbaus in der Experimentierkammer für die Autokorrelationsmessungen dritter Ordnung. Die einlaufenden 267 nm-Pulse werden über zwei Filterspiegel (11, 12) gelenkt, bevor sie mit f=5 cm in die Wechselwirkungszone fokussiert werden (13). Hier treffen sie auf Xenon als nichtlineares Antwortmedium. Die erzeugten Xenon-Ionen werden von einem Ionenbeschleuniger (dargestellt in grau, parallel zur Öffnung des Flugzeitspektrometers) in das Flugzeitspektrometer beschleunigt. Ein Teil des unfokussierten Strahls kann mithilfe einer Blende abgeblockt werden, um den Kontrast der Autokorrelation zu verbessern. Die Transmission des ersten Filterspiegels wird durch Reflexion an einem Glasplättchen abgeschwächt und auf eine Kamera gelenkt, wo die Interferenz der zwei Teilstrahlen beobachtet werden kann. Abbildung entnommen aus Ref. [31]. In der Experimentierkammer wurden die beiden Halbstrahlen über zwei Trennspiegel (Laser Components, 2005501, für Spezifikationen vgl. Abschnitt 3.4) geleitet, wie in Abbildung 4.9 gezeigt. Die Transmission des ersten Umlenkspiegels wurde über ein Glasplättchen auf eine Kamera gelenkt. Die dort beobachtbare Interferenz konnte sowohl zur Feineinstellung der Kippung der Spiegel relativ zueinander wie auch für das Finden des zeitlichen Überlapps beider Strahlhälften genutzt werden. Der reflektierte Strahl propagierte einmal unfokussiert durch die Wechselwirkungszone, um anschließend mit einer Fokallänge von 50 mm (UVFS-plan-konkaver Spiegel, Einfallswinkel 0°, Sonderanfertigung, EKSMA Optics) in das durch eine Gaskapillare in der Wechselwirkungszone bereitgestellte Xenon-Volumen zurückfokussiert zu werden. Die so erzeugten Xenon-Ionen wurden von einem simplen Ionenbeschleuniger, bestehend aus einer auf Hochspannung liegenden Aluminiumplatte und einem geerdeten Kupfernetzchen, in das unter 3.5.1 beschriebene Flugzeitspektrometer beschleunigt, in dem sie, ohne weitere Beschleunigung zu erfahren, zum Detektor drifteten. Das Spektrometer übernimmt in dieser Konfiguration also die Funktion eines Ionen-Flugzeitspektrometers, wobei die eigentliche Messgröße das über alle Flugzeiten integrierte Ionensignal in Abhängigkeit von dem Zeitversatz der beiden Pulse ist.

Die Ionisation von Xenon erfolgt mit 267 nm (4,64 eV) in einem Drei-Photonen-Prozess [33, S. 1-14], sodass der Ionenertrag gemäß Gleichung (2.69) proportional zur dritten Potenz der Intensität I ist. Abbildung 4.10 zeigt exemplarisch eine Autokorrelationsspur, die das Xe¹⁺-Signal als Funktion des Zeitversatzes zwischen den beiden Pulskopien darstellt.



Abbildung 4.10.: Autokorrelationssignal der 267 nm-Pumppulse aus einer Autokorrelation 3. Ordnung in der Wechselwirkungszone [31]. Die grauen Datenpunkte geben das Xe¹⁺-Signal als Funktion des Zeitversatzes zwischen den beiden Pulskopien wieder, die blaue Kurve ist ein Gaußfit an die Daten.

In den Daten sind keine Oszillationen sichtbar, eine interferometrische Auflösung wird

augenscheinlich nicht erreicht (s.u.). Aus der Mittelung der Datenpunkte ergibt sich jedoch die Intensitätsautokorrelation dritter Ordnung, welche durch den in Abbildung 4.10 gezeigten Gaußfit angenähert werden kann. Die Breite der gezeigten Autokorrelationsspur liegt damit bei $(64, 5 \pm 0, 8)$ fs, wobei der angegebene Fehler der Fehler des Gaußfits ist. Unter Annahme einer gaußförmigen Pulsform ergibt sich, mit einem Dekonvolutionsfaktor von 1,225 [91], hieraus eine Pulsdauer von $(52, 7 \pm 0, 7)$ fs. Als mittlere Pulsdauer aus Messungen an verschiedenen Tagen wird in Ref. [31]

$$\tau_{\rm TH} = (55 \pm 6) \,\,{\rm fs}$$
 (4.6)

ermittelt. Der angebene Fehler ergibt sich aus der Standardabweichung vom Mittelwert sowie den fortgepflanzten Fehlern der Einzelmessungen.

Da der Aufbau nicht kollinear war, der Winkel zwischen den Teilstrahlen jedoch sehr klein war, wurde in Ref. [31] durch eine Fouriertransformation der Daten überprüft, ob oszillatorische Terme wie in Gleichung (2.71) auftreten, die mit dem Auge nicht sichtbar sind. Es wurde eine spektrale Komponente bei der einfachen Frequenz der dritten Harmonischen ω_{TH} festgestellt, jedoch keine Anteile bei der zwei- oder dreifachen Frequenz, $2\omega_{TH}$ oder $3\omega_{TH}$. Dass die höheren Frequenzen nicht vorhanden sind, und auch die Schwingungen mit der einfachen Frequenz mit dem Auge nicht beobachtbar sind, wird neben der Nicht-Kollinearität des Aufbaus auf Instabilitäten im Strahlweg zur Frequenzkonversionseinheit zurückgeführt.

Der maximal mögliche Kontrast einer Autokorrelation ergibt sich, indem der Maximalwert der Funktion im Überlapp der beiden Pulse (Zeitversatz $\tau = 0$) in Relation zu dem Funktionswert für sehr große Zeitversätze $\tau \to \infty$ gesetzt wird. Für $\tau \to \infty$ verschwinden alle Überlappterme, die das Produkt $E(t)E(t-\tau)$ enthalten. Für die Intensitätsautokorrelation dritter Ordnung ergibt sich damit ein maximaler Kontrast von 10:1 (vgl. nicht-oszillierender Anteil in Gleichung (2.71)). Die im langen Strahlweg zum Experiment auftretenden Instabilitäten sind auch die Ursache für den gegenüber dem theoretisch zu erwartenden Wert reduzierten Kontrast der Spur in Abbildung 4.10.

4.3. Kalibrierung und Charakterisierung des Flugzeitspektrometers

Die Auswertung der Elektronen-Flugzeitspektren beruht auf dem einfachen klassischen Zusammenhang

$$E_{kin}(t) = \frac{1}{2}m_e[v(t)]^2 = \frac{1}{2}m_e\left(\frac{s}{t}\right)^2$$
(4.7)

zwischen der kinetischen Energie des Elektrons, E_{kin} , und der Zeit t, die es benötigt, um den Detektor zu erreichen (Flugzeit). Da das Elektron eine kurzzeitige Beschleunigung durch die elektrostatischen Linsen im Spektrometer erfährt, handelt es sich bei der Strecke s nicht um die geometrische Distanz zwischen dem Ort der Ionisation und dem Detektor, sondern um eine effektive Distanz. Des Weiteren bezeichnet m_e die Ruhemasse des Elektrons und v seine Geschwindigkeit. Wenn eine Retardierspannung U_{ret} angelegt wird, übt sie eine konstante Verschiebung auf die kinetischen Energien der Elektronen aus:

$$E_{kin}(t) = \frac{1}{2}m_e \left(\frac{s}{t}\right)^2 - eU_{ret}.$$
(4.8)

Hierbei bezeicht e die Elementarladung. Die Flugzeit t kann ausgedrückt werden als $t = t_{mess} - t_0$, mit der vom Oszilloskop gemessenen Zeit t_{mess} , und der Zeit, zu der die Wechselwirkung zwischen dem ionisierenden Puls und dem Probensystem stattfand, t_0 . Werden eine effektive Fluglänge $C = \sqrt{\frac{m}{2}}s$ und ein Entschleunigungsparameter $U = eU_{ret}$ definiert, erhält man damit aus Gleichung (4.7) den Zusammenhang

$$E_{kin}(t_{mess}) = \left(\frac{C}{t_{mess} - t_0}\right)^2 - U,\tag{4.9}$$

der für die Umrechnung der Flugzeiten in kinetische Energien verwendet wird. Da es sich bei Gleichung (4.9) um einen nichtlinearen Zusammenhang handelt, muss sichergestellt werden, dass das integrale Elektronensignal I_{ges} bei der Umrechnung erhalten bleibt. Hierzu wird Flächenerhaltung gemäß

$$|I \cdot dt| = |I' \cdot dE| \tag{4.10}$$

gefordert, wobei I das Elektronensignal im Zeitfenster t bis t + dt bezeichnet, und I'analog das Elektronensignal im zugehörigen Energiebereich E bis E + dE beschreibt. Mit $dE = \frac{\partial E}{\partial t} \cdot dt$ ergibt sich ein Umrechnungsfaktor zwischen I und I',

$$I' = \frac{1}{2} \cdot \frac{C}{(E_{kin} + U)^{3/2}} \cdot I.$$
(4.11)

Zeit-Energie-Umrechnung und spektrale Auflösung

Für die Charakterisierung des Flugzeitspektrometers in Hinblick auf seine spektrale Auflösung und um die Fitparameter C, t_0 und U der Zeit-Energie-Umrechnung zu bestimmen, wurden Photoelektronen- und Augerelektronenspektren von Xenon mit der XUV-Strahlung aus der Hohe-Harmonischen-Quelle (vgl. Abschnitt 3.3) aufgenommen. Für ein exemplarisches Spektrum vgl. Abbildung 4.11. Die Datenaufnahme erfolgte im sogenannten Sequenzmodus des Oszilloskops, in dem ein Triggersignal die Aufnahme einer Sequenz von Einzelschuss-Spektren initiiert. Dies ermöglicht die Aufnahme einer großen Anzahl von Einzelschuss-Spektren in kurzer Zeit. Die erhaltenen Sequenzen wurden im Rahmen der Auswerteroutine wieder in die Einzelschuss-Spektren zerlegt. Für jedes Einzelschuss-Spektrum wurden die Elektronenvorkommnisse pro Flugzeitintervall ausgezählt und in ein Histogramm eingetragen, welches in der Summe aller Einzelschuss-Spektren das in der Abbildung gezeigte Spektrum ergibt. Diese auf dem Auszählen der Elektronenvorkommnisse basierende Vorgehensweise ist nur sinnvoll, solange die Wahrscheinlichkeit im Einzelschuss pro Flugzeitintervall mehr als ein Elektron zu messen verschwindend gering ist, da das vom Oszilloskop pro Elektron gelieferte Spannungssignal in der Höhe variieren kann. Dies hat zur Folge, dass bei mehr als einem Elektron pro Flugzeitintervall Ereignisse in der Zählung nicht mitberücksichtigt würden und somit das erhaltene Spektrum verfälscht würde.



Abbildung 4.11.: Flugzeitspektrum der Xenon-Photoelektronen und -Augerelektronen, gemessen mit 90,9 eV-Strahlung aus der in Abschnitt 3.3 beschriebenen Hohe-Harmonischen-Quelle. Die Daten wurden mit einer Zeitschrittweite von 0,2 ns aufgenommen.

Das Augerelektronenspektrum von Xenon wurde von Werme et al. mit einer energetischen Auflösung von $\frac{E}{\Delta E} = 1800$ gemessen, wobei die Ionisation durch Elektronenstoß erfolgte [92]. Da die kinetischen Energien von Augerelektronen nicht von der Anregung, sondern nur von den internen Energieniveaus des Ursprungsatoms (oder -moleküls) abhängen (vgl. Abschnitt 2.2), können die energetischen Positionen der Xe N_{4,5}OO-Augerlinien aus Ref. [92] als Referenz verwendet werden. Werden die Flugzeiten für die einzelnen Augerlinien aus den in dieser Arbeit gemessenen Elektronenspektren ausgelesen, kann eine Zeit-zu-Energie-Zuordnung für zahlreiche Linien im relevanten Energiebereich von 0-90 eV erfolgen.

Abbildung 4.12 trägt die Flugzeiten der Augerlinien aus dem Spektrum in Abbildung 4.11 gegen die zugehörigen kinetischen Energien, entnommen aus Ref. [92], auf. Die Datenpunkte werden mit der Umrechnungs-Funktion (4.9) angefittet. Für den hier abgebildeten Datensatz ergeben sich die Umrechnungs-Parameter $C = (975 \pm 4) \sqrt{\text{eVns}}$, $t_0 = (39, 9 \pm 0, 7)$ ns, und $U = (-0, 75 \pm 0, 04)$ eV. Das hiermit aus dem Flugzeitspektrum 4.11 resultierende Energiespektrum ist in Abb. 4.13 gezeigt. Die Flächenerhaltung ist für die Spektren mit einer Genauigkeit von > 99,9 % erfüllt.

Anhand des Spektrums in Abbildung 4.13 kann die spektrale Auflösung des Flugzeitspektrometers in der Region um 35 eV zu < 200 meV bestimmt werden, da die Doppellinie bei 33,0 eV und 33,2 eV aufgelöst ist (s. Detailabbildung in Abbildung 4.13). Dies ist eine hohe Genauigkeit, die die Auflösung auch kleiner chemischer Verschiebungen im Rahmen von zeitauflösenden Messungen ermöglicht.

Eine Diskussion des in Abbildung 4.13 gezeigten Spektrums kann in Anhang A.1 gefunden werden.



Abbildung 4.12.: Flugzeiten der Augerlinien aus Abbildung 4.11 aufgetragen gegen die zugehörigen kinetischen Energien, entnommen aus Ref. [92] (schwarze Punkte). Die blaue Kurve ist ein Fit von Gleichung (4.9) an die Daten, für die Fitparameter s. Text.



Abbildung 4.13.: Xenon-Photoelektronen- und Augerelektronenspektrum, gemessen mit 90,9 eV - Strahlung der in Abschnitt 3.3 beschriebenen Hohe-Harmonischen-Quelle. Detailabbildung: Vergrößerte Darstellung der Augergruppe um 33 eV, aufgenommen bei einer Retardierspannung von $U_{ret} = 10$ V. Die spektrale Auflösung < 200 meV ist in der klaren Separation der Doppellinie um 33,1 eV erkennbar.

4.4. Zeitlicher Überlapp und 800 nm-Pulsdauer

Um den zeitlichen Überlapp zwischen den Pulsen aus Pump- und Probestrahlweg herzustellen, wurde ein Vorabgleich zwischen 800 nm-Pumppulsen und 800 nm-Pulsen, die durch den Probestrahlweg propagieren, wenn keine Harmonischen-Erzeugung erfolgt, mithilfe ultraschneller Dioden (Anstiegszeit < 40 ps, bzw. < 50 ps, Alphalas) vorgenommen. Hierzu wurde eine der Dioden in der Wechselwirkungszone positioniert, während die andere als Triggerdiode eingesetzt wurde. Nach entsprechender Abschwächung konnten die Ankunftszeiten der Pulse auf der Diode in der Wechselwirkungszone mithilfe eines Sampling-Oszilloskops (PicoScope 9000) ausgelesen, und der Zeitversatz der beiden Strahlwege mit einer Genauigkeit von wenigen ps angeglichen werden.

Um eine Angleichung mit fs-Genauigkeit zu erreichen, wurden die abgeschwächten Pulse im nächsten Schritt über einen in der Wechselwirkungszone positionierten Spiegel auf eine außerhalb der Vakuumkammer befindliche Kamera gelenkt und dort räumlich überlagert. Ihr Interferenzsignal wurde entsprechend dem Prinzip einer Feldautokorrelation (vgl. Abschnitt 2.1.4) gefunden und optimiert. Da die im Vakuum zurückgelegten Anteile der beiden Strahlwege nicht gleich groß sind, wurde diese Messung sowohl für den belüfteten als auch für den evakuierten Zustand des Systems durchgeführt. Zwischen den beiden Positionen optimaler Interferenz wurde ein Zeitversatz von 8,125 ps festgestellt, wobei die Ankunft der Pulse durch den Harmonischen-Strahlweg sich im Vakuum gegenüber der Ankunft der Pulse durch den Pumpstrahlweg zu früheren Zeiten verschiebt.

Um den Überlapp zwischen 800 nm-Pump- und XUV-Probepulsen herzustellen, und die Funktionalität des Aufbaus im Pump-Probe-Schema zu testen, wurden die 800 nm-Seitenbänder (vgl. Abschnitt 2.2.1) der Ne 2s- und Ne 2p-Photolinien zeitaufgelöst gemessen.

Abbildung 4.14 zeigt eine Messung, in der die Region des zeitlichen Überlapps zwischen 800 nm- und XUV-Pulsen in 10 fs-Schritten abgescannt wurde. Auf der Abszisse ist der relative zeitliche Versatz der beiden Pulse aufgetragen, auf der Ordinate die kinetische Energie der Elektronen. Die Farbkodierung gibt das Elektronensignal wieder, wobei die Intensität von blau zu rot zunimmt.

Eine zeitversatzabhängige Umverteilung der Intensität aus den Hauptlinien auf die umliegenden Energiebereiche, die im Bereich um die zeitliche Null am deutlichsten ist, ist klar zu erkennen. Einzelne Bänder sind nicht aufgelöst, wahrscheinliche Ursache hierfür ist die experimentelle Gesamtauflösung, die, bedingt durch die XUV-Bandbreite, mit 1,59 eV (vgl. Abschnitt 5.2.1) größer ist als der Linienabstand von jeweils 1,55 eV.

Abschätzung der 800 nm-Pulsdauer

Glover et al. nutzen die zeitversatzabhängige Vermessung von 800 nm-Seitenbändern in Helium zur Bestimmung der XUV-Pulsdauer bei bekannter 800 nm-Pulsdauer [93]. Hierzu messen sie die Höhe einer der Hauptlinien als Funktion des Zeitversatzes der beiden Pulse. Die resultierende Kurve [93, Fig. 2] ist ein Gaußprofil (Kreuzkorrelation zweier gaußförmiger Pulse), aus dessen Halbwertsbreite t_{cc} die Dauer der XUV-Pulse



Abbildung 4.14.: 800 nm-Seitenbänder der Ne 2s- und Ne 2p-Photolinien als Funktion des Zeitversatzes zwischen 800 nm- und XUV-Puls. Die Farbkodierung gibt das Elektronensignal wieder, wobei blau für ein geringes, und rot für ein hohes Signal steht.

 t_{XUV} gemäß

$$t_{cc} = \sqrt{t_{800nm}^2 + t_{XUV}^2} \tag{4.12}$$

bestimmt wird, wobei t_{800nm} die bekannte 800 nm-Pulsdauer bezeichnet. Eine ähnliche Messung wurde von Schins et al. durchgeführt, die die Intensität im ersten Seitenband in Abhängigkeit des Zeitversatzes zwischen 800 nm- und XUV-Puls vermaßen [94].

Die in Refs. [93, 94] durchgeführten Kreuzkorrelationsmessungen erfolgten bei 800 nm-Intensitäten, für die sich die Höhe der Photolinie linear mit der Intensität ändert. Schins et al. geben die von ihnen verwendete Intensität mit $< 1 \text{TW/cm}^2$ an; für diese Intensität sagen auch theoretische Berechnungen lediglich ein Seitenband voraus [95]. Dies ist für die in dieser Arbeit durchgeführten Seitenbandmessungen nicht der Fall, was auch anhand der energetischen Breite der Seitenbandstruktur festgestellt werden kann: Schätzt man die Breite einer hypothetischen Struktur aus Hauptlinie und den zur Hauptlinie direkt benachbarten Seitenbändern unter Berücksichtigung der instrumentellen Auflösung und XUV-Bandbreite unseres Aufbaus als den Abstand der beiden ersten Seitenbänder (3,1 eV) zuzüglich der gemessenen Breite der Hauptlinie (für Ne 2p: 2,1 eV) ab, so ergibt sich eine Breite von 5,2 eV. Die Breite der gemessenen Ne 2p-Seitenbandstruktur liegt für die zeitliche Null bei etwa 20,1 eV und somit deutlich darüber. Die Abhängigkeit der Höhe der Ne 2p-Hauptlinie von der 800 nm-Pulsintensität ist demnach hier nicht linear, sondern aus Prozessen verschiedener Ordnung zusammengesetzt.

Abbildung 4.15 zeigt das Elektronensignal bei der energetischen Position der Ne 2p-Linie, 71,0 eV, in Abhängigkeit des Zeitversatzes zwischen 800 nm- und XUV-Puls (grüne und blaue Punkte). Das Auftreten eines Plateaus spricht dafür, dass ein Sättigungseffekt auftritt und die Intensität der Hauptlinie erschöpfend auf die Seitenbänder verteilt ist.



Abbildung 4.15.: Abnahme des Elektronensignals bei der energetischen Position des Ne 2p-Maximums als Funktion des Zeitversatzes von 800 nm- und XUV-Puls (blaue und grüne Marker). Für die grünen Quadrate wird von dem Auftreten eines Sättigungseffektes ausgegangen. Die blauen Punkte werden als Stumpf eines Gaußprofils aufgefasst, vgl. Text, und mit einem solchen angefittet (rote Kurve). Die Halbwertsbreite des Profils liegt bei 120 fs.

In Abbildung 4.15 sind die Messpunkte gesondert markiert, für die gilt, dass die Breite der Seitenbandstruktur $\leq 5, 2$ eV und für die somit ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen dem Elektronensignal bei der energetischen Position der Ne 2p-Linie und der Intensität des mit dem XUV-Puls überlappenden Anteils des 800 nm-Pulses vermutet werden kann (blaue Punkte). Die Messdaten wurden als Stumpf eines Gaußprofils interpretiert (als Resultat einer Faltung zweier gaußförmiger Pulse), und mit einem Gaußprofil angefittet (rote Kurve). Als Halbwertsbreite des Gaußprofils ergibt sich ein Wert von 120 fs. Mit einer XUV-Pulsdauer t_{XUV} von 35 fs (vgl. Abschnitt 4.1.2), können wir anhand dessen die Pulsdauer des 800 nm-Pulses als 115 fs abschätzen (vgl. Gleichung (4.12)).

Es ist zu beachten, dass es sich bei dem ermittelten Wert lediglich um eine obere Abschätzung handelt. Anhand der gemessenen Halbwertsbreite der Ne 2p-Linie (2,1 eV) im Vergleich zum energetischen Abstand der Seitenbänder (1,55 eV), ist davon auszugehen, dass die Seitenbänder bereits ab geringen relativen Amplituden signifikant zum Elektronensignal bei der Energie der Ne 2p-Hauptlinie beitragen, was eine künstliche Verbreiterung des Kreuzkorrelationssignals in Abbildung 4.15 bedingt, und damit nach Gleichung (4.12) zur Berechnung einer zu hohen 800 nm-Pulsdauer führt.

Eine FROG-Messung (Frequency-Resolved Optical Gating [96]) der 800 nm-Pulsdauer mit einem Gerät der Firma Swampoptics direkt vor Eintritt in die Optikkammer lieferte eine Pulsdauer von 70 fs. Die Bandbreite des Pulses wurde am Ausgang des Lasersystems zu 29,3 nm bestimmt. Wird näherungsweise von einem Fourier-limitierten Puls ausgegangen, muss der Puls auf der Propagationsstrecke eine GDD von rund 721,6 fs² eingesammelt haben (vgl. Abschnitt 2.1.2), um eine Pulsdauer von 70 fs zu erreichen. Propagiert der so gechirpte Puls durch die Komponenten, die sich bei der Messung der 800 nm-Seitenbänder im Strahlweg bis zur Wechselwirkungszone befanden (Einkoppelfenster der Optikkammer: 3 mm FS, ND-Filterrad: 2 mm FS, SHG-Kristall: 0,2 mm BBO, Wellenplatte: 1,88 mm Quarzglas (vgl. Abschnitt 3.4)), ergibt sich in der Wechselwirkungszone eine Pulsdauer von 90,7 fs. Dieses Ergebnis unterstützt die obige Abschätzung. Die Berechnung wurde rekursiv basierend auf dem in Ref. [14, S. 33ff] beschriebenen Vorgehen durchgeführt.

4.5. Molekularstrahlofen und Gaseinlass

Der Molekularstrahlofen Typ 1 (vgl. Abschnitt 3.5.2) wurde für die Effusion von kleinen Molekülen mit niedrigen Dampfdrücken ausgelegt. Der Ofen Typ 2 ist ein von Typ 1 abgeleitetes, modifiziertes Design mit einem größeren Reservoir, um auch für Moleküle mit größeren Dampfdrücken eine ausreichend lange Messzeit zu ermöglichen (vgl. Abschnitt 3.5.2). Der kleine Durchmesser (d = 0, 2 mm) des Austrittskanals wurde beibehalten, da mit größeren Öffnungen nicht die benötigte hohe lokale Teilchendichte in der Wechselwirkungszone erreicht werden würde.

Für die Moleküle mit höheren Dampfdrücken wird jedoch die effusive Region verlassen, wie im Folgenden am Beispiel von I_2 gezeigt wird. Für I_2 gilt p = 6210 Pa und $T = 95, 4^{\circ}$ C (vgl. Abschnitt 5.2.1), womit aus Gleichung (2.119) eine Teilchendichte n von $1, 2 \cdot 10^{24}$ m⁻³ folgt. Die Bindungslänge in I_2 liegt bei 266,6 pm, die Größe des I-

Atoms in kovalenter Bindung bei 139 pm, sodass sich für das Molekül ein Durchmesser von $d_M = 405, 6$ pm ergibt. Die mittlere freie Weglänge λ ist damit nach Gleichung (2.118) 1,14 μ m. Die resultierende Knudsenzahl (2.117) liegt mit 0,06 knapp unterhalb der Grenze einer Knudsenströmung ($Kn \ge 0, 1$), und deutlich unterhalb der Grenze für eine effusive Strömung Kn > 0, 5. Dies bedeutet, dass hydrodynamische Effekte beginnen eine Rolle zu spielen, wodurch eine quantitative theoretische Beschreibung des Molekülstrahls unmöglich wird [73, S. 90].

Somit sind die Voraussetzungen für den Austritt der Moleküle aus dem Öffnungskanal nicht optimal, die Stöße der Moleküle untereinander führen zu einer Verkürzung der effektiven Kanallänge und die Gerichtetheit, die ein Molekülstrahl beim effusiven Austritt aus einem langen Kanal hat, geht verloren [73, S. 92]. In Ref. [46] wurde für einen Kanal mit Aspektverhältnis 1/3 bei einer Knudsenzahl, die die hier berechnete Knudsenzahl um 1-2,5 Größenordnungen übersteigt, bereits eine deutliche Verbreiterung des Strahlprofils gegenüber der, gemäß den in Ref. [73, S. 87ff] zusammengefassten Rechnungen, theoretisch zu erwartenden Breite beobachtet. Die beste Übereinstimmung mit der Breite der gemessenen Verteilung ergab sich für das Modell der Effusion aus einer dünnwandigen Öffnung [46, Abb. 4.19]. Daher ist für die Molekülstrahlen in dieser Arbeit ebenfalls von einer deutlichen Aufweitung auszugehen. Zudem kommt es durch Stöße der Moleküle zur Ausbildung eines Flusswiderstandes unbekannter Größe im Kanal, der den effektiven Druck des austretenden Moleküldampfes reduziert.

Molekül	Gesamtelektronenzahl	Anzahl Pulse	Elektronenzählrate R
			(Elektronen/Puls)
Iod	612161	2100000	0,29
Iodoform	132409	2300000	0,06
Iodbenzol	383825	1000000	0,38
Benzol	82516	1000000	0,08
Bromwasserstoff	33586	695000	0,05
Aluminiumbromid	76513	896000	0,09
Wolframhexacarbonyl	149329	2000000	0,07

Tabelle 4.3.: Zusammenfassung der für die spektroskopierten Moleküle gemessenen Elektronenzählraten bei Photonenenergien um 90 eV (für die exakten Werte der jeweils verwendeten Photonenenergie s. Kapitel 5).

In Tabelle 4.3 sind die Elektronenzählraten zusammengefasst, die für die spektroskopierten Moleküle gemessen wurden. Typische Vergleichswerte aus Messungen an Neon und Xenon liegen bei etwa 0,4 Elektronen/Puls und etwa 1 Elektron/Puls. Die Elektronenzählraten für die spektroskopierten Moleküle sind damit zwar niedriger als die Zählraten für Edelgase, bewegen sich aber in der gleichen Größenordnung, bzw. eine Größenordnung darunter. Die Elektronenzählrate R hängt, neben der Molekülzahl in der Wechselwirkungszone N_M , vom Photoionisationsquerschnitt bei der verwendeten XUV-Wellenlänge σ_{XUV} , der Größe des XUV-Fokus A und der XUV-Photonenzahl pro Puls N_{Ph} ab,

$$R = \frac{N_{Ph}}{A} \cdot \sigma_{XUV} \cdot N_M. \tag{4.13}$$

Daher geben uns die Zählraten in Tabelle 4.3 keine direkte Auskunft über die in der Wechselwirkungszone realisierten Moleküldichten, erlauben aber eine Abschätzung, sofern der Photoionisationsquerschnitt σ_{XUV} bekannt ist, wie im Folgenden für das Beispiel von I_2 gezeigt wird. Auch ohne bekannten Photoionisationsquerschnitt zeigen die Elektronenzählraten, dass für die betrachteten Moleküle mit dem Ofen auch außerhalb des effusiven Bereichs Elektronenspektren in gut realisierbaren Messzeiten aufgenommen werden können (Laserrepetitionsrate 1 kHz, vgl. Abschnitt 3.1).

Für Iod lässt sich mit der bekannten Elektronenzählrate R = 0, 29, der Fläche des XUV-Fokus von $A = 24, 5 \cdot 410 \ \mu \text{m}^2$ (vgl. Abbildung 4.6, Form als Rechteck angenähert), der XUV-Photonenzahl pro Puls von 9935 (vgl. Abschnitt 4.1.2) und einem Gesamt-Photoionisationsquerschnitt bei der verwendeten XUV-Photonenenergie von 91,3 eV von $2, 34 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{Molekül [97]}$, aus Gleichung (4.13) die Zahl der durchschnittlich im Wechselwirkungsvolumen befindlichen Moleküle N_M zu $1, 3 \cdot 10^8$ bestimmen.



Abbildung 4.16.: Links: Skizze zur Veranschaulichung des Wechselwirkungsvolumens, definiert durch den Überlapp von XUV-Strahl, Molekülstrahl und Akzeptanzbereich des Spektrometers. Rechts: Dichteverteilung im Molekülstrahl als Funktion der seitlichen Entfernung s von der Ofenmitte in einer Höhe von h = 0,75 mm nach Gleichung (4.15). Die Parameter r, h, s und θ , die in der Berechnung der Dichteverteilung auftreten, sind links definiert.

Soll hieraus die Moleküldichte in der Wechselwirkungszone bestimmt werden, muss das Wechselwirkungsvolumen ermittelt werden. Wird die Propagationsrichtung des Pulses als z-Richtung definiert, sind die Ausdehnung des Wechselwirkungsvolumens in x- und y-Richtung durch die Abmaße des XUV-Fokus (s.o.) bestimmt. Die Ausdehnung des Wechselwirkungsvolumens entlang der Propagationsrichtung kann entweder durch den Akzeptanzbereich des Spektrometers oder durch die Ausdehnung des Molekülstrahls limitiert sein (vgl. Abbildung 4.16, links). Dies ist abhängig vom Akzeptanzwinkel des Spektrometers, der Position der Wechselwirkungszone relativ zu Spektrometer und Ofen, und der räumlichen Moleküldichteverteilung. Typischerweise befand sich die Wechselwirkungszone in 5 mm Abstand in zentraler Position vor dem Flugzeitspektrometer und 0,75 mm über der Austrittsöffnung des Molekularstrahlofens. Der Akzeptanzwinkel des Spektrometers ist $\pm 24^{\circ}$ (vgl. Abbildung 3.8). Der eingesammelte Kegel hat damit in 5 mm Abstand einen Durchmesser von 4,45 mm. Wird die winkelabhängige Dichteverteilung der

Moleküle $n(\theta)$, entsprechend der in Ref. [46] festgestellten besten Übereinstimmung zwischen theoretischer Beschreibung und gemessenen Schichtdicken, wie bei einer Effusion aus dünnwandiger Öffnung angesetzt, ergibt sich nach Gleichung (2.124)

$$n(\theta) \propto \frac{\cos \theta}{r^2}$$
 (4.14)

[73, S. 86]. Hierbei bezeichnet r den Abstand eines Punktes von der Ofenöffnung, der sich in der Höhe h unter dem Winkel θ zur Öffnungsnormalen befindet (vgl. Abbildung 4.16, links). Der resultierende seitliche Abstand des Punktes von der Ofenmitte wird mit sbezeichnet. Für die Moleküldichteverteilung in Abhängigkeit vom seitlichen Abstand s in einer Höhe von h über der Ofenöffnung folgt aus Gleichung (4.14)

$$n(s) \propto \frac{h}{(s^2 + h^2)^{3/2}}.$$
 (4.15)

Abbildung 4.16, rechts, zeigt Gleichung (4.15) für h = 0,75 mm. Die Halbwertsbreite der Verteilung beträgt 1,15 mm. Da dieser Wert kleiner ist als die durch den Akzeptanzwinkel des Spektrometers definierte Abmessung, ist die räumliche Moleküldichteverteilung der limitierende Faktor für die Ausdehnung des Wechselwirkungsvolumens in Propagationsrichtung. Die Fläche in y - z-Ebene ist damit ein zentrierter Ausschnitt der Breite B = 0,41 mm aus einem Kreis mit Radius R = 1,15/2 mm, und ergibt sich zu $0,46 \text{ mm}^2$. Aufgrund der geringen Ausdehnung in x-Richtung von H = 0,0245 mm wird die Grundfläche über die Höhe als konstant angenommen und es ergibt sich ein Volumen von 0,01127 mm³. Damit folgt für die Moleküldichte im Wechselwirkungsvolumen ein Wert von $1, 2 \cdot 10^{13}$ cm⁻³. Wird eine effusive Strömung von Iodmolekülen aus einer dünnwandigen Öffnung angenommen, ergibt sich bei der gegebenen Temperatur eine berechnete Moleküldichte im Wechselwirkungsvolumen von $3, 5 \cdot 10^{16}$ cm⁻³. Die realisierte Moleküldichte ist also gegenüber der für eine effusive Strömung zu erwartenden Dichte deutlich reduziert, was mit einer Aufweitung des Molekülstrahls und einer Ausbildung eines Strömungswiderstandes im Autrittskanal konsistent ist (s.o.). Bei einem Vergleich der realisierten Moleküldichte mit der in Ref. [46] bei einer Knudsenzahl von 0,7-1,5 beobachteten Teilchendichte im Wechselwirkungsvolumen von $1, 2 \cdot 10^{13}$ cm⁻³ kann jedoch festgehalten werden, dass trotz deutlich geringerer Knudsenzahl eine einer Knudsenströmung entsprechende Teilchendichte im Wechselwirkungsvolumen erzeugt werden kann.

5. XUV-Elektronenspektroskopie an molekularen Systemen

Das vorliegende Kapitel fasst die Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten molekularen XUV-Spektroskopie zusammen. Die spektroskopierten Moleküle sind übersichtshalber in Tabelle 5.1 aufgeführt. Zusätzlich sind die Absorptionsquerschnitte, bzw. Photoionisationsquerschnitte, bei der Anrege-Wellenlänge 267 nm und der Abfrage-Wellenlänge 13,8 nm aufgelistet. Die Dampfdruckkurven aller untersuchten Moleküle sind in Anhang A.2 beigefügt.

Molekül	Formel	$\sigma_{267,0\ nm}$	$\sigma_{13,8\ nm}$
		$(\mathrm{cm}^2/\mathrm{Molek\"ul})$	$(\mathrm{cm}^2/\mathrm{Molek\"ul})$
Iod	I_2	$7,97 \cdot 10^{-19} \ [98, 99]$	$2,34 \cdot 10^{-17}$ [97]
Iodoform	CHI_3	$4,03 \cdot 10^{-18} \ [100]$	n.v.
Iodbenzol	C_6H_5I	$1,29 \cdot 10^{-18} [101]$	n.v.
Benzol	C_6H_6	$3,3057 \cdot 10^{-20} \ [102]$	$3,47 \cdot 10^{-18} [103]$
Bromwasserstoff	HBr	$5,63 \cdot 10^{-22} \ [104,\ 105]$	$5,7310 \cdot 10^{-17} [106]$
Aluminiumbromid	$(Al_Br_3)_2$	n.v.	$7,74 \cdot 10^{-18} \ [107]^*$
Wolframhexacarbonyl	$W(CO)_6$	$1,5270\cdot 10^{-17}$ [108]	$3,02 \cdot 10^{-18} \ [107]^*$

Tabelle 5.1.: Zusammenfassung der spektroskopierten Moleküle, sowie ihrer stöchiometrischen Darstellungen und Wirkungsquerschnitte bei 267,0 nm (4,64 eV) und 13,8 nm (90,00 eV), sofern verfügbar. Die mit * gekennzeichneten Wirkungsquerschnitte sind die atomaren Wirkungsquerschnitte für Brom, bzw. Wolframhexacarbonyl in deren jeweiliger stöchiometrischer Gewichtung im Molekül.

Das Kapitel unterteilt sich wie folgt: In Abschnitt 5.1 sind grundlegende Auswerteprozeduren beschrieben, die verwendet werden, um die Eignung der Dissoziation eines Moleküls für eine Untersuchung im Pump-Probe-Schema zu beurteilen. Die nachfolgenden Kapitel widmen sich den verschiedenen Molekülen, wobei zunächst auf die iodhaltigen Moleküle, Iod (Abschnitt 5.2.1), Iodoform (Abschnitt 5.2.2), und Iodbenzol (Abschnitt 5.2.3), und das als Referenz gemessene Benzol (Abschnitt 5.2.4), eingegangen wird, anschließend auf die bromhaltigen Moleküle, Bromwasserstoff (Abschnitt 5.3) und Aluminiumbromid (Abschnitt 5.4), und abschließend auf Wolframhexacarbonyl (Abschnitt 5.5).

