

Elektronische Relaxationsprozesse Inner-Valenz-ionisierter Moleküle und Cluster

Dissertation
Jürgen Zobeley
2005

Inaugural – Dissertation

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich–Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht–Karls–Universität
Heidelberg

vorgelegt von

Diplom–Chemiker Jürgen Zobeley

aus Heidelberg

Tag der mündlichen Prüfung: 29.04.2005

Elektronische Relaxationsprozesse Inner-Valenz-ionisierter Moleküle und Cluster

Gutachter: Prof. Dr. Lorenz S. Cederbaum
Prof. Dr. Jochen Schirmer

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	1
Abstract	3
Einleitung	5
I Valenz-ionisierte Zustände molekularer Systeme: Grundlegende Phänomene und theoretische Beschreibung	13
1 Methodische Grundlagen und Berechnungsverfahren	15
1.1 Grundlegende Verfahren zur Beschreibung der elektronischen Struktur von Vielteilchensystemen	16
1.1.1 Die elektronische Struktur molekularer Systeme	16
1.1.2 Hartree-Fock-Verfahren: das Bild unabhängiger Elektronen	18
1.1.3 Methoden zur Berücksichtigung elektronischer Korrelationseffekte	22
1.2 Der Ionisierungsprozess im Bild unabhängiger Elektronen	25
1.3 Die Beschreibung von Ionisierungsprozessen / ionisierten Zuständen unter Berücksichtigung elektronischer Korrelationseffekte	27
1.3.1 Die Einteilchen-Greensfunktion	28
1.3.2 Das ADC-Verfahren zur störungstheoretischen Auswertung der Einteilchen-Greensfunktion	30
1.4 Die Beschreibung von Doppelionisierungsprozessen / doppelionisierten Zuständen unter Berücksichtigung elektronischer Korrelationseffekte	38
1.4.1 Das ADC-Zweiteilchen-Greensfunktionsverfahren	38

1.4.2	Charakterisierung der räumlichen Lochladungsverteilung doppelionisierter Zustände mittels $2h$ -Populationsanalyse	41
1.5	Diagonalisierungsverfahren	45
1.5.1	Vollständige Diagonalisierung mit Standardverfahren: der QR-Algorithmus	47
1.5.2	Das (Block-)Lanczos-Verfahren	48
1.5.3	Das (Block-)Filterdiagonalisierungsverfahren	51
1.6	Verfahren zur praktischen Durchführung der ADC-Greensfunktionsrechnungen	59
1.6.1	Das Hartree-Fock-Verfahren als methodischer Ausgangspunkt . . .	59
1.6.2	Das ADC(3)-Einteilchen-Greensfunktionsverfahren (ADC(3)/1p-GF-Verfahren)	60
1.6.3	Das ADC(2)-Zweiteilchen-Greensfunktionsverfahren (ADC(2)/2p-GF-Verfahren)	62
2	Erzeugungs- und Relaxationsprozesse ionisierter molekularer Zustände	65
2.1	Der Photoionisierungsprozess	66
2.2	Ionisierungsprozesse / Ionisierungsspektren kleiner molekularer Systeme .	72
2.3	Relaxationsprozesse ionisierter Zustände kleiner molekularer Systeme . . .	80
 II Elektronische Relaxationsprozesse nach Inner-Valenz-Ionisierung schwach gebundener Atom- und Molekülcluster: ein neuartiger elektronischer Zerfallsprozess		85
3	Elektronischer Zerfall nach Inner-Valenz-Ionisierung schwach gebundener Molekülcluster: <i>Intermolecular Coulombic Decay</i> (ICD)	87
3.1	Schwach gebundene Atom- und Molekülcluster	89
3.2	Elektronischer Zerfall Inner-Valenz-ionisierter Zustände der $(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster ($n=2, 3$)	95
3.2.1	Der $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Cluster: Valenz-ionisierte Zustände und elektronischer Zerfall	95
3.2.2	Elektronischer Zerfall im $(\text{H}_2\text{O})_3$ -Cluster	111
3.3	Elektronischer Zerfall Inner-Valenz-ionisierter Zustände der $(\text{HF})_n$ -Cluster ($n=2-4$)	117

3.3.1	Die $(\text{HF})_n$ -Cluster ($n=2-4$)	117
3.3.2	Energetische Voraussetzungen eines elektronischen Zerfalls Inner-Valenz-ionisierter Zustände der $(\text{HF})_n$ -Cluster ($n=2-4$)	118
3.3.3	Anmerkungen zur Abhängigkeit der Beschreibung des elektronischen Zerfalls von der verwendeten Einteilchenbasis	124
3.3.4	Abschätzung der Lebensdauern der Inner-Valenz-ionisierten Zustände des $(\text{HF})_2$ - und $(\text{HF})_3$ -Cluster	128
3.4	Der $\text{HF}(\text{H}_2\text{O})_2$ -Cluster: Detailanalyse des elektronischen Zerfalls Inner-Valenz-ionisierter Zustände mit einer neuartigen Loch-Populationsanalyse	131
3.4.1	Eine neuartige Loch-Populationsanalyse zur Untersuchung der räumlichen Verteilung der Lochladungsdichte kationischer Zustände	132
3.4.2	Analyse des elektronischen Zerfalls Inner-Valenz-ionisierter Zustände des cyclischen $\text{HF}(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters	136
3.5	Formale Beschreibung des elektronischen Zerfalls Inner-Valenz-ionisierter Zustände schwach gebundener Cluster: <i>Intermolecular Coulombic Decay</i> (ICD)	154
3.6	Elektronischer Zerfall Valenz-dikationischer Zustände schwach gebundener Cluster am Beispiel der $(\text{HF})_n$ -Cluster ($n=2-4$)	164
4	Elektronischer Zerfall Inner-Valenz- ionisierter van-der-Waals-Cluster	177
4.1	Ein Verfahren zur Berechnung der Lebensdauer Inner-Valenz-ionisierter Resonanzzustände	180
4.2	Das Neon-Dimer: Elektronischer Zerfall und Kerndynamik nach Inner-Valenz-Ionisierung	190
4.2.1	Die elektronische Struktur des Ne_2 -Clusters: energetische Voraussetzungen eines elektronischen Zerfalls	190
4.2.2	Analyse des elektronischen Zerfalls im Ne_2 -Cluster: Potentialflächen und abstandsabhängige Zerfallsbreiten	194
4.2.3	Dynamik-Studie des elektronischen Zerfalls im Ne_2 -Cluster	203
4.3	Vom Dimer zum Festkörper: Größenabhängigkeit des elektronischen Zerfalls in Neon-Clustern	211
4.3.1	Strukturen der Neon-Modellcluster	211
4.3.2	Energetische Voraussetzungen eines elektronischen Zerfalls der Inner-Valenz-ionisierten Neon-Cluster	214
4.3.3	Analyse des elektronischen Zerfalls Inner-Valenz-ionisierter Neon-Cluster	219

4.4	Energie- und Elektrontransfer-vermittelte elektronische Zerfallsprozesse in van-der-Waals-Heteroclustern: das NeAr-Dimer	226
4.5	Orientierungsabhängigkeit des elektronischen Zerfalls in anisotropen van-der-Waals-Heteroclustern: das NeCO-System	243
4.6	Anmerkungen zum experimentellen Nachweis des elektronischen Zerfalls Inner-Valenz-ionisierter Cluster	271

III Elektronische Relaxationsprozesse nach Valenz-Ionisierung molekularer Systeme: Ladungstransfer und Zerfall **277**

5	Ladungstransfer und elektronische Zerfallsprozesse nach Valenz-Ionisierung „ausgedehnter“ molekularer Systeme	279
5.1	Ladungstransferprozesse in molekularen Systemen	281
5.2	Erzeugung der ionisierten Ausgangszustände: 1 <i>h</i> -Wellenpakete	284
5.3	Formale Beschreibung des Loch-Ladungstrfers: Elektronische Wellenpaketpropagation	285
5.4	Fluorierte Cumulenon-Systeme: Ladungstransfer und elektronischer Zerfall in ionisierten Kettenmolekülen	291
5.4.1	Fluor-substituierte Cumulenone	291
5.4.2	Elektronische Struktur des Difluorpropadienons (DFPD): 1 <i>h</i> -Wellenpakete als Valenz-ionisierte Ausgangszustände	292
5.4.3	Zeitentwicklung der kationischen DFPD-Ausgangszustände: Propagation der 1 <i>h</i> -Wellenpakete	297
5.4.3.1	1 <i>h</i> -Wellenpakete im niederenergetischen äußeren Valenzbereich des DFPD-Moleküls: quasi-stationäres Verhalten	299
5.4.3.2	1 <i>h</i> -Wellenpakete im höherenerget. äußeren / niederenerget. inneren Valenzbereich des DFPD-Moleküls: nicht-stationäre Wellenpakete und effizienter Loch-Ladungstransfer	305
5.4.3.3	1 <i>h</i> -Wellenpakete im höherenergetischen inneren Valenzbereich des DFPD-Moleküls: effizienter Ladungstransfer und elektronischer Zerfall	313
5.4.4	Elektronische Relaxationsprozesse nach Valenz-Ionisierung des Fluor-substituierten Cumulenons DFBT	325

6	Elektronischer Zerfall nach Inner-Valenz-Ionisierung molekularer Anionen	333
6.1	CN ⁻ -Anion versus CO-Molekül: Einfluss der Elektrostatik auf einen elektronischen Zerfall	335
6.2	Ein effizienter elektronischer Zerfall im Inner-Valenz-ionisierten CN ⁻ -Anion	339
6.3	Einfluss einer „chemischen Umgebung“ auf den elektronischen Zerfall im Inner-Valenz-ionisierten CN ⁻ -Anion	342
	Zusammenfassung	351
	Anhang: Spinfreie Arbeitsgleichungen der (1h + 2h1p)-Populationsanalyse	357
	Literaturverzeichnis	361
	Publikationsliste	369
	Danksagungen	371

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden elektronische Relaxationsprozesse Valenz-ionisierter Moleküle und Cluster mittels quantenchemischer *ab-initio* Verfahren untersucht. Als zentrales Resultat dieser Studien konnte ein neuartiger elektronischer Relaxationsprozess für die Inner-Valenz-ionisierten Zustände schwach gebundener Cluster aufgezeigt und analysiert werden. Während die Valenz-ionisierten Zustände *isolierter* atomarer und kleiner molekularer Systeme (Monomere) aus energetischen Gründen nur im Rahmen relativ langsamer Photonemissions- bzw. Kerndynamik-Prozesse relaxieren können, eröffnet die „Einbettung“ dieser Monomere in einen schwach gebundenen Cluster einen äußerst effizienten *elektronischen* Zerfallsprozess der Inner-Valenz-ionisierten Zustände. Das Ergebnis der Analyse des Zerfallsmechanismus läßt sich in einem vereinfachten schematischen Bild darstellen: Ein Inner-Valenz-ionisierter Ausgangszustand mit lokalisierter Lochladung an einem der schwach gebundenen Clustermonomere zerfällt, indem ein Elektron aus der äußeren Valenz des selben Monomers das ursprüngliche Inner-Valenz-Loch „auffüllt“. Die dabei freigesetzte Überschussenergie wird im Rahmen eines effizienten *interatomaren* bzw. *intermolekularen* Kopplungsmechanismus zu einem Nachbarmonomer transferiert. Dort führt die Überschussenergie zur Emission eines Elektrons aus der äußeren Valenz. Der resultierende doppelionierte Zerfallskanal besitzt jeweils eine lokalisierte Lochladung an den beiden benachbarten Monomereinheiten. Die reduzierte Coulomb-Abstoßung der räumlich verteilten Lochladungen führt zu einer drastischen energetischen Absenkung der Doppelionierungsschwelle gegenüber der Lage in den isolierten Monomereinheiten, und somit zur Öffnung der Zerfallskanäle für die Inner-Valenz-ionisierten Clusterzustände. Der *interatomare* bzw. *intermolekulare* Mechanismus des elektronischen Zerfalls der Inner-Valenz-ionisierten Clusterzustände steht in deutlichem Gegensatz zur ausgeprägt *intraatomaren* Natur des elektronischen Zerfalls elektronisch hochangeregter, Core-ionisierter Zustände (Auger-Zerfall). Auf Grund der dominierenden Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen der am Zerfallsprozess beteiligten Nachbarmonomere wurde der elektronische Zerfall Inner-Valenz-ionisierter Clusterzustände als *Interatomic* bzw. *Intermolecular Coulombic Decay* (ICD) bezeichnet. Die große Effizienz des ICD-Prozesses spiegelt sich in den berechneten kurzen Lebensdauern der zerfallenden Inner-Valenz-ionisierten Ausgangszustände im Größenbereich von ca. 1–100 Femtosekunden wieder. Die enorme Bedeutung des ICD-

Prozesses für schwach gebundene Systeme zeigt sich im Rahmen der exemplarischen Analyse H-verbrückter Molekülcluster (z.B. $(\text{H}_2\text{O})_n$, $(\text{HF})_n$) und van-der-Waals-Cluster (Ne_n , NeAr , NeCO). Im Detail untersucht wurde unter anderem die Größen- und Abstandsabhängigkeit des elektronischen Zerfallsprozesses. Am Beispiel der heterogenen NeAr - und NeCO -Systeme konnte eine für kurze Monomerabstände relevante *Elektrontransfer*-vermittelte Variante des ICD-Prozesses aufgezeigt und analysiert werden. Für doppelionierte Clusterzustände mit mindestens einem Inner-Valenz-Loch wurde das Auftreten eines ICD-analogen elektronischen Zerfallsprozesses vorhergesagt. Die mit der Betrachtung schwach gebundener Cluster begonnenen *ab-initio* Studien der elektronischen Relaxationsprozesse Valenz-ionisierter Zustände wurden auf molekulare Systeme ausgeweitet. Für Inner-Valenz-ionisierte Zustände „ausgedehnter“ molekularer Systeme, sowie kleiner molekularer Anionen konnte eine *intramolekulare* Variante des ICD-Prozesses aufgezeigt werden. Darüber hinaus wurde die Möglichkeit eines ultraschnellen rein elektronischen Loch-Ladungstransferprozesses für nicht-stationäre Valenz-ionisierte Ausgangszustände molekularer Systeme nachgewiesen. Der im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmals postulierte ICD-Prozess konnte mittlerweile im Rahmen von Photoionisierungsstudien an Neon- und gemischten Neon/Argon-Clustern experimentell nachgewiesen werden. Die Ergebnisse dieser experimentellen Untersuchungen bestätigen die theoretischen Vorhersagen der hier vorgelegten *ab-initio* Studien.

Abstract

In the present PhD thesis electronic relaxation processes of valence ionized molecules and weakly bound clusters are studied using quantum chemical *ab initio* methods. For inner valence ionized states of weakly bound clusters a novel electronic relaxation process has been discovered and analyzed in detail. The finding of an extremely efficient *electronic* decay process in inner valence ionized clusters is in sharp contrast to the relatively slow photon emission and / or nuclear dynamics based relaxation processes observed in the valence ionized states of the *isolated* atomic or small molecular monomer units constituting the clusters. As a result of the *ab initio* studies the mechanism of the novel electronic decay process of an inner valence ionized cluster can be summarized in the following simplified picture: The ionization of an inner valence electron leads to the formation of a vacancy (hole) being localized at one of the monomer units constituting the weakly bound cluster. An outer valence electron from the same monomer unit drops into this inner valence vacancy. Due to an efficient *interatomic* (*intermolecular*) Coulombic coupling mechanism the resulting excess energy is transferred to a neighboring monomer unit, where it is used to eject an electron from the outer valence. Hence, the resulting doubly ionized final state is characterized by two hole charges being localized on the neighboring monomer units involved in the electronic decay process. The reduced Coulomb repulsion of the two spatially separated hole charges induces a drastic lowering of the double ionization threshold as compared to the situation in the isolated monomer units, which explains the accessibility of doubly ionized decay channels in the clusters. The observed *interatomic* (*intermolecular*) nature of the so called *Interatomic (Intermolecular) Coulombic decay* (ICD) of inner valence ionized states in weakly bound clusters is in contrast to the distinct *intraatomic* character of the electronic decay of core vacancies (Auger decay). The enormous efficiency of the ICD process is reflected in the calculated lifetimes of the decaying inner valence vacancies which—depending on size and nature of the clusters—ly in the range of approx. 1–100 femtoseconds. The generality of the ICD process has been demonstrated in *ab initio* studies of hydrogen bonded clusters (e.g. $(\text{H}_2\text{O})_n$, $(\text{HF})_n$) and van der Waals clusters (e.g. Ne_n , NeAr , NeCO). For inner valence vacancies of weakly bound heteroclusters (e.g. NeAr , NeCO) an additional electronic decay mechanism has been found. In contrast to ICD this novel decay process involves an *interatomic* (*intermolecular*) *electron* transfer step. In addition to the studies on singly

ionized clusters the occurrence of an efficient ICD process has also been demonstrated for doubly ionized cluster states with at least one inner valence vacancy. The extension of the *ab initio* studies on the electronic relaxation processes of extended molecular systems and small molecular anions resulted in the observation of an *intramolecular* variant of the ICD process for inner valence ionized states. Moreover, the possibility of a purely electronic hole migration process taking place on an ultrafast femtosecond timescale has been demonstrated for non-stationary, electronically bound valence ionized states of extended molecular systems. Very recently, the existence of the ICD process discovered and analyzed in the present study on the basis of a purely theoretical framework has been confirmed experimentally for inner valence vacancies of the neon dimer, small neon and mixed neon/argon clusters using Photoelectron spectroscopy and coincidence detection techniques.

Einleitung

Die Wechselwirkung eines molekularen Systems mit Photonen hinreichend großer Energie führt zur Emission von Elektronen. Bei diesem sog. *Photoionisierungsprozess* wird das molekulare System aus seinem elektronischen Grundzustand in einen elektronisch angeregten, ionisierten Zustand überführt. In Abhängigkeit von der Energie der ionisierenden Strahlung können Elektronen aus unterschiedlichen Bindungsenergiebereichen des molekularen Systems emittiert werden. Geht man bei der Ionisierung vom einfachsten Fall eines Ein-Photon-Prozesses aus, so lassen sich im Prinzip alle Elektronen, deren Bindungsenergien kleiner als die Energie eines Photons der ionisierenden Strahlung sind, aus ihren gebundenen molekularen Zuständen entfernen. Die kinetische Energie des emittierten Elektrons wird dabei durch die Differenz der Energie des Photons und der Bindungsenergie des Elektrons festgelegt. Dieser direkte Zusammenhang zwischen der Bindungsenergie und der kinetischen Energie des emittierten Elektrons findet im Rahmen der *Photoelektronenspektroskopie* (PES) [1–3] eine breite Anwendung als empfindliche Sonde zur Untersuchung der elektronischen Struktur molekularer Systeme. Hierbei detektiert man bei fester Energie der Photonen (monochromatische Strahlung) die Anzahl der emittierten Elektronen (Intensität) in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie.

Auf Grund der Schalenstruktur der atomaren Zentren lassen sich die Elektronen eines molekularen Systems als Core- und Valenzelektronen mit jeweils charakteristischem Bindungsenergiebereich klassifizieren. Als Valenzelektronen bezeichnet man die Elektronen der jeweils äußersten atomaren Schale. Die Kombination niedriger Bindungsenergien mit der bevorzugten räumlichen Verteilung an der „Peripherie“ der atomaren Zentren führt zur dominierenden Rolle der Valenzelektronen sowohl bei der Ausbildung chemischer Bindungen, als auch für die chemische Reaktivität der gebundenen molekularen Systeme. Die Elektronen der inneren atomaren Schalen werden als Core-Elektronen bezeichnet. Im Gegensatz zu den Valenzelektronen besitzen die Core-Elektronen eines molekularen Systems auf Grund ihrer räumlichen Nähe zu den positiv geladenen Atomkernen hohe Bindungsenergien und einen ausgeprägt atomaren Charakter. Gegenüber Einflüssen der molekularen Umgebung werden die Core-Elektronen außerdem durch die Valenzelektronen „abgeschirmt“.

Die einzelnen Bindungsenergiebereiche der Elektronenstruktur eines molekularen Systems unterscheiden sich in der Ausprägung der dominierenden elektronischen Wechselwirkungen.

Diese Beobachtung gibt Anlass zu einer weiteren Unterteilung der Valenzelektronen in einen niederenergetischen äußeren und einen höherenergetischen inneren Valenzbereich. Für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit betrachteten, aus Hauptgruppenelementen der zweiten und dritten Periode aufgebauten molekularen Systeme kann in vielen Fällen eine Zuordnung der atomaren $2p$ - bzw. $3p$ -Elektronen zur äußeren Valenz, sowie der $2s$ - bzw. $3s$ -Elektronen zur inneren Valenz getroffen werden. Komplizierter wird die Situation allerdings in Fällen, in denen durch eine starke Wechselwirkung der atomaren Zentren ausgeprägte „Mischungen“ zwischen den $2s/2p$ bzw. $3s/3p$ -Unterschalen der Atome induziert werden. In diesen Fällen existiert ein fließender Übergang zwischen äußerem und innerem Valenzbereich.

Im äußeren Valenzbereich lässt sich die elektronische Struktur molekularer Systeme in der Regel in sehr guter Näherung im Rahmen des sog. Bilds unabhängiger Teilchen [4] beschreiben. Danach kann die Wechselwirkung eines spezifischen Elektrons mit den restlichen Elektronen des quantenchemischen Vielteilchensystems in Form eines effektiven „mittleren“ Potentials erfasst werden. Der elektronische Zustand des Gesamtsystems besteht aus einem antisymmetrisierten Produkt von Einteilchenzuständen, den sog. Molekülorbitalen. Im Gültigkeitsbereich des unabhängigen Teilchenbilds lässt sich die Ionisierung des molekularen Systems als einfacher Ein-Photon-Ein-Elektron-Prozess beschreiben [5]. Danach führt die Wechselwirkung des molekularen Systems mit einem hinreichend energetischen Photon zur Emission eines gebundenen Elektrons aus einem spezifischen Einteilchenzustand (Molekülorbital). Im Photoionisierungsspektrum äußert sich die Gültigkeit des unabhängigen Teilchenbilds in einer Korrespondenz der einzelnen spektralen Übergänge (Spektrallinien) mit den spezifischen, von gebundenen Elektronen „besetzten“ Molekülorbitalen. Das für die Emission eines gebundenen Elektrons aufzuwendende Ionisierungspotential wird nach Koopmans Theorem [6] durch die negative Orbitalenergie des zugehörigen Molekülorbitals festgelegt; das Photoionisierungsspektrum spiegelt somit die Orbitalstruktur des molekularen Systems im elektronischen Grundzustand unmittelbar wieder. Entsprechend unterscheiden sich die aus der Emission eines äußeren Valenzelektrons resultierenden ionisierten Endzustände vom elektronischen Grundzustand formal durch die Anwesenheit eines „Lochs“, d.h. eines fehlenden Elektrons im entsprechenden gebundenen Molekülorbital, aus dem das Elektron entfernt wurde.

Während sich der niederenergetische äußere Valenzbereich der elektronischen Struktur molekularer Systeme im allgemeinen durch die näherungsweise Gültigkeit des Bilds unabhängiger Teilchen charakterisieren lässt, zeigen sich im höherenergetischen inneren Valenzbereich in der Regel signifikante Abweichungen von diesem einfachen Modell. Die Ursache für diese Abweichungen liegt in der durch die Coulomb-Wechselwirkung vermittelten ausgeprägt korrelierten Bewegung der einzelnen Elektronen. Im Rahmen eines Ionisierungsprozesses äußert sich das Auftreten sog. elektronischer Korrelationseffekte unter anderem in einer Kopplung der Elektronemission an elektronische Anregungs- und Relaxationsprozesse innerhalb der elektronischen Struktur des molekularen Systems. Diese Kopplungsprozesse

se spiegeln sich sowohl im charakteristischen Erscheinungsbild des Photoionisierungsspektrums, als auch in der Natur der populierten Endzustände des Ionisierungsprozesses wieder. In Abhängigkeit von Natur und Ausmaß der elektronischen Korrelationseffekte findet eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Umverteilung der spektralen Intensität des im Rahmen eines unabhängigen Teilchenbilds erwarteten individuellen spektralen Übergangs pro emittiertem Elektron auf mehrere bis zahlreiche Spektrallinien statt. Entsprechend kann die Emission eines Inner-Valenz-Elektrons auf Grund der Anwesenheit ausgeprägter elektronischer Kopplungen zur Population mehrerer bis zahlreicher ionisierter Endzustände führen. Formal lassen sich die aus einer Inner-Valenz-Ionisierung resultierenden Zustände als Überlagerung des im Rahmen eines unabhängigen Teilchenbilds ausschließlich populierten spezifischen Inner-Valenz-Lochzustands mit energetisch naheliegenden elektronisch angeregten Zustandsbeiträgen beschreiben. In vielen molekularen Systemen induziert die Inner-Valenz-Ionisierung spektrale Übergänge in ein Quasikontinuum ionisierter Endzustände. Diese in extremer Weise von den Vorhersagen im Rahmen des einfachen Modells unabhängiger Teilchen abweichende Situation wird als Zusammenbruch (*breakdown*) des unabhängigen Teilchenbilds bezeichnet [5].

Im Gegensatz zum elektronischen Grundzustand besitzen die aus einem Ionisierungsprozess resultierenden elektronisch angeregten Zustände molekularer Systeme eine endliche Lebensdauer. Bei der Charakterisierung dieser ionisierten Zustände kommt deshalb der Analyse der potentiellen Relaxations- bzw. Zerfallsprozesse eine fundamentale Bedeutung zu. Die Relaxationsprozesse der ionisierten Zustände lassen sich ganz allgemein in drei Klassen unterteilen. Beim sog. strahlungsbehafteten Zerfallsprozess relaxiert der ionisierte Ausgangszustand durch Emission eines Photons in einen niederenergetischeren ionisierten Zustand. Im Gegensatz dazu relaxiert der ionisierte Ausgangszustand beim strahlungslosen bzw. elektronischen Zerfallsprozess durch Emission eines zusätzlichen Elektrons in einen niederenergetischeren doppelionisierten Zustand. Beiden Relaxationsprozessen gemeinsam ist der vertikale, d.h. adiabatische Übergang des Systems zwischen den am Zerfallsprozess beteiligten elektronischen Zuständen. Beim dritten Relaxationstyp wird die Überschussenergie des ionisierten molekularen Zustands durch Kerndynamik-Prozesse auf innere Systemfreiheitsgrade transferiert. Als mögliche Folge eines solchen Kerndynamik-vermittelten Relaxationsprozesses kann eine durch Bindungsbruch induzierte Fragmentierung des molekularen Systems in isolierte Teilsysteme auftreten. Natur und Ausmaß der Kerndynamik-vermittelten Relaxationsprozesse hängen stark von der Form und relativen energetischen Lage der Potentialhyperflächen der am Relaxationsprozess potentiell beteiligten Zustände ab. Die Kerndynamik-vermittelten Relaxationsprozesse können als Konkurrenzprozesse zu den im folgenden ausführlicher diskutierten adiabatischen Relaxationsprozessen aufgefasst werden. Dabei hängt das Ausmaß der gegenseitigen Beeinflussung unter anderem stark von der relativen Zeitskala der Prozesse ab.

Die elektronische Struktur eines molekularen Systems spiegelt sich nicht nur in der charakteristischen Struktur des Photoionisierungsspektrums bzw. der resultierenden ionisierten Zustände, sondern auch in der Relaxation der elektronisch angeregten Zustände wieder. Dabei hängt die Natur des dominierenden Relaxations- bzw. Zerfallsprozesses im allgemeinen ganz wesentlich von der Überschussenergie des ionisierten molekularen Systems ab. So relaxieren die ionisierten Zustände des niederenergetischen äußeren Valenzbereichs in der Regel durch Photonemission. Da keine hinreichend niederenergetischen doppelionisierten Zustände existieren, kann ein elektronischer Zerfall der ionisierten Zustände mit einem Loch in der äußeren Valenz bereits aus energetischen Gründen ausgeschlossen werden. Die Effizienz des strahlungsbehafteten Zerfall der ionisierten Zustände des äußeren Valenzbereichs hängt stark von der Natur der am Zerfallsprozess beteiligten Zustände ab. Die charakteristischen Lebensdauern liegen typischerweise im Größenbereich von wenigen Nanosekunden bis zu mehreren Sekunden. Als Folge einer Beteiligung vieler äußerer Valenzelektronen an chemischen Bindungen bzw. delokalisierten elektronischen „Strukturen“ ist der strahlungsbehaftete Zerfall der ionisierten Zustände im äußeren Valenzbereich im allgemeinen stark von der „chemischen Umgebung“ bzw. der Natur des jeweiligen molekularen Systems abhängig.

Als „Gegenpol“ zum strahlungsbehafteten Zerfall der niederenergetischen Valenz-ionisierten Zustände kann das Relaxationsverhalten der hochenergetischen Core-ionisierten Zustände betrachtet werden. Für diese Zustände beobachtet man einen effizienten elektronischen Relaxationsprozess, den sog. *Auger-Zerfall* [7]. Dieser dominiert für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit betrachteten leichteren Elemente der ersten Perioden stark gegenüber dem strahlungsbehafteten Konkurrenzprozess der *Röntgenfluoreszenz* [8]. Beim Auger-Zerfall wird das im Rahmen eines Ionisierungsprozesses durch Emission eines stark gebundenen kernnahen Elektrons erzeugte Core-Loch durch ein Elektron aus einer äußeren Schale „aufgefüllt“. Die dabei freiwerdende Überschussenergie führt im Rahmen eines als „innerer Photoeffekt“ bezeichneten elektronischen Kopplungsprozesses zur Emission eines weiteren Elektrons aus einer äußeren Schale. Somit führt der Auger-Zerfall eines Core-ionisierten (kationischen) Ausgangszustands zur Population doppelionisierter (dikationischer) Endzustände. Energetisch ermöglicht wird der Auger-Zerfall durch die ausgeprägte energetische Separation der Core- und Valenzelektronen mit Bindungsenergieunterschieden im Bereich mehrerer hundert Elektronvolt. Durch die hohe Überschussenergie der Core-ionisierten Zustände stehen zahlreiche (Valenz-)doppelionisierte Zustände als potentielle Zerfallskanäle zur Verfügung. Charakteristisch für den Auger-Zerfall Core-ionisierter Zustände ist sein ausgeprägt *intraatomarer* Charakter. Dieser *intraatomare* Charakter des Auger-Zerfallsprozesses resultiert aus der Kombination eines extrem stark lokalisierten Core-ionisierten Ausgangszustands mit einem hochenergetischen, d.h. schnell oszillierenden, Zerfallselektron. Eine effiziente Kopplung zwischen diesen Einteilchenzuständen ist nur möglich, wenn die aus dem Zerfallsprozess resultierenden doppelionisierten Zerfallskanäle signifikante Lochladungsbeiträge am atomaren Zentrum des Core-Loch-Zustands

besitzen. Die enorme Effizienz dieses elektronischen Kopplungsmechanismus zeigt sich in den im Vergleich zum strahlungsbehafteten Zerfall Valenz-ionisierter Zustände extrem kurzen Lebensdauern Core-ionisierter Zustände im Bereich weniger Femtosekunden.

Während die Erzeugungs- und Relaxationsprozesse sowohl der niederenergetischen Valenz-ionisierten Zustände des äußeren Valenzbereichs, als auch der hochenergetischen Core-ionisierten Zustände im Rahmen zahlloser Studien gründlich untersucht wurden, beschäftigen sich nur verhältnismäßig wenige Arbeiten mit der Analyse der entsprechenden Prozesse im intermediären Energiebereich Inner-Valenz-ionisierter Zustände. Als möglicher Grund für das relativ geringe Interesse an einer Betrachtung Inner-Valenz-ionisierter Zustände molekularer Systeme lässt sich einerseits die schwierige experimentelle Zugänglichkeit Inner-Valenz-ionisierter Zustände anführen. Mit Ionisierungspotentialen im Bereich von ca. 30–100 eV liegen die Inner-Valenz-ionisierten Zustände molekularer Systeme in einem bei Verwendung konventioneller niederenergetischer Strahlungsquellen— die Energie der in einer He-Gasentladungsröhre erzeugten monochromatischen Photonen liegt bei 21.22 eV— nicht mehr zugänglichen Energiebereich. Diese problematische Ausgangslage hat sich erst in jüngerer Zeit mit der routinemäßigen Verfügbarkeit moderner Synchrotronstrahlungsquellen wesentlich gebessert [9]. Der Einsatz von Synchrotronstrahlung besitzt den Vorteil einer über weite Energiebereiche mittels geeigneter Monochromatoren durchstimmbaren, intensiven Strahlungsquelle mit spektralen Auflösungen im Bereich weniger hundert meV.

Die im Vergleich zur Situation im niederenergetischen äußeren Valenzbereich deutlich komplexere elektronische Struktur im inneren Valenzbereich stellt hohe Anforderungen an die zur theoretischen Beschreibung der Erzeugungs- und Relaxationsprozesse Inner-Valenz-ionisierter Zustände eingesetzten quantenchemischen Verfahren. So müssen einerseits die ausgeprägten elektronischen Korrelationseffekte der hochangeregten elektronischen Zustände in adäquater Weise berücksichtigt werden. Andererseits müssen die Berechnungsverfahren in der Lage sein, die bei einer Inner-Valenz-Ionisierung auftretenden charakteristischen Zustandsverteilungen mit ihren hohen Zustandsdichten korrekt aufzulösen. Ein besonders geeigneter Zugang zur direkten Berechnung der Valenz-Ionisierungsspektren und resultierenden Inner-Valenz-ionisierten Zustandsverteilungen eröffnet sich im Rahmen des Greensfunktionsformalismus [10]. Die Leistungsfähigkeit der in jüngerer Zeit umgesetzten Implementierungen der Greensfunktionsverfahren konnte bereits bei der Berechnung der Valenz-Ionisierungsspektren zahlreicher molekularer Systeme eindrucksvoll demonstriert werden (siehe z.B. Ref. [11, 12]).

Ziel der vorliegenden Arbeit ist nun die Analyse der Erzeugungs- und Relaxationsprozesse Inner-Valenz-ionisierter Zustände beim Übergang von kleinen Molekülen zu „ausgedehnteren“ Systemen. Ein Schwerpunkt der Betrachtungen liegt dabei auf der Analyse schwach gebundener Atom- und Molekülcluster. Als „Zusammenlagerung“ von lediglich durch relativ schwache interatomare bzw. intermolekulare Wechselwirkungen gebundenen

atomaren bzw. molekularen Untereinheiten (Monomere) eignen sich die schwach gebundenen Cluster in idealer Weise zur Analyse des Einflusses einer „chemischen“ Umgebung auf die elektronische Struktur der atomaren bzw. kleinen molekularen Monomereinheiten. Nicht zuletzt können die schwach gebundenen Cluster als „Bindeglied“ zwischen den isolierten atomaren bzw. molekularen Systemen (Gasphase) und dem kondensierten Aggregatzustand (Festkörper, Flüssigkeiten) betrachtet werden. Die Analyse der elektronischen Struktur schwach gebundener Cluster ermöglicht unter anderem interessante Einblicke in die Natur interatomarer bzw. intermolekularer Wechselwirkungen [13–16].

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in drei Teile. Zunächst werden in Teil I die im Zusammenhang mit der Valenz-Ionisierung molekularer Systeme stehenden grundlegenden Phänomene, sowie deren formale Beschreibung mittels quantenchemischer *ab-initio* Verfahren diskutiert. Kapitel 1 gibt einen Überblick der methodischen Grundlagen und *ab-initio*-Verfahren zur Berechnung der elektronischen Struktur molekularer Vielteilchensysteme. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit zur Berechnung der Valenz-ionisierten bzw. doppelionisierten Zustände und entsprechenden Ionisierungsspektren eingesetzten Verfahren werden vorgestellt. Daran schließt sich in Kapitel 2 eine Diskussion der charakteristischen Erzeugungs- und Relaxationsprozesse der elektronisch hochangeregten ionisierten Zustände kleiner molekularer Systeme an. In Teil II der vorliegenden Arbeit werden die Erzeugungs- und Relaxationsprozesse Inner-Valenz-ionisierter Zustände schwach gebundener Atom- und Molekülcluster analysiert. Im Rahmen einer detaillierten Analyse der berechneten Valenz-Ionisierungs- und Doppelionisierungsspektren kleiner H-verbrückter Molekülcluster wird in Kapitel 3 die Möglichkeit eines neuartigen elektronischen Zerfallsprozesses für Inner-Valenz-ionisierte Zustände schwach gebundener Cluster aufgezeigt. Die Analyse dieses sog. *Intermolecular Coulombic Decay* (ICD) [17] wird dann in Kapitel 4 auf die Betrachtung schwach gebundener van-der-Waals-Cluster ausgeweitet. Der Mechanismus des äußerst effizienten ICD-Prozesses mit Lebensdauern der Inner-Valenz-ionisierten Clusterzustände im Größenbereich von ca. 1–100 fs wird im Detail analysiert. In krassem Gegensatz zum elektronischen Zerfall Core-ionisierter Zustände (Auger-Zerfall) besitzt der elektronische Zerfall der Inner-Valenz-ionisierten Clusterzustände einen *interatomaren* bzw. *intermolekularen* Mechanismus. In Teil III der vorliegenden Arbeit werden elektronische Relaxationsprozesse Valenz-ionisierter Zustände in „ausgedehnten“ molekularen Systemen und kleinen molekularen Anionen betrachtet. Zunächst werden in Kapitel 5 die nach Valenz-Ionisierung „ausgedehnter“ molekularer Systeme auftretenden elektronischen Relaxationsprozesse am Beispiel Fluor-substituierter Cumulenon-Kettensysteme analysiert. In Abhängigkeit von der Überschussenergie der ionisierten Zustände werden ultraschnelle, rein elektronische Loch-Ladungstransferprozesse und effiziente elektronische Zerfallseffekte beobachtet. Der elektronische Zerfall der Inner-Valenz-ionisierten molekularen Zustände kann als *intramolekulare* Variante des in Teil II betrachteten ICD-Prozesses Inner-Valenz-ionisierter Zustände schwach gebundener Cluster interpretiert werden. Kapitel

6 zeigt schließlich die Möglichkeit eines effizienten elektronischen Zerfalls Inner-Valenz-ionisierter Zustände in kleinen molekularen Anionen am Beispiel des CN^- -Systems auf.

Teil I

Valenz–ionisierte Zustände molekularer Systeme: Grundlegende Phänomene und theoretische Beschreibung

Kapitel 1

Methodische Grundlagen und Berechnungsverfahren

Im folgenden sollen die methodischen Grundlagen und Berechnungsverfahren für die quantenchemische *ab-initio* Beschreibung der in der vorliegenden Arbeit studierten elektronischen Relaxationsprozesse Inner-Valenz-ionisierter Zustände von Molekülen und schwach gebundenen Clustern vorgestellt werden. Nach Einführung des Konzepts der *elektronischen Struktur* eines molekularen Vielteilchensystems in Kapitel 1.1.1 wird das *Hartree-Fock-Verfahren* als grundlegender methodischer Ausgangspunkt einer Beschreibung der elektronischen Struktur molekularer Systeme im Rahmen des sog. *unabhängigen Teilchenbilds* diskutiert (Kapitel 1.1.2). Im Hartree-Fock-Näherungsansatz wird die Bewegung der einzelnen Elektronen im Feld der als punktförmig und fixiert angenommenen Kerne, sowie im „mittleren“ Feld der Ladungsverteilung der jeweils restlichen Elektronen beschrieben. Kapitel 1.1.3 gibt einen kurzen Überblick der gängigen Ansätze zur Berücksichtigung sog. *elektronischer Korrelationseffekte*. Diese aus der individuellen Elektron-Elektron-Wechselwirkung resultierenden Effekte lassen sich im Rahmen des unabhängigen Teilchenbilds nicht erfassen. Eine Diskussion der Konzepte zur formalen Beschreibung von Ionisierungsprozessen bzw. den resultierenden ionisierten Zuständen im Rahmen des unabhängigen Teilchenbilds folgt in Kapitel 1.2. Für die korrekte Beschreibung von Ionisierungsprozessen / ionisierten Zuständen im höherenergetischen inneren Valenzbereich erweist sich die explizite Berücksichtigung elektronischer Korrelationseffekte als essentielle Voraussetzung. Als besonders eleganter und effizienter Zugang zur Berechnung der relevanten Größen (Ionisierungspotentiale, spektroskopische Amplituden, Zusammensetzung der ionisierten Zustände) unter Berücksichtigung elektronischer Korrelationseffekte haben sich die in Kapitel 1.3 vorgestellten *Greensfunktions-* bzw. *Propagatorverfahren* erwiesen. Im Detail betrachtet werden die in Teil II und III der vorliegenden Arbeit zur Berechnung der Valenz-ionisierten und Valenz-doppelionisierten Zustände und zugehörigen Spektren ein-

gesetzten Einteilchen- und Zweiteilchen-Greensfunktionsverfahren. Das für die störungstheoretische Auswertung der Greensfunktionen essentielle *Algebraisch-Diagrammatische-Konstruktionsverfahren* (ADC) wird in Kapitel 1.3.2 vorgestellt. Im Rahmen des ADC-Verfahrens wird die Auswertung der betrachteten Greensfunktion auf die Lösung eines reell-symmetrischen Eigenwertproblems der entsprechenden ADC-Matrix zurückgeführt. Für die Bestimmung der relevanten Größen des Ionisierungs- bzw. Doppelionisierungsprozesses spielt die effiziente Diagonalisierung der in der Regel hochdimensionalen ADC-Matrix eine enorme Rolle. Die verwendeten Diagonalisierungsverfahren werden in Kapitel 1.5 vorgestellt. Schließlich werden in Kapitel 1.6 einige implementierungsspezifische Aspekte der zur praktischen Berechnung der ionisierten bzw. doppelionisierten Zustände und Spektren eingesetzten ADC-Greensfunktionsverfahren kurz diskutiert.

1.1 Grundlegende Verfahren zur Beschreibung der elektronischen Struktur von Vielteilchensystemen

1.1.1 Die elektronische Struktur molekularer Systeme

Die quantenchemische Beschreibung eines Vielteilchensystems aus N Elektronen und K Kernen in Form der Gesamtwellenfunktion $|\Phi\rangle$ ergibt sich im allgemeinen Fall aus der Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung [4]:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Phi(\{r_n\}, \{R_K\}, t)\rangle = \hat{H} |\Phi(\{r_n\}, \{R_K\}, t)\rangle \quad (1.1)$$

Hierbei hängt die Gesamtwellenfunktion $|\Phi\rangle$ von den Koordinaten sämtlicher Elektronen $\{r_n\}$ und Kerne $\{R_K\}$, sowie von der Zeit t ab. Der Hamiltonoperator \hat{H} des Vielteilchensystems setzt sich aus den Operatoren der kinetischen Energie der Kerne \hat{T}_K und Elektronen \hat{T}_e ,

$$\hat{T} = \hat{T}_K + \hat{T}_e = - \sum_K \frac{\hbar^2}{2M_K} \nabla_K^2 - \sum_n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_n^2, \quad (1.2)$$

sowie den Operatoren der potentiellen Energie der Kern-Kern-Abstoßung \hat{V}_{KK} , der Kern-Elektron-Anziehung \hat{V}_{Ke} , und der Elektron-Elektron-Wechselwirkung \hat{V}_{ee} zusammen.

$$\hat{V} = \hat{V}_{KK} + \hat{V}_{Ke} + \hat{V}_{ee} = \sum_{K, K' < K} \frac{Z_K Z_{K'} e^2}{|R_K - R_{K'}|} - \sum_{K, n} \frac{Z_K e^2}{|r_n - R_K|} + \sum_{n, n' < n} \frac{e^2}{|r_n - r_{n'}|} \quad (1.3)$$

Betrachtet man lediglich stationäre— d.h. zeitunabhängige— Systemzustände, so reduziert sich die allgemeine zeitabhängige Schrödingergleichung auf ihre zeitunabhängige Form

$$\hat{H}|\Phi(\{r_n\}, \{R_K\})\rangle = E|\Phi(\{r_n\}, \{R_K\})\rangle. \quad (1.4)$$

In dieser Eigenwertgleichung stellt E die Gesamtenergie des durch die Wellenfunktion $|\Phi\rangle$ repräsentierten stationären Systemzustands dar.

Da die zeitunabhängige Schrödingergleichung für Vielteilchensysteme auf Grund der komplexen Struktur des Hamiltonoperators nicht exakt lösbar ist, muss auf Näherungsansätze zurückgegriffen werden. Ein zentraler Näherungsansatz basiert auf dem sehr großen Massenunterschied der Kerne und Elektronen ($m(\text{Proton}) \approx 1838 \cdot m(\text{Elektron})$). Die resultierende, im Vergleich mit der Kernbewegung äußerst schnelle Bewegung der Elektronen, führt zu einer nahezu instantanen Anpassung der Elektronenverteilung an eine veränderte Kernanordnung. In der so genannten *Born–Oppenheimer–Näherung* [18] wird nun die Elektronenbewegung von der Kernbewegung in Form eines Produktansatzes für die Gesamtwellenfunktion $|\Phi\rangle$ absepariert:

$$|\Phi(\{r_n\}, \{R_K\})\rangle = |\Psi(\{r_n\}, \{R_K\})\rangle |\Theta(\{R_K\})\rangle \quad (1.5)$$

Hierbei hängt die *elektronische Wellenfunktion* $|\Psi\rangle$ nur noch parametrisch von den Kernkoordinaten $\{R_K\}$ ab; $|\Theta\rangle$ ist die sog. *Kernwellenfunktion*. Entsprechend dem Produktansatz für die Gesamtwellenfunktion $|\Phi\rangle$ spaltet die Schrödingergleichung in einen elektronischen Anteil und einen Anteil der Kerndynamik auf. Der elektronische Hamiltonoperator beinhaltet die Terme der kinetischen Energie der Elektronen \hat{T}_e , der potentiellen Energie der Kern–Elektron–Wechselwirkung \hat{V}_{Ke} , sowie der potentiellen Energie der Elektron–Elektron–Wechselwirkung \hat{V}_{ee} :

$$(\hat{T}_e + \hat{V}_{Ke} + \hat{V}_{ee})|\Psi(\{r_n\}, \{R_K\})\rangle = E_{el}(\{R_K\})|\Psi(\{r_n\}, \{R_K\})\rangle \quad (1.6)$$

Die elektronische Schrödingergleichung besitzt nun für jede mögliche Kernanordnung $\{R_K\}$ eine spezifische Lösung. Die Gesamtenergie E des Systems bei ruhenden Kernen— d.h.

$\hat{T}_K=0$ — ergibt sich nach Lösung der elektronischen Schrödingergleichung durch Addition des konstanten Kern–Kern–Abstoßungsterms V_{KK} für die jeweilige Kernanordnung. Durch Auftragung der Gesamtenergie E gegen die Kernkoordinaten erhält man eine *Potentialhyperfläche*, welche das Potential für die Kernbewegung im System darstellt. Im folgenden soll, sofern nicht explizit vermerkt, stets das rein *elektronische* Problem betrachtet werden. \hat{H} bezeichnet also den elektronischen Hamiltonoperator; $|\Psi\rangle$ ist die N –Elektronen–Wellenfunktion.

Die Lösung der elektronischen Schrödingergleichung ist für Mehrelektronensysteme nur approximativ möglich. Ein Hauptproblem stellt hierbei die Berücksichtigung der Elektron–Elektron–Wechselwirkung durch den Operator \hat{V}_{ee} dar. Im Gegensatz zu den *Einteilchenoperatoren* \hat{T}_e und \hat{V}_{Ke} , welche als Summe von Termen geschrieben werden können, die jeweils nur von den Koordinaten eines einzelnen Elektrons abhängen, handelt es sich bei \hat{V}_{ee} um einen *Zweiteilchenoperator*. Die Terme im Zweiteilchenoperator hängen gleichzeitig von den Koordinaten zweier Elektronen ab. Diese Tatsache verhindert eine Entkopplung des N –Elektronen–Eigenwertproblems in N Eielektronprobleme, und somit eine drastische Reduktion der Problemkomplexität.

1.1.2 Hartree–Fock–Verfahren: das Bild unabhängiger Elektronen

Ein weit verbreiteter Näherungsansatz zur Lösung der elektronischen Schrödingergleichung besteht in der formalen Substitution des elektronischen Hamiltonoperators \hat{H} durch einen *effektiven* Einteilchenoperator \hat{F} (*Fock–Operator*) im Rahmen des so genannten *Hartree–Fock–Verfahrens* [4]. Mit diesem Näherungsansatz erreicht man eine Separation des N –Elektronen–Problems in N Eielektronprobleme. Der Fock–Operator \hat{F} kann entsprechend als Summe von N Einteilchenoperatoren \hat{f}_n geschrieben werden:

$$\hat{F} = \sum_n \hat{f}_n \quad (n = 1, \dots, N) \quad (1.7)$$

Für jedes Elektron ergibt sich der Einteilchenoperator \hat{f}_n aus einem Kernanteil \hat{h}_n , der die Bewegung des n ten Elektrons im Feld der Kernladungen beschreibt,

$$\hat{h}_n = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_n^2 - \sum_K \frac{Z_K e^2}{|r_n - R_K|}, \quad (1.8)$$

sowie dem Beitrag eines Operators \hat{v}_n^{HF} , welcher den exakten Zweiteilchenoperator der Elektron–Elektron–Wechselwirkung durch ein effektives Einteilchenpotential approximiert.

Dieses Einteilchenpotential beschreibt die Wechselwirkung des n ten Elektrons mit der *mittleren* Ladungsdichteverteilung der restlichen $N - 1$ Elektronen des Systems:

$$\hat{f}_n = \hat{h}_n + \hat{v}_n^{HF} \quad (1.9)$$

Jedes Elektron bewegt sich also im Hartree–Fock–Modell im Feld der als punktförmig angenommenen positiv geladenen Kerne und dem mittleren Feld der Ladungsverteilung der restlichen $N - 1$ Elektronen. Da die Bewegung der einzelnen Elektronen im Rahmen des Hartree–Fock–Ansatzes nicht explizit von der Bewegung der restlichen Elektronen abhängt, spricht man auch von einem *Bild unabhängiger Teilchen / Elektronen*. Diese Begriffe werden im folgenden synonym verwendet.

Zur Lösung der Hartree–Fock–Eigenwertgleichung

$$\hat{f}_n |\varphi_n\rangle = \varepsilon_n |\varphi_n\rangle, \quad \hat{F} |\Phi_0^N\rangle = \sum_n \varepsilon_n |\Phi_0^N\rangle \quad (1.10)$$

setzt man nun die N –Elektronen–Wellenfunktion des Gesamtsystems als antisymmetrisiertes Produkt von geeignet gewählten Einteilchenfunktionen $\{|\varphi_n\rangle\}$ in Form einer so genannten *Slater–Determinante* an:

$$|\Phi_0^N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_2(r_1) & \cdots & \varphi_n(r_1) \\ \varphi_1(r_2) & \varphi_2(r_2) & \cdots & \varphi_n(r_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(r_n) & \varphi_2(r_n) & \cdots & \varphi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (1.11)$$

Hierbei bilden die $\{|\varphi_n\rangle\}$ ein vollständiges Orthonormalsystem:

$$\langle \varphi_n | \varphi_m \rangle = \delta_{nm}, \quad \sum_n |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n| = \mathbf{1} \quad (1.12)$$

Durch die Antisymmetrisierung der Gesamtwellenfunktion wird der prinzipiellen Ununterscheidbarkeit der Elektronen im Rahmen des Pauli–Prinzips Rechnung getragen. Mit Hilfe eines Variationsansatzes bestimmt man nun die im Rahmen des Eindeterminantenansatzes bestmögliche N –Teilchen–Wellenfunktion, sowie die zugehörige Energie als Lösung der Hartree–Fock–Eigenwertgleichung durch Variation der Einteilchenfunktionen $\{|\varphi_n\rangle\}$.

Der Operator des effektiven Einteilchenpotentials \hat{v}_n^{HF} der mittleren Elektron–Elektron–Wechselwirkung besteht aus zwei Beiträgen,

$$\hat{v}_n^{HF} = \hat{j}_n - \hat{k}_n, \quad (1.13)$$

dem Beitrag des so genannten *Coulomb–Operators* $\hat{j}(n)$, und dem Beitrag des so genannten *Austausch–Operators* $\hat{k}(n)$. Diese Operatoren sind jeweils über ihre Wirkung auf die Einteilchenfunktionen $|\varphi_n\rangle$ definiert:

$$\hat{j}_m(r_1)\varphi_n(r_1) = \left[\int dr_2 \varphi_m^*(r_2) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \varphi_m(r_2) \right] \varphi_n(r_1) \quad (1.14)$$

$$\hat{k}_m(r_1)\varphi_n(r_1) = \left[\int dr_2 \varphi_m^*(r_2) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \varphi_n(r_2) \right] \varphi_m(r_1) \quad (1.15)$$

Der Coulomb–Operator \hat{j}_m beschreibt als lokaler Operator das Potential der mittleren Ladungsverteilung eines Elektrons— repräsentiert durch die Einteilchenfunktion $\varphi_m(r_2)$ — am Ort eines zweiten Elektrons— repräsentiert durch $\varphi_n(r_1)$. Im Gegensatz zum Coulomb–Operator besitzt der Austausch–Operator als *nicht-lokaler* Operator kein klassisches Analogon. Er beschreibt den Austausch der Elektronen $\varphi_n(r_1) \rightarrow \varphi_m(r_1)$ bzw. $\varphi_m(r_2) \rightarrow \varphi_n(r_2)$, und trägt somit der prinzipiellen Ununterscheidbarkeit der Elektronen Rechnung.

Das so gebildete effektive Einteilchenpotential \hat{v}_n^{HF} für ein spezifisches Elektron n hängt von der Ladungsverteilung der übrigen $N - 1$ Elektronen, und damit von den Lösungen $\{|\varphi_m\rangle\}$ ($m \neq n$) der Eigenwertgleichung aller anderen Elektronen ab. Es handelt sich also bei der Hartree–Fock–Gleichung um ein gekoppeltes, nichtlineares Gleichungssystem. Die Lösung erhält man entsprechend in einer iterativen Prozedur ausgehend von geeignet gewählten Startfunktionen. Das iterative Verfahren wird so lange durchgeführt, bis sich \hat{v}_n^{HF} im Rahmen einer vorgegebenen Toleranz nicht mehr ändert (sog. *self-consistent-field*–Verfahren).

Die Gesamtenergie E des Hartree–Fock–Zustands $|\Phi_0^N\rangle$ und die Orbitalenergien ε_n der Einteilchenfunktionen $|\varphi_n\rangle$ ergeben sich zu:

$$E = \sum_n h_{nn} + \frac{1}{2} \sum_{n,m} V_{nm[nm]} \quad (1.16)$$

$$\varepsilon_n = h_{nn} + \sum_{m, m \neq n} V_{nm[nm]} \quad (1.17)$$

Dabei steht h_{nn} für das *Einelektron-Integral*

$$h_{nn} = \langle \varphi_n | \hat{h} | \varphi_n \rangle = \int dr_1 \varphi_n^*(r_1) \left[-\frac{\hbar}{2m_e} \nabla_1^2 - \sum_K \frac{Z_K e^2}{|r_1 - r_K|} \right] \varphi_n(r_1), \quad (1.18)$$

und $V_{nm[nm]} = V_{nmnm} - V_{nmnm}$ für das *antisymmetrisierte Coulomb-Integral* (*Zweielektronen-Integral*)

$$V_{nm[nm]} = \int dr_1 dr_2 \varphi_n^*(r_1) \varphi_m^*(r_2) (1 - \hat{\mathcal{P}}_{12}) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \varphi_n(r_1) \varphi_m(r_2) \quad (1.19)$$

$\hat{\mathcal{P}}_{12}$ symbolisiert den Permutationsoperator für die Elektronen mit Index 1 und 2.

In allen praktischen Rechnungen mehratomiger Vielteilchensysteme besteht die Einteilchenbasis aus einem *endlichen* Satz von M Basisfunktionen $\{|\varphi_n\rangle\}$, wobei $M > N$. Diese Basisfunktionen werden aus symmetriegerechten Kombinationen atomzentrierter, gaußartiger Funktionen $\{|\chi_n\rangle\}$ — den sog. *Atomorbitalen*— konstruiert. Die Einteilchenfunktionen $\{|\varphi_n\rangle\}$ der Slater-Determinante— die sog. *Molekülorbitale*— werden dann als Linearkombination dieser Atomorbitale angesetzt (*Linear combination of atomic orbitals*, LCAO-Ansatz):

$$|\varphi_n\rangle = \sum_M c_M^{(n)} |\chi_M\rangle \quad (1.20)$$

Im Rahmen eines Variationsansatzes (*Roothaan-Gleichungen*) werden dann die optimalen Entwicklungskoeffizienten $c_M^{(n)}$ bestimmt. Die N Elektronen des Systems „besetzen“ nun sukzessive die N energetisch tiefstliegenden Molekülorbitale (besetzte Orbitale); die restlichen $M - N$ Molekülorbitale bleiben „unbesetzt“ (unbesetzte bzw. *virtuelle* Orbitale).

Durch die notwendige Beschränkung auf einen endlichen— d.h. unvollständigen— Einteilchen-Basissatz werden die Ergebnisse der Hartree-Fock-Rechnung natürlich basissatzabhängig. Erst im Limes eines unendlich großen Basissatzes wird die im Rahmen des Hartree-Fock-Modells bestmögliche Lösung— das sog. *Hartree-Fock-Limit*— erzielt. Die „Kunst“ bei der Durchführung einer Hartree-Fock-Rechnung besteht nun in der Konstruktion bzw. Wahl eines dem zu beschreibenden System angemessenen Einteilchenbasissatzes möglichst niedriger Dimension.

1.1.3 Methoden zur Berücksichtigung elektronischer Korrelationseffekte

Auf Grund der Repräsentation der exakten Elektron–Elektron–Wechselwirkung in Form eines mittleren effektiven Einteilchenpotentials stellt das Hartree–Fock–Verfahren nur eine Näherungslösung für die exakte Wellenfunktion zur Verfügung. In Abhängigkeit von der Art des betrachteten molekularen Systems kann die Güte der Hartree–Fock–Näherung sehr stark schwanken. Der Anteil der Elektron–Elektron–Wechselwirkung, der nicht durch ein effektives Einteilchenpotential beschrieben werden kann, sondern die Berücksichtigung der expliziten Wechselwirkung zwischen den einzelnen Elektronen erfordert, wird durch den Hamiltonoperator \hat{H}_I beschrieben. Dieser definiert sich aus der Differenz des vollen Hamiltonoperators \hat{H} und des Fock–Operators \hat{F} :

$$\hat{H}_I = \hat{H} - \hat{F} = \hat{V}_{ee} - \sum_n \hat{v}_n^{HF} \quad (1.21)$$

Die auf der Abweichung des Hartree–Fock Resultats vom exakten Resultat— unter Voraussetzung der Verwendung einer identischen Einteilchenbasis— beruhenden Effekte werden als *elektronische Korrelationseffekte* bezeichnet; die Abweichung der exakten Energie von der Hartree–Fock–Energie dementsprechend als (elektronische) *Korrelationsenergie*.

Für die weitere Diskussion erweist sich die Darstellung der Vielteilchenzustände und entsprechenden Operatoren im Formalismus der sog. zweiten Quantisierung [19] als vorteilhaft. Dieser Formalismus ist besonders geeignet zur eleganten Darstellung von Übergängen zwischen Systemzuständen mit unterschiedlicher Teilchenzahl— d.h. insbesondere zur Beschreibung von Ionisierungs– und elektronischen Zerfallsprozessen (siehe Teil II und III der vorliegenden Arbeit). Grundlegend für den Formalismus der zweiten Quantisierung sind die so genannten *Erzeugungs–* und *Vernichtungsoperatoren* a_p^\dagger , bzw. a_p , die über ihre Wirkung auf die Einteilchenzustände (Orbitale) definiert sind. So führt die Anwendung des Erzeugungsoperators a_p^\dagger auf den so genannten Vakuumzustand $|vac\rangle$ — d.h. einen formalen Systemzustand ohne Teilchen— zur Erzeugung eines Einteilchenzustands $|\varphi_p\rangle$ gemäß

$$a_p^\dagger |vac\rangle = |\varphi_p\rangle. \quad (1.22)$$

Analog führt die Anwendung des Vernichtungsoperators a_p auf einen Einteilchenzustand $|\varphi_p\rangle$ zur Erzeugung des Vakuumzustands:

$$a_p|\varphi_p\rangle = |vac\rangle \quad (1.23)$$

Entsprechendes gilt auch für die Anwendung der Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren auf beliebige Vielteilchenzustände. So lässt sich z.B. die Hartree-Fock-Grundzustandsdeterminante aus dem Vakuumzustand durch sukzessives Anwenden der entsprechenden Erzeugungsoperatoren konstruieren:

$$|\Phi_0^N\rangle = \sum_{p=1}^N a_p^\dagger |vac\rangle \quad (1.24)$$

Die Antisymmetrisierung der N -Teilchen-Wellenfunktion $|\Phi_0^N\rangle$ wird im Formalismus der zweiten Quantisierung durch die Eigenschaften der Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren automatisch gewährleistet. Es gelten folgende Antikommutatorrelationen:

$$\{a_p, a_q\} = 0, \quad \{a_p, a_q^\dagger\} = \delta_{pq}, \quad \{a_p^\dagger, a_q^\dagger\} = 0 \quad (1.25)$$

Ganz allgemein lassen sich alle Einteilchenoperatoren \hat{O}_1 und Zweiteilchenoperatoren \hat{O}_2 durch Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren ausdrücken:

$$\hat{O}_1 = \sum_{n=1}^N \hat{h}_n = \sum_{p,q} h_{pq} a_p^\dagger a_q \quad (1.26)$$

$$\hat{O}_2 = \sum_{\substack{n,m \\ (m>n)}}^N \hat{v}_{n,m} = \frac{1}{2} \sum_{p,q,r,s} V_{pqrs} a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r \quad (1.27)$$

Dementsprechend lässt sich der Hamiltonoperator eines N -Teilchen-Systems als

$$\hat{H} = \sum_{p,q} h_{pq} a_p^\dagger a_q + \frac{1}{2} \sum_{p,q,r,s} V_{pqrs} a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r \quad (1.28)$$

$$= \underbrace{\sum_p \varepsilon_p a_p^\dagger a_p}_{\hat{F}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{p,q,r,s} V_{pqrs} a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r}_{\hat{V}_{ee}} - \underbrace{\sum_{p,q} v_{pq}^{HF} a_p^\dagger a_q}_{\hat{V}_{HF}} \quad (1.29)$$

ausdrücken, wobei gilt:

$$v_{pq}^{HF} = \sum_n V_{pn[qn]}. \quad (1.30)$$

Ausgehend von der Hartree–Fock–Grundzustandsdeterminante $|\Phi_0^N\rangle$ (Grundzustandskonfiguration) können durch sukzessiven Austausch von besetzten gegen unbesetzte Orbitale so genannte *angeregte* Slaterdeterminanten (angeregte Konfigurationen) erzeugt werden. Diese Substitution entspricht einer formalen Anregung von Elektronen aus besetzten Orbitalen des Hartree–Fock–Grundzustands in virtuelle Orbitale. In Abhängigkeit von der Anzahl der Substitutionen besetzter durch unbesetzte Orbitale unterscheidet man verschiedene Anregungsklassen (z.B. Einfach– und Zweifachanregungen). Betrachtet man die Hartree–Fock–Grundzustandsdeterminante als Referenzzustand des Vielteilchensystems, so lassen sich die angeregten Konfigurationen entsprechend als *n*hnp–Konfigurationen klassifizieren. Dabei beschreibt *n* die Anzahl der im Vergleich zur Hartree–Fock–Grundzustandsdeterminante angeregten Elektronen. Die Anregung eines Elektrons aus einem besetzten Orbital in ein virtuelles Orbital entspricht in dieser Betrachtungsweise der Erzeugung eines Teilchen–Loch– bzw. *particle–hole*–Paares (*1h1p*).

Im konzeptionell einfachsten Verfahren zur Berücksichtigung elektronischer Korrelationseffekte wird die exakte Grundzustandswellenfunktion $|\Psi_0^N\rangle$ des *N*–Teilchen–Systems im Rahmen der gegebenen Einteilchenbasis als Linearkombination dieser Slaterdeterminanten (vollständige Basis aus *N*–Teilchen–Konfigurationen) angesetzt; man spricht von einer *Konfigurationsentwicklung*:

$$|\Psi_0^N\rangle = \sum_I |\Phi_I^N\rangle = |\Phi_0^N\rangle + \sum_{a,i} x_{ai} \underbrace{a_a^\dagger a_i}_{1h1p\text{-Konfig.}} |\Phi_0^N\rangle + \sum_{a>b,i>j} x_{abij} \underbrace{a_a^\dagger a_b^\dagger a_i a_j}_{2h2p\text{-Konfig.}} |\Phi_0^N\rangle + \dots \quad (1.31)$$

Bestimmt man nun die optimalen Koeffizienten x_I der Konfigurationsentwicklung— in Analogie zum Hartree–Fock–Verfahren— in einem Variationsansatz, so spricht man von einer *Konfigurationswechselwirkungsmethode* (*configuration interaction*, CI). Bis auf wenige Ausnahmen, die sich auf Systeme mit wenigen Elektronen beschränken, ist jedoch eine vollständige Entwicklung— das sog. *full-CI*— unter Berücksichtigung aller möglichen $N - 1$ Anregungsklassen eines *N*–Elektronen–Systems nicht möglich. Ein weitverbreitetes Vorgehen beinhaltet die Beschränkung auf die Berücksichtigung lediglich der wichtigen ersten beiden *1h1p*– und *2h2p*–Anregungsklassen. Die so erhaltenen Eigenwerte der Gesamtenergie stellen als Konsequenz des zu Grunde liegenden Variationsprinzips obere Schranken für die tatsächliche Gesamtenergie des Vielteilchensystems dar.

Die zweite wichtige Klasse von Verfahren zur Berücksichtigung elektronischer Korrelationseffekte beruht auf störungstheoretischen Ansätzen. In der so genannten *Rayleigh–Schrödinger–Störungstheorie* [4] wird der elektronische Hamiltonoperator \hat{H} des Gesamtsystems in einen ungestörten Anteil \hat{H}_0 und einen Störanteil \hat{H}_I aufgespalten:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_I \quad (1.32)$$

Das Eigenwertproblem des ungestörten Hamiltonoperators \hat{H}_0 muss dabei exakt lösbar sein, während der Operator \hat{H}_I eine relativ kleine Störung des ungestörten Hamiltonoperators darstellen sollte. Im wichtigen Spezialfall der Wahl von $\hat{H}_0 = \hat{F}$ — d.h. das ungestörte System wird im Rahmen des unabhängigen Teilchenbilds (Hartree–Fock–Verfahren) beschrieben— spricht man von einem so genannten *Møller–Plesset–Störungsansatz*. Beim störungstheoretischen Ansatz werden die exakte Wellenfunktion und die Gesamtenergie des Vielteilchensystems in Beiträge der Reihenentwicklung des Operators \hat{H}_I ausgedrückt. Die Konvergenzrate bei sukzessiver Berücksichtigung von Termen höherer störungstheoretischer Ordnung hängt unter anderem von der Größe der Störung im Vergleich zum ungestörten Referenzzustand ab. Da die genannten störungstheoretischen Verfahren nicht auf einem Variationsansatz beruhen, stellt die berechnete Gesamtenergie in der Regel keine obere Schranke der tatsächlichen Gesamtenergie des Vielteilchensystems dar. Für eine ausführlichere Diskussion der störungstheoretischen Verfahren sei auf die quantenchemische Literatur verwiesen [4].