Die Molekülkapitel unterteilen sich jeweils in zwei Abschnitte. Für jedes Molekül wird im ersten Abschnitt das gemessene Spektrum interpretiert, sowie kurz auf etwaige experimentelle Besonderheiten (z.B. Handhabung) eingegangen. In diesem Abschnitt sind auch der verwendete Ofentyp und die Verdampfungstemperatur genannt. Da die Beheizung stets langsam erfolgte, um eine gleichmäßige Temperaturverteilung im kompletten Ofenreservoir zu erreichen, kann davon ausgegangen werden, dass die aufgeführten, außen am Reservoir gemessenen Temperaturen auch den tatsächlichen Temperaturen des Moleküldampfes entsprachen. Die Kalibration der Energieachsen erfolgte, wie in Abschnitt 4.3 beschrieben, über die NOO-Augerlinien von Xenon. Es wurde für jede Messung am Molekül eine Xenon-Messung direkt vor und eine Xenon-Messung direkt nach der molekularen Messung durchgeführt, um sicherzustellen, dass keine Verschiebung der XUV-Photonenenergie während der Messung stattgefunden hatte.

Im zweiten Abschnitt der Molekülkapitel wird die Eignung der Dissoziation des Moleküls für die Untersuchung im 267nm-Pump/XUV-Probe-Schema beurteilt¹. Die Beurteilung erfolgt anhand eines Vergleichs der gemessenen, molekularen Spektren mit Spektren der dissoziierten Bestandteile aus der Literatur, sofern diese vorhanden sind. Um eine quantitative Einschätzung zu erreichen, werden die molekularen Spektren mit den Referenzspektren anteilig überlagert. Hierbei wird der Anteil der Referenzspektren an der Überlagerung wenn möglich so gewählt, dass er dem unter realistischen experimentellen Bedingungen zu erwartenden Anteil dissoziierter Moleküle entspricht. Zusätzlich wird für diesen Anteil dissoziierter Moleküle jeweils die Anzahl von Elektronenzählungen im Spektrum angegeben, die zumindest notwendig wäre, um eine Änderung im Spektrum zu beobachten.

5.1. Grundlegende Auswerteprozeduren

Um die Eignung der Dissoziation eines Moleküls für eine Untersuchung in unserem 267nm-Pump/XUV-Probe-Aufbau zu bewerten, erfolgt in den nachfolgenden Kapiteln für viele Proben ein Vergleich des gemessenen, molekularen Spektrums mit Literaturspektren der dissoziierten Bestandteile. Im Folgenden werden einige grundlegende Schritte, die für den quantitativen Vergleich von Literaturspektren mit gemessenen Spektren benötigt werden, zusammengefasst.

5.1.1. Umrechnung der Energieachse

Die in den Literaturmessungen verwendeten Photonenenergien $E_{Photon,Lit}$ stimmen im Allgemeinen nicht mit den in unseren Messungen verwendeten Photonenenergien $E_{Photon,Mess}$ überein. Da die kinetische Energie E_{kin} eines Photoelektrons über seine Bindungsenergie E_B mit der Photonenenergie E_{Photon} verknüpft ist,

$$E_{kin} = E_{Photon} - E_B, (5.1)$$

weichen auch die in den Literaturspektren gemessenen kinetischen Energien $E_{kin,Lit}$ der Photoelektronen von den kinetischen Energien $E_{kin,Mess}$ ab, die wir für diese Elektronen

¹Eine Bewertung der Eignung für eine Untersuchung im 400 nm-Pump/XUV-Probe-Schema ist nur für Iod möglich, da für die anderen vermessenen Moleküle keine Absorptionsquerschnitte für diese Wellenlänge in der Literatur gefunden wurden.
messen würden. Für einen sinnvollen Vergleich muss daher eine Umrechnung in die kinetischen Energien $E_{kin,Mess}$ erfolgen, die wir in unserer Messung detektieren würden. Diese ist durch

$$E_{kin,Mess} = E_{Photon,Mess} - (E_{Photon,Lit} - E_{kin,Lit})$$
(5.2)

gegeben. In einigen Veröffentlichungen sind die Abszissen der Literaturspektren anstelle von kinetischer Energie in Bindungsenergie angegeben. In diesen Fällen erfolgt die Umrechnung über Gleichung (5.1), mit $E_{kin} = E_{kin,Mess}$ und $E_{Photon} = E_{Photon,Mess}$.

Für Augerelektronen hängt die kinetische Energie nicht von der Photonenenergie ab (vgl. Abschnitt 2.2), sodass für sie keine Umrechnung erforderlich ist. In einigen Veröffentlichungen werden die Augerlinien gegen eine Bindungsenergie aufgetragen [109, 110], und so eine künstliche Abhängigkeit von der im betreffenden Experiment verwendeten Photonenenergie erzeugt. In diesen Fällen muss die Abzisse gemäß Gleichung (5.1) umgerechnet werden, wobei $E_{kin} = E_{kin,Mess} (= E_{kin,Lit})$ und $E_{Photon} = E_{Photon,Lit}$.

5.1.2. Anpassung der experimentellen Auflösung

Unsere experimentelle Auflösung ist für Augerlinien durch die instrumentelle Auflösung Γ_{instr} gegeben. Diese liegt für kinetische Energien im Bereich um 30 eV bei $\Gamma_{instr} = 200 \text{ meV}$ (vgl. Abschnitt 4.3). Für den höherenergetischen Valenzbereich ist die Auflösung des Spektrometers schlechter als im Bereich um 30 eV. Sie wird anhand der deutlichen Separierung der $5p_{1/2}$ - und $5p_{3/2}$ -Linien (Abstand: 1,3 eV [34]) in Abbildung 4.13 als $\Gamma_{instr} = 1, 3$ eV abgeschätzt. Für Photolinien setzt sich die experimentelle Auflösung aus der instrumentellen Auflösung und der Bandbreite der XUV-Strahlung zusammen. Letztere wird in Abschnitt 5.2.1 zu $\Gamma_{strahl} = 1,574 \text{ eV} \approx 1,57 \text{ eV}$ bestimmt (vgl. Tabelle 5.3). Unsere Gesamtauflösung $\Gamma_{exp,ges}$ für Photoelektronen im Bereich um 30 eV ergibt sich damit zu

$$\Gamma_{exp,ges} = \sqrt{\Gamma_{instr}^2 + \Gamma_{strahl}^2} = 1,59 \text{ eV}.$$
(5.3)

Für Photolinien in der Valenzregion gilt

$$\Gamma_{exp,ges} = \sqrt{\Gamma_{instr}^2 + \Gamma_{strahl}^2} = 2,04 \text{ eV}.$$
(5.4)

Um möglichst realistische Referenzspektren aus den Literaturdaten zu erhalten, soll der Einfluss der experimentellen Auflösung auf die Form der Spektren berücksichtigt werden. In den Fällen, in denen die experimentelle Auflösung in den Literaturspektren besser ist als unsere Auflösung, erfolgt daher eine Angleichung der Literaturauflösung durch Faltung des Literaturspektrums mit einem Gaußprofil der Form

$$f(E) = N \cdot e^{-\frac{(E-E_0)^2}{\sigma_{falt}^2}}.$$
(5.5)

N ist dabei die Höhe des Elektronensignals bei der betrachteten Energie E_0 . Dabei wird σ_{falt} unter Verwendung des Zusammenhangs $\sigma = \Gamma/(2\sqrt{\ln 2})$ aus der Literturauflösung Γ_{lit} und unserer Auflösung $\Gamma_{exp,ges}$ bestimmt:

$$\sigma_{falt} = \sqrt{\sigma_{exp,ges}^2 - \sigma_{lit}^2} = \frac{1}{2\sqrt{\ln 2}} \cdot \sqrt{\Gamma_{exp,ges}^2 - \Gamma_{lit}^2}.$$
(5.6)

Für Augerlinien muss anstelle von $\Gamma_{exp,ges}$ die instrumentelle Auflösung Γ_{instr} eingesetzt werden.

Ist die Auflösung in den Literaturspektren schlechter als die Auflösung unseres Aufbaus, wird keine Anpassung vorgenommen. Es kann in diesen Fällen davon ausgegangen werden, dass die Charakteristika der Referenzspektren in unserer Messung deutlicher hervortreten würden als im Literaturspektrum. Anhand dieser Referenzspektren berechnete Mindestelektronenzahlen (s.u.) haben den Charakter einer oberen Abschätzung, in einer tatsächlichen Messung könnte der betreffende Unterschied mit großer Wahrscheinlichkeit bereits bei einer geringeren Elektronenzahl im Spektrum beobachtet werden.

5.1.3. Anteilige Addition der Spektren und Bestimmung des dissoziierten Anteils

Für den quantitativen Vergleich werden die Referenzspektren auf das Elektronensignal in den gemessenen, molekularen Spektren skaliert (für Details vgl. die jeweiligen Molekülkapitel), und mit einem Poisson-verteilten Fehler versehen, der den statistischen Fehler der Messung simuliert. Anschließend werden molekulares Spektrum $N_{molekular}$ und Referenzspektrum N_{ref} gemäß

$$N_{sum} = (1 - \delta) \cdot N_{molekular} + \delta \cdot N_{ref}$$
(5.7)

addiert. Der Parameter δ bezeichnet dabei den unter realistischen experimentellen Bedinungen zu erwartenden dissoziierten Anteil der Moleküle. Es gilt $0 \le \delta \le 1$.

Wird davon ausgegangen, dass jedes Molekül, das ein 267 nm-Photon absorbiert, auch dissoziiert, stimmt der Anteil δ mit der Anzahl N_{abs} der im Durchschnitt von einem im Fokus befindlichen Molekül absorbierten 267 nm-Photonen überein. Die Anzahl N_{abs} ergibt sich als Produkt des Photonenflusses J_{Photon} und des Wirkungsquerschnittes σ_{267nm} bei 267 nm,

$$N_{abs} = J_{Photon} \cdot \sigma_{267nm}. \tag{5.8}$$

Dabei werden eine gleichmäßige Intensitätsverteilung sowie eine gleichmäßige Verteilung der Moleküle im Fokus vorausgesetzt. Zudem wird davon ausgegangen, dass die Moleküldichte gering ist, sodass sich die Moleküle räumlich nicht überlappen.

An unserem Experiment liegt die 267 nm-Pulsenergie bei $E_{Puls} = 43 \ \mu \text{J}$ (vgl. Abschnitt 4.2.1). Schätzt man den 267 nm-Fokus (bei einer Fokussierung mit f = 1 m) als maximal so groß wie den 800 nm-Fokus ab, so gilt für seine Halbwertsbreite $d_{FWHM} \leq 227 \ \mu \text{m}$ (vgl. Abschnitt 4.2.2). Die Photonenenergie für $\lambda = 267 \text{ nm}$ liegt bei $E_{Photon} = 4,64 \text{ eV}$. Damit ergibt sich für den 267 nm-Photonenfluss J_{Photon} pro Puls:

$$J_{Photon} = \frac{E_{Puls}}{\pi \cdot (d_{FWHM}^2/4)} \cdot \frac{1}{E_{Photon}}$$
$$= 1,4294 \cdot 10^{17} \frac{\text{Photonen}}{\text{cm}^2} \approx 1,4 \cdot 10^{17} \frac{\text{Photonen}}{\text{cm}^2}.$$
(5.9)

Für den 400 nm-Photonenfluss ergibt sich, mit $E_{Puls} = 181 \ \mu \text{J}$ (vgl. Abschnitt 4.2.1), einer Fokusgröße, die ebenfalls als $d_{FWHM} \leq 227 \ \mu \text{m}$ (vgl. Abschnitt 4.2.2) abgeschätzt wird, und $E_{Photon} = 3, 10 \text{ eV}$,

$$J_{Photon} = 9,0056 \cdot 10^{17} \ \frac{\text{Photonen}}{\text{cm}^2} \approx 9,0 \cdot 10^{17} \ \frac{\text{Photonen}}{\text{cm}^2}.$$
 (5.10)

Es kann davon ausgegangen werden, dass die tatsächlichen Foki für 267 nm und 400 nm kleiner sind als der für 800 nm gemessene Fokus. Daher haben die Photonenflüsse (5.9) und (5.10) den Charakter einer unteren Abschätzung, die tatsächlichen Photonenflüsse im Experiment sind vermutlich größer.

5.1.4. Bestimmung der Mindestelektronenzahl

Um zu einer Abschätzung zu gelangen, wie viel Elektronensignal mindestens benötigt wird, um einen Unterschied zwischen einem anteilig dissoziierten Spektrum N_{sum} und einem molekularen Spektrum $N_{molekular}$ zu detektieren, wird die Differenz ΔN zwischen den beiden Spektren gebildet und die Stelle $E_{Diff,max}$ betrachtet, bei der diese Differenz ΔN am größten ist ($\Delta N = \Delta N_{max}$). Wird die maximale Differenz ΔN_{max} zum Elektronensignal im anteilig dissoziierten Spektrum an der Stelle $E_{Diff,max}$, N_0 , in Relation gesetzt, kann die Differenz ΔN zwischen den beiden Spektren als Funktion der Zählungen N bei der betrachteten Energie angegeben werden,

$$\Delta N = \frac{\Delta N_{max}}{N_0} \cdot N. \tag{5.11}$$

Ein Unterschied ΔN zwischen den beiden Spektren kann detektiert werden, wenn er größer ist als der statistische Fehler N_{Fehler} bei der betrachteten Energie,

$$\Delta N \ge N_{Fehler}.\tag{5.12}$$

Für eine Poisson-verteilte Messgröße gilt der Zusammenhang

$$N_{Fehler} = \sqrt{N} \tag{5.13}$$

zwischen dem Fehler N_{Fehler} und der Anzahl der Zählungen N bei einer bestimmten Energie. Aus den Gleichungen (5.11)-(5.13) folgt, dass für die Detektion eines Unterschiedes zwischen dem molekularen und dem anteilig dissoziierten Spektrum für die Anzahl N der Elektronenzählungen bei der betrachteten Energie

$$N \ge \left(\frac{N_0}{\Delta N_{max}}\right)^2 \tag{5.14}$$

gelten muss. Anhand des Verhältnisses von N_0 zu der Gesamtelektronenzahl $N_{0,ges}$ im Spektrum kann die Elektronenzahl, die im gesamten Spektrum erreicht werden muss, um den Unterschied ΔN zu detektieren, ermittelt werden:

$$N_{ges} \ge N \cdot \frac{N_{0,ges}}{N_0}.$$
(5.15)

5.2. lodhaltige Moleküle

Bei den in dieser Arbeit spektroskopierten iodhaltigen Molekülen handelt es sich um molekulares Iod (I_2) , Iodbenzol (C_6H_5I) und Iodoform (CHI_3) . Die Stoffe wurden kommerziell erworben (Iod: Sigma Aldrich, Iodbenzol: Alfa Aesar, Iodoform: Sigma Aldrich) und ohne zusätzliche Aufarbeitung für das Experiment verwendet. Für die Verdampfung wurde in allen drei Fällen der für Moleküle mit vergleichsweise hohen Dampfdrücken ausgelegte Ofen Typ 2 (vgl. Abschnitt 3.5.2) verwendet. Aufgrund der hohen Dampfdrücke der Stoffe (vgl. Dampfdruckkurven im Anhang) erfolgte die Befüllung des Ofens unter einem Abzug.

Die für die Messungen verwendeten XUV-Photonenenergien lagen zwischen 89,3 eV und 91,8 eV. Damit erfolgte die Ionisation nahe des Maximums im Photoabsorptionsquerschnitt von I_2 bei 93 eV [97], sowie des Maximums im 4*d*-Photoionisationsquerschnitt von atomarem Iod bei 91 eV [111]. Das Maximum resultiert, wie in Xenon, aus einem großen Überlapp des 4*d*-Orbitals mit dem Orbital eines pseudogebundenen Zustands oberhalb der Ionisationsgrenze. Auf Grundlage der Messungen von Lindle et al., die für CH_3I ein Absorptionsmaximum bei 88 eV feststellen [112], kann davon ausgegangen werden, dass die organischen Umgebungen nur eine leichte Verschiebung bewirken und die Ionisation auch für Iodbenzol und Iodoform nahe des Absorptionsmaximums stattfand.

5.2.1. lod

Abbildung 5.1 zeigt ein Photoelektronenspektrum von molekularem Iod (I_2) in der Gasphase, gemessen bei einer XUV-Photonenenergie von 91,3 eV. Die Verdampfungstemperatur betrug 95,4 °C. Der Dampfdruck liegt gemäß Ref. [33] für diese Temperatur bei 62,1 mbar (vgl. Dampfdruckkurve im Anhang, Abbildung A.2).

Da für das I_2 -Molekül in der Literatur lediglich Photoelektronenspektren für die I 4*d*-Photolinie [111, Fig. 1(a)], [4, Fig. 3], sowie für den Valenzbereich zwischen Bindungsenergien von 8,4 eV und 15 eV [109, Fig. 1], vorliegen, nicht jedoch für Bindungsenergien > 60 eV, erfolgt die Zuordnung der Strukturen in diesem Bereich anhand von Vergleichen mit atomaren Daten [111], Daten für verschiedene andere iodhaltige Moleküle [113, 114] oder Daten des im Periodensystem benachbarten Xenons.

Im niederenergetischen Bereich < 11,3 eV des Spektrums 5.1 überlagern sich die Messdaten mit einem Artefakt, das durch die Überhöhung der Transmission des Spektrometers vor dem totalen Transmissionseinbruch bei Energien kleiner ~6 eV verursacht wird (vgl. auch Abbildung 3.7). Dieses wird für die spätere, weiterführende Analyse durch einen mit einer Gaußfunktion modifizierten exponentiellen Abfall angenähert und vom Spektrum abgezogen.

Die auf Grundlage eines berechneten Spektrums [114, Fig. 1(f)] ebenfalls in niederenergetischen Bereich < 10 eV erwartete $N_{4,5}O_1O_1$ -Augerstruktur² ist aufgrund des Spektro-

²Der Einfachheit halber wird im Folgenden die atomare Benennung verwendet, tatsächlich handelt es im Molekül bei NO_1O_1 um Übergänge der Art $4d^{-1} \rightarrow 5p\sigma^{-2}$, bei $NO_1O_{2,3}$ um $4d^{-1} \rightarrow 5p\sigma^{-1}p\pi^{-1}$ -Übergänge und bei $NO_{2,3}O_{2,3}$ um $4d^{-1} \rightarrow 5p\pi^{-2}$ -Übergänge.



Abbildung 5.1.: (a) Photoelektronen- und Augerelektronen-Spektrum von I₂ in der Gasphase, gemessen mit einer XUV-Photonenenergie von 91,3 eV. Die zugehörigen Flugzeitdaten wurden mit einer Zeitschrittweite von 0,2 ns aufgenommen. Detailabbildung: Vergrößerte Darstellung des Energiebereichs von 30 eV bis 90 eV. (b) Strukturmodell des I₂-Moleküls. Erstellt mithilfe der Software Jmol.

meterartefakts nicht vom Hintergrundsignal trennbar.

Nach dem Abzug des Artefakts verbleibt eine Struktur zwischen 10 und 20 eV, die als die $N_{4,5}O_1O_{2,3}$ -Augergruppe identifiziert werden kann. Hu et al. berechnen die Lage der Gruppe in I^- zwischen 17 und 26 eV [114, Fig. 1(f)]. Für zunehmend kovalente Bindungen kann jedoch erwartet werden, dass eine Verschiebung in Richtung niedrigerer kinetischer Energien stattfindet [114]. Es ist ersichtlich, dass die I_2 - $N_{4,5}O_1O_{2,3}$ -Augergruppe einen Anstieg in Richtung niedriger Energien aufweist. Dieser ist vergleichbar zu dem in Ref. [92] für die energetisch ähnlich gelegene Xenon- $N_{4,5}O_1O_1$ -Gruppe beobachteten. Aufgrund der Molekülumgebung und der Art der molekularen Bindung (vgl. Erläuterungen zur $N_{4,5}O_{2,3}O_{2,3}$ -Augergruppe weiter unten in diesem Abschnitt) ist die Gruppe ohne scharfe Strukturen, die eine Zuordnung einzelner Übergänge ermöglichen würden.

Bei der prägnanten Doppellinie um 33,4 eV handelt es sich um die I 4*d*-Photolinie, mit den Spin-Bahn-Komponenten $4d_{3/2}$ und $4d_{5/2}$. Die Maxima der Doppelstruktur befinden sich bei den kinetischen Energien 32,6 eV $(4d_{3/2})$ und 34,2 eV $(4d_{5/2})$, was bei der verwendeten XUV-Photonenenergie Bindungsenergien von 58,7 eV und 57,1 eV entspricht. Die gemessene Spin-Bahn-Aufspaltung von 1,6 eV weicht geringfügig von der in Ref. [115] angegebenen Aufspaltung von 1,7 eV ab, liegt allerdings im Rahmen der in der Literatur für verschiedene Iodverbindungen aufgeführten Werte, die sich zwischen 1,6 eV und 1,76 eV bewegen (I_2 : 1,68 eV [97], 1,7 eV [111], HI: 1,76 eV [113, 116], CH_3I : 1,6 eV [112]). Werden zwei Gaußprofile an die Doppellinie angepasst, ergeben sich aus den Medianen leicht abweichende Werte für die Bindungsenergien, $4d_{3/2}$ bei 58,8 eV, $4d_{5/2}$ bei 56,9 eV, und eine größere Spin-Bahn-Aufspaltung von 1,9 eV. Diese Abweichung von den Werten, die aus den Positionen der Maxima direkt abgelesen werden, ist auf das Verhältnis der verwendeten XUV-Bandbreite (s.u.) zum Linienabstand zurückzuführen. Da die XUV-Bandbreite nur geringfügig kleiner ist als der Linienabstand, überlagern sich die gemessenen Linienprofile stark, was eine Entartung im Parameterraum des Doppel-Gaußfits nach sich zieht.

Da die $I \ 4d_{3/2}$ -Linie sich infolge der XUV-Photonenenergie mit einer Struktur, die als $N_{4,5}O_{2,3}O_{2,3}$ -Augergruppe identifiziert wird (s.u.), überlagert, weicht das gemessene Verhältnis der $4d_{5/2}$ -Linie zur $4d_{3/2}$ -Linie von 0,95 von dem statistischen Wert 1,5 ab. Aus dem unten beschriebenen Fit an die 4d-Doppellinie ergibt sich ein $4d_{5/2}/4d_{3/2}$ -Verhältnis von 1,32 (vgl. Abbildung 5.2, schwarz gestrichelte Kurve "Summe6"), welches näher am statistischen Wert liegt. In Ref. [112, Abbildung 4] wird das $4d_{5/2}/4d_{3/2}$ -Verhältnis in I_2 als Funktion der Photonenenergie dargestellt. Allerdings sind für den Bereich zwischen etwa 74 eV und 101,6 eV keine Messwerte angegeben, sodass ein Vergleich an dieser Stelle nicht möglich ist.



Abbildung 5.2.: Ausschnitt des in Abbildung 5.1 gezeigten I_2 -Photoelektronenspektrums. Basierend auf ligandenfeldaufgelösten Literaturdaten zum 4*d*-Doppelpeak in I_2 [4] werden die experimentellen Daten (blau, Rohdaten) im Energiebereich 33,4 eV bis 40,0 eV durch die Pseudo-Voigt-Profile P0 bis P5 (dünn gezeichnete Linien) angefittet (für Details s. Text). Durch Abzug der Summe der Einzelprofile (schwarz gestrichelt, Summe6) von den Rohdaten, wird die $N_{4,5}O_{2,3}O_{2,3}$ -Augergruppe (grün, Diff6) freigelegt.

Das I 4*d*-Niveau erfährt im I_2 -Molekül neben der Spin-Orbit-Aufspaltung in $4d_{3/2}$ und $4d_{5/2}$ auch eine Aufspaltung durch das Ligandenfeld [117]. Auf Grundlage dieser in Ref. [117] beschriebenen Aufspaltung wird die I 4*d*-Doppelstruktur mit zwei Pseudo-Voigt-Funktionen im $4d_{3/2}$ -Peak und drei Pseudo-Voigt-Funktionen im $4d_{5/2}$ -Peak gefit-

tet (vgl. Abbildung 5.2), wie im Folgenden beschrieben. Die hierfür verwendeten Pseudo-Voigt-Funktionen besitzen die Form

$$f(A_0, \Gamma_{ges}, \eta, E_0, E) = A_0 \cdot \left[\eta \cdot \frac{2}{\pi \Gamma_{ges}} \cdot \frac{1}{1 + 4\left(\frac{E - E_0}{\Gamma_{ges}}\right)^2} + (1 - \eta) \cdot \frac{2}{\Gamma_{ges}} \cdot \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot e^{-4\ln 2\left(\frac{E - E_0}{\Gamma_{ges}}\right)^2} \right]$$

$$(5.16)$$

[118], mit der Amplitude A_0 , der Halbwertsbreite Γ_{ges} und dem Lorentzanteil η . Die Position auf der Energieachse, E_0 , wird relativ zu der in Ref. [4] gemessenen Position E_{ref} des Peaks definiert, $E_0 = E_{ref} - \Delta$. Eine zusätzliche Pseudo-Voigt-Funktion der Form (5.16) (in Abbildung 5.2 mit P0 bezeichnet) wird in den $4d_{3/2}$ -Peak gelegt, um der in Ref. [4] beschriebenen Vibrationsaufspaltung des am stärksten gebundenen Peaks (in Abbildung 5.2 mit P1 bezeichnet) Rechnung zu tragen. Die Aufspaltung erfolgt aufgrund der starken Ausrichtung des zu Peak 1 gehörigen Molekülorbitals entlang der Molekülachse, welche aus dem hohen d_{z^2} -Anteil dieses Orbitals resultiert [4]. In Tabelle 5.2 erfolgt die Zuordnung der Einzelpeaks zu dem jeweiligen 4d-Ursprungsorbital der Elektronen gemäß der Drehimpulskonfiguration, sowie eine Auflistung der natürlichen Linienbreiten (FWHM), Γ_{nat} [4].

Peak-Nr.	Drehimpulskonfiguration	Natürliche Linienbreite Γ_{nat} (eV)
P0	$\Pi_{1/2} \ (\nu' = 1)$	0,268(25)
P1	$\Pi_{1/2} \ (\nu' = 0)$	0,268(10)
P2	$\Delta_{3/2}$	0,269(3)
P3	$\Sigma_{1/2}$	0,270(10)
P4	$\Pi_{3/2}$	0,270(10)
P5	$\Delta_{5/2}$	0,269(10)

Tabelle 5.2.: Zuordnung der in Abbildung 5.2 an die Daten gefitteten Pseudo-Voigt-Profile (linke Spalte) zu den Drehimpulskonfigurationen des Ursprungsorbitals und den natürlichen Linienbreiten. Drehimpulskonfigurationen und natürliche Linienbreiten entnommen aus Ref. [4]. Die Messung der Linienbreiten in Ref. [4] erfolgte mit einer experimentellen Gesamtauflösung von 0,06 eV, der Wert in Klammern gibt die Standardabweichung der Messwerte an.

Die für die vorliegende Messung zu erwartenden Halbwertsbreiten der Einzelpeaks werden aus der natürlichen Linienbreite, Γ_{nat} , der Auflösung des Spektrometers, Γ_{instr} , und der Bandbreite der verwendeten Strahlung, Γ_{strahl} , gemäß

$$\Gamma_{ges} = \sqrt{\Gamma_{nat}^2 + \Gamma_{instr}^2 + \Gamma_{strahl}^2}$$
(5.17)

berechnet [4]. Dabei wird von einer instrumentellen Auflösung von $\Gamma_{instr} = 200 \text{ meV}$ (vgl. Abschnitt 4.3) ausgegangen. Die XUV-Bandbreite Γ_{strahl} wird als freier Fitparameter angepasst (vgl. Tabelle 5.3). Es wurde auch ein Fit mit der nominellen FWHM-Bandbreite der MoSi-Spiegel von 1,8 eV (vgl. Abbildung 3.4) durchgeführt. Dieser beschreibt die realen Messdaten jedoch nicht gut, weswegen davon auszugehen ist, dass die tatsächliche Strahlungsbandbreite von der nominellen Halbwertsbreite der MoSi-Spiegelreflektivität abweicht.

Da die in Ref. [4] für die Einzelpeaks gemessenen natürlichen Linienbreiten um maximal 2 meV voneinander abweichen, was 1/100 der Auflösung des hier verwendeten Spektrometers entspricht (vgl. Tabelle 5.2 und Abschnitt 4.3), und die Auflösung des Spektrometers über die energetische Ausdehnung der *I* 4*d*-Doppelstruktur als konstant angenommen werden kann, wird im Fit näherungsweise für alle fünf Peaks das gleiche Verhältnis von Gaußanteil zu Lorentzanteil vorausgesetzt. Da Peak 0 die gleiche natürliche Linienbreite besitzt wie der zum vibronischen Grundzustand korrespondierende Peak 1, und auch die instrumentelle Auflösung für beide Peaks die gleiche ist, wird davon ausgegangen, dass das Verhältnis von Gauß- zu Lorentzanteil im Vibrationspeak 0 ebenfalls näherungsweise mit dem Verhältnis der beiden Funktionen in den anderen Peaks (1-5) übereinstimmt.

Wie die natürlichen Linienbreiten werden auch die relativen Peakabstände und die relativen Peakhöhen entsprechend den in Ref. [4] genannten Werten gewählt und festgehalten. Freie Parameter des Fits sind, neben der Bandbreite der XUV-Strahlung Γ_{strahl} , die Position und die Höhe der gesamten Liniengruppe, sowie der Lorentzanteil η . Die Anpassung erfolgt im Bereich 33,4 eV bis 40 eV, da im Bereich von etwa 30 eV bis 33,4 eV auf Grundlage von Refs. [113, 114] von einer Überlagerung der $4d_{3/2}$ -Linie mit der NVV-Augergruppe ausgegangen wird, sodass dieser Bereich nicht gut durch den alleinigen Fit an die 4d-Doppelstruktur beschrieben wird. Das Ergebnis der Anpassung ist in Abbildung 5.2 gezeigt, die Fitparameter sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Parameter (Einheit)	Fitwert	95%-Konfidenzintervall
$A_0(1)$	10390	(10200; 10580)
Δ (eV)	-0,026	(-0,038; -0,015)
Γ_{strahl} (eV)	1,574	(1,548; 1,600)
η	0,126	(0,065; 0,187)

Tabelle 5.3.: Fitparameter und Konfidenzintervalle des in Abbildung 5.2 gezeigten Fits an die I 4*d*-Doppelstruktur in I_2 . A_0 ist die Amplitude von Peak 4, definiert wie in Gleichung (5.16). Da der Ausdruck in eckigen Klammern in Gleichung (5.16) nicht auf 1 normiert ist, entspricht A_0 nicht der Amplitude von Peak 4 wie in Abbildung 5.2 sichtbar. Die anderen fünf Peaks sind entsprechend Ref. [4] auf ihre Höhe relativ zu Peak 4 skaliert. Δ gibt die relative energetische Verschiebung der in dieser Arbeit gemessen I 4*d*-Doppellinie im Vergleich zu der in Ref. [4] gemessenen Doppellinie an. Γ_{strahl} bezeichnet die XUV-Strahlungsbandbreite, und η den Lorentzanteil der Einzelpeaks.

Es ist aus Abbildung 5.2 ersichtlich, dass der $I \, 4d_{5/2}$ -Peak mit einer hohen Genauigkeit durch die Summe der Pseudo-Voigt-Funktionen beschrieben wird. Die Position Δ der Liniengruppe, die unsere Daten am besten beschreibt, stimmt hervorragend (Abweichung < 3 meV) mit der von Cutler et al. gemessenen Position der Linien überein. Damit ist auch die von uns gemessene energetische Lage der 4*d*-Linien in exzellenter Übereinstimmung mit der hochauflösenden Literaturmessung [4, Fig. 3]. Der hohe Grad an Übereinstimmung zeigt überdies, dass unsere Daten mit den von Cutler et al. bestimmten Lebensdauern der I 4*d*-Kernvakanzen in I_2 von 2,44 fs, 2,45 fs, und 2,46 fs (Linienbreiten 0,270 eV, 0,269 eV, und 0,268 eV, $\tau_{nat} = \hbar/\Gamma_{nat}$ [63, S. 249]) konsistent sind.

Im $I \, 4d_{3/2}$ -Peak wird durch Abzug der summarischen Fitkurve (schwarz gestrichelte Kurve "Summe6", Abbildung 5.2) der hochenergetische Teil der NVV-Augerstruktur (dick gezeichnete, grüne Kurve "Diff6", Abbildung 5.2) freigelegt, der sich bis zu Energien von 33,7 eV erstreckt. Diese energetische Ausdehnung ist konsistent mit Ref. [109], in der Nahon et al. den hochenergetischsten Peak der $N_{4,5}O_{2,3}O_{2,3}$ -Augergruppe in atomarem Iod bei einer kinetischen Energie etwas oberhalb von 35 eV beobachten. Hu et al. untersuchen die I NVV-Augerelektronen für verschiedene Alkalijodide, und beobachten, abhängig vom Alkalipartner, ebenfalls Strukturen bei kinetischen Energien bis zu 34 eV [114]. Mit abnehmender Ionizität der Bindung verschiebt sich der Schwerpunkt der von Hu et al. gemessenen Augergruppen zu niedrigeren kinetischen Energien und die Augerstrukturen verlieren an Schärfe, sodass in LiI, trotz einer vergleichsweise hohen experimentellen Auflösung von 120 meV, lediglich drei Peaks ohne Substruktur erkennbar sind [114, Fig. 2(b)]. Letzteres kann dem Einfluss des Ligandenfeldes zugeschrieben werden, der mit zunehmender Kovalenz der Bindung zunimmt (vgl. [114, Tabelle 1]). Da die von Hu et al. verwendete Auflösung nicht ausreicht, um die Ligandenfeld-Aufspaltung innerhalb der Peaks aufzulösen, resultiert die zunehmende Aufspaltung in einer Verbreiterung der Peaks. Eine Studie mit höherer Auflösung wurde von Karlsson et al. an den NVV-Augerelektronen von HI durchgeführt [113]. Hier ist eine Aufspaltung der d-Orbitale, die über die Spin-Bahn-Aufspaltung hinausgeht, klar erkennbar. Diese wurde auf Grundlage späterer hochaufgelöster I 4d-Photoelektronenspektroskopie [119] als Ligandenfeld-Aufspaltung interpretiert [119, 116].

Da die Bindung in I_2 vollständig kovalent ist, und die Orbitale daher stark molekularen Charakter haben, ist zu erwarten, dass eine Ligandenfeld-Aufspaltung der 4*d*-Orbitale auftritt, die größer als die in Ref. [114] für *LiI* berechnete Aufspaltung ist. Da das Auflösungsvermögen des in dieser Arbeit verwendeten Photoelektronen-Spektrometers mit 200 meV geringer ist, als das von Hu et al. erreichte experimentelle Auflösungsvermögen, ist jedoch nicht zu erwarten, dass eine solche Ligandenfeld-Aufspaltung aufgelöst wird. Vielmehr sollte sie sich in einer Verbreiterung, und, daraus resultierend, auch in einer Überlagerung der messbaren Peakstrukturen äußern.

Dies erklärt die im Energiebereich von 22,5 eV bis 33,6 eV beobachteten breiten Strukturen in der molekularen Augergruppe, die mit den in Ref. [111] beobachteten scharfen, atomaren Linien keine Ähnlichkeit besitzen, und im Vergleich zu diesen energetisch signifikant verschoben sind (vgl. Abschnitt 5.2.1, Bewertung der Eignung für Pump-Probe-Experimente). Obwohl im Energiebereich von 22,5 eV bis 33,7 eV vier Maxima zu erkennen sind, ist eine Zuordnung einzelner Übergänge anhand eines Literaturvergleichs mit atomaren Daten [111] oder theoretischen I^- -Daten [114], wie bereits für die $N_{4,5}O_1O_{2,3}$ -Augergruppe, nicht möglich.

Für das breite Maximum um 70 eV liegen keine Literaturdaten vor, aufgrund der energetischen Lage kann jedoch davon ausgegangen werden, dass es sich um eine Liniengruppe aus Molekülorbitalen mit starkem I 5s-Charakter handelt (vgl. Ref. [34, S. 1-5]). Für den äußeren Valenzbereich existiert ein Spektrum von Nahon et al. [109, Fig. 1(a)], anhand dessen das breite Maximum zwischen 76 und 84,5 eV in unserer Messung einer aus fünf Molekülorbitalen zusammengesetzten Liniengruppe zugeordnet werden kann (für einen anschaulichen Vergleich der Messung mit den Literaturdaten s. Abbildung 5.7). Die in Ref. [109] gemessene Liniengruppe befindet sich bei Bindungsenergien von 8,9-13,4 eV, was mit unserer XUV-Photonenenergie kinetischen Energien von 77,9-82,4 eV entspricht. Unter Berücksichtigung der durch die XUV-Bandbreite unserer Quelle bedingten Verbreiterung der Linien, stimmt dies gut mit der in unserer Messung festgestellten Position der Liniengruppe überein.

Wird das I_2 -Valenzspektrum aus Abbildung 5.1 mit dem Valenzspektrum von Xenon (vgl. Abbildung 4.13) verglichen, so fällt auf, dass die Zählungen der 5s- und 5p-Elektronen sowie der Valenzsatelliten in Relation zu den 4d-Zählungen im I_2 -Molekül deutlich geringer sind als in Xenon. Dies ist konsistent mit den Beobachtungen von Nahon et al. in Ref. [111], die, bezogen auf den 4*d*-Wirkungsquerschnitt, σ_{4d} , einen relativen Valenz-Wirkungsquerschnitt, $\sigma_{5s+5p+Valenzsat}/\sigma_{4d}$, von 0,09 in atomarem Iod und von 0,16 in Xenon feststellen. Dabei betrachten sie den relativen Wirkungsquerschnitt jeweils im Maximum des summierten Valenz-Wirkungsquerschnitts von 5s, 5p und Valenzsatelliten, $\sigma_{5s+5p+Valenzsat.}$, welches sie für beide Atome etwa 15 eV unter dem jeweiligen Maximum des 4d-Wirkungsquerschnitts messen. Letzteres liegt für Xenon bei 100 eV [120] und für atomares Iod bei 91 eV [111]. Als mögliche Erklärungen für den verringerten Valenzschalen-Wirkungsquerschnitt werden in Ref. [111] der Transfer eines Teils der Oszillatorenstärke in die $4d \rightarrow 5p$ -Resonanz oder eine schwächere Interschalen-Kopplung aufgrund der insgesamt schwächer ausgeprägten 4d-Resonanz genannt. Nimmt man an, dass das Maximum des Valenzschalen-Photoionisationsquerschnitts in I_2 ebenfalls etwa 15 eV unterhalb des Maximums des 4d-Photoionisationsquerschnitts bei 90 eV [97] liegt, so verringert sich das in dieser Arbeit gemessene Verhältnis der I_2 -Valenzpeaks zur 4d-Doppelstruktur zusätzlich dadurch, dass die verwendete Anregungsenergie im Maximum des 4d-Wirkungsquerschnitts liegt, und 15 eV entfernt vom maximalen Valenz-Wirkungsquerschnitt. Für Xenon erfolgt die Anregung näher am Maximum des Valenz-Wirkungsquerschnitts bei 85 eV als am Maximum des 4d-Wirkungsquerschnitts bei 100 eV, was das Verhältnis der Peaks zugunsten der Valenzschalen verschiebt.

Um schließlich den Einfluss der Spektrometertransmission auf die relativen Peakhöhen abzuschätzen, wurde für das in Abbildung 5.1 gezeigte Spektrum exemplarisch eine Korrektur bezüglich der simulierten Kurve aus Abbildung 3.7 vorgenommen. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.3 (rot) im Vergleich zum gemessenen Spektrum ohne Korrektur (blau) gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Augerstrukturen sowie die Valenzschalenpeaks im transmissionskorrigierten Spektrum relativ zum 4*d*-Peak stärker hervortreten. In Hinblick auf den großen Einfluss der Transmissionsfunktion wäre für die Korrektur zukünftiger Messdaten eine gemessene Kurve der Simulation vorzuziehen. Da die Transmission empfindlich von der Geometrie des Aufbaus (Positionierung des Probeneinlasses relativ zu Spektrometeröffnung und Strahl) abhängt, sollte die Messung prinzipiell bei jeder Veränderung der Geometrie wiederholt werden. Aufgrund des großen Zeitaufwandes, den die Messung erfordert, ist dies, insbesondere bei der Messung an Proben mit geringer Dichte, nicht praktikabel. Es sollte jedoch zumindest bei größeren Veränderungen der Geometrie eine erneute Messung vorgenommen werden. Da für die hier vorgestell-



Abbildung 5.3.: I_2 -Spektrum aus Abbildung 5.1 ohne Korrektur (blau) und mit Korrektur bezüglich der simulierten Spektrometertransmission aus Abbildung 3.7 (rot).

ten Messdaten keine gemessene Transmissionskurve vorliegt, werden die nachfolgenden Diskussionen anhand der unkorrigierten Messdaten durchgeführt.

Betrachtung zum erwarteten Effekt anhand von realistischen experimentellen Parametern

Um die Eignung der Dissoziation von I_2 für die Untersuchung im Pump-Probe-Schema zu bewerten, soll das in dieser Arbeit gemessene, molekulare Spektrum, unter Berücksichtigung der realen experimentellen Bedingungen, quantitativ mit atomaren Spektren aus der Literatur [109, Fig. 3, Off Resonance] [111, Fig. 1] verglichen, und in Hinblick auf signifikante Änderungen untersucht werden.

Hierzu werden die Literaturspektren digitalisiert, und ihre Abzissen gemäß Gleichung (5.1) in kinetische Energie umgerechnet, wobei für die Photolinien [111, Fig. 1(b)] $E_{Photon} =$ 91,3 eV verwendet wird, entsprechend der für unsere Messung des I_2 -Spektrums eingesetzten XUV-Photonenenergie, und für die Augerlinien $E_{Photon} = 46, 2$ eV, entsprechend der von Nahon et al. für die Berechnung der Bindungsenergien in Ref. [109, Fig. 3] verwendeten Photonenenergie. Die rot durchgezogene Kurve in Abbildung 5.4, links, zeigt das atomare Augerspektrum [109, Fig. 3, Off Resonance] als Funktion der kinetischen Energie. Die von Nahon et al. für die Messung des Augerspektrums verwendete instrumentelle Auflösung ist mit 0,375 eV geringer als die instrumentelle Auflösung unseres Spektrometers von 0,2 eV (vgl. Abschnitt 4.3), sodass eine Angleichung der Auflösungen, wie unter 5.1 beschrieben, nicht vorgenommen wird. Die atomaren I 4d-Photolinien, wurden von Nahon et al. mit einer Gesamtauflösung von etwa $\Gamma_{lit} = 0,84$ eV gemessen (Auflösung definiert per FHWM der Photolinien in Ref. [111, Fig. 1]). Um den Einfluss der geringeren Auflösung unseres Aufbaus auf ein gemessenes Spektrum zu berücksichtigen, werden die Literaturdaten mit einer Gaußfunktion der Form (5.5) gefaltet. Für σ_{falt} ergibt sich, mit $\Gamma_{lit} = 0,84$ eV und unserer experimentellen Gesamtauflösung $\Gamma_{exp,ges} = 1,59$ eV (vgl.



Abbildung 5.4.: Links: Augerelektronenspektrum (rot durchgezogen) [109] und 4d-Photoelektronenspektrum (rot gestrichelt) [111] von atomarem Iod. Das Literaturspektrum der atomaren I 4d-Linien wurde mit einem Gaußprofil gefaltet, um die geringere Auflösung unseres Aufbaus zu simulieren. Die Spektren sind jeweils auf eine Fläche von 1 normiert. Rechts: Molekulares Iod-Photoelektronenspektrum aus Abbildung 5.1 (blau) und Referenzspektrum für den dissoziierten Fall (rot) als Resultat einer Addition der Spektren aus der linken Abbildung (für Details s. Text). Das atomare Referenzspektrum wurde in Anlehnung an das molekulare Spektrum skaliert und mit einem Poisson-verteilten Fehler versehen.

Gleichung (5.3)), aus Gleichung (5.6) ein Wert von 0,81 eV. Das Ergebnis der Faltung ist die rot gestrichelte Kurve in Abbildung 5.4, links. Sowohl das atomare Augerspektrum (rot durchgezogene Kurve) als auch die gefalteten atomaren Photolinien (rot gestrichelte Kurve) sind so normiert, dass das Integral unter der Kurve 1 ergibt.

Um ein atomares Vergleichsspektrum zu erhalten, sollen die beiden Teilspektren aus Abbildung 5.4, links, addiert werden. Da Nahon et al. die Augergruppen und die Photolinien getrennt vermessen haben und in der Darstellung der Spektren willkürliche Einheiten verwenden, ist das Verhältnis von Augersignal zu 4*d*-Signal, N_{Auger}/N_{4d} , für das atomare Referenzspektrum nicht bekannt. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die Innerschalen-Wirkungsquerschnitte von Iod beim Übergang von der molekularen in die atomare Umgebung konstant bleiben, sodass die relative Intensität der Strukturen entsprechend ihrem Verhältnis in unserem molekularen Spektrum angesetzt werden kann.

Um dieses zu ermitteln, werden die Anzahl N_{Auger} der Elektronenzählungen in der molekularen Augerstruktur (grüne Kurve "Diff6" in Abbildung 5.2) im Energiebereich von 12,5 eV bis 33,6 eV, nach Abzug des oben beschriebenen Spektrometerartefakts, und die Anzahl N_{4d} der Zählungen in den molekularen I 4*d*-Linien (gestrichelte schwarze Kurve "Summe6" in Abbildung 5.2) bestimmt. Es ergeben sich die Integralwerte

$$N_{Auger} = 219730$$

$$N_{4d} = 211670,$$
(5.18)

was einem Verhältnis $N_{Auger}/N_{4d} = 1,038$ entspricht. Da bei einem normalen Augerzerfall ein Verhältnis N_{Auger}/N_{4d} von maximal 1/1 physikalisch sinnvoll ist, wird davon ausgegangen, dass das tatsächliche Verhältnis bei 1 liegt. Ein möglicher Grund für die geringfügige Abweichung (< 4 %) der beiden Werte ist das Auftreten einer Augerkaskade in einem Teil der ionisierten Atome. Die in der zweiten Stufe freigesetzten Elektronen wären in diesem Fall sehr langsam und würden sich mit dem Spektrometerartefakt überlagern. Weitere mögliche Gründe sind ein energetisch inhomogen verteilter Dunkelstrom, langsame Streuelektronen aus der Umgebung, oder eine leicht vom Fit abweichende Form des Artefakts.

Die rote Kurve in Abbildung 5.4, rechts, ist das Ergebnis der Addition der beiden Spektren aus der linken Teilabbildung im Verhältnis 1/1. Das resultierende atomare Vergleichsspektrum wird auf die Summe der Elektronenzählungen in den molekularen I 4*d*-Linien und der molekularen Augerstruktur nach Abzug des Artefakts, $N_{4d} + N_{Auger}$, skaliert. Das im Artefakt enthaltene Signal wird abgezogen, da das Vergleichsspektrum kein offensichtliches Artefakt bei niedrigen Energien aufweist. Eine Berücksichtigung des Artefakts bei der Skalierung würde daher zu einer Überschätzung des Signals in den restlichen Strukturen des atomaren Spektrums führen. Durch den kompletten Abzug des Artefakts wird, in Hinblick auf die unten folgende Beurteilung der Sichtbarkeit von Änderungen im Spektrum, die konservativste Abschätzung getroffen. Auf das skalierte Spektrum wird schließlich ein Poisson-verteilter Fehler gelegt, der den statistischen Fehler einer realen Messung simuliert. Die blaue Kurve zeigt das in dieser Arbeit gemessene molekulare Spektrum aus Abbildung 5.1 zum Vergleich. Wir können aus dieser Darstellung direkt die chemische Verschiebung der 4*d*-Linien zwischen im I_2 -Molekül gebundenem Iod und atomarem Iod ablesen; aus der Differenz der energetischen Positionen der $4d_{3/2}$ -Linien, bzw. der $4d_{5/2}$ -Linien, in der roten und der blauen Kurve ergeben sich Verschiebungen von $\Delta_{4d3/2} = 0,65$ eV und $\Delta_{4d5/2} = 0,39$ eV. Dabei sind die Elektronen im atomaren Iod stärker gebunden. Nahon et al. messen chemische Verschiebungen von 0,5 eV für $4d_{3/2}$ und 0,2 eV für $4d_{5/2}$ [111, Fig. 1]. Hieraus können wir schließen, dass wir uns auf die in den nachfolgenden Kapiteln für Iodoform und Iodbenzol anhand des Vergleichs mit Daten aus Ref. [111] ermittelten chemischen Verschiebungen im Rahmen von $\pm 0, 2$ eV verlassen können.

Um zu ermitteln, ob der Anteil der I_2 -Moleküle, der unter realen Messbedingungen von dem 267 nm-Pumppuls dissoziiert wird, ausreichen würde, um eine Änderung im gemessenen Spektrum zu beobachten, sollen Molekülspektrum $N_{molekular}$ (blaue Kurve in Abbildung 5.4, rechts) und atomares Referenzspektrum N_{ref} (rote Kurve in Abbildung 5.4, rechts) anteilig gemäß Gleichung (5.7) addiert werden. Hierfür wird im Folgenden der atomare Anteil δ am Gesamtspektrum für die tatsächlichen, am Experiment vorliegenden Bedingungen bestimmt.

Mit dem für unser Experiment realistischen 267 nm-Photonenfluss pro Puls, vgl. Gleichung (5.9), und dem in Tabelle 5.1 aufgeführten Absorptions-Wirkungsquerschnitt von I_2 bei 267 nm, $\sigma_{267nm} = 7,97 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{Molekül}$, absorbiert nach Gleichung (5.8) jedes im Fokus befindliche Molekül im Schnitt

$$N_{abs} = 0,114 \ \frac{\text{Photonen}}{\text{Molekül}}$$

pro Puls. Unter den in Abschnitt 5.1 beschriebenen Voraussetzungen entspricht dies dem Anteil dissoziierter Moleküle am Gesamtspektrum, und somit ergibt sich für den unter realistischen, experimentellen Bedingungen dissoziierten Anteil $\delta = 0, 114$.

In Abbildung 5.5 ist die Summe (5.7) für $\delta = 0, 114$ dargestellt (rote Kurve). Im Vergleich dazu ist erneut das rein molekulare Spektrum ($\delta = 0$) gezeigt (blaue Kurve). Unterschiede zwischen den beiden Spektren fallen im Verhältnis der 4*d*-Linien, in der Höhe der molekularen Augerstruktur im Energiebereich 25 eV bis 32 eV, sowie im Energiebereich 18 eV bis 20 eV auf, in dem in der roten Kurve mit einem Signal-zu-Rausch-Verhältnis von 2-3 zwei atomare Augerlinien der $N_{4,5}O_1O_{2,3}$ -Augergruppe sichtbar sind (vgl. auch Detailabbildung in Abbildung 5.5). Damit wäre es möglich, bei einem im aktuellen Aufbau realistischen Anteil dissoziierter Moleküle von 11,4 %, die Evolution der atomaren Augerlinien im Pump-Probe-Schema für verschiedene Kernabstände zu untersuchen.

Aufgrund der energetisch günstigen Lage und Schärfe der Linien wäre es auch möglich, das zeitversatzabhängige Erscheinen der atomaren Augerlinien zur Einstellung des zeitlichen Überlapps zwischen Pump- und Probepuls auszunutzen. Da unsere Pulsdauern und Zeitversätze deutlich kürzer sind, als die Zeit, innerhalb der die Iodatome sich nach der Dissoziation aus der Wechselwirkungszone bewegen, sind die atomaren Augerlinien für Zeitversätze > 0 (Probepuls zeitlich nach dem Pumppuls) sichtbar, für Zeitversätze < 0 (Probepuls zeitlich vor dem Pumppuls) nicht. Ein solches stufenfunktionsartiges Verhalten ermöglicht eine iterative Vorgehensweise beim Finden des Überlapps der beiden Pulse.

Dieses Vorgehen würde zusätzlich vereinfacht, wenn der Anteil dissoziierter Moleküle



Abbildung 5.5.: Vollständig molekulares Iod-Photoelektronenspektrum (blau) im Vergleich zu einem Iod-Photoelektronenspektrum mit einem dissoziierten Anteil von 11,4 % (rot). Das anteilig dissoziierte Spektrum setzt sich nach Gleichung (5.7) ($\delta = 0, 114$) aus dem gemessenen molekularen Spektrum und einem atomaren Referenzspektrum zusammen. Die Berechnung des Referenzspektrums aus Iod-Literaturdaten ist im Text beschrieben.

derart groß wäre, dass das Auftreten der atomaren Augerlinien direkt am Messplatz, ohne weitere Datenauswertung beobachtet werden könnte. Sollte dies für die aktuelle experimentelle Konfiguration noch nicht möglich sein, ist eine vergleichsweise einfache Möglichkeit, einen höheren Photonenfluss J_{Photon} , und damit einen höheren Anteil dissoziierter Moleküle, zu erzeugen, die Verkleinerung der Fokusgröße. Würde die Fokusgröße beispielsweise auf die Hälfte reduziert, ergäbe sich ein Anteil dissoziierter Moleküle von 45,6 %. In Abbildung 5.6 ist die Summe (5.7) für $\delta = 0,456$ gezeigt. Die oben beschriebenen Änderungen sind hier so deutlich sichtbar, dass sie erfahrungsgemäß auch in operando beobachtet werden könnten.

Eine Abschätzung, analog zu der oben für den Bereich < 40 eV beschriebenen, kann auch für den äußeren Valenzbereich vorgenommen werden. Für den Bereich zwischen 8,4 eV und 15,0 eV Bindungsenergie liegt ein atomares Photoelektronenspektrum mit einer Auflösung von $\Gamma_{lit} = 0, 4$ eV zum Vergleich vor [109, Fig. 1(c)]. Für den Vergleich wird das Literaturspektrum digitalisiert und mit einem Gaußprofil der Form (5.5) gefaltet, um den Einfluss der Auflösung unseres Aufbaus $\Gamma_{exp,ges}$ auf die Linienbreite zu simulieren. Für σ_{falt} ergibt sich aus Gleichung (5.6), mit $\Gamma_{lit} = 0, 4$ eV und $\Gamma_{exp,ges} = 2,04$ eV (vgl. Gleichung (5.4)), ein Wert von 1,20 eV. Das resultierende Spektrum wird auf die Anzahl der Elektronenzählungen in der entsprechenden Struktur im von uns gemessenen, molekularen Spektrum skaliert und mit einem Poisson-verteilten Fehler versehen, der den statistischen Fehler der Messung simuliert. Abbildung 5.7 zeigt das so erhaltene, atomare Referenzspektrum (rote Kurve) im Vergleich zu dem von uns gemessenen, molekularen Spektrum (rote Kurve) im Vergleich zu dem von uns gemessenen, molekularen Spektrum (blaue Kurve).



Abbildung 5.6.: Vollständig molekulares Iod-Photoelektronenspektrum (blau) im Vergleich zu einem Iod-Photoelektronenspektrum mit einem dissoziierten Anteil von 45,6 % (rot). Das anteilig dissoziierte Spektrum setzt sich nach Gleichung (5.7) ($\delta = 0, 456$) aus dem gemessenen molekularen Spektrum und einem atomaren Referenzspektrum zusammen. Die Berechnung des Referenzspektrums aus Iod-Literaturdaten ist im Text beschrieben.

Werden die beiden Spektren aus Abbildung 5.7 gemäß Gleichung (5.7) anteilig addiert, mit den oben bestimmten Werten für den dissoziierten Anteil δ , erhält man die in Abbildung 5.8 gezeigten Spektren. Abbildung 5.8, links, zeigt ein Spektrum wie es mit einem aktuell an unserem Experiment realistischen Anteil dissoziierter Moleküle von 11,4 % messbar wäre (rote Kurve) im Vergleich zu dem vollständig molekularen I_2 -Spektrum aus Abbildung 5.1 (blaue Kurve). Abbildung 5.8, rechts, zeigt Summe (5.7) für einen dissoziierten Anteil von $\delta = 45, 6$ % (rote Kurve). Dieser Anteil würde mit einer Erhöhung der Intensität um einen Faktor vier, beispielsweise durch Halbierung der Fokusgröße, an unserem Aufbau erreicht. Im Vergleich ist erneut das molekulare Valenzspektrum aus Abbildung 5.1 gezeigt.

Schließlich soll für den in der aktuellen experimentellen Konfiguration dissoziierbaren Anteil $\delta = 11, 4 \%$, wie in Abschnitt 5.1.4 beschrieben, jeweils die Elektronenzahl, N_{ges} , bestimmt werden, die mindestens benötigt wird, um eine Änderung im Spektrum < 40 eV, bzw. im Valenzspektrum zu beobachten. Hierfür wird jeweils die Differenz aus molekularem Spektrum und anteilig dissoziiertem Spektrum gebildet. Für den Bereich < 40 eV ist dies die Differenz der Kurven in Abbildung 5.5, für den Valenzbereich ist es die Differenz der Kurven in Abbildung 5.8, links. Die Differenzkurven sind in Anhang A.3 in den Abbildungen A.9 und A.10 gezeigt. Es werden für beide Energiebereiche die maximale Differenz ΔN_{max} bei der Energie $E_{Diff,max}$, die Anzahl N_0 der Elektronen im anteilig dissoziierten Spektrum bei $E_{Diff,max}$ und die Gesamtzahl $N_{0,ges}$ der im Spektrum enthaltenen Elektronen bestimmt. Hieraus lassen sich mit Gleichungen (5.14) und (5.15) die



Abbildung 5.7.: Valenzbereich des gemessenen I₂-Photoelektronenspektrums aus Abbildung 5.1 (blau) und Referenzspektrum für den atomaren Fall (rot). Das atomare Referenzspektrum aus Ref. [109, Fig. 1(c)] wurde mit einem Gaußprofil gefaltet, um die Linienverbreiterung durch die experimentelle Auflösung an unserem Aufbau zu berücksichtigen. Das resultierende Spektrum wurde auf die entsprechende Struktur im molekularen Spektrum skaliert und mit einem Poisson-verteilten Fehler versehen, der den statistischen Fehler unserer Messung simuliert.



Abbildung 5.8.: Vollständig molekulares Iod-Valenzspektrum (jeweils blaue Kurve) im Vergleich zu Iod-Valenzspektren mit dissoziierten Anteilen von 11,4 % (rote Kurve links), bzw. 45,6 % (rote Kurve rechts). Die anteilig dissoziierten Spektren setzen sich nach Gleichung (5.7) ($\delta = 0, 114$ bzw. $\delta = 0, 456$) aus dem gemessenen molekularen Spektrum und einem atomaren Referenzspektrum zusammen. Die Berechnung des Referenzspektrums aus Iod-Literaturdaten [109, Fig. 1(c)] ist im Text beschrieben.

für die Sichtbarkeit der Änderung zumindest benötigte Elektronenzahl N bei der Energie $E_{Diff,max}$ und die im gesamten Spektrum zumindest benötigte Elektronenzahl N_{ges} ermitteln. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

	$E_{Diff,max}$ (eV)	ΔN_{max}	N_0	$N_{0,ges}$	N	N_{ges}
Spektrum m. kin. E. $< 40 \text{ eV}$	30,0	3065	28070	612161	84	1832
Valenzspektrum	82,8	65	500	612161	59	72235

Tabelle 5.4.: Mindestelektronenzahlen N_{ges} , die im Gesamtspektrum benötigt werden, damit im kernnahen, bzw. Valenzspektrum von I_2 eine Änderung infolge einer anteiligen Dissoziation (dissoziierter Anteil $\delta = 0, 114$) sichtbar wird, sowie die für die Berechnung benötigten Parameter. Für die Definition der Parameter siehe Text, bzw. Abschnitt 5.1.4.

Aus Tabelle 5.4 ist leicht ersichtlich, dass die Elektronenzahl, die im Spektrum erreicht werden muss, damit im Valenzbereich infolge einer anteiligen Dissoziation eine Änderung zu beobachten ist, die für die Sichtbarkeit einer Änderung im kernnahen Bereich benötigte Zahl um ein Vielfaches übersteigt. Damit wäre ein Fokus auf die Valenzregion bei einer zeitaufgelösten Untersuchung der Dissoziation von I_2 nicht von Vorteil.

Würde anstelle der 267 nm 400 nm als Anregungswellenlänge gewählt, ergäbe sich, mit dem an unserem Aufbau realistischen 400 nm-Photonenfluss, vgl. Gleichung (5.10), und einem Absorptionswirkungsquerschnitt von $\sigma_{400nm} = 2,930 \cdot 10^{-20}$ cm²/Molekül [98, 99], ein Anteil dissoziierter Moleküle von 2,6 %. Da dieser Anteil deutlich unterhalb der 11,4 % dissoziierter Moleküle bei 267 nm liegt, und im Spektrum keine deutliche Änderung sichtbar ist, wird auf die Darstellung der gemäß Gleichung (5.7) überlagerten Spektren in Form von Abbildungen verzichtet. Auch bei einer auf die Hälfte reduzierten Fokusgröße würde lediglich ein Anteil von 10,4 % dissoziiert. Da auch dieser Wert noch unterhalb des mit dem existierenden Aufbau bei einer Anregewellenlänge von 267 nm erreichbaren dissoziierten Anteils liegt, wird von der Verwendung von 400 nm als Anregungswellenlänge abgeraten.

Die Dissoziationszeit von I_2 liegt mit (55 ± 10) fs [69] innerhalb des für unseren Aufbau zugänglichen Zeitfensters (vgl. Abschnitt 2.5).

5.2.2. Iodoform

Abbildung 5.9 zeigt ein Photoelektronenspektrum von Iodoform, aufgenommen mit einer XUV-Photonenenergie von 91,3 eV. Für die gezeigte Messung wurde das Molekül bei einer Temperatur von 136°C verdampft. Damit die Photoelektronenspektren nicht durch auf umliegenden Flächen deponierte Oberflächenladungen verfälscht werden, ist die Verwendung eines geerdeten Metallnetzchens oberhalb der Wechselwirkungszone, das das Potential deponierter Moleküle abschirmt, entscheidend (vgl. Abschnitt 3.5).

Für Iodoform liegen für Bindungsenergien > 16,4 eV nach Kenntnisstand der Autorin keine Photoelektronenspektren in der Literatur vor. Allerdings fällt bei der Betrachtung



Abbildung 5.9.: (a) Photoelektronen- und Augerelektronen-Spektrum von Iodoform in der Gasphase, gemessen mit einer XUV-Photonenenergie von 91,3 eV. Die zugehörigen Flugzeitdaten wurden mit einer Zeitschrittweite von 0,2 ns aufgenommen. Detailabbildung: Vergrößerte Darstellung des Energiebereichs von 30 eV bis 90 eV. (b) Strukturmodell des Iodoform-Moleküls (grau: Kohlenstoff, weiß: Wasserstoff, lila: Iod). Erstellt mithilfe der Software Jmol.

des Iodoform-Spektrums eine große Ähnlichkeit zum molekularen Iod-Spektrum (Abbildung 5.1) auf, die selbst die Valenzschalen einschließt. Diese Ähnlichkeit erlaubt uns eine Zuordnung der beobachteten Strukturen in Anlehnung an die für Iod vorgenommenen Zuordnungen (vgl. Abschnitt *Iod*), die auf atomaren Ioddaten [109, 111], Daten für andere iodhaltige Moleküle [121, 114] und gemessenen Xenondaten beruhen.

Aus verschiedenen Gründen ist eine weitreichende Ahnlichkeit zwischen den Iod- und Iodoform-Spektren nicht überraschend: Die Photoionisationsquerschnitte von C und Hbei der verwendeten XUV-Photonenenergie von 91,3 eV sind in der Summe um zwei Größenordnungen kleiner [107, S. 21 und S. 26] als der Photoionisationsquerschnitt von Iod bei der gleichen Energie [107, S. 73]. Da die Iodatome zusätzlich in einem Verhältnis von 3:2 gegenüber der Summe der C- und H-Atome überwiegen, ist der Einfluss letzterer auf die spektroskopische Signatur des Moleküls gering. Überdies besitzt Kohlenstoff, der direkte Bindungspartner der Iodatome im Iodoform, wie Iod die Elektronegativität 2,5. Das ebenfalls im Molekül befindliche Wasserstoffatom besitzt eine Elektronegativität von 2,1, sodass die gemittelte Elektronegativität der CHI_2 -Gruppe, die an jedes der drei Iodatome im Iodoform gebunden ist, mit 2,4 nur geringfügig von der Elektronegativität des Iods abweicht. Die resultierende Bindung besitzt somit einen vergleichbaren Grad an Kovalenz wie die I - I-Bindung im Iodmolekül. Des Weiteren handelt es sich bei den C - I-Bindungen, wie bei der I - I-Bindung, um einfache Bindungen. Sie erfolgen zwischen den 5p-Orbitalen des Iods und den sp^3 -Hybridorbitalen des Kohlenstoffs, was aufgrund des starken p-Charakters der Hybridorbitale zu einem ähnlichen Überlapp und somit zu einer ähnlichen Bindung wie zwischen den zwei p-Orbitalen im I_2 führt.

Wie in I_2 kann die $N_{4,5}O_1O_1$ -Augergruppe, die anhand eines berechneten I^- - Literaturspektrums bei Energien < 10 eV erwartet wird [114, Fig. 1(f)], nicht vom niederenergetischen Spektrometerartefakt getrennt werden.

Deutlich sichtbar hingegen ist die $N_{4,5}O_1O_{2,3}$ -Augergruppe zwischen 10 eV und 20 eV. Sie unterscheidet sich insofern von den in I_2 und Xenon beobachteten Gruppen, als dass die Zählungen in Richtung niedriger Energien nicht ansteigen, sondern die Gruppe ein Maximum bei etwa 16 eV aufweist. Dies deutet auf eine andere relative Stärke der Übergänge in der Gruppe hin. Da allerdings aufgrund der Bindung im Molekül keine scharfen Einzellinien messbar sind, kann dies nicht genauer untersucht werden.



Abbildung 5.10.: Ausschnitt des in Abbildung 5.9 gezeigten Iodoform - Photoelektronenspektrums. Die Messdaten (blau, Rohdaten) wurden im 4*d*-Peak mit zwei Gaußprofilen (dünn gezeichnete Linien) gefittet.

Anders als für I_2 , wurden in der Literatur keine ligandenfeldaufgelösten Messungen der *I* 4*d*-Struktur in Iodoform gefunden. Da die experimentelle Gesamtauflösung im Vergleich zu der erwarteten Ligandenfeld-Aufspaltung gering ist, ist es nicht sinnvoll, ohne bekannte Literaturwerte Einzellinien wie in Abbildung 5.2 in die gemessene Iodoform-*I* 4*d*-Doppellinie zu fitten. Nach Abzug eines mit einer Gaußfunktion modifizierten exponentiellen Abfalls, der das Spektrometerartefakt im Bereich 1,3 eV bis 10,8 eV beschreibt, werden die beiden Spin-Bahn-Komponenten daher jeweils durch ein Gaußprofil angenähert (vgl. Abbildung 5.10). So können die Bindungsenergien (Mediane) und die Spin-Bahn-Aufspaltung bestimmt werden. Für die in den Abbildungen 5.9 und 5.10 gezeigten Messdaten liegen die Bindungsenergien der $4d_{3/2}$ - und $4d_{5/2}$ -Komponenten bei 58,6 eV und 56,8 eV. Damit ergibt sich eine Spin-Bahn-Aufspaltung von 1,8 eV. Die gemessene Spin-Bahn-Aufspaltung liegt leicht oberhalb der in der Literatur für andere iodhaltige Moleküle bekannten Spin-Bahn-Aufspaltugenn (I_2 : 1,68 eV [97], 1,7 eV [111], HI: 1,76 eV [113, 116], CH_3I : 1,6 eV [112]). Da die Bandbreite der in der Messung verwendeten XUV-Strahlung (vgl. Tabelle 5.3) nur geringfügig kleiner ist als der Spin-Bahn-Abstand, überlagern sich die zwei 4*d*-Komponenten stark, was eine Entartung im Parameterraum des Doppel-Gaußfits nach sicht zieht. Hinzu kommt, dass die 4*d*-Doppellinie mit der $N_{4,5}O_{2,3}O_{2,3}$ -Augergruppe überlagert ist (s.u.), was die niederenergetische Flanke der Doppellinie u.U. zu niedrigeren Energien schiebt und so den Fit verfälscht. Durch direktes Auslesen der Maxima ergeben sich für $4d_{3/2}$ und $4d_{5/2}$ kinetische Energien von 32,8 eV und 34,4 eV und damit eine Spin-Bahn-Aufspaltung von 1,6 eV, die in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten ist. Die in Iodoform gemessene Spin-Bahn-Aufspaltung stimmt außerdem mit der in molekularem Iod gemessenen Spin-Bahn-Aufspaltung von 1,6 eV überein. Dies ist konsistent mit der Aussage von U. Gelius, dass die Spin-Bahn-Aufspaltung im Prinzip ein atomarer Effekt ist, der von der chemischen Umgebung weitgehend unberührt bleibt [2].

Die energetische Position der 4*d*-Linien ist im Vergleich zu den in I_2 gemessenen Linien leicht in Richtung niedrigerer Bindungsenergien verschoben, $4d_{3/2}$: $\Delta = 0, 25$ eV, $4d_{5/2}$: $\Delta = 0, 21$ eV. Dies ist konsistent mit der Beobachtung von Cutler et al., die eine Zunahme der Bindungsenergie mit zunehmender Elektronegativität des an das Iod gebundenen Liganden beschreiben [4].

Infolge der Anregungsenergie und in Ermangelung eines hochaufgelösten Literaturspektrums der isolierten Iodoform-4d-Struktur, das von den Messdaten abgezogen werden könnte, kann die höherenergetische $N_{4,5}O_{2,3}O_{2,3}$ -Augergruppe nicht von den 4*d*-Linien separiert werden. Im Vergleich zum I_2 -Spektrum (Abbildung 5.1) fällt jedoch ein abweichendes Verhältnis der $4d_{3/2}$ - und $4d_{5/2}$ -Komponenten auf, welches auf eine Verschiebung der Augergruppe zu höheren kinetischen Energien hinweist. Dies ist konsistent mit den Beobachtungen von Hu et al., die in ihren Messungen an der Alkaliiodid-Reihe mit zunehmender Ionizität der Bindung ebenfalls eine Verschiebung der Augergruppe in Richtung höherer kinetischer Energien feststellen [114]. Die energetische Verschiebung hat zur Folge, dass die Augergruppe noch stärker als bereits in I_2 mit der 4*d*-Doppelstruktur überlappt. Zudem fällt auf, dass der sichtbare Teil der Augergruppe im Unterschied zur entsprechenden Gruppe in I_2 keinerlei Strukturen aufweist. Dies scheint zunächst im Widerspruch zu der Beobachtung von Hu et al. zu stehen, dass mit zunehmender Ionizität der Bindung schärfere Strukturen in der Augergruppe auftauchen [114]. Allerdings erfolgten die Messungen in Ref. [114] an der Alkaliiodid-Reihe, d.h., es wurden nur zweiatomige mit zweiatomigen Molekülen verglichen. Die in einem mehratomigen Molekül zusätzlich möglichen Schwingungs- und Rotationsanregungen führen zum Auffächern einzelner elektronischer Energieniveaus in Bänder, was wiederum breite Augerstrukturen nach sich zieht.

Aufgrund der energetischen Lage ist
es, wie in Iod, naheliegend, dass die Elektronen in dem breiten Maximum um 70 eV einer Gruppe von Molekül
orbitalen mit starken I5s-Charakter entstammen.

Das Maximum im Valenzbereich zwischen 74,8 eV und 83,3 eV liegt in einem vergleichbaren Energiebereich wie das in I_2 gemessene Valenzmaximum (76,0 eV-84,5 eV), das der in Ref. [109, Fig. 1(a)] bei Bindungsenergien von 8,9 eV bis 13,4 eV beobachteten Liniengruppe zugeordnet wurde (vgl. Abschnitt *Iod*), weist aber im Vergleich zu diesem eine leicht abweichende Form auf. Da es sich um die molekularen Valenzorbitale handelt, die sich im Fall von Iod aus zwei p-Orbitalen, und im Fall von Iodoform aus p-Orbitalen und sp^3 -Orbitalen zusammensetzen, sind geringfügige Unterschiede im Elektronenspektrum plausibel. Wird das hier vorgestellte Valenzspektrum mit der hochauflösenden Messung von Turner et al. verglichen [122, S. 218f, S. 236f], so ist die in Ref. [122] beobachtete Aufspaltung in zwei Liniengruppen auch in unserer Messung klar erkennbar. Eine Auflösung der einzelnen Linien sowie der feineren Aufspaltung in der niederenergetischen Gruppe ist mit der in dieser Arbeit verwendeten XUV-Bandbreite nicht möglich. Wie bereits im I_2 -Spektrum (Abbildung 5.1), kann beobachtet werden, dass auch in Iodoform (Abbildung 5.9) die relative Anzahl der Ereignisse in den Valenzschalen im Vergleich zu den Zählungen im 4d-Doppelpeak deutlich geringer ist als in Xenon (Abbildung 4.13). Dies ist konsistent mit den im Abschnitt Iod aufgeführten Erklärungen und Beobachtungen von Nahon im atomaren Fall [111]. Das Verhältnis der Zählungen in den Valenzschalen zu den Zählungen im 4d-Peak ist mit dem in I_2 festgestellten Verhältnis vergleichbar.

Betrachtung zum erwarteten Effekt anhand von realistischen experimentellen Parametern

Um zu beurteilen, wie geeignet die Abspaltung eines Iodatoms vom Iodoform, $CHI_3 \rightarrow CHI_2 + I$ [123, 100], für die Untersuchung im Pump-Probe-Experiment ist, wird im Folgenden ein quantitativer Vergleich des gemessenen Iodoform-Photoelektronenspektrums mit Photoelektronenspektren von atomarem Iod aus der Literatur [109, 111] durchgeführt. Da kein Photoelektronenspektrum des CHI_2 -Rests oder eines bei der verwendeten Photonenenergie spektroskopisch ähnlichen Moleküls gemessen oder für den kompletten, benötigten Energiebereich in der Literatur gefunden wurde, berücksichtigt der Vergleich nur zwei der drei aus der Dissoziation resultierenden Iodumgebungen. Dadurch ist das aus dem Vergleich resultierende Spektrum weniger komplex als das tatsächlich zu erwartende Spektrum.

Für den Vergleich wurden das atomare I NOO-Augerelektronenspektrum [109, Fig. 3, unten] und das atomare I 4*d*-Photoelektronenspektrum [111, Fig. 1(b)] digitalisiert. Die Abszissen wurden über Gleichung (5.1) in kinetische Energie umgerechnet, wobei für das Augerspektrum $E_{Photon} = 46, 2$ eV, entsprechend der von Nahon für die Darstellung in [109, Fig. 3, unten] verwendeten Photonenenergie, und für das 4*d*-Spektrum $E_{Photon} = 91, 3$ eV, entsprechend der für unsere Messung des Iodoform-Spektrums verwendeten XUV-Photonenenergie, eingesetzt wurden. Das atomare 4*d*-Literaturspektrum wurde zudem mit einem Gaußprofil der Form (5.5) gefaltet, um die experimentelle Gesamtauflösung an unserem Aufbau $\Gamma_{exp,ges}$, vgl. Gleichung (5.3), zu simulieren, die zu einer Verbreiterung der Photolinien führt. Für σ_{falt} ergibt sich mit $\Gamma_{lit} = 0, 84$ eV aus Gleichung (5.6) ein Wert von 0,81 eV. Die modifizierten Literaturspektren sind in Abbildung 5.4(a) dargestellt (rot durchgezogen: Augerspektrum, rot gestrichelt: 4*d*-Photolinien)³.

Abbildung 5.11 zeigt die atomaren Iod-Spektren aus Abbildung 5.4(a) im Verhältnis 1/1 addiert (für eine Begründung des Verhältnisses s. Abschnitt *Iod*), und auf die Anzahl

³Die XUV-Photonenenergien der Iod-Messung und der Iodoform-Messung stimmen überein, daher stimmen auch die aus dem beschriebenen Vorgehen resultierenden, atomaren Referenzspektren überein.