1.2 Der Ionisierungsprozess im Bild unabhängiger Elektronen

Wie bereits diskutiert, reduziert sich der elektronische Hamiltonoperator \hat{H} eines molekularen Vielteilchensystems im Bild unabhängiger Elektronen (Hartree–Fock–Ansatz) auf den effektiven Einteilchenoperator \hat{F} (Fockoperator). Aus der Lösung der Eigenwertgleichung des Fockoperators (siehe Gleichung 1.10) resultiert die Grundzustandswellenfunktion des N –Teilchen–Systems in Form der Hartree–Fock–Grundzustandsdeterminante $|\Phi_0^N\rangle$. Auf Grund der fehlenden direkten Kopplung zwischen den Elektronen im Bild unabhängiger Teilchen lässt sich der Ionisierungsprozess im Rahmen des Hartree–Fock–Formalismus als formales Entfernen eines Elektrons aus einem spezifischen besetzten Einteilchenzustand (Orbital) $|\varphi_i\rangle$ der Hartree–Fock–Grundzustandsdeterminante beschreiben. Der aus der Ionisierung des neutralen Systems resultierende kationische Systemzustand entspricht einer $1h$ –Konfiguration, d.h. es wird ein *Loch* in einem besetzten Orbital der Grundzustandsdeterminante erzeugt:

$$|\Psi_i^{N-1}\rangle = a_i|\Phi_0^N\rangle. \quad (1.33)$$

Dieser kationische Zustand ist als $1h$ -Konfiguration ebenfalls Eigenzustand des Fockoperators:

$$\hat{F}a_i|\Phi_0^N\rangle = \sum_{n \neq i} \varepsilon_n a_i |\Phi_0^N\rangle. \quad (1.34)$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung 1.10 ergibt sich folgender Ausdruck für das *Ionisierungspotential* (IP), d.h. die Energiedifferenz zwischen kationischem Endzustand und neutralem Ausgangszustand des Ionisierungsprozesses:

$$\begin{aligned} \text{IP} &= \langle \Phi_0^N | a_i^\dagger \hat{F} a_i | \Phi_0^N \rangle - \langle \Phi_0^N | \hat{F} | \Phi_0^N \rangle \\ &= \sum_{n \neq i} \varepsilon_n \langle \Phi_0^N | a_i^\dagger a_i | \Phi_0^N \rangle - \sum_n \varepsilon_n \langle \Phi_0^N | \Phi_0^N \rangle \\ &= -\varepsilon_i. \end{aligned} \quad (1.35)$$

Damit entspricht das Ionisierungspotential im Hartree-Fock-Formalismus also gerade der negativen Orbitalenergie ε_i des besetzten Orbitals, aus dem das Elektron formal entfernt wurde (*Koopmans Theorem* [6]). Auf Grund der besonderen Eigenschaften des Hartree-Fock-Ansatzes gilt dieses Resultat selbst noch bei Berücksichtigung der Entwicklung des Störoperators \hat{H}_I in 1. Ordnung.

Bei der Berechnung der Ionisierungspotentiale nach Koopmans Theorem werden die optimierten Orbitale des neutralen N -Elektronen-Grundzustands zur Beschreibung des kationischen $N - 1$ -Teilchen-Zustands verwendet. Bei dieser Vorgehensweise wird das Phänomen der so genannten *Elektronrelaxation* vernachlässigt. Die Elektronrelaxation ist definiert als Differenz zwischen dem mittels Koopmans Theorem berechneten Ionisierungspotential und dem aus der Energiedifferenz separater Hartree-Fock-Rechnungen für den N - und $N - 1$ -Teilchenzustand bei gleicher Kerngeometrie— d.h. unter Verwendung der optimierten Orbitale des $N - 1$ -Teilchensystems— berechneten Ionisierungspotential. Die so definierte Elektronrelaxation lässt sich also im Rahmen der Beschreibung des molekularen Vielteilchensystems im Bild unabhängiger Teilchen erfassen. Aus physikalischer Sichtweise lässt sich die Elektronrelaxation als Reaktion der nach dem Ionisierungsprozess verbleibenden

$N - 1$ Elektronen auf die durch die Entfernung eines Elektrons veränderte mittlere Ladungsdichteverteilung interpretieren. Dabei hängt das Ausmaß der Elektronrelaxation im allgemeinen stark von der Bindungsenergie des entfernten Elektrons ab. Ausgeprägte Effekte treten vor allem bei der Ionisierung von stark gebundenen, d.h. energetisch tief liegenden, lokalisierten Elektronen— den sog. *Core*-Elektronen— auf. Die Berücksichtigung der Elektronrelaxation führt zu einer energetischen Absenkung des ionisierten, kationischen Zustands, und damit zur Verringerung des Ionisierungspotentials. Verwendet man die optimierten Orbitale des neutralen Grundzustands als Ausgangspunkt einer Beschreibung der ionisierten Zustände, so schlägt sich die Elektronrelaxation im Auftreten eines zusätzlichen Beitrags zu den elektronischen Korrelationseffekten nieder.

1.3 Die Beschreibung von Ionisierungsprozessen / ionisierten Zuständen unter Berücksichtigung elektronischer Korrelationseffekte

Die Verwendung von *Greensfunktions*- bzw. *Propagatorverfahren* eröffnet einen besonders eleganten und effizienten Zugang zur formalen Beschreibung und Berechnung elektronischer Anregungsprozesse molekularer Vielteilchensysteme unter Berücksichtigung elektronischer Korrelationseffekte [10, 19]. Während die relevanten physikalischen Größen eines elektronischen Anregungsprozesses im Rahmen „konventioneller“ Wellenfunktionsverfahren (z.B. *configuration interaction*, CI) aus der getrennten Berechnung des Grundzustands und der angeregten Zustände ermittelt werden müssen, ergeben sich die Energiedifferenzen und Übergangsamplituden des jeweiligen Anregungsprozesses *direkt* aus der Auswertung der entsprechenden Greensfunktion. Durch die Verwendung des Greensfunktionsformalismus wird unter anderem die Gefahr einer möglichen Unausgewogenheit bei der Beschreibung des am Anregungsprozess beteiligten Grundzustands (Ausgangszustand), sowie der resultierenden angeregten Zustände (Endzustände) vermieden. Ein weiterer Vorteil der Greensfunktionsverfahren gegenüber den „konventionellen“ Wellenfunktionsansätzen ist die sog. *Teilchenzahl*- bzw. *Größenkonsistenz* der Resultate [20, 21]. Ist ein quantenchemisches Verfahren *größenkonsistent*, so hängt das Resultat der Berechnungen im Fall eines Systems aus nicht miteinander wechselwirkenden Fragmenten nicht davon ab, ob das Gesamtsystem oder die Summe der Resultate der separat betrachteten Fragmente betrachtet wird. Im Fall der Greensfunktionsverfahren ist die Größenkonsistenz der Resultate selbst bei der störungstheoretischen Auswertung der jeweiligen Greensfunktion in jeder Störungsordnung gewährleistet. Im Gegensatz dazu ist die Größenkonsistenz im Rahmen eines CI-Ansatzes nur bei der Berücksichtigung des vollständigen Konfigurationsraums, d.h. unter Berücksichtigung aller Anregungsklassen (*full-CI*) gewährleistet. Die für größere molekulare Systeme in der

Regel unumgängliche Einschränkung des CI-Konfigurationsraums führt dagegen zum Verlust der Größenkonsistenz.

Greensfunktionsansätze wurden im Rahmen der quantenchemischen *ab-initio* Berechnung molekularer Systeme unter anderem zur Beschreibung elektronischer Anregungsprozesse (Polarisationspropagator), Ionisierungsprozesse (Einteilchen-Greensfunktion), Doppelionisierungsprozesse (Zweiteilchen-Greensfunktion) und Dreifachionisierungsprozesse (Dreiteilchen-Greensfunktion) eingesetzt. Ein Überblick zur Anwendung von Greensfunktionsansätzen in der Quantenchemie findet sich u.a. in Ref. [10]. Im folgenden soll die *Einteilchen-Greensfunktion* als formaler Ausgangspunkt zur Beschreibung von Ionisierungsprozessen, sowie der daraus resultierenden ionisierten (kationischen) Zustände näher betrachtet werden. Eine Diskussion der Beschreibung von Doppelionisierungsprozessen / doppelionisierten (dikationischen) Zuständen mittels Zweiteilchen-Greensfunktion bzw. Teilchen-Teilchen-Propagator findet sich in Kapitel 1.4.

1.3.1 Die Einteilchen-Greensfunktion

Die Einteilchen-Greensfunktion in der zur Beschreibung endlicher quantenchemischer Vielteilchensysteme (Atome, Moleküle, Cluster) besonder geeigneten Orbitaldarstellung ist eine Matrix \mathbf{G} . Die Matrixelemente G_{pq} der Einteilchen-Greensfunktion sind definiert als Erwartungswerte eines zeitgeordneten Produkts von Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren bezüglich einer nichtentarteten, normalisierten N -Teilchen-Grundzustandswellenfunktion $|\Psi_0^N\rangle$:

$$G_{pq}(t, t') = -i\langle\Psi_0^N|T[a_p(t)a_q^\dagger(t')]| \Psi_0^N\rangle \quad (1.36)$$

Hierbei beziehen sich die Indizes p, q der Einteilchen-Greensfunktion auf die entsprechenden Einteilchenfunktionen (Molekülorbitale) $|\varphi_p\rangle$ bzw. $|\varphi_q\rangle$ der Grundzustandswellenfunktion (Hartree-Fock-Determinante). Die Operatoren $a_p(t)$ und $a_q^\dagger(t')$ resultieren aus den in Kapitel 1.1.3 eingeführten zeitunabhängigen Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren a_p und a_q^\dagger bei Übergang zu einer zeitabhängigen Darstellung (*Heisenberg-Darstellung*) zu den Zeiten t bzw. t' :

$$a_p(t) = e^{i\hat{H}t}a_p e^{-i\hat{H}t} \quad (1.37)$$

$|\Psi_0^N\rangle$ steht für den exakten Grundzustand des N -Teilchen-Systems, der als geschlossenschalig (*closed-shell*) und nichtentartet angenommen wird. Die Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren wirken in üblicher Weise auf die Basis der Einteilchenzustände $\{|\varphi_p\rangle\}$; T

bezeichnet den sog. *Zeitordnungsoperator*, der für Fermionensysteme folgende Form annimmt:

$$T[a_p(t)a_q^\dagger(t')] = \begin{cases} a_p(t)a_q^\dagger(t') & : t > t' \\ -a_q^\dagger(t')a_p(t) & : t' > t \end{cases} \quad (1.38)$$

Für eine gegebene Zeitordnung der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren lässt sich die Greensfunktion jeweils anschaulich interpretieren. So beschreibt z.B. das Matrixelement G_{pq} im Fall $t' > t$ die Übergangsamplitude der Propagation eines Lochs, welches zum Zeitpunkt t im Orbital $|\varphi_p\rangle$ des N -Teilchen-Systems erzeugt wurde, und sich zum Zeitpunkt $t' > t$ im Orbital $|\varphi_q\rangle$ befindet.

Die Energiedarstellung $\mathbf{G}(\omega)$ der Einteilchen-Greensfunktion ergibt sich in üblicher Weise durch Fouriertransformation der entsprechenden Zeitdarstellung $\mathbf{G}(t, t')$. Hierbei wird ausgenutzt, dass die Einteilchen-Greensfunktion im speziellen Fall eines zeitunabhängigen System-Hamiltonoperators \hat{H} nur von der Zeitdifferenz $(t - t')$ abhängt:

$$G_{pq}(\omega) = \int e^{i\omega(t-t')} G_{pq}(t - t') d(t - t') \quad (1.39)$$

Die Energiedarstellung $G_{pq}(\omega)$ kann als Summe von zwei Termen geschrieben werden. Diese Terme repräsentieren die unterschiedlichen Zeitordnungen in der Zeitdarstellung:

$$G_{pq}(\omega) = G_{pq}^{(+)}(\omega) + G_{pq}^{(-)}(\omega) \quad (1.40)$$

Dabei gilt für die einzelnen Terme:

$$G_{pq}^{(+)}(\omega) = \langle \Psi_0^N | a_p[\omega + E_0^N - \hat{H} + i\eta]^{-1} a_q^\dagger | \Psi_0^N \rangle \quad (1.41)$$

$$G_{pq}^{(-)}(\omega) = \langle \Psi_0^N | a_q^\dagger[\omega - E_0^N + \hat{H} - i\eta]^{-1} a_p | \Psi_0^N \rangle \quad (1.42)$$

Hierbei ist η ein positiver infinitesimaler Faktor, der die Konvergenz der Fouriertransformation gewährleistet.

Der Zusammenhang zwischen der Einteilchen-Greensfunktion und den für die Beschreibung eines Ionisierungs- bzw. Elektronanlagerungsprozesses relevanten physikalischen Größen

erschließt sich am deutlichsten aus der sog. *Spektral–* oder *Lehmann–Darstellung* der Einteilchen–Greensfunktion. Die Spektraldarstellung der Einteilchen–Greensfunktion erhält man aus der allgemeinen Energiedarstellung durch Einschleiben eines vollständigen Satzes von Eigenzuständen des $N \pm 1$ –Teilchen–Systems $|\Psi_n^{N\pm 1}\rangle$ des System–Hamiltonoperators \hat{H} zu den Energien $E_n^{N\pm 1}$:

$$G_{pq}(\omega) = G_{pq}^{(+)}(\omega) + G_{pq}^{(-)}(\omega) = \sum_{n \in \{N+1\}} \frac{x_p^{(n)} x_q^{*(n)}}{\omega - \omega_n + i\eta} + \sum_{n \in \{N-1\}} \frac{x_p^{(n)} x_q^{*(n)}}{\omega - \omega_n - i\eta} \quad (1.43)$$

Aus den Polstellen ω_n von $G(\omega)$ ergeben sich die Ionisierungspotentiale (IP) bzw. Elektronenaffinitäten (EA) des betrachteten Vielteilchensystems entsprechend:

$$\omega_n = \begin{cases} -(E_n^{N-1} - E_0^N) & = -\text{IP} & : n \in \{N-1\} \\ E_n^{N+1} - E_0^N & = \text{EA} & : n \in \{N+1\} \end{cases} \quad (1.44)$$

Die Residuen zu einer gegebenen Polstelle ω_n ergeben sich als Produkte von so genannten *Übergangsamplituden (Polstärken)* $x_p^{(n)}$:

$$x_p^{(n)} = \begin{cases} \langle \Psi_n^{N-1} | a_p | \Psi_0^N \rangle & : n \in \{N-1\} \\ \langle \Psi_0^N | a_p | \Psi_n^{N+1} \rangle & : n \in \{N+1\} \end{cases} \quad (1.45)$$

Die Übergangsamplituden $x_p^{(n)}$ des durch den $G_{pq}^{(-)}(\omega)$ –Anteil der Einteilchen–Greensfunktion beschriebenen Ionisierungsprozesses stehen in direktem Zusammenhang mit den (relativen) spektralen Intensitäten der entsprechenden Übergänge im Photoionisierungsspektrum. Dieser Zusammenhang wird in Kapitel 2.1 näher betrachtet.

1.3.2 Das ADC–Verfahren zur störungstheoretischen Auswertung der Einteilchen–Greensfunktion

Auf Grund der Komplexität der elektronischen Wechselwirkungen in atomaren und molekularen Vielteilchensystemen kann die Einteilchen–Greensfunktion nicht exakt berechnet werden. Die Auswertung erfolgt nach Partitionierung des System–Hamiltonoperators $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_I$ in einen ungestörten Einteilchenanteil \hat{H}_0 —hier speziell in Form des

Fock-Operators \hat{F} — und einen allgemeinen Wechselwirkungsanteil \hat{H}_I im Rahmen einer störungstheoretischen Entwicklung.

Ein allgemeiner Ansatz zur effizienten störungstheoretischen Berechnung von Greensfunktionen bzw. Propagatoren ist das Algebraisch-Diagrammatische-Konstruktionsverfahren (*Algebraic Diagrammatic Construction*; ADC) [22–25]. Das ADC-Verfahren erlaubt die systematische Auswertung des jeweiligen Propagators in gegebener störungstheoretischer Ordnung n (ADC(n)-Schema) durch direkten Vergleich des Propagators in einer nichtdiagonalen algebraischen Darstellung mit der entsprechenden diagrammatischen Störungsentwicklung des Propagators in Form von *Feynman-Diagrammen* [19, 26]. Dabei repräsentieren die Feynman-Diagramme eine graphische Darstellung der Störungsreihe des entsprechenden Propagators bezüglich Potenzen der Wechselwirkungsmatrixelemente des Operators \hat{H}_I . Eine Besonderheit des ADC-Ansatzes ist die durch die Auswertung spezieller Diagrammtypen bis zu unendlicher störungstheoretischer Ordnung in Form von unendlichen Partialsummen implizierte korrekte Reproduktion der analytischen Struktur des betrachteten Propagators in jeder Störungsordnung n . Nach erfolgter Auswertung der einzelnen störungstheoretischen Beiträge lässt sich die Berechnung des Propagators im Rahmen des ADC-Verfahrens auf die Lösung eines hermiteschen bzw. reell-symmetrischen Eigenwertproblems der entsprechenden ADC-Matrix reduzieren. Abgesehen von den bereits erwähnten Vorteilen des Greensfunktionsformalismus— die direkte Berechnung der relevanten physikalischen Größen des jeweiligen elektronischen Anregungsprozesses, sowie die Größenkonsistenz der Resultate— ergeben sich aus der Verwendung des ADC-Verfahrens weitere günstige Eigenschaften. So führt der ADC-Ansatz zu einer *regulären* Störungsentwicklung des Propagators, d.h. es treten keine „gefährlichen“ Nenner $N \approx 0$ in den Störungstermen auf. Weiterhin ist der für das ADC-Schema in gegebener störungstheoretischer Ordnung n beitragende Konfigurationsraum kleiner als der Konfigurationsraum einer vergleichbaren CI-Rechnung; man spricht von der *Kompaktheit* des ADC-Konfigurationsraums. Das ADC-Verfahren wurde bisher erfolgreich zur störungstheoretischen Auswertung der Einteilchen-Greensfunktion [27], des dynamischen Anteils der Selbstenergie [23] (siehe unten), der Zweiteilchen- [24, 28] und Dreiteilchen-Greensfunktion [29], sowie des Polarisationspropagators [22, 30] eingesetzt.

Im Prinzip kann die Einteilchen-Greensfunktion mit Hilfe des ADC-Schemas direkt störungstheoretisch ausgewertet werden [27]. Das in der vorliegenden Arbeit zur Berechnung von Ionisierungsspektren bzw. ionisierten Zuständen verwendete Verfahren führt die näherungsweise Berechnung der Einteilchen-Greensfunktion allerdings auf die störungstheoretische Entwicklung der so genannten Selbstenergie $\Sigma(\omega)$ zurück. Diese Vorgehensweise bietet den Vorteil einer einfacheren, kompakten störungstheoretischen Entwicklung. Der Zusammenhang zwischen Einteilchen-Greensfunktion $G(\omega)$ und Selbstenergie $\Sigma(\omega)$ wird über die sog. *Dysongleichung* [31] hergestellt:

$$\mathbf{G}(\omega) = \mathbf{G}^{(0)}(\omega) + \mathbf{G}^{(0)}(\omega)\mathbf{\Sigma}(\omega)\mathbf{G}(\omega) \quad (1.46)$$

Hierbei ist $\mathbf{G}^{(0)}(\omega)$ die so genannte *freie* Einteilchen–Greensfunktion. $\mathbf{G}^{(0)}(\omega)$ beschreibt das Vielteilchensystem im Rahmen des Bilds unabhängiger Teilchen (Hartree–Fock). Dementsprechend resultiert $\mathbf{G}^{(0)}(\omega)$ aus $\mathbf{G}(\omega)$ durch Ersetzung des vollen System–Hamiltonoperators \hat{H} mit dem ungestörten Anteil $\hat{H}_0 = \hat{F}$ (Fock–Operator), sowie des exakten Grundzustands $|\Psi_0^N\rangle$ durch die Hartree–Fock–Grundzustandsdeterminante $|\Phi_0^N\rangle$.

Es gilt:

$$G_{pq}^{(0)}(\omega) = G_{pq}^{(0)+}(\omega) + G_{pq}^{(0)-}(\omega) = \frac{\delta_{pq}}{\omega - \varepsilon_p + i\eta} \bar{n}_p + \frac{\delta_{pq}}{\omega - \varepsilon_p - i\eta} n_p \quad (1.47)$$

Dabei repräsentiert $n_p = 1 - \bar{n}_p$ die sog. *Besetzungszahl*:

$$n_p = \begin{cases} 1 & \text{für } |\varphi_p\rangle = \text{besetztes Orbital in } |\Phi_0^N\rangle \\ 0 & \text{für } |\varphi_p\rangle = \text{unbesetztes Orbital in } |\Phi_0^N\rangle \end{cases} \quad (1.48)$$

Die Dysongleichung kann formal umgeschrieben werden:

$$\mathbf{G}(\omega) = \left[\mathbf{G}^{(0)-1}(\omega) - \mathbf{\Sigma}(\omega) \right]^{-1} \quad (1.49)$$

In dieser Form zeigt sich sehr schön die Møller–Plesset–artige Partitionierung des System–Hamiltonoperators \hat{H} , wobei $\mathbf{G}^{(0)}(\omega)$ den Beitrag des Fock–Operators \hat{F} im Rahmen des Bilds unabhängiger Teilchen, und $\mathbf{\Sigma}(\omega)$ den Term \hat{H}_I , d.h. die Beiträge der elektronischen Relaxations– und Korrelationseffekte berücksichtigt.

Die Selbstenergie $\mathbf{\Sigma}(\omega)$ lässt sich als effektives, energieabhängiges und nicht–lokales Einteilchenpotential für den elastischen Streuprozess eines Teilchenprojektils (Elektron) an einem Vielteilchentarget (atomares bzw. molekulares System) unter Voraussetzung fester Kernanordnung des Vielteilchentargets interpretieren. Das volle Streupotential $\mathbf{U}(\omega)$ — das sog. *optische Potential*— ergibt sich dabei als Summe von $\mathbf{\Sigma}(\omega)$ und einem weiteren Beitrag \mathbf{V}_{SE} , dem sog. *static–exchange–Potential*. Während letzterer Term den Target–Projekttil–Streuprozess im Rahmen des Hartree–Fock–Modells unabhängiger Teilchen beschreibt,

berücksichtigt $\Sigma(\omega)$ zusätzliche, durch elektronische Relaxations- und Korrelationseffekte verursachte Potentialbeiträge. $\Sigma(\omega)$ besteht aus zwei Anteilen; einem sogenannten *statischen* Anteil $\Sigma(\infty)$ und einem *dynamischen*, d.h. ω -abhängigen Anteil $M(\omega)$:

$$\Sigma(\omega) = \Sigma(\infty) + M(\omega) \quad (1.50)$$

$\Sigma(\infty)$ beschreibt den statischen Anteil— d.h. den durch die Vielteilchennatur des Targets selbst verursachten Anteil— der elektronischen Korrelationen des Target–Projektile–Systems (Grundzustandskorrelationen). Dagegen beschreibt $M(\omega)$ den dynamischen Anteil— d.h. den erst durch die Anwesenheit des Projektils induzierten Anteil— der elektronischen Korrelationen des Target–Projektile–Systems. Zu diesen Beiträgen gehören unter anderem die Polarisierung des Targets, sowie die energieabhängigen Anregungen des Targets durch das Projektil.

Für den dynamischen Anteil der Selbstenergie $M(\omega)$ existiert— in Analogie zur Einteilchen–Greenfunktion— eine Zerlegung in zwei unabhängige Anteile mit jeweils zugehöriger Spektraldarstellung:

$$M(\omega) = M^{(+)}(\omega) + M^{(-)}(\omega) = \sum_{n \in \{N+1\}} \frac{m_p^{(n)} m_q^{*(n)}}{\omega - \omega_n + i\eta} + \sum_{n \in \{N-1\}} \frac{m_p^{(n)} m_q^{*(n)}}{\omega - \omega_n - i\eta} \quad (1.51)$$

Die beiden Terme von $M(\omega)$ besitzen folgende Matrixdarstellung:

$$M_{pq}(\omega) = \vec{m}_p^\dagger (\omega \mathbf{1} - \mathbf{\Omega})^{-1} \vec{m}_q \quad (1.52)$$

Hierbei repräsentiert $\mathbf{\Omega}$ die Diagonalmatrix der Anregungsenergien (Polstellen) von $M_{pq}(\omega)$; \vec{m}_p^\dagger , \vec{m}_q sind die Zeilen- bzw. Spaltenvektoren der Residuen von $M_{pq}(\omega)$. Gleichung 1.52 gilt für beide Anteile $M^{(+)}$ und $M^{(-)}$ der dynamischen Selbstenergie gleichermaßen; die entsprechende Indizierung wird deshalb— ebenso wie der für die weiteren Betrachtungen unwesentliche infinitesimale Faktor η — weggelassen.

Durch Kombination der Gleichungen 1.50 und 1.52 mit der Dysongleichung (Gl. 1.46) ergibt sich folgender Ausdruck für die Matrixelemente der Einteilchen–Greensfunktion [23, 32]:

$$G_{pq}(\omega) = [\omega \mathbf{1} - \mathbf{A}]_{pq}^{-1} \quad \text{mit} \quad \mathbf{A} = \begin{bmatrix} \epsilon + \Sigma(\infty) & \mathbf{m}^{(+)\dagger} & \mathbf{m}^{(-)\dagger} \\ \mathbf{m}^{(+)} & \Omega^{(+)} & \mathbf{0} \\ \mathbf{m}^{(-)} & \mathbf{0} & \Omega^{(-)} \end{bmatrix} \quad (1.53)$$

Dabei ist ϵ die Diagonalmatrix der Einteilchenenergien (Hartree–Fock).

Gemäß Gleichung 1.53 lassen sich die Polstellen und Residuen der Einteilchen–Greensfunktion $\mathbf{G}(\omega)$ nach Berechnung des statischen Anteils $\Sigma(\infty)$ und der dynamischen Anteile $\mathbf{M}^{(+)}(\omega)$ bzw. $\mathbf{M}^{(-)}(\omega)$ der Selbstenergie als Eigenwerte bzw. Eigenvektoren der Matrix \mathbf{A} ermitteln. Das entsprechende Eigenwertproblem lautet:

$$\mathbf{A}\mathbf{X} = \mathbf{X}\mathbf{E}, \quad \text{mit} \quad \mathbf{X}^\dagger \mathbf{X} = \mathbf{1} \quad (1.54)$$

Hier ist \mathbf{E} die Diagonalmatrix der Übergangsenergien (Ionisierungspotentiale bzw. Elektronaffinitäten); \mathbf{X} ist die Matrix der entsprechenden Übergangsamplituden.

Die Selbstenergie lässt sich— in Analogie zur Einteilchen–Greensfunktion— für atomare und molekulare Vielteilchensysteme nicht exakt berechnen. Die systematische störungstheoretische Auswertung des dynamischen Anteils der Selbstenergie $\Sigma(\omega)$ erfolgt im Rahmen des ADC–Verfahrens [23]. Als Ausgangspunkt der Diskussion des ADC–Verfahrens dient die Matrixdarstellung der dynamischen Selbstenergie in Gleichung 1.52. Der entscheidende Ansatz des ADC–Verfahrens beruht nun auf der Transformation der Diagonaldarstellung von $M_{pq}(\omega)$ in folgende *nichtdiagonale* algebraische Darstellung:

$$M_{pq}(\omega) = \vec{U}_p^\dagger (\omega \mathbf{1} - \mathbf{K} - \mathbf{C})^{-1} \vec{U}_q \quad (1.55)$$

Hierbei repräsentiert \mathbf{K} die Diagonalmatrix der Anregungsenergien im Bild unabhängiger Teilchen (Hartree–Fock); \mathbf{C} ist die so genannte *modifizierte Wechselwirkungsmatrix*, und \vec{U}_p^\dagger bzw. \vec{U}_q sind Vektoren der so genannten *Kopplungsamplituden*.

Der Zusammenhang zwischen den beiden Darstellungen für $M_{pq}(\omega)$ ergibt sich über die unitäre Transformationsmatrix \mathbf{Y} :

$$\mathbf{U} = \mathbf{Y}^\dagger \mathbf{m}, \quad (\mathbf{K} + \mathbf{C})\mathbf{Y} = \mathbf{Y}\Omega \quad \text{mit} \quad \mathbf{Y}\mathbf{Y}^\dagger = \mathbf{1} \quad (1.56)$$

In dieser transformierten, nichtdiagonalen Darstellung ergeben sich die Matrixelemente der Einteilchen–Greensfunktion gemäß:

$$G_{pq}(\omega) = [\omega \mathbf{1} - \mathbf{B}]_{pq}^{-1} \quad \text{mit} \quad \mathbf{B} = \begin{bmatrix} \epsilon + \Sigma(\infty) & \mathbf{U}^{(+)\dagger} & \mathbf{U}^{(-)\dagger} \\ \mathbf{U}^{(+)} & (\mathbf{K} + \mathbf{C})^{(+)} & \mathbf{0} \\ \mathbf{U}^{(-)} & \mathbf{0} & (\mathbf{K} + \mathbf{C})^{(-)} \end{bmatrix} \quad (1.57)$$

Die Ionisierungspotentiale (Elektronaffinitäten) und zugehörigen Übergangsamplituden resultieren wiederum aus der Lösung des folgenden (transformierten) Eigenwertproblems der Matrix \mathbf{B} (*ADC– bzw. Dyson–Matrix*):

$$\mathbf{B}\mathbf{X} = \mathbf{X}\mathbf{E}, \quad \text{mit} \quad \mathbf{X}^\dagger \mathbf{X} = \mathbf{1} \quad (1.58)$$

Die nichtdiagonale Darstellung des dynamischen Anteils der Selbstenergie in Gleichung 1.55 ermöglicht die bereits angesprochene *reguläre* störungstheoretische Entwicklung von $M_{pq}(\omega)$. Dazu wird sowohl die modifizierte Wechselwirkungsmatrix \mathbf{C} , als auch die Matrix der Kopplungsamplituden \mathbf{U}_p jeweils in einer Reihe entwickelt:

$$\mathbf{C} = \mathbf{C}^{(1)} + \mathbf{C}^{(2)} + \mathbf{C}^{(3)} + \dots \quad (1.59)$$

$$\mathbf{U}_p = \mathbf{U}_p^{(1)} + \mathbf{U}_p^{(2)} + \mathbf{U}_p^{(3)} + \dots \quad (1.60)$$

Auf Grund der speziellen Wahl der Matrix \mathbf{K} als Beitrag 0. Ordnung beginnen die Reihenentwicklungen für \mathbf{C} und \mathbf{U}_p jeweils mit den Beiträgen zur 1. störungstheoretischen Ordnung.

Mit der Reihenentwicklung für $(\omega \mathbf{1} - \mathbf{K} - \mathbf{C})^{-1}$ entsprechend

$$(\omega \mathbf{1} - \mathbf{K} - \mathbf{C})^{-1} = \frac{1}{\omega \mathbf{1} - \mathbf{K}} \left(1 + \frac{\mathbf{C}}{\omega \mathbf{1} - \mathbf{K}} + \frac{\mathbf{C}^2}{(\omega \mathbf{1} - \mathbf{K})^2} + \dots \right) \quad (1.61)$$

ergibt sich für die systematische Störungsentwicklung von $M_{pq}(\omega)$ folgender Ausdruck:

$$\begin{aligned}
M_{pq}(\omega) &= \mathbf{U}_p^{(1)\dagger} (\omega \mathbf{1} - \mathbf{K})^{-1} \mathbf{U}_q^{(1)} \\
&+ \mathbf{U}_p^{(1)\dagger} (\omega \mathbf{1} - \mathbf{K})^{-1} \mathbf{C}^{(1)} (\omega \mathbf{1} - \mathbf{K})^{-1} \mathbf{U}_q^{(1)} \\
&+ \mathbf{U}_p^{(2)\dagger} (\omega \mathbf{1} - \mathbf{K})^{-1} \mathbf{U}_q^{(1)} + \mathbf{U}_p^{(1)\dagger} (\omega \mathbf{1} - \mathbf{K})^{-1} \mathbf{U}_q^{(2)} \\
&+ \dots
\end{aligned} \tag{1.62}$$

Hierbei wurden die Terme beginnend mit der 2. störungstheoretischen Ordnung bis zur 3. Ordnung explizit aufgeführt.

Die expliziten Ausdrücke für die Beiträge $\mathbf{C}^{(n)}$ und $\mathbf{U}^{(n)}$ der Störungsentwicklung für gegebene Ordnung n in Abhängigkeit von den antisymmetrisierten Coulomb–Matrixelementen $V_{ij[kl]}$ und Orbitalenergien ε_i erhält man durch Vergleich mit den Feynman–Diagrammen der diagrammatischen Störungsentwicklung zur entsprechenden Ordnung. Eine Auswertung der Beiträge zum dynamischen Anteil der Selbstenergie $\mathbf{M}(\omega)$ bis zur 4. störungstheoretischen Ordnung findet sich in Ref. [23].

Für eine gegebene störungstheoretische Ordnung n — dem sog. ADC(n)–Schema— umfasst der für die Auswertung von $\mathbf{M}(\omega)^{(+)}$ relevante Konfigurationsraum alle $(m+1)pmh$ –Konfigurationen ($N+1$ –Teilchen–Anregungen); die Auswertung von $\mathbf{M}(\omega)^{(-)}$ berücksichtigt entsprechend alle $(m+1)hmp$ –Konfigurationen ($N-1$ –Teilchen–Anregungen). Dabei gilt $m = 1, \dots, n/2$. Im speziellen Fall des ADC(3)–Schemas beschränkt sich der Konfigurationsraum somit auf die $2p1h$ – ($\mathbf{M}(\omega)^{(+)}$) und $2h1p$ –Konfigurationen ($\mathbf{M}(\omega)^{(-)}$).

Ist $\mathbf{M}(\omega)$ bekannt, so lässt sich $\Sigma(\infty)$ ebenfalls berechnen. Dabei gilt folgender Zusammenhang [33]:

$$\Sigma_{pq}(\infty) = \sum_{k,l} V_{pk[ql]} \frac{1}{2\pi i} \oint \left[G_{lk}(\omega) - G_{lk}^{(0)} \right] d\omega \tag{1.63}$$

Diese Gleichung stellt in Kombination mit der Dysongleichung (Gl. 1.46) und der Definitionsgleichung für $\mathbf{G}^{(0)}(\omega)$ (Gl. 1.67) ein implizites Gleichungssystem zur simultanen Bestimmung von $\Sigma(\infty)$ und $\mathbf{G}(\omega)$ bei bekanntem $\mathbf{M}(\omega)$ dar. Im Prinzip kann dieses implizite Gleichungssystem— in Analogie zu den Hartree–Fock–Gleichungen— iterativ gelöst werden. Dieses Vorgehen wird für größere Systeme jedoch schnell unpraktikabel, da in jedem Iterationsschritt alle Residuen von $\mathbf{M}(\omega)$ bekannt sein müssen. Ersetzt man den exakten Ausdruck $G_{lk}(\omega) - G_{lk}^{(0)}(\omega)$ in Gleichung 1.63 durch die ersten zwei Terme der Reihenentwicklung von $\mathbf{G}(\omega) - \mathbf{G}^{(0)}(\omega)$,

$$\mathbf{G}(\omega) - \mathbf{G}^{(0)}(\omega) = \mathbf{G}^{(0)}(\omega) [\boldsymbol{\Sigma}(\infty) + \mathbf{M}(\omega)] \mathbf{G}^{(0)}(\omega) + \dots, \quad (1.64)$$

so erhält man eine gute Näherungslösung für $\boldsymbol{\Sigma}(\infty)$:

$$\Sigma_{pq}(\infty) = \sum_{k,l} V_{pk[ql]} \frac{1}{2\pi i} \oint G_{ll}^{(0)}(\omega) [\Sigma_{lk}(\infty) + M_{lk}(\omega)] G_{kk}^{(0)} \quad (1.65)$$

Durch das Abschneiden der Reihenentwicklung von $\mathbf{G}(\omega) - \mathbf{G}^{(0)}(\omega)$ wird ein Fehler in der Berechnung von $\boldsymbol{\Sigma}(\infty)$ in 5. störungstheoretischer Ordnung induziert. Approximiert man den dynamischen Anteil der Selbstenergie $\mathbf{M}(\omega)$ durch die Störungsentwicklung in 3. Ordnung (ADC(3)–Schema), so läßt sich $\boldsymbol{\Sigma}(\infty)$ korrekt bis zur 4. Ordnung bestimmen. Die Auswertung von $\boldsymbol{\Sigma}(\infty)$ erfolgt nach weiterer Umformung von Gleichung 1.65 in ein nicht-lineares, inhomogenes Gleichungssystem im Konfigurationsraum der Einteilchenzustände durch Matrixinversion oder (Block–)Lanczos–Diagonalisierung. Die detaillierte Darstellung der Auswertung von $\boldsymbol{\Sigma}(\infty)$ würde den Rahmen der vorliegenden Arbeit sprengen; hier muss auf die entsprechende Originalliteratur verwiesen werden [34].

Nach erfolgter störungstheoretischer Auswertung der Matrixelemente von $\mathbf{M}(\omega)^{(+)}$ und $\mathbf{M}(\omega)^{(-)}$ bis zur gewünschten Ordnung n , sowie der Ermittlung der Näherungslösung für $\boldsymbol{\Sigma}(\infty)$ reduziert sich die Berechnung der Einteilchen–Greensfunktion $\mathbf{G}(\omega)$ im Rahmen des ADC(n)–Verfahrens auf die Lösung des Eigenwertproblems in Gl. 1.58 bzw. die Diagonalisierung der ADC–Matrix \mathbf{B} in Gl. 1.57. Während die Beiträge der $N + 1$ – und $N - 1$ –Teilchen–Anregungen zum dynamischen Anteil der Selbstenergie $\mathbf{M}(\omega)$ vollständig entkoppelt sind (vgl. Gl. 1.51), führt die Struktur der Dyson–Gleichung bei der Auswertung der Einteilchen–Greensfunktion $\mathbf{G}(\omega)$ zu einer Kopplung der entsprechenden $N + 1$ – und $N - 1$ –Teilchen–Beiträge. Die Natur dieser Kopplung spiegelt sich in der Struktur der ADC–Matrix \mathbf{B} wieder (siehe Gl. 1.57). So findet keine direkte Kopplung zwischen dem sog. *Affinitätsblock* $((\mathbf{K} + \mathbf{C})^{(+)})$ und dem sog. *Ionisierungsblock* $((\mathbf{K} + \mathbf{C})^{(-)})$ statt. Eine Wechselwirkung der $N + 1$ – und $N - 1$ –Teilchen–Beiträge mit modifizierten Kopplungsamplituden $\mathbf{U}^{(+)}$ bzw. $\mathbf{U}^{(-)}$ erfolgt ausschließlich über den statischen Anteil der Selbstenergie $\boldsymbol{\Sigma}(\infty)$ im sog. *Einteilchenblock* $\epsilon + \boldsymbol{\Sigma}(\infty)$ der ADC–Matrix.

Wie bereits diskutiert, lassen sich die Ionisierungspotentiale (Elektronaffinitäten), sowie die entsprechenden spektralen Amplituden der elektronischen Übergänge des betrachteten atomaren oder molekularen Vielteilchensystems prinzipiell aus den Eigenwerten und Eigenvektoren der ADC–Matrix \mathbf{B} ermitteln. Im Rahmen des in der vorliegenden Arbeit ausschließlich verwendeten ADC(3)–Schemas umfasst der relevante Konfigurationsraum der

ADC-Matrix neben den $1h$ - und $1p$ -Konfigurationen (Einteilchenblock) die höher angeregten Klassen der $2h1p$ - (Ionisierungsblock) und $2p1h$ -Konfigurationen (Affinitätsblock). Spektrale Übergänge zu Zuständen mit dominierenden $1h$ - bzw. $1p$ -Konfigurationsbeiträgen (Hauptzustände) werden mit dem ADC(3)-Schema bis einschließlich 3. störungstheoretischer Ordnung korrekt beschrieben; spektrale Übergänge zu Zuständen mit signifikanten Beiträgen höher angeregter $2h1p$ - bzw. $2p1h$ -Konfigurationen (Satellitenzustände) werden bis einschließlich 1. störungstheoretischer Ordnung korrekt beschrieben.

Die Dimension der aus dem ADC(3)-Schema resultierenden hermiteschen bzw. reell-symmetrischen ADC-Matrix B hängt sowohl von der Größe des betrachteten atomaren oder molekularen Systems, als auch von der Qualität der zur akkuraten Beschreibung des Ionisierungsprozesses benötigten Einteilchenbasis ab. In der Regel werden bereits für relativ kleine bis mittelgroße molekulare Systeme Matrixdimensionen im Größenbereich von $10^4 - 10^6$ erreicht. In vielen Fällen ist deshalb die direkte Berechnung der Eigenwerte und Eigenvektoren mit herkömmlichen Standard-Diagonalisierungsverfahren (z.B. Jacobi-Verfahren, QR-Verfahren) nicht mehr möglich. Als Abhilfe bietet sich hier die Verwendung sog. *iterativer* Diagonalisierungsmethoden (*Davidson-Algorithmus* [35], *Lanczos-Algorithmus* [36]) an. Diese Verfahren reduzieren das Eigenwertproblem der gegebenen hochdimensionalen Matrix durch eine geeignete Projektion auf das Eigenwertproblem einer einfach strukturierten Matrix niedrigerer Dimension. Die Eigenlösungen dieser reduzierten Matrix stellen dann mit zunehmender Anzahl an Iterationsschritten— d.h. mit wachsender Dimension der reduzierten Matrix— immer bessere Näherungen für die exakten Eigenlösungen der vollen Matrix dar. Auf Grund ihrer zentralen Bedeutung für die verlässliche Beschreibung der Ionisierungs- und Doppelionisierungsprozesse (siehe Kapitel 1.4) der im Rahmen der vorliegenden Arbeit studierten ausgedehnten molekularen Systeme bzw. Cluster, sollen die verwendeten Diagonalisierungsansätze in Kapitel 1.5 näher betrachtet werden.

1.4 Die Beschreibung von Doppelionisierungsprozessen / doppelionisierten Zuständen unter Berücksichtigung elektronischer Korrelationseffekte

1.4.1 Das ADC-Zweiteilchen-Greensfunktionsverfahren

Zur Beschreibung von Doppelionisierungsprozessen, sowie der resultierenden doppelionisierten (dikationischen) Zustände molekularer Systeme unter Berücksichtigung elektronischer Korrelationseffekte wurde ein Zugang über die *Zweiteilchen-Greensfunktion* [19, 24, 26] gewählt. Dieser Zugang bietet wiederum den Vorteil einer *kompakten, direkten*

und *größenkonsistenten* Berechnung der relevanten physikalischen Größen— Ionisierungspotentiale und spektrale Amplituden— des Doppelionisierungsprozesses.

In Analogie zur Einteilchen–Greensfunktion lässt sich die Orbitaldarstellung der Zweiteilchen–Greensfunktion als Erwartungswert zeitgeordneter Produkte von Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren definieren [19, 26]:

$$G_{r_s, r'_s} (t_1, t_2; t'_1, t'_2) = -\langle \Psi_0^N | T [a_r(t_1) a_s(t_2) a_{s'}^\dagger(t'_1) a_{r'}^\dagger(t'_2)] | \Psi_0^N \rangle \quad (1.66)$$

Die Zweiteilchen–Greensfunktion in ihrer allgemeinen Form enthält Informationen über die elektronischen Anregungsprozesse der entsprechenden N -, $N \pm 1$ - und $N \pm 2$ -Teilchen–Systeme. Durch Gleichsetzen von zwei Zeitargumenten erhält man eine Projektion der Zweiteilchen–Greensfunktion auf den $N \pm 2$ -Teilchenraum in Form des so genannten *Teilchen–Teilchen–Propagators* Π :

$$\Pi_{r_s, r'_s} (t, t') = -i \langle \Psi_0^N | T [a_r(t) a_s(t) a_{s'}^\dagger(t') a_{r'}^\dagger(t')] | \Psi_0^N \rangle \quad (1.67)$$

Im speziellen Fall $t' > t$ beschreibt der Teilchen–Teilchen–Propagator die Propagation eines Lochpaares, welches zum Zeitpunkt t — z.B. im Rahmen eines Doppelionisierungsprozesses— simultan erzeugt wurde.

Die Spektraldarstellung $\Pi(\omega)$ des Teilchen–Teilchen–Propagators im Energieraum erhält man durch Fouriertransformation von $\Pi(t, t')$ und anschließendes Einschleiben eines vollständigen Satzes von Eigenzuständen $\{|\Psi_n^{N \pm 2}\rangle\}$ des $N \pm 2$ -Teilchen–Systems zum System–Hamiltonoperator \hat{H} :

$$\Pi_{r_s, r'_s} (\omega) = \Pi_{r_s, r'_s}^{(+)} (\omega) + \Pi_{r_s, r'_s}^{(-)} (\omega) = \sum_{n \in \{N+2\}} \frac{x_{r_s}^{(n)} x_{r'_s}^{*(n)}}{\omega - \omega_n + i\eta} - \sum_{n \in \{N-2\}} \frac{x_{r_s}^{(n)} x_{r'_s}^{*(n)}}{\omega - \omega_n - i\eta} \quad (1.68)$$

Die Polstellen ω_n von $\Pi(\omega)$ enthalten die Information über die *Doppelionisierungs–* (DIP) bzw. *Doppelionisierungs–* (DEA):

$$\omega_n = \begin{cases} -(E_n^{N-2} - E_0^N) & = \text{DIP} : n \in \{N-2\} \\ E_n^{N+2} - E_0^N & = \text{DEA} : n \in \{N+2\} \end{cases} \quad (1.69)$$

Die Residuen zu einer gegebenen Polstelle ω_n ergeben sich als Produkte von so genannten *Übergangsamplituden* bzw. *Polstärken* $x_{rs}^{(n)}$:

$$x_{rs}^{(n)} = \begin{cases} \langle \Psi_n^{N-2} | a_r a_s | \Psi_0^N \rangle & : n \in \{N - 2\} \\ \langle \Psi_0^N | a_r a_s | \Psi_n^{N+2} \rangle & : n \in \{N + 2\} \end{cases} \quad (1.70)$$

Wie im Fall der Einteilchen–Greensfunktion kann auch der Teilchen–Teilchen–Propagator auf Grund der Komplexität der elektronischen Wechselwirkungen in atomaren und molekularen Vielteilchensystemen nicht exakt ausgewertet werden. Die störungstheoretische Entwicklung des Teilchen–Teilchen–Propagators erfolgt wiederum mit Hilfe des bereits bei der Auswertung der Einteilchen–Greensfunktion ausführlich diskutierten ADC–Verfahrens. Im Gegensatz zur Vorgehensweise bei der Einteilchen–Greensfunktion— dort wurde die Berechnung der Einteilchen–Greensfunktion über die Dyson–Gleichung auf die einfachere störungstheoretische Entwicklung des Massenoperators zurückgeführt (siehe Kapitel 1.3.2)— wird der Teilchen–Teilchen–Propagator direkt störungstheoretisch ausgewertet [24]. Zur Beschreibung von Doppelsonenprozessen muss lediglich der Doppelsonenanteil $\Pi^{(-)}(\omega)$ des Teilchen–Teilchen–Propagators berücksichtigt werden, da der Doppelsonenanteil $\Pi^{(+)}(\omega)$ von $\Pi^{(-)}(\omega)$ vollständig entkoppelt ist. In Analogie zur Vorgehensweise bei der störungstheoretischen Entwicklung des dynamischen Anteils der Selbstenergie in Kapitel 1.3.2 erfolgt die Auswertung des Doppelsonenanteils $\Pi^{(-)}(\omega)$ des Teilchen–Teilchen–Propagators nach Transformation in eine spezifische nichtdiagonale algebraische Form (ADC–Darstellung). Die einzelnen Terme der störungstheoretischen Entwicklung dieser nichtdiagonalen Propagatordarstellung werden wiederum durch direkten Vergleich mit der diagrammatischen Darstellung (Feynman–Diagramme) des Teilchen–Teilchen–Propagators bestimmt. Die Doppelsonenpotentiale und spektralen Amplituden des betrachteten atomaren oder molekularen Vielteilchensystems resultieren aus den Eigenwerten und Eigenvektoren der entsprechenden hermiteschen bzw. reell-symmetrischen ADC–Matrix. Eine ausführliche Darstellung des ADC–Verfahrens zur Berechnung des Teilchen–Teilchen–Propagators mit einer expliziten Auswertung der Störungsreihe bis zur 2. Ordnung (ADC(2)–Schema) findet sich in Ref. [24]; die Erweiterung auf das ADC(3)–Schema wird in Ref. [28] dargestellt.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Berechnungen von Doppelsonenspektren bzw. doppelsonenierten (dikationischen) Zustände basieren auf dem ADC(2)–Schema zur störungstheoretischen Auswertung des Teilchen–Teilchen–Propagators [24]. Der Konfigurationsraum des ADC(2)–Verfahrens umfasst die aus der formalen Entfernung von zwei Elektronen aus der Hartree–Fock–Grundzustandsdeterminante $|\Phi_0^N\rangle$ resultierenden $2h$ –Konfigurationen, sowie die durch zusätzliche Anregung eines Elektrons aus einem besetzten in ein virtuelles Orbital abgeleiteten $3h1p$ –Konfigurationen. Unter Verwendung

des ADC(2)–Verfahrens werden die Doppelionisierungspotentiale der spektralen Übergänge zu Zuständen mit dominierenden $2h$ –Konfigurationsbeiträgen (*Hauptzustände*) konsistent in 2. störungstheoretischer Ordnung beschrieben. Für spektrale Übergänge zu Zuständen mit signifikanten Beiträgen der höher angeregten $3h1p$ –Konfigurationen (*Satellitenzustände*) ergibt sich eine konsistente Beschreibung in 1. störungstheoretischer Ordnung.

In Analogie zur Situation bei der Berechnung von Ionisierungsprozessen mittels ADC(3)–Einteilchen–Greensfunktionsverfahren hängt auch die Dimension der aus der störungstheoretischen Entwicklung des Teilchen–Teilchen–Propagators resultierenden ADC(2)–Matrix sowohl von der Größe des betrachteten atomaren bzw. molekularen Systems, als auch von der Dimension der verwendeten Einteilchenbasis ab. Trotz der im Rahmen einer direkten störungstheoretischen Auswertung erfolgenden vollständigen Entkopplung des Doppelionisierungsanteils vom Doppelionisierungsanteil besitzt auch die ADC(2)–Matrix des Teilchen–Teilchen–Propagators bereits für relativ kleine bis mittelgroße molekulare Systeme Matrixdimensionen im Größenbereich von 10^4 – 10^6 . Während die großen Matrixdimensionen im Fall des ADC(3)–Verfahrens zur Berechnung der Einteilchen–Greensfunktion in erster Linie durch die Beiträge des Affinitätsblocks ($2p1h$ –Konfigurationen) verursacht werden, ist im Fall des ADC(2)–Verfahrens zur Berechnung des Doppelionisierungsanteils des Teilchen–Teilchen–Propagators in erster Linie der sehr schnell mit der Systemgröße anwachsende $3h1p$ –Konfigurationsraum für die Größe der ADC–Matrix verantwortlich. Eine vollständige Diagonalisierung der ADC(2)–Matrix mit Standard–Diagonalisierungsverfahren bleibt deshalb auf wenige sehr kleine Systeme beschränkt. Zur näherungsweisen Berechnung der Eigenlösungen der ADC(2)–Matrix größerer Systeme hat sich die Verwendung des (Block)–Lanczos–Algorithmus bewährt. Eine nähere Diskussion dieses iterativen Diagonalisierungsverfahrens erfolgt in Kapitel 1.5.

1.4.2 Charakterisierung der räumlichen Lochladungsverteilung doppelionisierter Zustände mittels $2h$ –Populationsanalyse

Die $2h$ –Populationsanalyse ist ein Verfahren zur Berechnung der räumlichen Verteilung der beiden Lochladungen doppelionisierter (dikationischer) Zustände. Im speziellen Fall der Doppelionisierung eines neutralen molekularen Grundzustands liefert die $2h$ –Populationsanalyse ein räumlich aufgelöstes Bild der Verteilung der zwei positiven Überschussladungen in den resultierenden dikationischen Zuständen. Die $2h$ –Populationsanalyse wurde von Tarantelli et al. zur näherungsweisen Bestimmung der relativen Linienintensitäten von Auger–Spektren molekularer Systeme aus den mittels ADC(2)–Verfahren berechneten Doppelionisierungsspektren eingeführt und erfolgreich angewendet [37]. Hierbei dient der mittels $2h$ –Populationsanalyse berechnete lokale Anteil der Lochladungsdichte der potentiellen dikationischen Endzustände eines Augerzerfalls am atomaren Zentrum des ursprüng-

lichen Core–Lochs als Maß für die relative Intensität des entsprechenden spektralen Übergangs. Auf Grund der enormen Bedeutung der $2h$ –Populationsanalyse für die mechanistische Aufklärung des in Teil II der vorliegenden Arbeit diskutierten elektronischen Zerfalls Inner–Valenz–ionisierter Clusterzustände, soll im folgenden ein kurzer Überblick der wesentlichen Konzepte des Verfahrens gegeben werden.

Ausgangspunkt der Betrachtungen ist die Entwicklung des doppelionisierten (dikationischen) Zustands $|\Psi_n^{N-2}\rangle$ im Raum der $2h$ –Konfigurationen:

$$|\Psi_n^{N-2}\rangle = \sum_{[ij]} X_{n,[ij]} a_i a_j |\Phi_0\rangle \quad (1.71)$$

Hierbei erfolgt die Summation über Indexpaare $[ij]$ mit $i \leq j$ (Singulett–Konfig.) bzw. $i < j$ (Triplet–Konfig.). Die $2h$ –Konfiguration $|ij\rangle := a_i a_j |\Phi_0\rangle$ resultiert aus der Entfernung von zwei Elektronen aus den besetzten Molekülorbitalen der Hartree–Fock Grundzustandsdeterminante $|\Phi_0\rangle$. Beiträge der höher angeregten $3h1p$ –Konfigurationen zu den mittels ADC(2)–Verfahren berechneten doppelionisierten Zuständen werden im Rahmen der $2h$ –Populationsanalyse nicht berücksichtigt. Die Beschränkung der Analyse auf den $2h$ –Konfigurationsraum stellt für die hier ausschließlich betrachteten niederenergetischen doppelionisierten Zustände mit Löchern im äußeren Valenzbereich keine wesentliche Einschränkung dar, da in diesem Energiebereich in der Regel nur sehr geringe Zustandsbeiträge von höher angeregten $3h1p$ –Konfigurationen auftreten.

Der dikationische Konfigurationsraum entkoppelt in den Unterraum der Singulett– und Triplet–Konfigurationen. Unter Verwendung von spinfreien Orbitalen ergibt sich folgende Darstellung der $2h$ –Konfigurationen:

$$\begin{aligned} |ij^{(s,t)}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (a_{i\alpha} a_{j\beta} \mp a_{i\beta} a_{j\alpha}) |\Phi_0\rangle; \quad (i > j) \\ |ii^{(s)}\rangle &= a_{i\alpha} a_{i\beta} |\Phi_0\rangle \end{aligned} \quad (1.72)$$

Dabei stehen die Indizes s, t für Singulett– bzw. Triplet–Zustände; die Indizes α, β für die entsprechenden Spinorientierungen der Elektronen in den spinfreien Orbitalen.

Zur Bestimmung der lokalen Beiträge der atomaren Zentren werden die $2h$ –Konfigurationen in der Basis der Atomorbitale (AO) entwickelt:

$$|ij^{(s,t)}\rangle = \sum_{[pq]} U_{[pq],[ij]}^{(s,t)} |pq^{(s,t)}\rangle \quad (1.73)$$

Hierbei sind die $|pq^{(s,t)}\rangle$ spinfreie $2h$ -Konfigurationen von Atomorbitalen ($2h$ -AO-Konfigurationen). Entwickelt man die $2h$ -AO-Konfigurationen $|pq^{(s,t)}\rangle$ in Analogie zu Gleichung 1.72 entsprechend der individuellen Beiträge der AO-Basisfunktionen, so lassen sich die Matrixelemente $U_{[pq],[ij]}^{(s,t)}$ direkt aus den LCAO-Koeffizienten C_{pi} der Hartree-Fock-Eigenvektoren berechnen:

$$U_{[pq],[ij]}^{(s,t)} = C_{pi}C_{qj} \pm C_{qi}C_{pj}; \quad (p > q, i > j) \quad (1.74)$$

$$U_{[pp],[ij]}^{(s)} = C_{pi}C_{pj}; \quad (i > j)$$

$$U_{[pq],[ii]}^{(s)} = \sqrt{2}C_{pi}C_{qi}; \quad (p > q)$$

$$U_{[pp],[ii]}^{(s)} = \frac{1}{\sqrt{2}}C_{pi}^2$$

Durch Einsetzen von Gleichung 1.73 in Gleichung 1.71 erhält man die Darstellung der doppelionisierten Zustände $|\Psi_n^{N-2}\rangle$ in Beiträgen der atomaren Basisfunktionen:

$$|\Psi_n^{N-2}\rangle = \sum_{[ij]} \sum_{[pq]} U_{[pq],[ij]} X_{n,[ij]} |pq\rangle = \sum_{[pq]} Y_{n,[pq]} |pq\rangle \quad (1.75)$$

Die Entwicklungskoeffizienten dieser transformierten Darstellung ergeben sich entsprechend als

$$\vec{Y}_n := \underline{U} \vec{X}_n. \quad (1.76)$$

Unter Verwendung von Gleichung 1.76 lässt sich die ADC-Polstärke P_n , d.h. das Gesamt- $2h$ -Gewicht des spektralen Übergangs vom neutralen Grundzustand $|\Phi_0\rangle$ zum doppelionisierten Endzustand $|\Psi_n^{N-2}\rangle$, in Beiträge der lokalen $2h$ -AO-Konfigurationen zerlegen:

$$P_n = \vec{X}_n^\dagger \vec{X}_n = \vec{Y}_n^\dagger \underline{Q} \vec{Y}_n = \sum_{[pq]} Q_{[pq],n} \quad (1.77)$$

Dabei ist $O_{[pq],[rs]} = \langle pq|rs \rangle$ das Überlappmatrixelement der $2h$ -AO-Konfigurationen $|pq\rangle$ und $|rs\rangle$. Das Matrixelement $Q_{[pq],n}$ der sog. $2h$ -Populationsmatrix beschreibt den Beitrag der $2h$ -AO-Konfiguration $|pq\rangle$ zum Gesamt- $2h$ -Gewicht $X_n^\dagger X_n$ des dikationischen Zustands $|\Psi_n^{N-2}\rangle$:

$$Q_{[pq],n} = Y_{[pq],n} \sum_{[rs]} Y_{[rs],n} O_{[pq],[rs]} \quad (1.78)$$

Durch die Gruppierung der $2h$ -Populationsmatrixelemente $Q_{[pq],n}$ nach Beiträgen der unterschiedlichen atomaren Zentren A, B, \dots des betrachteten molekularen Systems entsprechend

$$Q_{AB,n} = \sum_{\substack{p \in A \\ q \in B}} Q_{[pq],n} \quad (1.79)$$

lässt sich das Gesamt- $2h$ -Gewicht— und damit die Lochladungsdichte— der doppelionisierten Zustände $|\Psi_n^{N-2}\rangle$ in Beiträge der einzelnen atomaren Zentren zerlegen (*2h-Populationsanalyse*).

Besitzt ein doppelionisierter Zustand dominierende Beiträge der Atomorbitale eines einzelnen atomaren Zentrums zur Gesamt-Lochladungsdichte, so spricht man von einem lokalisierten Zustand mit *one-site*-Charakter (*one-site*-Zustand). Tragen zwei (bzw. mehrere) atomare Zentren mit vergleichbaren Anteilen zur Gesamt-Lochladungsdichte bei, so klassifiziert man den doppelionisierten Zustand entsprechend als *two-site*-Zustand. Das Ausmaß der Lokalisierung der Lochladungsdichte hängt dabei im allgemeinen stark von der Natur des betrachteten molekularen Systems ab. So neigen beispielsweise molekulare Systeme mit stark polaren Bindungen (z.B. BF_3 [37]), sowie schwach gebundene Systeme (siehe Teil II) zur Ausbildung doppelionisierter Zustände mit ausgeprägter Lokalisierung der Lochladungsdichte. Zur Simulation der relativen Intensitäten der Übergänge in Auger-Spektren molekularer Systeme trägt man jeweils die Summe der lokalen Beiträge der $2h$ -Populationsmatrixelemente der einzelnen doppelionisierten Zustände am atomaren Zentrum des Core-Lochs gegen die Energie des emittierten Auger-Elektrons auf [37].

1.5 Diagonalisierungsverfahren

Das ADC-Verfahren zur Auswertung der Einteilchen-Greensfunktion bzw. des Teilchen-Teilchen-Propagators führt die Berechnung der für den jeweiligen elektronischen Anregungsprozess charakteristischen Größen (Ionisierungspotentiale, spektralen Amplituden) nach Auswertung der relevanten Störungsentwicklungen auf die Lösung des Eigenwertproblems einer hermiteschen bzw. reell-symmetrischen ADC-Matrix zurück. Die effiziente Diagonalisierung der ADC-Matrix zur Bestimmung der Eigenwerte (Ionisierungspotentiale) und zugehörigen Eigenvektoren (spektrale Amplituden) ist somit von zentraler Bedeutung für die Durchführung des ADC-Verfahrens. Auf Grund der charakteristischen großen Dimensionen der ADC-Matrizen im Bereich von $10^4 - 10^6$ bereits für relativ kleine bis mittelgroße molekulare Systeme ist die Bestimmung der vollständigen Eigenlösungen im Rahmen einer Diagonalisierung der Matrizen mit Standardverfahren wie z.B. dem QR-Algorithmus (siehe Kapitel 1.5.1) in der Regel nicht möglich. Die maximale Größe einer mit Standardverfahren voll diagonalisierbaren Matrix hängt natürlich stark von den jeweiligen zur Verfügung stehenden Hardware- und Software- bzw. Rechenzeitressourcen ab. So konnten mit den zur Durchführung der vorliegenden Arbeit verfügbaren Rechnerressourcen Matrizen mit Dimensionen im Bereich bis ca. 10^4 mit Hilfe des QR-Verfahrens in vertretbarer Rechenzeit voll diagonalisiert werden. Die vollständige Diagonalisierung der jeweiligen ADC-Matrix liefert die im Rahmen des verwendeten $ADC(n)$ -Schemas gegebener Störungsordnung n maximal zugängliche Information über den elektronischen Anregungsprozess; d.h. das komplette Anregungsspektrum mit den Beiträgen des vollen der Rechnung zu Grunde liegenden Konfigurationsraums.

Für größere, d.h. mit den verfügbaren Ressourcen nicht mehr vollständig diagonalisierbare ADC-Matrizen, kommen in Abhängigkeit von den benötigten Komponenten des elektronischen Anregungsspektrums unterschiedliche Verfahren zur näherungsweise Bestimmung des Eigenwertspektrums zum Einsatz. Dabei hängt die Eignung eines bestimmten Näherungsverfahrens in der Regel zusätzlich stark von der spezifischen Struktur der zu diagonalisierenden Matrix bzw. des zugehörigen Eigenwertspektrums ab. So eignet sich beispielsweise das in *ab-initio* Programmpaketen zur Berechnung der elektronischen Struktur molekularer Systeme häufig eingesetzte iterative (*Block-Davidson*)-Diagonalisierungsverfahren [35] sehr gut für die effiziente Berechnung einiger ausgewählter Eigenlösungen in Spektralbereichen mit relativ geringer Zustandsdichte. In Spektralbereichen mit hohen Zustandsdichten dagegen treten erhebliche Konvergenzprobleme auf; Übergänge geringer spektraler Intensität werden mit dem (*Block*)-*Davidson*-Verfahren zudem häufig nicht aufgelöst. Das Anwendungspotential des (*Block*)-*Davidson*-Algorithmus beschränkt sich im Rahmen der ADC-Verfahren in der Regel auf den niederenergetischen Spektralbereich der elektronischen Anregung schwach gebundener äußerer Valenzelektronen. Im höherenergetischen Spektralbereich der elektronischen Anregung stärker gebundener innerer

Valenzelektronen— ein Schwerpunkt der Betrachtungen in Teil II und III der vorliegenden Arbeit— kann der (Block)–Davidson–Algorithmus auf Grund der charakteristischen hohen Zustandsdichten nicht eingesetzt werden.

Für die akkurate und effiziente Berechnung spektraler Bereiche mit hohen Zustandsdichten in besonderer Weise geeignet ist dagegen ein anderes iteratives Diagonalisierungsverfahren; der sog. (Block)–Lanczos–Algorithmus [36]. Im Gegensatz zum (Block)–Davidson–Algorithmus zeigt der (Block)–Lanczos–Algorithmus eine „globale“ Konvergenz des berechneten Eigenwertspektrums auf die spektrale Umhüllende der exakten Zustandsverteilung. Damit lässt sich die spektrale Intensitätsverteilung eines elektronischen Anregungsprozesses selbst im Fall äußerst hoher Zustandsdichten korrekt beschreiben. Eine vollständige Konvergenz des Verfahrens auf einzelne Eigenlösungen ist dabei in der Regel nicht erforderlich (siehe Diskussion in Kapitel 1.5.2). Während die Diagonalisierung der ADC–Matrizen mit dem QR–Verfahren die vollständigen Eigenvektorkomponenten der berechneten Zustände bzw. spektralen Übergänge liefert, werden im Rahmen der iterativen Verfahren lediglich die Komponenten bezüglich eines selektierten, von den gewählten Startvektoren abhängigen Unterraums bestimmt. Dieser Unterraum wird in den hier eingesetzten Implementierungen durch den Vektorraum der $1h/1p$ –Konfigurationen (Einteilchen–Greensfunktionsverfahren) bzw. den Vektorraum der $2h$ –Konfigurationen (Zweiteilchen–Greensfunktionsverfahren) aufgespannt. Die ADC–Eigenvektorkomponenten der so definierten Unterräume reichen in der Regel für die Charakterisierung der Ionisierungsprozesse (Ionisierungspotentiale, spektrale Amplituden) aus (siehe Diskussion in Kapitel 2).

Einen Zugang zur Bestimmung der für die Analyse der hochenergetischen Inner–Valenz–ionisierten Zustände benötigten vollen ADC–Eigenvektorkomponenten liefert eine neuartige Variante des (Block)–Filterdiagonalisierungsverfahrens. Das in Kapitel 1.5.3 vorgestellte (Block)–Filterdiagonalisierungsverfahren eignet sich insbesondere zur Berechnung der vollen ADC–Eigenvektorkomponenten innerhalb eines selektierten Energiefensters des Ionisierungsspektrums für ADC–Matrizen die nicht mehr mit Standardverfahren voll diagonalisiert werden können. Durch sukzessives Verschieben des gewählten Energiefensters ist prinzipiell ein „Scannen“ des gesamten Spektrums möglich. Als Ränder der Energiefenster eignen sich insbesondere spektrale Lücken bzw. Bereiche mit niedriger Zustandsdichte.

Die in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Verfahren zur Berechnung des Eigenwertspektrums der jeweiligen ADC–Matrizen werden in den folgenden Abschnitten in ihren Grundzügen beschrieben. Der Bezug zu den konkreten Implementierungen des ADC(3)–Verfahrens zur Berechnung von Ionisierungsspektren, sowie des ADC(2)–Verfahrens zur Berechnung von Doppelionisierungsprozessen wird anschließend in Kapitel 1.6 hergestellt.