Abbildung 5.11.: Molekulares Iodoform-Photoelektronenspektrum aus Abbildung 5.9 (blau) und Referenzspektrum für den dissoziierten Fall (rot) als Resultat anteiliger Addition der Spektren aus Abbildung 5.4(a) [109, 111] (für Details s. Text). Das atomare Referenzspektrum wurde in Anlehnung an das molekulare Spektrum skaliert und mit einem Poisson-verteilten Fehler versehen.

der Ereignisse im Iodoform-Spektrum 5.9 abzüglich der Zählungen im Spektrometerartefakt skaliert. Auf das summierte Spektrum wurde zuletzt ein Poisson-verteilter Fehler gelegt, um den statistischen Fehler einer realen Messung zu simulieren (rote Kurve). Im Vergleich hierzu ist das molekulare Iodoform-Spektrum aus Abbildung 5.9 abgebildet (blaue Kurve). Wir können aus dieser Darstellung direkt die chemische Verschiebung der 4*d*-Linien zwischen im Iodoform-Molekül gebundenem Iod und atomarem Iod ablesen; aus der Differenz der energetischen Positionen der $4d_{3/2}$ -Linien, bzw. der $4d_{5/2}$ -Linien, in der roten und der blauen Kurve ergeben sich Verschiebungen von $\Delta_{4d3/2} = 0,9$ eV und $\Delta_{4d5/2} = 0,6$ eV. Die Elektronen sind dabei im atomaren Fall stärker gebunden als im molekularen Fall. Es wurden keine Vergleichswerte zu chemischen Verschiebungen in Iodoform in der Literatur gefunden.

Um zu beurteilen, ob unter realen Messbedingungen ein ausreichender Anteil der Moleküle von dem 267 nm-Pumppuls dissoziiert wird, um eine Änderung im Spektrum zu beobachten, werden das molekulare Spektrum $N_{molekular}$ und das atomare Referenzspektrum N_{ref} anteilig addiert. Da das Photoelektronenspektrum des CHI_2 -Rests nicht zur Verfügung steht, wird für die zwei im Molekül verbleibenden Iodatome die molekulare CHI_3 -Umgebung angenommen, da diese der tatsächlichen chemischen Umgebung der Iodatome im Restmolekül näher kommt als die atomare Umgebung. Damit ergibt sich das anteilig dissoziierte Spektrum gemäß

$$N_{sum} = (1 - \delta) \cdot N_{molekular} + \delta \cdot \left(\frac{1}{3} \cdot N_{ref} + \frac{2}{3} \cdot N_{molekular}\right), \tag{5.19}$$

wobei δ den Anteil dissoziierter Moleküle bezeichnet.

Mit dem für unser Experiment realistischen 267 nm-Photonenfluss pro Puls, vgl. Gleichung (5.9), und dem in Tabelle 5.1 aufgeführten Absorptionswirkungsquerschnitt von Iodoform bei 267 nm, $\sigma_{267nm} = 4,03 \cdot 10^{-18} \text{cm}^2/\text{Molekül}$ [100], ergibt sich die Anzahl der im Schnitt pro Puls und Molekül absorbierten Photonen, nach Gleichung (5.8), zu

$$N_{abs} = 0,576 \frac{\text{Photonen}}{\text{Molekül}}.$$

Dissoziiert jedes Molekül, das ein 267 nm-Photon absorbiert, über den Weg $CHI_3 \rightarrow CHI_2 + I$ [123, 100], und sind die anderen unter Abschnitt 5.1 aufgeführten Voraussetzungen ebenfalls erfüllt, liegt damit für die an unserem Aufbau realistischen experimentellen Parameter der Anteil dissoziierter Moleküle bei 57,6 %.



Abbildung 5.12.: Vollständig molekulares Iodoform-Photoelektronenspektrum (blau) im Vergleich zu einem Iodoform-Photoelektronenspektrum mit einem dissoziierten Anteil von 57,6 % (rot). Das anteilig dissoziierte Spektrum setzt sich nach Gleichung (5.19) ($\delta = 0,576$) aus dem gemessenen molekularen Spektrum und einem Referenzspektrum zusammen. Die Berechnung des Referenzspektrums aus Iod-Literaturdaten und gemessenen Iodoform-Daten ist im Text beschrieben.

Abbildung 5.12 zeigt Gleichung (5.19) für einen dissoziierten Anteil $\delta = 0,576$ (rote Kurve). Im Vergleich ist das molekulare Iodoform-Spektrum aus Abbildung 5.9 gezeigt (blaue Kurve). Ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Spektren tritt im Bereich 25 eV-32 eV auf, wo eine Reduktion des molekularen Augersignals beobachtet werden kann. Außerdem unterscheiden sich die Spektren in den 4*d*-Linien, für die sich das Verhältnis der Spin-Bahn-Komponenten ändert, und der Beitrag der atomaren $4d_{5/2}$ -Linie als zusätzlicher, kleiner Peak zwischen den molekularen Linien sichtbar wird. Wie im Fall der Dissoziation von I_2 (vgl. Abschnitt *Iod*), sind bei etwa 18 eV und 20 eV Beiträge der atomaren Augerlinien erkennbar. Allerdings treten diese weniger deutlich hervor. Dies ist auf die schlechtere Statistik der Iodoform-Messung (Abbildung 5.9) im Vergleich zur Iod-Messung (Abbildung 5.1) zurückzuführen, welche durch den geringeren Dampfdruck von

Iodoform bedingt wird. Zusätzlich tritt in Iodoform im anteilig dissoziierten Spektrum eine atomare Augerlinie auf der hochenergetischen Seite der 4*d*-Linie hervor.

In Abbildung 5.12 wird allerdings auch der Einfluss der verschiedenen Iodumgebungen im Iodoform noch einmal veranschaulicht: Da effektiv nur der Anteil $\delta/3$ aller Iodatome in atomarer Form vorliegt, wohingegen sich der Rest in einer molekularen CHI_3 - oder CHI_2 -Umgebung befindet, kommt der verhältnismäßig große Wirkungsquerschnitt im Spektrum ebenfalls nur anteilig (1/3) zum Tragen⁴. Das anteilig dissoziierte Spektrum 5.12, rote Kurve, ähnelt daher den anteilig dissoziierten Spektren der anderen iodhaltigen Moleküle Iod, Abbildung 5.5, und Iodbenzol, Abbildung 5.19, jeweils rote Kurve, die Wirkungsquerschnitte besitzen, die sich in der Größenordnung von 1/3 des Iodoform-Wirkungsquerschnittes (Iodbenzol), bzw. noch kleiner (Iod) bewegen.

Wie in Iod, heben sich die atomaren Augerlinien bei etwa 18 eV und 20 eV im anteilig dissoziierten Spektrum vom molekularen Hintergrund ab. Außerhalb des Zeitfensters, in dem der zeitliche Überlapp von Pump- und Probepuls hergestellt ist und die Dissoziation des Moleküls tatsächlich stattfindet, folgt das Auftreten der Linien einer vom Zeitversatz der beiden Pulse abhängigen Stufenfunktion - die Linien werden für Zeitversätze > 0 quasi angeschaltet. Dieses Verhalten kann für das iterative Finden des zeitlichen Überlapps der Pulse ausgenutzt werden. Allerdings ist der Dampfdruck von Iodoform bei den in Frage kommenden Messtemperaturen deutlich geringer als der von Iod und das Spektrum infolge der drei unterschiedlichen auftretenden Iodumgebungen komplexer, sodass aus praktischer Sicht Iod für das Herstellen des 267 nm/XUV-Überlapps besser geeignet ist.

In Abbildung 5.13 ist das Spektrum gezeigt, das sich gemäß Gleichung (5.19) für einen dissoziierten Anteil von $\delta = 100$ % ergibt (rote Kurve). Es sind deutliche Unterschiede zwischen dem dissoziierten Spektrum und dem molekularen Iodoform-Spektrum (blaue Kurve) zu erkennen. Neben den nun deutlicher abgehobenen atomaren Augerlinien bei 18 eV, 20 eV und 24 eV und dem starken Abfall des molekularen Augersignals zwischen 25 eV und 32 eV, fällt insbesondere die Form der 4*d*-Linien auf, die sich mit dem zwischen den molekularen Linien auftretenden atomaren 4*d*_{5/2}-Peak zu einer einzigen breiten Linie mit Schulter überlagern. Ein dissoziierter Anteil $\delta = 1$ könnte beispielsweise durch Halbierung der Fokusgröße (Vervierfachung des Photonenflusses J_{Photon} , vgl. Gleichung (5.9)) zustande kommen. Da in diesem Fall die im Schnitt von einem im Fokus befindlichen Molekül absorbierte Photonenanzahl $N_{abs} = 2, 3,$ vgl. Gleichung (5.8), kann es allerdings bereits zu Mehrfachionisationen kommen. In diesem Fall wäre der initiierte Prozess nicht mehr klar definiert.

Eine ähnliche Abschätzung wie für den Energiebereich < 40 eV ist auch für den äußeren Valenzbereich möglich, da hierfür ebenfalls ein atomares Spektrum aus der Literatur zum Vergleich vorliegt [109, Fig. 1(c)]. Das atomare Spektrum [109, Fig. 1(c)] wird für den Vergleich digitalisiert, und mit einem Gaußprofil (5.5) gefaltet, um den Einfluss der experimentellen Gesamtauflösung $\Gamma_{exp,ges}$ im Valenzbereich von 2,04 eV (vgl. Gleichung (5.4))

 $^{^{4}}$ Da in einer realen Messung die CHI_{3} - und CHI_{2} -Umgebungen unterschiedliche Beiträge liefern würden, könnte es zu zusätzlichen Unterschieden zwischen den Spektren in Abbildung 5.12 kommen. Dann wäre die Aussage über den nur anteiligen, effektiven Wirkungsquerschnitt so nicht mehr zutreffend.



Abbildung 5.13.: Vollständig molekulares Iodoform-Photoelektronenspektrum (blau) im Vergleich zu einem Iodoform-Photoelektronenspektrum mit einem dissoziierten Anteil von 100,0 % (rot). Das dissoziierte Spektrum setzt sich nach Gleichung (5.19) ($\delta = 1$) aus dem gemessenen molekularen Spektrum und einem Referenzspektrum zusammen. Die Berechnung des Referenzspektrums aus Iod-Literaturdaten und gemessenen Iodoform-Daten ist im Text beschrieben.

des von uns verwendeten Aufbaus auf die Breite der Photolinien zu berücksichtigen. Für σ_{falt} ergibt sich mit der Auflösung von Nahon et al., $\Gamma_{lit} = 0, 4$ eV, aus Gleichung (5.6) ein Wert von 1,20 eV. Das gefaltete Spektrum wird auf die entsprechende Struktur im Iodoform-Spektrum skaliert und mit einem Poisson-verteilten Fehler versehen, der den statistischen Fehler unserer Messung simuliert. Das resultierende Spektrum ist in Abbildung 5.14 gezeigt (rote Kurve). Im Vergleich ist das gemessene Iodoform-Spektrum (blaue Kurve) abgedruckt.

Abbildung 5.15 zeigt die Summe (5.19) der beiden Spektren aus Abbildung 5.14 für die dissoziierten Anteile $\delta = 0,576$ (links) und $\delta = 1$ (rechts) (jeweils rote Kurve) im Vergleich zum vollständig molekularen Iodoform-Spektrum aus Abbildung 5.9 (jeweils blaue Kurve). Die größte Abweichung zwischen den beiden Spektren tritt jeweils bei 79,4 eV auf. Wird diese Differenz zwischen den beiden Spektren relativ zu den Zählungen im anteilig dissoziierten Spektrum bei der gleichen Energie betrachtet, so ergibt sich eine größere relative Abweichung als für die Unterschiede zwischen den Spektren für Energien < 40 eV (vgl. Abbildungen 5.12 und 5.13). Da das Elektronensignal im Valenzbereich geringer ist als im Bereich < 40 eV, wird für die Detektion der Änderungen im Valenzspektrum dennoch eine längere Messzeit benötigt (s.u.).

Es soll abschließend beurteilt werden, wie viel Elektronensignal an den Stellen der größten Abweichungen und im Gesamtspektrum mindestens benötigt wird, um infolge der anteiligen Dissoziation mit $\delta = 0,576$ eine Änderung im Spektrum beobachten zu können. Hierzu wird für den Bereich < 40 eV und für den Valenzbereich jeweils die Differenz des



Abbildung 5.14.: Valenzbereich des gemessenen Iodoform-Photoelektronenspektrums aus Abbildung 5.9 (blau) und Referenzspektrum für atomares Iod (rot). Für das atomare Referenzspektrum wurde das Spektrum aus Ref. [109, Fig. 1(c)] mit einem Gaußprofil gefaltet, um die Linienverbreiterung durch die experimentelle Gesamtauflösung an unserem Aufbau zu simulieren. Das resultierende Spektrum wurde auf die entsprechende Struktur im molekularen Spektrum skaliert und mit einem Poisson-verteilten Fehler versehen, der den statistischen Fehler unserer Messung simuliert.



Abbildung 5.15.: Vollständig molekulares Iodoform-Valenzspektrum (jeweils blaue Kurve) im Vergleich zu Iodoform-Valenzspektren mit dissoziierten Anteilen von 57,6 % (rote Kurve links), bzw. 100,0 % (rote Kurve rechts). Die anteilig dissoziierten Spektren setzen sich nach Gleichung (5.19) $(\delta = 0,576 \text{ bzw. } \delta = 1)$ aus dem gemessenen molekularen Spektrum und einem atomaren Referenzspektrum zusammen. Die Berechnung des Referenzspektrums aus Iod-Literaturdaten [109, Fig. 1(c)] ist im Text beschrieben.

molekularen (blaue Kurve) und des anteilig dissoziierten Spektrums (rote Kurve) in den Abbildungen 5.12 und 5.15, links, gebildet. Die resultierenden Differenzkurven sind in Anhang A.3, Abbildungen A.11 und A.12 gezeigt. Für beide Energiebereiche werden die maximale Differenz ΔN_{max} bei der Energie $E_{Diff,max}$, die Anzahl N_0 der Elektronen im anteilig dissoziierten Spektrum bei $E_{Diff,max}$ und die Gesamtzahl $N_{0,ges}$ der im Spektrum enthaltenen Elektronen bestimmt. Hieraus kann mit Gleichung (5.14) die für die Sichtbarkeit einer Änderung mindestens benötigte Elektronenzahl N bei $E_{Diff,max}$ bestimmt werden. Mit dieser kann aus Gleichung (5.15) die im gesamten Spektrum zumindest benötigte Elektronenzahl N_{ges} ermittelt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst.

	$E_{Diff,max}$ (eV)	ΔN_{max}	N_0	$N_{0,ges}$	N	N_{ges}
Spektrum m. kin. E. $< 40 \text{ eV}$	33,8	1055	13880	132409	174	1660
Valenzspektrum	79,4	30	120	132409	16	17655

Tabelle 5.5.: Mindestelektronenzahlen N_{ges} , die im Gesamtspektrum benötigt werden, damit im kernnahen, bzw. Valenzspektrum von Iodoform eine Änderung infolge einer anteiligen Dissoziation (dissoziierter Anteil $\delta = 0,576$) sichtbar wird, sowie die für die Berechnung benötigten Parameter. Für die Definition der Parameter siehe Text, bzw. Abschnitt 5.1.4.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass eine zeitaufgelöste Vermessung der Dissoziation von Iodoform in unserem Experiment gut möglich wäre. Die aktuelle experimentelle Konfiguration sollte bereits zu signifikanten Änderungen sowohl im Energiebereich < 40 eV als auch im Valenzbereich führen, die eine Verfolgung des Prozesses im Pump-Probe-Schema ermöglichen würden. Würde der Photonenfluss um einen Faktor 1,74 oder mehr erhöht, wären Spektren ähnlich den in Abbildungen 5.13 und 5.15, rechts, gezeigten messbar. Die Änderungen im Spektrum für den Bereich < 40 eV sollten in diesem Fall erfahrungsgemäß auch in operando zu beobachten sein. Allerdings muss beachtet werden, dass bei einem derart erhöhten Photonenfluss und der daraus resultierenden hohen Zahl absorbierter Photonen pro Molekül, N_{abs} , Mehrfachionisation u.U. nicht mehr zu vernachlässigen wäre. Dies hätte zur Folge, dass der initiierte Prozess nicht mehr klar definiert wäre.

Eine Dissoziationszeit wurde für Iodoform in der Literatur nicht gefunden. Aufgrund der Größe des Moleküls kann aber davon ausgegangen werden, dass diese in einem für unseren Aufbau zugänglichen Bereich liegt.

5.2.3. Iodbenzol

Abbildung 5.16 zeigt ein Photoelektronenspektrum von Iodbenzol in der Gasphase, gemessen bei einer XUV-Photonenenergie von 89,3 eV. Die für die Verdampfung verwendete Temperatur lag für die gezeigte Messung bei 80°C. Im Gegensatz zu molekularem Iod und Iodoform liegt Iodbenzol bei Raumtemperatur in flüssiger Form vor. Es ist zu beachten, dass es bei älteren Proben zu einer Zersetzung kommen kann (vgl. Abschnitt 5.2.4). Ein



Hinweis hierauf kann eine leichte gelbliche Färbung der normalerweise farblosen Flüssigkeit sein.

Abbildung 5.16.: (a) Photoelektronen- und Augerelektronen-Spektrum von Iodbenzol in der Gasphase, gemessen mit einer XUV-Photonenenergie von 89,3 eV. Die zugehörigen Flugzeitdaten wurden mit einer Zeitschrittweite von 0,2 ns aufgenommen. Detailabbildung: Vergrößerte Darstellung des Energiebereichs von 30 eV bis 90 eV. (b) Strukturmodell des Iodbenzol-Moleküls (grau: Kohlenstoff, weiß: Wasserstoff, lila: Iod). Erstellt mithilfe der Software Jmol.

Da für Iodbenzol lediglich für den Valenzbereich mit Bindungsenergie < 18 eV Literaturdaten für den Vergleich vorliegen [124, 122, 125, 126], erfolgt die Zuordnung von Strukturen für Bindungsenergien > 18 eV wie im Fall von Iodoform in Anlehnung an die Zuordnungen in molekularem Iod, welche durch den Vergleich mit atomaren Ioddaten [109, 111], Daten für andere iodhaltige Moleküle [113, 114] und gemessenen Xenondaten zustande kommen.

Wie in I_2 und Iodoform, ist es nicht möglich, die $N_{4,5}O_1O_1$ -Augergruppe, die im niederenergetischen Bereich < 10 eV erwartet wird [114] von dem Spektrometerartefakt zu trennen.

Die $N_{4,5}O_1O_{2,3}$ -Augergruppe, liegt in Iodbenzol im Energiebereich von 12 eV bis 22 eV, und ist damit, unter Berücksichtigung der unterschiedlichen XUV-Photonenenergien, um 4 eV gegenüber den in I_2 und Iodoform jeweils zwischen 10 und 20 eV gemessenen Gruppen verschoben. Sie weist wie die Gruppe in Iodoform ein Maximum auf, anstelle des in Iod beobachteten Anstiegs der Zählungen bei niedrigen Energien. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass die Änderung der relativen Übergangswahrscheinlichkeiten im Allgemeinen durch die Bindung an ein C-Atom verursacht wird. Es fallen außerdem drei definierte Linien im Bereich 13 eV bis 16 eV auf, die sich von der sonst unstrukturierten Gruppe abheben. Da die Linien sehr wenige Elektronenzählungen enthalten, wäre eine Messung mit größerer Statistik oder eine theoretische Berechnung notwendig, um eine sichere Aussage darüber treffen zu können, ob diese Linien tatsächlich Augerübergängen zuzuschreiben sind.

Da in der Literatur keine ligandenfeldaufgelösten Messungen der I 4d-Doppelstruktur in Iodbenzol vorliegen, und die zu erwartende Aufspaltung durch das Ligandenfeld deutlich kleiner ist als das Auflösungsvermögen der von uns verwendeten Messapparatur, ist es nicht sinnvoll, wie im Fall von Iod (vgl. Abbildung 5.2), Einzellinien an das Iodbenzol-Spektrum anzupassen. Stattdessen wird in Abbildung 5.17 die 4d-Doppellinie mit zwei Gaußprofilen gefittet (dünn gezeichnete Linien P0 und P1). Der Summe der beiden Linien (schwarz gestrichelte Linie Summe) beschreibt die experimentellen Daten großteils sehr gut, die geringfügigen Abweichungen im Bereich der hochenergetischen Flanke sind darauf zurückzuführen, dass es sich bei den Messdaten nicht tatsächlich um Gaußprofile handelt. Die Mediane der Gaußfunktionen liefern die Bindungsenergien der Spin-Bahn-Komponenten und damit auch die Spin-Bahn-Aufspaltung. Für die in den Abbildungen 5.16 und 5.17 gezeigten Daten liegen die Bindungsenergien bei 57,0 eV für die $4d_{3/2}$ und 55,1 eV für die $4d_{5/2}$ -Komponente. Dies entspricht einer Spin-Bahn-Auspaltung von 1,9 eV. Die deutliche Abweichung von Literaturwerten für die Spin-Bahn-Aufspaltung in anderen iodhaltigen Molekülen $(I_2: 1,68 \text{ eV} [97], 1,7 \text{ eV} [111], HI: 1,76 \text{ eV} [113, 116],$ CH_3I : 1,6 eV [112]) ist vermutlich auf das Verhältnis der verwendeten XUV-Bandbreite (vgl. Tabelle 5.3) zum Linienabstand zurückzuführen. Da die XUV-Bandbreite nur geringfügig kleiner ist als der Linienabstand, überlagern sich die gemessenen Linienprofile stark, was eine Entartung im Parameterraum des Doppel-Gaußfits nach sicht zieht. Hinzu kommt, dass die Überlagerung der 4*d*-Doppellinie mit der $N_{4,5}O_{2,3}O_{2,3}$ -Augergruppe (s.u.) möglicherweise eine Verschiebung der niederenergetischen Flanke der Doppellinie zu niedrigeren Energien verursacht und so den Fit verfälscht. Durch direktes Auslesen der Maxima ergeben sich kinetische Energien von 32,6 eV für $I 4d_{3/2}$ und 34,2 eV für $I 4d_{5/2}$ und damit eine Spin-Bahn-Aufspaltung von 1,6 eV, die in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten ist. Die für Iodbenzol gemessene Spin-Bahn-Aufspaltung stimmt überdies mit den in molekularem Iod und Iodoform gemessenen Aufspaltungen überein, was in sich mit der Aussage aus Ref. [2] deckt, dass die Spin-Bahn-Aufspaltung im Prinzip ein atomarer Effekt ist, der von der chemischen Umgebung unberüht bleibt.

Die energetische Position der 4*d*-Linien ist im Vergleich zu den Linien in I_2 und Iodoform in Richtung niedrigerer Bindungsenergien verschoben, $4d_{3/2}$: $\Delta_{Iod} = 2, 1$ eV, $\Delta_{Iodoform} = 1, 8$ eV, $4d_{5/2}$: $\Delta_{Iod} = 2, 0$ eV, $\Delta_{Iodoform} = 1, 8$ eV. Da die Phenylgruppe im Mittel eine niedrigere Elektronegativität besitzt als I oder die CHI_2 -Gruppe, ist dies konsistent mit der Beobachtung von Cutler et al., die eine Zunahme der Bindungsenergie mit zunehmender Elektronegativität des an das Iod gebundenen Liganden beschreiben [4].

Das augenscheinliche Peakhöhen-Verhältnis der beiden Spin-Bahn-Komponenten weicht von den in Iod und Iodoform beobachteten Verhältnissen ab. Dies kann verschiedene Gründe haben. Zunächst ist die für die Messung an Iodbenzol verwendete XUV-Photonenenergie um 2 eV geringer als die Photonenenergie in den Messungen an Iod und Iodoform, sodass sich die 4*d*-Linien bei niedrigeren kinetischen Energien befinden. Abhängig von der energetischen Position der $N_{4,5}O_{2,3}O_{2,3}$ -Augergruppe kann dies ei-



Abbildung 5.17.: Ausschnitt des in Abbildung 5.16 gezeigten Iodbenzol-Photoelektronenspektrums. Die Messdaten (blau, Rohdaten) wurden im I 4d-Peak mit zwei Gaußprofilen (dünn gezeichnete Linien) gefittet.

ne stärkere Überlagerung mit dieser Gruppe bedingen. Eine weitere mögliche Ursache ist eine energetische Verschiebung der Augergruppe in Richtung höherer Energien aufgrund der anderen chemischen Umgebung. Dies wäre konsistent mit der von Hu et al. in der Alkaliiodid-Reihe beobachteten Verschiebung der Augergruppe zu höheren Energien mit zunehmender Ionizität der Bindung [114]. Anhand von in dieser Arbeit gemessenen Benzol-Photoelektronenspektren ist ein Beitrag des Benzolrings im Bereich zwischen 30 eV und 35 eV zu erwarten (vgl. Abbildung 5.23) und kann als Ursache der veränderten, relativen Peakhöhen ebenfalls nicht ausgeschlossen werden. Allerdings ist der Wirkungsquerschnitt von Benzol in diesem Energiebereich für die verwendete XUV-Photonenenergie um mehr als eine Größenordnung kleiner als der Wirkungsquerschnitt der Iod-4d-Elektronen (vgl. dieser Abschnitt, *Betrachtung zum erwarteten Effekt anhand von realistischen experimentellen Parametern*), sodass der Beitrag vergleichsweise klein sein sollte.

Im Valenzspektrum beobachten Cvitas et al. über einen Bereich von 10 eV zwischen den Bindungsenergien 8 eV und 18 eV eine Vielzahl von Linien, die den aus Benzen- e_{1g} , $-e_{2g}$, $-a_{2u}$, $-e_{1u}$, $-b_{2u}$, $-b_{1u}$, $-a_{1g}$ und I 5p zusammengesetzten Valenzorbitalen entstammen, bzw. dem nichtbindenden I 5p-Orbital [126]. In unserer Messung sind diese Linien aufgrund der verwendeten XUV-Bandbreite nicht aufgelöst. Die Liniengruppe kann aber der im Vergleich zur Literaturmessung leicht verschobenen Struktur zwischen 75 eV und 85 eV zugeordnet werden.

Das Iodatom ersetzt im Iodbenzol eines der H-Atome des Benzolrings. Zu der Bindung tragen neben dem bindenden 5p-Elektron auch die restlichen 5p-Elektronenpaare bei; das senkrecht zur Ebene des Benzolrings orientierte Elektronenpaar geht eine konjugierte Bindung mit dem π -Elektronensystem des Rings ein, das in der Ebene des Rings liegende 5p-Elektronenpaar wechselwirkt mit den σ -Bindungen des Rings [125]. Diese anders geartete Bindung erklärt die von den in Iod und Iodoform beobachteten Linien abweichende Form der Valenzstruktur. Das Iodbenzol-Valenzspektrum weist überdies im Vergleich zu den Valenzspektren von Iod und Iodoform, insbesondere zwischen 40 eV und 70 eV, eine deutlich höhere Anzahl von Elektronenzählungen auf. Dies ist vermutlich auf die Beiträge des großen Benzolrings zurückzuführen (vgl. Abbildung 5.23).

Betrachtung zum erwarteten Effekt anhand von realistischen experimentellen Parametern

Auf Anregung mit 267 nm-Strahlung reagiert Iodbenzol mit einer Dissoziation der Form $C_6H_5I \rightarrow C_6H_5 + I$, wobei zwei Dissoziationswege mit unterschiedlichen Dissoziationszeiten zu den gleichen Endprodukten, C_6H_5 und I, führen [127, 128, 129]. Mit 350 fs für den direkten Dissoziationsweg und 700 fs für den indirekten Dissoziationsweg [127] sind beide Dissoziationszeiten für unseren Aufbau gut zugänglich (vgl. Abschnitt 2.5).

Um zu beurteilen, wie sichtbar Änderungen im Spektrum infolge der Abspaltung des Iodatoms vom Benzolring unter an unserem Aufbau realistischen experimentellen Bedingungen sind, und damit wie geeignet der Prozess für eine Untersuchung im Pump-Probe-Schema ist, soll ein quantitativer Vergleich des gemessenen Iodbenzol-Spektrums mit atomaren Iod-Spektren aus der Literatur [109, 111] und einem gemessenen Benzol-Spektrum (vgl. Abbildung 5.23) erfolgen.

Hierfür wurden die Literaturspektren aus Refs. [109, 111] digitalisiert und ihre Abszissen gemäß Gleichung (5.1) in kinetische Energie umgerechnet, wobei, entsprechend der in Ref. [109, Fig. 3, Off Resonance] für die Berechnung der Bindungsenergie verwendeten Photonenenergie, für die Augerlinien $E_{Photon} = 46, 2$ eV angesetzt wurde. Für die Photolinien [111, Fig. 1(b)] wurde, entsprechend der für die Iodbenzol-Messung (Abbildung 5.16) verwendeten XUV-Photonenenergie, $E_{Photon} = 89,3$ eV angesetzt. Das atomare I 4d-Spektrum [111, Fig. 1(b)] wurde überdies durch Faltung mit einer Gaußfunktion der Form (5.5) derart modifiziert, dass die Photolinien eine Breite haben, die mit der experimentellen Gesamtauflösung $\Gamma_{exp,ges}$ unseres Aufbaus, vgl. Gleichung (5.3), realistisch ist. Mit $\Gamma_{lit} = 0,84$ eV (vgl. Halbwertsbreiten der Photolinien in [111, Fig. 1]) ergibt sich aus Gleichung (5.6) für σ_{falt} ein Wert von 0,81 eV. Für das gemessene Benzol-Spektrum (Abbildung 5.23) wurde die XUV-Photonenenergie durch ein Verschieben des gesamten Spektrums um -2,2 eV an die in der Iodbenzol-Messung 5.16 verwendete XUV-Photonenenergie angeglichen. Die drei derart angepassten Spektren sind in Abbildung 5.18, links, gezeigt, rot durchgezogene Kurve: I NOO-Augerlinien [109], rot gestrichelte Kurve: I 4d-Photolinien [111], grüne Kurve: Benzolspektrum (vgl. Abschnitt Benzol, diese Arbeit), wobei jedes Einzelspektrum so normiert ist, dass das Integral unter der Kurve 1 ergibt.

Die rote Kurve in Abbildung 5.18, rechts, zeigt ein zusammengesetztes Referenzspektrum, wie es in der vorliegenden Messapparatur zu erwarten wäre, wenn 100 % der detektierten Elektronen aus dissoziierten Iodbenzol-Molekülen stammen würden. Um dieses Spektrum zu erhalten, werden zunächst das atomare Iod-Augerspektrum $N_{Iod,Auger}$ [109] (rot durchgezogene Kurve in Abbildung 5.18, links) und das atomare Iod-4*d*-Photoelektronenspektrum



Abbildung 5.18.: Links: Augerelektronenspektrum (rot durchgezogen) [109] und 4d-Photoelektronenspektrum (rot gestrichelt) von atomarem Iod [111] und gemessenes Photoelektronenspektrum von Benzol (grün). Das Literaturspektrum der atomaren I 4d-Linien wurde mit einem Gaußprofil gefaltet, um die geringere Auflösung des uns zur Verfügung stehenden Aufbaus zu simulieren. Jedes Spektrum ist auf eine Fläche von 1 normiert. Rechts: Molekulares Iodbenzol-Photoelektronenspektrum aus Abbildung 5.16 (blau) und Referenzspektrum für den dissoziierten Fall (rot) als Resultat anteiliger Addition der Spektren aus der linken Abbildung (für Details s. Text). Das Referenzspektrum wurde mit einem Poisson-verteilten Fehler versehen und in Anlehnung an das molekulare Spektrum skaliert.

 $N_{Iod,Photo}$ [111] (rot gestrichelte Kurve in Abbildung 5.18, links) im Verhältnis 1/1 addiert,

$$N_{Iod,sum} = N_{Iod,Auger} + N_{Iod,Photo}.$$

Das tatsächliche Verhältnis ist nicht bekannt, da Nahon die Messung von Auger- und Photoelektronenspektrum getrennt durchführte und für die Darstellung der Spektren willkürliche Einheiten verwendet. Aus diesem Grund wird das in unserer Messung an I_2 festgestellte Verhältnis auch für den atomaren Fall angenommen (für Details vgl. Abschnitt *Iod*).

Zu dem summierten atomaren Iod-Spektrum $N_{Iod,sum}$ wird das Benzol-Spektrum N_{Benzol} addiert, das den C_6H_5 -Anteil des Referenzspektrums annähert. Das in der Addition angenommene Verhältnis von Benzol-Spektrum zu Iod-Spektrum ergibt sich aus dem Verhältnis des Iod-4*d*-Photoionisationsquerschnitts $\sigma_{Iod,4d} = 1,80 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ und des Photoionisationsquerschnitts von Benzol für Bindungsenergien zwischen 49,3 eV und 89,3 eV bei der XUV-Photonenenergie 89,3 eV. Da keine Literatur zu den Photoionisationsquerschnitten der einzelnen Orbitale in Benzol existiert, wird näherungsweise der gesamte Photoionisationsquerschnitt bei 89,3 eV, $\sigma_{Benzol} = 3,5045 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ [103], mit einem Faktor $N_{BE:49,3-89,3 eV}/N_{gesamt}$ multipliziert, der das Verhältnis der Elektronenzählungen im Benzol-Spektrum unterhalb von 40 eV kinetischer Energie zu den Gesamtzählungen im Benzol-Spektrum wiedergibt (vgl. Abbildung 5.23). Dabei sind beide Elektronenzahlen, $N_{BE:49,3-89,3 eV}$ und N_{qesamt} , jeweils abzüglich des Spektrometerartefakts genommen. Es ergibt sich damit ein anteiliger Photoionisationsquerschnitt für Benzol von $\sigma_{Benzol,BE:49,3-89,3\ eV} = 1,49 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$. Da aus einem *I*-Ionisationsereignis ein Photoelektron und ein Augerelektronen resultieren, wohingegen aus einem C_6H_5 -Ionisationsereignis nur ein Photoelektron resultiert, muss ein zusätzlicher Faktor 1/2 berücksichtigt werden,

$$N_{ref} = a \cdot \left[N_{Iod,sum} + \frac{1}{2} \cdot \frac{\sigma_{Benzol,BE:49,3-89,3\ eV}}{\sigma_{Iod,4d}} \cdot N_{Benzol} \right].$$
(5.20)

Das in Abbildung 5.18, rechts, gezeigte, summierte Spektrum (rote Kurve) ist auf die Anzahl der Ereignisse im molekularen Spektrum abzüglich der im Spektrometerartefakt enthaltenen Zählungen skaliert (Skalierungsfaktor *a* in Gleichung (5.20)), und mit einem Poisson-verteilten Fehler versehen, der den statistischen Fehler einer realen Messung simuliert. Im Vergleich hierzu ist das gemessene Iodbenzol-Spektrum $N_{molekular}$ aus Abbildung 5.16 gezeigt (blaue Kurve). Es ist auffällig, dass zwischen den atomaren Iod-4*d*-Linien und den 4*d*-Linien des im Iodbenzol gebundenen Iods große chemische Verschiebungen von 2,7 eV für 4*d*_{3/2} und 2,4 eV für 4*d*_{5/2} liegen. Vergleichswerte wurden in der Literatur nicht gefunden.

Um festzustellen, ob der unter realen experimentellen Bedingungen von einem 267 nm-Pumppuls dissoziierte Anteil ausreicht, um eine Änderung im gemessenen Photoelektronenspektrum zu beobachten, werden das Referenzspektrum N_{ref} und das gemessene molekulare Spektrum $N_{molekular}$ anteilig addiert, gemäß Gleichung (5.7). Dabei bezeichnet δ den dissoziierten Anteil der Moleküle, $(1 - \delta)$ beschreibt den nicht-dissoziierten Anteil der Moleküle.

Mit dem Photonenfluss pro 267 nm-Puls, vgl. Gleichung (5.9), und dem in Tabelle 5.1 aufgeführten Absorptions-Wirkungsquerschnitt von Iodbenzol bei 267 nm, $\sigma_{267 nm} =$

 $1,29\cdot 10^{-18}{\rm cm}^2/{\rm Molekül}$ [101], folgt, unter den in Abschnitt 5.1 aufgeführten Voraussetzungen, dass jedes im Fokus befindliche Molekül im Schnitt

$$N_{abs} = 0,184 \frac{\text{Photonen}}{\text{Molekül}}$$
(5.21)

267 nm-Photonen absorbiert, vgl. Gleichung (5.8). Wenn jedes Molekül, das ein 267 nm-Photon absorbiert, auch gemäß $C_6H_5I \rightarrow C_6H_5 + I$ dissoziiert, liegt damit unter realen Messbedingungen der dissoziierte Anteil δ bei 18,4 %.



Abbildung 5.19.: Vollständig molekulares Iodbenzol-Photoelektronenspektrum (blau) im Vergleich zu anteilig dissoziiertem Iodbenzol-Photoelektronenspektrum (rot). Der dissoziierte Anteil liegt bei 18,4 %. Das anteilig dissoziierte Spektrum setzt sich nach Gleichung (5.7) ($\delta = 0, 184$) aus dem gemessenen molekularen Spektrum und einem Referenzspektrum zusammen, das den vollständig dissoziierten Zustand beschreibt. Die Berechnung des Referenzspektrums aus Iod-Literaturdaten und gemessenen Benzol-Daten ist im Text beschrieben.

In Abbildung 5.19 ist Gleichung (5.7) für $\delta = 18, 4 \%$ dargestellt (rote Kurve). Im Vergleich dazu ist das rein molekulare Spektrum abgebildet (blaue Kurve). Deutliche Unterschiede zwischen den beiden Spektren sind im Verhältnis und der Separierung der I 4d-Linien, in der Höhe der $N_{4,5}O_{2,3}O_{2,3}$ -Augerstruktur auf der niederenergetischen Seite der 4d-Linien und im Energiebereich zwischen 17 eV und 25 eV zu erkennen, in dem im anteilig dissoziierten Spektrum drei atomare Augerlinien aus der $N_{4,5}O_1O_{2,3}$ -Gruppe auftauchen (vgl. auch Detailabbildung in 5.19). Die bei etwa 18 eV und 20 eV gelegenen Linien besitzen ein Signal-zu-Rausch-Verhältnis von 2-3, die Linie bei 24 eV weist ein Signal-zu-Rausch-Verhältnis knapp oberhalb von 1 auf. Aufgrund der größen chemischen Verschiebung der 4d-Linien ist im Bereich zwischen 29 und 36 eV der größte Unterschied zwischen den beiden Spektren zu beobachten. Dieser ist relativ betrachtet auch deutlich größer als die in den anteilig dissoziierten Iod- und Iodoform-Spektren, Abbildungen 5.5 und 5.12 (rote Kurven), beobachteten Abweichungen von den molekularen Spektren (blaue Kurven).