1.5.1 Vollständige Diagonalisierung mit Standardverfahren: der QR-Algorithmus

Eine der effizientesten Methoden zur vollständigen Diagonalisierung— d.h. der Berechnung aller Eigenwerte und Eigenvektoren— einer gegebenen hermiteschen bzw. reell-symmetrischen Matrix \mathbf{A} ist das sog. *QR-Verfahren* [38]. Das QR-Verfahren beruht auf der Tatsache, dass die Matrix \mathbf{A} mit Dimension N in Form eines Matrixproduktes $\mathbf{A} = \mathbf{Q}\mathbf{R}$ dargestellt werden kann, wobei \mathbf{Q} eine orthogonale Matrix und \mathbf{R} eine rechte obere Dreiecksmatrix ist. Ausgehend von der Ursprungsmatrix \mathbf{A} erzeugt man im QR-Algorithmus in einem iterativen Prozess durch Faktorisierung und Ähnlichkeitstransformation eine Folge von Matrizen $\mathbf{A}^{(n)}$, welche in der Regel gegen die rechte obere Dreiecksmatrix \mathbf{R} konvergieren:

$$\begin{aligned}\mathbf{A}^{(n)} &= \mathbf{Q}^{(n)}\mathbf{R}^{(n)} \quad \text{mit} \quad \mathbf{A}^{(0)} = \mathbf{A}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \\ \mathbf{A}^{(n+1)} &= \mathbf{R}^{(n)}\mathbf{Q}^{(n)} = \mathbf{Q}^{(n)T}\mathbf{A}^{(n)}\mathbf{Q}^{(n)}\end{aligned}\tag{1.80}$$

Die Diagonalelemente der konvergierten rechten oberen Dreiecksmatrix $\mathbf{A}^{(n)} \rightarrow \mathbf{R}$ entsprechen den Eigenwerten der Ursprungsmatrix \mathbf{A} ; der Eigenvektor \vec{x}_i der Matrix \mathbf{A} zum Eigenwert ω_i lässt sich aus dem Eigenvektor \vec{y}_i der Matrix \mathbf{R} gemäß der Transformation $\vec{x}_i = \mathbf{Q}\vec{y}_i$ bestimmen.

Der einer *Gram-Schmidt-Orthogonalisierung* von $\mathbf{A}^{(n)}$ entsprechende Faktorisierungsschritt in Gleichung 1.80 wird jeweils durch Anwendung einer Folge von Rotationen \mathbf{P} auf die Matrix $\mathbf{A}^{(n)}$ durchgeführt. Durch geeignete Wahl des Drehwinkels kann mit einer Rotation \mathbf{P}_{ij} in der (i, j) -Ebene das Matricelement $A_{ji}^{(n)}$ auf null gesetzt werden. Die sukzessive Anwendung von $N - 1$ geeignet gewählten Rotationen führt zur Transformation von $\mathbf{A}^{(n)}$ in eine rechte obere Dreiecksmatrix $\mathbf{R}^{(n)}$:

$$\mathbf{P}_{N-1,N} \dots \mathbf{P}_{23} \mathbf{P}_{12} \mathbf{A}^{(n)} = \mathbf{R}^{(n)}\tag{1.81}$$

Der orthogonale Teil der QR-Faktorisierung ergibt sich unter Berücksichtigung von Gleichung 1.80 als

$$\mathbf{Q}^{(n)} = \mathbf{P}_{12}^T \mathbf{P}_{23}^T \dots \mathbf{P}_{N-1,N}^T.\tag{1.82}$$

Eine deutliche Effizienzsteigerung des Diagonalisierungsverfahrens kann erreicht werden, wenn man den QR-Algorithmus nicht direkt auf die Ursprungsmatrix \mathbf{A} anwendet, sondern diese zuvor durch geeignete Transformation in eine sog. *obere Hessenberg-Matrix* \mathbf{A}' überführt ($A'_{ij} = 0$ für $i - j > 1$). Im Fall einer reell-symmetrischen Matrix \mathbf{A} reduziert sich die obere Hessenberg-Matrix entsprechend auf eine Tridiagonalmatrix ($A'_{ij} = 0$ für $|i - j| > 1$). Durch diese Transformation vermindert sich die Anzahl der im Rahmen des QR-Algorithmus durchzuführenden arithmetischen Operationen von $O(N^3)$ für eine allgemeine Matrix auf $O(N^2)$ im Fall einer oberen Hessenberg-Matrix, bzw. auf $O(N)$ im Fall einer Tridiagonalmatrix. Durch die günstige Eigenschaft des QR-Verfahrens die spezifische Struktur der ursprünglichen Matrix in den Iterationsschritten nicht zu zerstören, kommt diese Reduktion an Komplexität in jedem Iterationsschritt zum Tragen. Die Transformation der Ursprungsmatrix auf oberen Hessenberg- bzw. Tridiagonalform kann im Prinzip analog zum oben beschriebenen Faktorisierungsprozess des QR-Verfahrens in Form einer Folge geeigneter Rotationen erfolgen. Eine erheblich effizientere Vorgehensweise wird jedoch in der Regel mit dem sog. *Householder-Transformationsverfahren* beschritten. Mit diesem Verfahren lassen sich die im Rahmen einer Reduktion auf obere Hessenberg- bzw. Tridiagonalgestalt zu modifizierenden Matrixelemente einer gesamten Spalte simultan auf null setzen.

Die Limitierung dieses und anderer Standardverfahren zur Diagonalisierung einer gegebenen Matrix \mathbf{A} der Dimension N beruht in erster Linie auf den hohen Speicheranforderungen. Der notwendige vollständige Aufbau der Matrix im Hauptspeicher des Computers führt zu einer Skalierung des Speicherbedarfs mit N^2 . Zusätzlich skaliert die Anzahl der zur Bestimmung sämtlicher Eigenwerte und Eigenvektoren notwendigen Rechenoperationen üblicherweise mit N^3 . Die Verfahren zur vollständigen Diagonalisierung sind somit auf relativ kleine Matrizen beschränkt. Mit den zur Durchführung der vorliegenden Arbeit verfügbaren Rechnerressourcen war eine vollständige Diagonalisierung der reell-symmetrischen ADC-Matrizen bis zu einer Dimension im Bereich von ca. 10^4 möglich.

1.5.2 Das (Block-)Lanczos-Verfahren

Die Grundidee aller iterativen Unterraumverfahren zur Matrixdiagonalisierung beruht auf einer Projektion der zu diagonalisierenden hermiteschen bzw. reell-symmetrischen Matrix \mathbf{A} mit Dimension N auf eine Basis $\mathbf{Q}^{(M)}$ mit Dimension $M < N$:

$$\mathbf{T}^{(M)} = \mathbf{Q}^{(M)T} \mathbf{A} \mathbf{Q}^{(M)} \quad (1.83)$$

Die aus der Diagonalisierung der reduzierten Matrix $\mathbf{T}^{(M)}$ resultierenden Eigenwerte $\lambda_i^{(M)}$ sind Näherungslösungen der exakten Eigenwerte λ_i der Ursprungsmatrix \mathbf{A} ; die entsprechenden Näherungslösungen $\vec{X}_i^{(M)}$ der exakten Eigenvektoren von \mathbf{A} resultieren aus den

Eigenvektoren $\vec{Y}_i^{(M)}$ der reduzierten Matrix $\mathbf{T}^{(M)}$ durch Basistransformation ($\vec{X}_i^{(M)} = \mathbf{Q}^{(M)}\vec{Y}_i^{(M)}$). Im speziellen Fall $M = N$ handelt es sich bei Gleichung 1.83 um eine Ähnlichkeitstransformation; d.h. die aus der Diagonalisierung der Matrix $\mathbf{T}^{(N)}$ ermittelten Eigenlösungen entsprechen den exakten Eigenlösungen der Ursprungsmatrix \mathbf{A} .

Im *Lanczos*–Verfahren [36] wird in einem iterativen Prozess ausgehend von einem (orthonormierten) Startvektor \vec{q}_1 mit nicht verschwindendem Überlapp mit den Eigenvektoren der Matrix \mathbf{A} eine Orthonormalbasis $\mathbf{Q}^{(M)}$ aus sog. Lanczos–Vektoren \vec{q}_i erzeugt:

$$\mathbf{Q}^{(M)} = \{\vec{q}_1, \vec{q}_2 = \mathbf{A}\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_M = \mathbf{A}^{M-1}\vec{q}_1\} \quad (1.84)$$

Dabei spannt die so erzeugten Orthonormalbasis $\mathbf{Q}^{(M)}$ einen sog. *Krylov*–Raum auf. Transformiert man die Ursprungsmatrix \mathbf{A} mit der Orthonormalbasis $\mathbf{Q}^{(M)}$ (Gleichung 1.83), so erhält man eine Tridiagonalmatrix $\mathbf{T}^{(M)}$. Die Eigenlösungen dieser Tridiagonalmatrix lassen sich mittels Standard–Diagonalisierungsverfahren (z.B. QR–Algorithmus) in effizienter Weise ermitteln (siehe Kapitel 1.5.1).

Die Bestimmung der Lanczos–Vektoren \vec{q}_i und Matrixelemente $t_{i,j}$ ($j = i \pm 1$) der Tridiagonalmatrix $\mathbf{T}^{(M)}$ erfolgt im Rahmen einer 3–Term–Rekursion:

$$\vec{q}_{i-1}t_{i-1,i} + \vec{q}_i t_{i,i} + \vec{q}_{i+1}t_{i+1,i} = \mathbf{A}\vec{q}_i \quad (1.85)$$

Eine für die näherungsweise Bestimmung der Eigenlösungen großer, dünn besetzter Matrizen— z.B. der ADC–Matrizen— besonders vorteilhafte Eigenschaft des Lanczos–Verfahrens resultiert aus der Tatsache, dass die zu diagonalisierende Matrix \mathbf{A} nur in Form von Matrix×Vektor–Produkten in den Algorithmus eingeht (siehe Gleichung 1.85). Somit wird eine für die effiziente Auswertung äußerst ungünstige explizite Modifizierung der Matrixstruktur von \mathbf{A} vermieden. Es muss lediglich eine effiziente Routine zur Auswertung des Matrix×Vektor–Produkts zur Verfügung gestellt werden. Weiterhin werden in jedem Iterationsschritt nur die Lanczos–Vektoren der beiden vorherigen Iterationen benötigt. Die Lanczos–Vektoren der übrigen Iterationsschritte können— sofern sie zu einem späteren Zeitpunkt nochmals benötigt werden— auf ein externes Speichermedium ausgelagert werden. Für eine weiterführende Diskussion der praktischen Umsetzung des Lanczos–Algorithmus sei auf die entsprechende Spezialliteratur verwiesen [36, 39, 40].

Eine wichtige praktische Einschränkung des Lanczos–Algorithmus ist die fehlende Möglichkeit zur Bestimmung der Multiplizität entarteter Eigenwerte. Diese Einschränkung kann

jedoch im Rahmen einer Variante des Lanczos–Verfahrens— dem sog. *Block–Lanczos–Algorithmus*— leicht aufgehoben werden. In dieser Block–Variante des einfachen Lanczos–Algorithmus ersetzt man den Startvektor \vec{q}_1 durch einen Blockvektor— d.h. eine Matrix— \mathbf{Q}_1 aus m orthogonalen Startvektoren. Ausgehend von diesem Blockvektor erzeugt man in einem iterativen Prozess eine Orthonormalbasis $\mathbf{Q}^{(M)}$ von Block–Lanczos–Vektoren \mathbf{Q}_i entsprechend:

$$\mathbf{Q}^{(M)} = \{\mathbf{Q}_1, \mathbf{Q}_2 = \mathbf{A}\mathbf{Q}_1, \dots, \mathbf{Q}_M = \mathbf{A}^{M-1}\mathbf{Q}_1\} \quad (1.86)$$

Die Projektion der ursprünglichen Matrix \mathbf{A} auf den durch die Orthonormalbasis $\mathbf{Q}^{(M)}$ aufgespannten Unterraum (*Krylov–Raum*) erzeugt eine Block–Tridiagonalmatrix $\mathbf{T}^{(M)}$ mit Block–Untermatrizen $\mathbf{T}_{i,j}^{(M)}$. Die Eigenlösungen dieser Block–Tridiagonalmatrix lassen sich wiederum mittels Standarddiagonalisierungsverfahren in effizienter Weise ermitteln.

In Analogie zum einfachen Lanczos–Algorithmus erfolgt auch die Bestimmung der Block–Lanczos–Vektoren \mathbf{Q}_i und Block–Untermatrizen $\mathbf{T}_{i,j}$ ($j = i \pm 1$) im Rahmen einer 3–Term–Rekursion:

$$\mathbf{Q}_{i-1}\mathbf{T}_{i-1,i} + \mathbf{Q}_i\mathbf{T}_{i,i} + \mathbf{Q}_{i+1}\mathbf{T}_{i+1,i} = \mathbf{A}\mathbf{Q}_i \quad (1.87)$$

Dabei werden in jedem Iterationsschritt lediglich die Block–Lanczos–Vektoren der beiden vorherigen Iterationen benötigt; die „Auswertung“ der Matrix \mathbf{A} erfolgt in Form von Matrix \times Block–Vektor–Operationen. Die Darstellung der praktischen Umsetzung des Block–Lanczos–Algorithmus findet sich z.B. in Ref. [11].

Eine im Rahmen der Anwendung zur Diagonalisierung der ADC–Matrizen besonders wichtige Eigenschaft des (Block)–Lanczos–Algorithmus ist seine rasche Konvergenz auf die spektrale Verteilung des durch die jeweilige ADC–Matrix repräsentierten Eigenwertspektrums. Es lässt sich zeigen, dass die Eigenlösungen der aus der nach $M - 1$ Lanczos–Iterationsschritten konstruierten Matrix $\mathbf{T}^{(M)}$ die ersten n ($n \leq M - 1$) Momente des exakten Eigenwertspektrums der Ursprungsmatrix \mathbf{A} exakt reproduzieren [41]. Dabei ist das n –te Moment einer diskreten spektralen Verteilung $S(\omega)$,

$$S(\omega) = \sum_i f_i \delta(\omega - E_i), \quad (1.88)$$

mit Übergangsenergien E_i und entsprechenden spektralen Intensitäten f_i definiert als:

$$m_n = \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^n S(\omega) d\omega = \sum_i E_i^n f_i. \quad (1.89)$$

So wird bereits nach wenigen (Block)–Lanczos–Iterationsschritten die Grobstruktur der spektralen Verteilung— repräsentiert durch die ersten spektralen Momente— korrekt wiedergegeben, während mit zunehmender Iterationszahl eine Auflösung immer feinerer Strukturdetails unter Erhaltung der bereits ermittelten „Grobstruktur“ erfolgt. Diese „globale“ Konvergenz des (Block)–Lanczos–Algorithmus ermöglicht die korrekte Beschreibung der spektralen Umhüllenden selbst im Fall äußerst dichter Zustandsverteilungen wie sie gerade für den höherenergetischen inneren Valenzbereich der elektronischen Anregungsspektren molekularer Systeme charakteristisch sind (siehe Diskussion in Kapitel 2, sowie Teil II und III der vorliegenden Arbeit). Der für seine schnellere Konvergenz auf einzelne isolierte Eigenlösungen bekannte (Block)–Davidson–Diagonalisierungsalgorithmus ist für die Berechnung relativ dichter Zustandsverteilungen ungeeignet, da zahlreiche Zustände relativ geringer spektraler Intensität— die jedoch auf Grund ihrer großen Anzahl wichtige Beiträge zur spektralen Gesamtverteilung liefern— nicht korrekt erfasst werden.

1.5.3 Das (Block–)Filterdiagonalisierungsverfahren

Beim Filterdiagonalisierungsverfahren in seiner ursprünglichen Form wird ein alternativer Zugang zur Lösung des Eigenwertproblems einer gegebenen hermiteschen bzw. reell-symmetrischen Matrix basierend auf einem zeitabhängigen Formalismus (Wellenpaketpropagation) gewählt. Der Zusammenhang zwischen der Lösung eines Eigenwertproblems im zeitunabhängigen Formalismus und der Wellenpaketpropagation eines geeignet gewählten Anfangszustands (Startwellenpaket) gemäß der zeitabhängigen Schrödingergleichung

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-i\hat{H}t}|\Psi(t=0)\rangle \quad (1.90)$$

wird prinzipiell durch eine Fouriertransformation hergestellt. Während die Fouriertransformation der sog. Autokorrelationsfunktion $c(t) = \langle \Psi(t=0)|\Psi(t)\rangle$ des Wellenpakets $|\Psi(t)\rangle$ die Eigenwerte ergibt, liefert die Fouriertransformation von $|\Psi(t)\rangle$ selbst die zugehörigen Eigenvektoren.

So ergibt sich nach Entwicklung des Wellenpakets $|\Psi(t)\rangle$ in Eigenzuständen $|\Phi_n\rangle$ von \hat{H} mit Energien E_n ($\hat{H}|\Phi_n\rangle = E_n|\Phi_n\rangle$),

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n a_n e^{-iE_n t} |\Phi_n\rangle \quad \text{mit} \quad a_n = \langle \Phi_n | \Psi(t=0) \rangle, \quad (1.91)$$

für die Autokorrelationsfunktion $c(t)$ folgenden Ausdruck:

$$c(t) = \sum_n |a_n|^2 e^{-iE_n t} \quad (1.92)$$

Durch Fouriertransformation der Autokorrelationsfunktion $c(t)$,

$$\hat{c}(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} c(t) e^{iEt} dt = 2\pi \sum_n I_n \delta(E - E_n), \quad (1.93)$$

erhält man das diskrete Energieeigenwertspektrum $\{(E_n, I_n)\}$ des Operators \hat{H} , wobei $I_n = |a_n|^2$ gilt.

Dieses Verfahren ist jedoch in der Praxis zur Auflösung diskreter Spektren wenig geeignet, da es nur für unendliche Propagationszeiten exakte Resultate liefert. Für endliche Propagationszeiten T erhalten die berechneten Eigenwerte auf Grund der Energie–Zeit–Unschärferelation eine Breite, die proportional zu $1/T$ ist. Um hohe spektrale Auflösungen zu erzielen sind deshalb sehr lange Propagationszeiten notwendig.

Zur Vermeidung der problematischen langen Propagationszeiten wurde von Neuhauser das sog. Filterdiagonalisierungs(FD)verfahren entwickelt [42]. Das FD–Verfahren bestimmt durch geschickte Kombination von zeitabhängigen und zeitunabhängigen Verfahren diejenigen Eigenlösungen eines gegebenen Hamiltonoperators, die innerhalb eines vorgegebenen Energieintervalls des vollen Eigenwertspektrums liegen. Zunächst wird durch Wellenpaketpropagation über vergleichsweise kurze Zeiten und anschließende Fouriertransformation ein Satz von Basisfunktionen konstruiert, welche den Vektorraum der Eigenzustände von \hat{H} aufspannen, die innerhalb des gewählten Energieintervalls liegen. Die anschließende Darstellung und Diagonalisierung von \hat{H} in dieser reduzierten Basis liefert dann Näherungslösungen für die Eigenwerte/Eigenvektoren der Zustände im gegebenen Energieintervall. Durch wiederholte Anwendung des Verfahrens auf die verschiedenen möglichen Energieintervalle kann natürlich das Gesamtspektrum von \hat{H} erhalten werden.

Prinzipiell geht man dabei nach folgendem Schema vor: Für einen Satz (äquidistant) gewählter Energiewerte E_1, \dots, E_L ($L \ll N$), die das betrachtete Energieintervall $[E_{\min}, E_{\max}]$

abdecken, berechnet man jeweils die Fouriertransformierte $|\hat{\Psi}(E_k)\rangle$ der propagierten Startwellenfunktion $|\Psi(t)\rangle$. Unter Verwendung der Zeitentwicklung für $|\Psi(t)\rangle$ (Gl. 1.90) erhält man folgenden Ausdruck:

$$|\hat{\Psi}(E_k)\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} F(t)e^{iE_k t}|\Psi(t)\rangle, \quad k = 1, \dots, L \quad (1.94)$$

Hierbei steht $F(t)$ für eine sog. Filter- oder Gewichtsfunktion, welche der endlichen Propagationszeit des Verfahrens durch geeignetes Abschneiden der Anteile von $|\Psi(t)\rangle$ für Absolutwerte t größer der Propagationszeit T Rechnung trägt.

Die anschauliche Bedeutung der derart erzeugten Zustände $|\hat{\Psi}(E_k)\rangle$ ergibt sich nach Entwicklung der $|\Psi(t)\rangle$ nach Eigenzuständen $|\Phi_n\rangle$ von \hat{H} gemäß Gleichung 1.91 und Einsetzen in Gleichung 1.94,

$$|\hat{\Psi}(E_k)\rangle = \sum_n a_n \hat{F}(E_k - E_n)|\Phi_n\rangle, \quad (1.95)$$

wobei \hat{F} die Fouriertransformierte der Filterfunktion F symbolisiert.

Bei geeignet gewählter Filterfunktion $F(t)$ — derart dass die Fouriertransformierte $\hat{F}(E_k - E_n)$ einer Funktion mit charakteristischer Breite im Bereich zwischen dem mittleren Lini- enabstand der Eigenwerte $|\Phi_n\rangle$ und der Breite des gewählten Energieintervalls entspricht— besteht $\hat{F}(E_k - E_n)$ aus einer Linearkombination derjenigen Eigenzustände $|\Phi_n\rangle$, deren Energien E_n in der Nähe des gewählten Energiepunktes E_k liegen. Beiträge weiter entfernter Eigenzustände werden stark unterdrückt. Der erreichte Effekt besteht somit in einem „Herausfiltern“ der Eigenzustände innerhalb des gewählten Energieintervalls aus der Gesamtmenge an Eigenzuständen. Als direkte Konsequenz der Entwicklung des Startwellenpakets gemäß Gleichung 1.91 werden jedoch nur diejenigen Eigenzustände $|\Phi_n\rangle$ berücksichtigt, welche mit dem Anfangswellenpaket $|\Psi(t=0)\rangle$ einen nichtverschwindenden Überlapp besitzen. Als geeignete Startwellenpakete eignen sich z.B. zufällig generierte Zustände. Die Propagation mehrerer unterschiedlicher Startwellenpakete erhöht natürlich die Chancen alle Eigenlösungen im interessierenden Energieintervall zu finden. Bei geeignet gewähltem Startwellenpaket und hinreichend großer Zahl von Basisfunktionen $|\hat{\Psi}(E_k)\rangle$ ($k = 1, \dots, L$) wird der von den Eigenfunktionen $|\Phi_n\rangle$ ($n = 1, \dots, M$; $L \geq M$) aufgespannte Vektorraum im gewählten Energiebereich vollständig überdeckt.

Unter dieser Voraussetzung lassen sich die Eigenfunktionen $|\Phi_n\rangle$ durch Funktionen $|\tilde{\Phi}_n\rangle$ approximieren, welche als Linearkombination der gefilterten Zustände $|\hat{\Psi}(E_k)\rangle$ darstellbar sind:

$$|\Phi_n\rangle \simeq |\tilde{\Phi}_n\rangle = \sum_{k=1}^L c_{kn} |\hat{\Psi}(E_k)\rangle \quad (1.96)$$

Die Verwendung eines Variationsprinzips zur Bestimmung der optimalen $|\tilde{\Phi}_n\rangle$ in der gegebenen Basis im Sinne einer Minimierung der zugehörigen Energieeigenwerte \tilde{E}_n führt direkt auf ein verallgemeinertes Eigenwertproblem zur Bestimmung der Eigenwerte \tilde{E}_n und zugehörigen Eigenvektoren C_n :

$$HC = SC\tilde{E} \quad (1.97)$$

Hierbei entspricht H der Darstellung von \hat{H} in der Basis der $|\hat{\Psi}(E_k)\rangle$ mit Matrixelementen $H_{ij} = \langle \hat{\Psi}(E_i) | \hat{H} | \hat{\Psi}(E_j) \rangle$ ($i, j = 1, \dots, L$); S ist die Überlappmatrix mit Matrixelementen $S_{ij} = \langle \hat{\Psi}(E_i) | \hat{\Psi}(E_j) \rangle$ ($i, j = 1, \dots, L$); \tilde{E} repräsentiert die Diagonalmatrix der Eigenwertnäherungen \tilde{E}_n . Die n te Spalte von C ist der zugehörige Eigenvektor C_n zum Eigenwert \tilde{E}_n , dargestellt in der Basis der $|\hat{\Psi}(E_n)\rangle$ ($n = 1, \dots, l$). Im Idealfall gilt $l = M$, d.h. alle Eigenlösungen im gewählten Energieintervall wurden gefunden. Das Auftreten der Überlappmatrix S resultiert aus der Tatsache, dass die gefilterten Zustände in der Regel nicht orthogonal zueinander sind.

Da die Anzahl L der gefilterten Basiszustände $|\hat{\Psi}(E_n)\rangle$ in der Regel größer als die Anzahl M der vorhandenen Eigenzustände $|\Phi_n\rangle$ im Energieintervall ist, handelt es sich bei Gleichung 1.97 um ein verallgemeinertes Eigenwertproblem mit singulären Matrizen.

Zur Lösung des verallgemeinerten Eigenwertproblems in Gleichung 1.97 wird zunächst die Überlappmatrix S diagonalisiert:

$$S\tilde{U} = \tilde{U}\Delta \quad (1.98)$$

Das Auftreten von Eigenwerten $\Delta_i \ll 1$ ($i = 1, \dots, L$) weist— unter Voraussetzung normierter Basiszustände $|\hat{\Psi}(E_k)\rangle$ — auf lineare Abhängigkeiten innerhalb der gefilterten Basis hin. Durch Entfernung von Eigenlösungen mit Eigenwert $\Delta_i < \epsilon$, wobei ϵ eine geeignet gewählte Schranke ist, und entsprechende Umskalierung der verbleibenden l Eigenvektoren entsprechend $u_i = \tilde{u}_i / \sqrt{\Delta_i}$ ($i = 1, \dots, l$) reduziert sich S zu einer l -dimensionalen Einheitsmatrix. Somit kann das verallgemeinerte Eigenwertproblem (Gleichung 1.97) auf ein normales Eigenwertproblem in einem reduzierten Vektorraum überführt werden:

$$\mathbf{H}'\mathbf{C}' = \mathbf{C}'\mathbf{e} \quad (1.99)$$

Hierbei gilt $H'_{ij} = \mathbf{u}_i^\dagger \mathbf{H} \mathbf{u}_j$ ($i, j = 1, \dots, l$), sowie $\mathbf{C} = \mathbf{U}\mathbf{C}'$ mit $\mathbf{U} = (\mathbf{u}_1, \dots, \mathbf{u}_l)$. Die Eigenwerte e_i stellen die gesuchten Näherungslösungen für die Eigenwerte von \hat{H} im gegebenen Energieintervall dar; die zugehörigen Eigenvektoren \mathbf{c}'_i ergeben entsprechend $\mathbf{C} = \mathbf{U}\mathbf{C}'$ die Entwicklungskoeffizienten der gesuchten Näherungen $|\tilde{\Phi}_m\rangle$ an die Eigenzustände von \hat{H} :

$$|\tilde{\Phi}_m\rangle = \sum_{n=1}^L \tilde{c}_{nm} |\hat{\Psi}(E_n)\rangle \quad (1.100)$$

Entwickelt man die gefilterten Zustände $|\hat{\Psi}(E_n)\rangle$ schließlich in einer gegebenen N -Teilchen-Basis $\{|X_n\rangle\}$ (z.B. Slaterdeterminanten (Konfigurationen) des N -Teilchen-Systems) entsprechend

$$|\hat{\Psi}(E_n)\rangle = \sum_{k=1}^N b_{kn} |X_k\rangle, \quad (1.101)$$

so ergibt sich folgender Ausdruck für die Eigenzustandsnäherungen $|\tilde{\Phi}_m\rangle$ in der Basis der $\{|X_n\rangle\}$:

$$|\tilde{\Phi}_m\rangle = \sum_{k=1}^N \sum_{n=1}^L b_{kn} \tilde{c}_{nm} |X_k\rangle, \quad m = 1, \dots, l \quad (1.102)$$

Einen alternativen Zugang zur Erzeugung der gefilterten Basiszustände ohne explizite Zeitpropagation eines Startzustands und anschließender Fouriertransformation erhält man durch Anwendung von sog. *Filteroperatoren* $F(\mathbf{H} - E_k)$ auf den Anfangszustand direkt im Energierraum [43–45]. Die Gestalt der Filteroperatoren ergibt sich dabei aus der bisherigen Filterfunktion $F(t)$ durch Kombination der Gleichungen 1.94 und 1.90 zu

$$|\hat{\Psi}(E_k)\rangle = F(\mathbf{H} - E_k) |\Psi(0)\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} F(t) e^{-i(\mathbf{H} - E_k)t} dt |\Psi(0)\rangle. \quad (1.103)$$

Zur Auswertung von Gleichung 1.103 werden die Filteroperatoren $F(\mathbf{H} - E_k)$ in einer endlichen Basis aus orthogonalen Polynomen entwickelt. Auf Grund ihrer schnellen und gleichförmigen Konvergenz im Intervall $[-1, 1]$ haben sich dazu die *Chebyshev*-Polynome als besonders geeignet erwiesen. Dazu muss zunächst die betrachtete Matrix \mathbf{H} so umskaliert werden, dass ihr Eigenwertspektrum im Intervall $[-1, 1]$ liegt. Dies ist leicht möglich, sobald die spektralen Ränder der Matrix bekannt sind. Zur Bestimmung dieser spektralen Ränder kann vorteilhaft das Block-Lanczos-Verfahren eingesetzt werden, da dieses bekanntlich bereits nach wenigen Iterationen auf die spektralen Ränder konvergiert (siehe Kapitel 1.5.2). Im folgenden soll die Matrix \mathbf{H} als umskaliert angesehen werden.

Die Entwicklung der Filteroperatoren $F(\mathbf{H} - E_k)$ in Chebyshev-Polynomen T_k mit Entwicklungskoeffizienten f_k ,

$$F(\mathbf{H} - E_i) = \sum_{k=0}^{\infty} f_k(E_i) T_k(\mathbf{H}), \quad (1.104)$$

ergibt folgenden Ausdruck für die Entwicklung der gefilterten Basiszustände:

$$|\hat{\Psi}(E_i)\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} f_k(E_i) T_k(\mathbf{H}) |\Psi(0)\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} f_k(E_i) \zeta_k, \quad (1.105)$$

mit $\zeta_k = T_k(\mathbf{H}) |\Psi(0)\rangle$.

Die Vektoren ζ_k erhält man mittels 3-Term-Rekursionsformel für Chebyshev-Polynome in Form von Matrix \times Vektor-Multiplikationen gemäß

$$\zeta_0 = |\Psi(0)\rangle, \quad \zeta_1 = \mathbf{H} |\Psi(0)\rangle, \quad \zeta_k = 2\mathbf{H}\zeta_{k-1} - \zeta_{k-2} \quad (k > 1). \quad (1.106)$$

Den zum k -ten Polynom gehörigen Entwicklungskoeffizienten f_k berechnet man durch Projektion der dem Filteroperator zu Grunde liegenden Filterfunktion $F(E - E_i)$ auf das k -te Chebyshev-Polynom T_k unter Verwendung der Gewichtsfunktion $1/\sqrt{1 - E^2}$:

$$f_k(E_i) = \frac{2 - \delta_{k0}}{\pi} \int_{-1}^{+1} \frac{F(E - E_i) T_k(E)}{\sqrt{1 - E^2}} dE \quad (i = 1, \dots, L) \quad (1.107)$$

Die unendliche Reihenentwicklung in Gleichung 1.104 bzw. 1.105 wird nach Erreichen eines Konvergenzkriteriums in K -ter Ordnung abgebrochen.

Das Konvergenzverhalten der Reihenentwicklung wird natürlich entscheidend von der Art der darzustellenden Filterfunktion F geprägt. Als günstiger Kompromiss zwischen Filtereigenschaft und Darstellbarkeit in einer endlichen Polynomentwicklung hat sich die Verwendung von Gaußfiltern bewährt,

$$F(\mathbf{H} - E_i) = \exp(-(\mathbf{H} - E_i/\sigma)^2), \quad (i = 1, \dots, L) \quad (1.108)$$

wobei σ als positive reelle Zahl ein Maß für die Breite der Funktion ist, und E_i den Energiepunkt ihres Maximums festlegt.

Das bisher geschilderte Vorgehen zur Erzeugung der gefilterten Basiszustände erweist sich im Zusammenhang mit der Verwendung des Verfahrens zur Auflösung der extrem dichten Zustandsverteilungen wie sie bei der Berechnung elektronisch hochangeregter Zustände im Rahmen von quantenchemischen *ab-initio* Verfahren auftreten als problematisch. Um die Dimension der gefilterten Basis in vertretbarem Bereich zu halten, müssen zur Auflösung der dicht liegenden Zustände sehr enge Energiefenster gewählt werden. Daraus resultieren Energiepunkte E_i ($i = 1, \dots, L$), die jeweils mit einer Filterfunktion der Breite $\sigma \approx (E_{\max} - E_{\min})/L$ verknüpft sind. Die Wahl breiterer Filterfunktionen führt zu zunehmenden linearen Abhängigkeiten in der gefilterten Basis, und somit zu einer Reduktion der Genauigkeit und Anzahl der aufgelösten Eigenzustände im Energieintervall. Die notwendigen sehr kleinen Breiten erfordern jedoch sehr viele Terme in der Chebyshev-Entwicklung zur Darstellung der Filterfunktion, was sich wiederum in einer großen Zahl von Matrix \times Vektor-Multiplikationen niederschlägt. Für die großen, im Rahmen von Elektronenstrukturechnungen auftretenden Matrizen wird das Verfahren so schnell unpraktikabel. Ein weiteres Problem des geschilderten Verfahrens ist die Tatsache, dass ausgehend von einem einzelnen Startvektor entartete Eigenwerte nicht aufgelöst werden können.

Die geschilderte Problematik bei der Adaption des FD-Verfahrens auf Elektronenstrukturechnungen angeregter Zustände führte zur Entwicklung einer neuen Variante des FD-Verfahrens mit deutlich verbesserten Eigenschaften und breiter Anwendbarkeit [46]. In diesem neuartigen *parallelen Block-FD-Verfahren* wird statt L Energiestützpunkten im Intervall $[E_{\min}, E_{\max}]$ ein einziger Energiepunkt im Zentrum des interessierenden Energieintervalls $E_c = (E_{\min} + E_{\max})/2$ angesetzt. Diese Reduktion um einen Faktor L wird kompensiert durch Verwendung eines ganzen Satzes von L linear unabhängigen Startvektoren $\{|\Psi(i)\rangle\}$ (Block-Vektor $|\Psi\rangle$). Die Anwendung des nun einzigen Filteroperators auf die L Startvektoren $\{|\Psi(i)\rangle\}$ erzeugt die Basis der gefilterten Zustände:

$$|\hat{\Psi}(i)\rangle = F(\mathbf{H} - E_c)|\Psi(i)\rangle \quad (i = 1, \dots, L) \quad (1.109)$$

Zur Darstellung der gefilterten Zustände werden analog zum Standardverfahren Chebychev–Polynome verwendet,

$$|\hat{\Psi}(i)\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} f_k(E_c)\zeta_{k,i} \quad (i = 1, \dots, L), \quad (1.110)$$

mit $\zeta_{k,i} = T_k(\mathbf{H})|\Psi(i)\rangle$, wobei die $\zeta_{k,i}$ diesmal durch Block–Chebychev–Rekursion erhalten werden:

$$\zeta_{0,i} = |\Psi(i)\rangle, \quad \zeta_{1,i} = \mathbf{H}|\Psi(i)\rangle, \quad \zeta_{k,i} = 2\mathbf{H}\zeta_{k-1,i} - \zeta_{k-2,i} \quad (i = 1, \dots, L) \quad (1.111)$$

Die Anwendung des Filters auf den Satz von Startvektoren resultiert somit in Matrix×Block–Vektor–Multiplikationen.

Die zugehörigen Entwicklungskoeffizientern erhält man aus

$$f_k(E_c) = \frac{2 - \delta_{k0}}{\pi} \int_{-1}^{+1} \frac{F(E - E_c)T_k(E)}{\sqrt{1 - E^2}} dE. \quad (1.112)$$

Der so erzeugte Satz von L gefilterten Basisvektoren $|\hat{\Psi}(i)\rangle$ wird dann analog zum bisherigen Vorgehen zur Darstellung der gesuchten Eigenzustände im betrachteten Energieintervall verwendet.

Diese neuartige Vorgehensweise zur Bestimmung der gefilterten Basis hat gegenüber der bisherigen Vorgehensweise mehrere bedeutende Vorteile. Zunächst erlaubt der Ansatz einer einzelnen Filterfunktion eine Breite des Filters, die das gesamte Intervall abdeckt ($\delta \approx E_{\max} - E_{\min}$), und somit um einen Faktor L breiter ist als beim Standardverfahren. Wegen der leichteren Darstellbarkeit der breiteren Funktion verringert sich die Anzahl notwendiger Polynomentwicklungsterme drastisch. Was sich auf Grund der Wahl von L Startvektoren nicht verringert, ist die Anzahl der Matrix×Vektor–Multiplikationen. Durch die Umgruppierung in Matrix×Block–Vektor–Multiplikationen muss jedoch weniger oft auf die große Matrix \mathbf{H} zugegriffen werden, was eine deutliche Effizienzsteigerung bedeutet. Einer

der Hauptvorteile des neuen Verfahrens liegt jedoch in der im Gegensatz zum Standardverfahren leichten Parallelisierbarkeit des Algorithmus. Durch Aufteilung der L Startvektoren in beliebige Teilblöcke kann der numerisch aufwendige Aufbau der gefilterten Basis auf mehrere Prozessoren verteilt werden. Der Algorithmus erfordert dabei keinerlei Kommunikation zwischen den Prozessoren. Erst auf der Stufe des niedrigdimensionalen verallgemeinerten Eigenwertproblems werden die Teilergebnisse zusammengeführt. Somit wird zum einen bei gegebener Matrix ein drastischer Effizienzgewinn erzielt, andererseits können mit dem parallelen Verfahren deutlich größere Matrizen als bisher behandelt werden. Ein weiterer Vorteil des Block–FD–Verfahrens liegt in der Auflösung entarteter Zustände. In numerischen Tests hat sich das neue Verfahren dem Standardverfahren als deutlich überlegen erwiesen. Für weitere Details der Implementierung bzw. numerische Testergebnisse sei auf Referenz [46] verwiesen. Das parallele Block–FD–Verfahren wurde erstmals im Kontext eines *ab-initio* Elektronenstrukturverfahrens erfolgreich zur Berechnung der Eigenwerte und vollständigen Eigenvektoren einer äußerst dichten Zustandsverteilung verwendet. Als Studienobjekt diente der innere Valenzbereich im Ionisierungsspektrum des schwach gebundenen $\text{HF}(\text{H}_2\text{O})_2$ –Molekülclusters (siehe Kapitel 3.4).

1.6 Verfahren zur praktischen Durchführung der ADC–Greensfunktionsrechnungen

1.6.1 Das Hartree–Fock–Verfahren als methodischer Ausgangspunkt

Den methodischen Ausgangspunkt für die Berechnung der Ionisierungs– und Doppelionisierungsspektren, sowie der resultierenden ionisierten Zustände molekularer Systeme mittels ADC–Greensfunktionsverfahren bildet die Durchführung einer Hartree–Fock–Rechnung des (neutralen) elektronischen Grundzustands. Voraussetzung für die Durchführung einer ADC–Greensfunktionsrechnung ist das Vorliegen eines geschlossenschaligen elektronischen Grundzustands. Dieser Grundzustand wird im Rahmen des Hartree–Fock–Verfahrens mit einer einzelnen Slater–Determinante beschrieben. Die gebundenen Elektronen des molekularen Systems „besetzen“ die räumlichen Einteilchenfunktionen (Molekülorbitale) der Hartree–Fock–Grundzustandsdeterminante paarweise mit jeweils entgegengesetztem Spin. Die Beschränkung des Hartree–Fock–Ansatzes auf paarweise gleiche Ortsanteile der Einteilchenfunktionen wird als „beschränktes“ Hartree–Fock–Verfahren (*restricted Hartree–Fock*, RHF) bezeichnet [4]. Die im Rahmen des Hartree–Fock–Verfahrens berechneten Orbitalenergien ϵ_i und antisymmetrisierten Zweielektronen–Integrale $V_{ij[kl]}$ — der Index i bezieht sich auf die Einteilchenbasisfunktion $|\varphi_i\rangle$ — werden zur störungstheoretischen Auswertung der ADC–Matrizelemente bis zur gewünschten Ordnung n (ADC(n)-Schema) benötigt. Da sich die aus der Hartree–Fock–Rechnung resultierenden Zweielektronen–Integrale auf

atomare Basisfunktionen beziehen, für die Berechnung der ADC-Matrixelemente jedoch molekulare Zweielektronen-Integrale benötigt werden, muss im Anschluss an die eigentliche Hartree-Fock-Rechnung eine Integraltransformation von der Basis der Atomorbitale in die Basis der Molekülorbitale durchgeführt werden. Zur Durchführung der Hartree-Fock-Rechnungen wurde das *ab-initio* Programmpaket *GAMESS-UK* verwendet [47]. Die atomaren Gauß-Basissätze wurden— soweit verfügbar— der Basissatz-Datenbank des Pacific Northwest Laboratory (*EMSL Gaussian Basis Set Order Form*) entnommen [48]. Für die Berechnung der elektronischen Anregungsprozesse im Valenzbereich molekularer Systeme können in der Regel auf Grund der großen energetischen Core-Valenz-Separation die Beiträge der stark gebundenen Core-Molekülorbitale zum Konfigurationsraum in sehr guter Näherung vernachlässigt werden. Entsprechendes gilt auch für die Beiträge der virtuellen Molekülorbitale mit sehr hohen Energien, da diese nur bei der hier nicht betrachteten hochenergetischen Anregung eines Elektrons besetzt werden. Diese Orbitale werden bei der Bildung der aktiven Konfigurationsräume im Anschluss an die eigentliche Hartree-Fock-Rechnung nicht berücksichtigt; man bezeichnet sie auch als „eingefrorene“ Orbitale.

1.6.2 Das ADC(3)-Einteilchen-Greensfunktionsverfahren (ADC(3)/1p-GF-Verfahren)

Die *ab-initio* Berechnung der Valenz-Ionisierungsspektren und resultierenden ionisierten Zustände der in der vorliegenden Arbeit studierten Systeme basiert auf dem ADC(3)-Schema zur störungstheoretischen Auswertung der Einteilchen-Greensfunktion. In der von H.-G. Weikert [49] durchgeführten und von F. Tarantelli optimierten Implementierung wird die Einteilchen-Greensfunktion nicht direkt ausgewertet, sondern über die Lösung der sog. Dyson-Gleichung auf ein reell-symmetrisches Eigenwertproblem der entsprechenden ADC- bzw. Dyson-Matrix zurückgeführt (siehe Kapitel 1.3.2). Dieses Vorgehen bietet im Vergleich zur direkten Entwicklung der Einteilchen-Greensfunktion den Vorteil einfacher zu berechnender Matrixelemente. Der Vorteil einer einfacheren Struktur der ADC-Matrixelemente muss allerdings mit einer intrinsischen Kopplung der Ionisierungs- und Elektronaffinitätsanteile der Einteilchen-Greensfunktion „bezahlt“ werden. Die resultierende ADC(3)-Matrix setzt sich aus einem Einteilchenblock ($1h/1p$ -Konfigurationsbeiträge), einem Affinitätsblock ($2p1h$ -Konfigurationsbeiträge) und einem Ionisierungsblock ($2h1p$ -Konfigurationsbeiträge), sowie den entsprechenden Kopplungsblöcken zusammen (siehe Gl. 1.57). Dabei existieren keine direkten Kopplungen zwischen den energetisch wohlseparierten Ionisierungs- und Affinitätsblöcken. Eine Partitionierung der ADC-Matrix resultiert aus der räumlichen Symmetrie des betrachteten molekularen Systems. Diese Partitionierung der ADC-Matrix führt zu einer Entkopplung des Eigenwertproblems für die einzelnen irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe des molekularen Systems. In Abhängigkeit

von der Größe des betrachteten Vielteilchensystems— d.h. in Abhängigkeit von der verwendeten Einteilchenbasis— nimmt die ADC–Matrix selbst für hochsymmetrische Systeme sehr schnell äußerst große Dimensionen an, wobei die Gesamtdimension hauptsächlich von der Dimension des Affinitätsblocks bestimmt wird. Eine vollständige Diagonalisierung der ADC–Matrix mit Standarddiagonalisierungsverfahren scheidet deshalb für realistische Anwendungen mit Ausnahme sehr kleiner Systeme in der Regel aus.

Für die Beschreibung von Ionisierungsprozessen wurde von Weikert et al. ein Verfahren zur systematischen Reduktion der Dimension der ADC–Matrix entwickelt, welches auf der energetischen Separierung von Ionisierungs– und Elektronanlagerungsprozessen beruht [11, 49]. Dieses Verfahren beinhaltet als essentiellen Schritt die mittels Block–Lanczos–Verfahren durchgeführte Projektion des großen Affinitätsblocks auf eine erheblich verkleinerte Block–Tridiagonalmatrix. Dabei basiert der entscheidende Faktor für die Qualität der durchgeführten Näherung auf der Eigenschaft des Block–Lanczos–Algorithmus trotz der starken Dimensionsreduktion die ersten Momente der spektralen Verteilung des Affinitätsspektrums korrekt wiederzugeben (siehe Kapitel 1.5.2). Diese Eigenschaft hat sich in systematischen Studien zum Einfluss der Qualität der Beschreibung des Affinitätsblocks auf den interessierenden Ionisierungsanteil der ADC–Matrix als wesentlich herausgestellt [11]. Die aus der „Vordagonalisierung“ des Affinitätsblocks resultierende reduzierte ADC–Matrix muss zur Bestimmung der Ionisierungspotentiale (Eigenwerte) und spektralen Amplituden bzw. Konfigurationsbeiträge der ionisierten Zustände (Eigenvektoren) diagonalisiert werden. Für „vordagonalisierte“ ADC–Matrizen mit Dimensionen im Bereich bis ca. 10^4 konnte mit den zur Zeit der Durchführung der vorliegenden Arbeit verfügbaren Rechnerressourcen eine vollständige Diagonalisierung mittels QR–Algorithmus erreicht werden (siehe Kapitel 1.5.1). Für größere Matrizen erlaubt die eingesetzte Implementierung des ADC(3)–Einteilchen–Greensfunktionsverfahrens (ADC(3)/1p–GF–Verfahren) sowohl die Verwendung des Block–Davidson–, als auch— in einer von A. Golod durchgeführten Erweiterung [50]— des Block–Lanczos–Verfahrens. Der Block–Davidson–Algorithmus hat sich zur Extraktion der wichtigsten spektralen Komponenten im niederenergetischen Valenzbereich zahlreicher Ionisierungsspektren bewährt. Zur Untersuchung sehr dichter Zustandsverteilungen wie sie typischerweise im inneren Valenzbereich ausgedehnter Systeme auftreten, erweist sich der Block–Davidson–Algorithmus jedoch als ungeeignet, da zahlreiche Zustände bzw. Übergänge geringer spektraler Intensität nicht korrekt erfasst werden. In diesen Fällen kann jedoch der Block–Lanczos–Algorithmus erfolgreich eingesetzt werden [12]. Mit dem Vorteil der Erhaltung der spektralen Momente der Zustands– bzw. Spektralverteilung liefert der Block–Lanczos–Algorithmus angewendet auf den Startraum der $1h/1p$ –Konfigurationen eine exponentielle Konvergenzrate auf die spektrale Verteilung der $1h/1p$ –Komponenten der ADC–Eigenvektoren, die die relativen Intensitäten der Übergänge im Ionisierungsspektrum widerspiegeln (siehe Kapitel 2). Zur selektiven Berechnung der Eigenlösungen der „vordagonalisierten“ ADC–Matrix in einem vorgegebenen Teilbereich des Ionisierungsspektrums ohne Restriktion auf die $1h/1p$ –Komponenten der Zustandsvektoren wurde zusätzlich ei-

ne neue Variante des Filterdiagonalisierungsverfahrens implementiert [46] (siehe Kapitel 1.5.3). Dieses Verfahren ermöglicht u.a. die vollständige Charakterisierung der vorwiegend aus angeregten $2h1p$ -Konfigurationsbeiträgen bestehenden dichten Zustandsverteilungen im inneren Valenzbereich ausgedehnter Systeme, für die eine vollständige Diagonalisierung der ADC-Matrix mit Standardverfahren nicht möglich ist. Ein wichtiger Anwendungsbereich der vollständigen ADC-Eigenvektorkomponenten erschließt sich im Rahmen der in Kapitel 3.4.1 eingeführten $(1h + 2h1p)$ -Loch-Populationsanalyse zur Ermittlung der räumlichen Verteilung der Lochladungen in den kationischen Endzuständen eines Ionisierungsprozesses.

1.6.3 Das ADC(2)-Zweiteilchen-Greensfunktionsverfahren (ADC(2)/2p-GF-Verfahren)

Die *ab-initio* Berechnung der Valenz-Doppelionisierungsspektren und doppelionisierten Zustände der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Systeme basiert auf dem ADC(2)-Schema zur störungstheoretischen Auswertung der Zweiteilchen-Greensfunktion bzw. des Teilchen-Teilchen-Propagators (siehe Kapitel 1.4). Durch das ADC-Schema wird die näherungsweise Berechnung der Zweiteilchen-Greensfunktion direkt auf ein reell-symmetrisches Eigenwertproblem der entsprechenden ADC-Matrix zurückgeführt. Auf Grund der vollständigen Separation des Ionisierungsanteils von dem in der Greensfunktion ebenfalls enthaltenen Affinitäts- bzw. Elektronanlagerungsanteil umfasst der Konfigurationsraum des Eigenwertproblems im ADC(2)-Schema lediglich die dikationischen $2h$ - und $3h1p$ -Konfigurationsklassen. Durch den mit zunehmender Systemgröße rasch anwachsenden $3h1p$ -Konfigurationsraum wird die Dimension der ADC-Matrix jedoch bereits für relativ kleine molekulare Systeme sehr groß. Die Diagonalisierung der ADC-Matrix stellt somit ein zentrales numerisches Problem bei der Bestimmung der Doppelionisierungspotentiale und zugehörigen spektralen Amplituden, sowie der Konfigurationsbeiträge der aus dem Doppelionisierungsprozess resultierenden dikationischen Zustände dar. Eine volle Diagonalisierung der ADC-Matrix ist für die hier betrachteten Systeme im allgemeinen nicht möglich. Abhilfe schafft wiederum die Verwendung des iterativen Block-Lanczos-Verfahrens zur näherungsweisen Bestimmung der Eigenlösungen der ADC-Matrix. Auf Grund seiner schnellen Konvergenz auf die spektralen Momente garantiert die Verwendung des Block-Lanczos-Verfahrens die korrekte Beschreibung der typischerweise sehr dichten Linienverteilungen im höherenergetischen Valenzbereich der Doppelionisierungsspektren molekularer Systeme. Alle Berechnungen wurden mit einer von F. O. Gottfried entwickelten direkten integralgetriebenen Implementierung des ADC(2)-Zweiteilchen-Greensfunktionsverfahrens (ADC(2)/2p-GF-Verfahren) durchgeführt [51]. Bei dieser Implementierung wird nicht wie bisher üblich die zu diagonalisierende ADC-Matrix zunächst vollständig aufgebaut und auf einem externen Speichermedium abgespeichert, sondern die in den einzelnen Block-Lanczos-Iterationsschritten benötigten Matrixelemente werden bei Bedarf direkt aus den

molekularen Integralen der Hartree–Fock–Rechnung bestimmt. Die Diagonalisierungsroutine „treibt“ somit das gesamte Berechnungsverfahren. Durch die direkte Implementierung des ADC(2)/2p–GF–Verfahrens entfällt einerseits die Größenlimitierung der untersuchten Systeme auf Grund des beschränkten Festplattenplatzes. Andererseits wird die Anzahl der relativ langsamen Zugriffe auf externe Speichermedien minimiert, wodurch wiederum die sehr schnellen zentralen Recheneinheiten moderner Computer effizient ausgenutzt werden können. Wie bereits beim ADC(3)/1p–GF–Verfahren findet auch im Rahmen des ADC(2)/2p–GF–Verfahrens eine Entkopplung des Eigenwertproblems für die einzelnen irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe des jeweils betrachteten molekularen Systems statt. Zusätzlich zu dieser räumlichen Partitionierung lässt sich das Eigenwertproblem in die völlig entkoppelten Komponenten der Singulett– und Triplett–Spineigenfunktionen der doppelionisierten Endzustände des Ionisierungsprozesses zerlegen. Als Startraum für den Block–Lanczos–Algorithmus wird der Raum der $2h$ –Konfigurationen gewählt. Dementsprechend werden die vollen ADC–Eigenvektoren auf den $2h$ –Konfigurationsraum projiziert; die höher angeregten Beiträge der $3h1p$ –Konfigurationen zu den ADC–Eigenvektoren werden dagegen nicht ermittelt. Die niederenergetischen doppelionisierten (dikationischen) Zustände des äußeren Valenzbereichs molekularer Systeme können in der Regel in guter Näherung als Linearkombination von $2h$ –Konfigurationsbeiträgen beschrieben werden. Für diese Zustände lässt sich mit der in Kapitel 1.4.2 vorgestellten $2h$ –Populationsanalyse aus den mittels Block–Lanczos–Verfahren berechneten ADC–Eigenvektorkomponenten die räumliche Verteilung der Lochladungen bestimmen.

Kapitel 2

Erzeugungs- und Relaxationsprozesse ionisierter molekularer Zustände

Nach ausführlicher Diskussion der methodischen Grundlagen und *ab-initio*-Verfahren zur Berechnung der elektronischen Struktur molekularer Vielteilchensysteme in Kapitel 1 sollen im folgenden die Erzeugungs- und Relaxationsprozesse ionisierter molekularer Zustände näher betrachtet werden. Von zentraler Bedeutung für die Erzeugung ionisierter Systemzustände ist der *Photoionisierungsprozess* [2]. Dieser wird im Rahmen der *Photoelektronenspektroskopie* (PES) als empfindliches Verfahren zur Analyse der elektronischen Struktur von Atomen, Molekülen und Clustern, sowie kondensierter Materiezustände (Festkörper, Flüssigkeiten) eingesetzt [1–3]. In Kapitel 2.1 wird zunächst der Zusammenhang zwischen der elektronischen Struktur eines gebundenen quantenchemischen Systems und den für das Photoionisierungsspektrum charakteristischen Größen— Ionisierungspotentiale und spektrale Intensitäten— näher beleuchtet. Dabei wird die Relation der im Rahmen des ADC-Einteilchen-Greensfunktionsverfahrens berechneten spektralen Amplituden (siehe Kapitel 1.3) zu den spektralen Intensitäten der Übergänge im Photoionisierungsspektrum aufgezeigt. In Kapitel 2.2 wird die elektronische Struktur kleiner molekularer Systeme am Beispiel der berechneten Ionisierungsspektren der HF- und H₂O-Moleküle analysiert. Die für die einzelnen Bindungsenergiebereiche— äußere / innere Valenz, Core— charakteristischen elektronischen Prozesse werden im Detail diskutiert. Die Resultate dieser Betrachtungen dienen als wichtiger Bezugspunkt für die Analyse der entsprechenden Prozesse in schwach gebundenen, aus der Zusammenlagerung mehrerer kleiner Moleküle resultierenden Cluster in Teil II der vorliegenden Arbeit. Schließlich werden in Kapitel 2.3 die charakteristischen Relaxationsprozesse der im Rahmen eines Photoionisierungsprozesses erzeugten ionisierten Zustände für die unterschiedlichen Bindungsenergiebereiche kleiner molekularer Systeme betrachtet. Die Erweiterung dieser Betrachtungen auf schwach gebundene Atom- und Molekülcluster (Teil II), sowie „ausgedehnte“ molekulare Systeme (Teil III) bildet einen zentralen Bestandteil der vorliegenden Arbeit.

2.1 Der Photoionisierungsprozess

Photoionisierungsexperimente stellen einen gängigen Weg zur Erzeugung einfach ionisierter, kationischer Zustände ausgehend vom entsprechenden neutralen Grundzustand eines molekularen Systems dar. Durch die Wechselwirkung des Systems mit Photonen aus einer geeigneten Strahlungsquelle werden Elektronen aus dem gebundenen System herausgelöst (*Photoeffekt*). Dieser Photoionisierungsprozess wird in Form der *Photoelektronenspektroskopie* (PES) als direkte und äußerst empfindliche Sonde zur detaillierten Erforschung der elektronischen Struktur molekularer Systeme genutzt [1, 3]. Dazu detektiert man bei fester Energie der ionisierenden Strahlung (monochromatische Strahlung) die Zahl der von der Probe emittierten Elektronen in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie. Besitzt die ionisierende Strahlung eine Energie E_0 , so erhält man aus den gemessenen kinetischen Energien E_{kin,e^-} der Elektronen direkt die entsprechenden Ionisierungspotentiale IP der Elektronen im System:

$$\text{IP} = E_0 - E_{\text{kin},e^-} \quad (2.1)$$

Die Auftragung der Zahl der detektierten Elektronen (Intensität) gegen die kinetische Energie, bzw. nach Skalieren mit der Energie der ionisierenden Strahlung gegen das Ionisierungspotential, liefert das Photoelektronenspektrum. Der Ionisierungsprozess basiert auf Übergängen zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen des Systems. Im Fall molekularer Systeme sind die elektronischen Übergänge in der Regel mit Kerndynamik-Prozessen— d.h. Schwingungs- und Rotationsbewegungen der Atome— gekoppelt. Die aus dieser Kopplung resultierende Schwingungs- und Rotationsfeinstruktur der Photoelektronenspektren soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit jedoch nicht diskutiert werden. Die folgenden Ausführungen beschränken sich daher auf rein elektronische Übergänge.

Als methodischer Ausgangspunkt für das Verständnis der Photoelektronenspektren hat sich das dem Konzept der Molekülorbitale zu Grunde liegende einfache Bild unabhängiger Teilchen / Elektronen bewährt. Wie bereits in Kapitel 1.1.2 ausführlich diskutiert, wird im Bild unabhängiger Elektronen jedem Elektron des Systems ein sog. *Einteilchenzustand* (Molekülorbital) zugeordnet, der aus der Bewegung des entsprechenden Elektrons im Feld der positiv geladenen Kerne und dem mittleren Feld aller anderen Elektronen resultiert (*Hartree-Fock-Verfahren*). Der direkte Zusammenhang dieser Einteilchenzustände mit dem Photoelektronenspektrum ergibt sich nach Koopmans Theorem durch die Tatsache, dass die Orbitalenergien ε_i der Einteilchenzustände gerade den negativen Ionisierungspotentialen der einzelnen Elektronen des Systems entsprechen; $\text{IP} = -\varepsilon_i$ (siehe Kapitel 1.2). Im Rahmen des unabhängigen Teilchenbilds resultiert somit jeder Peak im Photoelektronenspektrum aus der Ionisierung eines Elektrons aus einem spezifischen Molekülorbital. In diesem einfachen

Näherungsansatz entspricht die Anzahl der Übergänge bzw. Peaks im Spektrum der Anzahl der gebundenen Einteilchenzustände mit Ionisierungspotentialen innerhalb des betrachteten spektralen Energiebereichs.

Die Interpretation des Photoelektronenspektrums im Bild unabhängiger Elektronen stellt natürlich nur eine Näherung dar. Abweichungen von diesem einfachen Modell treten auf, sobald elektronische Korrelationseffekte— d.h. Wechselwirkungen der Elektronen untereinander, die im Rahmen eines mittleren Potentials nicht erfasst werden— eine Rolle spielen (siehe Diskussion in Kapitel 1.1.3). Das Ausmaß des Auftretens elektronischer Korrelationseffekte hängt dabei stark von der Art des betrachteten molekularen Systems, sowie vom Energiebereich der Ionisierung ab. Die Korrelationseffekte äußern sich im Spektrum einerseits in Form von Abweichungen der energetischen Lagen der Spektrallinien gegenüber den nach Koopmans Theorem berechneten Positionen. Andererseits treten zusätzliche Linien auf; die gesamte spektrale Intensität wird über mehr Übergänge verteilt, als besetzte Molekülorbitale vorhanden sind. Die Berechnung der Ionisierungspotentiale unter Berücksichtigung elektronischer Korrelationseffekte im Rahmen des Greensfunktionsformalismus wurde bereits ausführlich in Kapitel 1.3 diskutiert. Die folgenden Ausführungen beschränken sich daher weitgehend auf die Diskussion der spektralen Intensitäten.

Im Gegensatz zu den Ionisierungspotentialen, welche als inhärente Größen des betrachteten molekularen Systems unabhängig von den experimentellen Bedingungen des Photoionisierungsprozesses sind, hängen die beobachteten Intensitäten der spektralen Übergänge von äußeren Faktoren ab. Zur Simulation der spektralen Intensitäten im Rahmen eines theoretischen Modells ist man deshalb in der Regel auf einschränkende Annahmen angewiesen. Für die folgende Analyse der Übergänge im Rahmen eines Photoionisierungsexperiments soll die Gültigkeit der sog. *sudden-approximation* [5, 52] angenommen werden. Die *sudden-approximation*-Bedingung ist immer dann erfüllt, wenn die kinetische Energie des emittierten Photoelektrons genügend hoch ist, so dass die Wechselwirkung mit dem resultierenden $N - 1$ -Teichensystem auf einer sehr schnellen Zeitskala klein wird. Als experimentelle Randbedingung muss also nach Gleichung 2.1 die Energie der ionisierenden Strahlung groß gegenüber den Ionisierungspotentialen des betrachteten molekularen Systems sein. Unter dieser Voraussetzung gilt folgende Beziehung:

$$I^{(n)}(E_{\text{kin},e^-}) = \sum_{\epsilon} \left| \sum_p \tau_{\epsilon p} x_p^{(n)} \right|^2 \delta(E_{\text{kin},e^-} + \text{IP}_n - E_0) \quad (2.2)$$

Hierbei ist $I^{(n)}(E_{\text{kin},e^-})$ die Intensität mit der der Übergang vom neutralen Grundzustand $|\Psi_0^N\rangle$ zum kationischen Endzustand $|\Psi_n^{N-1}\rangle$ im Ionisierungsspektrum erscheint. E_0 ist die Energie der ionisierenden Strahlung, E_{kin,e^-} die kinetische Energie des emittierten Elektrons, und $x_p^{(n)}$ mit

$$x_p^{(n)} = \langle \Psi_n^{N-1} | a_p | \Psi_0^N \rangle \quad (2.3)$$

ist die sog. *Übergangsamplitude* bzw. *spektroskopische Amplitude* zum Zustand $|\Psi_n^{N-1}\rangle$. Diese systeminterne Größe beschreibt den Überlapp des aus der Entfernung eines Elektrons aus dem Orbital $|\varphi_p\rangle$ des exakten Grundzustands $|\Psi_0^N\rangle$ resultierenden kationischen Zustands $a_p|\Psi_0^N\rangle$ mit dem kationischen Endzustand $|\Psi_n^{N-1}\rangle$. Die Übergangsamplituden $x_p^{(n)}$ ergeben sich nach Gleichung 1.45 direkt aus den Residuen der entsprechenden Polstellen der Einteilchen-Greensfunktion. Die Energieerhaltung beim Ionisierungsprozess wird durch die δ -Funktion gewährleistet. $\tau_{\epsilon p} = \langle \varphi_\epsilon | \hat{d} | \varphi_p \rangle$ ist das Dipolmatrixelement zwischen gebundenem Einteilchenzustand mit Index p und Kontinuumszustand mit Index ϵ , wobei \hat{d} der Dipoloperator ist.

In vielen Fällen beobachtet man, dass im wesentlichen nur ein einzelnes Orbital mit Index p zur Intensität $I^{(n)}(E_{kin,e^-})$ beiträgt. Für diesen Fall, der der Entfernung eines Elektrons aus einem spezifischen Orbital $|\varphi_p\rangle$ entspricht, vereinfacht sich Gleichung 2.2 zur sog. *single-channel-sudden-approximation*:

$$I^{(n)}(E_{kin,e^-}) = P_p^{(n)} \sum_{\epsilon} |\tau_{\epsilon p}|^2 \delta(E_{kin,e^-} + IP_n - E_0) \quad (2.4)$$

Hierbei wurde zur Abkürzung die sog. *Polstärke* (*spektroskopischer Faktor*) $P_p^{(n)} = |x_p^{(n)}|^2$ eingeführt. Als Betragsquadrat der Übergangsamplitude $x_p^{(n)}$ beschreibt $P_p^{(n)}$ das Gewicht des kationischen Zustands $a_p|\Psi_0^N\rangle$ ($1h$ -Konfiguration) am kationischen Endzustand $|\Psi_n^{N-1}\rangle$.

Im Fall $E_0 \gg IP$ sind die Matrixelemente $\tau_{\epsilon p}$ in der Regel nur schwach energieabhängig. Unter dieser Voraussetzung lassen sich die relativen Intensitäten der Übergänge zu verschiedenen Endzuständen $|\Psi_{n_1}^{N-1}\rangle$ und $|\Psi_{n_2}^{N-1}\rangle$ direkt aus dem Verhältnis der entsprechenden Polstärken $P_p^{(n_1)}$ und $P_p^{(n_2)}$ ermitteln:

$$\frac{I^{(n_1)}(E_{kin_1,e^-})}{I^{(n_2)}(E_{kin_2,e^-})} \simeq \frac{P_p^{(n_1)}}{P_q^{(n_2)}} \quad (2.5)$$

In allen folgenden Betrachtungen soll nun von experimentellen Intensitäten abgesehen werden. Mit den Polstärken $P_p^{(n)}$ bzw. den zu Grunde liegenden Übergangsamplituden $x_p^{(n)}$ werden Größen betrachtet, die lediglich von den *systeminternen* Eigenschaften abhängig sind. Durch Auftragung der berechneten Polstärken gegen die Ionisierungspotentiale erhält man

somit ein von den experimentellen Faktoren abstrahiertes „Ionisierungsspektrum“, auf welches im folgenden immer Bezug genommen werden soll.

Aus den oben abgeleiteten Beziehungen für die spektralen Intensitäten ergeben sich einige Konsequenzen von allgemeiner Bedeutung, welche im folgenden kurz diskutiert werden sollen.

Betrachtet man den Ionisierungsprozess im Bild unabhängiger Teilchen, so reduziert sich der exakte neutrale Grundzustand $|\Psi_0^N\rangle$ auf die Hartree–Fock–Grundzustandsdeterminante $|\Phi_0^N\rangle$. Entsprechend ergeben sich die kationischen Eigenzustände $|\Psi_n^{N-1}\rangle$ — d.h. die potentiellen Endzustände eines Ionisierungsprozesses— als kationische $1h$ -, $2h1p$ -, ... Konfigurationen. Nach den *Slater–Condon–Regeln* zur Auswertung der Matrixelemente von Vielteilchenkonfigurationen ergibt sich eine nichtverschwindende Übergangsamplitude $x_p^{(n)}$ für die Entfernung eines Elektrons aus dem besetzten Molekülorbital $|\varphi_p\rangle$ nur dann, wenn der kationische Endzustand eine $1h$ -Konfiguration mit einem Loch im Orbital $|\varphi_p\rangle$ ist. In diesem Fall reduziert sich Gleichung 2.3 auf

$$x_p^{(n)} = \langle \Phi_0^N | a_p^\dagger a_p | \Phi_0^N \rangle = 1. \quad (2.6)$$

Für alle anderen $1h$ -Konfigurationen, sowie alle höher angeregten kationischen Konfigurationen ($2h1p, \dots$) ist $x_p^{(n)}$ gleich null. Wie bereits kurz diskutiert, ergibt sich das gesamte Ionisierungsspektrum im Rahmen des unabhängigen Teilchenbilds als Abfolge von Linien bzw. Übergängen an den Positionen der aus Koopmans Theorem resultierenden Ionisierungspotentiale mit spektraler Intensität eins. Die Zahl der Spektrallinien entspricht der Anzahl besetzter Orbitale in der Hartree–Fock–Grundzustandsdeterminante.

Abweichungen vom einfachen Bild unabhängiger Elektronen ergeben sich durch die Anwesenheit elektronischer Korrelationseffekte (siehe Diskussion in Kapitel 1.1.3). Diese elektronischen Korrelationseffekte werden formal durch Einführen von Konfigurationswechselwirkungen berücksichtigt; d.h. sowohl der neutrale Grundzustand $|\Psi_0^N\rangle$ als auch die kationischen Eigenzustände $|\Psi_n^{N-1}\rangle$ des molekularen Systems werden nicht länger als einzelne Slaterdeterminanten (Konfigurationen), sondern als Linearkombination von Konfigurationen angesetzt (siehe Gleichung 1.31). Dies bedeutet nun aber, dass eine spezifische $1h$ -Konfiguration prinzipiell zu mehreren kationischen Eigenzuständen beitragen kann. Der Beitrag einer gegebenen $1h$ -Konfiguration zu mehreren kationischen Eigenzuständen resultiert dabei aus der Kopplung dieser $1h$ -Konfiguration an energetisch nahe liegende Konfigurationen, wobei für nicht zu hohe Energien der $1h$ -Konfiguration in der Regel vor allem die nächst höhere Klasse der kationischen $2h1p$ -Konfigurationen eine wichtige Rolle spielt. So ergeben sich beispielsweise aus der Kopplung einer $1h$ -Konfiguration mit einer einzelnen $2h1p$ -Konfiguration zwei kationische Zustände— jeweils mit Eigenvektorkomponenten

beider beitragenden Konfigurationen— die energetisch gegenüber den Energien der Ausgangskonfigurationen verschoben sind. Als Konsequenz der Konfigurationswechselwirkungen werden die Übergangsamplituden $x_p^{(n)}$, die der Ionisierung eines Elektrons aus dem im Grundzustand besetzten Molekülorbital $|\varphi_p\rangle$ entsprechen, zu all denjenigen Übergängen zu kationischen Eigenzuständen $|\Psi_n^{N-1}\rangle$ beitragen, welche einen Konfigurationsbeitrag von dieser spezifischen $1h$ -Konfiguration besitzen. Die spektrale Intensität von eins, die dem Übergang zu einem einzelnen kationischen Zustand im Rahmen des Bilds unabhängiger Teilchen zukam, kann somit auf die Übergänge zu mehreren kationischen Eigenzuständen verteilt werden. Dabei ergibt sich das individuelle Gewicht der Beiträge aus den jeweiligen Koeffizienten der Konfigurationsentwicklung.

Die bei der Ableitung von Gleichung 2.4 im Rahmen der *single-channel-sudden-approximation* getroffene Aussage, dass in der Regel nur eine einzelne $1h$ -Konfiguration zur spektralen Intensität des Übergangs zu einem spezifischen kationischen Eigenzustand beiträgt, resultiert aus der geringen Kopplung der $1h$ -Konfigurationen untereinander auf Grund der in der Regel ausreichend großen energetischen Separierung der $1h$ -Konfigurationen. In Fällen mit quasi-entarteten $1h$ -Konfigurationen kann dieses vereinfachte Bild allerdings seine Gültigkeit verlieren.

In Abhängigkeit von Ausmaß und Art der elektronischen Korrelationseffekte, sowie der Art der populierten kationischen Zustände spricht man von unterschiedlichen Linientypen bzw. Übergängen im Ionisierungsspektrum. Im Fall relativ schwacher elektronischer Korrelationseffekte überwiegen spektrale Übergänge zu kationischen Zuständen mit ausgeprägtem $1h$ -Charakter. Diese Übergänge mit großer spektraler Intensität, die sich aus geringen Modifikationen des Bilds unabhängiger Teilchen ergeben, werden als *Hauptlinien* bezeichnet. Die im Vergleich zum Bild unabhängiger Teilchen fehlende Intensität verteilt sich auf zusätzliche Übergänge zu kationischen Zuständen mit geringen $1h$ -Komponenten, d.h. Zustände die weitgehend durch angeregte kationische Konfigurationen ($2h1p, \dots$) charakterisiert sind. Diese Spektrallinien geringer Intensität werden als *Satellitenlinien* bezeichnet. Mit zunehmendem Ausmaß der elektronischen Korrelation wird dieses einfache Bild sukzessive zerstört. Die Beiträge der $1h$ -Konfigurationen verteilen sich durch Wechselwirkung mit einer großen Zahl angeregter Konfigurationen (v.a. $2h1p$ -Konfigurationen) über zahlreiche kationische Zustände, welche somit alle spektrale Intensität erhalten. In diesem Fall können die spektralen Linien nicht mehr sinnvoll in Haupt- und Satellitenlinien klassifiziert werden; man spricht in diesem Zusammenhang vom *Zusammenbruch des Bilds unabhängiger Teilchen (breakdown)* [5].

Innerhalb der Satellitenlinien unterscheidet man noch nach der Art der Konfigurationswechselwirkung die für ihr Erscheinen im Ionisierungsspektrum verantwortlich ist. Die folgenden Ausführungen beschränken sich auf die Betrachtung der dominierenden Wechselwirkung der $1h$ -Konfigurationen mit $2h1p$ -Konfigurationen. Die sog. *shake-up*- oder auch

Relaxationssatelliten resultieren aus Kopplungen einer gegebenen $1h$ -Konfiguration mit $2h1p$ -Konfigurationen, bei denen eines der beiden Löcher identisch mit dem Loch der $1h$ -Konfiguration ist. Es handelt sich also formal um eine $1h1p$ -Anregung auf der ursprünglichen $1h$ -Konfiguration. Diese Art von Satelliten kann weitgehend auf elektronische Relaxationseffekte zurückgeführt werden. Elektronische Relaxationseffekte wurden bereits in Kapitel 1.1.4 als Reaktion des nach der Ionisierung resultierenden $N - 1$ -Elektronensystems auf die durch Entfernung eines Elektrons veränderte mittlere Ladungsdichteverteilung des Systems diskutiert. Das Auftreten der elektronischen Relaxation als Beitrag zu den elektronischen Korrelationseffekten resultiert aus der Beschreibung des kationischen Zustands in der Einteilchenbasis des neutralen Grundzustandssystems. Auf Grund ihrer physikalischen Natur treten Relaxationssatelliten gegenüber der zugehörigen Hauptlinie zu höheren Energien verschoben auf.

Die zweite Klasse von Satellitenlinien sind die sog. Endzustands-Korrelationssatelliten. Im Gegensatz zu den Relaxationssatelliten resultieren diese Satelliten aus der Kopplung einer gegebenen $1h$ -Konfiguration mit $2h1p$ -Konfigurationen, bei denen beide Löcher vom Loch der $1h$ -Konfiguration abweichen. Endzustands-Korrelationssatelliten sind eine Konsequenz der elektronischen Korrelationseffekte innerhalb des kationischen Konfigurationsraums und können prinzipiell sowohl bei höheren, als auch bei niedrigeren Energien als die zugehörige Hauptlinie auftreten.

Eine dritte Klasse von Satellitenlinien, die Grundzustands-Korrelationssatelliten, geht schließlich auf elektronischen Korrelationseffekte im Konfigurationsraum des neutralen Grundzustandssystems zurück. Diese Art von Korrelation kann zur Kopplung einer gegebenen $1h$ -Konfiguration mit $2h1p$ -Konfigurationen führen, bei denen Löcher in Molekülorbitalen auftreten die in der Hartree-Fock-Grundzustandsdeterminante unbesetzt sind. Diese können jedoch bei ausgeprägter Konfigurationswechselwirkung im Grundzustand eine teilweise Besetzung durch angeregte Konfigurationen ($1h1p$, $2h2p$, ...) erfahren. In der Regel sind die Korrelationseffekte im neutralen Grundzustand eines gegebenen Systems um Größenordnungen kleiner als in den angeregten kationischen Zuständen, weshalb Grundzustandskorrelationen bzw. die entsprechenden Grundzustands-Korrelationssatelliten in der vorliegenden Arbeit praktisch keine Rolle spielen.

Nach diesen allgemeinen Ausführungen zum Ionisierungsprozess bzw. den in den entsprechenden Photoionisierungsspektren auftretenden Linientypen soll nun im folgenden ein Überblick der verschiedenen Energiebereiche der Ionisierungsspektren kleiner molekularer Systeme, sowie der darin auftretenden charakteristischen Phänomene gegeben werden. Als Beispiele hierfür wurden die Moleküle HF und H₂O gewählt. Diese Moleküle spielen eine wichtige Rolle als Monomereinheiten der in Teil II der vorliegenden Arbeit betrachteten schwach gebundenen Molekülcluster.

2.2 Ionisierungsprozesse / Ionisierungsspektren kleiner molekularer Systeme

In Abhängigkeit von der Energie der ionisierenden Strahlung werden mittels Photoelektronenspektroskopie unterschiedliche Bereiche der elektronischen Struktur eines molekularen Systems untersucht. Dabei lassen sich nach Gleichung 2.1 prinzipiell alle Elektronen mit niedrigeren Ionisierungspotentialen bzw. Bindungsenergien als die Photonenergie der verwendeten Strahlungsquelle ionisieren. Nach den unterschiedlichen Bindungsenergiebereichen unterteilt man die Elektronen eines atomaren oder molekularen Systems in *Core*- und *Valenzelektronen*. Der niederenergetische Valenzbereich umfasst die Elektronen der jeweils äußersten Schale der Atome des Systems, während der hochenergetische *Core*-Bereich die Elektronen der inneren atomaren Schalen beinhaltet. *Core*- und Valenzbereich sind in der Regel durch eine Energielücke von bis zu mehreren hundert Elektronvolt (eV) deutlich voneinander separiert. Entsprechend ihrer Lage an der „elektronischen Peripherie“ der Systeme sind die Valenzelektronen— welche von den positiv geladenen Kernen durch die *Core*-Elektronen abgeschirmt werden— sowohl für die Ausbildung chemischer Bindungen, als auch für die chemische Reaktivität der Systeme verantwortlich. Valenzelektronen besitzen oft delokalisierten, molekularen Charakter. Im Gegensatz dazu sind die *Core*-Elektronen auf Grund ihrer starken Wechselwirkung mit den positiv geladenen Kernen stark lokalisiert und besitzen ausgeprägt atomaren Charakter. Der mit den einzelnen Bindungsenergiebereichen verknüpfte unterschiedliche Charakter der Elektronen äußert sich in der Art und Ausprägung der elektronischen Wechselwirkungen im System, und spiegelt sich somit auch in den entsprechenden Übergängen im Photoionisierungsspektrum wieder. So gibt der beobachtete heterogene Charakter der Photoionisierungsspektren im Valenz-Bereich molekularer Systeme Anlass zu einer weiteren energetischen Unterteilung der elektronischen Struktur in den sogenannten *äußeren* und *inneren* Valenzbereich. Im niederenergetischen äußeren Valenzbereich gilt das oben diskutierte Bild unabhängiger Teilchen mit seiner Korrespondenz zwischen einzelnen Linien im Spektrum und der Ionisierung von Elektronen aus spezifischen Molekülorbitalen in der Regel in guter Näherung. Dagegen findet man im höherenergetischen inneren Valenzbereich häufig einen mehr oder weniger stark ausgeprägten Zusammenbruch des unabhängigen Teilchenbilds auf Grund elektronischer Korrelationseffekte. Eine Einteilung der Elektronen atomarer Subschalen in äußere oder innere Valenzelektronen ist nicht so eindeutig möglich wie im Fall der Unterscheidung zwischen *Core*- und Valenzelektronen; häufig existiert ein fließender Übergang. Für Elemente der zweiten Periode kann jedoch als grobe Regel eine Zuordnung der atomaren $2p$ -Elektronen zur äußeren Valenz und der $2s$ -Elektronen zur inneren Valenz getroffen werden. Eine analoge Unterteilung gilt für die $3p$ - und $3s$ -Elektronen der Hauptgruppenelemente der dritten Periode.

Einen Überblick der verschiedenen Bindungsenergiebereiche eines kleinen molekularen Systems gibt das sowohl im Bild unabhängiger Teilchen, als auch unter Berücksichtigung elek-

tronischer Korrelationseffekte berechnete Ionisierungsspektrum des HF-Moleküls in Abb. 2.1. Als zweiatomiges, aus einem Element der zweiten Periode (F) und einem Element der ersten Periode (H) aufgebautes System, besitzt das HF-Molekül eine verhältnismäßig einfache elektronische Struktur und ein entsprechend übersichtliches Photoelektronenspektrum. Nichtsdestoweniger lassen sich bereits an diesem einfachen System die wesentlichen Merkmale eines molekularen Photoelektronenspektrums diskutieren.

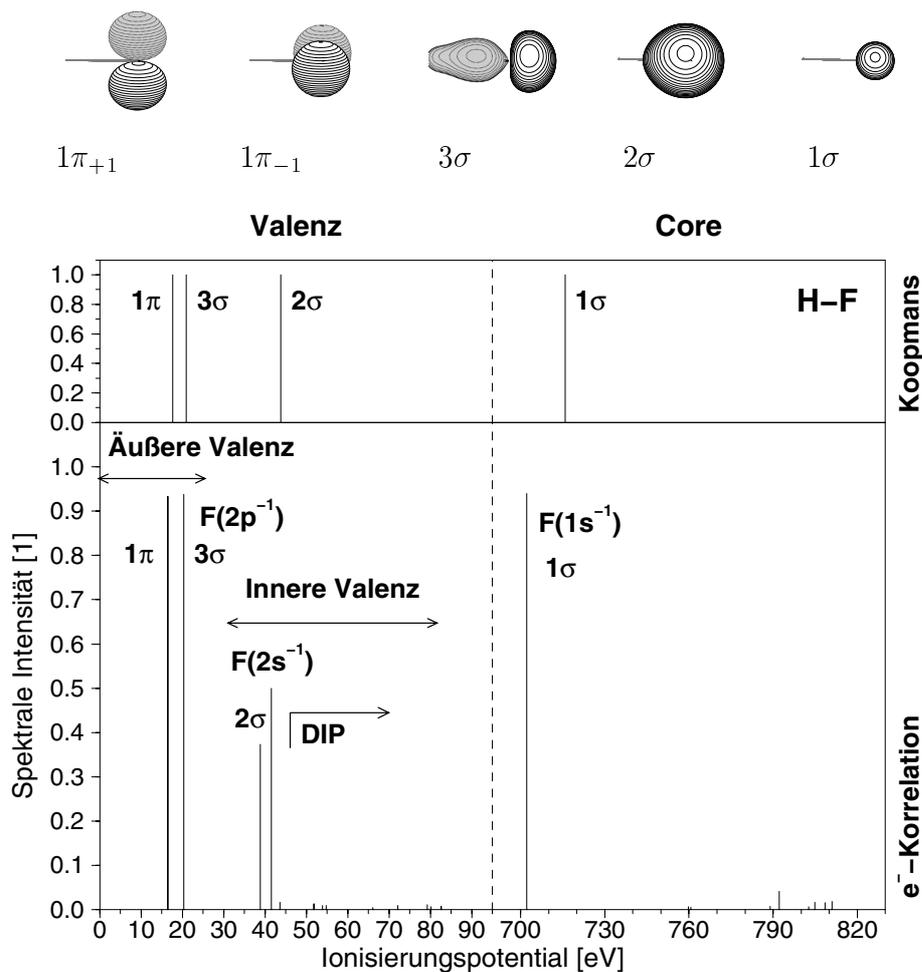


Abbildung 2.1: Ionisierungsspektrum des HF-Moleküls für den gesamten Energiebereich gebundener Elektronen berechnet im Bild unabhängiger Elektronen (Hartree-Fock, Koopmans Theorem) [oben], sowie unter Berücksichtigung elektronischer Korrelationseffekte (ADC(3)/1p-GF, aug-cc-pVDZ-Basissatz) [unten]. Gezeigt sind zusätzlich die im neutralen elektronischen Grundzustand des HF-Moleküls besetzten Molekülorbitale.

Anhand des im Rahmen des Modells unabhängiger Elektronen berechneten Ionisierungsspektrums wird die Orbitalstruktur des neutralen HF-Grundzustands deutlich. Als geschlossenschaliges System mit insgesamt 10 Elektronen besitzt das HF-Molekül 5 räumliche Molekülorbitale, welche jeweils mit zwei Elektronen entgegengesetzten Spins besetzt sind.

Die energetische Aufteilung des Ionisierungsspektrums in den Valenzbereich mit spektralen Übergängen bei Ionisierungspotentialen im Bereich von ca. 10–50 eV, und den um mehr als 600 eV zu höheren Bindungsenergien verschobenen Core-Bereich mit einem dominierenden Übergang bei einem Ionisierungspotential von ca. 700 eV ist klar erkennbar. Der Core-Bereich beinhaltet die beiden Elektronen des 1σ -Orbitals, welches in guter Näherung als nahezu ungestörtes atomares $F1s$ -Orbital angesehen werden kann. Der Valenzbereich besteht— in Reihenfolge zunehmender Bindungsenergie— aus den energetisch entarteten 1π -Orbitalen, sowie dem 3σ - und dem 2σ -Orbital. Dabei entsprechen die 1π -Orbitale den beiden senkrecht zur Molekülachse stehenden freien Elektronenpaaren am F-Atom, welche auf Grund der fehlenden Orbitale geeigneter Symmetrie am H-Atom als atomare $F2p$ -Orbitale angesehen werden können. Das 3σ -Orbital wird im wesentlichen aus der bindenden Kombination des entlang der Bindungsachse orientierten dritten $F2p$ -Orbitals mit dem $H1s$ -Orbital gebildet (es existieren zusätzliche Beimischungen des $F2s$ -Orbitals); es leistet somit den wesentlichen Beitrag zur chemischen Bindung im HF-Molekül. Das 2σ -Orbital schließlich kann in guter Näherung als atomares $F2s$ -Orbital betrachtet werden, welches durch geringe Wechselwirkung mit dem $H1s$ -Orbital etwas entlang der HF-Bindungsachse verzerrt ist. Aus dieser Analyse der atomaren Beiträge der einzelnen besetzten Molekülorbitale ergibt sich eine klare Einteilung in innere und äußere Valenzorbitale mit entsprechenden spektralen Bereichen. Die beiden energetisch entarteten 1π -Orbitale und das 3σ -Orbital mit jeweils dominierendem $F2p$ -Charakter bilden den äußeren Valenzbereich, während das 2σ -Orbital mit dominierender $F2s$ -Komponente den inneren Valenzbereich definiert.

Interessante Modifikationen gegenüber dem im einfachen Bild unabhängiger Teilchen betrachteten Ionisierungsspektrum ergeben sich bei Berücksichtigung elektronischer Korrelationseffekte mittels ADC(3)/1p-GF-Verfahren. Das entsprechende, unter Verwendung des aug-cc-pVDZ-Basissatzes [48, 53, 54] berechnete Ionisierungsspektrum ist im unteren Teil von Abb. 2.1 gezeigt. Im Valenzbereich des Spektrums erkennt man sehr schön die bereits kurz angesprochene unterschiedliche Ausprägung der spektralen Übergänge in der äußeren und inneren Valenz. In der äußeren Valenz ist das Bild unabhängiger Teilchen in guter Näherung gültig. Man beobachtet nach wie vor je eine Spektrallinie mit Intensität nahe eins für die Ionisierung eines Elektrons aus dem Orbital 1π bzw. 3σ . Die fehlende Intensität der beiden Hauptlinien findet sich in Satellitenlinien äußerst geringer spektraler Intensität bei deutlich höheren Energien, deren Entstehung weitgehend auf elektronische Relaxationseffekte zurückzuführen ist (Relaxationssatelliten). Die Ionisierungspotentiale der Hauptlinien sind gegenüber den nach Koopmans Theorem berechneten Werten um ca. 0.5–1 eV zu kleineren Werten verschoben.

Im Gegensatz zu diesem einfachen Verhalten im äußeren Valenzbereich des Ionisierungsspektrums findet man im inneren Valenzbereich starke Abweichungen vom Bild unabhängiger Teilchen. Diese äußern sich im Auftreten von zwei dominierenden Linien vergleichbarer spektraler Intensität (≈ 0.4 – 0.5), sowie zusätzlicher Satellitenlinien geringer Intensität bei

höheren Ionisierungspotentialen, anstelle der im Bild unabhängiger Teilchen erwarteten einzelnen Linie entsprechend der Ionisierung aus dem 2σ -Molekülorbital. Das Zentrum der beiden Linien größter Intensität ist um ca. 3 eV gegenüber der Position dem nach Koopmans Theorem berechneten 2σ -Linie zu niedrigeren Energien verschoben. Wie bereits weiter oben beschrieben, resultiert dieser Zusammenbruch des unabhängigen Teilchenbilds aus den ausgeprägten elektronischen Korrelationseffekten im Energiebereich der inneren Valenz. Diese elektronischen Korrelationseffekte äußern sich in starken Kopplungen der aus der Entfernung eines Elektrons aus dem 2σ -Orbital resultierenden $1h$ -Konfiguration mit energetisch nahe liegenden angeregten $2h1p$ -Konfigurationen. Die Kopplungen zwischen der $1h$ -Konfiguration und den $2h1p$ -Konfigurationen führen zur Verteilung der spektralen Intensität des 2σ -Übergangs auf die Übergänge zu mehreren kationischen Endzuständen. Als direkte Konsequenz dieser Beobachtung ist eine korrekte Beschreibung des inneren Valenzbereichs im Rahmen des unabhängigen Teilchenbilds nicht mehr möglich; es müssen Verfahren zur Berücksichtigung elektronischer Korrelationseffekte herangezogen werden.

Im Vergleich zu diesem komplexen Verhalten in der inneren Valenz besitzt der Core-Bereich des Ionisierungsspektrums eine einfachere Struktur. Man beobachtet— in Analogie zum äußeren Valenzbereich— eine klar dominierende Hauptlinie mit zusätzlicher schwacher Satellitenstruktur bei deutlich höheren Ionisierungspotentialen. Ganz im Gegensatz zur äußeren Valenz findet man jedoch eine starke Verschiebung der spektralen Hauptlinie gegenüber der Position im Bild unabhängiger Elektronen um ca. 15 eV zu niedrigeren Energien. Diese große energetische Verschiebung, wie auch der Hauptteil der Satellitenstruktur bei höheren Energien, ist eine direkte Konsequenz der starken elektronischen Relaxationseffekte der restlichen Elektronen als Reaktion auf die Entfernung eines stark lokalisierten, kernnahen Elektrons aus dem molekularen System. Durch die große energetische Separierung der Core-Elektronen von den Valenzelektronen findet man im Vergleich zur inneren Valenz nur relativ schwach ausgeprägte elektronische Korrelationseffekte.

Zum Abschluss dieses Vergleichs der spektralen Energiebereiche des HF-Ionisierungsspektrums soll noch erwähnt werden, dass die im Rahmen des ADC(3)/1p-GF-Verfahrens berechneten Ionisierungspotentiale unter Verwendung des aug-cc-pVDZ-Standardbasissatzes im Valenzbereich lediglich relativ kleine Abweichungen zu den experimentellen Werten im Größenbereich von ca. 0.5 eV zu größeren Werten zeigen. Im Gegensatz dazu findet man im Core-Bereich eine große Abweichung von ca. 8 eV. Diese große Abweichung resultiert aus der Tatsache, dass unter Verwendung des ADC(3)/1p-GF-Verfahrens auf Grund der Beschränkung auf die kationischen $1h$ - und $2h1p$ -Konfigurationsräume im hochenergetischen Bereich von Core-Ionisierungen, bei denen zumindest die nächsthöhere Klasse der $3h2p$ -Konfigurationen eine wichtige Rolle spielen kann, nur qualitativ richtige Resultate zu erwarten sind. Eine deutlich akkuratere Beschreibung der spektralen Übergänge im hochenergetischen Bereich von Core-Ionisierungen

ermöglicht die Verwendung des ADC(4)-Schemas zur störungstheoretischen Auswertung der Einteilchen-Greensfunktion [23, 55].

Nach diesem kurzen Überblick der charakteristischen Energiebereiche des Gesamt-Ionisierungsspektrums kleiner molekularer Systeme am Beispiel des HF-Moleküls, soll nun im folgenden der Valenzbereich am Beispiel des H₂O-Moleküls näher betrachtet werden.

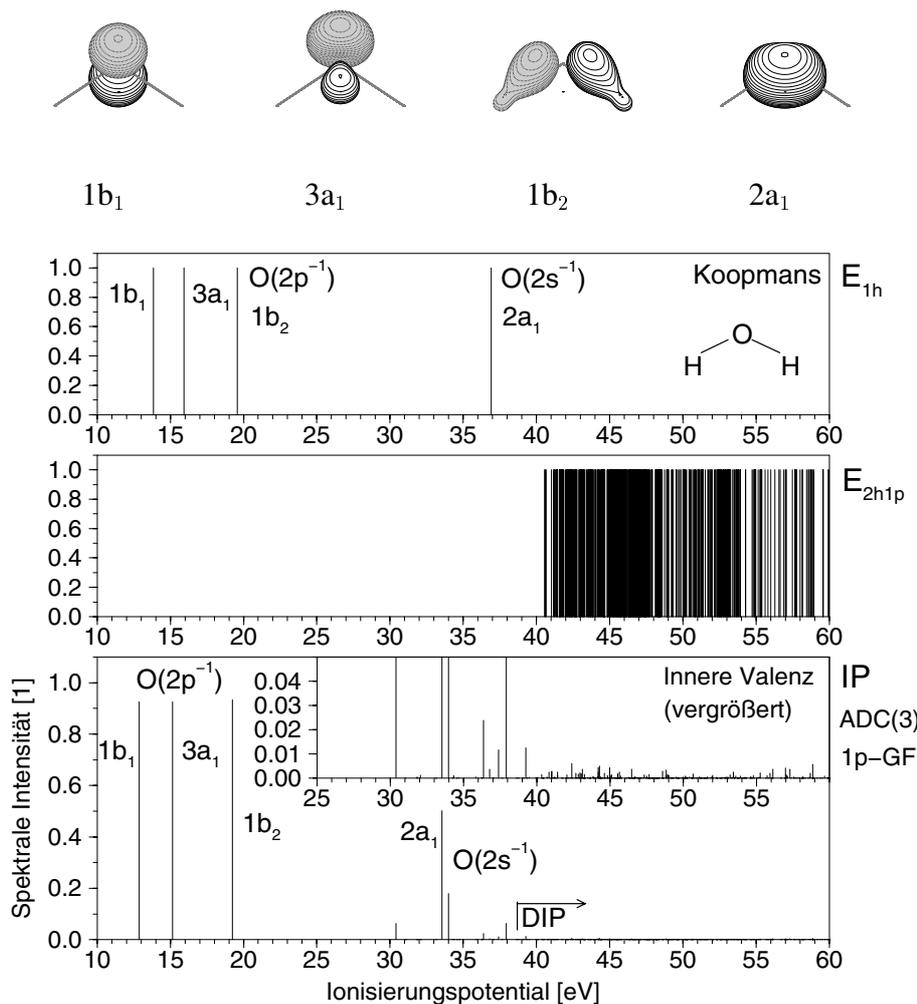


Abbildung 2.2: Valenz-Ionisierungsspektrum des H₂O-Moleküls berechnet unter Berücksichtigung elektronischer Korrelationseffekte (ADC(3)/1p-GF-Verfahren, aug-cc-pVDZ-Basissatz) [unten], sowie energetische Lage der zu Grunde liegenden kationischen $1h$ - [oben] und $2h1p$ -Konfigurationsräume [mitte]. Die energetische Lage der $1h$ -Konfigurationen entspricht den Ionisierungspotentialen im Bild unabhängiger Teilchen. Gezeigt sind zusätzlich die besetzten Valenzorbitale des neutralen Grundzustandssystems.

Abb. 2.2 zeigt das unter Berücksichtigung elektronischer Korrelationseffekte mit dem ADC(3)/1p-GF-Verfahren berechnete Valenz-Ionisierungsspektrum des H₂O-Moleküls zu-

sammen mit den besetzten Valenz-Orbitalen, sowie der energetischen Lage der aus der Einzelchenbasis konstruierten $1h$ - und $2h1p$ -Konfigurationen im betrachteten Valenzbereich. Der Berechnung des Ionisierungsspektrums wurde die experimentell ermittelte Grundzustandsstruktur zu Grunde gelegt ($d(\text{OH})=0.9576\text{\AA}$, $\angle(\text{HOH})=104.51$ Grad [56]). Als Ausgangspunkt für die Analyse des Ionisierungsspektrums dient wie üblich die Orbitalstruktur des neutralen Grundzustandssystems. Als isoelektronische Systeme besitzen die H_2O - und HF -Moleküle eine ähnliche elektronische Grundstruktur. Modifikationen gegenüber der elektronischen Struktur des HF -Moleküls ergeben sich in erster Linie durch die niedrigere Symmetrie der gewinkelten C_{2v} -symmetrischen Struktur des H_2O -Moleküls. Die vier mit je zwei Elektronen doppelt besetzten räumlichen Valenz-Orbitale teilen sich auf in die äußeren Valenzorbitale $1b_1$, $3a_1$ und $1b_2$, sowie das innere Valenzorbital $2a_1$. Die äußeren Valenzorbitale $1b_1$ und $3a_1$ repräsentieren die aus den atomaren $\text{O}2p$ -Orbitalen hervorgegangenen freien Elektronenpaare des O-Atoms, während das $1b_2$ -Orbital in guter Näherung der bindenden Kombination des dritten $\text{O}2p$ -Orbitals mit den beiden $\text{H}1s$ -Orbitalen entspricht. Das innere Valenzorbital $2a_1$ besitzt weitgehend $\text{O}2s$ -Charakter mit kleinen zusätzlichen Beiträgen von den $\text{H}1s$ -Orbitalen. Das Valenz-Ionisierungsspektrum im Bild unabhängiger Teilchen entspricht gerade der Auftragung der Energien der $1h$ -Konfigurationen mit Intensität eins im oberen Teil von Abb. 2.2. Man erkennt deutlich die Partitionierung der spektralen Linien in den äußeren ($\text{IP}\approx 13\text{--}20$ eV) und inneren Valenzbereich ($\text{IP}\approx 30\text{--}60$ eV). Durch die im Vergleich zum F-Atom um eine Einheit niedrigere Kernladung des O-Atoms sind die Ionisierungspotentiale im H_2O -Molekül gegenüber den entsprechenden Übergängen im HF -Molekül mit ähnlichem Charakter zu niedrigeren Werten verschoben ($\Delta E\approx 5$ eV im Fall der inneren Valenzlinien).

Vergleicht man das im Rahmen des unabhängigen Teilchenbilds berechnete Valenz-Ionisierungsspektrum des H_2O -Moleküls mit dem unter Berücksichtigung elektronischer Korrelationseffekte berechneten Spektrum, so findet sich— in Analogie zu dem beim HF -Molekül beobachteten Verhalten— eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse im niederenergetischen äußeren Valenzbereich. Im inneren Valenzbereich findet man dagegen— wiederum in Analogie zum HF -Molekül— einen ausgeprägten Zusammenbruch des Bilds unabhängiger Teilchen. Im Vergleich zum HF -Molekül ist der Zusammenbruch jedoch nochmals verstärkt. Die spektrale Intensität der aus der Entfernung eines Elektrons aus dem $2a_1$ -Orbital resultierenden $1h$ -Konfiguration wird über mehrere Linien im Spektrum verteilt, wobei der Hauptintensitätsanteil innerhalb eines relativ großen Energieintervalls im Bereich zwischen $\text{IP}\approx 30\text{--}40$ eV liegt. Im Energiebereich oberhalb von ca. 40 eV beobachtet man zusätzlich eine relativ dichte Anhäufung von sehr schwachen Satellitenlinien. Wie bereits diskutiert, beruht der Zusammenbruch des unabhängigen Teilchenbilds im inneren Valenzbereich durch elektronische Korrelationseffekte auf der Kopplung der entsprechenden $1h$ -Konfiguration an energetisch naheliegende $2h1p$ -Konfigurationen. Die energetische Situation die zu diesem Kopplungsverhalten führt wird bei Betrachtung der relativen energetischen Lagen der $1h$ - (E_{1h}) und $2h1p$ -Konfigurationen (E_{2h1p}) in Abb. 2.2 deutlich. Die

energetische Schwelle für das Auftreten der $2h1p$ -Konfigurationen liegt mit einem Wert von ca. 40 eV um mehr als 20 eV über der Energie der höchstliegenden $1h$ -Konfiguration der äußeren Valenz, aber nur um ca. 3 eV über der Energie der $1h$ -Konfiguration in der inneren Valenz. Oberhalb der energetischen Schwelle für $2h1p$ -Konfigurationen findet man eine äußerst dichte Folge von $2h1p$ -Konfigurationen die aus den zahlreichen, energetisch ähnlichen Anordnungsmöglichkeiten von zwei Löchern in den äußeren Valenzorbitalen sowie einem Elektron in den niedrigsten unbesetzten Orbitalen der Hartree-Fock-Determinante des neutralen Grundzustandssystems resultieren. Das Ausmaß der Kopplungen der $2h1p$ -Konfigurationen an die einzelnen $1h$ -Konfigurationen wird nun einerseits durch die Größe der individuellen Kopplungsmatrixelemente, andererseits aber vor allem auch durch die energetische Separation der Konfigurationen bestimmt. Betrachtet man die Kopplung in einem einfachen Modell in 1. störungstheoretischer Ordnung, so ergibt sich die Beimischung einer $2h1p$ -Konfiguration zur ungestörten $1h$ -Konfiguration als umgekehrt proportional zur Energiedifferenz der beiden Konfigurationen. Als Konsequenz dieser leicht auf andere molekulare Systeme übertragbaren energetischen Situation findet man ausgeprägte Konfigurationswechselwirkungen von $1h$ -Konfigurationen mit $2h1p$ -Konfigurationen nur im inneren Valenzbereich. Die im Vergleich zum HF-Molekül ausgeprägteren Konfigurationswechselwirkungen im inneren Valenzbereich des H_2O -Moleküls bei vergleichbaren relativen Lagen der beteiligten Konfigurationen beruhen in erster Linie auf der größeren Zahl der zur Verfügung stehenden $2h1p$ -Konfigurationen mit geeigneter räumlicher Symmetrie. Verantwortlich für diesen Effekt ist die niedrigere Symmetrie des H_2O -Moleküls. Prinzipiell existieren nicht-verschwindende Kopplungsmatrixelemente nur zwischen Konfigurationen mit identischer irreduzibler Darstellung.

Bevor in Kapitel 2.3 die charakteristischen Relaxationsprozesse der im Rahmen eines Ionisierungsprozesses erzeugten elektronisch angeregten, ionisierten Zustände kleiner molekularer Systeme diskutiert werden, soll hier noch kurz auf einige experimentellen Varianten der Photoelektronenspektroskopie eingegangen werden.

Der im Rahmen der sog. Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) mit weitem Abstand am intensivsten erforschte Energiebereich molekularer Photoelektronenspektren ist der äußere Valenzbereich [1]. Diese Tatsache beruht zum einen auf der Verfügbarkeit konventioneller, routinemäßig einsetzbarer Strahlungsquellen in diesem niederenergetischen Bereich. Die bekannteste Quelle zur Bereitstellung der gewünschten monochromatischen Strahlung stellt dabei die HeI-Linie in Form einer Gasentladungsröhre dar. Die Energie der HeI-Linie von 21.22 eV deckt den charakteristischen Bindungsenergiebereich der Elektronen in der äußeren Valenz gut ab, wobei die relativ niederenergetischen emittierten Elektronen in hoher spektraler Auflösung mit spektralen Breiten im Bereich weniger meV detektiert werden können. Abgesehen vom experimentell leichten Zugang resultiert die enorme Bedeutung der UPS natürlich aus der Tatsache, dass— wie bereits erwähnt— gerade die äußersten Valenzelektronen die weitaus wichtigste Rolle bei der Ausbildung chemischer Bindungen, sowie für

die chemische Reaktivität molekularer Systeme spielen. Dementsprechend liefert die UPS wertvolle Erkenntnisse zur elektronischen Struktur in diesem funktionell wichtigen Energiebereich.

Ebenfalls relativ gut erforscht ist der hochenergetische Bereich der Ionisierung von Core-Elektronen im Rahmen der Röntgen- bzw. *X-ray*-Photoelektronenspektroskopie (XPS) [8]. Eine häufig verwendete konventionelle monochromatische Strahlungsquelle ist z.B. die AlK_{α} -Linie mit einer Energie von 1487 eV in Form einer Röntgenröhre. Bedeutung hat die XPS vor allem zur chemischen Analyse molekularer Systeme bzw. von Festkörperstrukturen im Rahmen des sog. ESCA-Verfahrens (*Electron spectroscopy for chemical analysis*) erlangt [57]. Die Identifizierung der atomaren Zusammensetzung eines gegebenen Systems durch Messung der Bindungsenergien der Core-Elektronen beruht wesentlich auf dem ausgeprägt atomaren Charakter der lokalisierten kernnahen Elektronen. Dieser atomare Charakter der Core-Elektronen resultiert in Bindungsenergien, die charakteristisch für das spezifische Atom sind. Zusätzliche Informationen über die chemische Umgebung des spektroskopierten Atoms resultieren aus kleinen Variationen der gemessenen Bindungsenergie im Bereich weniger eV. Diese Abweichungen vom Wert des isolierten Atoms resultieren aus der Beeinflussung der lokalen Elektronendichteverteilung im Valenzbereich des betrachteten atomaren Zentrum durch elektronische Wechselwirkung mit den Nachbarzentren. So erniedrigt beispielsweise ein elektronegatives Nachbaratom eines gebundenen Systems die lokale Elektronendichte an einem elektropositiveren Zentrum. Der resultierende positive Ladungsüberschuss an diesem Zentrum führt folglich zu einer Erhöhung der Bindungsenergie der Core-Elektronen am selben Zentrum.

Weitaus weniger intensiv erforscht als der niederenergetische äußere Valenzbereich und der hochenergetische Core-Bereich der elektronischen Struktur molekularer Systeme ist der intermediäre Energiebereich der inneren Valenz. Ursachen für die relativ geringe Zahl an Studien zur Ionisierung innerer Valenzelektronen sind zum einen die bis in jüngere Zeit fehlenden geeigneten und routinemäßig einsetzbaren Strahlungsquellen für den intermediären Energiebereich, sowie die bereits diskutierte, im Vergleich zur äußeren Valenz und zum Core-Bereich deutlich größere Komplexität der Photoelektronenspektren im inneren Valenzbereich auf Grund hoher Liniendichten verursacht durch ausgeprägte elektronische Korrelationseffekte. So ist der innere Valenzbereich mit konventionellen Strahlungsquellen hoher spektraler Auflösung— wie z.B. der oben genannten HeI-Gasentladungslinie— energetisch nicht zugänglich, wohingegen die im Zusammenhang mit Core-Ionisierungen genannten Röntgenquellen ausreichend hoher Energie mit typischen Linienbreiten im Bereich größer ≈ 0.8 eV eine nur unzureichende spektrale Auflösung der komplexen Linienstrukturen des inneren Valenzbereichs erlauben. Diese ungünstige Situation hat sich mit der Verfügbarkeit geeigneter Synchrotronstrahlungsquellen neuerer Generation in den letzten Jahren drastisch gewandelt [9, 58]. Synchrotronstrahlung entsteht aus der beschleunigten Bewegung schneller Elektronen, die in Teilchenbeschleuniger-Anlagen mittels Ablenkungsmagneten

auf kreisförmige Bahnen gelenkt werden. Eine günstige Eigenschaft der Synchrotronstrahlung ist das kontinuierliche Spektrum hoher spektraler Intensität, welches sich in der Regel vom Infrarotbereich bis zum Bereich harter Röntgenstrahlung erstreckt. Das kontinuierliche Spektrum erlaubt— bei einer Kombination mit geeigneten Monochromatoren— die relativ freie Durchstimbarkeit der Energie der Strahlungsphotonen über einen weiten Wellenlängenbereich, während die hohe Intensität der Synchrotronstrahlung die Spektroskopie hochverdünnter Proben wie sie typischerweise in Molekular- bzw. Clusterstrahlapparaturen im Strahlbereich der ionisierenden Strahlung vorliegen erlaubt. Die erzielten spektralen Auflösungen bewegen sich dabei zur Zeit im Bereich weniger hundert meV.

Abschließend sei bemerkt, dass ein weiterer drastischer Fortschritt mit noch nicht absehbaren Konsequenzen gerade für das Studium des in der vorliegenden Arbeit vorrangig analysierten inneren Valenzbereichs ausgedehnterer molekularer Systeme und Cluster mit der Entwicklung des sog. *Freie-Elektronen-Lasers* (FEL) [59, 60] in naher Zukunft zu erwarten ist. Das Prinzip des FEL beruht auf der Kombination eines Linearbeschleunigers für Elektronen mit einer Folge abwechselnder Magnetpole (Undulatoren), welche die beschleunigten Elektronenpakete in eine Schlingerbewegung, und somit zur Abstrahlung von Photonen zwingen. Durch Wechselwirkung der abgestrahlten Photonen mit den Elektronen der Elektronenpakete entsteht eine selbstverstärkende spontane Photonemission (Laser-Prinzip). Die Änderung der kinetischen Energie des Elektronenstrahls führt zur kontinuierlichen Durchstimbarkeit der abgestrahlten kohärenten Photonen über einen weiten Wellenlängenbereich. Durch die freie Durchstimbarkeit der Wellenlänge in Kombination mit den erstmals zugänglichen kürzeren Wellenlängenbereichen füllt der FEL eine wichtige Lücke im Bereich der vorhandenen Laserquellen. Die Fertigstellung eines ersten FEL mit Wellenlängen im Bereich von Vakuum-UV bis hin zu weicher Röntgenstrahlung ist u.a. im Rahmen des Pilotprojekts für den TESLA-Linearbeschleuniger am Deutschen Elektronensynchrotron (DESY) in Hamburg geplant.

2.3 Relaxationsprozesse ionisierter Zustände kleiner molekularer Systeme

Elektronisch angeregte Zustände besitzen im Gegensatz zum elektronischen Grundzustand eine endliche Lebensdauer. Dementsprechend relaxieren bzw. zerfallen diese angeregten Zustände durch Übergänge in den Grundzustand oder andere energetisch tieferliegende Zustände auf einer charakteristischen Zeitskala. Die Natur des bevorzugten Zerfallsprozesses hängt dabei stark vom Energiebereich des angeregten Zustands, sowie zusätzlich von der Art des betrachteten Systems ab. Ganz allgemein lassen sich drei prinzipielle Zerfallsmechanismen unterscheiden. Beim *strahlungsbehafteten* Zerfall relaxiert der elektronisch

angeregte Zustand unter Aussendung eines Photons (*Photonemission*), wohingegen der angeregte Zustand beim *strahlungslosen* bzw. *elektronischen* Zerfall unter *Elektronemission* relaxiert. Im Rahmen der Born–Oppenheimer–Näherung finden bei beiden Prozessen in der Regel vertikale Übergänge zwischen verschiedenen Potentialhyperflächen des Systems statt. Im Gegensatz dazu handelt es sich beim dritten Relaxationsmechanismus, der sog. *Fragmentierung*, um einen Kerndynamik–Prozess. Hierbei spaltet sich das System unter dem Einfluß einer repulsiven Potentialhyperfläche in zwei oder mehrere Teilsysteme bzw. Fragmente auf. Im Fall energetisch hinreichend nahe liegender elektronischer Zustände bzw. Potentialflächen bricht die Born–Oppenheimer–Näherung zusammen. Hier können zusätzliche, Kerndynamik–vermittelte Übergänge bzw. Relaxationsprozesse zwischen den elektronischen Zuständen auftreten. Ein prominentes Beispiel für diese nicht–adiabatischen Wechselwirkungen sind die an sog. konischen Durchschneidungen (*conical intersection*) der Potentialflächen auftretenden ausgeprägten *vibronic coupling* Effekte zwischen unterschiedlichen elektronischen Zuständen (siehe z.B. Ref. [61]).

Im folgenden sollen die charakteristischen Zerfallsprozesse für die unterschiedlichen Energiebereiche der aus der Ionisierung äußerer und innerer Valenzelektronen, sowie der Ionisierung von Core–Elektronen resultierenden ionisierten kationischen Zustände betrachtet werden. Dabei soll der Fragmentierungsmechanismus nicht weiter berücksichtigt werden. Der nicht nur von der Überschussenergie des angeregten Zustands, sondern auch von der Form der Potentialhyperfläche abhängende Fragmentierungsprozess steht immer in Konkurrenz zu den beiden genannten vertikalen Zerfallsprozessen. Dabei hängt das Verhältnis der populierten Endzustände stark von den relativen Zeitskalen der einzelnen Prozesse ab (siehe Diskussion in Kapitel 4.2.3).

Valenz–ionisierte Zustände des äußeren Valenzbereichs können in der Regel nur durch Photonemission und / oder Kerndynamik–Prozesse zerfallen. Diese Feststellung folgt bereits aus der Tatsache, dass die energetisch niedrigsten dikationischen Zustände— d.h. die potentiellen Endzustände des elektronischen Zerfalls eines kationischen Zustands— energetisch deutlich oberhalb der energetischen Lage der Valenz–kationischen Zustände mit Löchern im äußeren Valenzbereich liegen. So befindet sich z.B. beim HF–Molekül die Doppelionisierungsschwelle ($DIP \approx 45$ eV) mehr als 25 eV oberhalb der energetischen Lage der ionisierten Zustände des äußeren Valenzbereichs mit Ionisierungspotentialen im Bereich von ca. 15–20 eV (siehe Abb. 2.1). Die charakteristischen Lebensdauern für den strahlungsbehafteten Zerfall der ionisierten Zustände des äußeren Valenzbereichs variieren stark in Abhängigkeit von der Art der energetisch erlaubten Übergänge. Je nachdem ob es sich um Dipol–erlaubte (*Fluoreszenz*), oder verbotene Übergänge (*Phosphoreszenz*) handelt, liegen die Lebensdauern der elektronisch angeregten Zustände im Bereich von wenigen Nanosekunden bis zu mehreren Sekunden. Als Konsequenz der Involvierung vieler äußerer Valenzelektronen in chemische Bindungen bzw. ausgedehntere elektronische Subsysteme ist die Relaxation eines Valenz–ionisierten Zustands im äußeren Valenzbereich im allgemeinen stark von der

Umgebung bzw. der Art des betrachteten molekularen Systems abhängig. Sie kann in der Regel nur als Eigenschaft oft ausgedehnter funktionaler Untereinheiten (Chromophore) des Gesamtsystems betrachtet werden.

In starkem Gegensatz zum Verhalten der niederenergetischen Valenz-ionisierten Zustände steht das Verhalten der hochenergetischen Core-ionisierten Zustände. Hier beobachtet man einen äußerst effizienten elektronischen Zerfallsprozess— den sog. *Auger-Zerfall* [7]— der für die leichteren Elemente der ersten Perioden stark gegenüber dem strahlungsbehafteten Konkurrenzprozess der *Röntgenfluoreszenz* dominiert. Diese beiden konkurrierenden Zerfallsprozesse Core-ionisierter Zustände in atomaren oder molekularen Systemen sind in Abb. 2.3 in schematischer Weise dargestellt. Bei beiden Zerfallsprozessen wird zunächst das durch Ionisierung erzeugte Core-Loch durch ein Elektron einer äußeren Schale „aufgefüllt“. Die dabei freiwerdende Energie führt im Fall der Röntgenfluoreszenz zur Emission eines Photons (typischerweise im Wellenlängenbereich von Röntgenstrahlung), im Fall des Auger-Zerfalls jedoch zur Emission eines weiteren Elektrons aus einer äußeren Schale. Während also bei der Röntgenfluoreszenz das hochenergetische Core-ionisierte kationische System durch Photonemission in ein niederenergetischeres kationisches System übergeht, führt der Auger-Zerfall zur Population doppelionisierter, dikationischer Systemzustände.

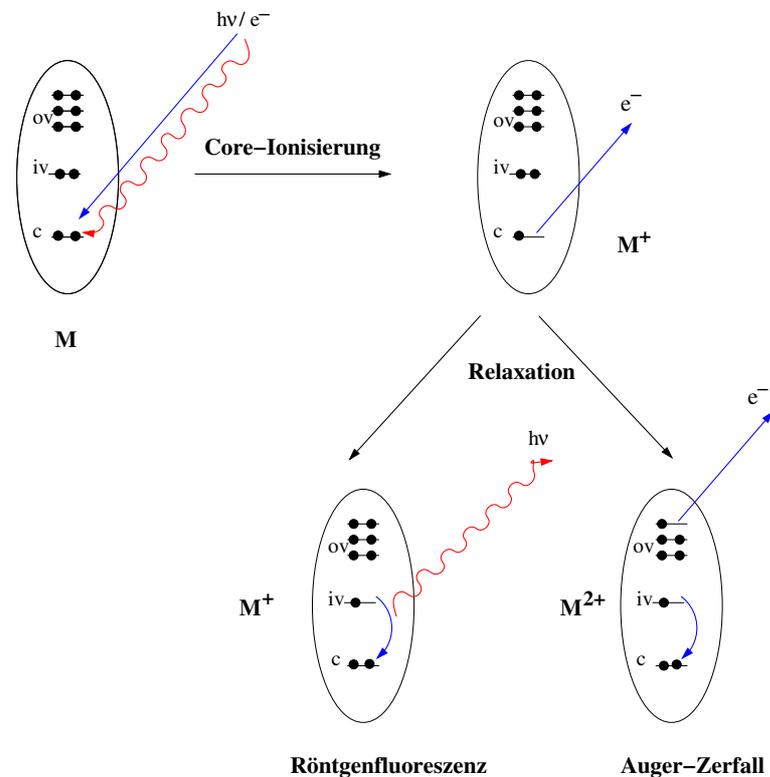


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der konkurrierenden Relaxationsprozesse eines Core-ionisierten Zustands in einem atomaren bzw. molekularen Systems M .

Der elektronische Zerfall in dikationische Endzustände (Zerfallskanäle) wird beim Auger-Prozess durch die sehr große Überschussenergie der elektronisch hochangeregten Core-ionisierten Systemzustände ermöglicht. Diese Tatsache soll wiederum am Beispiel des HF-Moleküls demonstriert werden (siehe Abb. 2.1). Zur Ionisierung des $F1s$ -Core-Elektrons muss eine Bindungsenergie von ca. 700 eV aufgebracht werden. Als Folge der charakteristischen großen energetischen Separation zwischen Core- und Valenz-Elektronen von mehr als 600 eV existieren oberhalb einer Doppelionisierungsschwelle von ca. 45 eV zahlreiche Valenz-dikationische Zerfallskanäle. Ein elektronischer Zerfall des Core-ionisierten Zustands in eine Vielzahl Valenz-dikationischer Zustände ist also energetisch möglich. Dabei resultieren die charakteristischen großen Energiedifferenzen zwischen kationischem Core-Loch-Zustand und potentiellen Valenz-dikationischen Endzuständen in der Emission von Auger-Elektronen mit hohen kinetischen Energien. Im Fall des HF-Moleküls liegen die kinetischen Energien der Zerfallselektronen im Bereich bis zu ca. 655 eV. Die charakteristischen Lebensdauern Core-ionisierter Zustände liegen typischerweise im Größenbereich von wenigen Femtosekunden (fs). Es handelt sich um einen äußerst effizienten elektronischen Zerfallsprozess. Als Beispiel sei hier die Lebensdauer des atomaren $F1s$ -Core-Loch-Zustands von ca. 3.3 fs genannt [62].

Eine ganz charakteristische Eigenschaft des Auger-Zerfalls ist seine ausgeprägt *intraatomare* Natur, d.h. die schwache Abhängigkeit des Zerfallsprozesses von der Umgebung des atomaren Zentrums mit dem ursprünglich erzeugten Core-Loch. Verantwortlich für diese *intraatomare* Natur des Auger-Zerfalls ist die extrem starke Lokalisierung der Core-Elektronen bzw. der bei der Ionisierung erzeugten Core-Löcher in den inneren Schalen der Atome eines molekularen Systems in Kombination mit den hohen kinetischen Energien der emittierten Auger-Elektronen. Diese Tatsache wird im Rahmen einer Betrachtung eines einfachen Modells zur Berechnung der Zerfallsbreiten bzw. Lebensdauern ionisierter Zustände im Rahmen der zeitabhängigen Störungstheorie deutlich. Hierbei approximiert man den kationischen Core-Loch-Zustand als $1h$ -Konfiguration bezüglich Hartree-Fock-Determinate des neutralen elektronischen Grundzustands. Für eine detaillierte Betrachtung dieses störungstheoretischen Näherungsansatzes zur Abschätzung der Lebensdauern bzw. Zerfallsbreiten ionisierter Zustände sei auf die Diskussion in Kapitel 4.1 verwiesen. Nach diesem Modell ergibt sich die partielle Zerfallsbreite Γ_c für den elektronischen Zerfall eines Core-ionisierten Zustands mit Loch in Orbital $|\varphi_c\rangle$ in einen dikationischen Endzustand mit Löchern in den Valenzorbitalen $|\varphi_{ov_1}\rangle$ und $|\varphi_{ov_2}\rangle$, sowie ein durch die Einteilchenfunktion $|\varphi_k\rangle$ mit kontinuierlichen Index k beschriebenes Zerfallselektron entsprechend

$$\Gamma_c \sim |V_{ov_1,ov_2[c,k]}|^2. \quad (2.7)$$

Das für die Effizienz des Zerfallsprozesses verantwortliche Kopplungsmatrixelement $V_{ov_1,ov_2[c,k]}$ hat die Form eines antisymmetrisierten Coulomb-Matrixelements. Die Kombi-

nation einer ausgeprägten Lokalisierung des Core–Loch–Zustands mit der extrem kurzen Wellenlänge— d.h. räumlichen Lokalisierung— des schnell oszillierenden Zerfallselektrons hoher kinetischer Energie besitzt das Kopplungsmatrixelement eine nichtverschwindende Größe nur in dem Fall, dass beide Endzustandslöcher ($|\varphi_{ov_1}\rangle$, $|\varphi_{ov_2}\rangle$) am selben atomaren Zentrum wie das ursprüngliche Core–Loch $|\varphi_c\rangle$ lokalisiert sind, bzw. im Fall delokalierter Valenzorbitale signifikante Beiträge an diesem atomaren Zentrum besitzen. Somit kann der Auger–Prozess trotz seiner *intraatomaren* Natur in stark gebundenen, zumindest teilweise delokalisierten, Systemen in Folge von Modifikationen der lokalen Elektronendichte am ionisierten atomaren Zentrum durch die benachbarten Atome durchaus signifikant von der Umgebung abhängen (siehe z.B. Ref. [63–66]). Dieser Effekt ist jedoch für die in den folgenden Kapiteln betrachteten schwach gebundene Systeme nur von vernachlässigbarer Bedeutung.

In Analogie zur Situation bei den ionisierten Zustände des niederenergetischen äußeren Valenzbereichs können auch die höherenergetischen Inner–Valenz–ionisierten Zustände kleiner molekularer Systeme nicht durch Elektronemission relaxieren. So liegt beispielsweise die Doppelionisierungsschwelle im HF–Molekül ($DIP \approx 46$ eV) mit einer Energiedifferenz von ca. 5 eV deutlich über den energetischen Lagen der im Rahmen eines Photoionisierungsexperiments populierte Inner–Valenz–kationischen Zustände (siehe Abb. 2.1). Entsprechendes gilt u.a. auch für die Inner–Valenz–ionisierten Zustände des H₂O–Moleküls (siehe Abb. 2.2). Im Rahmen der *ab-initio* Studien in Teil II und III der vorliegenden Arbeit soll jedoch aufgezeigt werden, dass sich die Relaxationsprozesse der Inner–Valenz–ionisierten Zustände kleiner molekularer Systeme bei der Wechselwirkung mit einer „chemischen Umgebung“ drastisch ändern können. So eröffnet sich für die oben betrachteten Inner–Valenz–ionisierten Zustände der isolierten HF– und H₂O–Moleküle bei der Einbettung in den Verbund eines schwach gebundenen (HF)_n– bzw. (H₂O)_n–Clusters ein neuartiger *intermolekularer* elektronischer Zerfallsprozess (siehe Teil II). Entsprechendes gilt bei einem „Übergang“ von den bisher betrachteten kleinen Molekülen zu „ausgedehnteren“ molekularen Systemen. So wird in Teil III der vorliegenden Arbeit u.a. die Möglichkeit eines elektronischen Zerfalls des Inner–Valenz–ionisierten Zustands mit lokalisierter Lochladung am kovalent gebundenen F–Atom eines molekularen Kettenmoleküls demonstrieren (siehe Kapitel 5). Die Möglichkeit eines effizienten *elektronischen* Zerfalls Inner–Valenz–ionisierter Systeme wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmals aufgezeigt. Durch Koinzidenz–Photoionisierungsstudien konnte die Existenz des neuartigen elektronischen Zerfallsprozesses für Inner–Valenz–ionisierte Zustände schwach gebundener Cluster mittlerweile auch von experimenteller Seite eindeutig bestätigt werden (siehe Diskussion in Kapitel 4.6).

Teil II

Elektronische Relaxationsprozesse nach Inner-Valenz-Ionisierung schwach gebundener Atom- und Molekülcluster: ein neuartiger elektronischer Zerfallsprozess

Kapitel 3

Elektronischer Zerfall nach Inner-Valenz-Ionisierung schwach gebundener Molekülcluster: *Intermolecular Coulombic Decay (ICD)*

In Kapitel 2 wurden die Erzeugungs- und Relaxationsprozesse elektronisch hochangeregter, ionisierter Zustände kleiner molekularer Systeme diskutiert. Es wurde gezeigt, dass die Natur des bevorzugten Relaxationsprozesses in charakteristischer Weise von der Energie des ionisierten Zustands abhängt. So relaxieren die hochenergetischen Core-ionisierten Zustände atomarer und molekularer Systeme im Rahmen eines hocheffizienten elektronischen Zerfallsprozesses (Auger-Zerfall)— d.h. unter Elektronemission— auf einer sehr schnellen Femtosekundenzeitskala. Die niederenergetischen Valenz-ionisierten Zustände der betrachteten kleinen molekularen Systeme dagegen besitzen nicht genug Überschussenergie für die Relaxation durch Elektronemission; sie zerfallen im Rahmen eines deutlich langsameren Photonemissionsprozesses.

Im folgenden soll nun der Einfluss der Wechselwirkung zwischen den bisher als isoliert betrachteten kleinen Molekülen und einer „chemischen Umgebung“ in Form von benachbarten Molekülen auf die Relaxationsprozesse der ionisierten Systemzustände analysiert werden. Der geringe Einfluss einer „chemischen Umgebung“ auf den ausgeprägt *intraatomaren* Auger-Zerfallsprozess wurde in der Literatur bereits ausführlich diskutiert. Die nachfolgenden Betrachtungen befassen sich daher ausschließlich mit dem niederenergetischeren Energiebereich Valenz-ionisierter Systemzustände.

Als geeignete Studienobjekte einer Analyse des Umgebungseinflusses auf die Relaxationsprozesse Valenz-ionisierter Zustände kleiner molekularer Systeme wurden schwach gebundene Molekülcluster gewählt. In diesen Molekülclustern werden die zunächst als isoliert

betrachteten Moleküle in einen Verbund bzw. eine Ansammlung (Cluster) aus mehreren miteinander wechselwirkenden Molekülen eingebettet. Exemplarisch sollen zunächst die durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen (H-Brücken) verknüpften kleinen $(\text{H}_2\text{O})_n$ - ($n=2, 3$) und $(\text{HF})_n$ -Molekülcluster ($n=2-4$) betrachtet werden. Die Ionisierungs- und Relaxationsprozesse der isolierten H_2O - und HF -Moleküle wurden bereits in Kapitel 2 ausführlich untersucht. In Kapitel 4 werden die Betrachtungen dann auf schwach gebundene van-der-Waals-Cluster ausgeweitet. Die Analyse der Relaxationsprozesse ionisierter Zustände in schwach gebundenen Clustern besitzt nicht zuletzt auch Modellcharakter für die Betrachtung der entsprechenden Prozesse in kondensierter Materie (Festkörper, Flüssigkeit).

Bevor im folgenden die Ionisierungs- und Relaxationsprozesse der einzelnen H-verbrückten Molekülcluster im Detail analysiert werden, soll zunächst in Kapitel 3.1 eine kurze Übersicht der Strukturen und charakteristischen Eigenschaften schwach gebundener Cluster gegeben werden.

Den methodischen Ausgangspunkt für die Untersuchung der Erzeugungs- und Relaxationsprozesse Valenz-ionisierter Zustände in schwach gebundenen Molekülclustern bildet die Analyse der berechneten Ionisierungsspektren. Wie bereits in Kapitel 2 diskutiert, ermöglicht das Ionisierungsspektrum eines molekularen Systems einen detaillierten Einblick in dessen elektronische Struktur. Als exemplarische Studienobjekte werden in Kapitel 3.2 zunächst die kleinen Wassercluster $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=2, 3$) betrachtet. Aus der vergleichenden Analyse der relativen energetischen Lagen der Valenz-ionisierten Zustände der $(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster mit der Doppelionisierungsschwelle folgt unmittelbar der *elektronische Resonanzcharakter* der Inner-Valenz-ionisierten Clusterzustände. Die Möglichkeit eines elektronischen Zerfalls der Inner-Valenz-ionisierten Clusterzustände steht dabei in krassem Gegensatz zur Situation im isolierten H_2O -Molekül (siehe Diskussion in Kapitel 2). Aus der Analyse der energetisch verfügbaren dikationischen Zerfallskanäle folgt zwingend die *intermolekulare* Natur des elektronischen Zerfallsprozesses. Eine Abschätzung der Lebensdauern der Inner-Valenz-ionisierten Resonanzzustände wird durch das Auftreten charakteristischer diskretisierter Zerfallsverteilungen in den berechneten Ionisierungsspektren ermöglicht; die so abgeschätzten Lebensdauern liegen im Bereich weniger Femtosekunden. Die detaillierte Analyse des neuartigen *intermolekularen* Zerfallsprozesses der Inner-Valenz-ionisierten Zustände steht im Zentrum der weiteren Betrachtungen schwach gebundener Clustersysteme.

Als Studienobjekte einer weiteren Analyse des an Hand der kleinen $(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster ($n=2, 3$) aufgezeigten elektronischen Zerfalls Inner-Valenz-ionisierter Zustände werden in Kapitel 3.3 $(\text{HF})_n$ -Cluster ($n=2-4$) betrachtet. Die im Vergleich zu den Wasserclustern einfacheren, symmetrischeren Strukturen der HF -Cluster erleichtern die Analyse des Zerfallsprozesses wesentlich. Am Beispiel der HF -Cluster erfolgt eine erste Abschätzung des Einflusses der Clustergröße auf den Zerfallsprozess und dessen Effizienz.

In Kapitel 3.4 wird zunächst eine Loch-Populationsanalyse zur Ermittlung der räumlichen Ladungsverteilung in kationischen Zuständen eingeführt. Mit Hilfe dieses neuen Analyse-

verfahrens wird eine detaillierte Studie des elektronischen Zerfallsprozesses am Beispiel des aus einem HF- und zwei H₂O-Molekülen aufgebauten cyclischen HF(H₂O)₂-Clusters durchgeführt. Die Analyse der kationischen Zerfallsverteilungen in den berechneten Ionisierungsspektren liefert einen weiteren Beleg für die aus der Betrachtung der dikationischen Zerfallskanäle abgeleitete *intermolekulare* Natur des elektronischen Zerfallsprozesses.

Die Ursachen für die beobachtete enorme Effizienz des elektronischen Zerfalls Inner-Valenz-ionisierter Clusterzustände mit Lebensdauern der elektronischen Resonanzzustände im Größenbereich weniger Femtosekunden werden in Kapitel 3.5 näher beleuchtet. Der aus einer störungstheoretischen Analyse der Kopplungssituation zwischen Inner-Valenz-ionisiertem Ausgangszustand und potentiellen dikationischen Zerfallskanälen resultierende *intermolekulare* Zerfallsmechanismus wird im Detail diskutiert.

Auf Grund der dominierenden Coulomb-Wechselwirkung zwischen den am Zerfallsprozess beteiligten Einteilchenzuständen benachbarter Monomere wurde für den elektronischen Zerfall Inner-Valenz-ionisierter Zustände schwach gebundener Molekülcluster der Begriff *Intermolecular Coulombic Decay* (ICD) eingeführt [17]. Die Ergebnisse der umfangreichen *ab-initio* Studien des am Beispiel kleiner (H₂O)_n- und (HF)_n-Cluster analysierten ICD-Prozesses wurden in einer Serie von Publikationen dokumentiert [17, 67–70].

Ein Analogon des *intermolekularen* Zerfallsprozesses Inner-Valenz-ionisierter Zustände schwach gebundener Molekülcluster wird in Kapitel 3.6 am Beispiel der bereits in Kapitel 3.3 betrachteten kleinen HF-Cluster analysiert. Es zeigt sich, dass auch die aus einer Doppelionisierung resultierenden dikationischen Clusterzustände mit mindestens einem Loch im inneren Valenzbereich nach dem ICD-Mechanismus zerfallen können [17, 67]. Dabei sind beide Zerfallsvarianten von vergleichbarer Effizienz.

3.1 Schwach gebundene Atom- und Molekülcluster

Unter einem Cluster versteht man ganz allgemein die „Zusammenballung“ beliebiger Objekte (Teilsysteme), von denen jedes einzelne auch als isoliertes Objekt existieren kann, zu einem Verbund (Gesamtsystem) mit charakteristischen neuen Eigenschaften. Entsprechend bedeutet der Begriff Cluster in der Molekülphysik bzw. Chemie die Zusammenlagerung von atomaren oder molekularen Untereinheiten— den sog. Monomeren— zu einem gebundenen Gesamtsystem, welches in vielen Fällen durch relativ ungerichtete Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Monomeren zusammengehalten wird [13, 14]. Von schwach gebundenen Clustern spricht man, wenn die Wechselwirkungen zwischen den Monomereinheiten des Clusters deutlich schwächer als die Bindungen innerhalb der Monomere selbst, bzw. schwächer als in typischen kovalent gebundenen Systemen sind. Tabelle 3.1 gibt einen Überblick der charakteristischen Bindungsenergien in einigen schwach gebundenen Clustertypen.

Bindungsart	System	D_e [meV]
van-der-Waals- Wechselwirkung unpolare Monomere	Ne ₂	3.6
	NeAr	5.8
	Ar ₂	12.3
van-der-Waals- Wechselwirkung polare Monomere	NeCO	6.0
	ArCO	13.6
	(CO) ₂	18.0
H-Brückenbindung	(HF) ₂	194.0
	(H ₂ O) ₂	205.0
	(CH ₃ OH) ₂	277.8
kovalente Bindungen	HF	5950.0
	CO	11090.0

Tabelle 3.1: Charakteristische Bindungsenergien D_e schwach gebundener Dimer-Cluster im Vergleich mit kovalenten Bindungen.

In Abhängigkeit von Stärke und Natur der bindenden Wechselwirkung zwischen den Monomeren unterscheidet man verschiedene Arten von schwach gebundenen Clustern, wobei zwischen den einzelnen Clustertypen fließende Übergänge bestehen. Am schwächsten gebunden sind die aus unpolaren Monomereinheiten zusammengesetzten Cluster. Wichtige Vertreter dieser lediglich durch schwache van-der-Waals-Wechselwirkungen gebundenen Cluster sind u.a. die Edelgascluster (Atomcluster) Rg_n ($Rg=He, Ne, Ar, Kr, Xe$), sowie die aus unpolaren molekularen Monomeren aufgebauten Molekülcluster (z.B. $(CH_4)_n$, $(CO_2)_n$). Typische Bindungsstärken liegen bei diesen Clustern im Bereich weniger meV. Mit Bindungsstärken im Bereich von 10 meV in der Regel bereits deutlich stärker gebunden sind die zumindest teilweise aus polaren Monomereinheiten aufgebauten van-der-Waals-Cluster. Diesem Clustertyp lässt sich der überwiegende Teil der Molekülcluster zuordnen. Einfache Beispiele für van-der-Waals-Cluster mit polaren Monomereinheiten sind $(CO)_n$, $(CH_3F)_n$, $(CH_2O)_n$ und NeCO. Die elektronischen Relaxationsprozesse Valenz-ionisierter van-der-Waals-Cluster werden in Kapitel 4 ausführlich betrachtet.