Wie in Iod und Iodoform, treten im anteilig dissoziierten Iodbenzol-Spektrum die prägnanten, atomaren Augerlinien bei etwa 18 eV und 20 eV gegenüber dem molekularen Signal hervor. Aufgrund des im Vergleich zu molekularem Iod größeren Wirkungsquerschnitts, bzw. der im Vergleich zu der Iodoform-Messung besseren Statistik, sind die Unterschiede im Iodbenzol-Spektrum deutlicher. Zusätzlich ist für Iodbenzol die Abweichung vom molekularen Spektrum auch in den 4*d*-Linien sehr groß und vermutlich so prägnant, dass sie bereits in operando ohne weitere Datenauswertung beobachtet werden könnte. Außerhalb des Zeitfensters, in dem der zeitliche Überlapp hergestellt ist und die Dissoziation stattfindet, verhalten sich diese Änderungen auf der Zeitskala unserer Messung in Abhängigkeit vom Zeitversätze < 0 (Pumppuls nach Probepuls) nicht, und für Zeitversätze > 0 (Pumppuls vor Probepuls) immer auf. Dieses Verhalten kann für ein iteratives Finden des zeitlichen Überlapps genutzt werden.



Abbildung 5.20.: Vollständig molekulares Iodbenzol-Photoelektronenspektrum (blau) im Vergleich zu anteilig dissoziiertem Iodbenzol-Photoelektronenspektrum (rot). Der dissoziierte Anteil liegt bei 73,6 %. Das anteilig dissoziierte Spektrum setzt sich nach Gleichung (5.7) ($\delta = 0,736$) aus dem gemessenen molekularen Spektrum und einem Referenzspektrum zusammen, das den vollständig dissoziierten Zustand beschreibt. Die Berechnung des Referenzspektrums aus Iod-Literaturdaten und gemessenen Benzol-Daten ist im Text beschrieben.

In Abbildung 5.20 ist das anteilig dissoziierte Spektrum gemäß Gleichung (5.7) für einen Anteil $\delta = 0,736$ abgebildet. Dieser könnte experimentell beispielsweise durch eine Verkleinerung des Fokus auf die Hälfte leicht realisiert werden. Die oben beschriebenen Unterschiede zwischen anteilig dissoziiertem und molekularem Spektrum (rote Kurve und
blaue Kurve) sind in Abbildung 5.20 so deutlich, dass sie erfahrungsgemäß während des experimentellen Betriebs ohne weitere Datenauswertung klar beobachtbar sein sollten. Zusätzlich treten die atomaren Augerlinien auf der hochenergetischen Seite der 4d-Linien ebenfalls sehr deutlich hervor.



Abbildung 5.21.: Valenzbereich des Iodbenzol-Spektrums aus Abbildung 5.16 (blau) und Referenzspektrum für atomares Iod (rot). Für das atomare Referenzspektrum wurde das Spektrum aus Ref. [109, Fig. 1(c)] mit einem Gaußprofil gefaltet, um die Linienverbreiterung durch die experimentelle Auflösung an unserem Aufbau zu simulieren. Die Abszisse wurde unter Berücksichtigung der von uns für die Iodbenzol-Messung verwendeten XUV-Photonenenergie in kinetische Energie umgerechnet. Das resultierende Spektrum wurde auf die entsprechende Struktur im molekularen Spektrum skaliert und mit einem Poisson-verteilten Fehler versehen, der den statistischen Fehler unserer Messung simuliert.

Die Sichtbarkeit von Änderungen im Spektrum nach einer anteiligen Dissoziation der Iodbenzol-Moleküle kann auch für den äußeren Valenzbereich abgeschätzt werden. Die Vorgehensweise ist analog zu der oben beschriebenen Vorgehensweise für den Bereich < 40 eV kinetischer Energie. Für Bindungsenergien zwischen 8,4 eV und 15 eV liegt ein atomares Referenzspektrum mit einer Auflösung von 0,4 eV in der Literatur vor [109, Fig. 1(c)]. Für den Vergleich mit unserem molekularen Iodbenzol-Spektrum wird das Literaturspektrum digitalisiert und die Abszisse mithilfe von Gleichung (5.1) unter Verwendung der für die Iodbenzol-Messung eingesetzten XUV-Photonenenergie von 89,3 eV in kinetische Energie umgerechnet. Um den Einfluss unserer experimentellen Gesamtauflösung $\Gamma_{exp,qes}$ im Valenzbereich von 2,04 eV, vgl. Gleichung (5.4), auf die Linienbreite zu berücksichtigen, wird das Spektrum mit einem Gaußprofil der Form (5.5) gefaltet. Mit Gleichung (5.6) und einer Auflösung von $\Gamma_{lit} = 0, 4$ eV in den Daten von Nahon et al., ergibt sich $\sigma_{falt} = 1,20$ eV. Das gefaltete Spektrum wird auf die Anzahl der Elektronen in der entsprechenden molekularen Struktur in unserem Spektrum skaliert und mit einem Poisson-verteilten Fehler versehen, der den statistischen Fehler der Messung simuliert. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.21, rote Kurve, gezeigt. Im Vergleich dazu



ist der Valenzbereich des gemessenen Iodbenzol-Spektrums aus Abbildung 5.16 gezeigt (blaue Kurve).

Abbildung 5.22.: Vollständig molekulares Iodbenzol-Valenzspektrum (jeweils blaue Kurve) im Vergleich zu Iodbenzol-Valenzspektren mit dissoziierten Anteilen von 18,4 % (rote Kurve links), bzw. 73,6 % (rote Kurve rechts). Die anteilig dissoziierten Spektren setzen sich nach Gleichung (5.7) ($\delta = 0, 184$ bzw. $\delta = 0, 736$) aus dem gemessenen molekularen Spektrum und einem atomaren Referenzspektrum zusammen. Die Berechnung des Referenzspektrums aus Iod-Literaturdaten [109, Fig. 1(c)] ist im Text beschrieben.

Abbildung 5.22 zeigt die Summe (5.7) der beiden Spektren aus Abbildung 5.21 für die Anteile $\delta = 0, 184$ (links) und $\delta = 0, 736$ (rechts) (rote Kurven) im Vergleich zum vollständig molekularen Spektrum (blaue Kurven). Abweichungen sind für $\delta = 0, 184$ zwischen 76 eV und 85 eV und für $\delta = 0, 736$ im kompletten Valenzspektrum deutlich sichtbar. Werden die größte Abweichung im Valenzspektrum bei 77,8 eV und die größte Abweichung im Spektrum < 40 eV bei 31,5 eV verglichen, so ergibt sich, dass die relative Abweichung, bezogen auf die Elektronenzählungen bei der betreffenden Energie im anteilig dissoziierten Spektrum, im Valenzspektrum größer ist. Allerdings erfordert der statistisch relevante Nachweis der Abweichungen im Valenzspektrum aufgrund des geringeren Elektronensignals in diesem Bereich eine größere Gesamtelektronenzahl im Spektrum, und damit eine längere Messzeit, als der statistisch relevante Nachweis der Unterschiede im Bereich < 40 eV (s.u.).

Um abschließend zu beurteilen, wie viel Elektronensignal an den Stellen der größten Abweichungen und im Gesamtspektrum mindestens benötigt wird, um infolge der anteiligen Dissoziation mit $\delta = 0, 184$ eine Änderung im Spektrum beobachten zu können, wird für den Bereich < 40 eV und den Valenzbereich jeweils die Differenz des molekularen (blaue Kurve) und des anteilig dissoziierten Spektrums (rote Kurve) in den Abbildungen 5.19 und 5.22, links, gebildet. Die resultierenden Differenzkurven sind in Abbildungen A.13 und A.14 in Anhang A.3 gezeigt. Für beide Energiebereiche werden die maximale Differenz ΔN_{max} bei der Energie $E_{Diff,max}$, die Anzahl N_0 der Elektronen im anteilig dissoziierten Spektrum bei $E_{Diff,max}$ und die Gesamtzahl $N_{0,ges}$ der im Spektrum enthaltenen Elektronen bestimmt. Mit Gleichung (5.14) kann die für die Sichtbarkeit einer Änderung mindestens bei $E_{Diff,max}$ benötigte Elektronenzahl N bestimmt werden, mit welcher wiederum über Gleichung (5.15) die im Gesamtspektrum zumindest benötigte Elektronenzahl N_{qes} berechnet werden kann. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst.

	$E_{Diff,max}$ (eV)	ΔN_{max}	N_0	$N_{0,ges}$	N	N_{ges}
Spektrum m. kin. E. $< 40 \text{ eV}$	31,5	5325	26190	383825	25	367
Valenzspektrum	77,8	250	945	383825	15	6093

Tabelle 5.6.: Mindestelektronenzahlen N_{ges} , die im Gesamtspektrum benötigt werden, damit im kernnahen, bzw. Valenzspektrum von Iodbenzol eine Änderung infolge einer anteiligen Dissoziation (dissoziierter Anteil $\delta = 0, 184$) sichtbar wird, sowie die für die Berechnung benötigten Parameter. Für die Definition der Parameter siehe Text, bzw. Abschnitt 5.1.4.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass für Parameter, die in der aktuellen experimentellen Konfiguration realistisch sind, ein Anteil δ an Iodbenzol-Molekülen dissoziiert würde, der sehr deutliche Änderungen im Spektrum sowohl im Bereich < 40 eV als auch im Valenzbereich hervorrufen sollte. Es wird eine große chemische Verschiebung der I 4*d*-Linien bei der Freisetzung aus dem Molekül erwartet, aufgrund derer in Iodbenzol im Vergleich zu Iod und Iodoform deutlich stärkere Änderungen in dem betreffenden Bereich des Spektrums auftreten sollten. Wie bereits die Dissoziationen von I_2 und Iodoform, ist die Abspaltung des Iodatoms im Iodbenzol damit sehr gut für die Untersuchung in einem 267 nm-Pump/XUV-Probe-Experiment am existierenden Aufbau geeignet. Bei einer Erhöhung des Photonenflusses in der Wechselwirkungszone um einen Faktor vier könnten Spektren ähnlich den in den Abbildungen 5.20 und 5.22, rechts, gezeigten gemessen werden, die eine Beobachtung von Änderungen im Spektrum auch direkt im experimentellen Betrieb zulassen sollten.

5.2.4. Benzol

Abbildung 5.23 zeigt ein Photoelektronenspektrum von Benzol in der Gasphase, aufgenommen bei einer XUV-Photonenenergie von 91,5 eV. Benzol wurde kommerziell erworben (Roth) und ohne weitere Aufarbeitung für das Experiment verwendet. Benzol besitzt einen hohen Dampfdruck (vgl. Kurve A.5 im Anhang) und ist bei Raumtemperatur bereits an Luft flüchtig. Um den Stoff in die Gasphase und in die Wechselwirkungszone zu bringen, wurde daher der Einlass 3.5.2 verwendet. Eine Beheizung war nicht notwendig, der Fluss des Moleküls ins Vakuum muss bereits bei Raumtemperatur zum Schutz der Turbopumpen mithilfe eines Ventils heruntergeregelt werden. Photoelektronenspektren von Benzol wurden als Referenz gemessen, um festzustellen, ob sich eine Iodbenzol-Probe, die keine Iod-4*d*-Signatur aufwies, in molekulares Iod und Benzol zersetzt hatte. Abbildung 5.25 zeigt hierzu den direkten Vergleich des Benzol- und des Iodbenzol-Spektrums. Im Folgenden wird zunächst das Spektrum aus Abbildung 5.23 interpretiert.



Abbildung 5.23.: (a) Photoelektronen- und Augerelektronen-Spektrum von Benzol in der Gasphase, gemessen mit einer XUV-Photonenenergie von 91,5 eV. Die zugehörigen Flugzeitdaten wurden mit einer Zeitschrittweite von 0,2 ns aufgenommen. (b) Strukturmodell des Benzol-Moleküls (grau: Kohlenstoff, weiß: Wasserstoff). Erstellt mithilfe der Software Jmol.

In der Literatur liegen verschiedene Photoelektronenspektren von Benzol vor. Einige konzentrieren sich auf den Valenzbereich, z.B. [130, 122, S. 271], andere auf den Bereich des tiefen Kernniveaus C 1s [130]. Vorarbeiten, die den gesamten in dieser Arbeit spektroskopierten Bereich, insbesondere die Bindungsenergien zwischen 30 eV und 90 eV, abdecken, wurden in der Literatur nicht gefunden.

Im Valenzbereich erfolgt die Zuordnung der beobachteten Linien durch Vergleich mit dem von Gelius et al. gemessenen Valenzspektrum [130, Fig. 25]. In Abbildung 5.24 ist das Literaturspektrum gemeinsam mit dem Valenzbereich des gemessenen Spektrums abgedruckt. Die Bindungsenergien aus [130, Fig. 25] wurden für den Vergleich unter Verwendung der von uns eingesetzten Photonenenergie von 91,5 eV in kinetische Energien umgerechnet, vgl. Gleichung (5.1). Das Literaturspektrum wurde auf die im entsprechenden Energiebereich des gemessenen Spektrums enthaltenen Elektronenzählungen skaliert.

Bei der nachfolgenden Zuordnung muss berücksichtigt werden, dass das gemessene Spektrum um 2 eV im Vergleich zum Literaturspektrum verschoben ist. Da das von Gelius et al. gemessene Spektrum ein Ionisationspotential aufweist, das mit dem in Ref. [131] bestimmten Wert von $(9, 245 \pm 0, 01)$ eV konsistent ist, wird die Abweichung auf die nachlassende Genauigkeit der in Abschnitt 4.3 beschriebenen Flugzeit-Energie-Umrechnung bei hohen kinetischen Energien zurückgeführt. Die Zuordnung der Maxima wird weiterhin erschwert durch die sehr unterschiedlichen in den Messungen verwendeten Photonenenergien (Gelius: 1487 eV, unsere Messung: 91,5 eV), die zu abweichenden Intensitätsverhältnissen der Strukturen führen. Des Weiteren ist unsere XUV-Bandbreite mit 1,57 eV (vgl.



Abbildung 5.24.: Gemessenes Benzol-Valenzspektrum (blau) im Vergleich zu einem Literaturspektrum aus Ref. [130, Fig. 25] (rot). Für den Vergleich wurde das mit Al K α -Strahlung aufgenommene Literaturspektrum digitalisiert und die Bindungsenergien unter Verwendung der von uns verwendeten Photonenenergie von 91,5 eV in kinetische Energien umgerechnet.

Tabelle 5.3) deutlich größer als die von Gelius et al. verwendeten 210 meV, was eine Verbreiterung und in einigen Fällen eine Überlagerung von Strukturen zur Folge hat. Dennoch sind alle Strukturen, die in Ref. [130] beschrieben werden auch in unserem Spektrum zu identifizieren. Das scharfe Maximum bei 79,7 eV wird dem $1e_{1g}$ -Orbital zugeschrieben. Die von Gelius et al. bei Bindungsenergien zwischen 11 eV und 18 eV detektierte Liniengruppe, die sich aus Beiträgen verschiedener Orbitale $(3a_{1q}, 2b_{1u}, 1b_{2u}, b_{1u}, 1b_{2u})$ $3e_{1u}, 1a_{2u}, 3e_{2q}$) zusammensetzt, addiert sich in unserem Spektrum zu dem prominenten Doppelmaximum bei kinetischen Energien von 70,2 eV bis 78,3 eV. Der im Literaturspektrum sehr ausgeprägte Beitrag des $2e_{2q}$ -Orbitals ist in unserem Spektrum in Form einer Schulter bei 72,4 eV kinetischer Energie erkennbar. Die Linien der Orbitale $2e_{1u}$ und $2a_{1a}$, die in Ref. [130, Fig. 25] zwischen Bindungsenergien von 21,6 und 27,4 eV auftauchen, liegen in unserem Spektrum bei kinetischen Energien von 61,8 bis 69,4 eV und überlagern sich zu einer breiten Struktur. Die Struktur die in unserem Spektrum bei kinetischen Energien von 57,1 bis 61,0 eV liegt, beobachten Gelius et al. in Form eines schwachen, nicht identifizierten Maximums zwischen den Bindungsenergien 29,5 eV und 31 eV.

Das C_6H_6 -Molekül besitzt insgesamt 42 Elektronen - 12 C 1s-Elektronen und 30 Valenzelektronen, deren atomare Ursprungsorbitale H 1s (6 Elektronen), C 2s (12 Elektronen), und C 2p (12 Elektronen) sind. Die 30 Valenzelektronen sind im Grundzustand auf 10 molekulare Valenzorbitale verteilt [132], die in Reihenfolge von der höchsten Bindungsenergie zur niedrigsten folgendermaßen lauten: $2a_{1g}$, $2e_{1u}$, $2e_{2g}$, $2b_{1u}$, $3a_{1g}$, $3e_{1u}$, $3e_{2g}$, $1b_{2u}$, $1a_{2u}$, $1e_{1g}$ [41, Fig. 154]. Dabei liegen laut Ref. [41, Fig. 154] die Bindungsenergien



Abbildung 5.25.: Vergleich der Valenzelektronen in Iodbenzol (rot) und Benzol (blau). Beide Spektren setzen sich aus 10⁶ Einzelschüssen zusammen. Das Benzol-Spektrum wurde im Vergleich zu Abbildung 5.23 um -2,2 eV verschoben, um den Unterschied in den für die beiden Messungen verwendeten XUV-Photonenenergien auszugleichen. Nicht berücksichtigt sind die unterschiedlichen Messtemperaturen (Temperatur Benzol: Raumtemperatur, Temperatur Iodbenzol: 80 °C).

von $2a_{1g}$ und $2e_{1u}$ unterhalb der des atomaren *C* 2*s*-Niveaus bei 17,54 eV [107, S. 26], tieferliegende Energieniveaus sollten, abgesehen von dem Kernniveau *C* 1*s*, nicht existieren. Gelius et al. ordnen das $2e_{2g}$ -Niveau einem Maximum bei einer Bindungsenergie von 19,1 eV zu, das $2e_{1u}$ -Niveau einem Maximum bei einer Bindungsenergie von 22,8 eV und das $2a_{1g}$ -Niveau einem Maximum bei einer Bindungsenergie von 26,0 eV. Damit bleibt das sowohl in Ref. [130, Fig. 25] bei Bindungsenergien von 29,5 eV-31 eV als auch in unserer Messung zwischen 57,1 eV und 61,0 eV kinetischer Energie beobachtete Maximum unerklärt, ebenso wie die von uns bei niedrigeren kinetischen Energien, 33,1 eV und 53,1 eV, detektierten, sehr prägnanten Maxima.

Da wir die Beiträge aus Orbitalen mit C 2s-Beiteiligung $(2a_{1g}, 2e_{1u}, 2e_{2g}, 2b_{1u})$ mit deutlich geringerer, relativer Intensität messen als Gelius et al., obwohl anhand der energieabhängigen Photoionisationsquerschnitte der beteiligten Unterschalen (C 2s und H 1s) [107, S. 21 u. 26] eine Zunahme der Intensität dieser Linien zu erwarten wäre, steht zur Diskussion, ob es sich bei den Maxima bei 33,1 eV und 53,1 eV um Satellitenstrukturen der $2a_{1g}$ - und $2e_{1u}$ -Orbitale handelt, die die Intensität aus der Hauptlinie abgreifen. Ein weiteres Indiz hierfür könnte die Form der beiden Strukturen sein, die der zwischen 61,8 eV und 69,4 eV beobachteten $2a_{1g}/2e_{1u}$ -Struktur ähnelt. Dies wäre plausibel, wenn die Elektronen aus beiden Orbitalen, $2a_{1g}$ und $2e_{1u}$, auf ihrem Weg aus dem Molekül andere Elektronen in das gleiche höhere Niveau anregen, da so der energetische Abstand zwischen den Linien erhalten bliebe. Sofern es sich bei dem Maximum bei 53,1 eV um eine Satellitenstruktur aus $2a_{1g}$ und $2e_{1u}$ handelt, wäre, ausgehend vom energetischen Abstand, eine Satellitenstruktur aus $2e_{2g}$ eine mögliche Erklärung für das schwache Maximum zwischen 57,1 eV und 61,0 eV.

Abbildung 5.25 zeigt das Benzol-Spektrum aus Abbildung 5.23 im Vergleich zu dem Iodbenzol-Spektrum aus Abbildung 5.16. Beide Spektren setzen sich aus 10⁶ Einzelschüssen zusammen. Das Benzol-Spektrum wurde im Vergleich zu Abbildung 5.23 um -2,2 eV verschoben, um die unterschiedlichen XUV-Photonenenergien der beiden Messungen anzugleichen. Nicht berücksichtigt sind die unterschiedlichen Verdampfungstemperaturen - die Benzol-Probe besaß Raumtemperatur, die Iodbenzol-Probe wurde bei 80 °C verdampft. Würden die beiden Moleküle bei der gleichen Temperatur vermessen, wie es bei einer anteiligen Zersetzung einer Iodbenzol-Probe der Fall wäre, hätte dies eine Erhöhung des Benzol-Signals relativ zum Iodbenzol-Signal zur Folge. Es ist jedoch bereits so ersichtlich, dass die Zersetzung einer Iodbenzol-Probe anhand der deutlichen Unterschiede im Spektrum, insbesondere zwischen 40 eV und 60 eV, schon für geringe Benzol-Anteile eindeutig erkannt werden kann.

5.3. Bromwasserstoff

Abbildung 5.26 zeigt ein Photoelektronenspektrum von Bromwasserstoff (HBr), aufgenommen bei einer XUV-Photonenenergie von 92,6 eV. Für die abgebildete Messung wurde das Molekül bei einer Temperatur von 126 °C in die Gasphase gebracht (für die zugehörige Dampfdruckkurve vgl. Abbildung A.6 im Anhang).

Hierzu wurde Aluminiumbromid unter Stickstoffatmosphäre in ein zuvor durch Ausheizen getrocknetes, abriegelbares Reservoir gefüllt, das in abgeschlossenem Zustand transportiert und außen an die Vakuumkammer angeschlossen wurde. Von dem Reservoir führt eine Edelstahlkapillare ins Innere der Kammer (vgl. Abschnitt 3.5.2, Beheiztes Reservoir); Reservoir und Kapillare werden beheizt. Durch die Reaktion des Aluminiumbromids mit geringen Mengen adsorbierten Restwassers im Einlass kommt es zur Ablagerung eines weißen, geruchlosen Feststoffes, bei dem es sich vermutlich um Aluminiumoxid handelt, und zur Freisetzung von HBr. Es wird daher von einer Reaktion der Form

$$Al_2Br_6 + 3 \ H_2O \to 6 \ HBr + Al_2O_3$$
 (5.22)

ausgegangen. Da die Handhabung von HBr in größeren Mengen gefährlich ist, und einen großen sicherheitstechnischen Aufwand bedeutet, stellt diese Herstellungsmöglichkeit, die keinen Kontakt des Experimentators mit dem HBr erfordert und den Stoff in geringen Dosen erzeugt, eine Alternative zum Bezug des Gases aus Druckgasflaschen dar. Eine ähnliche Methode wird von Wannberg et al. zur Bereitstellung von HBr und DBr eingesetzt [121].

Bei der Betrachtung des HBr-Photoelektronenspektrums in Abbildung 5.26 ist die dominierende Struktur die Br 3d-Photolinie bei 10,7 eV (entsprechend 81,9 eV Bindungsenergie). Dieser Wert ist im Vergleich zu den Literaturwerten für die Bindungsenergie, 77,30 eV [133] und 77,36 eV [134], um rund 4,6 eV verschoben. Der Grund hierfür ist unklar, da die Augerlinien eine sehr gute energetische Übereinstimmung mit Literaturwerten zeigen (vgl. Abbildung 5.27). Die Spin-Bahn-Aufspaltung von 1,05 eV [133, 135] (alternativer Wert: 1,02 eV [3]) kann aufgrund der Bandbreite der verwendeten XUV-Strahlung von 1,57 eV (vgl. Tabelle 5.3) nicht aufgelöst werden. Wie für die I 4d-Linie in



Abbildung 5.26.: (a) Photoelektronen- und Augerelektronenspektrum von Bromwasserstoff in der Gasphase, gemessen bei einer XUV-Photonenenergie von 92,6 eV. Die zugehörigen Flugzeitdaten wurden mit einer Zeitschrittweite von 0,2 ns aufgenommen. (b) Strukturmodell des Bromwasserstoff-Moleküls (rot: Brom, weiß: Wasserstoff). Erstellt mithilfe der Software Jmol.

 I_2 , existieren für die HBr-Br 3d-Linie ligandenfeldaufgelöste Photoelektronenspektren hoher Genauigkeit [133, 135] (weitere Messungen der Ligandenfeldaufspaltung: Ref. [136]: Photoabsorption, Ref. [137]: EELS, mit Reinterpretation durch Refs. [133, 135]). Liu und Sutherland beobachten dabei im $3d_{3/2}$ -Peak und $3d_{5/2}$ -Peak zwei, bzw. drei durch das Ligandenfeld aufgespaltene, vollständig Lorentzförmige Komponenten mit einer Linienbreite von je 0,21 eV. Zusätzlich beschreibt Sutherland in jeder der Spin-Bahn-Komponenten einen nicht näher definierten kleinen Beitrag, der ebenfalls ein Lorentz-Profil aufweist. Liu ordnet einen entsprechenden Beitrag im $3d_{3/2}$ -Peak einer Vibrationsanregung zu, ein Beitrag im $3d_{5/2}$ -Peak ist in Ref. [133, Fig. 1] ebenfalls sichtbar, wird jedoch im Text nicht erwähnt. Eine Anpassung der von Sutherland gemessenen ligandenfeldaufgelösten Beiträge an die gemessene Br 3d-Linie ist nicht sinnvoll, da die Spin-Bahn-Komponenten in unserer Messung nicht aufgelöst sind und der Parameterraum dadurch stark entartet ist.

Im Energiebereich zwischen 18 eV und 46 eV ist die molekulare $Br \ MVV$ -Augerstruktur deutlich sichtbar. Diese setzt sich zusammen aus Übergängen der Art $3d^{-1} \rightarrow 4p\sigma^{-2}$, $3d^{-1} \rightarrow 4p\sigma^{-1}p\pi^{-1}$ und $3d^{-1} \rightarrow 4p\pi^{-2}$. Die Literatur legt, aufgrund der Schärfe der Strukturen, einen klaren Fokus auf die hochaufgelöste Vermessung und Interpretation der $3d^{-1} \rightarrow 4p\pi^{-2}$ -Gruppe im Bereich 41,5 eV-46 eV, u.a. [138, 121, 133, 139, 140]. Püttner et al. schreiben die scharfen Strukturen Übergängen in einen nicht-dissoziierenden $4p\pi^{-2}$ -Endzustand zu, die breiten Strukturen, die sich im Bereich 40 eV-42 eV, mit den scharfen Linien überlagern, Übergängen in einen dissoziativen $4p\sigma^{-1}p\pi^{-1}$ -Endzustand [139]. Zu dem niederenergetischeren Teil der $Br \ MVV$ -Struktur in HBr existieren ebenfalls Messungen [121, 138, 140], jedoch keine detaillierten Zuordnungen. Püttner et al. sprechen auch hier von breiten Strukturen bedingt durch dissoziative Endzustände [139], Hu et al. schreiben die komplizierte Struktur der $3d^{-1} \rightarrow 4p\sigma^{-2}$ - und $3d^{-1} \rightarrow 4p\sigma^{-1}p\pi^{-1}$ -Gruppen, die sie in ihren Messungen an HBr und den Alkalibromiden beobachten, starken Elektronen-Korrelationseffekten zu [140].



Abbildung 5.27.: Gemessenes *HBr*-Augerspektrum (blau) im Vergleich zu einem Literaturspektrum aus Ref. [121, Fig. 1] (rot).

In Abbildung 5.27 ist die gemessene molekulare Augerstruktur mit Literaturdaten aus Ref. [121] überlagert. Die Übereinstimmug ist, sowohl bezüglich der energetischen Lage der Übergänge als auch in Bezug auf die Linienformen sehr gut. In dieser Arbeit werden die von Püttner und Wannberg beschriebenen Ligandenfeldaufspaltungen der Linien nicht beobachtet, da die experimentelle Auflösung hierfür nicht ausreicht.

Im Valenzbereich befinden sich, in Reihenfolge zunehmender kinetischer Energie, die $4s\sigma$ -Linie und -Satelliten bei 65,3 eV-69,2 eV, die $4p\sigma$ -Linie bei 76,2 eV, und die $4p\pi$ -Linie bei 80,9 eV (vgl. Abbildung 5.26). Dies stimmt gut mit den Photoelektronen-Messungen der *HBr*-Valenzregion von Morin et al. überein [141, Fig. 1a], in denen die entsprechenden Strukturen zwischen 22,8 eV und 28,0 eV, bei 15,4 eV sowie bei 11,6 eV gemessen werden. Im Unterschied zu Ref. [141] können wir allerdings in Abbildung 5.26 auf der niederenergetischen Seite der $4p\sigma$ -Linie eine zusätzliche Struktur beobachten. Eine mögliche Ursache ist eine Satellitenstruktur, die infolge der abweichenden Photonenenergie stärker bevölkert wird.

Ebenfalls in der Literatur nicht erwähnt ist der Peak bei 59 eV. Für eine Photonenenergie von 68,2 eV, wie von Morin et al. in ihrer Messung an HBr verwendet [141], wäre der Peak allerdings mit der $5p\pi$ -Linie überlagert, und somit seine Detektion unmöglich. In ihrer Messung an atomarem Brom verwenden Nahon et al. eine Anregungsenergie von 63,45 eV, gezeigt werden die Messdaten jedoch nur für Elektronenenergien < 54,45 eV [110], sodass unklar bleibt, ob in diesen Messungen ein vergleichbarer Peak auftritt.

Zusätzlich zu den oben beschriebenen molekularen Strukturen ist in Abbildung 5.26 zwischen 48 eV und 55 eV ein Beitrag von atomaren Brom-Augerübergängen sichtbar [110]. Da die für die Messung verwendete Photonenenergie deutlich oberhalb der $3d \rightarrow 4\sigma^*$ -Resonanz um 71 eV [137] liegt, ist es nicht wahrscheinlich, dass die atomaren Beiträge aus einer Anregung in einen dissoziativen Zustand und einer nachfolgenden ultraschnellen Dissoziation resultieren. Vielmehr ist davon auszugehen, dass eine Verunreinigung der Probe die Ursache ist. Diese Annahme wird gestützt durch den Umstand, dass nicht in allen gemessenen *HBr*-Spektren atomare Beiträge festgestellt wurden.

5.3.1. Betrachtung zum erwarteten Effekt anhand von realistischen experimentellen Parametern

Um die Eignung der Dissoziation von HBr für die Untersuchung in einem zeitaufgelösten Schema zu bewerten, soll ein quantitativer Vergleich der gemessenen molekularen Spektren mit atomaren H- und Br-Spektren aus der Literatur durchgeführt werden. Für atomares Brom liegen in der Literatur Messungen der MNN-Augergruppe für kinetische Energien von 21,45 eV bis 54,45 eV vor [110, Fig. 5], außerdem Messungen des Valenzbereiches für Bindungsenergien zwischen 10 eV und 18 eV [110, Fig. 1b]. Photoelektronenspektroskopische Messungen der atomaren Br 3d-Linie existieren in der Literatur nicht. Die atomare H-1s-Linie wurde in Ref. [142, Fig. 1b] spektroskopiert.



Abbildung 5.28.: Gemessenes, molekulares HBr-Augerelektronenspektrum (blau) im Vergleich zu einem atomaren Br MNN-Augerspektrum aus Ref. [110, Fig. 5]. Das atomare Literaturspektrum wurde für den Vergleich auf die gemessene Elektronenzahl in der molekularen Augergruppe skaliert und mit einem Poisson-verteilten Fehler versehen, der den statistischen Fehler der Messung simuliert.

In Abbildung 5.28 ist das in dieser Arbeit gemessene, molekulare HBr-Augerspektrum (blaue Kurve) im Vergleich zu dem atomaren Br-Augerspektrum aus Ref. [110, Fig. 5] (rote Kurve) dargestellt. Für den Vergleich wurde das atomare Spektrum aus Ref. [110,

Fig. 5] digitalisiert und seine Abszisse unter Verwendung der von Nahon et al. eingesetzten Photonenenergie von 63,45 eV von Bindungsenergie in kinetische Energie umgerechnet, vgl. Gleichung (5.1). Das atomare Literaturspektrum wurde auf die Anzahl der Elektronenzählungen in der gemesenen, molekularen Augergruppe skaliert und mit einem Poisson-verteilten Fehler versehen, der den statistischen Fehler unserer Messung simuliert. Es ist hierbei anzumerken, dass Nahon et al. ihre Messung mit einer Auflösung von 800 meV durchgeführt haben. Unsere experimentelle Auflösung liegt für Augerlinien bei < 200 meV (vgl. Abschnitt 4.3), sodass es möglich wäre, dass bei einer Messung der atomaren *Br*-Augerlinien in unserem Aufbau Strukturen sichtbar würden, die in Ref. [110, Fig. 5] nicht aufgelöst sind.

Für den quantitativen Vergleich der beiden Spektren aus Abbildung 5.28 erfolgt eine anteilige Addition nach Gleichung (5.7). Der Anteil dissoziierter Moleküle, und somit der Beitrag von atomarem Brom, δ , zum Spektrum, wird im Folgenden für die tatsächlichen, am Experiment vorliegenden Parameter bestimmt.

Mit dem für die aktuelle experimentelle Konfiguration realistischen 267 nm-Photonenfluss pro Puls, vgl. Gleichung (5.9), und dem in Tabelle 5.1 aufgeführten Photoabsorptionsquerschnitt von HBr bei 267 nm, $\sigma_{267nm} = 5, 63 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2/\text{Molekül}$ [104, 105], absorbiert nach Gleichung (5.8) jedes im Fokus befindliche HBr-Molekül

$$N_{abs} = 8,0 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Photonen}}{\text{Molekül}}.$$
(5.23)

Unter den in Abschnitt 5.1 aufgeführten Voraussetzungen entspricht dies dem Anteil dissoziierter Moleküle, und es gilt unter realistischen, experimentellen Voraussetzungen $\delta = 8, 0 \cdot 10^{-5}$.

Das überlagerte Spektrum, das sich gemäß Gleichung (5.7) für einen Anteil $\delta = 8, 0 \cdot 10^{-5}$ ergibt, ist im oberen Teil von Abbildung 5.29 dargestellt (rote Kurve). Im Vergleich dazu ist das molekulare Spektrum ($\delta = 0$) abgebildet (blaue Kurve). Aufgrund des sehr kleinen dissoziierten Anteils $\delta = 8, 0 \cdot 10^{-5}$ im überlagerten Spektrum sind die beiden Spektren mit bloßem Auge nicht voneinander zu unterscheiden; die molekulare (blaue) Kurve wird vollständig von der roten Kurve verdeckt.

Um zu einer Abschätzung zu gelangen, wie viel Elektronensignal mindestens nötig wäre, um einen Unterschied zwischen anteilig dissoziiertem und molekularem Spektrum detektieren zu können, wird die Differenz zwischen den beiden Spektren gebildet (vgl. Abbildung 5.29, unten) und die Stelle $E_{Diff,max}$ betrachtet, bei der die Differenz ΔN zwischen den beiden Spektren am größten ist.

Für das Augerspektrum ergibt sich in Abbildung 5.29, unten, $E_{Diff,max} = 42,9$ eV mit einem zugehörigen Unterschied zwischen den Spektren an dieser Stelle von $\Delta N_{max} =$ $3, 15 \cdot 10^{-2}$ Elektronenzählungen. Bei der Energie $E_{Diff,max}$ beträgt das Elektronensignal im molekularen Spektrum $N_0 = 570$ (vgl. Abbildung 5.29, oben, blaue Kurve). Mit Gleichung (5.14) folgt für die Mindestanzahl N der Zählungen im Augerpeak bei 42,9 eV, ab der in dem anteilig dissoziierten Spektrum in Abbildung 5.29, oben (rote Kurve), ein Unterschied zum molekularen Spektrum (blaue Kurve) detektiert werden könnte



Abbildung 5.29.: Oben: Molekulares HBr-Augerspektrum (blau) im Vergleich zu anteilig dissoziiertem HBr-Augerspektrum (rot). Der dissoziierte Anteil liegt bei $8, 0 \cdot 10^{-3}$ %. Das anteilig dissoziierte Spektrum setzt sich nach Gleichung (5.7) ($\delta = 8, 0 \cdot 10^{-5}$) aus dem gemessenen molekularen Augerspektrum und einem atomaren Br-Augerspektrum aus Ref. [110, Fig. 5] zusammen. Unten: Differenz des molekularen und des anteilig dissoziierten Spektrums.

$$N \ge 3, 3 \cdot 10^8.$$

Betrachtet man die Gesamtzahl der im Spektrum enthaltenen Elektronen, so liegt diese für das in Abbildung 5.26 gezeigte Spektrum bei $N_{0,ges} = 33586$, womit $N_0 = 570$ einem Anteil von 1,7 % des Gesamtspektrums entspricht. Damit bei den gegebenen experimentellen Bedingungen infolge der anteiligen Dissoziation durch 267 nm-Pulse ein Unterschied im *HBr*-Augerspektrum detektierbar ist, müsste nach Gleichung (5.15) die Gesamtzahl der im Spektrum enthaltenen Elektronenzählungen N_{ges} den Wert

$$N_{ges} \ge 1, 9 \cdot 10^{10}$$

übersteigen.

Ein ähnlicher Vergleich wie für das Augerspektrum ist auch für den Valenzbereich des in Abbildung 5.26 gezeigten HBr-Spektrums möglich. In Abbildung 5.30, links, sind die digitalisierten Spektren für atomares Brom und atomaren Wasserstoff aus Refs. [110, Fig. 1b] und [142, Fig. 1b] dargestellt. Die Abszissen der Literaturspektren wurden über Gleichung (5.1) unter Verwendung der in unserer Messung eingesetzten XUV-Photonenenergie in kinetische Energie umgerechnet. Bei der Digitalisierung des Spektrums in Ref. [110, Fig. 1b] wurden nur die atomaren Anteile berücksichtigt. Beide Literaturspektren wurden mit einem Gaußprofil der Form (5.5) gefaltet, um die experimentelle Gesamtauflösung $\Gamma_{exp,ges}$ unseres Aufbaus im Valenzbereich von 2,04 eV zu simulieren, vgl. Gleichung (5.4), die zu einer Verbreiterung der Photolinien aus den Literaturspektren führt. Mit den Literaturauflösungen Γ_{lit} von 200 meV (Nahon, atomares Br), bzw. 15 meV (Jonathan, atomares H) ergeben sich für σ_{falt} gemäß Gleichung (5.6) die Werte 1,22 eV, bzw. 1,23 eV. Um auch nach der Faltung mit dem Gaußprofil eine komplette Photolinie zu erhalten, wurden die Daten aus Ref. [142, Fig. 1b] für Bindungsenergien < 8 eV extrapoliert, wobei angenommen wurde, dass in diesem Bereich keine weiteren Linien auftreten. Im Anschluss an die Faltung wurden die Spektren jeweils auf ein Integral von 1 unter der Kurve normiert.