Die Klasse schwach gebundener Cluster mit den größten Bindungsenergien in der Größenordnung von 100 meV sind die wasserstoffverbrückten Cluster. In diesem Clustertyp werden die Monomere durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen (H-Brückenbindungen) zusammengehalten. Bei einer H-Brückenbindung handelt es sich um eine relativ stark gerichtete bindende Wechselwirkung zwischen einem elektronegativen Atom Y (meist N, O, F) mit freiem Elektronenpaar und einer Atomgruppe bestehend aus einem elektronegativen Atom X, an welches ein H-Atom gebunden ist (siehe Abb. 3.1). Die eigentliche Bindung findet dabei zwischen dem freien Elektronenpaar und dem H-Atom statt. Die Bindung zwischen den Atomen X und H wird durch die Ausbildung der H-Brückenbindung im

Vergleich zur Situation im isolierten Monomer leicht geschwächt. Bedeutende Vertreter der wasserstoffverbrückten Cluster sind u.a. die Wassercluster $(\text{H}_2\text{O})_n$ und die $(\text{HF})_n$ -Cluster.



Abbildung 3.1: Intermolekulare H-Brückenbindung zwischen zwei elektronegativen Atomen X und Y.

Die Struktur der schwach gebundenen Cluster hängt stark sowohl von der Anzahl als auch von der Natur der am Clusterverbund beteiligten Monomere ab. Dabei besitzen die schwach gebundenen Cluster wegen der vergleichsweise geringen interatomaren bzw. intermolekularen Wechselwirkungen recht „flexible“ Strukturen. Bei endlichen Temperaturen findet vor allem in den größeren Clustern ein ständiger Übergang zwischen Strukturen mit nur geringfügig voneinander abweichenden Bindungsenergien statt [71, 72].

Auf Grund der relativ gerichteten intermolekularen Wechselwirkungen besitzen die H-verbrückten Molekülcluster besonders interessante Strukturen. Abbildung 3.2 illustriert das am Beispiel der neutralen Grundzustandsstrukturen einiger Wassercluster. Während das Wasserdimer $(\text{H}_2\text{O})_2$ eine offenkettige Struktur mit einem als H-Donor und einem als H-Akzeptor fungierenden H_2O -Monomer besitzt, weisen die $(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster ($n=3-5$) cyclische Grundzustandsstrukturen auf. In diesen Strukturen fungiert jedes Wassermolekül gleichzeitig sowohl als H-Donor, als auch als H-Akzeptor in jeweils einer intermolekularen H-Brückenbindung. Für den $(\text{H}_2\text{O})_6$ -Cluster existieren bereits fünf isomere Strukturen mit nahezu äquivalenten Bindungsenergien. Nach *ab-initio* Berechnungen von Kim et al. [73] ist die käfigartige Anordnung der H_2O -Monomere (siehe Abb. 3.2) energetisch gegenüber den übrigen Konformationen (Buchform, Prisma, sesselförmige Ringstruktur, Taschenform) leicht begünstigt. Die Energiedifferenzen zwischen den isomeren $(\text{H}_2\text{O})_6$ -Clusteranordnungen liegen im Bereich von lediglich 0.1–0.3 kcal/mol. Dabei hängt die energetische Anordnung der einzelnen Strukturen sowohl von der Art des verwendeten *ab-initio* Berechnungsverfahrens, als auch vom verwendeten Basissatz, sowie der Berücksichtigung der Nullpunktsenergie ab [74]. Einen guten Überblick der Strukturprinzipien kleiner $(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clutster ($n=2-10$) im neutralen Grundzustand geben u.a. die *ab-initio* Studien von Lee et al. [75] und Upadhyay et al. [76]. Beim Übergang zu größeren Wasserclustern treten zunehmend hexagonale Strukturelemente der Festkörperstruktur (Eis) auf [77]. In der bei Normaldruck vorliegenden hexagonalen Kristallstruktur von Eis sind die einzelnen H_2O -Monomere jeweils tetraedrisch über vier intermolekulare H-Brückenbindungen koordiniert. Dabei lässt sich das hexagonale Kristallgitter formal in cyclische sessel- und bootförmige $(\text{H}_2\text{O})_6$ -Struktureinheiten zerlegen (siehe Abb. 3.2). Im Gegensatz zur wohldefinierten

H_2O -Festkörperstruktur existieren für den flüssigen Aggregatzustand von Wasser zahlreiche, teilweise kontrovers diskutierte „Struktur“-modelle (siehe Übersicht in Ref. [77]). Die Ergebnisse neuerer experimenteller Studien deuten auf das Vorliegen eines hochgradig dynamischen Netzwerks von Wasserclustern hin [78, 79]. In diesem Clusternetzwerk bildet die überwiegende Mehrzahl der H_2O -Monomere lediglich zwei intermolekulare H-Brückenbindungen aus.

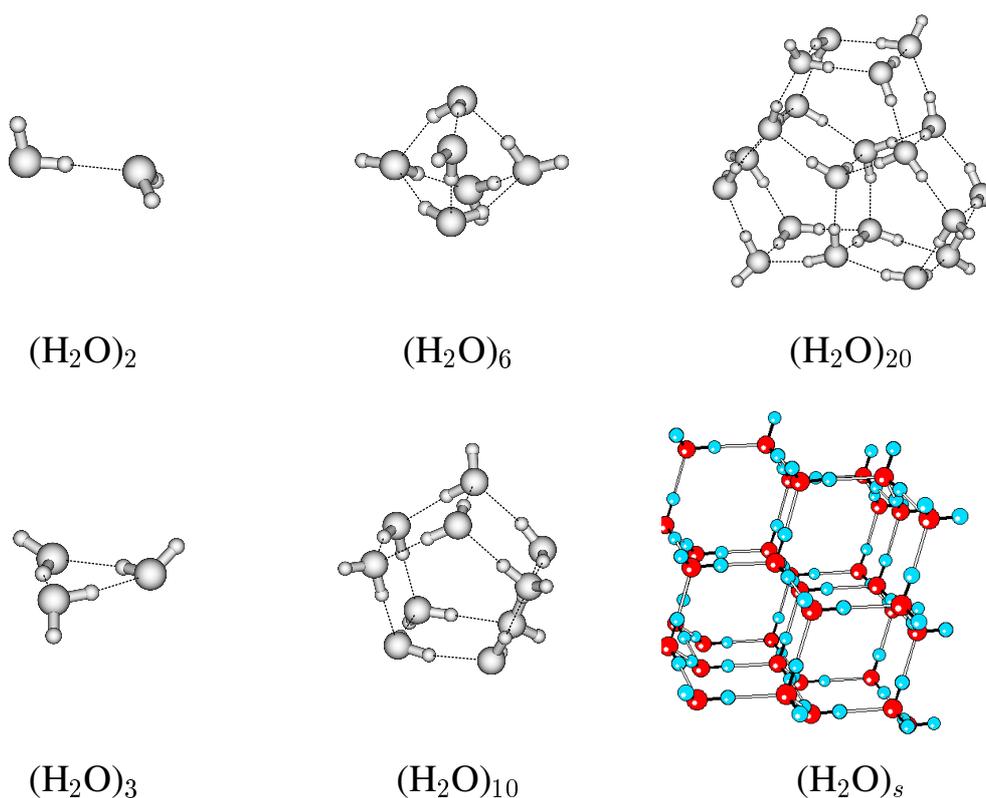


Abbildung 3.2: Grundzustandsstrukturen einiger neutraler $(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster im Vergleich mit der Anordnung der H_2O -Monomere im Festkörper $\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ (hexagonale Eis-Struktur).

Schwach gebundene Cluster können als Materieform im „Übergangsbereich“ zwischen dem Zustand isolierter atomarer bzw. molekularer Monomere in der Gasphase und dem kondensierten Zustand (Festkörper, Flüssigkeit) betrachtet werden. Sie spielen unter anderem eine äußerst wichtige Rolle als „Modellverbindungen“ zur Analyse interatomarer bzw. intermolekularer Wechselwirkungen. Darüber hinaus stellt die Untersuchung der Eigenschaften von Clustern unterschiedlicher Größe einen wichtigen Ausgangspunkt zur Interpretation der Situation im entsprechenden kondensierten Materiezustand dar. Dabei eignen sich die Cluster auf Grund des relativ hohen Verhältnisses von peripheren zu internen Monomeren insbesondere zur Analyse von Oberflächenprozessen. Schließlich besitzen die schwach gebundenen Cluster selbst eine große Bedeutung für zahlreiche Gasphasenprozesse. Als Beispiel soll hier lediglich auf den erst kürzlich erfolgten Nachweis signifikanter Mengen des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters

in der Atmosphäre verwiesen werden [80]. Das Vorliegen von weiteren kleinen Wasserclustern wird im Rahmen von *ab-initio* Studien postuliert [81]. Nach neuesten Analysen besitzt das Vorhandensein von kleinen Wasserclustern einen enormen Einfluss auf den Wärmehaushalt der Atmosphäre. Zudem wird den kleinen Wasserclustern sowohl eine wichtige Rolle bei Kondensationsprozessen, als auch bei (photo)chemischen Atmosphärenreaktionen zugesprochen [81, 82].

Zur Erzeugung neutraler, schwach gebundener Cluster unter kontrollierten Bedingungen im Labor wird in der Regel zunächst das aus den entsprechenden Monomereinheiten aufgebaute Substrat— bzw. bei Heteroclustern Substratgemisch— in einem Reservoir durch Aufheizen in die Gasphase überführt. Die anschließende adiabatische Expansion der gasförmigen Monomere durch eine feine Düse in den Vakuumteil der Apparatur führt zur Abkühlung des Gases unter seine Kondensationstemperatur, und somit zur Bildung eines Clusterstrahls [83]. Die mit den inneren Freiheitsgraden der Cluster verknüpfte Temperatur ist dabei sehr niedrig. In Abhängigkeit vom Gasdruck im Reservoir, sowie der Temperatur der Düse kondensieren Cluster unterschiedlicher mittlerer Größe, wobei die Größenverteilung jeweils relativ breit ist. Eine Methode zur weiteren Größenselektion der neutralen Cluster im erzeugten Clusterstrahl besteht nun in der Streuung des Clusterstrahls an einem Strahl von Inertgasatomen (üblicherweise Helium-Atome) [84]. Die im Idealfall elastisch gestreuten Cluster erfahren dabei nach dem Impulserhaltungssatz eine größenselektive Ablenkung. Für relativ kleine Cluster ist mit dieser Methode eine Auftrennung in Cluster spezifischer Größe möglich. Zur Untersuchung von elektronischen Anregungs- und Relaxationsprozessen wird die Clusterstrahlapparatur mit einer geeigneten Strahlungsquelle kombiniert. Die Detektion der geladenen Anregungs-, Relaxations- und Fragmentierungsprodukte erfolgt meist mit einem Massenspektrometer bzw. Elektronenspektrometer. Dabei erlauben neuere experimentelle Verfahren die simultane Detektion mehrerer geladener Teilchen, sowie deren Zuordnung zu einem gemeinsamen Erzeugungsprozess. Eine ausführlichere Diskussion dieser Koinzidenzdetektionstechniken erfolgt in Kapitel 4.6.

Das Studium schwach gebundener Cluster hat sich innerhalb der letzten Jahre zu einem hochaktuellen, äußerst schnell expandierenden Forschungsgebiet entwickelt. Dieser drastische Aufschwung, der sich in einer kaum noch überschaubaren Anzahl von Publikationen niederschlägt, resultiert aus enormen Fortschritten sowohl in der experimentellen Technik zur gezielten Erzeugung und Detektion bzw. Analyse der Cluster, als auch in den theoretischen Verfahren zur Berechnung der Strukturen und Eigenschaften. Ein guter Überblick der zur Analyse schwach gebundener Cluster verwendeten experimentellen und theoretischen Ansätze findet sich u.a. in den Referenzen [15, 16].

Im Gegensatz zu den zahlreichen Betrachtungen der neutralen elektronischen Grundzustände (siehe Ref. [15, 16]) beschäftigen sich vergleichsweise wenige Studien mit elektronisch angeregten Zuständen schwach gebundener Cluster. Dies gilt insbesondere für den energetischen Bereich der durch Wechselwirkung der Cluster mit ionisierender Strahlung erzeugten

hochangeregten, ionisierten Clusterzustände. Relativ gut untersucht sind in der Regel die kationischen Grundzustände der Cluster, sowie teilweise einige wenige höherenergetische Zustände im Energiebereich der Ionisierung äußerer Valenzelektronen (siehe Diskussion in Kapitel 2.2). Diese Zustände sind experimentell in den meisten Fällen mit konventionellen monochromatischen Strahlungsquellen (z.B. Helium-Gasentladungsröhre) zugänglich. Als besonders interessantes Beispiel für theoretische Studien in diesem niederenergetischen Zustandsbereich sollen hier die *ab-initio* Berechnungen der kationischen Grundzustände der kleinen Wassercluster $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=2-5$) von R. Barnett und U. Landman genannt werden [85, 86]. Zusätzlich zu den Strukturen der Wassercluster wurden die durch den Ionisierungsprozess initiierten H-Umlagerungs- und Dissoziationsprozesse analysiert. Weitere Beispiele für *ab-initio* Studien der kationischen Grundzustände in kleinen Wasserclustern finden sich in den Referenzen [87–90]. Ebenfalls noch relativ gut untersucht sind die hochenergetischen Core-ionisierten Zustände schwach gebundener Cluster. Exemplarisch sollen hier lediglich die experimentellen Studien zur Größenabhängigkeit der Röntgenabsorptions- und Photoemissionsspektren von Wasserclustern [91], sowie die „Simulation“ des aus dem elektronischen Zerfall der Core-ionisierten Zustände resultierenden Auger-Spektrums von Wasser aus dem berechneten Spektrum des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters aufgeführt werden [92].

Zum Zeitpunkt der Durchführung der hier vorliegenden *ab-initio* Studie lagen weder theoretische noch experimentelle Arbeiten für den intermediären Energiebereich Inner-Valenz-ionisierter Zustände in schwach gebundenen Clustern vor. Ein wichtiger Grund für das Fehlen experimenteller Studien liegt dabei sicherlich im Fehlen geeigneter konventioneller Strahlungsquellen zur Ionisierung von Inner-Valenz-Elektronen mit Bindungsenergien im Größenbereich von ca. 30–60 eV. Geeignete Abhilfe wurde hier erst in jüngerer Zeit mit der Verfügbarkeit von hochintensiven, energetisch durchstimmbaren monochromatischen Synchrotron-Strahlungsquellen geschaffen [58]. In theoretischer Hinsicht erschweren die im Rahmen von Inner-Valenz-Ionisierungsprozessen auftretenden charakteristischen stark ausgeprägten elektronischen Korrelationseffekte sowohl die Berechnung der ionisierten Zustände, als auch die Interpretation der Resultate (siehe Diskussion in Kapitel 2.2). Motiviert u.a. durch die Resultate der vorliegenden *ab-initio* Studie wurden in den letzten Jahren mehrere experimentelle Studien Inner-Valenz-ionisierter Zustände in van-der-Waals-Clustern durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Studien werden in Kapitel 4.6. diskutiert.

3.2 Elektronischer Zerfall Inner-Valenz-ionisierter Zustände der $(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster ($n=2, 3$)

3.2.1 Der $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Cluster: Valenz-ionisierte Zustände und elektronischer Zerfall

Als Ausgangspunkt für die Analyse der Valenz-ionisierten Zustände schwach gebundener H-verbrückter Molekülcluster und deren Relaxationsprozesse soll im folgenden zunächst die Situation im $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Cluster exemplarisch betrachtet werden. Als kleinster und strukturell einfachster Wassercluster gehört der $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Cluster zu den am intensivsten erforschten schwach gebundenen Systemen. Wie bereits in Kapitel 3.1 diskutiert, beschränkt sich die überwiegende Mehrzahl der bisherigen Untersuchungen auf die Analyse des elektronischen Grundzustands des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters. Aus theoretischer Sicht sind hier vor allem *ab-initio* Studien zur Bestimmung der neutralen Grundzustandsstruktur, der Berechnung der Stärke und Natur der intermolekularen Wechselwirkung (H-Brückenbindung), sowie der Vorhersage und Interpretation der experimentell gemessenen Rotations-Schwingungsspektren zu nennen [93–97]. Im Vergleich zu den zahlreichen Studien des elektronischen Grundzustands beschäftigen sich nur relativ wenige Arbeiten mit den elektronisch angeregten Zuständen des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters. Die existierenden Studien zu den hochangeregten, ionisierten Zuständen des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters beschränken sich dabei ausschließlich auf die Analyse des kationischen Grundzustands bzw. weniger zusätzlicher Zustände im niederenergetischen Bereich der Ionisierung äußerer Valenzelektronen [85–90].

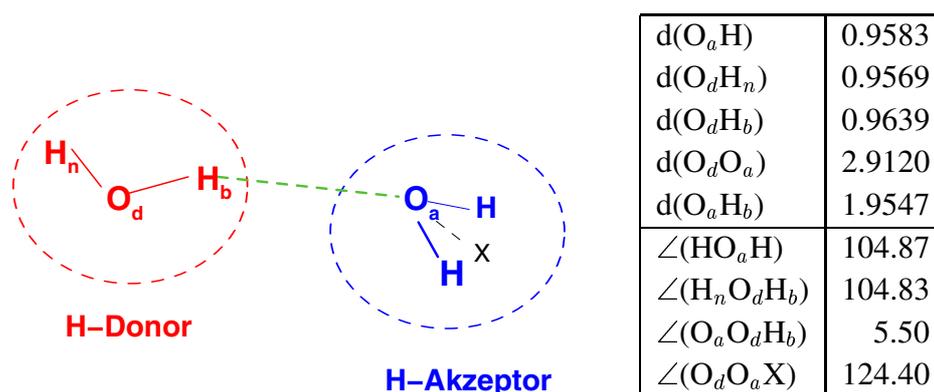


Abbildung 3.3: Offenkettige Struktur des neutralen $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters im elektronischen Grundzustand nach *ab-initio* Strukturdaten von Klopper et al. [97] (Bindungslängen in Å, Bindungswinkel in Grad).

Abbildung 3.3 zeigt die Struktur des neutralen $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters im elektronischen Grundzustand. Die Strukturdaten resultieren aus einer neueren *ab-initio* Studie von Klopper et

al. [97]. Der $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Cluster besitzt eine offenkettige Anordnung der beiden über eine intermolekulare H-Brücke miteinander verbundenen H_2O -Monomere. Dabei sind die Molekülebenen der zwei Monomere um 90 Grad gegeneinander verdreht; der $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Cluster besitzt eine C_s -symmetrische Struktur. In der intermolekularen H-Brückenbindung fungiert eines der beiden H_2O -Monomere als H-Donor (Elektronenpaar-Akzeptor), das andere entsprechend als H-Akzeptor (Elektronenpaar-Donor). Dementsprechend findet bei der Bildung des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters aus den isolierten H_2O -Molekülen eine signifikante Verschiebung von Elektronendichte vom H-Akzeptormonomer zum H-Donormonomer statt. Die relativ schwache intermolekulare Wechselwirkung zwischen den beiden Monomeren des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters äußert sich in Strukturen der gebundenen Monomere, die nur relativ geringfügig von der Struktur des isolierten H_2O -Moleküls abweichen. Die Monomere behalten sozusagen bei der Einbindung in den Clusterverbund ihre eigene „Identität“. Als stärkste Abweichung von der Struktur des isolierten H_2O -Moleküls findet man im H-Donor-Monomer des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters eine verlängerte OH-Bindung zu dem an der H-Brückenbindung beteiligten H-Atom. Die intramolekulare OH-Bindung wird auf Grund der Ausbildung der intermolekularen H-Brückenbindung geschwächt.

Im folgenden soll nun die elektronische Struktur des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters näher betrachtet werden. In Analogie zur Vorgehensweise bei der Betrachtung der isolierten HF- und H_2O -Moleküle in Kapitel 2 dient die Beschreibung der elektronischen Struktur des neutralen $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Grundzustands im Bild unabhängiger Teilchen als methodischer Ausgangspunkt für die formale Beschreibung und Analyse des Ionisierungsprozesses bzw. der aus dem Ionisierungsprozess resultierenden kationischen Clusterzustände. Abbildung 3.4 zeigt die im neutralen Grundzustand besetzten Valenz-Molekülorbitale des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters. Die Molekülorbitale des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters lassen sich formal als Linearkombinationen der entsprechenden Molekülorbitale der beiden isolierten H_2O -Monomereinheiten ableiten.

Die äußeren Valenzorbitale des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters sind— in Abhängigkeit von der relativen Orientierung der Molekülorbitale der beiden H_2O -Monomere zueinander— entweder an einem Monomer lokalisiert ($1a''$, $2a''$), oder besitzen signifikante Beiträge an beiden Monomeren ($5a'$, $6a'$, $7a'$, $8a'$). Dabei ist der bindende Charakter der Orbitale $5a'$ und $7a'$ im Raumbereich zwischen den beiden H_2O -Monomeren für die Ausbildung der intermolekularen H-Brückenbindung von besonderer Bedeutung. Die inneren Valenzorbitale $3a'$ und $4a'$ weisen eine ausgeprägte Lokalisierung an jeweils einer der beiden H_2O -Monomereinheiten auf. Sie unterscheiden sich in ihrer räumlichen Struktur nur äußerst geringfügig vom $\text{O}2s$ -artigen inneren Valenzorbital des isolierten H_2O -Moleküls (siehe Abb. 2.2). Die energetische Aufspaltung zwischen den lokalisierten inneren Valenzorbitalen $3a'$ und $4a'$ von ca. 1.4 eV resultiert aus der Ausbildung der intermolekularen H-Brückenbindung. Das H-Akzeptor-Monomer (Elektronenpaar-Donor) besitzt im Vergleich zum isolierten H_2O -Molekül eine verringerte Elektronendichte. Als Folge dieser verringerten Elektronendichte hat das am H-Akzeptor-Monomer lokalisierte $\text{O}2s$ -artige Orbital $3a'$ ein höheres Ionisierungspoten-

tial als das entsprechende Orbital im isolierten H_2O -Molekül. Das H-Donor-Monomer (Elektronenpaar-Akzeptor) besitzt dagegen im Vergleich zum isolierten H_2O -Molekül eine erhöhte Elektronendichte; das am H-Donor-Monomer lokalisierte $\text{O}2s$ -artige Orbital $4a'$ besitzt ein entsprechend erniedrigtes Ionisierungspotential. Insgesamt liegen die Molekülorbitale des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters in einer energetischen Anordnung mit Orbitalpaaren ($3a'$, $4a'$), ($1a''$, $5a'$), ($6a'$, $7a'$), ($8a'$, $2a''$) vor. Diese einzelnen Orbitalpaare lassen sich jeweils aus der Linearkombination von zwei Molekülorbitalen der beiden isolierten H_2O -Monomere mit passender Symmetrie und Orbitalenergie ableiten. Die energetische Aufspaltung der Orbitalpaare liegt im Bereich von ca. 1.2–1.4 eV.

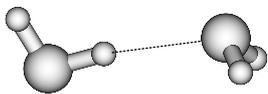
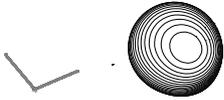
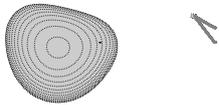
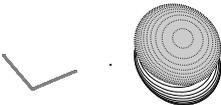
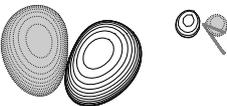
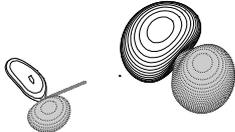
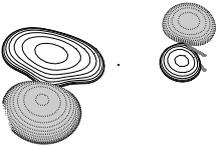
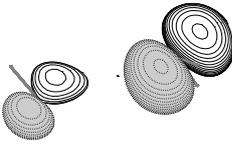
		
$(\text{H}_2\text{O})_2$	$3a'$ -37.7	$4a'$ -36.3
		
$1a''$ -20.4	$5a'$ -19.2	$6a'$ -16.7
		
$7a'$ -15.3	$8a'$ -14.4	$2a''$ -13.2

Abbildung 3.4: Besetzte Valenz-Molekülorbitale des neutralen $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters im elektronischen Grundzustand (Orbitalenergien in eV).

Abbildung 3.5 zeigt das im Rahmen des Bilds unabhängigen Teilchen (Koopmans Theorem) aus den Orbitalenergien abgeleitete Valenz-Ionisierungsspektrum des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters im Vergleich mit dem entsprechenden Ionisierungsspektrum des isolierten H_2O -Moleküls. Das

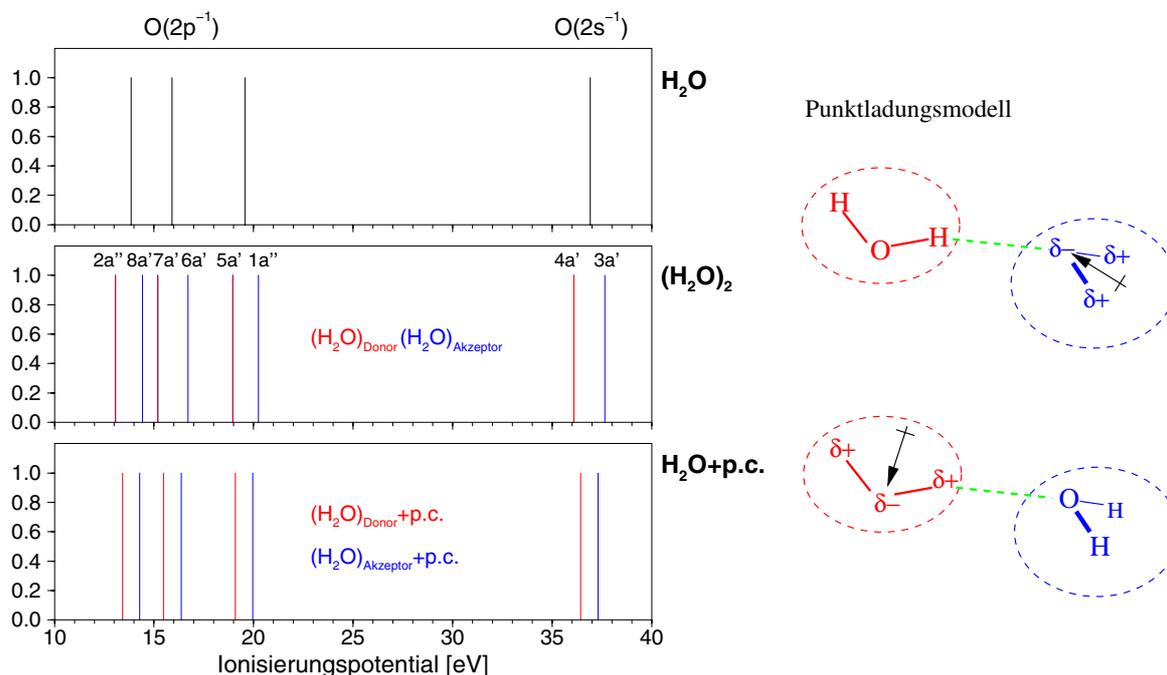


Abbildung 3.5: Valenz-Ionisierungsspektrum des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters im Bild unabhängiger Teilchen (Koopmans Theorem) [mitte] im Vergleich mit dem entsprechenden Spektrum des isolierten H_2O -Moleküls [oben], sowie den übereinander gelegten Spektren der beiden Monomere im Punktladungsfeld des jeweils benachbarten Monomers [unten] (p.c.: Punktladung).

Ionisierungsspektrum des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters wurde zusätzlich unter Ansatz eines einfachen Punktladungsmodells berechnet. Hierbei wurde die tatsächliche Elektronendichteverteilung jeweils eines der beiden H_2O -Monomere in der Hartree-Fock-Rechnung des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters durch die Punktladungsverteilung der atomaren Zentren im isolierten H_2O -Molekül substituiert. Die dabei verwendeten atomaren Punktladungen ($\text{O}(-0.56)$, $\text{H}(+0.28)$) wurden aus einer Analyse der Ladungsverteilung im H_2O -Molekül unter Verwendung des sogenannten atomaren Polartensorverfahrens (*atomic polar tensor* (APT)) [98] übernommen. Im Gegensatz zur Bestimmung der atomaren Punktladungen mittels Mulliken-Populationsanalyse konvergieren die Punktladungen im APT-Verfahren selbst für stark polare Systeme— wie z.B. das H_2O -Molekül— mit zunehmender Zahl von Basisfunktionen. Die gute qualitative Übereinstimmung der beiden berechneten $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Spektren zeigt, dass bereits im Rahmen eines rein elektrostatischen Ansatzes ein großer Anteil der für die energetische Aufspaltung der spektralen Übergänge verantwortlichen intermolekularen Wechselwirkung der H_2O -Monomere erfasst ist. Der dominierende Faktor ist dabei die Stabilisierung bzw. Destabilisierung des jeweils weitgehend an einem der beiden H_2O -Monomere lokalisierten kationischen Zustands durch die Wechselwirkung mit dem Dipolmoment des Nachbarmonomers. Im Fall der Ionisierung am H-Donor-Monomer führt dies zu einer im Vergleich zur Situation im isolierten H_2O -Molekül stabilisierenden Wechselwirkung, da das negative

Ende des Dipolvektors am Nachbarmonomer in Richtung des H-Donor-Monomers orientiert ist. Im Gegensatz dazu führt die Ionisierung am H-Akzeptor-Monomer nur zu einer leicht destabilisierenden Wechselwirkung, da der Dipolvektor am Nachbarmonomer nahezu senkrecht— mit einer geringfügigen Verschiebung des positiven Dipolendes zum Nachbarmonomer hin— zur Achse der intermolekularen Bindung orientiert ist. Ein zusätzlicher verstärkender Effekt dieser stabilisierenden bzw. destabilisierenden Wechselwirkung resultiert aus der bereits angesprochenen Verschiebung von Elektronendichte vom H-Akzeptor- zum H-Donor-Monomer durch Ausbildung der intermolekularen H-Brückenbindung. Das Ionisierungsspektrum des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters kann als geeignete empfindliche Sonde zur Detektion und Analyse dieser intermolekularen Wechselwirkungen betrachtet werden.

Nach diesem ersten Einblick in die elektronische Struktur des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters im Rahmen des unabhängigen Teilchenbilds, sollen nun im folgenden die Auswirkungen der Berücksichtigung elektronischer Korrelationseffekte analysiert werden. Abbildung 3.6 zeigt das mittels ADC(3)/1p-GF-Verfahren berechnete Valenz-Ionisierungsspektrum des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters im Vergleich mit dem entsprechenden Ionisierungsspektrum des isolierten H_2O -Moleküls. Für die Berechnungen wurde der d-aug-cc-pVDZ Basissatz verwendet [48, 53, 54]; die Spektren bzw. Zustandsverteilungen sowohl des H_2O -Moleküls, als auch des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters resultieren aus einer vollständigen Diagonalisierung der entsprechenden ADC-Matrizen. Zusätzlich gezeigt sind die mittels ADC(2)/2p-GF-Verfahren (d-aug-cc-pVDZ Basissatz) berechneten Valenz-dikationischen Zustände des H_2O -Moleküls und des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters. Das Valenz-Ionisierungsspektrum des isolierten H_2O -Moleküls wurde bereits in Kapitel 2.2 (siehe Abb. 2.2) ausführlich diskutiert. Hier soll es lediglich im Vergleich mit dem Ionisierungsspektrum des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters betrachtet werden.

Der äußere Valenzbereich ($\text{IP} \approx 10\text{--}20$ eV) des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Ionisierungsspektrums lässt sich— in Analogie zur Situation im isolierten H_2O -Molekül— in sehr guter Näherung im Rahmen des unabhängigen Teilchenbilds beschreiben. So korreliert die Anwesenheit von insgesamt sechs Übergängen hoher spektraler Intensität ($1h$ -Anteil $> 90\%$) im äußeren Valenzbereich direkt mit der Ionisierung jeweils eines Elektrons aus einem der sechs besetzten äußeren Valenzorbitale. Im Vergleich zur Berechnung im Rahmen des unabhängigen Teilchenbilds sind die Ionisierungspotentiale in der korrelierten Rechnung um ca. 0.6–0.9 eV zu niedrigeren Werten verschoben. Die charakteristische Aufspaltung der $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Spektrallinien gegenüber den Linien im Ionisierungsspektrum des isolierten H_2O -Moleküls entspricht der bereits diskutierten Situation im Rahmen des Bilds unabhängiger Teilchen. Ein Vergleich der unter Berücksichtigung elektronischer Korrelationseffekte (ADC(3)/1p-GF) berechneten Ionisierungspotentiale des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters mit den entsprechenden Werten der unkorrelierten Rechnung (Koopmans Theorem) zeigt Tabelle 3.2. Die mittels ADC(3)/1p-GF-Verfahren unter Verwendung des d-aug-cc-pVDZ Basissatzes berechneten Ionisierungspotentiale sind in sehr guter Übereinstimmung mit den bekannten experimentellen Werten [99].

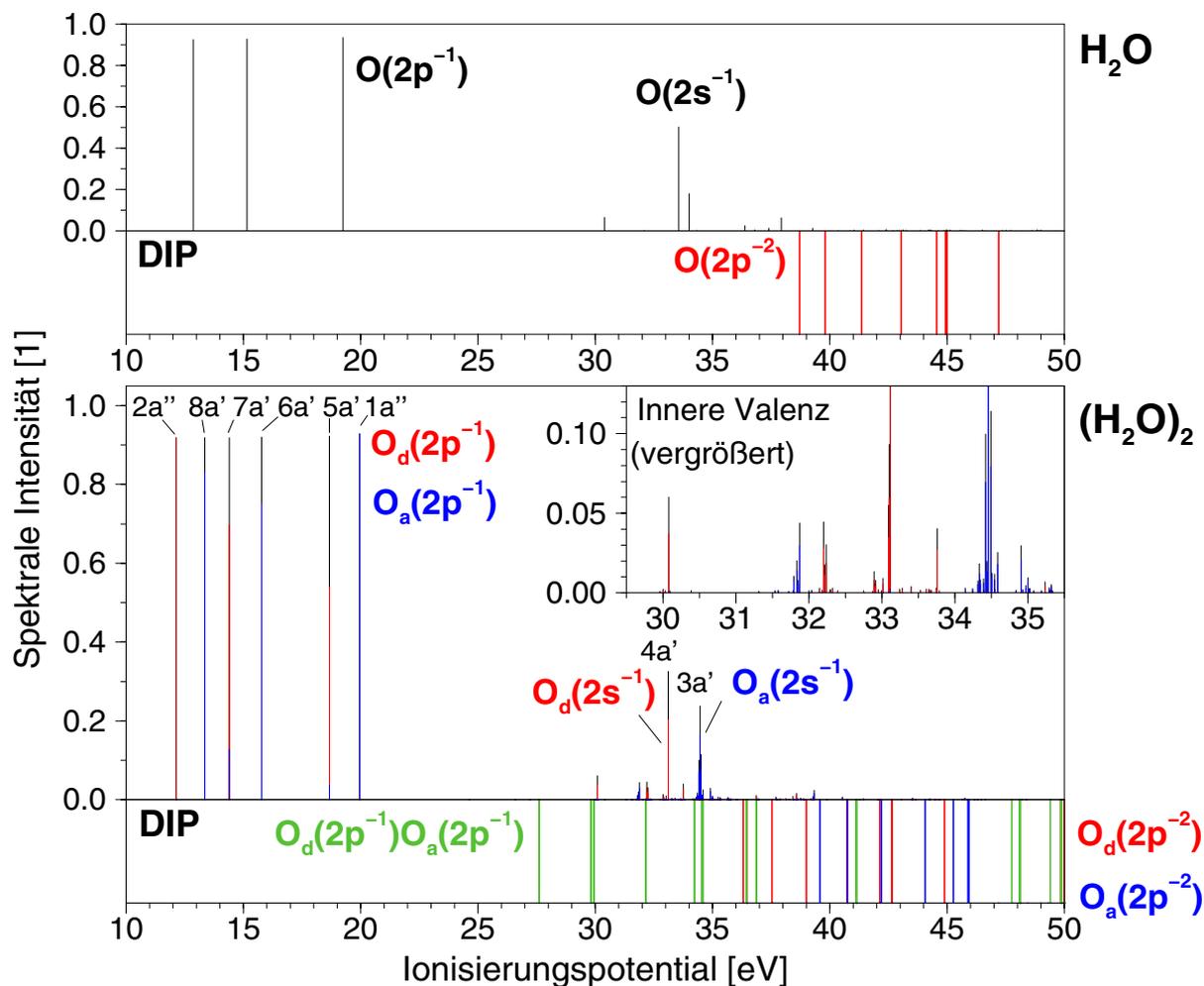


Abbildung 3.6: Valenz-Ionisierungsspektrum und energetische Lage der dikationischen Zustände des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters im Vergleich mit der Situation im isolierten H_2O -Molekül.

Im Gegensatz zum äußeren Valenzbereich bricht das einfache Bild unabhängiger Teilchen im inneren Valenzbereich (IP > 30 eV) des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Spektrums vollständig zusammen. An Stelle der im Rahmen des unabhängigen Teilchenbilds erwarteten zwei spektralen Übergänge—entsprechend der Ionisierung jeweils eines Elektrons aus den lokalisierten Inner-Valenz-Orbitalen $3a'$ bzw. $4a'$ —beobachtet man eine Verteilung der spektralen Intensität über mehrere Liniengruppen. Auf den ersten Blick lässt die Anordnung der Liniengruppen im inneren Valenzbereich des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Spektrums eine energetisch aufgespaltene Überlagerung der entsprechenden durch elektronische Korrelationseffekte entstandenen Linienverteilungen der beiden H_2O -Monomere vermuten. Bei genauerer Betrachtung—man beachte den vergrößerten Inner-Valenz-Ausschnitt des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Spektrums in Abb. 3.6—zeigen sich jedoch signifikante Abweichungen vom Bild eines $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Spektrums als überlagerte Summe der energetisch gegeneinander verschobenen H_2O -Monomer-Spektren. An Stelle der einzel-

Zustand	Koopmans	ADC(3)/1p-GF	diag. 1p-GF	exp.
$^2\text{A}''$	13.18 (2a'')	12.13 (0.92)	11.19 (0.90)	12.1 ± 0.1
$^2\text{A}'$	14.44 (8a')	13.35 (0.92)	12.71 (0.90)	13.2 ± 0.2
$^2\text{A}'$	15.31 (7a')	14.40 (0.92)	13.17 (0.90)	
$^2\text{A}'$	16.66 (6a')	15.76 (0.92)	14.68 (0.91)	
$^2\text{A}'$	19.17 (5a')	18.65 (0.92)	17.90 (0.92)	
$^2\text{A}''$	20.41 (1a'')	19.95 (0.93)	19.39 (0.92)	
$^2\text{A}'$	36.31 (4a')	33.09 (0.05)	31.25 (0.11)	
		33.10 (0.09)	32.49 (0.70)	
		33.11 (0.33)		
$^2\text{A}'$	37.71 (3a')	34.42 (0.10)	34.17 (0.19)	
		34.45 (0.24)	34.21 (0.45)	
		34.49 (0.11)		

Tabelle 3.2: Vergleich der mittels ADC(3)/1p-GF-Methode berechneten Ionisierungspotentiale des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters mit den Werten nach Koopmans Theorem (d-aug-cc-pVDZ Basissatz), sowie Literaturdaten einer 1p-GF-Rechnung (Diagonalapproximation, DZP Basissatz) [92] und den verfügbaren experimentellen Werten [99] (Ionisierungspotentiale in eV, berechnete $1h$ -Polstärken in Klammern).

nen, deutlich voneinander separierten Linien im H_2O -Monomer-Spektrum treten im Spektrum des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters charakteristische Linienanhäufungen mit vergleichsweise hoher Liniendichte auf. Die spektrale Umhüllende der einzelnen Linienverteilungen lässt sich dabei in guter Näherung durch eine Gauß- bzw. Lorentzverteilung darstellen. Das Auftreten dieser charakteristischen Linienanhäufungen bzw. Liniencluster im inneren Valenzbereich des berechneten $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Ionisierungsspektrums ist— wie sich in der folgenden Betrachtungen zeigen wird— von zentraler Bedeutung für das Verständnis der Eigenschaften Inner-Valenz-ionisierter Zustände schwach gebundener Cluster.

Als entscheidender Schlüssel zum Verständnis der beobachteten Linienanhäufungen im inneren Valenzbereich des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Ionisierungsspektrums erweist sich die Analyse der relativen energetischen Lage der ionisierten kationischen und doppelionisierten dikationischen Clusterzustände im Vergleich mit der entsprechenden Situation im isolierten H_2O -Molekül. Der obere Teil von Abb. 3.6 zeigt die Situation im isolierten H_2O -Molekül. Im H_2O -Molekül liegt die Doppelionisierungsschwelle ($\text{DIP} \approx 38.8$ eV) energetisch um ca. 5 eV oberhalb der im Rahmen eines Photoionisierungsprozesses am stärksten populierten Inner-Valenz-kationischen Zustände ($\text{IP} \approx 33.5$ eV). Die niederenergetischsten dikationischen Zustände besitzen zwei Löcher in den äußeren Valenzorbitalen. Für unendlich weit separierte Löcher würde das einem Doppelionisierungspotential $\text{DIP} = 2 \cdot \text{IP}$ — d.h. einem Wert von ca. 26 eV— entsprechen. Da die mit den beiden Löchern verknüpften positiven Ladungen im isolierten H_2O -Molekül jedoch räumlich sehr nahe beieinander sind, erfahren sie eine starke gegenseitige Coulomb-Abstoßung von mehr als 15 eV. Diese starke Coulomb-

Abstoßung erklärt die beobachtete relativ hohe Doppelionisierungsschwelle von ca. 38.8 eV im H₂O-Molekül. Auf Grund der hohen Doppelionisierungsschwelle sind die Inner-Valenz-kationischen Zustände des H₂O-Moleküls stabil gegenüber elektronischem Zerfall.

Beim Übergang vom isolierten H₂O-Monomer zum (H₂O)₂-Cluster ändert sich die Situation grundlegend (siehe Abb. 3.6). So wird die Doppelionisierungsschwelle im (H₂O)₂-Cluster (DIP ≈ 27.5 eV) gegenüber der energetischen Lage im isolierten H₂O-Molekül um ca. 11 eV (!) zu niedrigeren Energien abgesenkt. Diese drastische Absenkung der Doppelionisierungsschwelle im (H₂O)₂-Cluster hat enorme Konsequenzen für die elektronischen Eigenschaften der Inner-Valenz-kationischen Zustände. Im Gegensatz zur Situation im isolierten H₂O-Monomer existieren im (H₂O)₂-Cluster doppelionierte Valenz-dikationische Zustände mit niedrigerer energetischer Lage als die Inner-Valenz-kationischen Zustände. Somit besteht für die Inner-Valenz-kationischen Zustände prinzipiell die Möglichkeit eines elektronischen Zerfalls in die energetisch verfügbaren dikationischen Zustände. Die Inner-Valenz-kationischen Zustände des (H₂O)₂-Clusters sind *elektronische Resonanzzustände*. Auf Grund der großen energetischen Separation zwischen den kationischen Zuständen im inneren und äußeren Valenzbereich von ca. 10 eV bleiben letztere von der energetischen Absenkung der Doppelionisierungsschwelle unbeeinflusst.

Die Ursache für die drastische Verschiebung der relativen energetischen Lage der kationischen und dikationischen Zustände beim Übergang vom isolierten H₂O-Monomer zum (H₂O)₂-Cluster zeigt sich bei einer näheren Betrachtung der dikationischen Zustände. Zu diesem Zweck wurde die räumliche Verteilung der Lochladungsdichte der berechneten Valenz-dikationischen Zustände mit Hilfe der in Kapitel 1.4.2 vorgestellten *2h*-Populationsanalyse untersucht. Die Beschränkung der Analyse auf den *2h*-Konfigurationsanteil der dikationischen Zustände— d.h. unter Vernachlässigung der höher angeregten *3h1p*-Konfigurationsanteile— stellt im hier ausschließlich betrachteten niederenergetischen Valenzbereich keine tatsächliche Einschränkung dar, da die entsprechenden dikationischen Zustände in sehr guter Näherung nur *2h*-Konfigurationsanteile besitzen. In der *2h*-Populationsanalyse wird der Anteil der *2h*-Konfigurationen an der Ladungsdichte der dikationischen Zustände in einer der Mulliken-Populationsanalyse ähnlichen Partitionierung in die lokalen Beiträge der einzelnen atomaren Zentren zerlegt. Für die *2h*-Populationsanalyse der dikationischen Zustände des (H₂O)₂-Clusters wurden die Beiträge der atomaren Zentren (O, H, H) an den einzelnen Monomeren jeweils zu einem Monomerbeitrag zusammengefasst. Das Ergebnis dieser *2h*-Populationsanalyse ist in Tabelle 3.3 für die dikationischen Valenzzustände mit DIP < 50 eV aufgelistet; die dikationischen Zustände in Abb. 3.6 sind entsprechend ihrer räumlichen Lochladungsverteilung klassifiziert.

Zustand	DIP [eV]	$\text{H}_2\text{O}_d^{-2}$ [%]	$\text{H}_2\text{O}_a^{-2}$ [%]	$\text{H}_2\text{O}_{d,a}^{-1,-1}$ [%]	2h-PS	2h-Zusammensetzung [%]
$^3\text{A}''$	27.59	0.61	0.01	99.38	0.87	74.3 8a' 2a'' 24.3 7a' 2a''
$^1\text{A}''$	27.60	0.51	0.01	99.49	0.87	73.4 8a' 2a'' 24.8 7a' 2a''
$^1\text{A}'$	29.81	0.55	0.11	99.35	0.88	37.8 8a' 8a' 35.0 7a' 7a' 21.6 7a' 8a'
$^3\text{A}'$	29.81	0.56	0.10	99.32	0.88	95.0 7a' 8a'
$^3\text{A}''$	29.91	1.01	0.01	98.98	0.88	91.6 6a' 2a''
$^1\text{A}''$	29.92	0.85	0.01	99.12	0.88	91.8 6a' 2a''
$^1\text{A}'$	32.14	0.90	0.14	98.96	0.88	61.0 6a' 7a' 21.4 6a' 8a'
$^3\text{A}'$	32.15	0.90	0.12	98.98	0.88	68.0 6a' 7a' 28.9 6a' 8a'
$^1\text{A}'$	34.20	0.03	0.01	99.96	0.89	99.8 1a'' 2a''
$^3\text{A}'$	34.21	0.00	0.01	99.99	0.89	99.9 1a'' 2a''
$^1\text{A}'$	34.52	0.68	1.21	98.11	0.88	64.0 5a' 8a' 20.8 5a' 7a'
$^3\text{A}'$	34.59	0.47	0.86	98.68	0.89	68.2 5a' 8a' 22.0 5a' 7a'
$^3\text{A}''$	36.29	84.18	0.04	15.80	0.83	61.9 7a' 2a'' 18.1 8a' 2a''
$^1\text{A}''$	36.43	0.03	0.11	99.84	0.89	70.7 1a'' 7a' 26.6 1a'' 8a'
$^3\text{A}''$	36.45	13.32	0.19	86.46	0.88	61.0 1a'' 7a' 24.0 1a'' 8a'
$^1\text{A}'$	36.85	1.71	1.28	97.00	0.89	75.8 5a' 6a'
$^3\text{A}'$	36.87	1.04	3.17	95.81	0.89	82.9 5a' 6a'
$^1\text{A}'$	37.52	98.98	0.01	1.00	0.82	93.7 2a'' 2a''
$^1\text{A}''$	38.99	99.83	0.00	0.17	0.82	72.9 7a' 2a'' 22.6 8a' 2a''
$^3\text{A}'$	39.58	0.02	93.70	6.27	0.82	58.3 6a' 8a' 22.7 6a' 7a'
$^3\text{A}''$	40.72	97.42	0.07	2.51	0.83	94.4 5a' 2a''
$^1\text{A}'$	40.74	0.04	97.26	2.70	0.82	45.5 8a' 8a' 35.1 7a' 8a'
$^3\text{A}''$	41.10	1.84	3.73	94.40	0.90	82.8 1a'' 5a'
$^1\text{A}''$	41.15	0.13	1.28	98.58	0.90	89.6 1a'' 5a'
$^1\text{A}'$	42.11	94.65	4.97	0.40	0.83	50.6 7a' 7a' 26.9 7a' 8a'
$^1\text{A}'$	42.20	5.29	92.12	2.58	0.83	54.0 6a' 8a' 29.4 6a' 7a'
$^1\text{A}''$	42.64	99.59	0.00	0.41	0.83	96.0 5a' 2a''
$^3\text{A}'$	42.64	99.29	0.00	0.70	0.83	71.3 5a' 7a' 20.1 5a' 8a'
$^3\text{A}''$	44.06	0.00	95.78	4.23	0.84	63.2 1a'' 8a' 26.3 1a'' 7a'
$^1\text{A}'$	44.88	97.75	1.19	1.03	0.84	69.4 5a' 7a' 20.5 5a' 8a'
$^1\text{A}'$	45.27	1.09	97.00	1.93	0.84	78.0 6a' 6a'
$^3\text{A}''$	45.88	0.00	98.23	1.75	0.85	89.6 1a'' 6a'
$^1\text{A}''$	45.92	0.00	98.12	1.86	0.85	67.5 1a'' 8a' 26.0 1a'' 7a'
$^3\text{A}'$	47.75	0.72	0.14	99.17	0.36	75.0 4a' 8a' 23.3 4a' 7a'
$^1\text{A}''$	48.08	0.00	97.81	2.19	0.85	90.6 1a'' 6a'
$^1\text{A}'$	48.09	2.10	0.46	97.44	0.50	69.0 4a' 8a' 24.6 4a' 7a'
$^3\text{A}''$	48.10	0.25	0.00	99.74	0.69	98.4 3a' 2a''
$^1\text{A}''$	48.10	0.30	1.55	98.15	0.70	97.1 3a' 2a''
$^3\text{A}'$	49.40	0.37	0.13	99.47	0.38	65.0 4a' 8a' 24.5 4a' 7a'
$^1\text{A}'$	49.84	55.59	0.11	44.27	0.45	48.7 5a' 5a' 32.7 4a' 8a'
$^3\text{A}'$	49.88	1.55	0.07	98.39	0.30	78.0 4a' 6a' 19.3 4a' 8a'
$^1\text{A}'$	49.99	84.64	0.15	15.23	0.68	77.6 5a' 5a'

Tabelle 3.3: Räumliche Verteilung der beiden Lochladungen der Valenz-dikationischen Zustände (DIP<50 eV) des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters auf das H-Donor- (H_2O_d) und H-Akzeptor-Monomer (H_2O_a), sowie 2h-Konfigurationsbeiträge der Zustände mit individuellem Gewicht >10%.

Das Ergebnis der $2h$ -Populationsanalyse zeigt, dass sich die dikationischen Zustände des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters klar in zwei unterschiedliche Zustandsgruppen klassifizieren lassen. In der ersten Zustandsgruppe findet eine ausgeprägte Lokalisierung beider Lochladungen an der selben H_2O -Monomereinheit statt. Diese Gruppe lässt sich nochmals unterteilen, da der $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Cluster zwei nichtäquivalente Monomereinheiten— das H-Donor- und das H-Akzeptor-Monomer— besitzt, an denen die beiden Löcher jeweils lokalisieren können. Diese dikationischen Zustände werden als *one-site*-Zustände bezeichnet. In der zweiten Zustandsgruppe findet eine Lokalisierung der beiden Lochladungen an unterschiedlichen Monomereinheiten statt. Im $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Cluster trägt dann jedes der beiden Monomere jeweils eine Lochladung. Diese dikationischen Zustände werden entsprechend als *two-site*-Zustände bezeichnet. Während die *one-site*-Zustände im schwach gebundenen $\text{H}_2\text{O})_2$ -Cluster *intramolekularen* Charakter besitzen, haben die *two-site*-Zustände einen ausgeprägt *intermolekularen* Charakter. Dieser unterschiedliche Charakter der dikationischen Zustände spiegelt sich in ihrer energetischen Lage wieder. So zeigt Abbildung 3.6 sehr deutlich, dass es sich bei allen dikationischen Zuständen mit $\text{DIP} < 36$ eV um *two-site*-Zustände handelt. Die drastische energetische Absenkung der Doppelionisierungsschwelle im $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Cluster im Vergleich zum isolierten H_2O -Molekül kann somit allein auf das Vorhandensein von Valenz-dikationischen *two-site*-Zuständen zurückgeführt werden. Die im Vergleich zu den *one-site*-Zuständen äußerst niedrige energetische Lage der *two-site*-Zustände erklärt sich in einfacher Weise aus der reduzierten Coulomb-Abstoßung der beiden auf unterschiedliche Monomereinheiten verteilten lokalisierten Lochladungen. Im Gegensatz zu den *two-site*-Zuständen erinnert die energetische Anordnung der beiden Gruppen von *one-site*-Zuständen im $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Cluster stark an die Anordnung der dikationischen Zustände im isolierten H_2O -Molekül. Auf Grund ihres lokalisierten, *intramolekularen* Charakters handelt es sich bei den dikationischen *one-site*-Zuständen des Clusters tatsächlich um die Analoga der dikationischen Zustände des isolierten H_2O -Moleküls. Die energetische Verschiebung der *one-site*-Zustände im Cluster gegenüber der energetischen Lage im isolierten Monomer lässt sich— in Analogie zur Diskussion bei den kationischen Zuständen— aus der Wechselwirkung der beiden Lochladungen an einem Monomer mit der Elektrondichteverteilung des neutralen Nachbarmonomers ableiten. So werden die dikationischen *one-site*-Zustände mit beiden Lochladungen am H-Donor-Monomer im Vergleich zu den dikationischen Zuständen des isolierten H_2O -Moleküls energetisch um ca. 2.5 eV abgesenkt (stabilisiert); die dikationischen *one-site*-Zustände mit beiden Lochladungen am H-Akzeptor-Monomer hingegen werden um ca. 0.8 eV energetisch angehoben (destabilisiert). Auf Grund der Anwesenheit von zwei lokalisierten Lochladungen ist die Wechselwirkung mit dem Nachbarmonomer in den dikationischen Zuständen ausgeprägter als im Fall der kationischen Zustände.

Von entscheidender Bedeutung für einen elektronischen Zerfallsprozess der Inner-Valenz-kationischen Zustände des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters ist die Tatsache, dass nur dikationische *two-site*-Zustände mit zwei Löchern in äußeren Valenzorbitalen als potentielle Zerfallsendzustände bzw. Zerfallskanäle verfügbar sind. Die dikationischen *one-site*-Zustände liegen

dagegen alle energetisch deutlich oberhalb der Inner-Valenz-kationischen Zustände des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters; ein elektronischer Zerfall in diese Zustände ist energetisch nicht möglich. Unter Berücksichtigung des lokalisierten Charakters der Inner-Valenz-kationischen Zustände (siehe Abb. 3.4) ergibt sich somit folgendes Zerfallsszenario: Ein Inner-Valenz-kationischer Zustand mit lokalisierter Lochladung an einem der H_2O -Monomere kann aus energetischen Gründen nur in einen dikationischen *two-site*-Endzustand mit jeweils einer lokalisierten Lochladung an jedem der beiden H_2O -Monomere zerfallen. Für den elektronischen Zerfall ist somit eine Kopplung zwischen den beiden schwach gebundenen H_2O -Monomereinheiten notwendig. Der elektronische Zerfall der Inner-Valenz-kationischen Zustände des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters besitzt dementsprechend zwingend einen *intermolekularen* Mechanismus. Dieser *intermolekulare* Zerfallsmechanismus steht in krassem Gegensatz zur *intraatomaren* Natur des in Kapitel 2 diskutierten elektronischen Zerfalls von Core-ionisierten Zuständen (Auger-Zerfall). Während der Auger-Zerfall weitgehend unabhängig von der chemischen Umgebung des atomaren Zentrums mit dem lokalisierten Core-Loch— d.h. sowohl im isolierten H_2O -Molekül als auch im $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Cluster— abläuft, ist ein elektronischer Zerfall der Inner-Valenz-kationischen Zustände aus energetischen Gründen nur im Cluster möglich.

Nachdem die vergleichende Analyse der relativen energetischen Lagen der kationischen und dikationischen Zustände im H_2O -Molekül und $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Cluster die Möglichkeit eines elektronischen Zerfalls Inner-Valenz-kationischer Zustände im $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Cluster klar aufgezeigt hat, soll im folgenden eine darauf aufbauende Diskussion des „Linienclustering“-Effekts im inneren Valenzbereich des berechneten $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Ionisierungsspektrums erfolgen. Basis der folgenden Diskussion ist die zentrale Frage ob und wie sich ein elektronischer Zerfall der kationischen Endzustände eines Ionisierungsprozesses in den berechneten Ionisierungsspektren niederschlagen kann. Für die Beantwortung dieser Fragestellung wird vor allem der Aspekt der Verwendung einer diskreten, endlichen Einteilchenbasis in Form von atomzentrierten gaußartigen Funktionen (\mathcal{L}^2 -Basis) für die *ab-initio* Berechnung des Ionisierungsspektrums von zentraler Bedeutung sein. Mit dieser Basis lassen sich— bei geeigneter Wahl der Basisfunktionen— gebundene quantenchemische Zustände molekularer Systeme in guter Näherung beschreiben. Bei elektronisch zerfallenden Zuständen handelt es sich allerdings nicht um gebundene Zustände, sondern— auf Grund der Kopplung des diskreten Ausgangszustands an ein Zerfallskontinuum— um Resonanzzustände. Die Konsequenzen der Verwendung einer \mathcal{L}^2 -Basis zur Beschreibung elektronischer Resonanzzustände sollen nun für den elektronischen Zerfall Inner-Valenz-kationischer Zustände des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters betrachtet werden.

Abbildung 3.7 zeigt die energetische Lage der kationischen $1h$ - und $2h1p$ -Konfigurationen für den $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Cluster. Diese unter Verwendung des d-aug-cc-pVDZ Basissatzes berechneten kationischen Konfigurationsräume bilden die Basis für die Berechnung des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Ionisierungsspektrums bzw. der kationischen $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Zustände unter Berücksich-

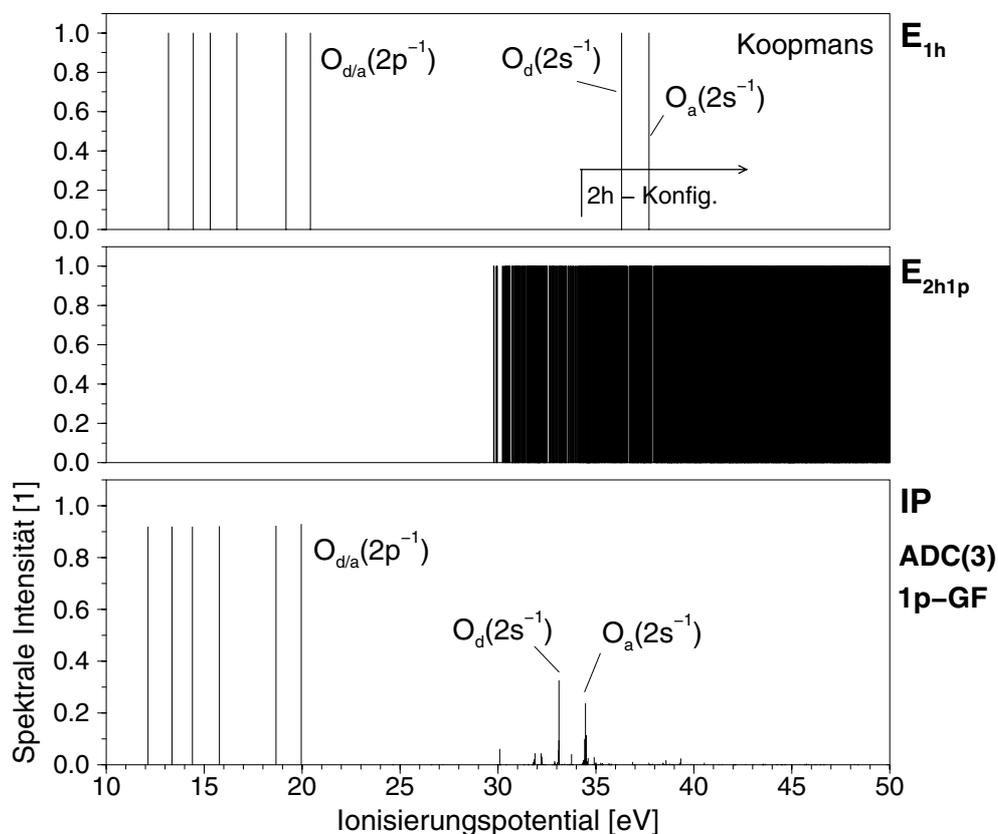


Abbildung 3.7: Energetische Lage der Valenz-kationischen $1h$ - [oben] und $2h1p$ -Konfigurationen [mitte] als Basis zur Berechnung des Valenz-Ionisierungsspektrums des $(H_2O)_2$ -Clusters [unten] unter Berücksichtigung elektronischer Korrelationseffekte (ADC(3)/1p-GF-Verfahren, d-aug-cc-pVDZ Basissatz). Die energetische Lage der $1h$ -Konfigurationen entspricht den Ionisierungspotentialen im Bild unabhängiger Teilchen. Die Doppelionisierungsschwelle für das Auftreten dikationischer $2h$ -Konfigurationen ist ebenfalls eingezeichnet.

tigung elektronischer Korrelationseffekte im Rahmen des ADC(3)/1p-GF-Verfahrens. Das resultierende korrelierte Ionisierungsspektrum des $(H_2O)_2$ -Clusters ist ebenfalls abgebildet. Eine entsprechende Darstellung für das isolierte H_2O -Molekül findet sich in Abb. 2.2. Im Fall des isolierten H_2O -Moleküls führt die Kopplung der Inner-Valenz-kationischen $1h$ -Konfiguration $2a_1^{-1}$ an energetisch nahe liegende angeregte $2h1p$ -Konfigurationen zu einem Zusammenbruch des unabhängigen Teilchenbilds (*breakdown*-Effekt). Diese Konfigurationswechselwirkung äußert sich im berechneten H_2O -Ionisierungsspektrum in der Population mehrerer kationischer Endzustände; die spektrale Intensität der Ionisierung eines Elektrons aus der inneren Valenz des H_2O -Moleküls verteilt sich entsprechend über mehrere Linien. Die $2h1p$ -Konfigurationen und die Doppelionisierungsschwelle der dikationischen $2h$ -Konfigurationen liegen beim isolierten H_2O -Molekül energetisch alle oberhalb der Lage der Inner-Valenz-kationischen $2a_1^{-1}$ -Konfiguration. Bei Betrachtung von Abb. 3.7 zeigt

sich, dass sich die Situation im $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Cluster von der geschilderten Situation im isolierten H_2O -Molekül grundlegend unterscheidet. So ist im $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Cluster sowohl die energetische Schwelle für das Auftreten von $2h1p$ -Konfigurationen, als auch die Doppelionisierungsschwelle der dikationischen $2h$ -Konfigurationen im Vergleich zum isolierten H_2O -Molekül drastisch abgesenkt. Die beiden Inner-Valenz-kationischen $1h$ -Konfigurationen $4a'^{-1}$ und $3a'^{-1}$ sind energetisch in eine äußerst dichte Abfolge von $2h1p$ -Konfigurationen eingebettet; man kann von einem „Quasi-Kontinuum“ der $2h1p$ -Konfigurationen sprechen. Dabei hängt die Dichte der $2h1p$ -Konfigurationen natürlich wesentlich von der verwendeten Einteilchenbasis ab. So erfordert beispielsweise die adäquate Beschreibung niederenergetischer $1h1p$ -Anregungen die Verwendung diffuser Einteilchen-Basisfunktionen. Die Doppelionisierungsschwelle der dikationischen $2h$ -Konfigurationen liegt im $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Cluster ebenfalls deutlich unterhalb der energetischen Lage der Inner-Valenz-kationischen $1h$ -Konfigurationen. Somit sind die Inner-Valenz-kationischen Zustände im $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Cluster bereits im Rahmen des unabhängigen Teilchenbilds elektronische Resonanzzustände. In diesem Bild repräsentieren die $2h1p$ -Konfigurationen mit Energien unterhalb der $2h$ -Doppelionisierungsschwelle gebundene Anregungen bzw. Rydberg-Zustände, während die $2h1p$ -Konfigurationen mit Energien oberhalb der $2h$ -Doppelionisierungsschwelle Kontinuumszustände beschreiben. Die $2h1p$ -Konfigurationen mit Energien oberhalb der $2h$ -Doppelionisierungsschwelle stellen also im Rahmen der diskreten endlichen Basissatzbeschreibung (\mathcal{L}^2 -Basis) eine Art diskretisiertes Zerfallskontinuum dar.

Das Auftreten der charakteristischen dichten Linienverteilungen im mittels ADC(3)/1p-GF-Verfahren berechneten Ionisierungsspektrum des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters lässt sich dementsprechend aus der starken Kopplung der beiden Inner-Valenz-kationischen $1h$ -Konfigurationen mit den zahlreichen dicht liegenden, quasi-entarteten $2h1p$ -Konfigurationen, in die die $1h$ -Konfigurationen eingebettet sind, erklären. In Abhängigkeit von der Natur der koppelnden $2h1p$ -Konfigurationen sind die Linien im Spektrum entweder Ausdruck der Kopplung der $1h$ -Konfigurationen an diskrete Anregungen (z.B. Rydberg-Zustände) bzw. das Zerfallskontinuum aus dikationischen Zuständen plus Zerfallselektron. Als Beitrag eines elektronischen Zerfalls beschreibt die koppelnde $2h1p$ -Konfiguration sowohl die beiden Löcher ($2h$ -Anteil der $2h1p$ -Konfiguration) des sich ausbildenden dikationischen Endzustands, als auch das emittierte Zerfallselektron ($1p$ -Anteil der $2h1p$ -Konfiguration). Dabei wird das Zerfallselektron allerdings auf Grund der verwendeten \mathcal{L}^2 -Basis formal als gebundenes Elektron beschrieben. Die entsprechenden $2h1p$ -Konfigurationen sind also eine diskretisierte Darstellung der Kontinuumszustände $[(\text{H}_2\text{O})_2^{+2} + e^-]$.

Abbildung 3.8 vergleicht in schematischer Weise die exakte Beschreibung des durch Inner-Valenz-Ionisierung eines geeigneten Systems M (z.B. $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Cluster) initiierten elektronischen Zerfallsprozesses mit der Beschreibung im Rahmen der ADC(3)/1p-GF-Rechnung unter Verwendung einer diskreten endlichen Einteilchenbasis. In der exakten Beschreibung wird— ausgehend vom neutralen Grundzustand des Systems M— durch Photoionisierung

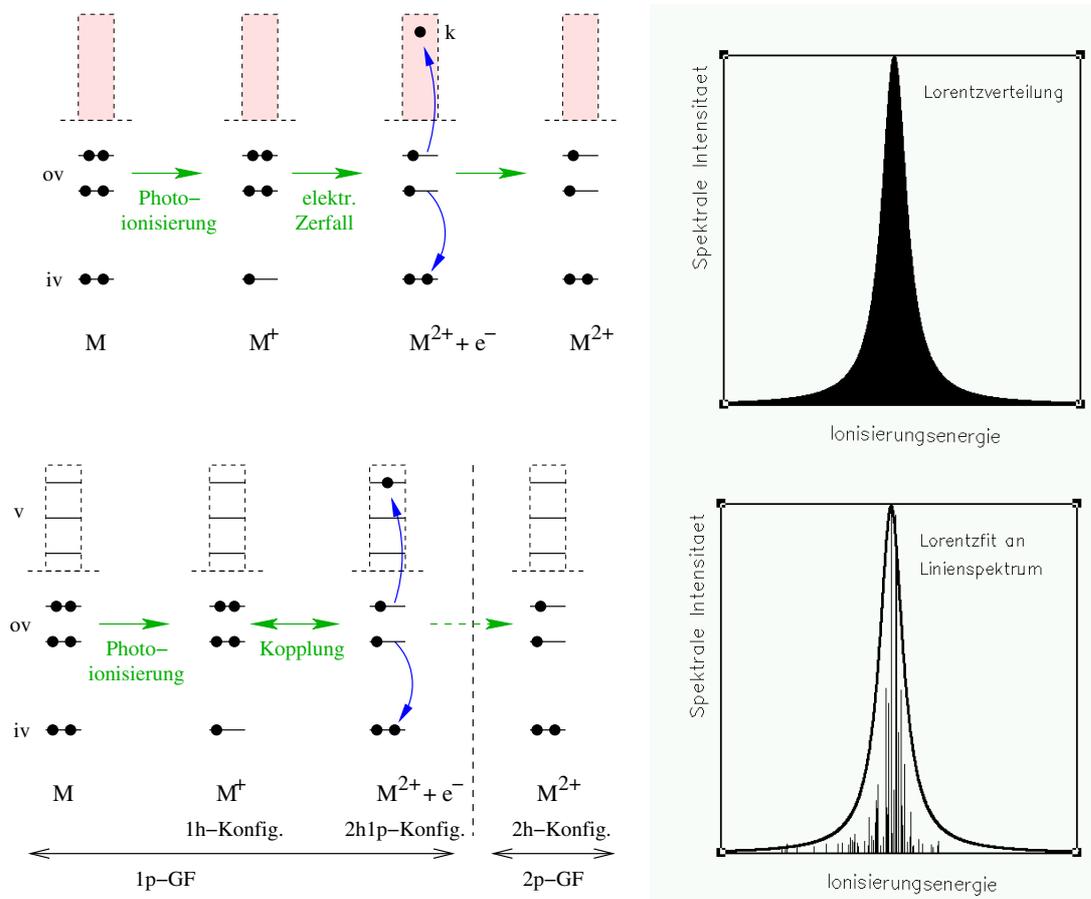


Abbildung 3.8: Vergleich der schematischen Darstellung des elektronischen Zerfallsprozesses nach Inner-Valenz-Ionisierung eines schwach gebundenen Clusters M [oben] mit der aus der Verwendung einer diskreten endlichen Einteilchenbasis (\mathcal{L}^2 -Basis) resultierenden näherungsweise Beschreibung des Zerfalls [unten]. Gezeigt sind jeweils die am Zerfallsprozess beteiligten Zustände [links], sowie die aus dem Zerfall des kationischen Zustands resultierende Intensitätsverteilung (Zerfallsverteilung) des entsprechenden Übergangs im Ionisierungsspektrum [rechts].

ein Inner-Valenz-kationischer Zustand M^+ erzeugt. Der elektronische Zerfall des Inner-Valenz-kationischen Zustands in einen dikationischen Endzustand mit zwei Löchern in der äußeren Valenz findet nun statt, indem ein Elektron aus der äußeren Valenz das Inner-Valenz-Loch „auffüllt“. Die dabei freiwerdende Energie wird zur Emission eines weiteren Elektrons aus der äußeren Valenz des Systems verwendet. Das Resultat dieses Zerfallsprozesses ist ein Kontinuumszustand aus dikationischem System M^{2+} und damit wechselwirkendem emittiertem Zerfallselektron e^- . Bei unendlicher Separation des Zerfallselektrons vom molekularen System bleibt ein dikationischer Systemzustand zurück. Zur Vereinfachung der schematischen Darstellung wurde die Population eines einzelnen Inner-Valenz-kationischen Zustands, sowie dessen Zerfall in einen einzelnen dikationischen Endzustand angenommen. Als Konsequenz eines elektronischen Zerfalls des im Rahmen des Ionisierungsprozesses populierte Inner-Valenz-kationischen Zustands M^+ findet man im Ionisie-

rungsspektrum an Stelle der bei einem Übergang zu einem gebundenen Endzustand auftretenden diskreten Linie eine kontinuierliche Lorentzverteilung der spektralen Intensität. Die Breite der Lorentzverteilung ist ein Maß für die Lebensdauer des elektronischen Resonanzzustands. Vernachlässigt wurde hierbei die natürliche Linienbreite, die sich aus dem Strahlungszерfall des angeregten Zustands ergibt. Die näherungsweise Beschreibung des elektronischen Zerfalls nach Inner-Valenz-Ionisierung eines geeigneten Systems M im Rahmen einer diskreten endlichen Basissatzrechnung ergibt dagegen folgendes Bild: Unter Annahme von *sudden-approximation*-Bedingungen im Ionisierungsexperiment (siehe Kapitel 2) kann der Inner-Valenz-kationische Endzustand des Ionisierungsprozesses in guter Näherung als $1h$ -Konfiguration beschrieben werden. Diese Inner-Valenz-kationische $1h$ -Konfiguration koppelt durch Konfigurationswechselwirkung an ein Quasi-Kontinuum (diskretisiertes Kontinuum) von angeregten Konfigurationen. Bei Verwendung des ADC(3)/1p-GF-Verfahrens zur Beschreibung des Ionisierungsprozesses bzw. der resultierenden kationischen Zustände beschränken sich die angeregten kationischen Konfigurationen auf den $2h1p$ -Konfigurationsraum. Die $2h1p$ -Konfigurationen mit Energien oberhalb der Doppelionisierungsschwelle repräsentieren dabei das Kontinuum der verfügbaren Zerfallskanäle $[\text{M}^{2+} + e^-]$. Die dikationischen Endzustände des elektronischen Zerfalls erhält man—da das Zerfallselektron im Rahmen der diskreten endlichen Einteilchenbasis formal nicht vom molekularen System entfernt werden kann— durch separate Berechnung der dikationischen Zustände des Systems (ADC(2)/2p-GF-Verfahren). Der durch die Kopplung an ein Quasi-Kontinuum von $2h1p$ -Konfigurationen beschriebene elektronische Zerfall der Inner-Valenz-kationischen $1h$ -Konfiguration äußert sich im berechneten Ionisierungsspektrum durch das Auftreten von charakteristischen dichten Linienverteilungen um die Position des Übergangs zum zerfallenden Zustand. Diese diskreten Linienverteilungen können entsprechend als Approximation an die Lorentzverteilung einer kontinuierlichen Darstellung des Zerfallsprozesses interpretiert werden. Durch Fit einer Lorentzfunktion an die diskrete Linienverteilung kann die Lebensdauer des zerfallenden Zustands abgeschätzt werden.

Zur Abschätzung der Lebensdauern der Inner-Valenz-ionisierten Zustände im $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Cluster wurden Lorentz-Funktionen an die diskreten Linienverteilungen in der unmittelbaren Umgebung der beiden Inner-Valenz-Übergänge höchster spektraler Intensität gefittet. Bei dieser Vorgehensweise handelt es sich lediglich um eine qualitative Abschätzung der Lebensdauern der elektronischen Resonanzzustände. So kann in den einzelnen Linienverteilungen weder das Auftreten von Linien, deren spektrale Intensität nicht durch die Kopplung des zerfallenden $1h$ -Ausgangszustands an $2h1p$ -Zerfallskanäle zustande kommt ausgeschlossen werden, noch können die Beiträge einzelner Zerfallskanäle zu den Linienverteilungen aufgeschlüsselt werden. Abbildung 3.9 zeigt das Ergebnis des Lorentz-Fits an die $4a'^{-1}$ - und $3a'^{-1}$ -Linienverteilungen des mittels ADC(3)/1p-GF-Verfahrens berechneten $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Spektrums. Es zeigt sich, dass sowohl der aus der Inner-Valenz-Ionisierung des H-Donor-Monomers resultierende $4a'^{-1}$ -Zustand, als auch der entsprechende $3a'^{-1}$ -Zustand des H-Akzeptor-Monomers auf einer Femtosekunden-Zeitskala elektronisch zerfallen. Für

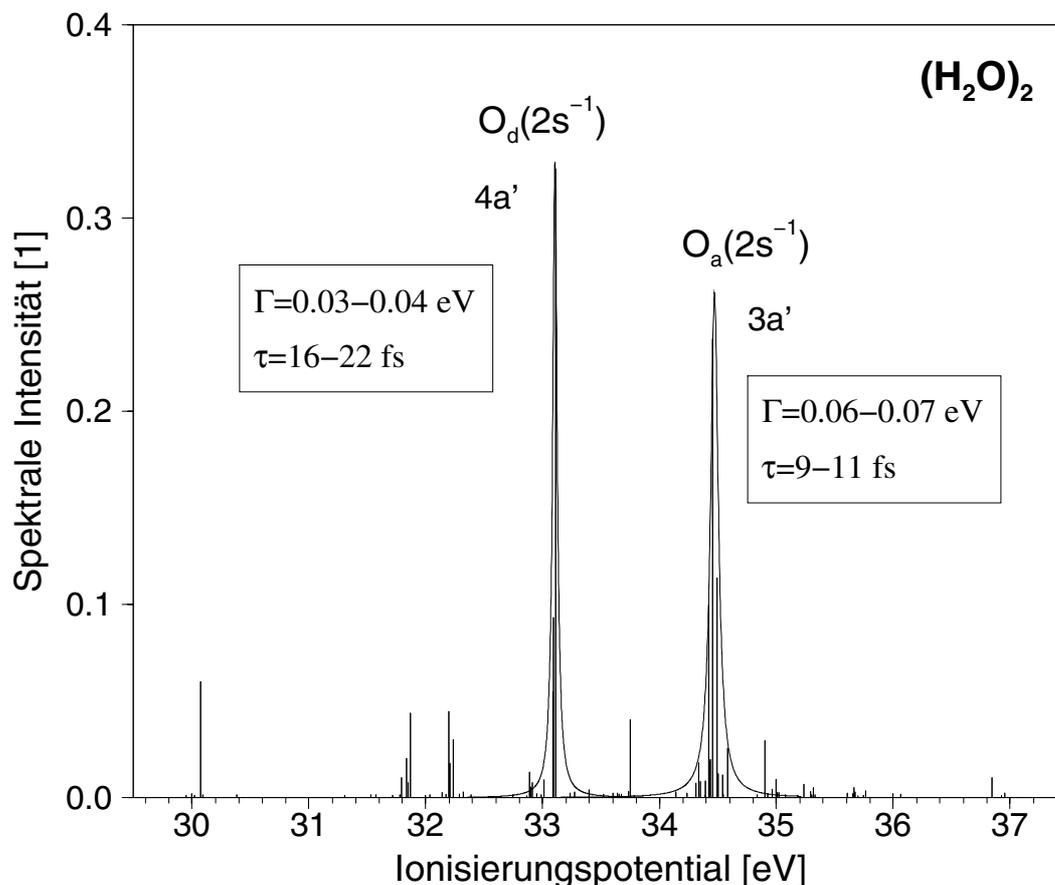


Abbildung 3.9: Abschätzung der Zerfallsbreiten bzw. Lebensdauern der Inner-Valenz-ionisierten $4a'^{-1}$ - und $3a'^{-1}$ -Zustände des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters durch Lorentz-Fit der beiden $\text{O}(2s^{-1})$ -Linienverteilungen höchster spektraler Intensität im berechneten Ionisierungsspektrum (ADC(3)/1p-GF-Verfahren).

den niederenergetischeren Donor-Zustand findet sich eine Lebensdauer im Bereich von ca. 16–22 fs, während der höherenergetische Akzeptor-Zustand eine etwas kürzere Lebensdauer im Bereich von ca. 9–11 fs besitzt. Dieser Trend ist in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass der höherenergetische kationische Zustand eine größere Anzahl offener dikationischer Zerfallskanäle zur Verfügung hat. Obwohl im Rahmen der geschilderten Vorgehensweise nur qualitative Daten für die Lebensdauern der Inner-Valenz-kationischen Zustände zu erwarten sind, wird sich bei der Analyse des elektronischen Zerfalls Inner-Valenz-ionisierter kleiner $(\text{HF})_n$ -Cluster ($n=2-4$) zeigen, dass die aus den diskretisierten Zerfallsverteilungen der berechneten Ionisierungsspektren abgeschätzten Lebensdauern sehr gut mit den Ergebnissen unabhängiger CAP-CI-Berechnungen übereinstimmen (siehe Diskussion in Kapitel 3.3). Aus den abgeschätzten kurzen Lebensdauern der $4a'^{-1}$ - und $3a'^{-1}$ -Zustände lässt sich auf einen äußerst effizienten *intermolekularen* elektronischen Zerfallsprozess im Inner-Valenz-

ionisierten $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Cluster schließen. Dabei liegen die Lebensdauern der Inner-Valenz-ionisierten Clusterzustände im Größenbereich der charakteristischen Lebensdauern durch Auger-Zerfall elektronisch relaxierender Core-ionisierter Zustände.

3.2.2 Elektronischer Zerfall im $(\text{H}_2\text{O})_3$ -Cluster

Nach einer ersten Analyse des elektronischen Zerfalls im Inner-Valenz-ionisierten $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Cluster soll im folgenden die Situation im $(\text{H}_2\text{O})_3$ -Cluster betrachtet werden. Der neutrale $(\text{H}_2\text{O})_3$ -Cluster besitzt eine cyclische Grundzustandsstruktur. In dieser Struktur ist jedes der drei H_2O -Monomere mit seinen beiden Nachbarmonomeren durch je eine intermolekulare H-Brückenbindung verknüpft. Dabei bilden die drei O-Atome der H_2O -Monomere mit den drei H-Brückenatomen einen nahezu planaren Sechsring. Die nicht verbrückten, freien H-Atome von zwei H_2O -Monomeren sind auf eine Seite der Ringebene ausgerichtet; das freie H-Atom des dritten H_2O -Monomers befindet sich zur Verringerung der sterischen Hinderung auf der entgegengesetzten Ringseite. Auf Grund der cyclischen Struktur fungiert im $(\text{H}_2\text{O})_3$ -Cluster jedes H_2O -Monomer sowohl als H-Donor, als auch als H-Akzeptor in jeweils einer seiner beiden H-Brückenbindungen. Während sich die beiden Monomere im $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Cluster in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften durch ihre H-Donor- bzw. H-Akzeptor-Natur deutlich voneinander unterscheiden, lassen sich die drei Monomere im $(\text{H}_2\text{O})_3$ -Cluster als quasi-äquivalente Clustereinheiten betrachten. Abb. 3.10 zeigt die im Rahmen einer *ab-initio* Optimierungsstudie (MP2/aug-cc-pVTZ) von Nielsen et al. ermittelte Struktur des $(\text{H}_2\text{O})_3$ -Clusters mit C_1 -Symmetrie [100]. Diese Struktur des neutralen $(\text{H}_2\text{O})_3$ -Clusters wird in den weiteren Betrachtungen zu Grunde gelegt.

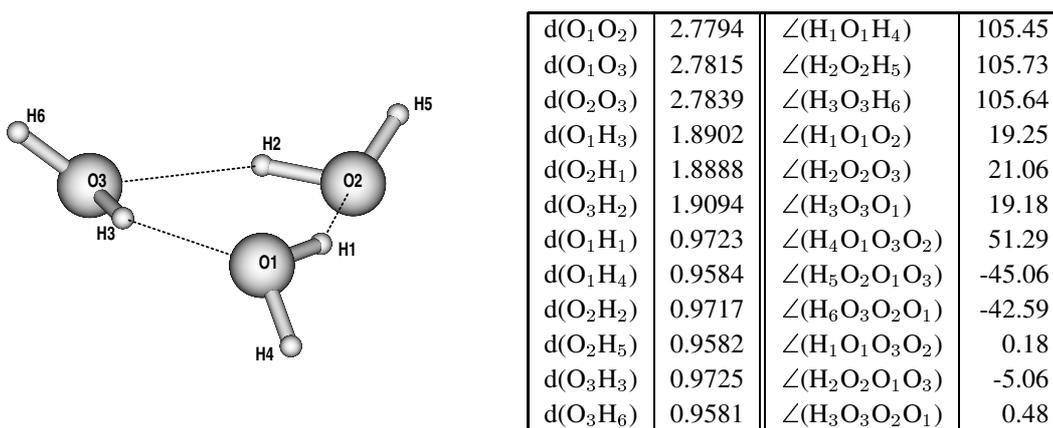


Abbildung 3.10: Cyclische Struktur des neutralen $(\text{H}_2\text{O})_3$ -Clusters im elektronischen Grundzustand nach *ab-initio* Literaturdaten [100] (Bindungslängen in Å, Bindungswinkel in Grad).

In Analogie zur Vorgehensweise beim $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Cluster sollen im folgenden die aus der elektronischen Struktur resultierenden Eigenschaften der Valenz-ionisierten Zustände des

(H₂O)₃-Clusters an Hand des berechneten Ionisierungsspektrums diskutiert werden. Die Analyse der energetischen Voraussetzungen eines elektronischen Zerfalls Valenz-ionisierter Clusterzustände wird durch zusätzliche Betrachtung der ebenfalls berechneten doppelionisierten Zustände des Clusters ermöglicht. Abbildung 3.11 zeigt das mittels ADC(3)/1p-GF-Verfahren berechnete Valenz-Ionisierungsspektrum und die energetische Lage der mittels ADC(2)/2p-GF-Verfahren berechneten doppelionisierten Zustände des (H₂O)₃-Clusters im Vergleich mit der Situation im isolierten H₂O-Molekül. Für die Berechnungen wurde der aug-cc-pVDZ Basissatz verwendet; die Spektren bzw. Zustandsverteilungen des (H₂O)₃-Clusters wurden durch Block-Lanczos-Diagonalisierung der entsprechenden ADC-Matrizen ermittelt.

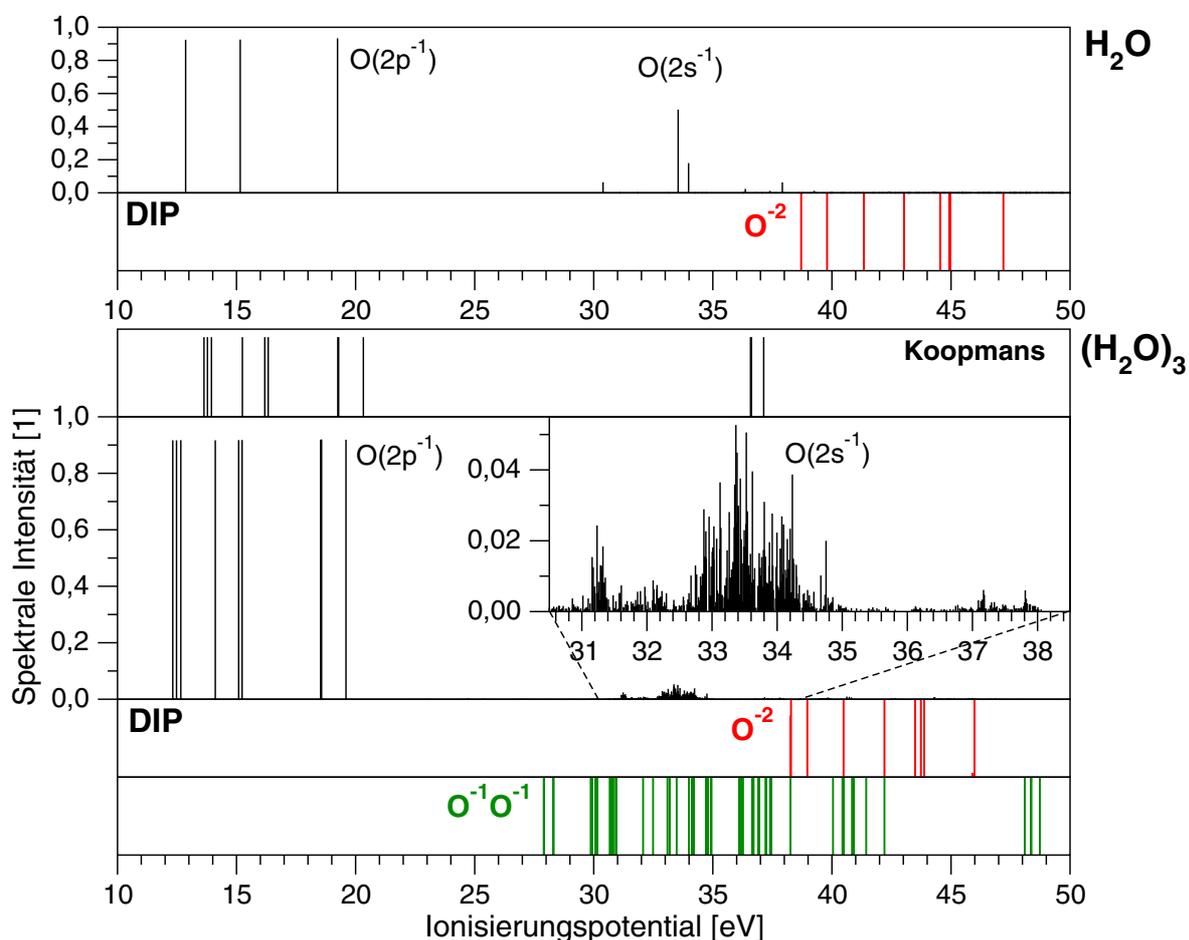


Abbildung 3.11: Valenz-Ionisierungsspektrum und energetische Lage der doppelionisierten Zustände des (H₂O)₃-Clusters im Vergleich mit der Situation im isolierten H₂O-Molekül.

Im äußeren Valenzbereich (IP \approx 12–20 eV) besteht das Ionisierungsspektrum des (H₂O)₃-Clusters aus insgesamt neun Linien. Die entsprechenden spektralen Übergänge resultieren aus der Ionisierung von Elektronen aus den äußeren neun Valenzorbitalen des Clusters. Diese

Valenzorbitale bestehen aus Beiträgen der jeweils drei Molekülorbitale der einzelnen H_2O -Monomere mit dominierendem $\text{O}2p$ -Charakter. Die neun Spektrallinien des äußeren Valenzbereichs lassen sich entsprechend ihrer energetischen Lage drei unterschiedlichen Gruppen zuordnen. Dabei sind die einzelnen Liniengruppen energetisch um die Position des entsprechenden spektralen Übergangs im isolierten H_2O -Molekül angeordnet. Die Liniengruppe mit den niedrigsten Ionisierungspotentialen resultiert aus der Ionisierung von Elektronen aus Molekülorbitalen mit dominierenden, senkrecht zur Ringebene des Clusters orientierten $\text{O}2p$ -Beiträgen. Die geringe intermolekulare Wechselwirkung dieser „ $\text{O}2p$ -Orbitale“ spiegelt sich dabei in der relativ schwachen energetischen Aufspaltung der drei Spektrallinien wieder. Dagegen resultieren die beiden höherenergetischen Liniengruppen aus der Entfernung von Elektronen aus Molekülorbitalen mit dominierenden $\text{O}2p$ -Anteilen in der Ringebene. Die stärkere intermolekulare Wechselwirkung der entlang der Ringebene orientierten Molekülorbitale führt zu einer deutlichen energetischen Aufspaltung der Spektrallinien innerhalb der beiden entsprechenden Liniengruppen. Insgesamt betrachtet liefert das Bild unabhängiger Teilchen (Koopmans Theorem)— wie bereits im Fall des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Systems— eine qualitativ korrekte Beschreibung der elektronischen Struktur im äußeren Valenzbereich des $(\text{H}_2\text{O})_3$ -Clusters.

Im inneren Valenzbereich ($\text{IP} > 30 \text{ eV}$) weist das berechnete Ionisierungsspektrum des $(\text{H}_2\text{O})_3$ -Clusters drastische Abweichungen vom Bild unabhängiger Teilchen auf. An Stelle der nach Koopmans Theorem zu erwartenden drei Spektrallinien— entsprechend einer Ionisierung der Elektronen aus den drei Molekülorbitalen mit dominierenden $\text{O}2s$ -Anteilen— beobachtet man das Auftreten extrem breiter Linienanhäufungen. Dabei besitzen die einzelnen Linien jeweils nur eine geringe spektrale Intensität. So beträgt der für die berechnete Linienintensität (Polstärke) verantwortliche $1h$ -Konfigurationsanteil der kationischen Endzustände des Ionisierungsprozesses maximal 5%. Während sich die Übergänge im Ionisierungsspektrum des isolierten H_2O -Moleküls, sowie des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Cluster im inneren Valenzbereich trotz der Anwesenheit ausgeprägter elektronischer Korrelationseffekte noch in Haupt- und Satellitenlinien unterteilen lassen, erscheint eine solche Klassifizierung im Fall des $(\text{H}_2\text{O})_3$ -Clusters nur noch wenig sinnvoll. Es findet ein kompletter Zusammenbruch des Bilds unabhängiger Teilchen statt. Dabei wird die mit der Ionisierung eines Elektrons verknüpfte spektrale Intensität durch starke elektronische Korrelationseffekte über zahlreiche Linien geringer bis sehr geringer Intensität verteilt. Die Liniendichte für Übergänge mit $1h$ -Konfigurationsanteil $> 0.1\%$ liegt im Bereich von 60–80 Linien/eV. Bei genauerer Betrachtung des inneren Valenzbereichs zeigt sich jedoch eine charakteristische Korrespondenz zwischen der Intensitätsverteilung der spektralen Übergänge im $(\text{H}_2\text{O})_3$ -Cluster und der Linienstruktur im isolierten H_2O -Molekül. Die energetische Lage der Intensitätsmaxima der Linienverteilungen im $(\text{H}_2\text{O})_3$ -Spektrum spiegelt dabei die Linienstruktur im H_2O -Spektrum sehr schön wieder. Abbildung 3.12 zeigt das Ergebnis einer Partitionierung der Linienverteilungen im inneren Valenzbereich des $(\text{H}_2\text{O})_3$ -Spektrums in lokale $1h$ -Konfigurationsbeiträge ($\text{O}2s^{-1}$) der einzelnen H_2O -Monomere ($1h$ -Populationsanalyse).

Im Gegensatz zur Situation im $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Cluster— dort konnten die Übergänge im inneren Valenzbereich des Ionisierungsspektrums jeweils eindeutig der Ionisierung von Elektronen aus lokalisierten Molekülorbitalen der beiden H_2O -Monomere zugeordnet werden— besitzen die Übergänge im Ionisierungsspektrum des $(\text{H}_2\text{O})_3$ -Clusters jeweils lokale $\text{O}2s^{-1}$ -Konfigurationsbeiträge von zwei bzw. teilweise allen drei H_2O -Monomeren. Die Ursache für diesen nicht-lokalen Charakter der spektralen Übergänge und resultierenden kationischen Zustände liegt in der quasi-Äquivalenz der drei H_2O -Monomereinheiten im $(\text{H}_2\text{O})_3$ -Cluster. Diese quasi-Äquivalenz führt zu einer ausgeprägten Mischung der ursprünglichen lokalen Molekülorbitale der isolierten H_2O -Monomere im Clusterverbund und damit zur Ausbildung von $(\text{H}_2\text{O})_3$ -Molekülorbitalen mit delokalisiertem Charakter. Im $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Cluster wird diese Konfigurationsmischung der lokalen H_2O -Molekülorbitale durch deren energetische Separation als Folge der H-Donor- bzw. H-Akzeptor-Natur der Monomere verhindert (siehe Abb. 3.4). Wie bereits im Fall des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters lässt sich im inneren Valenzbereich des $(\text{H}_2\text{O})_3$ -Spektrums die Ausbildung von Linienclustern— d.h. einer Anhäufung von Spektrallinien geringer Intensität um eine oder mehrere Linien größerer Intensität— beobachten. Dieses Phänomen kann wiederum als deutliches Indiz für das Auftreten eines elektronischen Zerfalls der Inner-Valenz-ionisierten Zustände des $(\text{H}_2\text{O})_3$ -Clusters angesehen werden (siehe Diskussion in Kapitel 3.2.1).

Zur Klärung der energetischen Voraussetzungen eines elektronischen Zerfalls der kationischen Endzustände einer Inner-Valenz-Ionisierung sollen im folgenden die dikationischen Zustände des $(\text{H}_2\text{O})_3$ -Clusters analysiert werden. Die berechneten energetischen Lagen und die mittels $2h$ -Populationsanalyse bestimmte räumliche Verteilung der beiden Lochladungen der dikationischen Zustände des $(\text{H}_2\text{O})_3$ -Clusters sind in Abb. 3.11 dargestellt. Ein Vergleich der energetischen Lage der kationischen und dikationischen Zustände des $(\text{H}_2\text{O})_3$ -Clusters in Abb. 3.11 zeigt deutlich, dass— in Analogie zur Situation im $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Cluster— die Inner-Valenz-kationischen Zustände des $(\text{H}_2\text{O})_3$ -Clusters im Zustandskontinuum oberhalb der Doppelionisierungsschwelle von ca. 28 eV liegen. Es handelt sich somit um elektronische Resonanzzustände. Damit ist die energetische Voraussetzung für einen elektronischen Zerfall der Inner-Valenz-ionisierten Zustände in doppelionisierte, dikationische Endzustände im Fall des $(\text{H}_2\text{O})_3$ -Clusters eindeutig erfüllt. Die Analyse der räumlichen Ladungsverteilung in den Valenz-dikationischen Zuständen des $(\text{H}_2\text{O})_3$ -Clusters mittels $2h$ -Populationsanalyse zeigt deutlich die ausgeprägte Lokalisierung der beiden Lochladungen entweder an benachbarten Monomereinheiten (*two-site*-Zustände), oder an der selben Monomereinheit (*one-site*-Zustände). Als hinreichend niederenergetische Endzustände eines elektronischen Zerfalls der Inner-Valenz-kationischen Zustände des $(\text{H}_2\text{O})_3$ -Clusters stehen jedoch ausschließlich Valenz-dikationische *two-site*-Zustände zur Verfügung. Im relevanten Energiebereich der am stärksten populierte Inner-Valenz-kationischen Zustände bis zu einem Ionisierungspotential von ca. 35 eV finden sich insgesamt 18 *two-site*-Zustände als potentielle Zerfallskanäle. Wie bereits beim $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Cluster ausführlich diskutiert, ist die im Vergleich zum isolierten H_2O -Molekül drastische Absenkung der Doppelionisie-

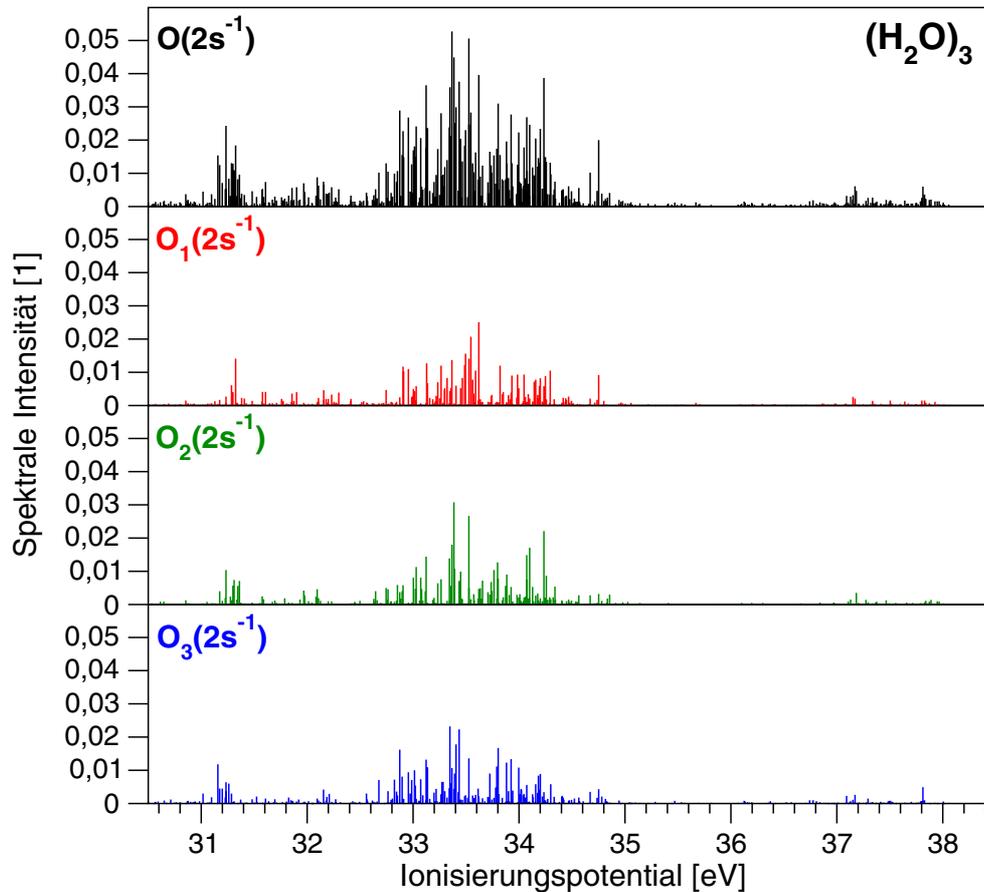


Abbildung 3.12: Zerlegung der spektralen Intensität der Linienverteilungen im inneren Valenzbereich des $(\text{H}_2\text{O})_3$ -Ionisierungsspektrums in lokale Konfigurationsbeiträge ($\text{O}2s^{-1}$) der einzelnen H_2O -Monomereinheiten mittels $1h$ -Populationsanalyse.

rungsschwelle im $(\text{H}_2\text{O})_3$ -Cluster um ca. 10 eV eine Folge der verringerten Coulomb-Abstoßung der auf benachbarte Monomereinheiten verteilten beiden positiven Ladungen. Dikationische *one-site*-Zustände treten— in Analogie zur Situation im isolierten H_2O -Molekül— auf Grund der starken Coulomb-Abstoßung der beiden am selben Monomer lokalisierten Lochladungen erst oberhalb einer Doppelsonisierungsschwelle von ca. 38 eV auf. Diese *one-site*-Zustände stehen für den elektronischen Zerfall der im Rahmen einer Inner-Valenz-Ionisierung des $(\text{H}_2\text{O})_3$ -Clusters populierte kationischen Zustände als Endzustände nicht zur Verfügung. Daraus lässt sich— wie bereits im Fall des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters— ein *intermolekularer* Zerfallsmechanismus für die Inner-Valenz-kationischen Zustände des $(\text{H}_2\text{O})_3$ -Clusters ableiten. Im Unterschied zur Situation im $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Cluster mit vollständig lokalisierten Resonanzzuständen besitzen die Inner-Valenz-kationischen Ausgangszustände eines elektronischen Zerfalls im $(\text{H}_2\text{O})_3$ -Cluster auf Grund ihrer teilweisen Delokalisierung jedoch bereits partiell intermolekularen Charakter. Der intermolekulare Charakter des Zerfallsprozesses beruht deshalb im Fall des $(\text{H}_2\text{O})_3$ -Clusters nicht allein auf der inter-

molekularen Natur der Kopplungsmatrixelemente zwischen Ausgangszustand und Zerfallskanälen, sondern zu einem Teil auch auf der bereits intermolekularen Natur der Inner-Valenz-kationischen Ausgangszustände.

Nach erfolgtem Nachweis der energetischen Voraussetzungen eines elektronischen Zerfalls der Inner-Valenz-kationischen Zustände im $(\text{H}_2\text{O})_3$ -Cluster stellt sich die Frage nach der Effizienz des Zerfallsprozesses bzw. der entsprechenden Lebensdauer der elektronischen Resonanzzustände. Eine Abschätzung der Lebensdauer aus der Breite der Zerfallsverteilungen— in Analogie zur Vorgehensweise bei der Analyse des Zerfalls im $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Cluster— ist im Fall des $(\text{H}_2\text{O})_3$ -Clusters auf der Basis der durchgeführten *ab-initio* Berechnungen leider nicht möglich. Verhindert wird die Analyse der Zerfallsbreiten durch den äußerst stark ausgeprägten Zusammenbruch des Bilds unabhängiger Teilchen im inneren Valenzbereich des $(\text{H}_2\text{O})_3$ -Ionisierungsspektrums. So lässt die im Vergleich zur Situation im $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Cluster beobachtete enorme Breite und Dichte der Linienverteilungen im $(\text{H}_2\text{O})_3$ -Spektrum zwar einerseits auf einen äußerst effizienten Zerfall der elektronischen Resonanzzustände schließen, verhindert andererseits aber eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Linien zu spezifischen Zerfallsverteilungen. Als besonders problematisch für die Analyse der einander überlagernden Linienverteilungen erweist sich zudem die fehlende räumliche Symmetrie des $(\text{H}_2\text{O})_3$ -Clusters (C_1 -Punktgruppe). Diese verhindert die Möglichkeit einer Komplexitätsreduktion der Linienverteilungen durch die Klassifizierung in Liniengruppen gleicher Symmetrie. Zudem wächst der Aufwand der *ab-initio* Berechnungen auf Grund der fehlenden Partitionierungsmöglichkeit des Zustandsraums im Vergleich zur Berechnung eines gleich großen molekularen Systems mit höherer Symmetrie enorm an. Außerdem wird die Konvergenz der im Rahmen des ADC(3)/1p-GF-Verfahrens verwendeten Block-Lanczos-Diagonalisierungsroutine auf die einzelnen Linien geringer spektraler Intensität innerhalb der dichten Linienverteilungen zusätzlich erschwert. Betrachtet man die Situation abschließend unter rein qualitativen Gesichtspunkten, so spricht das Auftreten äußerst dichter Linienverteilungen im inneren Valenzbereich des Ionisierungsspektrums bei gleichzeitiger Verfügbarkeit von ca. 18 dikationischen *two-site*-Zerfallsendzuständen für einen im Vergleich zur Situation im $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Cluster nochmals deutlich effizienteren elektronischen Zerfall der Inner-Valenz-kationischen Zustände im $(\text{H}_2\text{O})_3$ -Cluster. Eine indirekte Bestätigung erfährt diese qualitative Interpretation bei der quantitativen Analyse der Lebensdauern Inner-Valenz-ionisierter Zustände in den strukturell nahe verwandten $(\text{HF})_n$ -Clustern ($n=2,3$) in Kapitel 3.3.

3.3 Elektronischer Zerfall Inner-Valenz-ionisierter Zustände der $(\text{HF})_n$ -Cluster ($n=2-4$)

3.3.1 Die $(\text{HF})_n$ -Cluster ($n=2-4$)

In Kapitel 3.2 wurde am Beispiel der $(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster ($n=2,3$) exemplarisch ein neuartiger elektronischer Zerfallsprozess Inner-Valenz-ionisierter Zustände in schwach gebundenen Molekülclustern aufgezeigt. Diese Untersuchungen sollen im folgenden mit der Betrachtung kleiner HF-Cluster auf eine weitere Klasse H-verbrückter Cluster ausgedehnt werden. Ein Vorteil der Betrachtung der HF-Cluster liegt in den im Vergleich zu den H_2O -Clustern einfacheren Strukturen der HF-Cluster bei analogem Strukturprinzip. Durch die vergleichsweise einfachen, symmetrischen Strukturen der HF-Cluster wird die Berechnung und Analyse des elektronischen Zerfalls der Inner-Valenz-ionisierten Clusterzustände erleichtert. Dies ermöglicht unter anderem eine Ausweitung der bisher nur im Fall des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters erfolgten Abschätzung der Lebensdauer der elektronischen Resonanzzustände auf Cluster mit mehr als zwei Monomereinheiten. Eine Übersicht der Studien zum elektronischen Zerfall Inner-Valenz-ionisierter $(\text{HF})_n$ -Cluster findet sich in Ref. [67].

Neben den H_2O -Clustern gehören die HF-Cluster zu den am intensivsten erforschten H-verbrückten Systemen. Die HF-Cluster sind— nicht zuletzt auf Grund ihrer relativ einfachen, symmetrischen Strukturen— beliebte Modellsysteme für die theoretische Analyse der Eigenschaften von H-Brückenbindungen. Allerdings beschränken sich alle bisherigen Studien der HF-Cluster ausschließlich auf die Analyse der Strukturen und Eigenschaften der neutralen Cluster im elektronischen Grundzustand. Die Grundzustandsstrukturen der kleinen $(\text{HF})_n$ -Cluster ($n=2-8$) wurden mittels *ab-initio* Verfahren berechnet und soweit verfügbar mit experimentell ermittelten Strukturdaten— vor allem aus Rotations-Schwingungsspektroskopischen Messungen— verglichen [101–106]. Für den kleinsten und besonders gründlich erforschten $(\text{HF})_2$ -Cluster ergibt sich in guter Übereinstimmung von experimentellen [107] und *ab-initio* Daten [101] eine leicht gewinkelte, offenkettige Struktur mit C_s -Symmetrie. Eine vergleichende Übersicht der verfügbaren theoretischen und experimentellen Daten zum $(\text{HF})_2$ -Cluster findet sich in Referenz [108]. Wie bereits beim $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Cluster fungiert auch im $(\text{HF})_2$ -Cluster eines der HF-Monomere als H-Donor, das andere HF-Monomer entsprechend als H-Akzeptor in der intermolekularen H-Brückenbindung. Die größeren HF-Cluster mit 3–8 HF-Monomeren besitzen nach *ab-initio* Berechnungen cyclische Grundzustandsstrukturen mit C_n -Drehachse [106]. Dabei ist jedes der symmetrieäquivalenten HF-Monomere im Cluster gleichzeitig als H-Donor und als H-Akzeptor an zwei intermolekularen H-Brückenbindungen beteiligt. Im Gegensatz zu den H_2O -Clustern existieren in den cyclischen HF-Clustern keine freien, d.h. nicht an H-Brückenbindungen beteiligten H-Atome. Während die kleineren Cluster mit 3–5 Monomeren planare Strukturen besitzen, sind die größeren Cluster mit 6–8 Monomeren leicht gewellt. Insgesamt sind

die Systeme gegenüber einer Auslenkung aus der planaren Anordnung relativ wenig starr (*floppy systems*). Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Grundzustandsstrukturen der $(\text{HF})_n$ -Cluster ($n=2-4$) sind in Abbildung 3.13 dargestellt.

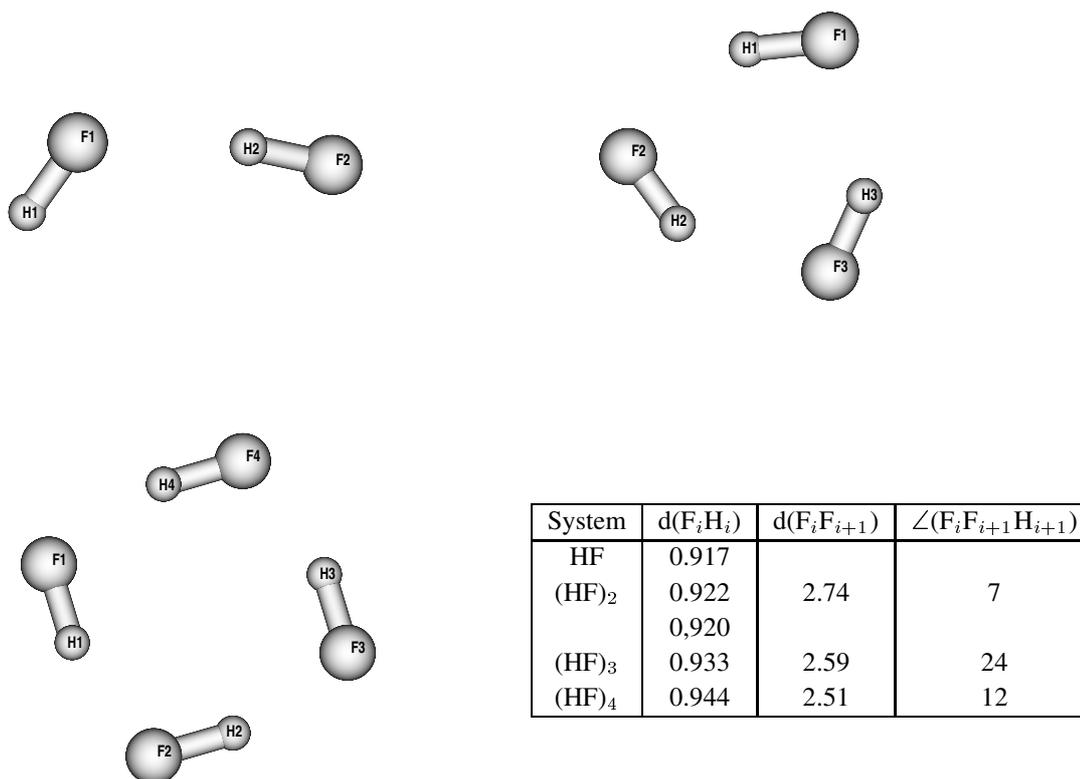


Abbildung 3.13: Grundzustandsstrukturen der neutralen $(\text{HF})_n$ -Cluster ($n=2-4$) nach *ab-initio* Literaturdaten von Maerker et al. [105]. Zum Vergleich wurde der experimentell ermittelte Bindungsabstand des isolierten HF-Moleküls aufgeführt [109] (Bindungslängen in Å, Bindungswinkel in Grad).

3.3.2 Energetische Voraussetzungen eines elektronischen Zerfalls Inner-Valenz-ionisierter Zustände der $(\text{HF})_n$ -Cluster ($n=2-4$)

In Analogie zur Vorgehensweise bei der Betrachtung der $(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster ($n=2, 3$) soll die Möglichkeit eines elektronischen Zerfalls in den Valenz-ionisierten $(\text{HF})_n$ -Clustern ($n=2-4$) an Hand der berechneten Ionisierungsspektren, bzw. dem Vergleich der energetischen Lage der Valenz-kationischen und dikationischen Zustände analysiert werden. Die Abbildungen 3.14 und 3.15 zeigen die mittels ADC(3)/1p-GF-Verfahren berechneten Valenz-Ionisierungsspektren zusammen mit den mittels ADC(2)/2p-GF-Verfahren berechneten di-

kationischen Zuständen der $(\text{HF})_n$ -Cluster ($n=2-4$) im Vergleich mit der Situation im isolierten HF-Monomer. Für alle *ab-initio* Berechnungen wurde der aug-cc-pVDZ Basissatz verwendet.

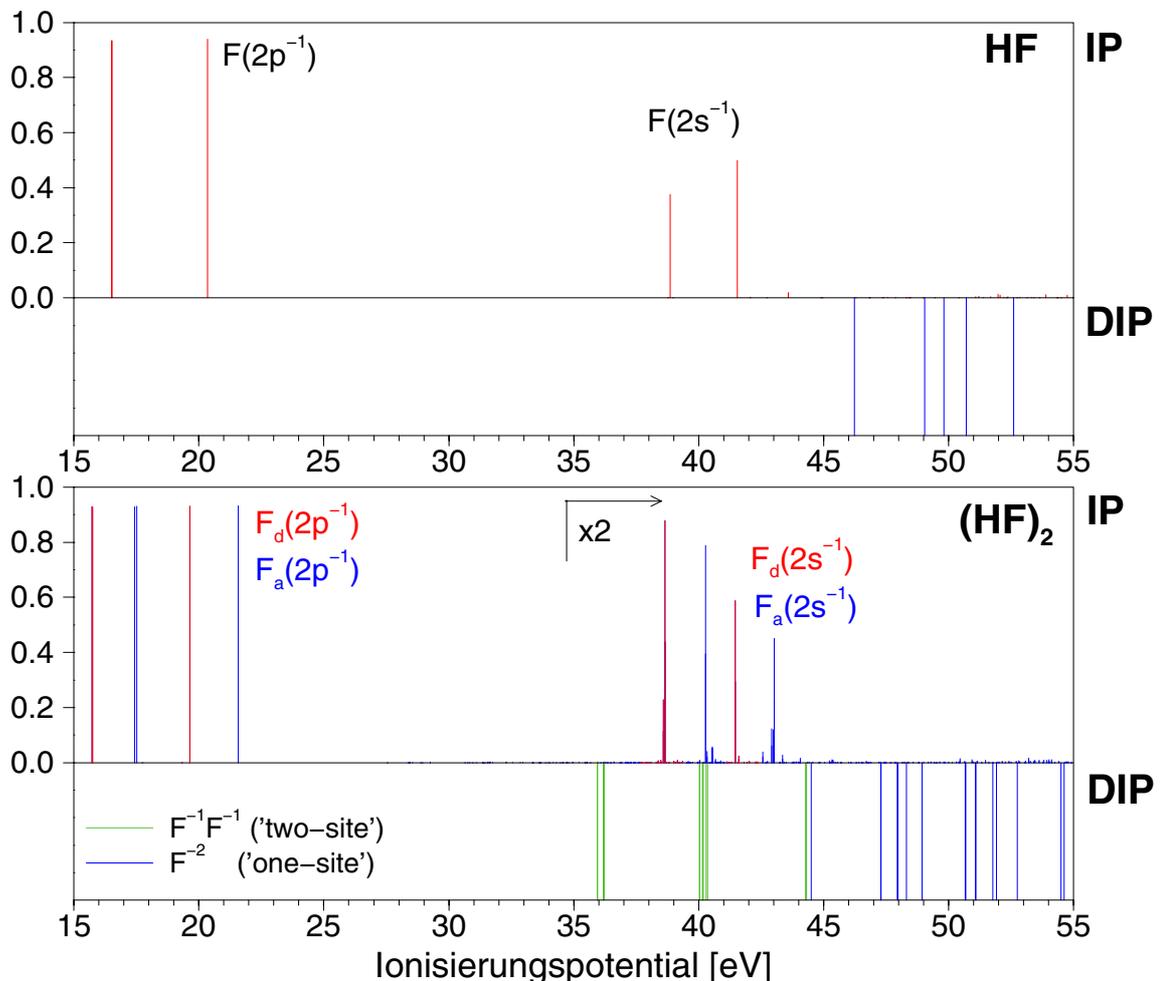


Abbildung 3.14: Valenz-Ionisierungsspektren und energetische Lagen der dikationischen Zustände der $(\text{HF})_n$ -Cluster ($n=2-4$) im Vergleich mit der Situation im isolierten HF-Molekül (Teil 1).

Das Ionisierungsspektrum des HF-Monomers wurde bereits in Kapitel 2.2 ausführlich diskutiert (siehe Abb. 2.1). Der äußere Valenzbereich des HF-Ionisierungsspektrums ($\text{IP} \approx 16-21$ eV) besteht aus zwei Linien, entsprechend der Ionisierung von Elektronen aus den beiden äußeren Valenzorbitalen 1π und 3σ . Das Bild unabhängiger Teilchen gilt hier in guter Näherung. Im inneren Valenzbereich des HF-Ionisierungsspektrums ($\text{IP} \approx 36-45$ eV) beobachtet man statt des im Rahmen des Bilds unabhängiger Teilchen erwarteten einzelnen Übergangs—entsprechend der Ionisierung eines Elektrons aus dem inneren Valenzorbital 2σ mit dominierendem $F2s$ -Charakter—eine Verteilung der spektralen Intensität auf zwei Linien mit jeweils 40–60 % der 2σ -Intensität, sowie mehrere Satellitenlinien mit äußerst gering-

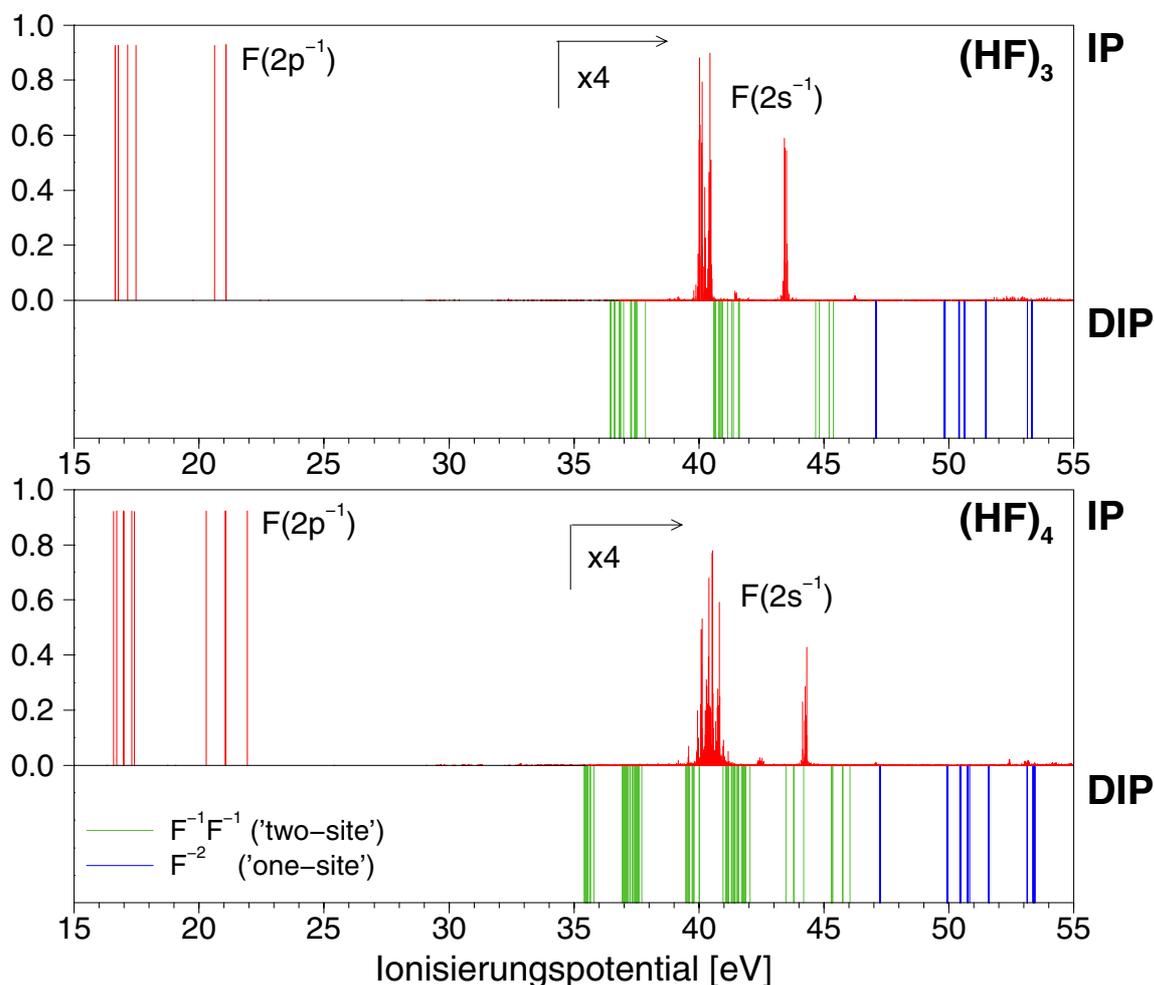


Abbildung 3.15: Valenz-Ionisierungsspektren und energetische Lagen der dikationischen Zustände der $(\text{HF})_n$ -Cluster ($n=2-4$) im Vergleich mit der Situation im isolierten HF-Molekül (Teil 2).

ger spektraler Intensität. Wie bereits im Fall des H_2O -Moleküls bricht das Bild unabhängiger Teilchen auch im inneren Valenzbereich des Ionisierungsspektrums des isoelektronischen HF-Moleküls zusammen. Vergleicht man die energetische Lage der Valenz-kationischen Endzustände eines Ionisierungsprozesses im HF-Molekül mit der Lage der doppelionisierten dikationischen Zustände (siehe Abb. 3.14), so zeigt sich, dass alle Valenz-kationischen Zustände deutlich unterhalb der Doppelionisierungsschwelle von ca. 46 eV liegen. Ein elektronischer Zerfall der Valenz-kationischen Zustände ist im isolierten HF-Molekül energetisch nicht möglich.

Das Ionisierungsspektrum des $(\text{HF})_2$ -Clusters in Abb. 3.14 weist auf Grund der ähnlichen Struktur der $(\text{HF})_2$ - und $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Systeme— beide Cluster besitzen eine offenkettige Anordnung der zwei Monomere mit H-Donor- bzw. H-Akzeptor-Funktion in der intermole-

kularen H-Brückenbindung— deutliche Parallelen zum Ionisierungsspektrum des isoelektronischen $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters auf. Wie im Fall des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters lässt sich die Grundstruktur des Ionisierungsspektrums des $(\text{HF})_2$ -Clusters als Überlagerung der Beiträge der beiden HF-Monomere interpretieren. Auf Grund der Wechselwirkung zwischen den Monomeren sind die spektralen Übergänge der HF-Monomere im Clusterverbund gegenüber der Lage der entsprechenden Spektrallinien im isolierten HF-Molekül energetisch verschoben. Dabei werden die aus der Ionisierung von Elektronen am H-Donor-Monomer (H-Akzeptor-Monomer) resultierenden Spektrallinien zu niedrigeren (höheren) Energien verschoben. Die Aufspaltung zwischen den H-Donor- und H-Akzeptor-Linien beträgt ca. 1.5–2.0 eV. Durch die mit einer Reduktion der Symmetrie verbundene Einbettung der HF-Moleküle in den Clusterverbund (C_s -Symmetrie) findet im äußeren Valenzbereich des $(\text{HF})_2$ -Ionisierungsspektrums eine zusätzliche schwächere Aufspaltung des entarteten 1π -Übergangs des isolierten HF-Moleküls ($C_{\infty v}$ -Symmetrie) statt. Insgesamt besteht der äußere Valenzbereich ($\text{IP} \approx 15-23$ eV) des $(\text{HF})_2$ -Ionisierungsspektrums aus sechs Linien, entsprechend der Ionisierung von Elektronen aus den äußeren sechs Valenzorbitalen des Clusters. Das Bild unabhängiger Teilchen gilt im äußeren Valenzbereich des $(\text{HF})_2$ -Clusters in guter Näherung.

Wie bereits im isolierten HF-Molekül findet im inneren Valenzbereich des Ionisierungsspektrums des $(\text{HF})_2$ -Clusters ein Zusammenbruch des Bilds unabhängiger Teilchen statt. Der innere Valenzbereich ($\text{IP} \approx 38-45$ eV) des $(\text{HF})_2$ -Ionisierungsspektrums besteht aus einer Überlagerung der jeweils zwei charakteristischen $F2s$ -Linien der beiden HF-Monomere. Dabei sind die aus der Ionisierung von Elektronen aus den lokalisierten $F2s$ -artigen Inner-Valenz-Orbitalen resultierenden Spektrallinien auf Grund der Wechselwirkung zwischen den Monomeren um ca. 2 eV gegeneinander verschoben. Im Gegensatz zum Ionisierungsspektrum des isolierten HF-Moleküls beobachtet man im $(\text{HF})_2$ -Ionisierungsspektrum— wie schon im Fall des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters— das Auftreten von dichten Linienverteilungen um die Positionen der dominierenden Inner-Valenz-Übergänge des H-Donor-Monomers bei ca. 38.6 und 41.5 eV bzw. des H-Akzeptor-Monomers bei ca. 40.3 und 43.0 eV. Eine Betrachtung der relativen energetischen Lagen der Inner-Valenz-kationischen und Valenz-dikationischen Zustände des $(\text{HF})_2$ -Clusters in Abb. 3.14 zeigt die Analogie zur Situation im $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Cluster auf. Im Vergleich zum isolierten HF-Molekül wird die Doppelionisierungsschwelle im $(\text{HF})_2$ -Cluster um ca. 10 eV abgesenkt. Verantwortlich für diese drastische Absenkung der Doppelionisierungsschwelle ist wiederum die Verringerung der Coulomb-Abstoßung zwischen den zwei Lochladungen der dikationischen *two-site*-Zustände durch Verteilung der Lochladungen über die beiden benachbarten HF-Monomereinheiten. Auf Grund dieser niedrigen Doppelionisierungsschwelle der dikationischen *two-site*-Zustände von ca. 36 eV existieren im $(\text{HF})_2$ -Cluster dikationische Zustände mit Energien unterhalb der energetischen Lage der Inner-Valenz-kationischen Zustände. Die Inner-Valenz-kationischen Zustände des $(\text{HF})_2$ -Clusters sind elektronische Resonanzen. Dikationische *one-site*-Zustände mit lokalisierten Lochladungen an jeweils einem HF-Monomer treten

erst ab einer Doppelionisierungsschwelle von ca. 44.5 eV auf; sie stehen für einen elektronischen Zerfall der Inner-Valenz-kationischen Zustände des $(\text{HF})_2$ -Clusters energetisch nicht zur Verfügung. Ein durch Photoionisierung erzeugter Inner-Valenz-kationischer $F2s^{-1}$ -Zustand mit lokalisierter Lochladung an einem der beiden HF-Monomere zerfällt somit nach einem *intermolekularen* Zerfallsmechanismus in dikationische *two-site*-Endzustände mit jeweils einer lokalisierten Lochladung an beiden Monomereinheiten. Eine Abschätzung der Lebensdauern der Inner-Valenz-kationischen Resonanzzustände aus der Breite der Linienverteilungen im berechneten Ionisierungsspektrum erfolgt an späterer Stelle (siehe Abb. 3.17).

Abbildung 3.15 zeigt das berechnete Ionisierungsspektrum des $(\text{HF})_3$ -Clusters mit planarer, cyclischer Anordnung der HF-Monomere (C_{3h} -Symmetrie). Im äußeren Valenzbereich ($IP \approx 16\text{--}22$ eV) des Spektrums finden sich— in Übereinstimmung mit dem Bild unabhängiger Teilchen— insgesamt sechs Linien, entsprechend der Ionisierung von Elektronen aus den neun äußeren Valenzorbitalen des $(\text{HF})_3$ -Clusters. Diese neun Clusterorbitale resultieren aus der Linearkombination der 3σ - bzw. 1π -Orbitale der drei symmetrieäquivalenten, miteinander wechselwirkenden HF-Monomere. Auf Grund der C_{3h} -Symmetrie des $(\text{HF})_3$ -Clusters sind sechs der neun Clusterorbitale energetisch jeweils paarweise entartet. Im Vergleich zur relativ großen energetischen Separation der 3σ - und 1π -Orbitale des isolierten HF-Moleküls ist die durch die Wechselwirkung der Monomere im Cluster verursachte zusätzliche energetische Aufspaltung der Clusterorbitale gering. Die spektrale Umhüllende des $(\text{HF})_3$ -Ionisierungsspektrums entspricht daher der Struktur eines „verbreiterten“ HF-Monomerspektrums.

Im Rahmen des Bilds unabhängiger Teilchen erwartet man für den inneren Valenzbereich des $(\text{HF})_3$ -Ionisierungsspektrums zwei energetisch nur geringfügig separierte spektrale Übergänge. Diese spektralen Übergänge resultieren aus der Ionisierung von Elektronen aus den drei durch die schwache intermolekulare Wechselwirkung der $F2s$ -artigen Molekülorbitale der HF-Monomere entstanden Inner-Valenz-Clusterorbitalen. Auf Grund der C_{3h} -Symmetrie des $(\text{HF})_3$ -Clusters mit symmetrieäquivalenten HF-Monomereinheiten sind zwei der insgesamt drei Inner-Valenz-Orbitale energetisch entartet. Der innere Valenzbereich des unter Berücksichtigung elektronischer Korrelationseffekte berechneten $(\text{HF})_3$ -Ionisierungsspektrums ähnelt in seiner Grobstruktur stark der Struktur des Ionisierungsspektrums des isolierten HF-Moleküls. Allerdings beobachtet man im inneren Valenzbereich des $(\text{HF})_3$ -Spektrum statt der zwei dominierenden $F2s$ -Übergänge des HF-Monomerspektrums das Auftreten extrem breiter Linienverteilungen mit hohen Zustandsdichten. Bei genauerer Analyse des inneren Valenzbereichs des $(\text{HF})_3$ -Spektrums (siehe Abb. 3.18) zeigt sich jedoch, dass die beiden breiten Linienverteilungen mit Ionisierungspotentialen im Bereich von ca. 40 eV bzw. 43.5 eV jeweils aus einer Überlagerung von zwei Linienverteilungen bestehen. Die Unterscheidung der Beiträge zu den einzelnen Linienverteilungen wird durch die unterschiedliche Symmetriedarstellung (A' bzw. E') der kationischen End-

zustände ermöglicht. Dabei resultiert die Linienverteilung mit höherem (niedrigerem) Ionisierungspotential aus der Ionisierung von Elektronen aus dem nicht entarteten (den beiden entarteten) Inner-Valenz-Orbital(en) des (HF)₃-Clusters. Die enorme Breite der einzelnen Linienverteilungen ist ein deutliches Indiz für das Auftreten eines im Vergleich zur Situation im (HF)₂-Cluster nochmals deutlich effizienteren elektronischen Zerfalls der Inner-Valenz-ionisierten Zustände des (HF)₃-Clusters. Ein Vergleich der relativen energetischen Lage der Inner-Valenz-kationischen Zustände und der Doppelionisierungsschwelle bestätigt die Möglichkeit eines elektronischen Zerfalls im (HF)₃-Clusters. Alle Inner-Valenz-kationischen Zustände des (HF)₃-Clusters liegen deutlich oberhalb der Doppelionisierungsschwelle von ca. 36.5 eV. Wie in allen bisher betrachteten schwach gebundenen Molekülclustern stehen auch im (HF)₃-Cluster ausschließlich dikationische *two-site*-Zustände als potentielle Endzustände eines elektronischen Zerfalls der Inner-Valenz-kationischen Clusterzustände zur Verfügung. Auf Grund der starken Coulomb-Abstoßung der auf der selben Monomereinheit lokalisierten Lochladungen liegen die dikationischen *one-site*-Zustände mit einer *one-site*-Doppelionisierungsschwelle von ca. 47 eV energetisch deutlich oberhalb der Inner-Valenz-kationischen Zustände; sie stehen als Endzustände eines elektronischen Zerfalls der Inner-Valenz-kationischen Zustände nicht zur Verfügung. Durch die Erhöhung der Anzahl der Monomereinheiten— im cyclischen (HF)₃-Cluster hat jedes HF-Monomer zwei Nachbarmonomere— sind im (HF)₃-Cluster gegenüber der Situation im (HF)₂-Cluster mit nur jeweils einer benachbarten Monomereinheit mehr dikationische *two-site*-Zustände als potentielle Zerfallsendzustände vorhanden. Diese Tatsache lässt einen effizienteren Zerfall der Inner-Valenz-kationischen Zustände des (HF)₃-Clusters gegenüber den entsprechenden Resonanzzuständen des (HF)₂-Cluster vermuten. Diese Vermutung wird durch eine Abschätzung der Lebensdauern der Inner-Valenz-kationischen Resonanzzustände des (HF)₃-Clusters aus der Breite der Linienverteilungen im Ionisierungsspektrum bestätigt. Die Diskussion der Lebensdauerabschätzung erfolgt an späterer Stelle (siehe Abb. 3.18).