Abbildung 5.30.: Links: Valenzspektrum von atomarem Brom (rot) [110, Fig. 1b] und atomares H 1s-Photoelektronenspektrum (blau) [142, Fig. 1b]. Die Literaturspektren wurden jeweils mit einem Gaußprofil gefaltet, um den Einfluss der Auflösung unseres Aufbaus zu simulieren, und anschließend auf eine Fläche von 1 normiert. Rechts: Molekulares HBr-Valenzspektrum (vgl. Abbildung 5.26) (blau) und Referenzspektrum für den dissoziierten Fall (rot) als Resultat anteiliger Addition der Spektren aus der linken Abbildung (für Details s. Text). Das Referenzspektrum wurde auf die entsprechende Struktur im molekularen Spektrum skaliert und mit einem Poisson-verteilten Fehler versehen.

Die rote Kurve in Abbildung 5.30, rechts, zeigt die Summe des atomaren *H*-Spektrums und des atomaren *Br*-Spektrums im Verhältnis der Photoionisationsquerschnitte der jeweiligen Ursprungsorbitale bei der verwendeten XUV-Photonenenergie, $\sigma_{H1s} = 2, 62 \cdot 10^{-2}$ Mb und $\sigma_{Br4p} = 0, 187$ Mb [107, S. 21 und S. 55]. Das summierte Spektrum ist auf die Elektronenzählungen im entsprechenden Bereich des gemessenen, molekularen Spektrums skaliert und mit einem Poisson-verteilten Fehler versehen, der den statistischen Fehler der Messung simuliert. Zum Vergleich ist das gemessene, molekulare *HBr*-Spektrum gezeigt (blaue Kurve).

Für eine quantitative Beurteilung der Sichtbarkeit von Änderungen im Spektrum nach einer Dissoziation durch 267 nm-Pulse unter an unserem Experiment realistischen Bedingungen werden die beiden Spektren gemäß Gleichung (5.7) anteilig addiert, mit einem



Abbildung 5.31.: Oben: Molekulares HBr-Valenzspektrum (blau) im Vergleich zu anteilig dissoziiertem HBr-Valenzspektrum (rot). Der dissoziierte Anteil der Moleküle liegt bei $8, 0 \cdot 10^{-3}$ %. Das anteilig dissoziierte Spektrum setzt sich nach Gleichung (5.7) ($\delta = 8, 0 \cdot 10^{-5}$) aus dem gemessenen molekularen Valenzspektrum und atomaren H 1*s*- und Br 4*p*-Spektren aus Refs. [142, Fig. 1b] und [110, Fig. 1b] zusammen (für Details s. Text). Unten: Differenz des molekularen und des anteilig dissoziierten Spektrums.

dissoziierten Anteil $\delta = 8, 0 \cdot 10^{-5}$ (vgl. rote Kurve in Abbildung 5.31, oben). Wie im Fall des Augerspektrums (vgl. Abbildung 5.29) ist mit bloßem Auge kein Unterschied zwischen dem molekularen Spektrum (blaue Kurve) und dem anteilig dissoziierten Spektrum (rote Kurve) zu erkennen. Mithilfe der Differenz zwischen den beiden Spektren (vgl. Abbildung 5.31, unten), und den Gleichungen (5.14) und (5.15) können die Elektronenzahlen N, bzw. N_{ges} , die in der prominentesten Differenzstruktur, bzw. im gesamten Spektrum, zumindest nötig wären, um einen Unterschied im Spektrum zu detektieren, bestimmt werden.

Aus Abbildung 5.31, unten, bestimmen wir die Anzahl der Elektronen in der prominentesten Differenzstruktur bei $E_{Diff,max} = 81, 4$ eV zu $\Delta N_{max} = 9, 5 \cdot 10^{-3}$. Die Anzahl N_0 der Elektronen im molekularen Spektrum bei $E_{Diff,max} = 81, 4$ eV beträgt 190, was einem Anteil von 0,06 % am Gesamtspektrum entspricht. Durch Einsetzen der Werte für ΔN_{max} und N_0 in Gleichung (5.14) ergibt sich eine Mindestanzahl von $N = 4, 0 \cdot 10^8$ Zählungen bei $E_{Diff,max}$, die benötigt würde, um einen Unterschied im Spektrum zu detektieren. Rechnen wir dies mithilfe von Gleichung (5.15), auf das gesamte Spektrum um, entspricht dies einer Anzahl von $N_{ges} = 7, 1 \cdot 10^{10}$ Elektronen im Gesamtspektrum, die für die Sichtbarkeit einer Änderung in den Messdaten nötig wäre.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Elektronenzahlen N_{ges} von $1, 9 \cdot 10^{10}$ und $7, 1 \cdot 10^{10}$, die insgesamt im Spektrum enthalten sein müssten, um infolge einer Dissoziation von HBr durch die 267 nm-Pulse an unserem Experiment einen Unterschied im Auger- bzw. Valenzspektrum zu beobachten, sehr groß sind. Bei einer Repetitionsrate der Pulse von 1 kHz und durchschnittlich 0,05 Elektronenzählungen pro Puls (vgl. Abschnitt 4.5) würde ein solches Elektronensignal, bereits ohne Berücksichtigung der durch Elektronik verursachten Verzögerungen, unrealisierbare Messzeiten von 12 y bzw. 45 y erfordern. Photoabsorptionsquerschnitte von HBr bei 400 nm wurden in der Literatur nicht gefunden, sodass für diese Wellenlänge die vorangegangenen Abschätzungen nicht getroffen werden können.

Da die Dissoziationszeit von HBr mit 7 fs [137, 141, 143] deutlich unterhalb der Dauer von Pump- und Probepulsen liegt (vgl. Abschnitte 4.2.3 und 4.1.2), würde eine Untersuchung in dem hier beschriebenen Messaufbau ohnehin keinen detaillierten Einblick in die Dissoziationsdynamik liefern. Vielmehr wäre eine zeitaufgelöste Untersuchung in einem THz-Streaking-Aufbau, wie in Ref. [46] realisiert, von großem Interesse und könnte Aufschluss über verschiedene Zerfallsdynamiken liefern.

Insbesondere würde eine Anregung mit einer an unserer Hohe-Harmonischen-Quelle aktuell realisierbaren XUV-Photonenenergie um 86 eV eine Untersuchung der *Post-collision interaction (PCI)* (vgl. Abschnitt 2.2) der molekularen *Br MVV*-Augerelektronen mit den *Br 3d*-Photoelektronen ermöglichen [42]. Eine zeitaufgelöste Untersuchung der *Br MVV*-Augerzerfallsdynamik nach resonanter $3d \rightarrow 4\sigma^*$ -Anregung wäre ebenfalls von Interesse, da ein Echtzeit-Einblick in die Konkurrenz der molekularen und atomaren Augerzerfallsprozesse [141, 143] bestünde. Hierzu müsste anstelle des aktuell transmittierten XUV-Photonenenergie-Fensters von 85,5 eV-98,0 eV eine XUV-Photonenenergie um 71 eV [137] aus dem Harmonischenkamm herausgefiltert werden. Dass molekulare und atomare Augerlinien energetisch klar trennbar sind, zeigt der Literaturvergleich in Abbildung 5.28, insbesondere ist es jedoch aufgrund der Beobachtung atomarer Augerbeiträge in dem in Abbildung 5.26 gezeigten Spektrum zweifelsfrei. Vergleichbare Untersuchungen an *HCl* wurden kürzlich von Wenig et al. am Freie-Elektronen-Laser FLASH durchgeführt [144].

5.4. Aluminiumbromid

Abbildung 5.32 zeigt ein Photoelektronenspektrum von Aluminiumbromid (Al_2Br_6) in der Gasphase, aufgenommen bei einer XUV-Photonenenergie von 92,6 eV. Aluminiumbromid wurde kommerziell erworben (Sigma Aldrich) und ohne weitere Aufarbeitung für das Experiment verwendet. Für das gezeigte Spektrum erfolgte die Verdampfung des Feststoffes mit dem Molekularstrahlofen, Typ 2 (vgl. Abschnitt 3.5.2) bei einer Temperatur von 259 °C. Da Aluminiumbromid bei Kontakt mit Wasser eine stark exotherme Reaktion der Art (5.22) zeigt, wurde der Ofen unter Stickstoffatmosphäre befüllt und in abgeschlossenem Zustand in die Experimentierkammer transportiert.

Das Aluminiumbromid-Molekül ist ein Dimer, zusammengesetzt aus zwei $AlBr_3$ -Monomeren, die über zwei der sechs Bromatome verbunden sind, vgl. z.B. Ref. [145, Fig. 3] und s. Abbildung 5.32(b). Dies resultiert in zwei verschiedenen chemischen Umgebungen für die Bromatome; es wird zwischen endständigen und brückenbildenden Bromatomen unterschieden.



Abbildung 5.32.: (a) Photoelektronen- und Augerelektronenspektrum von Aluminiumbromid in der Gasphase, gemessen bei einer XUV-Photonenenergie von 92,6 eV. Die zugehörigen Flugzeitdaten wurden mit einer Zeitschrittweite von 0,2 ns aufgenommen. (b) Strukturmodell des Aluminiumbromid-Dimers (grau: Aluminium, rot: Brom). Erstellt mithilfe der Software Jmol.

Bei den prägnanten Strukturen bei 6,3 eV und 12,9 eV (entsprechend Bindungsenergien von 86,3 eV und 79,7 eV) handelt es sich um die Al 2p- und die Br 3d-Photolinien. Die Br 3d-Linie wird in einer spinbahnauflösenden Messung von Nugent-Glandorf et al. bei einer Bindungsenergie von 77,9 eV gemessen [13], Müller et al. messen für Al 2p und Br 3d Liniengruppen zwischen 82,0 und 83,3 eV, bzw. 75,4 und 78,9 eV [145]. Damit liegen die in dieser Arbeit festgestellten energetischen Positionen der Photolinien bei höheren Bindungsenergien als die Literaturwerte. Die Spin-Bahn-Aufspaltungen von 0,4 eV (Al 2p) [34, S. 1-2] und 1,05 eV (Br 3d) [134, 133], sowie die Aufspaltung der Br 3d-Linie durch die zwei unterschiedlichen chemischen Umgebungen können aufgrund der vergleichsweise großen XUV-Bandbreite unserer Hohe-Harmonischen-Quelle von 1,57 eV (vgl. Tabelle 5.3) nicht aufgelöst werden. Das Verhältnis des Al 2p-Peaks zum Br 3d-Peak ist konsistent mit dem Verhältnis der XUV-Ionisationsquerschnitte von 5 Mb bzw. 1,5 Mb für die Al 2p- bzw. die Br 3d-Unterschalen [107] sowie den stöchiometrischen Gewichtungen der Atome im Molekül.

Die breite Struktur zwischen 19 eV und 40 eV wird molekularen $Br \ MVV$ -Augerübergängen der Art $3d^{-1} \rightarrow 4p\sigma^{-2}$ und $3d^{-1} \rightarrow 4p\sigma^{-1}p\pi^{-1}$ zugeschrieben. Vorangegangene Messungen der $Br \ MVV$ -Augerstruktur in Aluminiumbromid existieren, nach Kenntnisstand der Autorin, in der Literatur nicht. Daher erfolgt die Zuordnung in Anlehnung an die Messungen von Hu et al. an der Alkalibromid-Reihe und HBr [140, Fig. 2] sowie Messungen von Wannberg et al. an HBr [121, Fig. 1], in denen die entsprechenden Übergänge bei Energien von <26 eV bis 44 eV (Hu, HBr und Alkalibromide)⁵, bzw. zwischen 19 eV und 37 eV (Wannberg, HBr) beobachtet werden. Eine klare energetische Trennung der $3d^{-1} \rightarrow 4p\sigma^{-2}$ - und $3d^{-1} \rightarrow 4p\sigma^{-1}p\pi^{-1}$ -Gruppen voneinander ist in Aluminiumbromid, wie auch in mehreren Alkalibromiden [140], nicht möglich. Die Breite der Struktur wird molekularen Effekten, wie Ligandenfeldaufspaltung, Schwingungs- und Rotationsaufspaltungen der an den Übergängen beteiligten Energieniveaus zugeschrieben. Diese Aufspaltungen werden nicht aufgelöst, und äußern sich daher in einer Verbreiterung der gemessenen Strukturen.

Die zwischen 40 eV und 57 eV befindlichen Strukturen werden Augerübergängen der Art $3d^{-1} \rightarrow 4p\pi^{-2}$ zugeordnet. Die Zuordnung erfolgt anhand der Messungen von Hu et al., die die $3d^{-1} \rightarrow 4p\pi^{-2}$ -Gruppe in *HBr* und den Alkalibromiden zwischen 41 eV und 50 eV beobachten [140, Fig. 1], und anhand einer Veröffentlichung von Spohr et al., die diese Gruppe in Brom-substituierten Methanen zwischen 38 eV und 51 eV messen [146, Fig. 3]. In Ref. [146] wird mit zunehmender Anzahl der Bromatome im Molekül $(CH_3Br...CBr_4)$ eine deutliche Verbreiterung der Augerlinien beobachtet, bis im Fall von CBr_4 keine Einzellinien mehr identifizierbar sind. Die in $CHBr_3$ beobachtete Augerstruktur [146] besitzt eine qualitative Ahnlichkeit mit der in dieser Arbeit in Al_2Br_6 gemessenen Struktur. Im Unterschied zu der hier gemessenen Struktur weist die CHBr₃-Augerstruktur allerdings auf dem breiten Maximum zusätzlich vier Einzelpeaks auf. Da es sich bei Aluminiumbromid um ein Dimer, $(AlBr_3)_2$, handelt, das sich aus zwei schwach gebundenen AlBr₃-Monomeren zusammensetzt, z.B. [147, 145], legt der Vergleich mit dem CHBr₃-Spektrum aus Ref. [146, Fig. 3] nahe, dass die Form der breiten Maxima hauptsächlich durch die Wechselwirkung der drei Bromatome miteinander, und weniger durch den Rest des Moleküls bestimmt wird.

Die 2p-Augerübergänge in atomarem Aluminium befinden sich zwischen 35 eV und 68 eV [148, 149]. Die zwei prominentesten Linien stammen von Übergängen der Art $2p^{-1} \rightarrow 3s^{-2}$, bzw. $2p^{-1} \rightarrow 3s^{-1}3p^{-1}$ [148] und liegen bei 50,22 eV und 56,89 eV. Sie könnten daher ebenfalls zu der in Aluminiumbromid zwischen 40 eV und 57 eV gemessenen Struktur beitragen. Da die Al-Atome im Al_2Br_6 -Molekül jeweils drei Valenzen besitzen, und sich somit alle *M*-Schalen-Elektronen in Bindungen befinden, ist jedoch davon auszugehen, dass dieser Beitrag stark unterdrückt ist [150].

Messungen des Maximums bei 70,3 eV existieren in der Literatur nicht. In Messungen an atomarem Brom bestimmen Nahon et al. die Bindungsenergien des 4s-Orbitals und der 4s-Satelliten zwischen 24,19 eV und 32,30 eV [110, Table III], in Messungen an HBrbeobachten Morin et al. den $4s\sigma$ -Hauptpeak bei einer Bindungsenergie von 24,4 eV und Satellitenstruktur bei höheren Bindungsenergien [141, Fig. 1a]. Unter Berücksichtigung der verwendeten XUV-Photonenenergie von 92,6 eV lässt dies darauf schließen, dass es sich bei der von uns zwischen den kinetischen Energien 64,2 und 72,1 eV beobachteten Struktur ebenfalls um Elektronen aus dem Br 4s-Orbital handelt, mit dem Hauptpeak bei 70,3 eV und einer Satellitenstruktur bei niedrigeren kinetischen Energien bis 64,2 eV.

Die breite Struktur zwischen 75,6 eV und 84,7 eV stimmt qualitativ mit den Al_2Br_6 -

⁵Die Spektren von Hu et al. werden nur für kinetische Energien von 26 eV-50 eV gezeigt, es ist jedoch in einigen Spektren (HBr, LiBr, KBr) deutlich erkennbar, dass die Augerstruktur nicht bei 26 eV endet.

Valenzspektren aus Ref. [151, Fig. 1] und Ref. [13, Fig. 9] überein, in denen vier Band-, bzw. Peak-Strukturen (A, B, C, D) bei Bindungsenergien von 10,8 eV - 17 eV, bzw. 10,5 eV - 19,5 eV beobachtet werden. Nugent-Glandorf et al. interpretieren die Strukturen in Anlehnung an die Interpretation von Lappert et al. [151]; es werden die nichtbindenen Valenzorbitale der endständigen Br-Atome (A), die Al 3p-Br 4p-Orbitale (B), die nicht-bindenden Valenzorbitale der brückenbildenden Br-Atome (C) und die Al 3s-Br 4p-Orbitale (D) unter Vorbehalt als Ursprungsorbitale zugeordnet.

Infolge der XUV-Bandbreite und der reduzierten experimentellen Auflösung bei hohen Elektronenenergien sind die Peaks A-D in unserem Valenzspektrum verbreitert und überlagern sich zu einer Struktur mit drei Maxima bei 82,6 eV, 81,1 eV und 78,3 eV. Die Maxima können den Peaks A (Bindungsenergie: 11,0 eV), C (Bindungsenergie: 14,9 eV), und D (Bindungsenergie: 17,5 eV) aus den Messungen von Nugent-Glandorf et al. zugeordnet werden. Den schwachen Peak B beobachten wir in unserer Messung nicht, dies ist vermutlich auf die starke Verbreiterung und Überlagerung mit den anderen Peaks zurückzuführen. Die relativen Höhenverhältnisse der Maxima weichen von den in Ref. [13] festgestellten ab, zeigen jedoch eine größere Ähnlichkeit mit den in Ref. [151] festgestellten Verhältnissen; eine mögliche Ursache für Abweichungen sind unterschiedliche XUV-Photoionisationsquerschnitte infolge der abweichenden XUV-Photonenenergien (Lappert: 21,21 eV, Nugent-Glandorf: 26 eV, unsere Messung: 92,6 eV).

5.4.1. Betrachtung zum erwarteten Effekt anhand von realistischen experimentellen Parametern

Im Folgenden soll die Eignung der Monomerisation des $(AlBr_3)_2$ -Dimers für die zeitaufgelöste Untersuchung im 267 nm- oder 400 nm-Pump/XUV-Probe-Schema beurteilt werden. Für Aluminiumbromid liegen keine vorangegangenen Studien zur Photodissoziation der Art

$$(AlBr_3)_2 \to 2 \ AlBr_3 \tag{5.24}$$

vor. Verschiedene Autoren berichten von der thermischen Dissoziation des Dimers [152, 147, 145], wobei in Ref. [147] eine Monomerisationsenthalpie von 1,2 eV angegeben wird. Müller et al. schlagen die Untersuchung des Prozesses in einem vis- oder UV-Pump/XUV-Probe-Experiment vor, und messen die chemischen Verschiebungen in den Al 2p- und Br 3d-Photolinien nach thermischer Monomerisation. Da in der Literatur keine Photoabsorptionsquerschnitte für 267 nm oder 400 nm vorliegen, ist eine Bestimmung des unter realistischen experimentellen Bedingungen zu erwartenden monomerisierten Anteils nicht möglich.

Sowohl für die kernnahen Niveaus als auch für den Valenzbereich sind die Monomer-Spektren bekannt, Refs. [145] und [152]. Die durch die Monomerisation zu erwartenden chemischen Verschiebungen oder Veränderungen im Spektrum können ebenfalls aus den Literaturdaten entnommen, bzw. bestimmt werden. Da die in Ref. [145] verwendeten XUV-Photonenenergien von 90 eV (Monomer) und 95 eV (Dimer) unserer Photonenenergie von 92,6 eV sehr ähnlich sind, ist auf dieser Grundlage eine zuverlässige Abschätzung des Anteils der $(AlBr_3)_2$ -Moleküle möglich, der mindestens monomerisiert werden muss, um an unserem Aufbau eine Änderung im Spektrum der Kernniveaus Al 2p und Br 3d zu beobachten, wenn die Statistik des Spektrums in Abbildung 5.32 (Gesamtelektronenzahl: 76513) vorausgesetzt wird. Für den Valenzbereich ist eine solche Abschätzung ebenfalls möglich, allerdings besitzt sie eine geringere Zuverlässigkeit (abweichende relative Höhenverhältnisse der Strukturen), da die in Ref. [152] verwendete Photonenenergie mit 21,21 eV stark von der von uns verwendeten Photonenenergie abweicht.

Da die Photolinien in unserer Messung durch die XUV-Bandbreite eine Verbreiterung erfahren, die eine Auflösung der Spin-Bahn-Aufspaltung, bzw. der Aufspaltung durch die verschiedenen chemischen Umgebungen der Bromatome (endständig/brückenbildend), verhindert, ist es für die Beurteilung der Sichtbarkeit von Veränderungen nötig, die chemischen Verschiebungen der gesamten Liniengruppen aus Ref. [145, Fig. 2] zu kennen.

Für Al 2p kann diese aus Ref. [145, Table 1] zu $\Delta_1 = 150$ meV entnommen werden. Dabei besitzen die Elektronen im Monomer eine höhere Bindungsenergie als im Dimer. Für Br 3d wird in Ref. [145, Table 1] zwischen den zwei im Dimer auftretenden chemischen Umgebungen unterschieden, daher kann die chemische Verschiebung der Gruppe nicht direkt entnommen werden. Um diese zu erhalten, werden die Br 3d-Liniengruppen aus Ref. [145, Fig. 2] digitalisiert und für beide Konfigurationen jeweils der energetische Schwerpunkt bestimmt. So ergibt sich eine chemische Verschiebung von $\Delta_2 = 23$ meV zwischen den beiden Liniengruppen, wobei die Elektronen im Monomer, wie im Fall von Al 2p, stäker gebunden sind als im Dimer. Wenn die Liniengruppen als Gesamtes betrachtet werden, fällt somit die Verschiebung der Br 3d-Linie deutlich geringer aus als die Verschiebung der Al 2p-Linie. Grund hierfür ist, dass die brückenbildenden Bromatome im Dimer eine höhere Bindungsenergie aufweisen als die endständigen, durch die die Verschiebung zu höheren Bindungsenergien beim Übergang zum Monomer (Eliminierung der Br-Brücken) teilweise kompensiert wird.

Um eine quantitative Vergleichbarkeit zu ermöglichen, werden die Monomer-Spektren aus Ref. [145, Fig. 2a] mit einem Gaußprofil der Form (5.5) gefaltet, das den Einfluss unserer experimentellen Gesamtauflösung $\Gamma_{exp,ges}$, vgl. Gleichung (5.3), auf die Linienbreite berücksichtigt. Für σ_{falt} ergibt sich, mit der von Müller et al. verwendeten Auflösung von $\Gamma_{lit} = 30$ meV, aus Gleichung (5.6) ein Wert von 0,95 eV. Das aus der Faltung resultierende Spektrum wird auf die Dimer-Linien im gemessenen Spektrum 5.32 skaliert, und mit einem Poisson-verteilten Fehler versehen, der den statistischen Fehler der Messung simuliert. Die resultierenden Al 2p- und Br 3d-Monomer-Linien werden, den oben ermittelten chemischen Verschiebungen Δ_1 und Δ_2 entsprechend, bei kinetischen Energien von 150 meV, bzw. 23 meV unterhalb der kinetischen Energien der gemessenen Dimer-Linien angesetzt. In Abbildung 5.33, oben, ist das resultierende Spektrum $N_{Monomer}$ (rote Kurve) im Vergleich zum gemessenen Dimer-Spektrum N_{Dimer} aus Abbildung 5.32 (blaue Kurve) gezeigt.

Um den Anteil der $(AlBr_3)_2$ -Dimere abzuschätzen, der zumindest monomerisiert werden muss, damit eine Veränderung im Spektrum der kernnahen Niveaus detektiert werden kann, wird die Differenz des gemessenen Dimer-Spektrums und des monomerisierten Vergleichsspektrums gebildet (vgl. Abbildung 5.33, unten). Das Differenzsignal N_{Diff} ist bei einer Energie von $E_{Diff,max} = 5,8$ eV maximal mit einem Wert von $N_{Diff,max} = 3620$ Elektronen. Das Elektronensignal des Dimer-Spektrums liegt bei der Energie $E_{Diff,max}$



Abbildung 5.33.: Oben: $(AlBr_3)_2$ -Dimer-Spektrum (blau) im Vergleich zu $AlBr_3$ -Monomer-Spektrum aus Ref. [145, Fig. 2] (rot). Die Daten aus [145, Fig. 2] wurden auf die in unserer Messung verwendete XUV-Photonenenergie von 92,6 eV umgerechnet, mit einem Gaußprofil gefaltet, das experimentelle Gesamtauflösung unseres Aufbaus berücksichtigt, auf die Elektronenzahl im gemessenen Dimer-Spektrum skaliert und mit einem Poisson-verteilten Fehler versehen, der den statistischen Fehler simuliert. Die chemischen Verschiebungen in Al 2p und Br 3d zwischen Monomer- und Dimer-Daten wurden entsprechend den Messungen von Müller et al. gesetzt [145], für Details s. Text. Unten: Differenz des Dimer-Spektrums (blaue Kurve) und des Monomer-Spektrums (rote Kurve).

be
i $N_0=2945$ Elektronen (vgl. Abbildung 5.33, oben, blaue Kurve).

Für ein Spektrum N_{sum} , in dem die $(AlBr_3)_2$ -Dimere zu einem Anteil δ in $AlBr_3$ -Monomere zerlegt sind, gilt (analog zu Gleichung (5.7)),

$$N_{sum} = (1 - \delta) \cdot N_{Dimer} + \delta \cdot N_{Monomer}.$$
(5.25)

Mit Gleichung (5.25) gilt für die Abweichung ΔN eines anteilig monomerisierten Spektrums N_{sum} von dem gemessenen Dimer-Spektrum N_{Dimer}

$$\Delta N = N_{Dimer} - N_{sum} = \delta \cdot (N_{Dimer} - N_{Monomer}) = \delta \cdot N_{Diff}.$$
 (5.26)

Eine Abweichung ΔN bei der Energie E kann detektiert werden, wenn sie den statistischen Fehler N_{Fehler} bei dieser Energie übersteigt. Da es sich bei dem Elektronensignal um eine Poisson-verteilte Messgröße handelt, gilt der Zusammenhang (5.13), wobei Ndie Anzahl der Elektronenzählungen im Dimer-Spektrum bei der Energie E bezeichnet. Mit den Gleichungen (5.26) und (5.13) folgt als notwendige Bedingung für den monomerisierten Anteil δ der Moleküle, ab dem eine Änderung ΔN im Spektrum detektierbar ist,

$$\delta \ge \frac{\sqrt{N}}{N_{Diff}}.\tag{5.27}$$

Die größte Abweichung zwischen den beiden Spektren bei $E_{Diff,max}$ wird als erstes detektierbar. Damit ergibt sich - bei einer Gesamtelektronenzahl von 76513 im Spektrum - für den mindestens erforderlichen, monomerisierten Anteil δ_{min} durch Einsetzen von $N_{Diff} = N_{Diff,max}$ und $N = N_0$ in Gleichung (5.27) ein Wert von 1,5 %.

Der Anteil an Dimeren, der bei dieser Gesamtelektronenzahl zumindest dissoziiert werden muss, um eine Änderung im Valenzspektrum zu detektieren, $\delta_{Val,min}$, wird auf die gleiche Art abgeschätzt. Zunächst wird die chemische Verschiebung der Valenzgruppe anhand von Refs. [152, Fig. 2b] und [151, Fig. 1, Mitte] bestimmt. Hierzu werden die Daten digitalisiert und die jeweiligen energetischen Schwerpunkte bestimmt. Es ergibt sich eine Verschiebung von $\Delta_3 = 0,4336$ eV, wobei die Valenzelektronen im Dimer stärker gebunden sind als im Monomer.

Anschließend wird das Literaturspektrum für das Monomer aus Ref. [152, Fig. 2b] mit einem Gaußprofil der Form (5.5) gefaltet, um den Einfluss unserer experimentellen Gesamtauflösung $\Gamma_{exp,ges}$ im Valenzbereich von 2,04 eV, vgl. Gleichung (5.4), auf die Linienbreite zu berücksichtigen. Für σ_{falt} ergibt sich aus Gleichung (5.6) mit der von Barker et al. verwendeten Auflösung $\Gamma_{lit} = 45$ meV ein Wert von 1,22 eV. Das gefaltete Spektrum wird auf die Elektronenanzahl in der entsprechenden Struktur des gemessenen Spektrums aus Abbildung 5.32 skaliert und mit einem Poisson-verteilten Fehler versehen, der den statistischen Fehler der Messung simuliert. Das resultierende Spektrum (rote Kurve) ist in Abbildung 5.34, oben, im Vergleich zum gemessenen Dimer-Spektrum (blaue Kurve) dargestellt. Das monomerisierte Vergleichsspektrum (rot) wird dabei auf der Energieachse, entsprechend der festgestellten Verschiebung Δ_3 , 0,4336 eV oberhalb des Dimer-Spektrums (blau) angesetzt. Als Vergleichsstruktur wird das Maximum etwas oberhalb von 78 eV verwendet.

In Abbildung 5.34, unten, ist die Differenz $N_{Diff,Val}$ der beiden Spektren aus Abbildung 5.34, oben, dargestellt. Wir können hieraus das maximale Differenzsignal $N_{Diff,Val,max}$ bei $E_{Diff,Val,max} = 82,3$ eV als 335 Elektronen bestimmen. Das Elektronensignal im gemessenen Dimer-Spektrum (blaue Kurve in Abbildung 5.34, oben) liegt für $E_{Diff,Val,max}$ ebenfalls bei $N_{0,Val} = 335$ Elektronen. Setzen wir in Gleichung (5.27) $N_{Diff} = N_{Diff,Val,max}$ und $N = N_{0,Val}$, erhalten wir für den Anteil $\delta_{Val,min}$, der zumindest monomerisiert werden muss, damit eine Änderung im Valenzspektrum detektiert werden kann, einen Wert von 5,5 %.

Um eine einfachere, praktische Abschätzung zu ermöglichen, soll zusätzlich zu δ_{min} und $\delta_{min,Val}$ jeweils eine normierte Angabe für δ gemacht werden, die angibt, welcher Anteil zumindest monomerisiert werden muss, um an unserem Aufbau innerhalb von einer Stunde Messzeit einen Effekt zu sehen. Zur Bestimmung dieser mindestens benötigten monomerisierten Anteile für den kernnahen und den Valenzbereich, $\delta_{min,n}$ und $\delta_{min,Val,n}$, soll zunächst die nach einer Stunde Messzeit zu erwartende Gesamtelektronenzahl $N_{ges,n}$ bestimmt werden. Diese ergibt sich aus der Elektronenzählrate (vgl. Tab. 4.3) und der Anzahl der Pulse pro Stunde mit einer Repetitionsrate von 1 kHz zu



Abbildung 5.34.: Oben: Valenzspektrum des (AlBr₃)₂-Dimers (blau) im Vergleich zu Valenzspektrum des AlBr₃-Monomers aus Ref. [152, Fig. 2b] (rot). Die Daten aus [152, Fig. 2b] wurden auf die in unserer Messung verwendete XUV-Photonenenergie von 92,6 eV umgerechnet, mit einem Gaußprofil gefaltet, das die experimentelle Gesamtauflösung unseres Aufbaus berücksichtigt, auf die Elektronenzahl im gemessenen Dimer-Spektrum skaliert und mit einem Poisson-verteilten Fehler versehen, der den statistischen Fehler simuliert. Die chemische Verschiebung zwischen Monomer- und Dimer-Daten wurden entsprechend den Messungen in Refs. [152, Fig. 2b] und [151, Fig. 1, Mitte] gesetzt, für Details s. Text. Unten: Differenz des Dimer-Spektrums (blaue Kurve) und des Monomer-Spektrums (rote Kurve).

$$N_{ges,n} = \text{Elektronenzählrate} \cdot \text{Anzahl Pulse pro Stunde}$$
$$= 0,09 \frac{\text{Elektronen}}{\text{Puls}} \cdot 1000 \frac{\text{Pulse}}{\text{Sekunde}} \cdot 60 \frac{\text{Sekunden}}{\text{Minute}} \cdot 60 \frac{\text{Minuten}}{\text{Stunde}}$$
$$= 324000 \frac{\text{Elektronen}}{\text{Stunde}}.$$
(5.28)

Mit der Gesamtelektronenzahl im gemessenen Spektrum von $N_{ges} = 76513$ und den Elektronenzahlen im gemessenen Spektrum $N_0 = 2945$ und $N_{0,Val} = 335$ bei den Energien, bei denen die Differenz zwischen Dimer-Spektrum (gemessen) und Monomer-Spektrum (Literatur) für den kernnahen Bereich, bzw. den Valenzbereich am größten ist (vgl. schwarze Kurven in Abbildungen 5.33 und 5.34), kann dann jeweils das im Dimer-Spektrum nach einer Stunde Messzeit zu erwartende Elektronensignal bestimmt werden. Für den kernnahen Bereich ergibt sich

$$N_{0,n} = \frac{N_{ges,n}}{N_{ges}} \cdot N_0 = 12471, \tag{5.29}$$

für den Valenzbereich folgt analog $N_{0,Val,n} = 1419$.

Das in Differenzkurven wie in Abbildungen 5.33, unten, und 5.34, unten, nach einer Stunde zu erwartende Maximalsignal $N_{Diff,max,n}$ (kernnaher Bereich), bzw. $N_{Diff,Val,max,n}$ (Valenzbereich), lässt sich ebenfalls analog zu Gleichung (5.32) berechnen. Für den kernnahen Bereich gilt

$$N_{Diff,max,n} = \frac{N_{ges,n}}{N_{qes}} \cdot N_{Diff,max} = 15329, \tag{5.30}$$

mit $N_{Diff,max} = 3620$. Entsprechend ergibt sich für den Valenzbereich $N_{Diff,Val,max,n} = 1419$ mit $N_{Diff,Val,max} = 335$.

Für die Anteile der Moleküle, die mindestens dissoziiert werden müssen, um nach einer Stunde eine Änderung im kernnahen, bzw. im Valenzspektrum zu beobachten, folgt damit analog zu Gleichung (5.27)

$$\delta_{min,n} \ge \frac{\sqrt{N_{0,n}}}{N_{Diff,max,n}} = 0,7 \%,$$
(5.31)

bzw.

$$\delta_{Val,min,n} \ge \frac{\sqrt{N_{0,Val,n}}}{N_{Diff,Val,max,n}} = 2,7\%.$$
(5.32)

Anhand von $\delta_{min,n}$ und $\delta_{Val,min,n}$ kann leicht beurteilt werden, ob eine Dissoziation mit 400 nm oder mit 267 nm für die Untersuchung der Monomerisierung von Aluminiumbromid im Pump-Probe-Schema sinnvoll ist, sobald Messungen für die Absorptionswirkungsquerschnitte bei diesen Wellenlängen vorliegen.

Die Dissoziationszeit des Dimers ist ebenfalls unbekannt, es ist aufgrund der Größe des Moleküls jedoch davon auszugehen, dass sie sich in einem Bereich bewegt, der mit den Pulsdauern von Pump- und Probepulsen gut abgerastert werden kann.

5.5. Wolframhexacarbonyl

Abbildung 5.35 zeigt ein Photoelektronenspektrum von Wolframhexacarbonyl ($W(CO)_6$) in der Gasphase, aufgenommen bei einer XUV-Photonenenergie von 90,2 eV. $W(CO)_6$ wurde kommerziell erworben (Sigma Aldrich) und ohne weitere Aufarbeitung im Experiment verwendet. Da bei der Handhabung von $W(CO)_6$ das giftige, farb- und geruchlose Gas Kohlenmonoxid (CO) freigesetzt werden kann, erfolgte die Befüllung des Molekularstrahlofens Typ 2 (vgl. Abschnitt 3.5.2) unter einem Abzug; Transport und Montage des Ofens in der Vakuumkammer erfolgten in abgeschlossenem Zustand. Für die Aufnahme des gezeigten Spektrums wurde das Molekül bei einer Temperatur von 120°C in die Gasphase gebracht (für die zugehörige Dampfdruckkurve vgl. Abbildung A.8 im Anhang).

Für Bindungsenergien > 60 eV (- 90 eV) wurden in der Literatur keine vorangegangenen photoelektronenspektroskopischen Messungen an $W(CO)_6$ gefunden. Messungen an ato-



Abbildung 5.35.: (a) Photoelektronen- und Augerelektronenspektrum von Wolframhexacarbonyl in der Gasphase, gemessen bei einer XUV-Photonenenergie von 90,2 eV. Die zugehörigen Flugzeitdaten wurden mit einer Zeitschrittweite von 0,2 ns aufgenommen. (b) Strukturmodell des Wolframhexacarbonyl-Moleküls (blau: Wolfram, grau: Kohlenstoff, rot: Sauerstoff). Erstellt mithilfe der Software Jmol.

marem W in der Gasphase liegen für keinen Energiebereich vor.

In der Region < 10 eV dominiert das Spektrometerartefakt (vgl. Abschnitt 3.5.1) die Messdaten derart, dass ein Erkennen etwaiger spektroskopischer Linien unmöglich ist. In Messungen an metallischem W wird das 5*s*-Niveau bei einer Bindungenergie von 75,6 eV beobachtet [153], was bei unserer XUV-Photonenenergie einer Elektronenenergie von 14,6 eV entspräche. Wir können daher annehmen, dass es sich bei der Struktur zwischen 14 eV und 18 eV um Elektronen aus dem W 5*s*-Orbital handelt.