Das Ionisierungsspektrum des planaren, cyclischen (HF)₄-Clusters (C_{4h}-Symmetrie) (siehe Abb. 3.15) hat eine sehr ähnliche Struktur wie das Ionisierungsspektrum des (HF)₃-Clusters. Der Grund für diese weitgehende Übereinstimmung der Ionisierungsspektren liegt in der Strukturanalogie der neutralen Grundzustände der beiden HF-Cluster mit jeweils symmetrieäquivalenten Monomereinheiten. Der äußere Valenzbereich (IP≈16–23 eV) des (HF)₄-Ionisierungsspektrums besteht aus neun Linien, entsprechend der Ionisierung von Elektronen aus den 12 äußeren Valenzorbitalen des Clusters. Wie im (HF)₃-Cluster ist die gegenüber der Anzahl an Valenzorbitalen reduzierte Anzahl von spektralen Übergängen im (HF)₄-Ionisierungsspektrum eine Folge der durch die C_{4h}-Symmetrie des Clusters verursachten paarweisen Entartung von sechs Orbitalen. Der innere Valenzbereich (IP≈38–45 eV) des (HF)₄-Ionisierungsspektrums wird— in Analogie zur Situation im Ionisierungsspektrum des (HF)₃-Clusters— durch das Auftreten von sehr breiten, dichten Linienverteilungen im energetischen Bereich der beiden dominierenden Linien

des HF-Monomerspektrums charakterisiert. Dabei bestehen die beiden Linienanhäufungen ($IP \approx 40$ eV, $IP \approx 44$ eV) jeweils aus einer Überlagerung von drei Linienverteilungen, entsprechend der Ionisierung von Elektronen aus den vier Inner-Valenz-Orbitalen des $(\text{HF})_4$ -Clusters. Das Auftreten von drei Linienverteilungen ist wiederum eine Folge der Entartung von zwei der vier Clusterorbitale. Die relative energetische Lage der Inner-Valenz-kationischen und Valenz-dikationischen Zustände des $(\text{HF})_4$ -Clusters weist ebenfalls deutliche Parallelen zur Situation im $(\text{HF})_3$ -Cluster auf. Die im Vergleich zum $(\text{HF})_3$ -Cluster nochmals geringfügig abgesenkte Doppelsonionierungsschwelle der dikationischen *two-site*-Zustände von ca. 35.5 eV liegt deutlich unterhalb der energetischen Lage der Inner-Valenz-kationischen Zustände. Ein elektronischer Zerfall der Inner-Valenz-kationischen Zustände in dikationische *two-site*-Zustände ist energetisch möglich. Die Doppelsonionierungsschwelle der dikationischen *one-site*-Zustände bleibt auf Grund ihrer lokalen Natur gegenüber dem Wert im $(\text{HF})_3$ -Cluster nahezu unverändert. Ein elektronischer Zerfall der Inner-Valenz-kationischen Zustände in dikationische *one-site*-Zustände ist energetisch nicht möglich. Durch die Erhöhung der Monomeranzahl im $(\text{HF})_4$ -Cluster gegenüber der Monomeranzahl im $(\text{HF})_3$ -Cluster vergrößert sich auch die Anzahl der energetisch verfügbaren dikationischen *two-site*-Zerfallsendzustände im $(\text{HF})_4$ -Cluster. Auf einen gegenüber der Situation im $(\text{HF})_3$ -Cluster nochmals leicht verstärkten elektronischen Zerfall der Inner-Valenz-kationischen Zustände des $(\text{HF})_4$ -Clusters deuten die etwas breiter erscheinenden Linienverteilungen im $(\text{HF})_4$ -Ionisierungsspektrum hin. Jedoch ist die Änderung der Breite der Zerfallsverteilungen beim Übergang vom $(\text{HF})_3$ - zum $(\text{HF})_4$ -Cluster deutlich geringer, als beim entsprechenden Übergang vom $(\text{HF})_2$ - zum $(\text{HF})_3$ -Cluster. Eine verlässliche Abschätzung der Lebensdauer der elektronischen Resonanzzustände im $(\text{HF})_4$ -Cluster ist im Gegensatz zu den kleineren $(\text{HF})_2$ - und $(\text{HF})_3$ -Clustern mit den vorhandenen *ab-initio* Daten nicht möglich. Auf Grund der Größe des $(\text{HF})_4$ -Clusters konnte nur eine näherungsweise Diagonalisierung (Block-Lanczos) der im Rahmen des ADC(3)/1p-GF-Verfahrens zur Berechnung des Ionisierungsspektrums benötigten ADC-Matrix durchgeführt werden. So konnte zwar eine Konvergenz der spektralen Umhüllenden der Inner-Valenz-Linienverteilungen erzielt werden, eine für die Zuordnung der diskreten Linien zu den unterschiedlichen, einander teilweise überlagernden Zerfallsverteilungen notwendige Konvergenz der einzelnen Linien bzw. Zustände war jedoch nicht möglich.

3.3.3 Anmerkungen zur Abhängigkeit der Beschreibung des elektronischen Zerfalls von der verwendeten Einteilchenbasis

Bevor nun im folgenden die Ergebnisse der Lebensdauerabschätzungen für die elektronischen Resonanzzustände des $(\text{HF})_2$ - und $(\text{HF})_3$ -Clusters vorgestellt werden, sollen zunächst einige Anmerkungen zur Wahl der im Rahmen der *ab-initio* Berechnung der Ionisierungsspektren verwendeten Basissätze gemacht werden. Abbildung 3.16 zeigt für den $(\text{HF})_3$ -

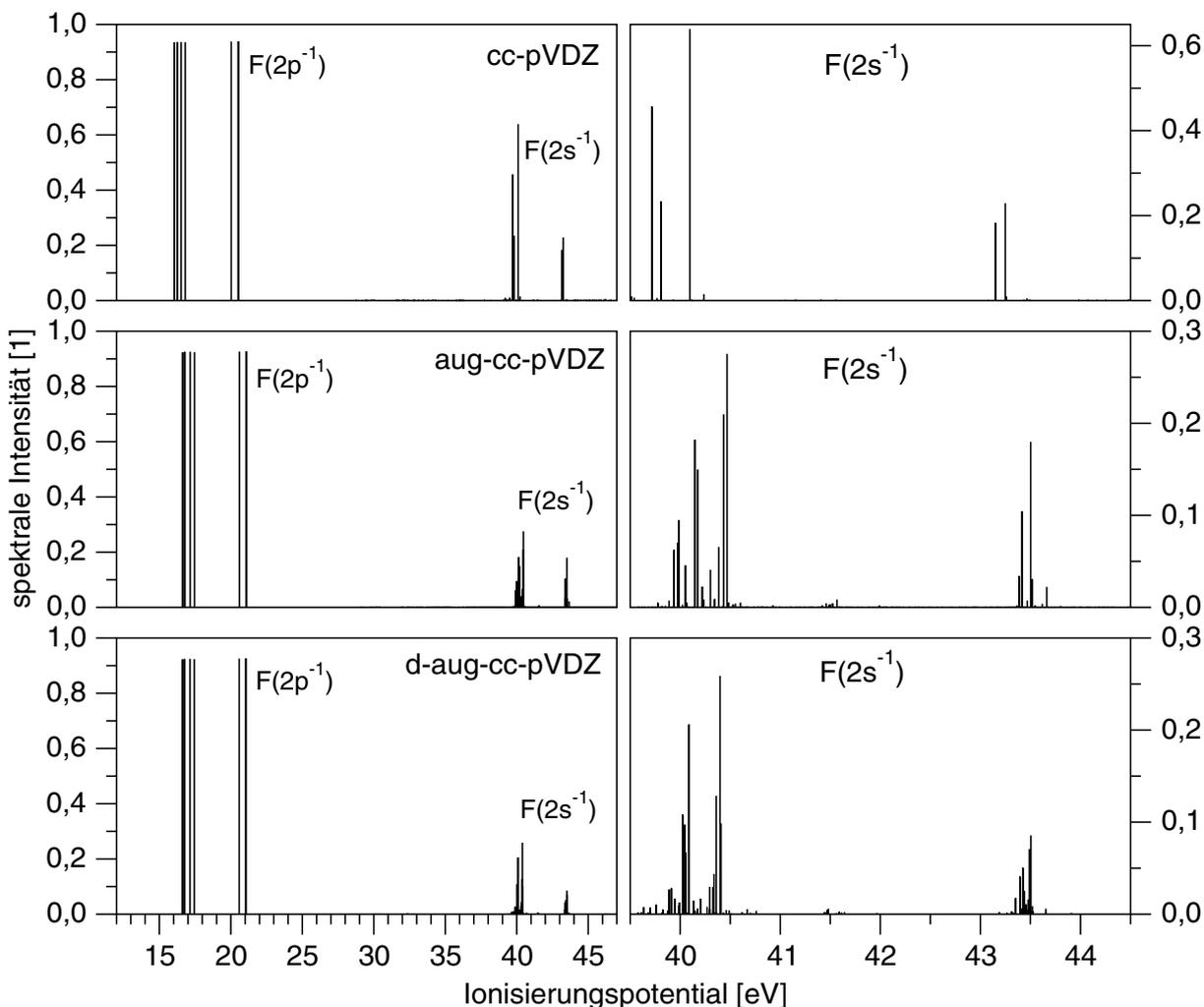


Abbildung 3.16: Abhängigkeit des berechneten Valenz-Ionisierungsspektrums des $(\text{HF})_3$ -Clusters von der verwendeten Einteilchenbasis (links: Gesamtspektrum; rechts: Inner-Valenz-Bereich mit Zerfallsverteilungen). Die verwendeten (d-)aug-cc-pVDZ Basissätze leiten sich aus dem cc-pVDZ Basissatz durch systematisches Hinzufügen von zusätzlichen Sätzen diffuser Basisfunktionen ab.

Cluster exemplarisch die Abhängigkeit des berechneten Valenz-Ionisierungsspektrums von der verwendeten Einteilchenbasis. Der als Grundlage der Berechnungen gewählte cc-pVDZ Basissatz [48, 53, 54] hat sich in zahlreichen *ab-initio* Studien für die Berechnung gebundener Zustände molekularer Systeme bewährt. Entsprechendes gilt für die Beschreibung der Übergänge zwischen gebundenen Systemzuständen in Form von Ionisierungs- oder Doppelionisierungsspektren. Vor allem bei der Berechnung ausgedehnterer Systeme stellt der cc-pVDZ Basissatz eine geeignete Kompromisslösung für die hinreichend genaue Berechnung der Systemzustände bei vertretbarem Ressourcenaufwand an Rechenzeit und Speicherplatz dar. Im allgemeinen ist die Abhängigkeit der Ergebnisse vom verwendeten Basissatz im äußeren Valenzbereich der Ionisierungs- bzw. Doppelionisierungsspektren mit domi-

nierenden Zustandsbeiträgen der kationischen $1h$ - bzw. dikationischen $2h$ -Konfigurationen deutlich schwächer ausgeprägt als im inneren Valenzbereich mit signifikanten Beiträgen höher angeregter $2h1p$ - bzw. $3h1p$ -Konfigurationen. Zur korrekten Beschreibung der $1h1p$ -Anregung eines Elektrons von einem besetzten in ein virtuelles Orbital ist hier in vielen Fällen die Verwendung zusätzlicher diffuser Gauß-Basisfunktionen mit kleinen Exponenten unabdingbar. Handelt es sich bei den Endzuständen des Ionisierungsprozesses nicht um gebundene Zustände, sondern wie im Fall der diskutierten Inner-Valenz-ionisierten $(\text{H}_2\text{O})_n$ - und $(\text{HF})_n$ -Cluster um elektronische Resonanzen, so muss der Einfluss der verwendeten Einteilchenbasis auf die Qualität der Beschreibung besonders kritisch untersucht werden. Schließlich soll hier ein Zustandskontinuum unter Verwendung einer diskreten Einteilchenbasis approximiert werden. Dabei hängt der Energiebereich des zu berücksichtigenden Kontinuums von der Energie des emittierten Zerfallselektrons— d.h. von der Überschussenergie des Zerfallsprozesses— ab. Ein empirischer Ansatz besteht nun in der Verwendung zusätzlicher Basisfunktionen mit geeignet gewählten Exponenten zur Beschreibung der (notwendigerweise) diskreten Zustände im Energiebereich des Kontinuumszustands des Zerfallselektrons. Für die bisher betrachteten $(\text{H}_2\text{O})_n$ - und $(\text{HF})_n$ -Cluster liegen die entsprechenden Überschussenergien typischerweise im Bereich von ca. 5–10 eV. Je mehr diskrete Zustände im relevanten Energiebereich des Zerfallselektrons liegen, desto besser kann das Zustandskontinuum der unterschiedlichen offenen Zerfallskanäle durch ein Quasi-Kontinuum diskreter Zustände approximiert werden (vgl. Abb. 3.7 und 3.8). Im speziellen Fall der $(\text{H}_2\text{O})_n$ - und $(\text{HF})_n$ -Cluster mit zahlreichen relativ dicht liegenden Zerfallskanälen und Überschussenergien im angesprochenen moderaten Bereich von ca. 5–10 eV hat sich in den durchgeführten empirischen Basissatzstudien die Verwendung von einem (aug-cc-pVDZ Basissatz) bzw. zwei (d-aug-cc-pVDZ Basissatz) zusätzlichen Sätzen diffuser s -, p - und d -Gauß-Basisfunktionen als hinreichend zur Abschätzung der Zerfallsbreiten bzw. Lebensdauern erwiesen. Ein vielversprechender Ansatz zur systematischen Konstruktion diffuser Basisfunktionen zur Modellierung eines Zustandskontinuums in einem gegebenen Energiebereich wurde von Kaufmann et al. [110] im Fall kleiner molekularer Systeme erfolgreich getestet, hat sich allerdings für die hier studierten Clustersysteme auf Grund des massiven Auftretens linearer Abhängigkeiten als nicht direkt übertragbar herausgestellt. Bei diesem Ansatz werden die Exponenten einer Serie diffuser Gauß-Basisfunktionen durch Maximierung ihres Überlapps mit einer Serie von Slater-Funktionen konstruiert. Letztere bilden eine Darstellung der so genannten Laguerre-Slater-Funktionen, welche ihrerseits das Kontinuum für den gewünschten Energiebereich innerhalb eines endlichen Radius um die atomaren Zentren des molekularen Systems aufspannen. Eine ausführlichere, systematische Diskussion der Problematik der Beschreibung eines Zerfallskontinuums im Rahmen einer diskreten, endlichen Basissatzdarstellung erfolgt in Kapitel 4.1 bei der Vorstellung der Stieltjes'schen Abbildungsmethode als geeignetes Näherungsverfahren zur Berechnung von Zerfallsbreiten bzw. Lebensdauern elektronischer Resonanzzustände in van-der-Waals Clustern.

Für den konkreten Fall des $(\text{HF})_3$ -Clusters zeigt Abb. 3.16 exemplarisch die Abhängigkeit des mittels ADC(3)/1p-GF-Verfahren berechneten Ionisierungsspektrums von der verwendeten Einteilchenbasis. Im äußeren Valenzbereich sind die unter Verwendung des cc-pVDZ Basissatzes, sowie des um einen (aug-cc-pVDZ Basissatz) bzw. zwei Sätze (d-aug-cc-pVDZ Basissatz) diffuser Gauß-Basisfunktionen erweiterten cc-pVDZ Basissatzes berechneten spektralen Übergänge erwartungsgemäß in guter Übereinstimmung. Dagegen zeigt sich im inneren Valenzbereich des $(\text{HF})_3$ -Ionisierungsspektrums eine deutliche Abhängigkeit der Linienstruktur vom verwendeten Basissatz. Verwendet man zur Berechnung des $(\text{HF})_3$ -Ionisierungsspektrums den cc-pVDZ Basissatz ohne zusätzliche diffuse Basisfunktionen, so reduzieren sich die unter Verwendung des aug-cc-pVDZ Basissatzes beobachteten charakteristischen überlagerten Linienverteilungen hoher Liniendichte mit Ionisierungspotentialen im Bereich von ca. 40.0 eV bzw. 43.5 eV in drastischer Weise auf wenige dominierende Linien relativ hoher spektraler Intensität. Dabei entfällt mehr als 80% der spektralen Gesamtintensität des inneren Valenzbereichs auf fünf dominierende Übergänge mit individuellen $1h$ -Konfigurationsanteilen im Bereich von ca. 20–60%. Der elektronische Zerfall der Inner-Valenz-kationischen Zustände schlägt sich also in dem unter Verwendung des cc-pVDZ Basissatzes berechneten $(\text{HF})_3$ -Ionisierungsspektrum nicht in Form von diskretisierten Zerfallsverteilungen nieder. Auf Grund des Fehlens geeigneter diffuser Basisfunktionen wird das Zerfallskontinuum aus dikationischen Endzuständen plus emittiertem Elektron im relevanten Energiebereich nicht hinreichend dicht mit diskreten $2h1p$ -Konfigurationen abgedeckt. Berechnet man das $(\text{HF})_3$ -Ionisierungsspektrum dagegen unter Verwendung des aug-cc-pVDZ Basissatzes, d.h. unter Hinzufügung eines Satzes diffuser Gauß-Basisfunktionen zum cc-pVDZ Basissatz, so zeigen sich die bereits an Hand von Abb. 3.15 diskutierten charakteristischen diskretisierten Zerfallsverteilungen in Form von relativ dichten Linienanhäufungen um die Positionen der Inner-Valenz-kationischen Resonanzzustände. Fügt man dem aug-cc-pVDZ Basissatz einen zweiten Satz diffuser Gauß-Basisfunktionen mit kleineren Exponenten hinzu (d-aug-cc-pVDZ Basissatz), so erhöht sich die Dichte der Inner-Valenz-Linienverteilungen im berechneten $(\text{HF})_3$ -Ionisierungsspektrum nochmals deutlich gegenüber der Situation unter Verwendung des aug-cc-pVDZ Basissatzes. Dabei ändert sich die Gesamtbreite der Linienverteilungen aber nur relativ geringfügig; vielmehr werden „Intensitätslücken“ in den diskretisierten Zerfallsverteilungen durch zusätzliche Linien weiter aufgefüllt. Das Hinzufügen weiterer, noch diffuserer Gauß-Basisfunktionen zum d-aug-cc-pVDZ Basissatz bringt keine wesentliche Verbesserung der Zerfallsbeschreibung, da durch die zusätzlichen Funktionen die Dichte der $2h1p$ -Konfigurationen im relevanten Energiebereich des Zerfallselektrons nur unwesentlich modifiziert wird. Das für eine weitere Erhöhung der $2h1p$ -Konfigurationsdichte im relevanten Energieintervall notwendige „Auffüllen“ des Basissatzes durch diffuse Gauß-Basisfunktionen mit Exponenten im Größenbereich der bereits vorhandenen diffusen Funktionen führt zu linearen Abhängigkeiten im Basissatz. Für die folgenden Lebensdauerabschätzungen der Inner-Valenz-kationischen Zustände des $(\text{HF})_2$ - bzw. $(\text{HF})_3$ -Clusters

werden daher die unter Verwendung des d-aug-cc-pVDZ Basissatzes berechneten Linienverteilungen analysiert.

3.3.4 Abschätzung der Lebensdauern der Inner-Valenz-ionisierten Zustände des (HF)₂- und (HF)₃-Cluster

Zur Abschätzung der Lebensdauern der Inner-Valenz-kationischen Resonanzzustände des (HF)₂- und (HF)₃-Clusters wurden die spektralen Umhüllenden der einzelnen Linienverteilungen in den berechneten Ionisierungsspektren jeweils an eine Lorentz-Kurve gefittet. Zu diesem Zweck wurden die Ionisierungsspektren der beiden Cluster mittels ADC(3)/1p-GF-Verfahren unter Verwendung des d-aug-cc-pVDZ Basissatzes berechnet. Die Linienverteilungen resultieren in beiden Clustersystemen aus einer vollständigen Diagonalisierung der entsprechenden ADC-Matrix; d.h. die Inner-Valenz-Linienverteilungen sind vollständig konvergiert. Um aus den diskreten Linienverteilungen kontinuierliche Verteilungen zu erzeugen wurde jede Linie durch eine Gaußfunktion fester Halbwertsbreite von 0.01 eV ersetzt. Die Summe der individuellen Gaußfunktionen repräsentiert dann die spektrale Umhüllende der einzelnen Linienverteilungen. An diese kontinuierliche Verteilung wird eine Lorentz-Verteilung durch *least-squares*-Fit der beiden Verteilungsparameter Position des Maximums und Halbwertsbreite angepasst. Die Halbwertsbreite der Lorentz-Verteilung wird als Maß für die Halbwertsbreite Γ der kontinuierlichen Zerfallsverteilung verwendet. Daraus berechnet sich die Lebensdauer τ des zerfallenden Inner-Valenz-kationischen Zustands entsprechend $\tau = \hbar/\Gamma$.

Abbildung 3.17 zeigt das Ergebnis der Zerfallsbreiten- bzw. Lebensdauerabschätzung für die Inner-Valenz-kationischen Zustände des (HF)₂-Clusters. Danach liegt die Lebensdauer der F2s⁻¹-Zustände mit lokalisierter Lochladung am H-Donor-Monomer (4a'⁻¹) im Bereich von ca. 19–26 fs; die entsprechenden F2s⁻¹-Zustände (3a'⁻¹) mit lokalisierter Lochladung am H-Akzeptor-Monomer besitzen etwas kürzere Lebensdauern von ca. 13–16 fs. Die Lebensdauern der Inner-Valenz-kationischen Resonanzzustände des (HF)₂-Clusters liegen im gleichen Größenbereich wie die abgeschätzten Lebensdauern der Inner-Valenz-kationischen Zustände des (H₂O)₂-Clusters (siehe Abb. 3.9). Somit findet auch im (HF)₂-Cluster ein äußerst effizienter Zerfall der Inner-Valenz-ionisierten Zustände statt. Die aus der Breite der diskretisierten Zerfallsverteilungen abgeschätzten Lebensdauern der Inner-Valenz-kationischen Zustände des (HF)₂-Clusters sind in erstaunlich guter Übereinstimmung mit den im Rahmen einer *ab-initio* CAP-CI-Studie von Santra et al. unter Verwendung des aug-cc-pVTZ Basissatzes berechneten Lebensdauern von 37 und 38 fs für die beiden 4a'⁻¹-Resonanzzustände bzw. 22 und 12 fs für die beiden 3a'⁻¹-Resonanzzustände [69].

Abbildung 3.18 zeigt das Ergebnis der Zerfallsbreiten- bzw. Lebensdauerabschätzung für die Inner-Valenz-kationischen Zustände des (HF)₃-Clusters. Aus den jeweils zwei überlagerten diskreten Zerfallsverteilungen mit Ionisierungspotentialen im Bereich von ca. 40

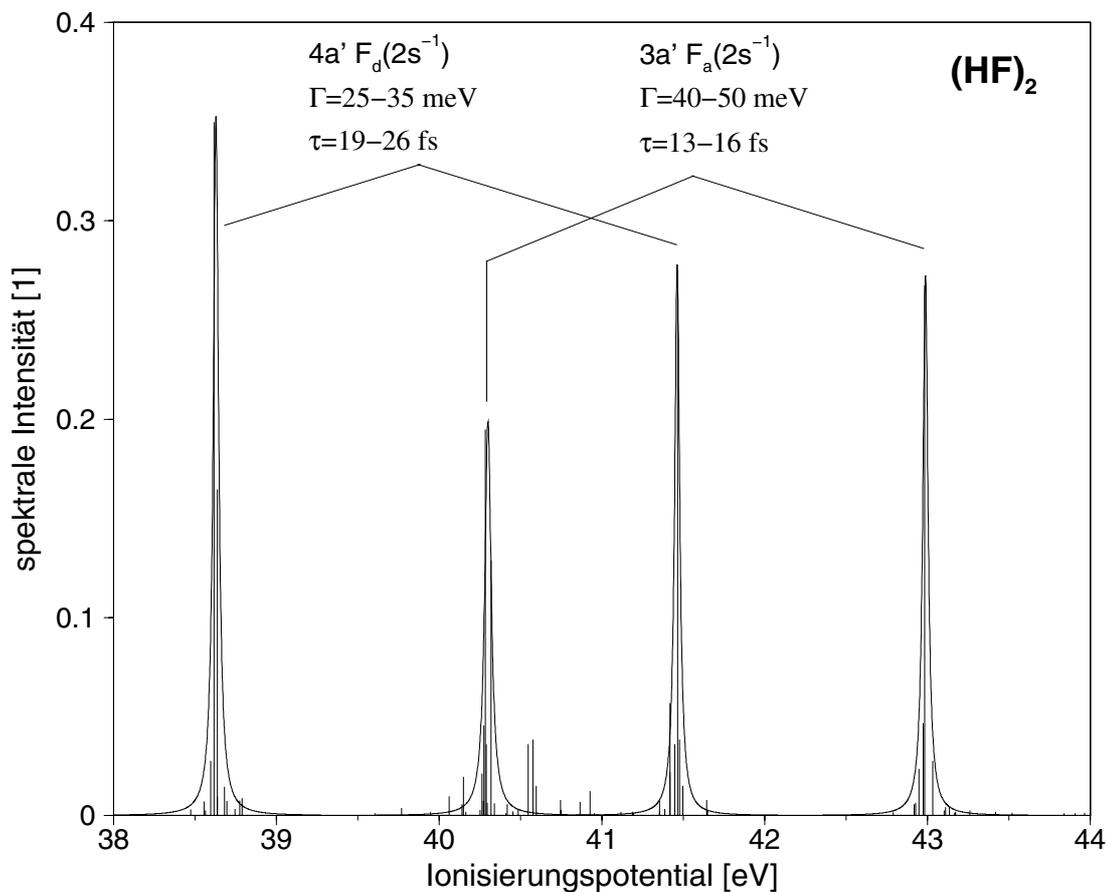


Abbildung 3.17: Abschätzung der Lebensdauern bzw. Zerfallsbreiten der Inner-Valenz-kationischen $F(2s^{-1})$ -Zustände durch Lorentz-Fit der entsprechenden Linienverteilungen im berechneten Ionisierungsspektrum des $(\text{HF})_2$ -Clusters (ADC(3)/1p-GF-Verfahren, d-aug-cc-pVDZ Basissatz).

eV bzw. ca. 43.5 eV wurden Lebensdauern der entsprechenden Inner-Valenz-kationischen ${}^2E'$ - und ${}^2A'$ -Resonanzzustände von ca. 4.6–6.5 fs abgeleitet. Damit ist der elektronische Zerfall der Inner-Valenz-kationischen $F2s^{-1}$ -Zustände im $(\text{HF})_3$ -Cluster nochmals deutlich effizienter als der elektronische Zerfall der entsprechenden Zustände im $(\text{HF})_2$ -Cluster. Die Lebensdauer der $F2s^{-1}$ -Zustände im $(\text{HF})_3$ -Cluster entspricht daher nahezu der charakteristischen extrem kurzen Lebensdauer Core-ionisierter $F1s^{-1}$ -Zustände mit $\tau \approx 3.3$ fs (Auger-Zerfall) [62]. Die aus der Breite der diskretisierten Zerfallsverteilungen abgeschätzten Lebensdauern der Inner-Valenz-kationischen Zustände des $(\text{HF})_3$ -Clusters sind wiederum in sehr guter Übereinstimmung mit den im Rahmen einer *ab-initio* CAP-CI-Studie von Santra et al. unter Verwendung des aug-cc-pVTZ Basissatzes berechneten Lebensdauern von 9.8 fs (${}^2E'$ -Zustand) bzw. 5.2 fs (${}^2A'$ -Zustand) [70].

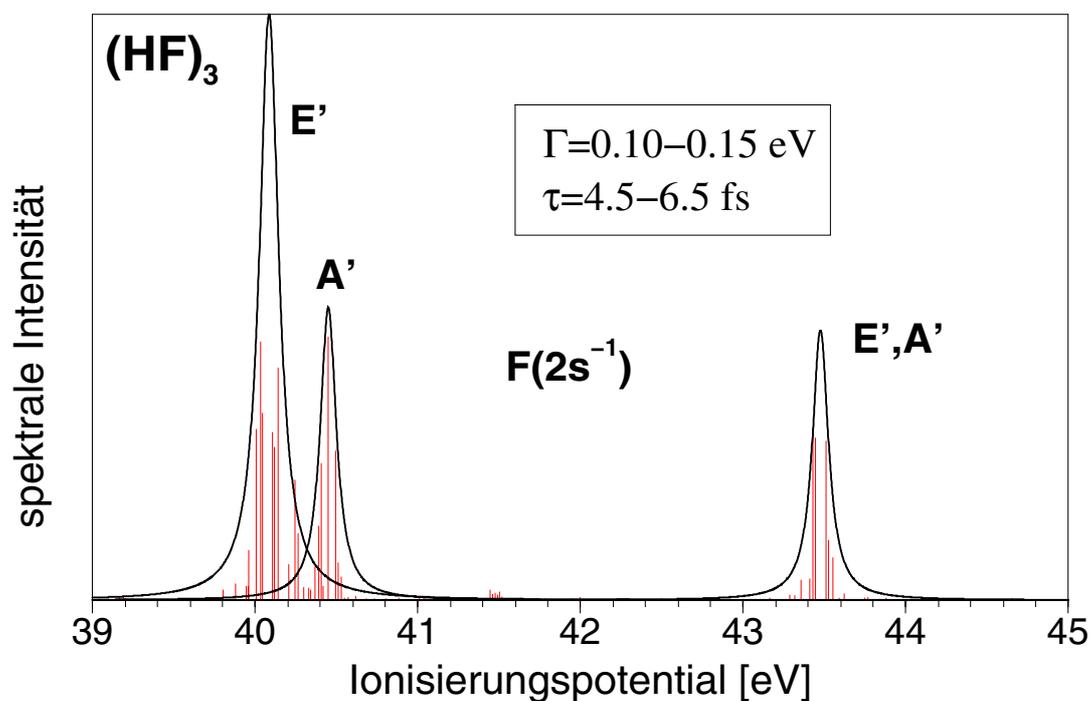


Abbildung 3.18: Abschätzung der Lebensdauern bzw. Zerfallsbreiten der Inner-Valenz-kationischen $F(2s^{-1})$ -Zustände durch Lorentz-Fit der entsprechenden Linienverteilungen im berechneten Ionisierungsspektrum des $(\text{HF})_3$ -Clusters (ADC(3)/1p-GF-Verfahren, d-aug-cc-pVDZ Basissatz).

3.4 Der HF(H₂O)₂-Cluster: Detailanalyse des elektronischen Zerfalls Inner-Valenz-ionisierter Zustände mit einer neuartigen Loch-Populationsanalyse

Der elektronische Zerfall Inner-Valenz-ionisierter Molekülcluster wurde bisher an Hand der Analyse der energetischen Situation, d.h. der relativen energetischen Lage der Inner-Valenz-kationischen Ausgangszustände zu den potentiellen dikationischen Zerfallskanälen untersucht. Außerdem wurde gezeigt, dass sich der elektronische Zerfall der Inner-Valenz-ionisierten Zustände in den berechneten Ionisierungsspektren der schwach gebundenen Cluster im Auftreten dichter Linienverteilungen an den energetischen Positionen der Übergänge zu den kationischen Resonanzzuständen widerspiegelt. Der *intermolekulare* Charakter des elektronischen Zerfallsprozesses ergab sich als Konsequenz der weitgehend lokalisierten Lochladung der Inner-Valenz-kationischen Resonanzzustände an einer Monomereinheit in Kombination mit einer Verteilung der beiden Lochladungen der dikationischen *two-site*-Zerfallsendzustände über mehrere Monomereinheiten.

Im folgenden soll nun der Zerfallsmechanismus der Inner-Valenz-ionisierten Clusterzustände im Detail analysiert werden. Zu diesem Zweck wird die physikalische Natur der einzelnen an den diskretisierten Zerfallsverteilungen beteiligten kationischen Zustände mit einer neuartigen Loch-Populationsanalyse untersucht. Dieses Analyseverfahren erlaubt—ähnlich der bereits vorgestellten *2h*-Populationsanalyse für dikationische Zustände—eine direkte Klassifizierung der zahlreichen ionisierten Zustände entsprechend der räumlichen Verteilung ihrer Lochladungsdichte. Da die kationischen Zustände im inneren Valenzbereich—und insbesondere in den dichten Zerfallsverteilungen—nur relativ geringe *1h*-Konfigurationsanteile besitzen, ist die Berücksichtigung der höher angeregten *2h1p*-Konfigurationen unabdingbare Voraussetzung für eine sinnvolle Vorhersage der räumlichen Ladungsverteilung. Die Loch-Populationsanalyse muss also den gesamten Konfigurationsraum der mittels ADC(3)/1p-GF-Verfahren berechneten kationischen Eigenvektoren berücksichtigen. Unabhängig von ihrer Bedeutung zur Analyse der Zerfallsverteilungen kann die neue Loch-Populationsanalyse sicherlich auch wertvolle Beiträge zur Charakterisierung der bisher kaum untersuchten dichten Verteilungen elektronisch stabiler Inner-Valenz-kationischer Zustände in ausgedehnteren molekularen Systemen liefern. Eine unabdingbare Voraussetzung für die Anwendung der Loch-Populationsanalyse ist die Kenntnis der kationischen Eigenvektorkomponenten für den vollen *1h*- und *2h1p*-Konfigurationsraum. Für ausreichend kleine molekulare Systeme ist diese Information durch vollständige Diagonalisierung der entsprechenden ADC-Matrizen—z.B. mit dem QR-Verfahren—relativ problemlos zugänglich. Für die adäquate Beschreibung ausgedehnterer Systeme wird die vollständige Diagonalisierung auf Grund der großen ADC-Matrix jedoch recht schnell zum Problem (siehe Diskussion in Kapitel 1.5). Mit dem Block-

Lanczos–Diagonalisierungsverfahren erhält man in effizienter Weise das Ionisierungsspektrum in Form der Eigenwerte und $1h$ –Komponenten der Eigenvektoren, jedoch nicht die $2h1p$ –Komponenten der Eigenvektoren. Aus dieser Problematik heraus wurde eine neue Variante des sogenannten Filterdiagonalisierungsverfahrens entwickelt, welche es erlaubt die gewünschte Information über die vollständigen $1h$ – und $2h1p$ –Komponenten der Eigenvektoren für ein gegebenes Energieintervall auf effiziente Weise zu berechnen (siehe Kapitel 1.5.3). Die Beschränkung des Filterdiagonalisierungsverfahrens auf ein gegebenes Teilintervall des Eigenwertspektrums stellt keine wirkliche funktionelle Einschränkung dar, da in der Regel nur ganz bestimmte, energetisch eingegrenzte Zustandsverteilungen— z.B. eine spezifische diskretisierte Zerfallsverteilung— analysiert werden sollen. Durch sukzessive Anwendung des Filterdiagonalisierungsverfahrens auf energetisch verschobene Energiefenster kann natürlich prinzipiell das gesamte Eigenwertspektrum berechnet werden. Eine Übersicht der im folgenden präsentierten Resultate findet sich auch in Ref. [68].

3.4.1 Eine neuartige Loch–Populationsanalyse zur Untersuchung der räumlichen Verteilung der Lochladungsdichte kationischer Zustände

Ausgangspunkt für die Analyse der räumlichen Ladungsdichteverteilung eines gegebenen kationischen Zustands $|\Psi_n^{N-1}\rangle$ ist die aus der Entfernung eines Elektrons vom Ort \mathbf{r} des neutralen Grundzustandssystems $|\Psi_0^N\rangle$ resultierende Lochdichte $\Delta(\mathbf{r})$.

$$\Delta(\mathbf{r}) = -\langle \Psi_n^{N-1} | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \Psi_n^{N-1} \rangle + \langle \Psi_0^N | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \Psi_0^N \rangle \quad (3.1)$$

Hierbei ist $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ der übliche Dichteoperator in Heisenberg–Darstellung. Der Dichteoperator ergibt sich aus den Feldoperatoren $\hat{\psi}(\mathbf{r})$ gemäß $\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r})\hat{\psi}(\mathbf{r})$.

Entwickelt man die Feldoperatoren in der Basis der Einteilchenfunktionen (Molekülorbitale) $\{|\varphi_p\rangle\}$ des neutralen Systems entsprechend

$$\hat{\psi}(\mathbf{r}) = \sum_p \varphi_p(\mathbf{r})a_p, \quad (3.2)$$

so resultiert für die Lochdichte $\Delta(\mathbf{r})$ folgender Ausdruck:

$$\Delta(\mathbf{r}) = \sum_{p,q} \varphi_p^*(\mathbf{r}) \varphi_q(\mathbf{r}) \underbrace{[-\langle \Psi_n^{N-1} | a_p^\dagger a_q | \Psi_n^{N-1} \rangle + \langle \Psi_0^N | a_p^\dagger a_q | \Psi_0^N \rangle]}_{\Delta_{pq}} \quad (3.3)$$

Dabei bedeuten a_i (a_i^\dagger) die in Kapitel 1.1.3 eingeführten Vernichtungs- bzw. Erzeugungsoperatoren für ein Elektron in Orbital $|\varphi_i\rangle$.

Gegenüber den ausgeprägten elektronischen Korrelationseffekten der betrachteten hochangeregten Inner-Valenz-kationischen Zuständen können die elektronischen Korrelationseffekte des neutralen Grundzustands in sehr guter Näherung vernachlässigt werden. Im folgenden wird deshalb der neutrale Grundzustand als unkorreliert angesetzt (Hartree-Fock-Grundzustandsdeterminante).

$$|\Psi_0^N\rangle = |\Phi_0\rangle \quad (3.4)$$

Der kationischen Zustand $|\Psi_n^{N-1}\rangle$ wird in Beiträgen der einzelnen kationischen Konfigurationen entwickelt, die sich durch sukzessive Berücksichtigung höherer Anregungsklassen aus der Hartree-Fock-Grundzustandsdeterminante ableiten (siehe Kapitel 1.1.3).

$$|\Psi_n^{N-1}\rangle = \sum_i x_i \underbrace{a_i |\Phi_0\rangle}_{1h\text{-Konfig.}} + \sum_{r,i>j} x_{rij} \underbrace{a_r^\dagger a_i a_j |\Phi_0\rangle}_{2h1p\text{-Konfig.}} + \dots \quad (3.5)$$

Wie üblich bezeichnen Indizes i, j, k, \dots besetzte Orbitale, r, s, t, \dots virtuelle Orbitale, und p, q nicht näher spezifizierte, allgemeine Orbitale der Hartree-Fock-Grundzustandsdeterminante.

Da im Rahmen des zur Berechnung der ionisierten, kationischen Zustände verwendeten ADC(3)/1p-GF-Verfahrens der kationische Konfigurationsraum aus den $1h$ - und $2h1p$ -Konfigurationsklassen besteht, wird die Entwicklung der kationischen Zustände in Gleichung 3.5 auf diese kationischen Konfigurationsklassen beschränkt. Die resultierende $(1h + 2h1p)$ -Lochdichte kann bei Bedarf durch Berücksichtigung nur des ersten Terms in Gleichung 3.5 auf eine einfache $(1h)$ -Lochdichte reduziert werden.

Einsetzen der ersten beiden Terme von Gleichung 3.5 in Gleichung 3.3 ergibt folgenden Ausdruck für die Matrixelemente Δ_{pq} der Lochdichtematrix:

$$\begin{aligned}
 \Delta_{pq} = & - \sum_{i,j} x_i^* x_j \langle \Phi_0 | a_i^\dagger a_p^\dagger a_q a_j | \Phi_0 \rangle \\
 & - \left(\sum_{r,k,i>j} x_{rij}^* x_k \langle \Phi_0 | a_j^\dagger a_i^\dagger a_r a_p^\dagger a_q a_k | \Phi_0 \rangle \right) - (p \leftrightarrow q)^* \\
 & - \sum_{\substack{r,i>j \\ s,k>l}} x_{rij}^* x_{skl} \langle \Phi_0 | a_j^\dagger a_i^\dagger a_r a_p^\dagger a_q a_s^\dagger a_k a_l | \Phi_0 \rangle \\
 & + \langle \Phi_0 | a_p^\dagger a_q | \Phi_0 \rangle
 \end{aligned} \tag{3.6}$$

Die explizite Auswertung der Matrixelemente in Gleichung 3.6 ergibt schließlich die einzelnen Beiträge zur $(1h + 2h1p)$ -Lochdichtematrix:

$$\begin{aligned}
 \Delta_{ij} &= x_j^* x_i + \sum_{r,k} x_{r[jk]}^* x_{r[ik]} \\
 \Delta_{ri} &= - \sum_j x_{r[ij]}^* x_j \\
 \Delta_{rs} &= - \sum_{i>j} x_{rij}^* x_{sij}
 \end{aligned} \tag{3.7}$$

Zur Vereinfachung der Schreibweise wurde in Gleichung 3.7 folgende Definition verwendet:

$$x_{r[ij]} = \begin{cases} x_{rij} & \text{for } i > j \\ 0 & \text{for } i = j \\ -x_{rji} & \text{for } i < j \end{cases} \tag{3.8}$$

Die in der Implementierung des Verfahrens verwendeten spinfreien Gleichungen für die $(1h + 2h1p)$ -Lochdichtematrixelemente erhält man nach Spin-Symmetrisierung im Raum mit Gesamt-Spinquantenzahl $M_s = 1/2$ als Dublett-Lochdichte. Die abgeleiteten spinfreien Gleichung sind der Vollständigkeit halber im Anhang der vorliegenden Arbeit aufgelistet.

Zur Analyse der räumlichen Verteilung der Lochladungsdichte der kationischen Zustände entwickelt man zunächst die Lochdichte (Gleichung 3.3) in der Basis der lokalisierten Atomorbitale $\{|\chi_\mu\rangle\}$ des molekularen Systems (Basistransformation):

$$\Delta = \sum_{p,q} \Delta_{pq} \varphi_p^* \varphi_q = \sum_{p,q} \Delta_{pq} \sum_{\mu\nu} c_{\mu p}^* c_{\nu q} \chi_\mu^* \chi_\nu \quad (3.9)$$

Die Gruppierung von lokalisierten Basisfunktionen $|\chi_\mu\rangle$ in Abhängigkeit von ihrer Zugehörigkeit zu den einzelnen atomaren Zentren A, B, \dots in Mulliken-analoger Weise ergibt sich folgender Ausdruck für die Lochdichtematrix:

$$\Delta = \sum_{A,B} \sum_{p,q} \Delta_{pq} \sum_{\substack{\mu \in A \\ \nu \in B}} c_{\mu p}^* c_{\nu q} \chi_\mu^* \chi_\nu \quad (3.10)$$

Selbstverständlich können die Beiträge der einzelnen atomaren Basisfunktionen weiter in Untergruppen $A_1, \dots, A_n; B_1, \dots, B_n; \dots$ zerlegt, bzw. in beliebiger alternativer Weise gruppiert werden.

Formales Integrieren von Gleichung 3.10,

$$1 = \sum_{A,B} Q_{AB}, \quad (3.11)$$

definiert eine Aufteilung der mit dem Loch verknüpften Lochladungsverteilung (Gesamtladung +1) in Beiträge der verschiedenen atomaren Zentren. Hierbei entspricht Q_{AB} dem Matrixelement der Loch-Populationsmatrix Q gemäß

$$Q_{AB} = \sum_{p,q} \Delta_{pq} \sum_{\substack{\mu \in A \\ \nu \in B}} c_{\mu p}^* S_{\mu\nu} c_{\nu q}. \quad (3.12)$$

Dabei repräsentiert $S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle$ das Überlappmatrixelement der atomaren Basisfunktionen χ_μ und χ_ν .

Somit stellt die Kombination von Gleichung 3.12 mit der aus Gleichung 3.7 resultierenden spinfreien Gleichung für die Matrixelemente Δ_{pq} die Basis für eine quantitative Analyse der räumlichen Verteilung der Lochladungsdichte der kationischen Zustände dar; die so genannte $(1h + 2h1p)$ -Loch-Populationsanalyse.

3.4.2 Analyse des elektronischen Zerfalls Inner-Valenz-ionisierter Zustände des cyclischen HF(H₂O)₂-Clusters

Die detaillierte Analyse des elektronischen Zerfalls Inner-Valenz-ionisierter Zustände schwach gebundener Molekülcluster mit der in Kapitel 3.4.1 eingeführten ($1h + 2h1p$)-Loch-Populationsanalyse soll exemplarisch am HF(H₂O)₂-Clusters durchgeführt werden. Wie die bisher betrachteten (H₂O)₃- und (HF)₃-Cluster besitzt auch der isoelektronische HF(H₂O)₂-Cluster eine cyclische Anordnung der H₂O- und HF-Monomere. Dabei fungiert jedes Monomer gleichzeitig als H-Donor und H-Akzeptor in jeweils einer der intermolekularen H-Brückenbindungen. Auf Grund der unterschiedlichen Bindungssituation—eines der H₂O-Monomere fungiert als H-Donor in der H-Brückenbindung mit dem HF-Monomer, das andere H₂O-Monomere dagegen als H-Akzeptor— sind die H₂O-Monomere im HF(H₂O)₂-Cluster nicht-äquivalent. Die kleinen gemischten H₂O/HF-Cluster wurden wegen ihrer Bedeutung als relativ einfache Modellverbindungen für das Studium von intermolekularen H-Brückenbindungen zwischen nicht-äquivalenten Monomereinheiten sowohl theoretisch als auch experimentell studiert. So konnten in Übereinstimmung mit den Ergebnissen quantenchemischer *ab-initio* Berechnungen [111, 112] mittels IR-spektroskopischer Studien an H₂O/HF-Gasmischungen in Argon-Matrix unter anderem die beiden möglichen offenkettigen Dimere (H₂O)HF, sowie das cyclische Trimer (HF)₂H₂O eindeutig nachgewiesen werden. Diese Experimente liefern ebenfalls Hinweise für die durch *ab-initio* Berechnungen vorhergesagte Existenz eines cyclischen HF(H₂O)₂-Clusters; der eindeutige experimentelle Nachweis steht allerdings noch aus. Die Wahl des HF(H₂O)₂-Clusters als geeignetes Demonstrationsobjekt einer Detailanalyse des elektronischen Zerfallsprozesses Inner-Valenz-ionisierter Zustände von Molekülclustern erfolgt aus mehreren Gründen. Zum einen ist das HF(H₂O)₂-System nach den Erfahrungen mit den HF- und H₂O-Clustern hinreichend groß, um selbst bei Verwendung vergleichsweise moderater Basissätze ausgeprägte Zerfallssignaturen in Form von dichten Linienverteilungen im mittels ADC(3)/1p-GF-Verfahren berechneten Ionisierungsspektrum zu zeigen. Andererseits ist das System hinreichend komplex, um den diagnostischen Wert der ($1h + 2h1p$)-Populationsanalyse zur Klassifizierung der kationischen Zustandsverteilungen eindrucksvoll unter Beweis stellen zu können. Weiterhin impliziert die Wahl eines heterogenen, aus einem HF- und zwei H₂O-Monomeren aufgebauten Clusters eine ausgeprägt lokalisierte räumliche Verteilung der Lochladung des Inner-Valenz-ionisierten F_{2s}⁻¹-Zustands. Diese Voraussetzung erlaubt besonders interessante Einblicke in die intermolekulare Natur des elektronischen Zerfalls ohne Überlagerung durch zusätzliche, auf delokalisierte Beiträge des kationischen Ausgangszustands beruhende Effekte. An dieser Stelle soll ausdrücklich der Modellcharakter dieser Anwendungsstudie betont werden. Die Resultate dieser Analyse sind von allgemeiner Aussagekraft und können leicht auf eine Vielzahl weiterer schwach gebundener Systeme übertragen werden. Um den Aufwand zur Berechnung des Systems in vertretbarem Rahmen zu halten, wurde die aus *ab-initio* Literaturdaten resultierende leicht nicht-planare cyclische Struktur

des neutralen HF(H₂O)₂-Clusters (C₁-Punktgruppe) zu einer planaren C_s-symmetrischen Modellgeometrie modifiziert. Dabei resultiert die planare Modellstruktur aus der Drehung der Monomere relativ zueinander unter Minimierung der Änderung der intermolekularen Strukturparameter; die intramolekularen Strukturparameter bleiben unverändert. Abbildung 3.19 zeigt die planare, C_s-symmetrische Modellstruktur des HF(H₂O)₂-Clusters.

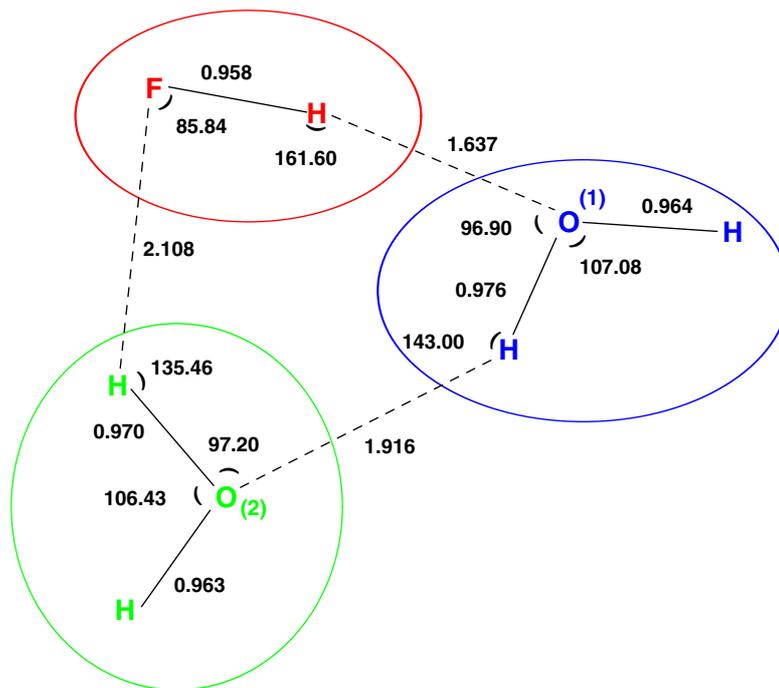


Abbildung 3.19: Grundzustandsstruktur des cyclischen, planaren HF(H₂O)₂-Clusters nach *ab-initio* Literaturdaten [111] (Bindungslängen in Å, Winkel in Grad).

Als Ausgangspunkt der Analyse des elektronischen Zerfalls Inner-Valenz-ionisierter Zustände im HF(H₂O)₂-Cluster zeigt Abb. 3.20 das mittels ADC(3)/1p-GF-Verfahren (aug-cc-pVDZ Basissatz) unter Verwendung der Block-Lanczos-Diagonalisierungsroutine berechnete Ionisierungsspektrum des Clusters. Auf Grund der schwach gebundenen Natur des Systems lässt sich das Ionisierungsspektrum des HF(H₂O)₂-Clusters— wie bereits bei den H₂O- und HF-Clustern— in Beiträge der einzelnen, miteinander wechselwirkenden Monomereinheiten zerlegen. Im äußeren Valenzbereich (IP≈12–21 eV) ist das Bild unabhängiger Teilchen in guter Näherung gültig. So besteht der äußere Valenzbereich des HF(H₂O)₂-Spektrums aus insgesamt neun spektralen Übergängen. Diese neun Spektrallinien resultieren aus der Ionisierung von Elektronen aus den neun äußeren Valenzorbitalen des Clusters, welche sich aus Linearkombinationen der miteinander wechselwirkenden jeweils drei äußeren Valenzorbitale der einzelnen H₂O- und HF-Monomereinheiten mit dominierendem O2p- bzw. F2p-Charakter ableiten. Im inneren Valenzbereich (IP≈30–45 eV) bricht das Bild unabhängiger Teilchen zusammen. Statt der im Rahmen des Bilds unabhängiger Teilchen erwarteten drei spektralen Übergänge— entsprechend der Ionisierung

von Elektronen aus den drei Inner-Valenz-Orbitalen mit dominierenden $O2s$ - bzw. $F2s$ -Beiträgen— verteilt sich die spektrale Intensität über zahlreiche Linien, die sich überwiegend innerhalb dichter Linienanhäufungen befinden. Das charakteristische Verteilungsmuster der Inner-Valenz-Linien im $HF(H_2O)_2$ -Ionisierungsspektrum entspricht dabei in guter Näherung einer Überlagerung der entsprechenden diskretisierten Zerfallsverteilungen im Ionisierungsspektrum des $(H_2O)_3$ - und des $(HF)_3$ -Clusters. So lassen sich die Inner-Valenz-Linienverteilungen des $HF(H_2O)_2$ -Ionisierungsspektrums im Energiebereich von ca. 37–43 eV der Ionisierung von Elektronen aus dem $F2s$ -artigen Orbital des HF-Monomers zuordnen; die Linienverteilungen im Energiebereich von ca. 30–36 eV dagegen resultieren aus der Ionisierung von Elektronen aus den $O2s$ -artigen Orbitalen der beiden H_2O -Monomere.

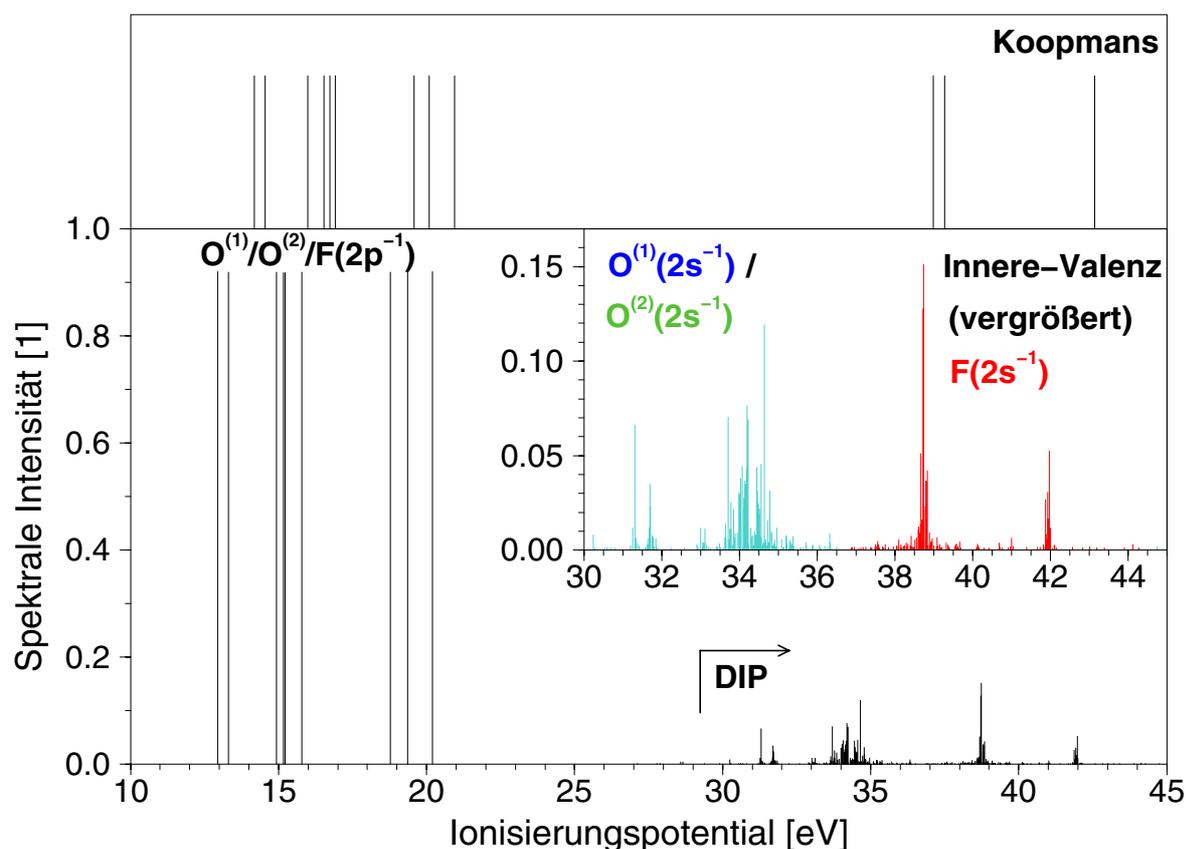


Abbildung 3.20: Valenz-Ionisierungsspektrum des cyclischen $HF(H_2O)_2$ -Clusters berechnet mit dem ADC(3)/1p-GF-Verfahren (aug-cc-pVDZ Basissatz) im Vergleich mit dem entsprechenden Ionisierungsspektrum im Bild unabhängiger Elektronen (Koopmans Theorem). Während die spektrale Intensität der inneren Valenzlinien im Energiebereich von ca. 37–43 eV aus Beiträgen des am HF-Monomer lokalisierten $F2s$ -Orbitals resultiert, besitzen die spektralen Übergänge im Bereich von ca. 30–36 eV Beiträge der $O2s$ -Orbitale beider H_2O -Monomere (DIP: Doppelionisierungsschwelle).

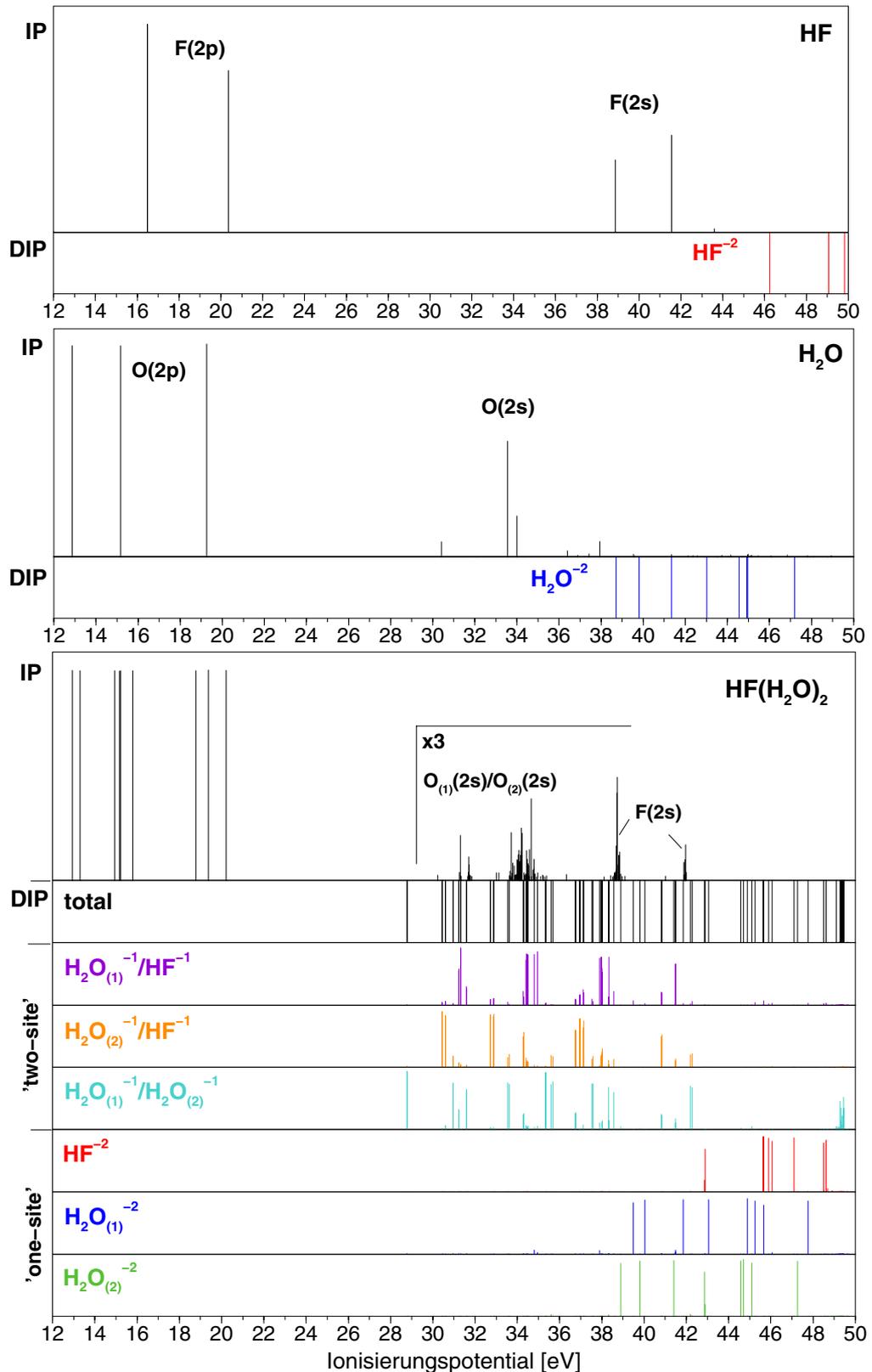


Abbildung 3.21: Valenz-Ionisierungsspektrum und energetische Lage der dikationischen Zustände des $\text{HF}(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters im Vergleich mit der Situation in den isolierten H_2O - und HF -Molekülen. Die dikationischen Zustände des $\text{HF}(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters wurden mittels $2h$ -Populationsanalyse zusätzlich in ihre unterschiedlichen *one-site*- bzw. *two-site*-Beiträge zerlegt.

Zur Analyse der energetischen Voraussetzungen eines elektronischen Zerfalls Inner-Valenz-ionisierter Zustände des $\text{HF}(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters wurden die Valenz-dikationischen Zustände des Clusters unter Verwendung des ADC(2)/2p-GF-Verfahrens (aug-cc-pVDZ Basissatz) berechnet, und mittels $2h$ -Populationsanalyse entsprechend der räumlichen Lochladungsverteilung in ihre unterschiedlichen *one-site*- bzw. *two-site*-Beiträge zerlegt. Abbildung 3.21 zeigt das Ergebnis dieser Analyse zusammen mit der relativen energetischen Lage der kationischen und dikationischen Zustände des $\text{HF}(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters im direkten Vergleich mit der entsprechenden Situation im isolierten H_2O - bzw. HF-Molekül. Im isolierten H_2O - und HF-Molekül liegen die Valenz-dikationischen Zustände energetisch deutlich oberhalb der im Rahmen eines Photoionisierungsexperiments populierte Inner-Valenz-kationischen Zustände. Ein elektronischer Zerfall der Inner-Valenz-kationischen Zustände ist energetisch nicht möglich. Dagegen zeigt sich bei einer Einbettung der H_2O - und HF-Moleküle in den Verbund des $\text{HF}(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters— in Analogie zur Situation in den bisher betrachteten $(\text{H}_2\text{O})_n$ - und $(\text{HF})_n$ -Clustern— eine drastisch veränderte Situation. Durch die starke Absenkung der Doppelionisierungsschwelle auf einen Wert von ca. 28.5 eV liegen alle Inner-Valenz-kationischen Zustände des $\text{HF}(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters deutlich innerhalb des Zustandskontinuums eines elektronischen Zerfalls in dikationische Endzustände. Die Inner-Valenz-kationischen $\text{HF}(\text{H}_2\text{O})_2$ -Zustände sind elektronische Resonanzzustände. Wie bereits bei den $(\text{H}_2\text{O})_n$ - und $(\text{HF})_n$ -Clustern liegt die Ursache für diese enorme Absenkung der Doppelionisierungsschwelle im $\text{HF}(\text{H}_2\text{O})_2$ -Cluster gegenüber der Doppelionisierungsschwelle der isolierten Monomere in der reduzierten Coulomb-Abstoßung der über mehrere Monomereinheiten verteilten zwei Lochladungen in den dikationischen *two-site*-Zuständen. Auf Grund der im Vergleich zum HF-Monomer niedrigeren Ionisierungsschwelle des H_2O -Monomers besitzen die dikationischen *two-site*-Zustände niedrigster Energie eine räumliche Lochverteilung mit je einer Lochladung an den beiden H_2O -Monomeren ($\text{H}_2\text{O}_{(1)}^{-1}\text{H}_2\text{O}_{(2)}^{-1}$). Die Doppelionisierungsschwellen der *two-site*-Zustände mit einer lokalisierten Lochladung an einem der beiden H_2O -Monomere und der anderen lokalisierten Lochladung am HF-Monomer ($\text{H}_2\text{O}_{(1)}^{-1}\text{HF}^{-1}$ bzw. $\text{H}_2\text{O}_{(2)}^{-1}\text{HF}^{-1}$) liegen um ca. 2–3 eV oberhalb der Doppelionisierungsschwelle der $\text{H}_2\text{O}_{(1)}^{-1}\text{H}_2\text{O}_{(2)}^{-1}$ -Zustände. Alle drei Varianten Valenz-dikationischer *two-site*-Zustände stehen als potentielle Endzustände eines elektronischen Zerfalls sowohl der Inner-Valenz-kationischen $\text{O}2s^{-1}$ - als auch der $\text{F}2s^{-1}$ -Zustände energetisch zur Verfügung. Eine interessante Situation ergibt sich für die Inner-Valenz-kationischen $\text{F}2s^{-1}$ -Zustände des $\text{HF}(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters. Im Gegensatz zu den kationischen $\text{O}2s^{-1}$ -Zuständen, den niederenergetischeren $\text{F}2s^{-1}$ -Zuständen mit einem Ionisierungspotential von ca. 38.5 eV, sowie allen Inner-Valenz-kationischen Zuständen der bisher betrachteten H_2O - und HF-Cluster existieren für die höherenergetischen $\text{F}2s^{-1}$ -Zustände mit einem Ionisierungspotential von ca. 42 eV dikationische *one-site*-Zustände als potentielle Zerfallskanäle. In diesen dikationischen *one-site*-Zuständen ($\text{H}_2\text{O}_{(1)}^{-2}$ bzw. $\text{H}_2\text{O}_{(2)}^{-2}$) sind beide Lochladungen jeweils am selben H_2O -Monomer lokalisiert. Dabei ist die Verfügbarkeit der dikationischen $\text{H}_2\text{O}_{(1)}^{-2}$ - bzw. $\text{H}_2\text{O}_{(2)}^{-2}$ -Zustände als potentielle Zerfallsendzustände

der höherenergetischen Inner-Valenz-kationischen $F2s^{-1}$ -Zustände eine Folge der im Vergleich zum HF-Monomer deutlich niedrigeren Doppelionisierungsschwelle ($\Delta E \approx 7.5$ eV) des H₂O-Monomers.

Wie bereits im Fall der (H₂O)_n- und (HF)_n-Cluster diskutiert, hat die relative Verteilung der Lochladungsdichte im Inner-Valenz-kationischen Ausgangszustand und in den potentiellen dikationischen Endzuständen eines elektronischen Zerfalls enorme Konsequenzen für den Zerfallsmechanismus. Betrachtet man die Ausgangslage eines Inner-Valenz-kationischen $F2s^{-1}$ -Zustands mit lokalisierter Lochladung am HF-Monomer, so kann ein elektronischer Zerfall in die dikationischen $H_2O_{(1)}^{-1}HF^{-1}$ - bzw. $H_2O_{(2)}^{-1}HF^{-1}$ -*two-site*-Zustände— in Analogie zur Situation in den H₂O- und HF-Clustern— durch einen Energietransfer der Überschussenergie vom HF-Monomer zu einem der H₂O-Monomere stattfinden. Dagegen setzt ein elektronischer Zerfall in die energetisch ebenfalls verfügbaren dikationischen $H_2O_{(1)}^{-2}$ - bzw. $H_2O_{(2)}^{-2}$ -*one-site*-Zustände— ebenso wie in die dikationischen $H_2O_{(1)}^{-1}H_2O_{(2)}^{-1}$ -*two-site*-Zustände— mit jeweils fehlender Lochladung am HF-Monomer zwingend einen *Elektrontransfer* von einem der H₂O-Monomere zum HF-Monomer voraus. Eine ausführliche Diskussion der für die Beschreibung der unterschiedlichen elektronischen Zerfallsvarianten relevanten Kopplungsmatrixelemente erfolgt in Kapitel 3.5. Die Elektrontransfervariante des elektronischen Zerfallsprozesses wird in Kapitel 4.4 im Rahmen einer exemplarischen Studie des NeAr-Clusters analysiert. Es wird sich zeigen, dass die Elektrontransfervariante des elektronischen Zerfallsprozesses für die relativ großen Monomerabstände der Grundzustandsstrukturen der schwach gebundenen Cluster nur einen vernachlässigbar geringen Beitrag zur gesamten Zerfallsbreite beisteuert.