In einer hochauflösenden Messung (experimentelle Gesamtauflösung $\leq 200 \text{ meV}$) an ebenfalls gasförmigem $W(CO)_6$ beobachten Hu et al. bei Bindungsenergien von etwa 43 eV bis 50 eV sowie von etwa 52 eV bis 57 eV W 4f-Satellitenstrukturen [154, Fig. 5]. Dies entspricht in unserer Messung kinetischen Energien von 40,2 eV bis 47,2 eV sowie 33,2 eV bis 38,2 eV. Bei Bindungsenergien von 42 eV bis 46 eV (entspricht in unserer Messung kinetischen Energien von 44,2 eV bis 48,2 eV), mit einem Maximum bei 43,85 eV, messen Hu et al. zudem einen breiten Peak, den sie der W 5 $p_{3/2}$ -Photolinie zuordnen [154, Fig.1 und Table 1]. Beschrieben wird in Ref. [154] auch die W 5 $p_{1/2}$ -Photolinie, die bei einer Bindungsenergie von \sim 53 eV detektiert wird (entspricht in unserer Messung einer kinetischen Energie von 37,2 eV).

Zu dem in Abbildung 5.35 zwischen 30,8 eV und 40,3 eV gemessenen breiten Maximum tragen demnach die von Hu et al. bei Bindungsenergien von 52 eV bis 57 eV beobachteten Satellitenstrukturen und die W 5 $p_{1/2}$ -Photolinie bei. Die von uns gemessenen Linien

sind gegenüber denen aus Ref. [154, Fig. 5] aufgrund der Bandbreite der verwendeten XUV-Strahlung von 1,57 eV verbreitert. Dies könnte eine mögliche Erklärung dafür sein, dass die gemessene Struktur auf jeder Seite etwa 2 eV breiter ist als die von Hu et al. detektierten Strukturen.

Auf Grundlage der obigen energetischen Zuordnungen kann zudem die zwischen kinetischen Energien von 40,3 eV und 48,0 eV (entspricht Bindungsenergien zwischen 42,2 eV und 49,9 eV) gemessene Struktur den in Ref. [154] bei Bindungsenergien von 43 eV bis 50 eV beobachteten Satellitenstrukturen und der W 5 $p_{3/2}$ -Linie zugeschrieben werden. Aufgrund der größeren XUV-Bandbreite sind die einzelnen Linien in unserer Messung verbreitert und werden nicht aufgelöst. Die resultierende Überlagerung der Einzelstrukturen führt zu dem breiten Maximum.

Bei den scharfen Linien bei 49,6 eV und 51,7 eV handelt es sich um die $W 4f_{5/2}$ - und die $W 4f_{7/2}$ -Photolinien. Die gemessenen Bindungsenergien liegen, unter Berücksichtigung der XUV-Photonenenergie von 90,2 eV, bei 40,6 eV ($W 4f_{5/2}$) und 38,5 eV ($W 4f_{7/2}$). Hu et al. bestimmen die Bindungsenergien dieser Linien zu 40,16 eV und 37,98 eV [154, Table 1]. Damit stimmen unsere Messergebnisse gut mit den Literaturwerten überein. Literaturwerte für die Spin-Bahn-Aufspaltung bewegen sich zwischen 2,16 eV [155, Table I], 2,165 eV [156, Table 1] und 2,18 eV [154, Table 1]. Die gemessene Spin-Bahn-Aufspaltung von 2,1 eV liegt damit nah an den Literaturwerten.

Zwischen Bindungsenergien von 15 eV und 41 eV beobachten Hu et al. vier breite Strukturen [154, Fig. 1], wovon die am stärksten gebundene Struktur dem CO 3σ -Orbital und die restlichen vier Strukturen *Shake-up*-Satelliten zugeschrieben werden. Die Maxima der Strukturen liegen bei Bindungsenergien von 35,29 eV (CO 3σ) sowie 30,34 eV, 27,06 eV, 23,63 eV und 20,06 eV (Satelliten) [154, Table 1]. In unserer Messung können diese Strukturen ebenfalls identifiziert werden, bei den kinetischen Energien 54,6 eV (CO 3σ) sowie 59,5 eV, 62,6 eV, 66,3 eV und 69,6 eV (Satelliten) (entspricht Bindungsenergien von 35,6 eV, 30,7 eV, 27,6 eV, 23,9 eV und 20,6 eV). Aufgrund der XUV-Bandbreite überlappt die CO 3σ -Linie stark mit der W 4f-Doppellinie.

Die von uns bei einer kinetischen Energie von 72,0 eV (Bindungsenergie: 18,2 eV) gemessene breite Linie ist eine Photolinie, die sich aus drei verschiedenen Beiträgen aus Molekülorbitalen der Art CO 4 σ [154] zusammensetzt. Diese werden in Ref. [154] bei Bindungsenergien 18,52 eV, 18,06 eV und 17,63 eV beobachtet; unsere experimentelle Gesamtauflösung in Photolinien reicht nicht aus, um die Einzelbeiträge aufzulösen, allerdings liegt das Maximum der Überlagerung der von Hu et al. gemessenen Einzelbeiträge mit einer Bindungsenergie von 17,7 eV nahe an dem hier gemessenen Maximum.

Die breite Linie bei einer kinetischen Energie von 75,2 eV (Bindungsenergie: 15,0 eV) wird in Ref. [154, Fig. 1] ebenfalls beobachtet, in Form von vier einzelnen Photobeiträgen von molekularen Orbitalen der Art $CO \ 1\pi \ und \ 5\sigma$ bei Bindungsenergien von 15,42 eV, 14,83 eV, 14,21 eV und 13,38 eV [154, Table 1]. Die Beiträge bei Bindungsenergien von 14,21 eV bis 15,42 eV addieren sich in Ref. [154] ebenfalls zu einer breiten Linie mit einem Maximum bei einer Bindungsenergie von 14,8 eV, was mit dem von uns gemessenen Maximum bei einer Bindungsenergie von 15,0 eV gut übereinstimmt. Den Beitrag bei

13,38 eV Bindungsenergie beobachten Hu et al. in Form einer separaten, an der Seite der Hauptlinie angesetzten Linie. In unserem Spektrum taucht dieser Beitrag in Form einer Schulter auf.

Die bei einer kinetischen Energie von 81,7 eV (Bindungsenergie: 8,5 eV) gemessene Linie kann der von Hu et al. bei einer Bindungsenergie von 8,57 eV gemessenen Photolinie zugeordnet werden und stammt aus einem Molekülorbital mit W 5*d*- und CO 2 π -Charakter [154, Table 1].

Es soll an dieser Stelle erwähnt werden, dass unser an gasförmigem $W(CO)_6$ gemessenes Spektrum eine große qualitative Ähnlichkeit mit dem von Drescher et al. an $W(CO)_6$ auf einer gekühlten Oberfläche gemessenen Spektrum [157] hat, welche auf die Ähnlichkeit der verwendeten XUV-Quellen zurückzuführen ist. Erwartungsgemäß treten die molekularen Strukturen in dem an der gasförmigen Probe gemessenen Spektrum deutlicher hervor als im Oberflächenspektrum.

5.5.1. Betrachtung zum erwarteten Effekt anhand von realistischen experimentellen Parametern

Auf Bestrahlung mit 267 nm reagiert Wolframhexacarbonyl durch Abspaltung einer Carbonylgruppe [158, 159, 160]

$$W(CO)_6 \xrightarrow{267 \ nm} W(CO)_5 + CO.$$
 (5.33)

Der Prozess läuft innerhalb von 195 fs ab, nach 1 ps wird eine weitere CO-Gruppe freigesetzt [160]. Damit liegen beide CO-Abspaltungen innerhalb des mit unserem Aufbau auflösbaren Zeitfensters. Um die darüber hinausgehende Eignung des Prozesses (5.33) für eine Untersuchung im 267 nm-Pump/XUV-Probe-Schema unter an unserem Aufbau realistischen experimentellen Bedingungen zu beurteilen, wird im Folgenden eine quantitative Abschätzung der Sichtbarkeit einer chemischen Verschiebung der W 4f-Photolinie vorgenommen.

Es liegt kein Referenzspektrum für den $W(CO)_5$ -Rest vor (ebensowenig für den $W(CO)_4$ -Rest). Ebenfalls unbekannt sind Werte für chemische Verschiebungen der W 4f-Photolinie, die aus der Spaltung der W-(CO)-Bindung gemäß (5.33) oder anderen CO-Abspaltungen resultieren. Daher wird die chemische Verschiebung der W 4f-Linie als Mittel verschiedener chemischer Verschiebungen des W 4f-Niveaus an Oberflächen abgeschätzt, die sich als Resultat der Aufspaltung von W - C-Bindungen ergeben. Der so aus Refs. [161, 162, 163, 164] erhaltene Näherungswert liegt bei $\Delta = 0,585$ eV.

Um die W 4f-Doppellinie separat von anderen, überlappenden Spektrumsbeiträgen (vgl. Abbildung 5.35) verschieben zu können, wird jeweils ein Gaußprofil an die Spin-Bahn-Komponenten angepasst. In Abbildung 5.36 sind die gemessene W 4f-Linie (blaue Kurve) und die um Δ dazu verschobenen Gaußprofile (rote Kurve) gezeigt. Die Gaußprofile sind mit einem Poisson-verteilten Fehler versehen, der den statistischen Fehler der Messung simuliert. Die verschobenen Gaußprofile werden im Folgenden als Referenzspektrum N_{ref} bezeichnet, das gemessene W 4f-Spektrum des $W(CO)_6$ -Moleküls aus Abbildung 5.35,

bzw. 5.36, als $N_{molekular}$.



Abbildung 5.36.: W 4*f*-Doppellinie des molekularen $W(CO)_6$ -Spektrums aus Abbildung 5.35 (blau) im Vergleich zu einem an die Messdaten angepassten Doppel-Gaußprofil, das um 0,585 eV zu höheren Energien verschoben und mit einem Poisson-verteilten Fehler versehen wurde (rot).

Ein Spektrum, in dem ein Anteil δ der $W(CO)_6$ -Moleküle dissoziiert ist, setzt sich wie in Gleichung (5.7) aus $N_{molekular}$ und N_{ref} zusammen. Der Photonenfluss pro 267 nm-Puls ist für realistische experimentelle Bedingungen durch Gleichung (5.9) gegeben. Mit einem Absorptionsquerschnitt für $W(CO)_6$ bei 267 nm von $\sigma_{267nm} = 1,5270 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{Molekül}$ [108] ergibt sich die Anzahl N_{abs} der im Schnitt von einem im Fokus befindlichen Molekül absorbierten 267 nm-Photonen gemäß Gleichung (5.8) zu

$$N_{abs} = 1,31 \frac{\text{Photonen}}{\text{Molekül}}.$$

Da $N_{abs} > 1$, kann es u.U. bereits zu Mehrfachionisationen der im Fokus befindlichen $W(CO)_6$ -Moleküle kommen. Ist dies der Fall, ist der initiierte Prozess nicht mehr klar definiert und der Photonenfluss J_{Photon} sollte reduziert werden. Ist dies nicht der Fall, können wir unter den in Abschnitt 5.1 beschriebenen Voraussetzungen davon ausgehen, dass der Anteil dissoziierter Moleküle bei $\delta = 1$ liegt. Gleichung (5.7) für den unter aktuellen experimentellen Bedingungen realistischen Anteil δ entspricht damit der in Abbildung 5.36 gezeigten roten Kurve. Im Vergleich zu dem rein molekularen gemessenen Spektrum (blaue Kurve) sollte demnach, sofern die obige Abschätzung der chemischen Verschiebung annähernd zutrifft, eine deutliche Änderung auftreten. Unabhängig von dieser konkreten Abschätzung der chemischen Verschiebung spricht dafür, dass auch vergleichsweise kleine Änderungen im Spektrum infolge der Dissoziation gut sichtbar sein sollten.

Abschließend soll für den in der aktuellen experimentellen Konfiguration dissoziierbaren Anteil $\delta = 100 \%$, wie in Abschnitt 5.1.4 beschrieben, die Elektronenzahl, N_{ges} , bestimmt werden, die mindestens benötigt würde, um eine Änderung im W 4f-Spektrum detektieren zu können. Hierfür wird die Differenz des molekularen Spektrums (Abbildung 5.36, blaue Kurve) und des dissoziierten Spektrums, das wir durch das verschobene Doppel-Gaußprofil annähern (Abbildung 5.36, rote Kurve), gebildet. Die Differenzkurve ist in Anhang A.3, Abbildung A.15 gezeigt. Es werden die maximale Differenz ΔN_{max} bei der Energie $E_{Diff,max}$, die Anzahl N_0 der Elektronen im anteilig dissoziierten Spektrum bei $E_{Diff,max}$ und die Gesamtzahl $N_{0,ges}$ der im Spektrum enthaltenen Elektronen bestimmt. Hieraus lassen sich mit Gleichungen (5.14) und (5.15) die für die Sichtbarkeit der Änderung zumindest benötigte Elektronenzahl N_{ges} ermitteln. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.7 zusammengefasst.

	$E_{Diff,max}$ (eV)	ΔN_{max}	N_0	$N_{0,ges}$	N	N_{ges}
W 4 <i>f</i> -Linie	50,4	400	2685	149329	46	2559

Tabelle 5.7.: Mindestelektronenzahl N_{ges} , die im Gesamtspektrum benötigt wird, damit im W 4f-Spektrum von $W(CO)_6$ eine Änderung infolge einer anteiligen Dissoziation (dissoziierter Anteil $\delta = 1$) sichtbar wird, sowie die für die Berechnung benötigten Parameter. Für die Definition der Parameter siehe Text, bzw. Abschnitt 5.1.4.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde, in Anlehnung an das in Ref. [13] beschriebene experimentelle Konzept, ein Messaufbau für zeitauflösende Photoelektronenspektroskopie an Molekülen in der Gasphase konzipiert und realisiert. Die Funktionalität des Aufbaus im zeitauflösenden Schema wurde gezeigt. Überdies wurden statische XUV-spektroskopische Messungen für eine Auswahl von Molekülen durchgeführt, wobei Teile der Spektren nach Kenntnisstand der Autorin in dieser Arbeit erstmalig gemessen wurden. Ein besonderer Fokus wurde auf die Beurteilung der Moleküle in Hinblick auf ihre Eignung für eine Untersuchung in zukünftigen, zeitauflösenden Anrege-Abfrage-Experimenten an der beschriebenen Messapparatur gelegt.

Als Nachweis der Funktionalität des Aufbaus im Pump-Probe-Schema wurden die 800 nm-Seitenbänder der *Ne* 2*s*- und *Ne* 2*p*-Linien in Abhängigkeit des Zeitversatzes zwischen 800 nm- und XUV-Puls vermessen. Die Vermessung der Seitenbänder konnte außerdem für eine obere Abschätzung der 800 nm-Pulsdauer direkt in der Wechselwirkungszone des Experiments genutzt werden (vgl. Abschnitt 4.4).

Der für die Erzeugung der Pumppulse bei 267 nm oder 400 nm entworfene und implementierte Aufbau zur Frequenzvervielfachung wurde hinsichtlich der bei 267 nm erreichten Pulsenergie und Pulsdauer charakterisiert [31] (vgl. Abschnitt 4.2).

Für die Evaporation der häufig in fester Form vorliegenden Moleküle wurden zwei unterschiedliche Molekularstrahlöfen entwickelt, die speziell für den Einsatz in photoelektronenspektroskopischen Messungen an einer Hohe-Harmonischen-Quelle ausgelegt sind (vgl. Abschnitt 3.5.2). Die Verwendung von bifilar-gegenläufigen Heizdrähten sorgt für eine direkte lokale Kompensation der durch die resistive Beheizung entstehenden Magnetfelder. In Kombination mit ausschließlich nicht-magnetisierbaren Materialien wird so eine quasi magnetfeldfreie Beheizung erzielt. Beide Modelle sind im Bereich der Austrittsöffnung so kompakt gehalten, dass sie sehr dicht an die Wechselwirkungszone gebracht werden können. Dies erlaubt die Erzeugung hoher Moleküldichten, und damit, trotz des im Vergleich zu andersartigen Quellen geringen XUV-Photonenflusses einer Harmonischen-Quelle (vgl. Abschnitt 4.1.2), die Vermessung von Molekülspektren innerhalb realisierbarer Messzeiten (vgl. Abschnitt 4.5).

Es wurde eine Auswahl von Molekülen vermessen, die in Tabelle 6.1, linke Spalte zusammengefasst ist, zuzüglich des in der Tabelle nicht aufgeführten Benzols. Außer für das in der Literatur sehr gut bekannte HBr, wurden für alle Moleküle ausgewählte Energiebereiche in dieser Arbeit erstmals photoelektronenspektroskopisch vermessen. Insbesondere sind dies die I NOO-Augergruppen in I_2 und die Br MNN-Augergruppen in $(AlBr_3)_2$, das Iodoform-Spektrum für Bindungsenergien > 16,4 eV, der Bereich mit Bindungsenergien > 18 eV in Iodbenzol, und > 60 eV in Wolframhexacarbonyl, sowie der Bereich mit Bindungsenergien > 30 eV in Benzol. Für Letzteres wurden zwei breite Strukturen bei Bindungsenergien von 38,4 eV und 58,4 eV gemessen, die theoretisch nicht vorhergesagt sind. Eine mögliche Ursache könnten Satellitenstrukturen der $2a_{1g}$ - und $2e_{1u}$ -Orbitale sein.

Molekül	Anregungswahrscheinlichkeit $\left(\frac{\%}{\text{Puls-Molekül}}\right)$	Mindestelektronenzahl
Iod	11,4	1832
Iodoform	57,6	1660
Iodbenzol	18,4	367
Bromwasserstoff	0,008	$1,9\cdot 10^{10}$
Aluminiumbromid	-	-
Wolframhexacarbonyl	100,0	2559

Tabelle 6.1.: Zusammenfassung der in Hinblick auf den erwarteten Effekt bei einer Untersuchung im Pump-Probe-Schema am hier vorgestellten Aufbau bewerteten Moleküle. Es sind die Anregungswahrscheinlichkeiten pro Puls und Molekül mit den aktuellen 267 nm-Pulsparametern (mittlere Spalte) und die für die Sichtbarkeit einer Änderung im Spektrum voraussichtlich benötigten Mindestelektronenzahlen (rechte Spalte) angegeben.

Ein wichtiges Ziel bei der Messung der Spektren war, zu beurteilen, wie geeignet die Dissoziation der Moleküle für eine Untersuchung im Pump-Probe-Schema am vorgestellten Aufbau ist. Der unter realistischen experimentellen Bedingungen im Spektrum zu erwartende Effekt wurde unter Verwendung von Literaturspektren der dissoziierten Bestandteile ermittelt: Um zu einer quantitativen Einschätzung zu gelangen, wurden die Literaturspektren, wie unter Abschnitt 5.1 beschrieben, angepasst, damit sie einem Spektrum aus einer Messung am hier vorgestellten Aufbau möglichst nahe kommen. Die erhaltenen Referenzspektren wurden anteilig mit den gemessenen molekularen Spektren überlagert, wobei der Anteil des dissoziierten Referenzspektrums am Gesamtspektrum anhand von gemessenen Werten für Fokusgröße und Pulsenergie und Wirkungsquerschnitten aus der Literatur bestimmt wurde (vgl. Tabelle 6.1, mittlere Spalte, für eine Zusammenfassung der Anregungswahrscheinlichkeiten). Anhand des Vergleichs der so erzeugten, anteilig dissoziierten Spektren mit den gemessenen, molekularen Spektren, konnten Bereiche im Spektrum, in denen infolge der Dissoziation eine besonders deutliche oder besonders interessante Anderung zu erwarten ist, identifiziert werden. Außerdem wurden die Elektronenzahlen bestimmt, die zumindest benötigt werden, um eine Änderung im Spektrum zu beobachten (vgl. Tabelle 6.1, rechte Spalte).

Für die iodhaltigen Moleküle traten deutliche Unterschiede zwischen anteilig dissoziiertem und molekularem Spektrum in den I 4*d*-Linien, der $N_{4,5}O_{2,3}O_{2,3}$ -Augerstrukur an der niederenergetischen Flanke der 4*d*-Linien, sowie im Bereich zwischen 17 eV und 25 eV auf, in dem in den anteilig dissoziierten Spektren scharfe, atomare Augerlinien der $N_{4,5}O_1O_{2,3}$ -Gruppe hervortreten. Der größte Unterschied liegt für Iod und Iodbenzol im Bereich der niederenergetischen Flanke der 4*d*-Linien, für Iodoform zwischen den molekularen 4*d*-Linien. Zunächst kann festgestellt werden, dass für alle drei Moleküle eine Untersuchung der Dissoziation im Pump-Probe-Schema mit den aktuellen experimentellen Parametern sehr gut möglich sein sollte. Aus Tabelle 6.1 ist zu entnehmen, dass für die Beobachtung einer Anderung im Iodbenzol-Spektrum die geringste Gesamtelektronenzahl benötigt wird. In Kombination mit einer guten Verdampfbarkeit, einer einfachen experimentellen Handhabung, sowie einer guten Kenntnis der für die Dissoziation erwarteten Zeitskala anhand von Literaturmessungen, macht dies Iodbenzol zu einem optimalen Probensystem für eine zeitaufgelöste Messung. I_2 besitzt zwar eine etwas geringere Anregungswahrscheinlichkeit, ansonsten sind die Voraussetzungen für eine Untersuchung im Pump-Probe-Experiment jedoch ähnlich gut wie für Iodbenzol. Aufgrund der Homonuklearität könnte die Untersuchung der Evolution der atomaren Augerlinien für verschiedene Kernabstände (entsprechend verschiedenen Zeitversätzen zwischen Pumpund Probepuls) von besonderem theoretischem Interesse sein. Iodoform besitzt aufgrund der drei Iodatome im Molekül eine sehr hohe Anregungswahrscheinlichkeit, allerdings ist dadurch auch die chemische Umgebung weniger klar definiert und die Sichtbarkeit der Anderungen im Spektrum skaliert nur mit einem Drittel der Anregungswahrscheinlichkeit. Für alle drei Moleküle könnte eine Erhöhung des Photonenflusses um einen Faktor vier eine in operando-Beobachtung der Änderungen im Spektrum ermöglichen.

Anhand der sehr kleinen Anregungswahrscheinlichkeit und der entsprechend hohen Mindestelektronenzahlen ist klar ersichtlich, dass eine Untersuchung der Dissoziation von HBr im hier vorgestellten Aufbau nicht sinnvoll ist. Allerdings ist der Prozess als solcher sehr interessant, und könnte in einem THz-Streaking-Aufbau, wie in Ref. [46] realisiert, untersucht werden. Von besonderem Interesse wäre hierbei die PCI der molekularen Br MVV-Augerelektronen mit Br 3d-Photoelektronen. Ebenfalls von Interesse wäre eine Untersuchung bei einer XUV-Photonenenergie von etwa 70 eV, da bei dieser Energie eine Anregung in einen dissoziativen Zustand erfolgt, und die Konkurrenz des atomaren und des molekularen Augerzerfalls in Echtzeit beobachtet werden könnte. Anhand der in dieser Arbeit vorgenommenen Auswertung ist klar, dass die atomaren Augerlinien energetisch bereits bei geringen atomaren Anteilen eindeutig von den molekularen Augerlinien trennbar wären (vgl. Abbildung 5.28). Es wurde zudem erfolgreich eine Methode zur Herstellung von HBr aus Al_2Br_6 und H_2O verwendet, die kleine Dosen erzeugt und die gefährliche und sicherheitstechnisch aufwändige direkte Handhabung des aggressiven Stoffes vermeidet (vgl. Gleichung 5.22).

Die Eignung der Monomerisation von $(AlBr_3)_2$ für eine Untersuchung im Pump-Probe-Experiment konnte nur schwer beurteilt werden, da keine Wirkungsquerschnitte bekannt sind. Basiered auf Literaturwerten für energetische Verschiebungen zwischen Photolinien im Dimer und im Monomer, wurden die Anregungswahrscheinlichkeiten berechnet, die zumindest nötig wären, um bei einer Messung am hier vorgestellten Aufbau Änderungen im kernnahen Spektrum (Al 2p und Br 3d) und im Valenzspektrum zu beobachten, wenn die gleiche Statistik wie in der statischen Messung am Dimer vorausgesetzt wird. Es ergaben sich zumindest benötigte Anregungswahrscheinlichkeiten von 1,5 % und 5,5 %, für den kernnahen, bzw. den Valenzbereich. Ausgehend von der gemessenen Elektronenzählrate wurden zusätzlich die Anregungswahrscheinlichkeiten berechnet, die zumindest benötigt würden, um innerhalb einer Messzeit von einer Stunde eine Änderung im Spektrum zu beobachten. Für den kernnahen Bereich liegt diese Anregungswahrscheinlichkeit bei 0,7 %, für den Valenzbereich bei 2,7 %. Anhand dieser Werte kann leicht beurteilt werden, ob eine zeitaufgelöste Messung im hier beschriebenen Aufbau sinnvoll ist, sobald Messungen der Wirkungsquerschnitte bei den verfügbaren Anregungswellenlängen vorliegen.

Für $W(CO)_6$ konnte die infolge der Dissoziation zu erwartende chemische Verschiebung der W 4f-Linien nicht bestimmt werden, da kein Literaturspektrum für den Rest $W(CO)_5$ vorliegt. Daher wurde eine Verschiebung anhand von verschiedenen Literaturwerten für die aus dem Aufbrechen einer W - C-Bindung resultierende chemische Verschiebung abgeschätzt. Die W 4f-Linien wurden mit einem Doppel-Gaußprofil annähert, welches anschließend mit statistischem Rauschen versehen, und um die abgeschätzte Verschiebung gegen die im $W(CO)_6$ -Molekül gemessenen Linien verschoben wurde. Aufgrund des hohen Wirkungsquerschnittes (vgl. Tabelle 5.1), ergibt sich für unsere experimentellen Parameter ein dissoziierter Anteil von 100 % (vgl. Tabelle 6.1) und damit eine sehr gute Sichtbarkeit der Änderung. Für die abgeschätzte chemische Verschiebung liegt die für den Nachweis mindestens benötigte Elektronenzahl in einer vergleichbaren Größenordnung wie die für den kernnahen Bereich von Iod und Iodoform bestimmten Zahlen. Da auch die Zeitskala der Dissoziation gut bekannt, und die experimentelle Handhabung vergleichsweise einfach ist, ist Wolframhexacarbonyl für eine Untersuchung im Pump-Probe-Schema ebenfalls gut geeignet.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass der vorgstellte Aufbau in zeitaufgelösten Messungen funktional, und für die Photoelektronenspektroskopie von komplexen Molekülen an einer Hohen-Harmonischen-Quelle im Labor geeignet ist. Verschiedene molekulare XUV-Spektren wurden erstmals gemessen. In der vorgenommenen Auswertung wurden insbesondere Iodbenzol, Iod, und Wolframhexacarbonyl als sehr gut geeignete Kandidaten für zukünftige zeitaufgelöste Messungen identifiziert. Zukünftige Anstrengungen werden sich vorrangig auf die zeitaufgelöste Vermesssung dieser Proben konzentrieren. Für die Auswertung der zeitaufgelösten Daten wäre eine Verifizierung der in Ref. [46] festgestellten Pulsdauer der XUV-Pulse von Interesse. Möglichkeiten zur Verbesserung und Erweiterung des vorgestellten Aufbaus sind die Implementierung einer kompletten Vakuumeinhausung des Pump-Strahlweges für längerfristig stabile Bedingungen, die Implementierung eines Kompressors vor der Frequenzkonversion, um die auf dem Strahlweg angesammelte Dispersion auszugleichen, und so höhere Flussdichten der Anregungsphotonen in der Wechselwirkungszone zu erhalten, sowie eine Verkürzung der Fokussierung der Pumppulse, um die Flussdichten so weit zu erhöhen, dass Änderungen im Spektrum durch Dissoziation auch direkt im experimentellen Betrieb beobachtet werden können. Diese Modifikationen sollten eine Vermessung auch komplizierterer Probensysteme mit niedrigeren Dampfdrücken ermöglichen. Interessante Probensysteme wären hier beispielsweise Porphyrine oder Quinolate. Längerfristig betrachtet könnte auch das direkt biologisch relevante Cobalamin (Vitamin B12) ein mögliches Untersuchungsobjekt sein.

A. Anhang

A.1. Xenon



Abbildung A.1.: Ausschnitt des Photoelektronen- und Augerelektronenspektrums von Xenon, aufgenommen bei einer XUV-Photonenenergie von 90,9 eV. Für das gesamte Spektrum inklusive des Valenzbereichs, vgl. Abbildung 4.13.

In Abbildung A.1 ist das in Abbildung 4.13 gezeigte Xenon-Spektrum noch einmal für den Energiebereich von 5 eV-40 eV abgedruckt und mit einer Nummerierung der NOO-Augerlinien versehen. Mit einer XUV-Photonenenergie von 90,9 eV erfolgte die Anregung innerhalb des 1964 erstmals von Ederer beschriebenen breiten Absorptionsmaximums um 99,5 eV [165].

Das Hauptmerkmal des Xenon-Spektrums in Abbildung 4.13 ist die prägnante $4d_{5/2}/4d_{3/2}$ -Doppellinie bei 21,4 eV und 23,4 eV. Die natürlichen Linienbreiten der 4*d*-Doppellinie wurden in Ref. [166] zu $(0, 289 \pm 0, 0012)$ eV und $(0, 262 \pm 0, 009)$ eV für $4d_{3/2}$ und $4d_{5/2}$ ermittelt, gemessen mit Synchrotronstrahlung bei einer Photonenenergie von 94 eV, King et al. messen mit EII einen kleineren Wert von 0,13 eV [167]. Die hier gemessene größere Linienbreite ist bedingt durch die Bandbreite der anregenden XUV-Strahlung und die Instrumentenauflösung von etwa 200 meV. Das augenscheinliche Verhältnis der beiden Linien (*branching ratio*) liegt bei 0,84, und weicht damit von dem in Ref. [166] bei 90,9 eV gemessenen Wert von 1,315 ab. Diese Abweichung liegt in der Überlagerung der $4d_{3/2}$ -Linie mit der Augerlinie bei 21,44 eV begründet (auch von Cutler et al. in Ref. [4] beobachtet).

Die 4d-Doppellinie ist zu beiden Seiten von NOO-Augerlinien umgeben. Wie bereits unter 4.3 erwähnt, wurden diese in Ref. [92] mit einer energetischen Auflösung $E/\Delta E = 1800$ vermessen und interpretiert. Die Augergruppe im Energiebereich von 29,7 eV bis 36,2 eV resultiert aus Zerfällen der Art $N_4O_{2,3}O_{2,3}$, bzw. $N_5O_{2,3}O_{2,3}$, d.h. das initiale Loch entsteht in der $4d_{3/2}$ - (N_4) oder der $4d_{5/2}$ -Schale (N_5) und die Auffüllung und Emission erfolgen aus der $5p_{1/2}$ - (O_2) oder der $5p_{3/2}$ -Schale (O_3) (vgl. Abschnitt 2.2). Daher bilden viele Linien aus dieser Augergruppe Paare, deren energetischer Abstand der Spin-Orbit-Aufspaltung der 4d-Doppellinie (2,0 eV) entspricht und die im Endzustand die gleiche Drehimpulskonfiguration besitzen. Solche Paare sind die Linien 1 und 3 $({}^{3}P_{0})$, die Linien 2 und 5 (${}^{3}P_{2}$), die Linien 4 und 7 (${}^{1}D_{2}$), sowie die Linien 8 und 9 (${}^{1}S_{0}$), vgl. Abbildung A.1. Zusätzlich befindet sich in dieser Gruppe die Linie 6, die aus einem $N_5O_{2,3}O_{2,3}$ -Zerfall resultiert und zu der Drehimpulskonfiguration ${}^{3}P_{1}$ gehört. Eine weitere Augerliniengruppe im Energiebereich von 19,45 eV bis 24,03 eV resultiert aus Zerfällen der Art $N_4O_1O_{2.3}$, bzw. $N_5O_1O_{2,3}$. Auch in dieser Gruppe treten Paarungen auf, die sich in der Schale des Initiallochs unterscheiden, allerdings die gleiche Drehimpulskonfiguration im Endzustand besitzen. Für die Drehimpulskonfiguration ${}^{1}P_{1}$ handelt es sich dabei um die Linien 10 und 11. Ein weiteres Linienpaar, das zu der Drehimpulskonfiguration ${}^{3}P_{2}$ gehört, sowie eine Einzellinie mit der Drehimpulskonfiguration ${}^{3}P_{1}$ liegen innerhalb der 4*d*-Doppellinie und sind aufgrund ihrer geringen Intensität hier nicht zu erkennen. Die Linien 13 und 16 resultieren aus einem $N_{4.5}O_1O_1$ -Zerfall und gehören zu einer Endzustandskonfiguration ${}^{1}S_{0}$. Die Linienpaare 12 und 14, 15 und 17, sowie 18 und 19 weisen ebenfalls die Spin-Orbit-Aufspaltung auf. Sie sind das Resultat von Augerübergängen, die mit einem gleichzeitigen Shake-up einhergehen (vgl. Abschnitt 2.2).

Die partiellen Wirkungsquerschnitte der 5*s*- und 5*p*-Photoionisation sind durch Kopplung mit der 4*d*-Riesenresonanz ebenfalls erhöht [168, S. 17]. Neben der 5*s*-Hauptlinie sind in Abbildung 4.13 auch 5*s*-Satelliten sichtbar. Zudem tauchen starke Beiträge der Stickstoff-2*s*- und 2*p*-Orbitale aus dem Stickstoff-Restgasanteil im Spektrum auf.

A.2. Dampfdruckkurven der untersuchten Proben



Abbildung A.2.: Dampfdruckkurve von molekularem Iod. Durch die aus Ref. [33] entnommenen Datenpunkte wurde ein Exponentialfit gelegt.



Abbildung A.3.: Dampfdruckkurve von Iodoform. Durch die aus Ref. [33] entnommenen Datenpunkte wurde ein Exponentialfit gelegt.



Abbildung A.4.: Dampfdruckkurve von Iodbenzol. Durch die aus Ref. [33] entnommenen Datenpunkte wurde ein Exponentialfit gelegt.



Abbildung A.5.: Dampfdruckkurve von Benzol. Durch die aus Ref. [33] entnommenen Datenpunkte wurde ein Exponentialfit gelegt.


Abbildung A.6.: Dampfdruckkurve von Bromwasserstoff. Durch die aus Ref. [33] entnommenen Datenpunkte wurde ein Exponentialfit gelegt.



Abbildung A.7.: Dampfdruckkurve von Aluminiumbromid. Durch die aus Ref. [169] entnommenen Datenpunkte wurde ein Exponentialfit gelegt.



Abbildung A.8.: Dampfdruckkurve von Wolframhexacarbonyl. Durch die aus Ref. [170] entnommenen Datenpunkte wurde ein Exponentialfit gelegt.

A.3. Differenzkurven



Abbildung A.9.: Differenz des gemessenen Iod-Spektrums im Bereich < 40 eV (Abbildung 5.5, blau) und des zu einem Anteil von 11,4 % dissoziierten Referenzspektrums (Abbildung 5.5, rot). Die maximale Differenz liegt bei einer Energie von 30,0 eV und beträgt 3065 Elektronenzählungen. Das Minimum bei 35 eV resultiert aus einem minimalen Versatz der beiden Spektren gegeneinander, der sich entlang der Flanke des 4d-Profils aufsummiert, und hat keine physikalische Entsprechung im Spektrum, vgl. Abbildung 5.5.



Abbildung A.10.: Differenz des gemessenen Iod-Valenzspektrums (Abbildung 5.8(a), blau) und des zu einem Anteil von 11,4 % dissoziierten Referenzspektrums (Abbildung 5.8(a), rot). Die maximale Differenz liegt bei einer Energie von 82,8 eV und beträgt 65 Elektronenzählungen.



Abbildung A.11.: Differenz des gemessenen Iodoform-Spektrums im Bereich < 40 eV (Abbildung 5.12, blau) und des zu einem Anteil von 57,6 % dissoziierten Referenzspektrums (Abbildung 5.12, rot). Die maximale Differenz liegt bei einer Energie von 33,8 eV und beträgt 1055 Elektronenzählungen. Das benachbarte Minimum bei 35 eV, wie auch das Maximum bei 32 eV, resultieren aus einem minimalen Versatz der beiden Spektren gegeneinander, der sich entlang der Flanken des 4*d*-Profils aufsummiert, und haben keine physikalischen Entsprechungen im Spektrum, vgl. Abbildung 5.12.



Abbildung A.12.: Differenz des gemessenen Iodoform-Valenzspektrums (Abbildung 5.15(a), blau) und des zu einem Anteil von 57,6 % dissoziierten Referenzspektrums (Abbildung 5.15(a), rot). Die maximale Differenz liegt bei einer Energie von 79,4 eV und beträgt 30 Elektronenzählungen.



Abbildung A.13.: Differenz des gemessenen Iodbenzol-Spektrums im Bereich < 40 eV (Abbildung 5.19, blau) und des zu einem Anteil von 18,4 % dissoziierten Referenzspektrums (Abbildung 5.19, rot). Die maximale Differenz liegt bei einer Energie von 31,5 eV und beträgt 5325 Elektronenzählungen.



Abbildung A.14.: Differenz des gemessenen Iodbenzol-Valenzspektrums (Abbildung 5.22(a), blau) und des zu einem Anteil von 18,4 % dissoziierten Referenzspektrums (Abbildung 5.22(a), rot). Die maximale Differenz liegt bei einer Energie von 77,8 eV und beträgt 250 Elektronenzählungen.



Abbildung A.15.: Differenz der gemessenen W 4f-Doppellinie in molekularem $W(CO)_6$ (Abbildung 5.36, blau) und eines an die Messdaten angepassten Doppel-Gaußprofils, das um 0,585 eV zu höheren Energien verschoben und mit einem Poisson-verteilten Fehler versehen wurde (Abbildung 5.36, rot). Die maximale Differenz liegt bei einer Energie von 50,4 eV und beträgt 400 Elektronenzählungen.

Literaturverzeichnis

- [1] K. Siegbahn. ESCA: Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy. Almqvist & Wiksells, 1967.
- [2] U. Gelius. Binding Energies and Chemical Shifts in ESCA. *Physica Scripta*, 9:133, 1974.
- [3] J. Johnson, J. N. Cutler, G. M. Bancroft, Y. F. Hu, and K. H. Tan. High-resolution photoabsorption and photoelectron spectra of bromine-containing molecules at the Br 3d edge: the importance of ligand field splitting. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 30:4899, 1997.
- [4] J. N. Cutler, G. M. Bancroft, and K. H. Tan. Ligand-field splittings and corelevel linewidths in I 4d photoelectron spectra of iodine molecules. J. Chem. Phys., 97:7932, 1992.
- [5] F. J. Himpsel. Photon-in photon-out soft X-ray spectroscopy for materials science. *physica status solidi b*, 248:292, 2011.
- [6] A. H. Zewail. Femtochemistry Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond, Vol. I and II. World Scientific, New Jersey, Singapore, 1994.
- [7] A. H. Zewail. Femtochemistry: Atomic-scale dynamics of the chemical bond. J. Phys. Chem. A, 104:5660, 2000.
- [8] M. Drescher. Time-Resolved ESCA: a Novel Probe for Chemical Dynamics. Z. Phys. Chem., 218:1147, 2004.
- [9] A. McPherson, G. Gibson, H. Jara, U. Johann, T. S. Luk, I. A. McIntyre, K. Boyer, and C. K. Rhodes. Studies of multiphoton production of vacuum-ultraviolet radiation in the rare gases. J. Opt. Soc. Am. B, 4:595, 1987.
- [10] R. Kalms. Eine lasergestützte Apparatur für Experimente zum magnetischen Lineardichroismus in der Photoemission. Dissertation, Universität Hamburg, 2010.
- [11] B. Schütte. Laser-based terahertz-field-driven streak camera for the temporal characterization of ultrashort processes. Dissertation, Universität Hamburg, 2011.
- [12] L. Nugent-Glandorf. Time resolved photoelectron spectroscopy with ultrafast soft x-ray light. Dissertation, University of Colorado, 2001.
- [13] L. Nugent-Glandorf, M. Scheer, D. A. Samuels, V. Bierbaum, and S. R. Leone. A laser-based instrument for the study of ultrafast chemical dynamics by soft xray-probe photoelectron spectroscopy. *Review of Scientific Instruments*, 73:1875, 2002.

- [14] J.-C. Diels and W. Rudolph. Ultrashort Laser Pulse Phenomena. Elsevier, Burlington, USA, 2006.
- [15] C. Rullière (ed.). Femtosecond Laser Pulses Principles and Experiments. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 1998.
- [16] G. New. Introduction to Nonlinear Optics. Cambridge University Press, New York, USA, 1st edition, 2011.
- [17] A. M. Weiner. Ultrafast Optics. John Wiley & Sons, Inc., USA, 2009.
- [18] R. W. Boyd. Nonlinear Optics. Academic Press, USA, 2008.
- [19] B. A. E. Saleh and M. C. Teich (eds.). Fundamentals of Photonics. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA, 2nd edition, 2007.
- [20] D. N. Nikogosyan. Beta Barium Borate. Applied Physics A, 52:359, 1991.
- [21] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich. Generation of optical harmonics. *Phys. Rev. Lett.*, 7:118, 1961.
- [22] J. E. Midwinter and J. Warner. The effects of phase matching method and of uniaxial crystal symmetry on the polar distribution of second-order non-linear optical polarization. *Brit. J. Appl. Phys.*, 16:1135, 1965.
- [23] M. Nisoli, S. De Silvestri, and O. Svelto. Generation of high energy 10 fs pulses by a new pulse compression technique. *Appl. Phys. Lett.*, 68:2793, 1996.
- [24] J. E. Rothenberg and D. Grischkowsky. Observation of the formation of an optical intensity shock and wave breaking in the nonlinear propagation of pulses in optical fibers. *Phys. Rev. Lett.*, 62:531, 1989.
- [25] W. H. Knox, R. L. Fork, M. C. Downer, R. H. Stolen, C. V. Shank, and J. A. Valdmanis. Optical pulse compression to 8 fs at a 5-kHz repetition rate. *Applied Physics Letters*, 46:1120, 1985.
- [26] P. L. Kelley. Self-focusing of optical beams. Phys. Rev. Lett., 15:1005, 1965.
- [27] G. Fibich and A. L. Gaeta. Critical power for self-focusing in bulk media and in hollow waveguides. Opt. Lett., 25:335, 1999.
- [28] A. Börzsönyi, Z. Heiner, A. P. Kovács, M. P. Kalashnikov, and K. Osvay. Measurement of pressure dependent nonlinear refractive index of inert gases. *Optics Express*, 18:25847, 2010.
- [29] W. M. Wood, C. W. Siders, and M. C. Downer. Measurement of femtosecond ionization dynamics of atmospheric density gases by spectral blueshifting. *Phys. Rev. Lett.*, 67:3523, 1991.
- [30] A. B. Fedotov, E. E. Serebryannikov, and A. M. Zheltikov. Ionization-induced blueshift of high-peak-power guided-wave ultrashort laser pulses in hollow-core photoniccrystal fibers. *Phys. Rev. A*, 76:053811, 2007.

- [31] M. Hornig. Pulsdauerbestimmung ultrakurzer Lichtpulse mit nichtlinearer Autokorrelation dritter Ordnung bei 266 nm Wellenlänge. Masterarbeit, Universität Hamburg, 2015.
- [32] K. Naganuma, K. Mogi, and H. Yamada. General method for ultrashort light pulse chirp measurement. *IEEE Journal of quantum electronics*, 25:1225, 1989.
- [33] D. R. Lide (ed.). CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL, USA, 90th edition, Internet Version 2010.
- [34] A. C. Thompson (ed.). X-Ray Data Booklet. TODO, TODO, 3rd edition, 2009.
- [35] G. Moretti. Auger parameter and Wagner plot in the characterization of chemical states by X-ray photoelectron spectroscopy: a review. J. Elec. Spec. Rel. Phen., 95:95, 1998.
- [36] U. Becker and D.A. Shirley. VUV and Soft X-Ray Photoionization. Plenum Press, New York, USA, 1996.
- [37] M. Ohno and G. A. van Riessen. Hole-lifetime width: a comparison between theory and experiment. J. Elec. Spec. Rel. Phen., 128:1, 2003.
- [38] J. J. Vrakking and F. Meyer. Electron-impact-ionization cross sections of inner shells measured by Auger-electron spectroscopy. *Phys. Rev. A*, 9:1932, 1974.
- [39] M. O. Krause and T. A. Carlson. Charge Distributions of Krypton Ions Following Photo-Ionization in the *M* Shell. *Phys. Rev.*, 149:52, 1966.
- [40] G. Herzberg. Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, USA, 2nd edition, 1950, reprint of 1989.
- [41] G. Herzberg. Molecular Spectra and Molecular Structure III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, USA, 2nd edition, 1950, reprint of 1991.
- [42] M. K. Odling-Smee, E. Sokell, A. A. Wills, and P. Hammond. Observation of post-collision interaction (PCI) in HBr using two-dimensional photoelectron spectroscopy. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 32:2529, 1999.
- [43] R. B. Barker and H. W. Berry. Electron energy distributions from ionizing collisions of helium and neon ions with helium. *Phys. Rev.*, 13:503, 1966.
- [44] P. J. Hicks, S. Cvejanovic, J. Comer, F. H. Read, and J. M. Sharp. Displacements of electron ejection energies in near-threshold excitation of autoionizing levels of helium by electron impact. *Vacuum*, 24:673, 1974.
- [45] T. Aberg. Unified theory of Auger emission. *Physica Scripta*, T41:71, 1992.
- [46] R. Brannath. Zeitliche Verteilung von Auger-Elektronen-Wellenpaketen aus der Photoionisation von Atomen. Dissertation, Universität Hamburg, 2016.

- [47] L. V. Keldysh. Ionization in the field of a strong electromagnetic wave. Soviet Physics JETP, 20:1307, 1965.
- [48] G. Petite, P. Agostini, and H. G. Muller. Intensity dependence of non-perturbative above-threshold ionization spectra - experimental-study. J. Phys. B.: At. Mol. Phys., 21:4097, 1988.
- [49] P. B. Corkum. Plasma Perspective on Strong-Field Multiphoton Ionization. Phys. Rev. Lett., 71:1994, 1993.
- [50] J. Wildenauer. Generation of the ninth, eleventh and fifteenth harmonics of iodine laser radiation. J. Appl. Phys., 62:41, 1987.
- [51] M. Ferray, A. L'Huillier, X. F. Li, L. A. Lompre, G. Mainfray, and C. Manus. Multiple-harmonic conversion of 1064 nm radiation in rare gases. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 21:L31, 1988.
- [52] T. Popmintchev, M.-C. Chen, P. Arpin, S. Brown, S. Alisauskas, G. Andriukaitis, T. Balciunas, O. D. Mücke, A. Pugzlys, A. Baltuska, B. Shim, S. E. Schrauth, A. Gaeta, C. Hernández-García, L. Plaja, A. Becker, A. Jaron-Becker, M. M. Murnane, and H. C. Kapteyn. Bright coherent ultrahigh harmonics in the keV x-ray regime from mid-infrared femtosecond lasers. *Science*, 336:1287, 2012.
- [53] E. Seres, J. Seres, and C. Spielmann. X-ray absorption spectroscopy in the keV range with laser generated high harmonic generation. *Appl. Phys. Lett.*, 89:181919– 3, 2006.
- [54] K. Zhao, Q. Zhang, M. L. Chini, Y. Wu, X. I. Wang, and Z. Chang. Tailoring a 67 attosecond pulse through advantageous phase-mismatch. Opt. Lett., 37:3891, 2012.
- [55] W. Becker, S. Long, and J. K. McIver. Higher-harmonic production in a model atom with short-range potential. *Phys. Rev. A*, 41:4112, 1990.
- [56] A. l'Huillier, M. Lewenstein, P. Salières, P. Balcou, J. Larsson, and C.-G. Wahlström. High-order harmonic-generation cutoff. *Phys. Rev. A*, 48:R3433, 1993.
- [57] M. Lewenstein, Ph. Balcou, M. Yu. Ivanov, A. l'Huillier, and P. B. Corkum. Theory of high-harmonic generation by low-frequency laser fields. *Phys. Rev. A*, 49:2117, 1994.
- [58] M. Wieland. Entwicklung hochauflösender röntgenoptischer Verfahren für Hohe-Harmonische-Strahlung im extrem ultravioletten Spektralbereich. Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2004.
- [59] T. Brabec (ed.). Strong Field Laser Physics. Springer, New York, USA, 2008.
- [60] P. Balcou, P. Salières, A. L'Huillier, and M. Lewenstein. Generalized phasematching conditions for high harmonics: The role of field-gradient forces. *Phys. Rev. A*, 55:3204, 1997.
- [61] W. Demtröder. Atoms, Molecules and Photons An Introduction to Atomic, Molecular- and Quantum-Physics. Springer, Deutschland, 2006.

- [62] P. R. Bunker and P. Jensen. The fundamentals of molecular symmetry. Taylor & Francis, UK, 2011.
- [63] I. V. Hertel and C.-P. Schulz. Atome, Moleküle und optische Physik 1. Springer-Verlag GmbH Deutschland, Berlin, Deutschland, 2nd edition, 2017.
- [64] I. V. Hertel and C.-P. Schulz. Atome, Moleküle und optische Physik 2. Springer-Verlag GmbH Deutschland, Berlin, Deutschland, 1st edition, 2010.
- [65] K. Nakamoto. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. John Wiley & Sons, Inc., USA, 4th edition, 1986.
- [66] B. J. Lindberg, K. Hamrin, G. Johansson, U. Gelius, A. Fahlman, C. Nordling, and K. Siegbahn. Molecular Spectroscopy by Means of ESCA - ii. Sulfur compounds. *Physica Scripta*, 1:286, 1970.
- [67] U. Gelius, P. F. Hedén, J. Hedman, B. J. Lindberg, R. Manne, R. Nordberg, C. Nordling, and K. Siegbahn. Molecular Spectroscopy by Means of ESCA - iii. Carbon Compounds. *Physica Scripta*, 2:70, 1970.
- [68] L. C. Snyder. Core-Electron Binding Energies and Slater Atomic Shielding Constants. J. Chem. Phys., 55:95, 1971.
- [69] M. Krikunova, T. Maltezopoulos, P. Wessels, M. Schlie, A. Azima, M. Wieland, and M. Drescher. Ultrafast photofragmentation dynamics of molecular iodine driven with timed XUV and near-infrared pulses. J. Chem. Phys., 134:024313, 2011.
- [70] T. Gebert. Messung ultrakurzer molekularer Zeitkonstanten mit nichtlinearer interferometrischer Autokorrelation bei 160 nm Wellenlänge. Dissertation, Universität Hamburg, 2014.
- [71] Pfeiffer Vacuum. Online, Stand 20.02.2018. https://www.pfeiffervacuum.com/de/know-how/einf-hrung-in-die-vakuumtechnik/grundlagen/strmungsarten/.
- [72] S. Chapman and T. G. Cowling. The Mathematical Theory of Non-uniform Gases: An Account of the Kinetic Theory of Viscosity, Thermal Conduction and Diffusion in Gases. Cambridge University Press, UK, 1970.
- [73] G. Scoles (ed.). Atomic and Molecular Beam Methods Volume I. Oxford University Press, New York, USA, 1988.
- [74] P. F. Moulton. Ti-doped Sapphire: Tunable Solid-state Laser. Optics News, 8:9, 1982.
- [75] P. F. Moulton. Spectroscopic and laser characteristics of Ti:Al2O3. J. Opt. Soc. Am. B, 3:125, 1986.
- [76] D. E. Spence, P. N. Kean, and W. Sibbett. 60-fsec pulse generation from a selfmode-locked Ti:sapphire laser. Opt. Lett., 16:42, 1991.
- [77] D. Strickland and G. Mourou. Compression of amplified chirped optical pulses. Optics Communications, 56:219, 1985.

- [78] G. Cheriaux, P. Rousseau, F. Salin, J. P. Chambaret, B. Walker, and L. F. Dimauro. Aberration-free stretcher design for ultrashort-pulse amplification. *Opt. Lett.*, 21:414, 1996.
- [79] J. Eichler, L. Dünkel, and B. Eppich. Die Strahlqualität von Lasern Wie bestimmt man Beugungsmaßzahl und Strahldurchmesser in der Praxis? *Laser-Journal*, 2:63, 2004.
- [80] R. Brannath. Kompression von Pulsen eines Femtosekunden-Lasersystems in einem nichtlinearen Gasmedium. Diplomarbeit, Universität Hamburg, 2012.
- [81] B. L. Henke, E. M. Gullikson, and J. C. Davis. Photoabsorption, scattering, transmission and reflection at E = 50-30,000 eV, Z = 1-92. Atomic Data and Nuclear Data Tables, 54:181, 1993.
- [82] L. Schroedter. Design, simulation and operation of two spectrometers for the analysis of high harmonic and fluorescence radiation in the extreme ultraviolet spectral range. Diplomarbeit, Universität Hamburg, 2009.
- [83] E. Gullikson. X-ray interactions with matter calculator. Center for X-ray Optics, http://henke.lbl.gov.
- [84] T. Gebert. Aufbau und Charakterisierung eines Molekularstrahlofens. Studienarbeit, Universität Hamburg, 2009.
- [85] C. Iaconis and I. A. Walmsley. Spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction of ultrashort optical pulses. Opt. Lett., 23:792, 1998.
- [86] T. Neumann. Bachelorarbeit, Universität Hamburg, 2014.
- [87] Technoexan Ltd. Datenblatt SPD-1UVHCM.
- [88] Endicott Interconnect Technologies, Inc. Datenblatt eV-509x Preamplifiers.
- [89] U. Frühling. Lichtfeld getriebene Streak-Kamera zur Einzelschuss Zeitstrukturmessung der XUV-Pulse eines Freie-Elektronen Lasers. Dissertation, Universität Hamburg, 2009.
- [90] F. Reiter, U. Graf, M. Schultze, W. Schweinberger, H. Schröder, N. Karpowicz, A. M. Azzeer, R. Kienberger, F. Krausz, and E. Goulielmakis. Generation of sub-3 fs pulses in the deep ultraviolet. *Optics Letters*, 35:2248, 2010.
- [91] Y. Miyoshi, S. Zaitsu, and T. Imasaka. In situ third-order interferometric autocorrelation of a femtosecond deep-ultraviolet pulse. *Appl. Phys. B*, 103:789, 2011.
- [92] L. O. Werme, T. Bergmark, and K. Siegbahn. The High Resolution $L_{2,3}MM$ and $M_{4,5}NN$ Auger Spectra from Krypton and $M_{4,5}NN$ and $N_{4,5}OO$ Auger Spectra from Xenon. *Physica Scripta*, 6:141, 1972.
- [93] T. E. Glover, R. W. Schoenlein, A. H. Chin, and C. V. Shank. Observation of Laser Assisted Photoelectric Effect and Femtosecond High Order Harmonic Radiation. *Phys. Rev. Lett.*, 76:2468, 1996.

- [94] J. M. Schins, P. Breger, P. Agostini, R. C. Constantinescu, H. G. Muller, A. Bouhal, G. Grillon, A. Antonetti, and A. Mysyrowicz. Cross-correlation measurements of femtosecond extreme-ultraviolet high-order harmonics. J. Opt. Soc. Am. B, 13:197, 1996.
- [95] J. M. Schins, P. Breger, P. Agostini, R. C. Constantinescu, H. G. Muller, G. Grillon, A. Antonetti, and A. Mysyrowicz. Observation of Laser-Assisted Auger Decay in Argon. *Phys. Rev. Lett.*, 73:2180, 1994.
- [96] R. Trebino. Frequency-resolved optical gating: the measurement of ultrashort laser pulses. Springer Science & Business Media, Germany, 2012.
- [97] F. J. Comes, U. Nielsen, and W. H. E. Schwarz. Inner electron excitation of iodine in the gaseous and solid phase. J. Chem. Phys., 58:2230, 1973.
- [98] A. Saiz-Lopez, R. W. Saunders, D. M. Joseph, S. H. Ashworth, and J. M. C. Plane. Absolute absorption cross-section and photolysis rate of I₂. Atmos. Chem. Phys., 4:1443, 2004.
- [99] H. Keller-Rudek, G. K. Moortgat, R. Sander, and R. Sörensen. The MPI-Mainz UV/VIS spectral atlas of gaseous molecules of atmospheric interest. *Earth Syst. Sci. Data*, 5:365, 2013.
- [100] M. Kawasaki, S. J. Lee, and R. Bersohn. Photodissociation of molecular beams of methylene iodide and iodoform. J. Chem. Phys., 63:809, 1975.
- [101] M. H. Palmer, T. Ridley, S. V. Hoffmann, N. C. Jones, M. Coreno, M. de Simone, C. Grazioli, M. Biczysko, and A. Baiardi. The ionic states of iodobenzene studied by photoionization and *ab initio* configuration interaction and DFT calculations. J. Chem. Phys., 142:134302, 2015.
- [102] S. Fally, M. Carleer, and A. C. Vandaele. UV Fourier transform absorption cross sections of benzene, toluene, meta-, ortho-, and para-xylene. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 110:766, 2002.
- [103] R. Feng, G. Cooper, and C. E. Brion. Dipole (e,e) spectroscopic studies of benzene: quantitative photoabsorption in the UV, VUV and soft x-ray regions. J. Elec. Spec. Rel. Phen., 123:199, 2002.
- [104] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi, and J. Troe. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume III - gas phase reactions of inorganic halogens. *Atmos. Chem. Phys.*, 7:981, 2007.
- [105] H. Okabe. Photodissociation of thiophosgene. J. Chem. Phys., 66:2058, 1977.
- [106] C. E. Brion, M. Dyck, and G. Cooper. Absolute photoabsorption cross-sections (oscillator strengths) for valence and inner shell excitations in hydrogen chloride, hydrogen bromide and hydrogen iodide. J. Elec. Spec. Rel. Phen., 144:127, 2005.
- [107] J. J. Yeh and I. Lindau. Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq Z \leq 103$. Atomic Data and Nuclear Data Tables, 32:1, 1985.

- [108] M. Mendes, K. Regeta, F. Ferreira da Silva, N. C. Jones, S. V. Hoffmann, G. García, C. Daniel, and P. Limao-Vieira. Comprehensive investigation of the electronic excitation of w(co)₆ by photoabsorption and theoretical analysis in the energy region from 3.9 to 10.8 ev. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 8:2208, 2017.
- [109] L. Nahon, L. Duffy, and P. Morin. Relaxation of the $4d \rightarrow 5p$ resonance in atomic iodine. *Phys. Rev. A*, 41:4879, 1990.
- [110] L. Nahon, P. Morin, and F. Combet-Farnoux. Relaxation of the $nd \rightarrow (n+1)p$ Resonances in Atomic Bromine and Iodine. *Physica Scripta*, T41:104, 1992.
- [111] L. Nahon, A. Svensson, and P. Morin. Experimental study of the 4d ionization continuum in atomic iodine by photoelectron and photoion spectroscopy. *Phys. Rev. A*, 43:2328, 1991.
- [112] D. W. Lindle, P. H. Kobrin, C. M. Truesdale, T. A. Ferrett, P. A. Heimann, H. G. Kerkhoff, U. Becker, and D. A. Shirley. Inner-shell photoemission from the iodine atom in CH₃I. *Phys. Rev. A*, 30:239, 1984.
- [113] L. Karlsson, S. Svensson, P. Baltzer, M. Carlsson-Göthe, M. P. Keane, A. Naves de Brito, N. Correia, and B. Wannberg. The NVV Auger electron spectrum of the HI molecule. J. Phys. B.: At. Mol. Opt. Phys., 22:3001, 1989.
- [114] Z. Hu, A. Caló, E. Kukk, H. Aksela, and S. Aksela. Normal Auger spectra of iodine in gas phase alkali iodide molecules. *Chem. Phys.*, 313:77, 2005.
- [115] J. A. Bearden and A. F. Burr. Reevaluation of x-ray atomic energy levels. Rev. Mod. Phys., 39:125, 1967.
- [116] L. Karlsson, S. Svensson, P. Baltzer, A. Naves de Brito, N. Correia, and B. Wannberg. Comment on the NVV Auger electron spectrum of the HI molecule. J. Phys. B.: At. Mol. Opt. Phys., 24:L589, 1991.
- [117] J. N. Cutler, G. M. Bancroft, D. G. Sutherland, and K. H. Tan. Chemical Dependence of Core-Level Linewidths and Ligand-Field Splittings: High-Resolution Core-Level Photoelectron Spectra of I 4d Levels. *Phys. Rev. Lett.*, 67:1531, 1991.
- [118] P. Thompson, D. E. Cox, and J. B. Hastings. Rietveld Refinement of Debye-Scherrer Synchrotron X-ray Data from Al₂O₃. J. Appl. Cryst., 20:79, 1987.
- [119] J. N. Cutler, G. M. Bancroft, and K. H. Tan. The relative importance of vibrational and ligand field splittings on core d-level photoelectron and NVV Auger spectra: high resolution core level photoelectron spectrum of the I 4d level of HI. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 24:4897, 1991.
- [120] B. Kammerling, H. Kossman, and V. Schmidt. 4d photoionisation in xenon: absolute partial cross section and relative strength of 4d many-electron processes. J. Phys. B.: At. Mol. Opt. Phys., 22:841, 1989.
- [121] B. Wannberg, S. Svensson, M. P. Keane, L. Karlsson, and P. Baltzer. Isotope effects in the Auger electron spectra of HBr and DBr. *Chem. Phys.*, 133:281, 1989.

- [122] D. W. Turner. Molecular Photoelectron Spectroscopy. John Wiley & Sons Ltd., London, Great Britain, 1st edition, 1970.
- [123] A. van den Ende, S. Kimel, and S. Speiser. Laser flash spectroscopy of iodine and iodoform. *Chem. Phys. Lett.*, 21:133, 1973.
- [124] A. D. Baker, D. P. May, and D. W. Turner. Molecular photoelectron spectroscopy. Part VII. the vertical ionisation potentials of benzene and some of its monosubstituted and 1,4-disubstituted derivatives. J. Chem. Soc. B, 0:22, 1968.
- [125] R. A. A. Boschi and D. R. Salahub. The High Resolution Photoelectron Spectra of some Iodoalkanes, Iodocycloalkanes, Iodoalkenes, and Fluoroiodohydrocarbons. *Can. J. Chem.*, 52:1217, 1974.
- [126] T. Cvitas, H. Güsten, and L. Klasinc. Photoelectron Spectra of Iodobenzenes. J. Chem. Soc. Perkin. Trans., 2:962, 1977.
- [127] M. Kadi, J. Davidsson, A. N. Tarnovsky, M. Rasmusson, and E. Akesson. Photodissociation of aryl halides in the gas phase studied with femtosecond pump-probe spectroscopy. *Chem. Phys. Lett*, 350:93, 2001.
- [128] X.-P. Zhang, Z.-R. Wei, Y. Tang, T.-J. Chao, B. Zhang, and K.-C. Lin. Halogen Effect on the Photodissociation Mechanism for Gas-Phase Bromobenzene and Iodobenzene. *ChemPhysChem*, 9:1130, 2008.
- [129] H. Dachraoui, M. Michelswirth, P. Siffalovic, P. Bartz, C. Schäfer, B. Schnatwinkel, J. Mattay, W. Pfeiffer, M. Drescher, and U. Heinzmann. Photoinduced Reconfiguration Cycle in a Molecular Adsorbate Layer Studied by Femtosecond Inner-Shell Photoelectron Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 106:107401, 2011.
- [130] U. Gelius, E. Basilier, S. Svensson, T. Bergmark, and K. Siegbahn. A high resolution ESCA instrument with X-ray monochromator for gases and solids. J. Elec. Spec. Rel. Phen., 2:405, 1974.
- [131] K. Watanabe. Ionization Potentials of Some Molecules. J. Chem. Phys., 26:542, 1957.
- [132] E. Hückel. Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem. Z. Physik, 70:204, 1931.
- [133] Z. F. Liu, G. M. Bancroft, K. H. Tan, and M. Schachter. The importance of ligand-field splitting in the interpretation of the HBr Br3d pre-edge photoabsorption (EELS) spectrum, the Br3d photoelectron spectrum, and the MVV Auger spectrum. J. Elec. Spec. Rel. Phen., 67:299, 1994.
- [134] W. L. Jolly, K. D. Bomben, and J. C. Eyermann. Core-electron binding energies for gaseous atoms and molecules. At. Data Nucl. Data Tables, 31:433, 1984.
- [135] D. G. J. Sutherland, Z. F. Liu, G. M. Bancroft, and K. H. Tan. Vibrational and ligand-field effects in the high-resolution core-level spectroscopy of molecules. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 87:183, 1994.

- [136] R. Püttner, M. Domke, K. Schulz, A. Gutiérrez, and G. Kaindl. Photoabsorption study of ligand-field splitting of Br-3d levels in HBr. J. Phys. B.: At. Mol. Opt. Phys., 28:2425, 1995.
- [137] D. A. Shaw, D. Cvejanovic, G. J. King, and F. H. Read. Inner-shell and outer-shell excitation of HCl, HBr and Br₂ by electron impact with high resolution. J. Phys. B.: At. Mol. Opt. Phys., 17:1173, 1984.
- [138] M. Cini, F. Maracci, and R. Platania. Auger electron spectra of gaseous halogen compounds. J. Elec. Spec. Rel. Phen., 41:37, 1986.
- [139] R. Püttner, Y. F. Hu, G. M. Bancroft, H. Aksela, E. Nommiste, J. Karvonen, A. Kivimäki, and S. Aksela. Detailed analysis of the $3d^{-1} \rightarrow 4p\pi^{-2}$ normal Auger spectra in HBr and DBr. *Phys. Rev. A*, 59:4438, 1999.
- [140] Z. Hu, A. Caló, J. Nikkinen, T. Matila, E. Kukk, H. Aksela, and S. Aksela. Normal Auger spectra of Br in alkali bromide molecules. J. Chem. Phys., 121:8246, 2004.
- [141] P. Morin and I. Nenner. Atomic Autoionization Following Very Fast Dissociation of Core-Excited HBr. Phys. Rev. Lett., 56:1913, 1986.
- [142] N. Jonathan, A. Morris, D. J. Smith, and K. J. Ross. Photoelectron spectra of ground state atomic hydrogen, nitrogen and oxygen. *Chem. Phys. Lett.*, 4:497, 1970.
- [143] Z. F. Liu, G. M. Bancroft, K. H. Tan, and M. Schachter. Competition between atomic and molecular Auger decays: Study of the resonant Auger decay of HBr after the Br $3d \rightarrow \sigma^*$ transition. *Phys. Rev. A*, 48:R4019, 1993.
- [144] K. Wenig, M. Wieland, A. Baumann, S. Walther, A. Dimitriou, M. J. Prandolini, O. Schepp, I. Bermudez Macias, M. Sumfleth, N. Stojanovic, S. Düsterer, J. Röntsch-Schulenburg, E. Zapolnova, R. Pan, M. Drescher, and U. Frühling. Electronic decay in a dissociating molecule: THz streaking of core-excited HCl molecules. submitted, 2019.
- [145] A. M. Müller, J. Plenge, S. R. Leone, S. E. Canton, B. S. Rude, and J. D. Bozek. Core electron binding energy shifts of albr₃ and al₂br₆ vapor. J. Elec. Spec. Rel. Phen., 154:32, 2006.
- [146] R. Spohr, T. Bergmark, N. Magnusson, L.O. Werme, C. Nordling, and K. Siegbahn. Electron Spectroscopic Investigation of Auger Processes in Bromine Substituted Methanes and Some Hydrocarbons. *Physica Scripta*, 2:31, 1970.
- [147] T. Karasawa, T. R. Bramblett, D. Lubben, and J. E. Greene. Time-resolved spectroscopic studies of the ultraviolet-laser photolysis of aluminum bromide for Al film growth. J. Vac. Sci. Technol. A, 11:301, 1993.
- [148] R. Malutzki, A. Wachter, V. Schmidt, and J. E. Hansen. Photoinduced 2p Auger spectra of atomic aluminium. J. Phys. B: At. Mol. Phys., 20:5411, 1987.
- [149] K. Jänkälä, S. Fritzsche, M. Huttula, J. Schulz, S. Urpelainen, S. Heinäsmäki, S. Aksela, and H. Aksela. Many-electron effects in the 2p photoionization and Auger decay of atomic aluminium. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 40:3435, 2007.

- [150] N. M. Kabachnik. Private communication, 2015.
- [151] M. F. Lappert, J. B. Pedley, G. J. Sharp, and M. F. Guest. Bonding Studies of Compounds of Boron and Elements of Groups 3-5. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 72:539, 1976.
- [152] G. K. Barker, M. F. Lappert, J. B. Pedley, G. J. Sharp, and N. P. C. Westwood. Bonding Studies of Boron and the Group 3-5 Elements. Part XV. He(I) Photoelectron Spectra of Monomeric Group 3 Trihalide, Trimethyl, and Mixed Halogenomethyl Species. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 18:1765, 1975.
- [153] J. C. Fuggle and N. Martensson. Core-Level Binding Energies in Metals. J. Elec. Spec. Rel. Phen., 21:275, 1980.
- [154] Y.-F. Hu, G. M. Bancroft, Z. Liu, and K. H. Tan. Comprehensive High Resolution Photoelectron Spectra of Metal Carbonyls Using Synchrotron Radiation. *Inorg. Chem.*, 34:3716, 1995.
- [155] G. M. Bancroft, B. D. Boyd, and D. K. Creber. Shake-up Satellite Structure in the X-Ray Photoelectron Spectra (ESCA) of Metal Hexacarbonyls. *Inorg. Chem.*, 17:1008, 1978.
- [156] Y.-F. Hu, G. M. Bancroft, J. D. Bozek, Z. Liu, D. G. J. Sutherland, and K. H. Tan. Vibrational Effects in the High Resolution Tungsten 4f Core Level Photoelectron Spectra of [W(CO)]₆. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1:1276, 1992.
- [157] M. Drescher, P. Siffalovic, M. Spieweck, and U. Heinzmann. Applicability of monochromatized high harmonic extended ultraviolet radiation for inner-shell photoelectron spectroscopy. J. Elec. Spec. Rel. Phen., 127:103, 2002.
- [158] M. S. Wrighton. Photochemistry of metal carbonyls. Chem. Rev., 74:401, 1974.
- [159] G. L. Geoffroy and M. S. Wrighton. Organometallic Photochemistry. Academic Press, New York, USA, 1979.
- [160] S. A. Trushin, W. Fuß, and W. E. Schmid. Conical intersections, pseudorotation and coherent oscillations in ultrafast photodissociation of group-6 metal hexacarbonyls. *Chem. Phys.*, 259:313, 2000.
- [161] R. J. Colton and J. W. Rabalais. Electronic structure to tungsten and some of its borides, carbides, nitrides, and oxides by x-ray electron spectroscopy. *Inorg. Chem.*, 15:237, 1976.
- [162] G. E. McGuire, G. K. Schweitzer, and T. A. Carlson. Core electron binding energies in some Group IIIA, VB, and VIB compounds. *Inorg. Chem.*, 12:2451, 1973.
- [163] L. Leclerq, M. Provost, H. Pastor, J. Grimblot, A. M. Hardy, L. Gengembre, and G. Leclerq. Catalytic properties of transition metal carbides: I. Preparation and physical characterization of bulk mixed carbides of molybdenum and tungsten. J. Catal., 117:371, 1989.

- [164] A. Katrib, F. Hemming, P. Wehrer, L. Hilaire, and G. Maire. The multi-surface structure and catalytic properties of partially reduced WO3, WO2 and WC+ O2 or W+ O2 as characterized by XPS. J. Elec. Spec. Rel. Phen., 76:195, 1995.
- [165] D. L. Ederer. Photoionization of the 4d electrons in xenon. Phys. Rev. Lett., 13:760, 1964.
- [166] B. W. Yates, K. H. Tan, L. L. Coatsworth, and G. M. Bancroft. High-resolution gas-phase photoelectron spectra using synchrotron radiation: Xe 4d linewidths and the 4d_{5/2}:4d_{3/2} branching ratio. *Phys. Rev. A*, 31:1529, 1985.
- [167] G. C. King, M. Tronc, F. H. Read, and R. C. Bradford. An investigation of the structure near the $L_{2,3}$ edges of argon, the $M_{4,5}$ edges of krypton, and the $N_{4,5}$ edges of xenon using electron impact with high resolution. J. Phys. B: Atom. Molec. Phys., 10:2479, 1977.
- [168] J. P. Connerade, J. M. Esteva, and R. C. Karnatak (eds.). Giant Resonances in Atoms, Molecules and Solids. Plenum Press, New York, USA, 1987.
- [169] W. Fischer, O. Rahlfs, and B. Benze. Dampfdrucke und dampfdichten von aluminiumhalogeniden. Zeitschrift f
 ür anorganische und allgemeine Chemie, 205:1, 1932.
- [170] E. Lax (ed.). Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 3rd edition, 1967.
- [171] J. D. Bozek, J. N. Cutler, G. M. Bancroft, L. L. Coatsworth, K. H. Tan, D. S. Yang, and R. G. Cavell. High resolution molecular gas phase photoelectron spectra of core levels using synchrotron radiation vibrational and ligand field splittings. *Chem. Phys. Lett.*, 165:1, 1990.
- [172] M. A. Brisk and A. D. Baker. Shake-up satellites in X-ray photoelectron spectroscopy. J. Elec. Spec. Rel. Phen., 7:197, 1975.
- [173] S. W. Gaarenstroom and N. Winograd. Initial and final state effects in the ESCA spectra of cadmium and silver oxides. J. Chem. Phys., 67:3500, 1977.
- [174] G. Hohlneicher, H. Pulm, and H.-J. Freund. On the separation of initial and final state effects in photoelectron spectroscopy using an extension of the augerparameter concept. J. Elec. Spec. Rel. Phen., 37:209, 1985.
- [175] N. D. Lang and A. R. Williams. Theory of Auger relaxation energies in metals. *Phys. Rev. B*, 20:1369, 1979.
- [176] W. Nolting. Grundkurs: Theoretische Physik 5. Quantenmechanik, Teil 2: Methoden und Anwendungen. Verlag Zimmermann-Neufang, Ulmen, 1st edition, 1993.

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertationsschrift selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel und Quellen benutzt zu haben.

Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium.

Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder einer ähnlichen Form nicht schon einmal in einem früheren Promotionsverfahren angenommen oder als ungenügend beurteilt.

Hamburg, den 19. März 2019

Neele Friesen

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei all denjenigen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonderer Dank gilt dabei ...

... Prof. Dr. Markus Drescher für die Möglichkeit, diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen, die tolle Betreuung und die Übernahme des Erstgutachtens.

... Prof. Dr. Ulrike Frühling für die Übernahme des Zweitgutachtens.

... Prof. Dr. Daniela Pfannkuche für die Bereitschaft den Vorsitz der Prüfungskommission zu übernehmen.

... Priv.-Doz. Dr. Tim Laarmann für die Co-Betreuung im Rahmen des CUI und die Bereitschaft Mitglied der Prüfungskommission zu sein.

... Prof. Dr. Henning Moritz für die Bereitschaft Mitglied der Prüfungskommission zu sein.

... Dr. Marek Wieland dafür, dass seine Tür stets offen stand für Fragen aller Art, für unzählige hilfreiche Diskussionen, sowie für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

... Matthias Hornig für seine tolle Arbeit am Autokorrelations
experiment und die gute Zusammenarbeit.

... Oliver Becker für seine große Hilfsbereitschaft und Unterstützung bei kleineren und größeren technischen Problemen.

... der gesamten Arbeitsgruppe Dynamix für die gute Zusammenarbeit und viele produktive Diskussionen. Besonders hervorheben möchte ich hierbei Katharina Wenig sowie die Ehemaligen Dr. Roman Brannath und Dr. Thomas Gebert.

... der mechanischen Werkstatt für die Herstellung zahlreicher Bauteile und die stets freundliche und hilfsbereite Atmosphäre.

... meiner Familie für ihre großartige Unterstützung, ihre unendliche Geduld und dafür, dass sie immer an mich geglaubt haben. Ganz besonders möchte ich mich bei meinem Mann Cody und bei meiner Mutter Gertrud bedanken, die mir die Kraft gegeben haben, diese Arbeit fertigzustellen. Meiner Tochter Elisa danke ich dafür, dass sie ein so wundervolles Kind ist und dass sie mir stets ein Lächeln ins Gesicht zaubert, unabhängig davon, was sonst so vor sich geht.