Nach der Betrachtung der potentiellen dikationischen Endzustände eines elektronischen Zerfalls Inner-Valenz-ionisierter Zustände des HF(H₂O)₂-Clusters sollen im folgenden die charakteristischen Zerfallsverteilungen des berechneten Ionisierungsspektrums näher analysiert werden. Voraussetzung für die Untersuchung der im Rahmen des Ionisierungsprozesses populierte kationischen Zustandsverteilungen mittels $(1h + 2h1p)$ -Loch-Populationsanalyse ist die Kenntnis der $1h$ - und $2h1p$ -Konfigurationsbeiträge der kationischen Zustandsvektoren (siehe Kapitel 3.4.1). Die für eine vollständige Diagonalisierung der im Rahmen des ADC(3)/1p-GF-Verfahrens (aug-cc-pVDZ Basissatz) berechneten ADC-Matrix notwendigen Rechenkapazitäten waren zum Zeitpunkt der Durchführung der HF(H₂O)₂-Clusterstudie noch nicht verfügbar. Deshalb wurden zwei alternative Vorgehensweisen zur Ermittlung der vollständigen kationischen Zustandsvektoren gewählt. Der erste Ansatz basiert auf einer Reduktion der Größe des kationischen Konfigurationsraums und anschließender vollständiger Diagonalisierung der entsprechend reduzierten ADC-Matrix. Da sich der aug-cc-pVDZ Basissatz für die hinreichend akkurate Beschreibung der diskretisierten Zerfallsverteilungen in den Ionisierungsspektren der H₂O- und HF-Cluster bewährt hat (siehe Kapitel 3.3.3), soll auch im Fall des HF(H₂O)₂-Clusters auf diesen Basissatz zurückgegriffen werden. Die notwendige Reduktion des kationischen Konfigurationsraums erfolgt somit

nicht durch eine Reduktion der Anzahl verwendeter Gauß-Basisfunktionen, sondern durch eine Einschränkung des aktiven Raums der als Grundlage für den Aufbau des kationischen Konfigurationsraums verwendeten Hartree-Fock-Molekülorbitale. Wie bereits ausführlich diskutiert, sind für die Beschreibung des diskretisierten Kontinuums der Zerfallskanäle kationische $2h1p$ -Konfigurationen mit $1h1p$ -Anregungen in virtuelle Orbitale mit niedrigen bis moderaten Orbitalenergien relevant. Es liegt daher nahe, eine Reduktion des kationischen Konfigurationsraums durch Einschränkung des aktiven Orbitalraums auf Orbitale mit Energien unterhalb eines vorgegebenen Grenzwerts vorzunehmen. Abbildung 3.22 zeigt die Abhängigkeit des berechneten $\text{HF}(\text{H}_2\text{O})_2$ -Ionisierungsspektrums von der Größe des aktiven Orbitalraums für drei unterschiedliche Grenzwerte.

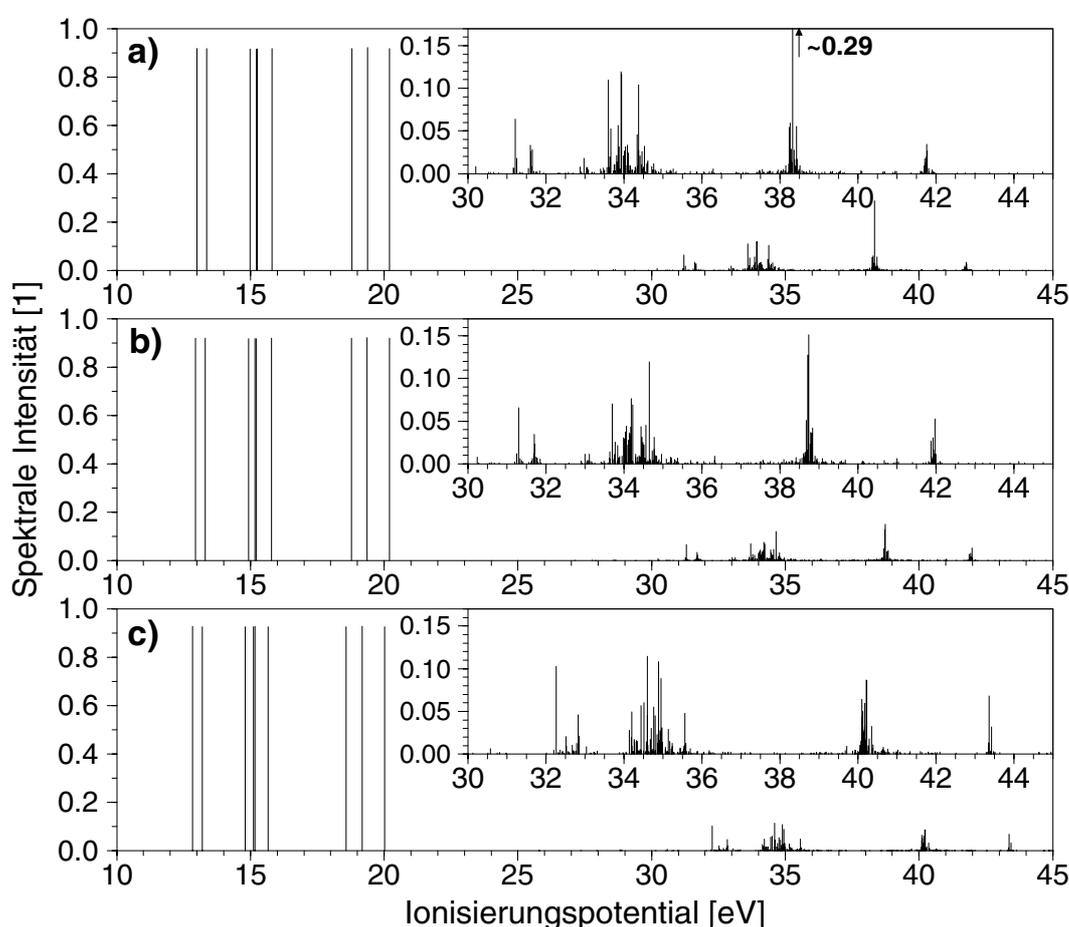


Abbildung 3.22: Abhängigkeit des Valenz-Ionisierungsspektrums des $\text{HF}(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters von der Größe des aktiven Orbitalraums (Hartree-Fock-Basis) im Rahmen des aug-cc-pVDZ Basissatzes: a) vollständiger Konfigurationsraum ohne Core-Orbitale (114 aktive Orbitale); b) eingeschränkter Konfigurationsraum unter Berücksichtigung virtueller Orbitale mit Orbitalenergien $\varepsilon < 3.4$ a.u. (96 aktive Orbitale); c) eingeschränkter Konfigurationsraum unter Berücksichtigung virtueller Orbitale mit $\varepsilon < 1.2$ a.u. (58 aktive Orbitale).

Abgesehen von einer Verschiebung des inneren Valenzbereichs zu höheren Energien ändert sich die charakteristische Struktur des HF(H₂O)₂-Ionisierungsspektrums bei einer Einschränkung des aktiven Orbitalraums auf den Bereich niedriger bis moderater Orbitalenergien nur geringfügig. Die Struktur und Breite der diskretisierten Zerfallsverteilungen bleibt beim Übergang vom vollen Orbitalraum (ohne Core-Orbitale) zu einem aktiven Orbitalraum mit Orbitalenergien $\varepsilon < 3.4$ a.u. näherungsweise konstant. Eine weitere Einschränkung des aktiven Orbitalraums auf Orbitale mit $\varepsilon < 1.2$ a.u. führt zu einer stärkeren Verteilung der spektralen Intensität, und damit zu einer geringfügigen Verbreiterung der diskretisierten Zerfallsverteilungen. Dieser artifizielle Effekt beruht auf einer Zunahme der Konfigurationswechselwirkung auf Grund der geringeren Flexibilität der reduzierten Einteilchenbasis. Die Verlässlichkeit der Beschreibung des elektronischen Zerfallsprozesses bei Verwendung eines reduzierten aktiven Orbitalraums wurde im Rahmen eines zweiten Berechnungsansatzes bestätigt. Mit einer neuen Variante des so genannten Filterdiagonalisierungsverfahrens (siehe Kapitel 1.5.3) konnten die vollständigen kationischen Zustandsvektoren im Energiebereich der F_{2s}⁻¹-Zerfallsverteilungen unter Verwendung des vollen aktiven Orbitalraums (aug-cc-pVDZ Basissatz) berechnet werden. Die Analyse der mittels Filterdiagonalisierung berechneten kationischen Zustandsvektoren der diskretisierten Zerfallsverteilungen (siehe Ref. [46]) ergibt eine sehr gute Übereinstimmung mit den im folgenden diskutierten Ergebnissen einer Analyse der unter Verwendung eines reduzierten aktiven Orbitalraums ermittelten Zustandsvektoren.

Die Ergebnisse der Loch-Populationsanalyse für die kationischen Zustände des HF(H₂O)₂-Clusters sind in Tabelle 3.5 aufgelistet. Der besseren Übersichtlichkeit halber wurden für den inneren Valenzbereich jeweils nur einige Zustände selektiert, die als repräsentativ für die überwiegende Mehrheit der zahlreichen Zustände in den unterschiedlichen Linienverteilungen angesehen werden können. Die Populationsbeiträge der einzelnen atomaren Zentren einer Monomereinheit wurden jeweils zu einer Monomerpopulation zusammengefasst. Diese Monomerpopulationen repräsentieren den Anteil des entsprechenden Monomers an der gesamten Lochladungsdichte des Clusters. Die in Tabelle 3.5 aufgeführten Daten basieren auf den unter Verwendung des aug-cc-pVDZ Basissatzes mit eingeschränktem aktivem Orbitalraum ($\varepsilon < 1.2$ a.u.) berechneten vollständigen kationischen Zustandsvektoren des HF(H₂O)₂-Clusters.

Zunächst sollen die kationischen Zustände des äußeren Valenzbereichs (IP \approx 12–20 eV) analysiert werden. Die im Rahmen eines Photoionisierungsprozesses ausgehend vom neutralen Grundzustand des HF(H₂O)₂-Clusters populierten neun kationischen Zustände des äußeren Valenzbereichs lassen sich jeweils in guter Näherung durch einen einzelnen 1*h*-Konfigurationsbeitrag charakterisieren. In diesem speziellen Fall beschreibt bereits die auf den kationischen 1*h*-Konfigurationsraum beschränkte 1*h*-Loch-Populationsanalyse die räumliche Verteilung der Lochladungsdichte korrekt (siehe Tabelle 3.5, Teil a). Die zusätzliche Berücksichtigung der relativ kleinen 2*h*1*p*-Komponenten der kationischen Eigenvektoren

IP[eV]	HF		H ₂ O ₍₁₎		H ₂ O ₍₂₎		HF(H ₂ O) ₂		Zustand
	(1h)	(1h+2h1p)	(1h)	(1h+2h1p)	(1h)	(1h+2h1p)	(1h)	(1h+2h1p)	
a) Äußere Valenz									
12.8384	0.0004	-0.0860	0.2876	0.2932	0.6252	0.7843	0.9132	0.9916	A''
13.2030	0.0137	-0.1276	0.6133	0.7868	0.2854	0.3321	0.9124	0.9913	A''
14.8031	0.1209	0.0674	0.3556	0.4098	0.4496	0.5130	0.9261	0.9903	A'
15.1051	0.7262	0.8314	0.1794	0.1639	0.0216	-0.0007	0.9272	0.9946	A'
15.1755	0.9044	1.0916	0.0098	-0.0612	0.0034	-0.0335	0.9176	0.9968	A''
15.6633	0.1963	0.1732	0.2937	0.3171	0.4364	0.5003	0.9265	0.9905	A'
18.5781	0.4054	0.4106	0.3932	0.4647	0.1282	0.1156	0.9268	0.9909	A'
19.1701	0.2358	0.2504	0.0711	-0.0111	0.6225	0.7506	0.9293	0.9899	A'
20.0221	0.1540	0.0826	0.5649	0.6907	0.2074	0.2164	0.9263	0.9897	A'
b) Innere Valenz, O_{2s}-Zerfallsverteilung									
35.0639	0.0001	0.3891	0.0076	0.2595	0.0004	0.3513	0.0082	1.0000	A'
35.0692	0.0000	0.4460	0.0037	0.1903	0.0017	0.3636	0.0054	1.0000	A'
35.1412	0.0001	0.4918	0.0259	0.2111	0.0029	0.2969	0.0289	0.9999	A'
35.1820	0.0001	0.2493	0.0144	0.4762	0.0005	0.2744	0.0151	0.9999	A'
35.5498	0.0000	0.3884	0.0087	0.0883	0.0008	0.5232	0.0094	1.0000	A'
35.5717	0.0001	0.4542	0.0104	0.4217	0.0001	0.1241	0.0106	0.9999	A'
35.5748	0.0002	0.2604	0.0465	0.4966	0.0012	0.2428	0.0478	0.9998	A'
35.5948	0.0002	0.4533	0.0090	0.3073	0.0035	0.2394	0.0127	0.9999	A'
c) Innere Valenz, F_{2s}-Zerfallsverteilung									
40.1089	0.0633	0.4936	0.0007	0.4898	0.0000	0.0165	0.0641	0.9999	A'
40.1120	0.0426	0.5406	0.0005	0.3299	0.0000	0.1294	0.0431	0.9999	A'
40.1234	0.0203	0.0200	0.0003	0.3402	0.0000	0.6398	0.0206	1.0000	A'
40.1255	0.0484	0.3929	0.0015	0.2285	0.0001	0.3785	0.0499	0.9999	A'
40.1763	0.0314	0.3501	0.0004	0.3172	0.0001	0.3327	0.0319	0.9999	A'
40.1834	0.0592	0.4390	0.0007	0.4253	0.0001	0.1356	0.0599	0.9999	A'
40.2025	0.0161	0.2994	0.0005	0.3781	0.0001	0.3224	0.0167	1.0000	A'
40.2129	0.0859	0.6604	0.0011	0.3924	0.0001	-0.0530	0.0871	0.9998	A'
d) Innere Valenz, Zustände außerhalb der o.g. Zerfallsverteilungen									
43.5043	0.0000	-0.0236	0.0015	0.8157	0.0000	0.2078	0.0015	0.9999	A''
43.6707	0.0000	0.0193	0.0000	-0.3001	0.0029	1.2808	0.0030	0.9999	A''
45.8188	0.0000	0.0909	0.0000	-0.1923	0.0029	1.1009	0.0030	0.9994	A'
47.7758	0.0000	0.1580	0.0000	-0.2784	0.0010	1.1203	0.0010	1.0000	A''
48.5580	0.0000	-0.3206	0.0000	-0.1280	0.0019	1.4484	0.0019	0.9999	A''
49.9207	0.0020	1.1502	0.0000	-0.1623	0.0000	0.0120	0.0020	0.9999	A'
50.5190	0.0014	1.4454	0.0000	-0.1830	0.0000	-0.2626	0.0015	1.0000	A''
50.6570	0.0026	0.8786	0.0000	-0.0796	0.0000	0.2010	0.0026	1.0000	A'

Tabelle 3.5: Räumliche Verteilung der Lochladungsdichte ausgewählter kationischer Zustände des HF(H₂O)₂-Clusters auf die unterschiedlichen Monomereinheiten. Die kationischen Zustände wurden nach ihrer Zugehörigkeit zu den charakteristischen Energiebereichen des Ionisierungsspektrums klassifiziert. Angegeben sind jeweils das Ionisierungspotential (IP), sowie die Loch-Populationen der Zustände an den einzelnen Monomeren bei Berücksichtigung des vollen kationischen Konfigurationsraums ($1h + 2h1p$) bzw. Beschränkung auf den $1h$ -Konfigurationsraum.

ren in der vollen ($1h + 2h1p$)-Loch-Populationsanalyse führt lediglich zu einer geringfügigen Modifikation der einzelnen Populationen; das qualitative Bild der räumlichen Verteilung der Lochladungsdichte wird dagegen nicht beeinflusst. Auf Grund der Dominanz des Beitrags jeweils einer einzelnen $1h$ -Konfiguration zum kationischen Zustandsvektor lässt sich die räumliche Verteilung der Lochladungsdichte in den kationischen Zuständen des äußeren Valenzbereichs bereits durch die Betrachtung der räumlichen Struktur der entsprechenden besetzten Molekülorbitale aus denen jeweils ein Elektron entfernt wurde ableiten. So resul-

tiert beispielsweise die räumliche Loch-Ladungsverteilung der beiden niederenergetischen A'' -Zustände aus der Entfernung jeweils eines Elektrons aus den besetzten a'' -Orbitalen des neutralen HF(H₂O)₂-Grundzustands. Da sich die besetzten a'' -Orbitale in guter Näherung als Linearkombination der senkrecht zur Ringebene des Clusters orientierten O2 p -Atomorbitale der beiden benachbarten H₂O-Monomere ableiten lassen, verteilt sich die positive Ladung in den kationischen A'' -Zuständen über die beiden H₂O-Monomereinheiten. Die Entfernung eines Elektrons aus dem ebenfalls senkrecht zur Ringebene orientierten F2 p -Atomorbital resultiert in einem kationischen A'' -Zustand mit lokalisierter Lochladungsdichte am HF-Monomer.

Die Situation im inneren Valenzbereich (IP \approx 30–45 eV) unterscheidet sich drastisch von diesem einfachen Bild des äußeren Valenzbereichs. Wie bereits aus den geringen Intensitäten der überwiegenden Mehrzahl der Linien (Satellitenlinien) im Ionisierungsspektrum ersichtlich (siehe Abb. 3.20), besitzen die meisten kationischen Zustände im inneren Valenzbereich nur relativ geringe $1h$ -Komponenten. Die Zustandsvektoren dieser Inner-Valenz-kationischen Zustände werden von Beiträgen höher angeregter kationischer Konfigurationen dominiert. Im Rahmen der Berechnung der kationischen Zustände mittels ADC(3)/1 p -GF-Verfahren handelt es sich bei diesen höher angeregter kationischer Konfigurationen um $2h1p$ -Konfigurationen. Während die spektralen Intensitäten der Übergänge zu den kationischen Zuständen im Ionisierungsspektrum unter *sudden-approximation*-Bedingungen (siehe Kapitel 2) durch die $1h$ -Komponenten der kationischen Zustandsvektoren bestimmt werden, lässt sich die physikalische Natur dieser kationischen Zustände unter alleiniger Berücksichtigung der $1h$ -Komponenten nicht korrekt beschreiben. So müssen für eine adäquate Beschreibung der räumlichen Loch-Ladungsverteilung der Inner-Valenz-kationischen Zustände die $2h1p$ -Konfigurationsbeiträge im Rahmen einer vollen ($1h + 2h1p$)-Loch-Populationsanalyse berücksichtigt werden. Die Resultate der Loch-Populationsanalyse für ausgewählte kationische Zustände des inneren Valenzbereichs sind in Tabelle 3.5 (Teil b–d) aufgelistet. Das Hauptinteresse der Analyse liegt hier natürlich in der Charakterisierung der Zustände innerhalb der als diskretisierte Zerfallsverteilungen interpretierten dichten Linienbündel im Bereich der spektralen O2 s - und F2 s -Übergänge, sowie deren Abgrenzung gegenüber Zuständen, die nicht Teil einer solchen Zerfallsverteilung sind. Zu diesem Zweck wurden die einzelnen Zustände entsprechend ihrer Zugehörigkeit zu den Linienanhäufungen der O2 s - und F2 s -Zerfallsverteilungen, bzw. in Zustände die energetisch außerhalb dieser dichten Linienverteilungen liegen klassifiziert. Betrachtet man zunächst die sehr kleinen Beiträge der $1h$ -Konfigurationen zur räumlichen Loch-Ladungsverteilung ($1h$ -Loch-Populationsanalyse), so weisen alle Zustände der F2 s -Zerfallsverteilungen eine ausgeprägte Lokalisierung der Lochladung am HF-Monomer auf. Die kationischen Zustände innerhalb der überlagerten O2 s -Zerfallsverteilungen dagegen zeigen eine Verteilung der $1h$ -Lochladungsdichte über beide H₂O-Monomereinheiten. Insgesamt ermöglicht die Analyse der räumlichen Verteilung der $1h$ -Lochladungsdichte einen durchaus interessanten Einblick in die lokalisierten Beiträge, welche für das Ausmaß der spektralen In-

tensität der entsprechenden Übergänge im Ionisierungsspektrum verantwortlich sind, liefert aber— wie im folgenden gezeigt wird— ein völlig falsches Bild der tatsächlichen räumlichen Loch-Ladungsverteilung der Inner-Valenz-kationischen Zustände des $\text{HF}(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters. Die räumliche Verteilung der Loch-Ladungsdichte ändert sich bei Berücksichtigung der $2h1p$ -Komponenten der kationischen Zustandsvektoren in drastischer Weise. So verteilt sich die gesamte Lochladungsdichte sowohl der innerhalb der $\text{O}2s$ - als auch der $\text{F}2s$ -Zerfallsverteilungen populierte kationischen Zustände in der überwiegenden Mehrheit der Zustände entweder zu nahezu gleichen Anteilen über zwei bzw. alle drei Monomereinheiten. Die Inner-Valenz-kationischen Zustände der Zerfallsverteilungen besitzen also ausgeprägt *intermolekularen* Charakter. Im Gegensatz dazu ist die Loch-Ladungsdichte in den Inner-Valenz-kationischen Zuständen außerhalb der angesprochenen Zerfallsverteilungen weitgehend an je einer Monomereinheit lokalisiert. Hierbei beobachtet man teilweise eine zusätzliche Polarisierung des Systems, wobei die positive Ladung an einer Monomereinheit den Wert einer positiven Überschussladung von +1 übersteigt. Dieser Ladungsüberschuss— das kationische System besitzt natürlich genau eine positive Gesamtladung— wird durch einen entsprechenden negativen Ladungsüberschuss der Nachbarmonomere kompensiert. Dieses räumliche Verteilungsmuster der Lochladungsdichte entspricht einer weitgehend *intramolekular* geprägten lokalen $1h1p$ -Anregung der ursprünglichen $1h$ -Konfiguration. Dabei tendieren die beiden Lochladungen des $2h$ -Konfigurationsbeitrags zur Lokalisierung an der selben Monomereinheit, während der $1p$ -Konfigurationsbeitrag— das angeregte Elektron— durch seinen diffusen Charakter stärker über das gesamte System delokalisiert ist. Die Tatsache, dass der Charakter der Zustände innerhalb der Zerfallsverteilungen überwiegend, aber nicht völlig homogen ist, soll an einem Beispiel demonstriert werden. So findet man beispielsweise in der $\text{F}2s$ -Zerfallsverteilung überwiegend kationische Zustände mit erheblichen Lochladungsanteilen an der HF-Monomereinheit. Der kationische Zustand mit einem Ionisierungspotential von 40.1234 eV besitzt dagegen nur einen verschwindend kleinen Beitrag zur Lochladungsdichte am HF-Monomer. Im Gegensatz zu den lokalen Anregungen an den H_2O -Monomeren, bei denen die positive Ladung stark an einem einzelnen Monomer lokalisiert ist (siehe Tabelle 3.5, Teil d), findet man hier jedoch eine ausgeprägte Verteilung der positiven Ladung über beide H_2O -Monomereinheiten. Es liegt also die Interpretation einer schwachen Ankopplung des ursprünglichen Inner-Valenz-kationischen $\text{F}2s^{-1}$ -Zustands an einen dikationischen Endzustand mit beiden Löchern an den H_2O -Monomereinheiten nahe. Abschließend zur Diskussion der Daten in Tabelle 3.5 sei noch kurz auf die Abweichungen der über alle Monomere summierten Beiträge zur Lochladung der kationischen Zustände vom Idealwert +1 eingegangen. Unter Zugrundelegung eines rein kationischen Zustandsraums aus $1h$ - und $2h1p$ -Konfigurationen bei der Berechnung der kationischen Zustandsvektoren müsste dieser Idealwert für die gesamte Lochladungsdichte selbstverständlich erreicht werden. Die spezielle Struktur des aus der Verwendung der Dyson-Gleichung zur Auswertung der Einteilchen-Greensfunktion resultierenden ADC-Eigenwertproblems führt jedoch zu einer Beimischung anionischer $1p$ - und $2p1h$ -

Konfigurationsbeiträge zu den kationischen Zuständen (siehe Kapitel 1.3.2). Diese Kopplungen sind für den höherenergetischen inneren Valenzbereich wegen der großen energetischen Separation der kationischen von den anionischen Konfigurationen vernachlässigbar. Im äußeren Valenzbereich sind die Kopplungen entsprechend etwas stärker, aber immer noch in sehr guter Näherung vernachlässigbar. Diese anionischen Beimischungen wurden in der Loch-Populationsanalyse vernachlässigt.

Die weitergehende Analyse des elektronischen Zerfallsprozesses Inner-Valenz-ionisierter Zustände im HF(H₂O)₂-Cluster soll auf die Betrachtung der Zustände im Bereich der F2s-Zerfallsverteilungen beschränkt werden. Im Gegensatz zu den einander überlagernden O2s-Zerfallsverteilungen sind die beiden F2s-Zerfallsverteilungen energetisch deutlich sowohl voneinander, als auch vom Rest des Spektrums separiert. Zudem bietet die ausgeprägte Lokalisierung der im Rahmen eines Photoionisierungsprozesses populierte F2s⁻¹-Zustände am HF-Monomer einen idealen Ausgangspunkt zur Analyse der für den elektronischen Zerfallsprozess essentiellen intermolekularen Kopplung zwischen kationischem Ausgangszustand und potentiellen dikationischen Zerfallskanälen. Als Konsequenz des Vorhandenseins von zwei H₂O-Monomereinheiten mit energetisch nahezu entarteten Orbitalen besitzen die kationischen O2s⁻¹-Ausgangszustände eines elektronischen Zerfalls Beiträge beider H₂O-Monomere. Der delokalisierte Charakter der O2s⁻¹-Zustände erschwert die Analyse des elektronischen Zerfallsprozesses.

Abbildung 3.23 zeigt die räumliche Verteilung der Loch-Ladungsdichte für alle im Rahmen eines Photoionisierungsprozesses populierte kationischen Zustände im energetischen Bereich der beiden F2s⁻¹-Zerfallsverteilungen (IP≈39–44 eV). Im oberen Teil der Abbildung 3.23 sind die Ergebnisse der 1h-Loch-Populationsanalyse für die beiden F2s⁻¹-Zerfallsverteilungen veranschaulicht. Es zeigt sich erneut, dass die 1h-Komponenten der überwiegenden Mehrheit der kationischen Zustände innerhalb der beiden F2s⁻¹-Zerfallsverteilungen nahezu vollständig am HF-Monomer lokalisiert sind. Abweichungen von diesem Lokalisierungsmuster finden sich interessanterweise bei Zuständen, die weiter ausserhalb, d.h. in diesem Fall in der Region zwischen den beiden deutlich voneinander separierten F2s-Zerfallsverteilungen liegen. Die 1h-Lochladung dieser Zustände ist weitgehend an jeweils einer der beiden H₂O-Monomereinheiten lokalisiert; die Zustände heben sich in ihrem Charakter somit klar von den Zuständen der F2s⁻¹-Zerfallsverteilungen ab. Eine völlig andere räumliche Verteilung der Lochladungsdichte ergibt sich bei Berücksichtigung des vollen kationischen Konfigurationsraums im Rahmen der (1h + 2h1p)-Loch-Populationsanalyse (siehe Abbildung 3.23, unten). Hier zeigt sich eine deutliche Anhäufung von Zuständen mit lokalisierten Lochladungsanteilen von ca. 30–50% an den einzelnen Monomereinheiten. Dieses Lokalisierungsmuster entspricht der bereits angesprochenen Verteilung der Lochladung zu vergleichbaren Anteilen über zwei bzw. alle drei Monomereinheiten des HF(H₂O)₂-Clusters. Abbildung 3.24 vergleicht die räumliche Verteilung der Lochladungsdichte der Zustände innerhalb der niederenergetischen F2s⁻¹-Zerfallsverteilung

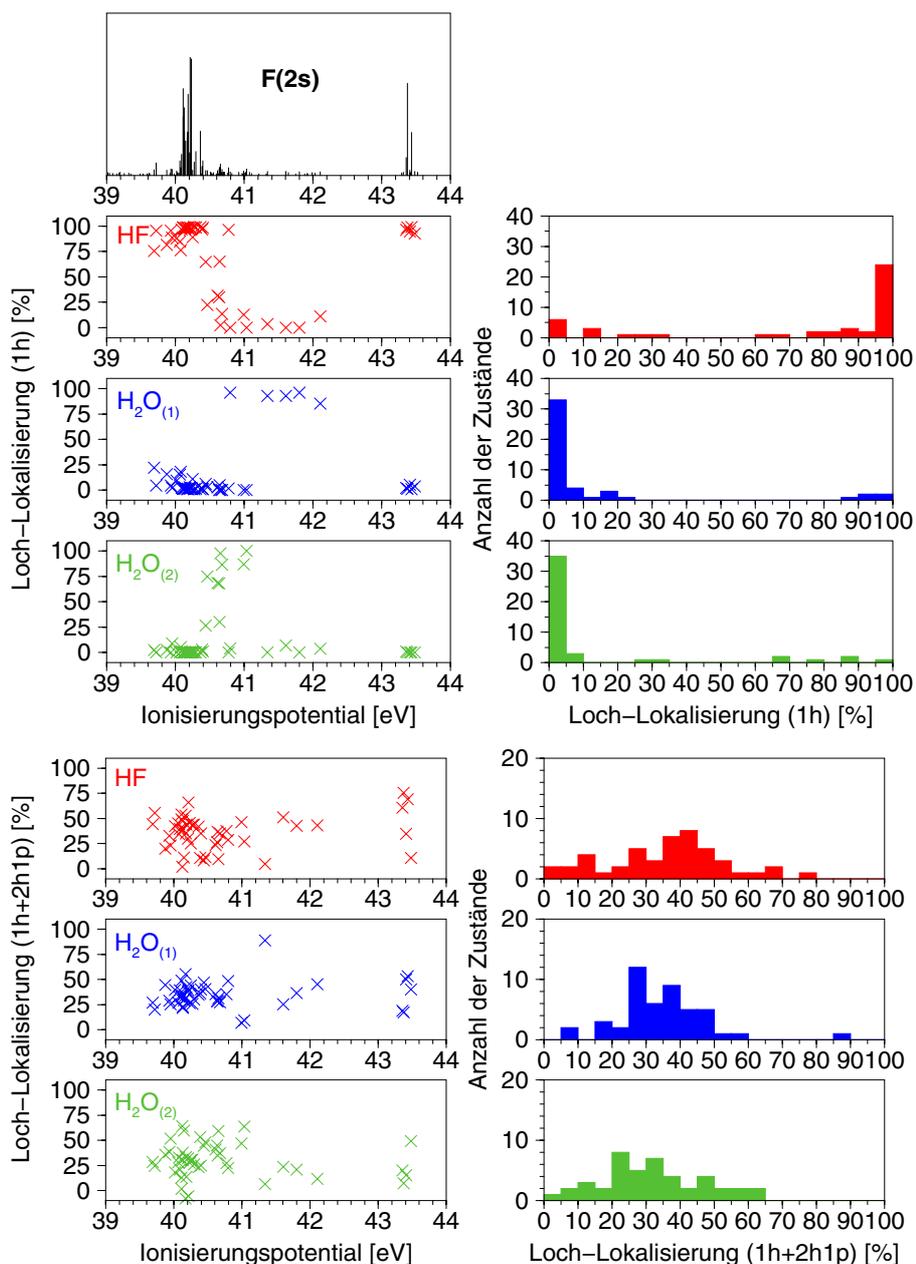


Abbildung 3.23: Räumliche Verteilung der Lochladungsdichte der kationischen Zustände in den beiden $F(2s)$ -Zerfallsverteilungen des $HF(H_2O)_2$ -Clusters auf die drei Monomereinheiten: unter Berücksichtigung des $1h$ -Konfigurationsraums [oben]; unter Berücksichtigung des vollen $(1h + 2h1p)$ -Konfigurationsraums [unten]. Im linken Teil der Abbildung sind jeweils die prozentualen Lochladungsanteile der einzelnen Monomere gegen das Ionisierungspotential der Zustände aufgetragen; im rechten Teil ist die Anzahl der Zustände mit gleichen bzw. ähnlichen Beiträgen der Lochladungsdichte an den einzelnen Monomeren als Histogramm aufgetragen.

($IP \approx 40$ eV) des $HF(H_2O)_2$ -Clusters mit der entsprechenden Situation der $F2s^{-1}$ -Zustände im isolierten HF-Molekül. Während im isolierten HF-Molekül auf Grund des Fehlens

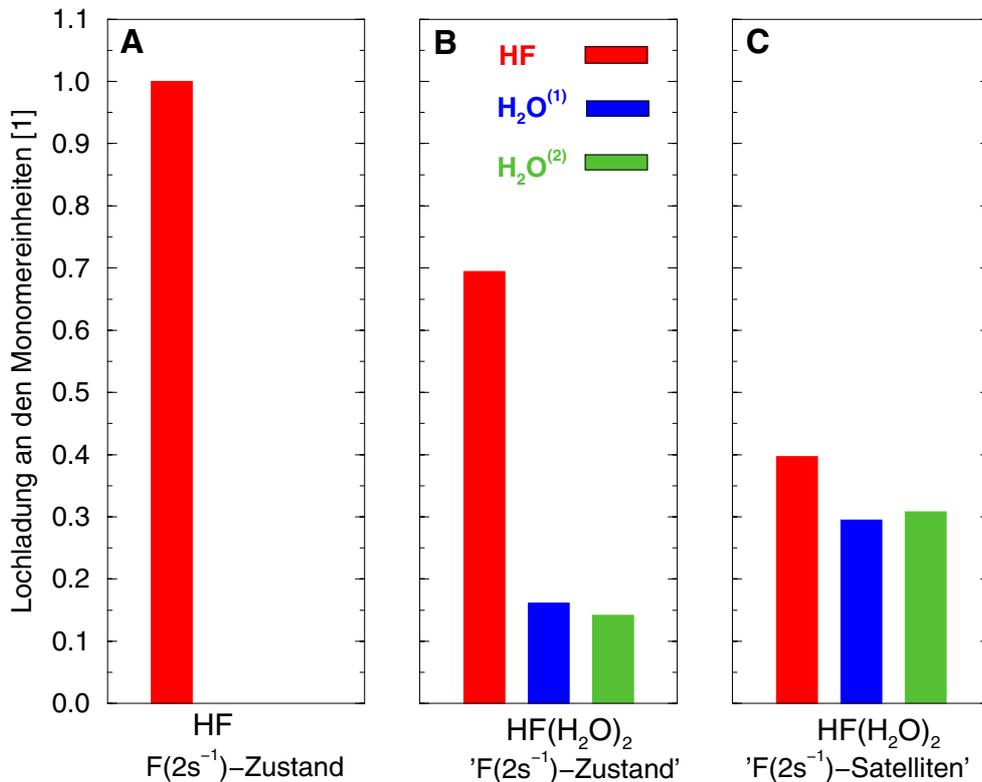


Abbildung 3.24: Räumliche Verteilung der Lochladungsdichte der Zustände in der niederenergetischen F2s⁻¹-Zerfallsverteilung (IP ≈ 40 eV) des HF(H₂O)₂-Clusters im Vergleich mit den F2s⁻¹-Zuständen des isolierten HF-Monomers (A). Gezeigt ist die räumliche Verteilung der Lochladung für den Zustand höchster spektraler Intensität (größte 1h-Komponente) im Zentrum der Zerfallsverteilung (B), sowie die mittlere Lochladungsverteilung aller restlichen Zustände der Zerfallsverteilung (C).

benachbarter Monomereinheiten die positive Ladungsdichte in den kationischen F2s⁻¹-Zuständen zwingend an der HF-Monomereinheit lokalisiert sein muss, findet man bei der Einbettung der HF-Monomereinheit in den HF(H₂O)₂-Clusterverbund eine drastisch veränderte Situation vor. Der aus dem Übergang höchster spektraler Intensität resultierende kationische Zustand im Zentrum der F2s⁻¹-Zerfallsverteilung besitzen noch einen dominierenden Beitrag der Lochladungsverteilung an der HF-Monomereinheit, d.h. am Zentrum der Lokalisierung der entsprechenden F2s⁻¹-1h-Konfiguration. Dagegen besitzen die übrigen Zustände innerhalb der Zerfallsverteilung im Mittel vergleichbare Lochladungsbeiträge an allen drei Monomereinheiten des Clusters, wobei ein leichter Lochladungsüberschuss am HF-Monomer vorhanden ist.

Einen noch detaillierteren Einblick in die räumliche Verteilung der Lochladungsdichte der Inner-Valenz-kationischen Zustände ermöglicht die weitere Partitionierung der an den einzelnen Monomere lokalisierten Lochpopulationen. Zu diesem Zweck wurden die Gruppen atomarer Basisfunktionen an jedem der drei Monomere in zwei Untergruppen aufge-

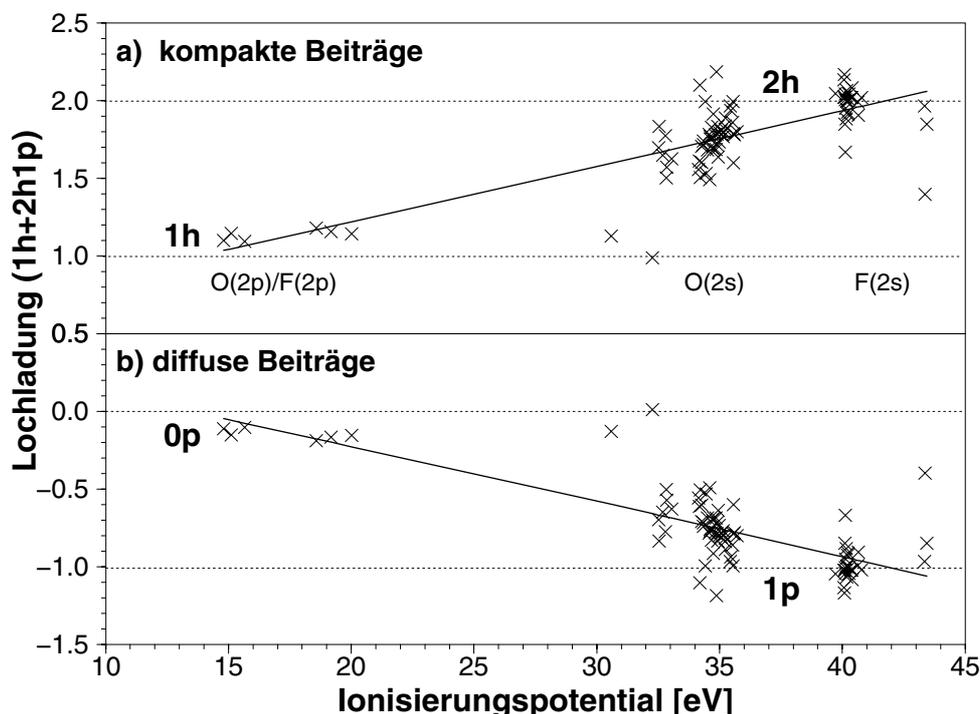


Abbildung 3.25: Partitionierung der Lochladungsdichte der kationischen Zustände mit A' -Symmetrie in Beiträge kompakter und diffuser atomarer Basisfunktionen. Im Bereich der inneren Valenz mit dominierenden $2h1p$ -Konfigurationsbeiträgen der kationischen Zustände approximieren die kompakten Beiträge den $2h$ -Anteil der Lochladungsdichte, während die diffusen Beiträge den $1p$ -Anteil beschreiben. Die durchgezogenen Kurven ergeben sich aus einem kubischen Fit an die Lochladungsdichte der diskreten Zustandsverteilungen.

teilt. Die Unterteilung erfolgt in Abhängigkeit vom Exponenten der Gauß-Basisfunktionen in kompakte und diffuse Beiträge. Im speziellen Fall des aug-cc-pVDZ Basissatzes hat sich die Aufteilung in die Beiträge der cc-pVDZ-Basisfunktionen als kompaktem Anteil, sowie in die Beiträge der aug-Basisfunktionen als diffusem Anteil bewährt. Ziel dieser Aufteilung ist die näherungsweise Zerlegung der Ladungsverteilung der $2h1p$ -dominierten Inner-Valenz-Zustände in den Beitrag der $2h$ -Komponente—repräsentiert durch die Gruppe kompakter Basisfunktionen— und den Beitrag der $1p$ -Komponente—repräsentiert durch die Gruppe diffuser Basisfunktionen. Die näherungsweise Gültigkeit dieser Aufteilung der Ladungsdichte des $2h1p$ -Konfigurationsraums in Beiträge des $2h$ - und des $1p$ -Raums zeigt sich in Abbildung 3.25. Hier wurde die Gesamt-Lochladung aller populierten kationischen Zustände des $\text{HF}(\text{H}_2\text{O})_2$ -Ionisierungsspektrums mit A' -Symmetrie im Rahmen der $(1h + 2h1p)$ -Loch-Populationsanalyse in ihre kompakten und diffusen Beiträge zerlegt. Während im äußeren Valenzbereich die diffusen Komponenten praktisch keinen Beitrag zur Ladungsdichte des Systems liefern und die kompakten Beiträge den $1h$ -Charakter der Zustände widerspiegeln, nähern sich die kompakten und diffusen Beiträge bei Übergang

zur inneren Valenz immer mehr einer Aufteilung entsprechend der Beschreibung von zwei positiven Ladungen ($2h$ -Komponente) und einer negativen Ladung ($1p$ -Komponente) an. Im Fall der $F2s^{-1}$ -Zerfallsverteilungen sind diese Idealwerte nahezu in optimaler Weise erreicht. Deutlichere Abweichungen ergeben sich natürlich für die Zustände mit höchster spektraler Intensität im inneren Valenzbereich, da diese merkliche $1h$ -Komponenten besitzen, die die Aufspaltung der Beiträge in Richtung $1h0p$ verschieben. Die Abseparierung der $2h$ -Beiträge vom $1p$ -Beitrag bietet die Möglichkeit, den Einfluss des diffusen Elektrons auf die Ladungsverteilung näherungsweise zu entfernen. Somit ist u.a. ein besserer Vergleich mit der Lochladungsverteilung in den dikationischen Endzuständen des elektronischen Zerfallsprozesses möglich.

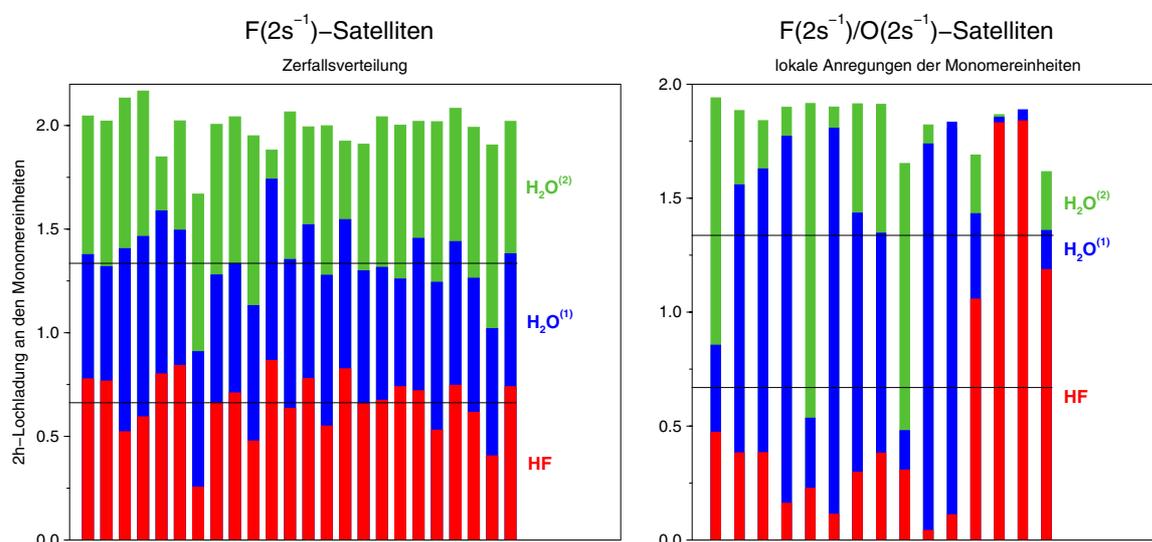


Abbildung 3.26: Räumliche Verteilung des kompakten Anteils der Lochladungsdichte ($2h$ -Komponente) repräsentativer kationischer Zustände innerhalb der $F2s^{-1}$ -Zerfallsverteilung (links), sowie ausgewählter Zustände die nicht Teil einer Zerfallsverteilung sind (rechts). Während die Zustände innerhalb der Zerfallsverteilung ausgeprägt *intermolekularen* Charakter besitzen, werden die Zustände außerhalb der Zerfallsverteilung jeweils deutlich durch eine Komponente dominiert und entsprechen somit weitgehend Anregungen mit lokalem, *intramolekularem* Charakter.

Das Ergebnis der Analyse der kompakten Beiträge zur Lochladungsverteilung an den einzelnen Monomereinheiten ist in Abbildung 3.26 sowohl für einen repräsentativen Querschnitt der Zustände innerhalb der $F2s^{-1}$ -Zerfallsverteilungen, als auch für Zustände außerhalb der Zerfallsverteilungen dargestellt. Im Fall der $F2s^{-1}$ -Zerfallsverteilungen erkennt man unschwer den ausgeprägt homogenen Charakter der räumlichen Verteilung der beiden Lochladungen über die drei unterschiedlichen Monomereinheiten des Clusters. Im Gegensatz dazu dominiert in den Zuständen außerhalb der Zerfallsverteilungen klar der Beitrag jeweils einer einzelnen Monomereinheit.

Die Kombination der Analyse der räumlichen Lochladungsverteilung in den kationischen Zuständen der Zerfallsverteilungen mit der Betrachtung der relativen energetischen La-

gen der Inner-Valenz-kationischen und Valenz-dikationischen Zustände, sowie der räumlichen Lochladungsverteilung der dikationischen Zustände ($2h$ -Populationsanalyse) ergibt folgendes Bild für die Beschreibung des elektronischen Zerfalls eines Inner-Valenz-kationischen $F2s^{-1}$ -Zustands: Der im Rahmen eines Photoionisierungsprozesses populierte Inner-Valenz-kationischen $F2s^{-1}$ -Zustand des $\text{HF}(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters besitzt eine lokalisierte Lochladung am HF-Monomer. Der elektronische Zerfall dieses lokalisierten $F2s^{-1}$ -Zustands manifestiert sich in dem unter Verwendung einer diskreten, endlichen Einteilchenbasis berechneten Ionisierungsspektrum des $\text{HF}(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters im Auftreten einer dichten Linienverteilung (diskretisierte Zerfallsverteilung) um den zerfallenden Zustand. Die durch die spektralen Übergänge innerhalb der Zerfallsverteilung populierte kationischen Zustände mit dominierenden $2h1p$ -Konfigurationsanteilen repräsentieren das diskretisierte Kontinuum der Zerfallskanäle. Der Zerfallsprozess wird entsprechend durch die Kopplung der $1h$ -Konfiguration des $F2s^{-1}$ -Ausgangszustands an die quasi-entarteten $2h1p$ -Konfigurationen des diskretisierten Zerfallskontinuums beschrieben. Die nicht-lokale, *intermolekulare* Natur dieser $2h1p$ -Konfigurationen mit einer räumlichen Verteilung der Lochladungsdichte über zwei bzw. drei Monomere spiegelt die *intermolekulare* Kopplungssituation des elektronischen Zerfallsprozesses ausgehend von einem lokalisierten Zustand wieder. In einem stark vereinfachten Bild entspricht der $2h$ -Anteil der $2h1p$ -Konfigurationen den $2h$ -Konfigurationsbeiträgen der dikationischen Endzustände des elektronischen Zerfalls; der $1p$ -Anteil der $2h1p$ -Konfigurationen repräsentiert das emittierte Zerfallselektron. Die stärkere Delokalisierung der Lochladung in den $2h$ -Anteilen der $2h1p$ -Konfigurationen gegenüber der durch $2h$ -Populationsanalyse ermittelten Lochladungsverteilung der dikationischen Endzustände resultiert aus der starken Konfigurationswechselwirkung in Folge der Kopplung des kationischen Ausgangszustands an alle potentiellen Zerfallskanäle. Die weitgehend delokalisierte Lochladungsverteilung der $2h1p$ -Konfigurationen stellt somit eine gemittelte Ladungsdichteverteilung der verfügbaren Zerfallskanäle dar. Bei hinreichend großer Entfernung des Zerfallselektrons vom dikationischen Clusterzustand entkoppeln die Zerfallskanäle; die Lochladung lokalisiert an den einzelnen Monomereinheiten. Die überwiegende Mehrheit der Zerfallskanäle besitzt einen erheblichen Lochladungsanteil am HF-Monomer, d.h. am Ort des ursprünglichen lokalisierten Inner-Valenz-Lochs. Dies kann als Indiz für die bevorzugte Population der dikationischen *two-site*-Zerfallsendzustände mit lokalisiertem Lochladungsbeitrag am HF-Monomer ($\text{H}_2\text{O}_{(1)}^{-1}\text{HF}^{-1}$ - bzw. $\text{H}_2\text{O}_{(2)}^{-1}\text{HF}^{-1}$) gewertet werden.

Zum Abschluss der Betrachtung des elektronischen Zerfalls der Inner-Valenz-kationischen Zustände des $\text{HF}(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters sollen die Lebensdauern der beiden im Rahmen eines Photoionisierungsprozesses populierte $F2s^{-1}$ -Zustände aus den Breiten der im Detail analysierten diskretisierten Zerfallsverteilungen abgeschätzt werden. Hierzu wurde— in Analogie zur Vorgehensweise in den H_2O - und HF-Clustern— jeweils eine Lorentzfunktion an die spektrale Umhüllende der $F2s^{-1}$ -Zerfallsverteilungen in einem *least-squares*-Fit angepasst. Das Ergebnis der Lebensdauerabschätzung ist in Abbildung 3.27 dargestellt. Die aus

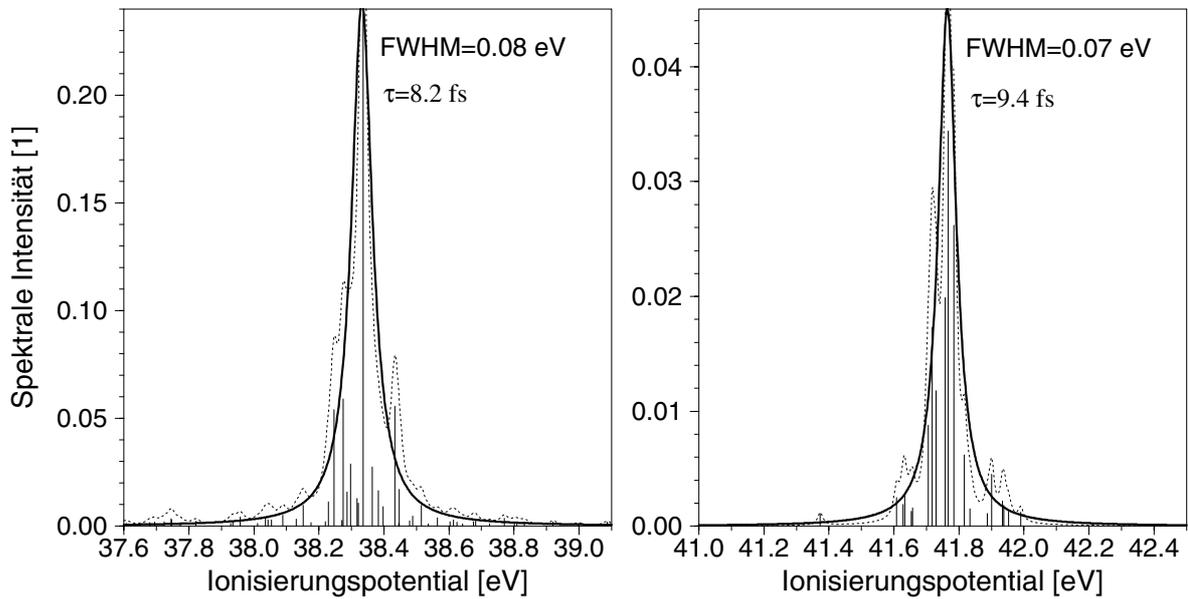


Abbildung 3.27: Abschätzung der Zerfallsbreiten bzw. Lebensdauern der beiden Inner-Valenz-kationischen $F(2s^{-1})$ -Zustände des $\text{HF}(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters durch Lorentz-Fit der entsprechenden diskretisierten Zerfallsverteilungen des berechneten Ionisierungsspektrums (ADC(3)/1p-GF-Verfahren, aug-cc-pVDZ Basissatz).

den abgeschätzten Zerfallsbreiten von 0.07–0.08 eV berechneten Lebensdauern der $F2s^{-1}$ -Zustände im Bereich von 8–9 fs sind von vergleichbarer Größe wie die mit dem gleichen Verfahren abgeschätzten Lebensdauern von 4.5–6.5 fs bzw. den mittels CAP-CI-Verfahren berechneten Lebensdauern von 5–10 fs der $F2s^{-1}$ -Zustände des $(\text{HF})_3$ -Clusters (siehe Kapitel 3.3.4).

3.5 Formale Beschreibung des elektronischen Zerfalls Inner-Valenz-ionisierter Zustände schwach gebundener Cluster: *Intermolecular Coulombic Decay (ICD)*

Die quantenmechanische Beschreibung von Zerfallsprozessen im Rahmen des Formalismus der zeitabhängigen Störungstheorie geht zurück auf Arbeiten von Wigner und Weisskopf [113]. Im folgenden soll zunächst ein kurzer Überblick der wichtigsten Resultate dieses allgemeinen Formalismus für den speziellen Fall des elektronischen Zerfalls eines kationischen Ausgangszustands gegeben werden. Für detailliertere Ableitungen der grundlegenden Beziehungen sei auf die einschlägigen Quantenmechanik-Lehrbücher verwiesen [114]. Eine ausführliche Diskussion findet sich auch in der Dissertation von R. Santra [115], sowie in einem vom selben Autor verfassten Übersichtsartikel [116].

Ein Zerfallsprozess lässt sich formal ganz allgemein als Kopplung eines diskreten Ausgangszustands an ein Kontinuum von Endzuständen beschreiben. Die Kopplung resultiert dabei aus internen Wechselwirkungen des Systems bzw. aus Wechselwirkungen des Systems mit der Umgebung. In krassem Gegensatz zur Kopplung zwischen diskreten Zuständen, welche zu reversiblen Übergängen zwischen den Zuständen führt, induziert die Kopplung eines diskreten Ausgangszustands an ein Kontinuum von Endzuständen einen irreversiblen Prozess. Das System verlässt den diskreten Ausgangszustand, der somit eine endliche Lebensdauer erhält; man spricht von einem „Zerfall“ des Ausgangszustands.

Im Fall des elektronischen Zerfalls eines kationischen Ausgangszustands M^+ findet durch Einfluss der elektronischen Wechselwirkung im System ein Übergang (Zerfall) in ein Kontinuum von dikationischen Endzuständen plus emittiertes (freies) Elektron [$M^{2+} + e^-$] statt.

Zur Beschreibung des elektronischen Zerfalls eines kationischen Zustands wird der System-Hamiltonoperator \hat{H} in der Basis der kationischen $(N - 1)$ -Teilchen-Konfigurationen,

$$\{|\Phi_J^{N-1}\rangle\} := \left\{ \underbrace{c_i |\Phi_0^N\rangle}_{1h\text{-Konfig.}}, \underbrace{c_a^\dagger c_k c_l |\Phi_0^N\rangle}_{2h1p\text{-Konfig.}} (k < l), \dots \right\}, \quad (3.13)$$

dargestellt:

$$\hat{H}^{N-1} = \sum_{J,K} \langle \Phi_J^{N-1} | \hat{H} | \Phi_K^{N-1} \rangle | \Phi_J^{N-1} \rangle \langle \Phi_K^{N-1} | \quad (3.14)$$

Diese Darstellung \hat{H}^{N-1} des Hamiltonoperators in der kationischen Konfigurationsbasis kann formal in einen Diagonalanteil \hat{H}_0^{N-1} und einen Nichtdiagonalanteil \hat{H}_I^{N-1} aufgespalten werden:

$$\hat{H}^{N-1} = \hat{H}_0^{N-1} + \hat{H}_I^{N-1} \quad (3.15)$$

Der Diagonalanteil \hat{H}_0^{N-1} mit

$$\hat{H}_0^{N-1} = \sum_J \langle \Phi_J^{N-1} | \hat{H} | \Phi_J^{N-1} \rangle | \Phi_J^{N-1} \rangle \langle \Phi_J^{N-1} | \quad (3.16)$$

beschreibt das kationische Ausgangssystem ohne Kopplung an das Kontinuum im Bild unabhängiger Teilchen, d.h. ohne Berücksichtigung von elektronischen Korrelationseffekten. Die kationischen Konfigurationen $|\Phi_J^{N-1}\rangle$ entsprechen nach Konstruktion gerade den Eigenzuständen von \hat{H}_0^{N-1} mit Energien $E_I = \langle \Phi_I^{N-1} | \hat{H} | \Phi_I^{N-1} \rangle$:

$$\hat{H}_0^{N-1} |\Phi_J^{N-1}\rangle = \langle \Phi_J^{N-1} | \hat{H} | \Phi_J^{N-1} \rangle |\Phi_J^{N-1}\rangle \quad (3.17)$$

Der elektronische Zerfall eines gegebenen kationischen Ausgangszustands $|\Phi_I^{N-1}\rangle$ ($1h$ -Konfiguration) als diskreter Eigenzustand von \hat{H}_0^{N-1} in ein Kontinuum von Eigenzuständen $|\Phi_F^{N-1}\rangle$ wird durch den Nichtdiagonalanteil \hat{H}_I^{N-1} mit

$$\hat{H}_I^{N-1} = \sum_{J,K \neq I} \langle \Phi_J^{N-1} | \hat{H} | \Phi_K^{N-1} \rangle | \Phi_J^{N-1} \rangle \langle \Phi_K^{N-1} | \quad (3.18)$$

induziert. Die Nichtstationarität und damit der elektronische Zerfall des Ausgangszustands $|\Phi_I^{N-1}\rangle$ beruht also auf der elektronischen Wechselwirkung (elektronische Korrelation) innerhalb des Systems.

Im Rahmen der zeitabhängigen Störungstheorie kann nun gezeigt werden, dass der diskrete Ausgangszustand $|\Phi_I^{N-1}\rangle$ mit Energie $E_I = \langle \Phi_I^{N-1} | \hat{H} | \Phi_I^{N-1} \rangle$ durch die Kopplung an das Kontinuum zu einem Resonanzzustand mit komplexer Energie wird [114, 116]:

$$E_{\text{Res}} = \langle \Phi_I^{N-1} | \hat{H} | \Phi_I^{N-1} \rangle + \Delta_I - i\Gamma_I/2 \quad (3.19)$$

Hierbei ist Δ_I eine reelle Energieverschiebung; Γ_I ist die so genannte *Zerfallsbreite* des Resonanzzustands.

Die Wahrscheinlichkeit $P_I(t)$ das System im Ausgangszustand $|\Phi_I^{N-1}\rangle$ zu finden, nimmt durch die Kopplung an das Kontinuum exponentiell mit der Zeit ab,

$$P_I(t) = P_I(0) \exp(-t/\tau_I), \quad (3.20)$$

wobei die *Lebensdauer* $\tau_I = \hbar/\Gamma_I$ des Resonanzzustands umgekehrt proportional zur Zerfallsbreite Γ_I ist.

Durch störungstheoretische Entwicklung von Γ_I bis zu 2. Ordnung in der Wechselwirkung zwischen diskretem Ausgangszustand und Endzustandskontinuum erhält man folgendes zentrale Resultat, welches als Pendant zu *Fermis Goldener Regel* [114] angesehen werden kann:

$$\Gamma_I = 2\pi \sum_{F \neq I} |\langle \Phi_F^{N-1} | \hat{H} | \Phi_I^{N-1} \rangle|^2 \delta(E_F - E_I) \quad (3.21)$$

Hiernach resultiert die Zerfallsbreite Γ_I eines Ausgangszustands $|\Phi_I^{N-1}\rangle$ aus der Summe der Beiträge der Kontinuumszustände $|\Phi_F^{N-1}\rangle$. Dabei ergibt sich der individuelle Beitrag eines Kontinuumszustands $|\Phi_{F'}^{N-1}\rangle$, welcher das durch die δ -Funktion repräsentierte Energiekriterium $E_{F'} = E_I$ erfüllt, aus dem Betragsquadrat des entsprechenden Kopplungsmatrixelements $\langle \Phi_{F'}^{N-1} | \hat{H} | \Phi_I^{N-1} \rangle$.

Im hier diskutierten speziellen Fall handelt es sich bei dem diskreten Ausgangszustand $|\Phi_I^{N-1}\rangle$ um einen Inner-Valenz-kationischen Zustand, der durch Photoionisierung aus dem neutralen Grundzustand des Systems hervorgegangen ist. Unter Annahme der Gültigkeit der *single-channel-sudden-approximation* (siehe Kapitel 2) kann dieser kationische Ausgangszustand als $1h$ -Konfiguration $|\Phi_I^{N-1}\rangle = c_{iv} |\Phi_0^N\rangle$ bezüglich Hartree-Fock-Determinante $|\Phi_0^N\rangle$ des neutralen Grundzustandssystems, und somit als Eigenzustand des Diagonalanteils \hat{H}_0^{N-1} des System-Hamiltonoperators beschrieben werden. Der Vernichtungsoperator c_{iv} beschreibt formal die Entfernung eines Elektrons aus dem Inner-Valenz-Orbital $|\varphi_{iv}\rangle$.

Die energetisch erreichbaren Endzustände $|\Phi_F^{N-1}\rangle$ des elektronischen Zerfalls des Inner-Valenz-kationischen Ausgangszustands besitzen zwei Löcher in den äußeren Valenz-Orbitalen $|\varphi_{ov_1}\rangle$ und $|\varphi_{ov_2}\rangle$; das emittierte Zerfallselektron wird durch einen Einteilchenzustand $|\varphi_k\rangle$ mit kontinuierlichem Index k (Kontinuumsorbital) beschrieben. Berücksichtigt man diese spezielle Situation in Gleichung (3.21), so erhält man folgenden Näherungsausdruck für die Zerfallsbreite Γ_{iv} des Inner-Valenz-kationischen Zustands:

$$\Gamma_{iv} = 2\pi \sum_k \sum_{ov_1} \sum_{ov_2 > ov_1} |V_{ov_1, ov_2 [iv, k]}|^2 \cdot \delta(\varepsilon_{iv} - E_{ov_1, ov_2, k}) \quad (3.22)$$

$$\text{mit } E_{ov_1, ov_2, k} = \varepsilon_{ov_1} + \varepsilon_{ov_2} - V_{ov_1, ov_2 [ov_1, ov_2]} - \varepsilon_k + V_{k, ov_1 [k, ov_1]} + V_{k, ov_2 [k, ov_2]}$$

Hierbei steht $V_{ij[kl]} = V_{ijkl} - V_{ijlk}$ für das antisymmetrisierte Coulombmatrixelement (siehe Kapitel 1.1) und ε_i für die Orbitalenergie des Molekülorbitals $|\varphi_i\rangle$. Die Energieterme in Gleichung 3.22 beziehen sich alle auf relative Energien (Ionisierungsenergien), wobei die Energie des neutralen Grundzustandssystems als Bezugspunkt verwendet wird. Dabei entspricht ε_{iv} der Energie des Inner–Valenz–kationischen Ausgangszustands; $E_{ov_1, ov_2, k}$ ist die Energie des aus dikationischem System plus emittiertem Elektron bestehenden Kontinuumszustands eines elektronischen Zerfalls. Die Gesamtenergie des Kontinuumszustands lässt sich formal in den Beitrag des dikationischen Endzustands $E_{ov_1, ov_2} = -\varepsilon_{ov_1} - \varepsilon_{ov_2} + V_{ov_1, ov_2 [ov_1, ov_2]}$, sowie den Beitrag des mit den Lochladungen des dikationischen Endzustands wechselwirkenden emittierten Zerfallselektrons $E_{kin}^{e^-} = \varepsilon_k - V_{k, ov_1 [k, ov_1]} - V_{k, ov_2 [k, ov_2]}$ zerlegen.

In Gleichung 3.22 wird die gesamte Zerfallsbreite Γ_{iv} des betrachteten Inner–Valenz–kationischen Zustands mit Einteilchenindex iv als Summe von Beiträgen der unterschiedlichen, energetisch verfügbaren Zerfallskanäle— charakterisiert durch den jeweiligen Satz von Einteilchenindizes (ov_1, ov_2, k) — ausgedrückt. Das Prinzip der Energieerhaltung wird durch die Dirac’sche Deltafunktion $\delta(\varepsilon_{iv} - E_{ov_1, ov_2, k})$ gewährleistet. Danach tragen nur Kontinuumszustände, deren Energien gleich der Energie des betrachteten Inner–Valenz–kationischen Ausgangszustands iv sind zum Zerfallsprozess bei.

Im folgenden soll nun der Mechanismus des in den vorausgegangenen Kapiteln 3.2–3.4 untersuchten elektronischen Zerfalls Inner–Valenz–ionisierter Zustände schwach gebundener Molekülcluster an Hand einer Analyse der Terme in Gleichung 3.22 diskutiert werden. Zunächst werden die energetischen Voraussetzungen des elektronischen Zerfalls rekapituliert. Auf Grund der Energieerhaltung müssen die Energien E_{ov_1, ov_2} der aus dem Zerfallsprozess resultierenden dikationischen Endzustände unterhalb der Energie E_{iv} des betrachteten Inner–Valenz–kationischen Resonanzzustands liegen. Die Energiedifferenz $\Delta E = E_{iv} - E_{ov_1, ov_2}$ zwischen Inner–Valenz–kationischem Ausgangs– und dikationischem Endzustand entspricht dann gerade der kinetischen Energie des emittierten Zerfallselektrons $E_{kin}^{e^-}$. Aus dem Vergleich der relativen energetischen Lagen der kationischen und dikationischen Zustände schwach gebundener, H–verbrückter Molekülcluster folgt, dass ausschließlich Valenz–dikationische *two-site*–Zustände als Zerfallskanäle für den elektronischen Zerfall der Inner–Valenz–kationischen Clusterzustände zur Verfügung stehen. Dagegen liegen die Valenz–dikationischen *one-site*–Zustände der H–verbrückten Molekülcluster energetisch deutlich über den Inner–Valenz–ionisierten Zuständen; sie stehen für einen elektronischen

Zerfall der Inner-Valenz-kationischen Clusterzustände nicht zur Verfügung. Die beobachtete energetische Ausgangssituation eines elektronischen Zerfalls in den schwach gebundenen Molekülclustern kann auf zwei wesentliche Einflussfaktoren zurückgeführt werden. So wird die relative energetische Lage der kationischen Zustände mit einem Loch in der inneren Valenz und der dikationischen Zustände mit zwei Löchern in der äußeren Valenz einerseits durch die energetische Separation und absoluten energetischen Lagen der charakteristischen Bindungsenergien bzw. Ionisierungspotentiale der äußeren und inneren Valenzelektronen beeinflusst. Die energetische Lage der dikationischen Zustände hängt andererseits stark vom Ausmaß der Coulomb-Abstoßung zwischen den beiden positiven Lochladungen, und somit von deren räumlicher Verteilung ab. In den isolierten— aus Elementen der zweiten Periode plus Wasserstoff aufgebauten— kleinen molekularen Monomeren der hier betrachteten H-verbrückten Cluster liegt die Doppelionierungsschwelle energetisch über der Energie der Inner-Valenz-ionisierten Zustände. Ein elektronischer Zerfall der Inner-Valenz-ionisierten Monomerezustände findet folglich nicht statt. Der Grund dafür liegt eindeutig in der starken Coulomb-Abstoßung zwischen den beiden auf relativ engem Raum lokalisierten Lochladungen der dikationischen Monomerezustände (*one-site*-Zustände). Bei Vernachlässigung der starken Loch-Loch-Abstoßung würden dagegen zumindest die relativ niederenergetischen Valenz-dikationischen Zustände energetisch deutlich unter den Inner-Valenz-kationischen Zuständen liegen. Die Summe der für die Entfernung von zwei äußeren Valenzelektronen aufzuwendenden Ionisierungspotentiale ist auf Grund der für Elemente der zweiten Periode charakteristischen relativ großen energetischen Separation zwischen äußerer und innerer Valenz ($\Delta E \approx 15\text{--}30$ eV) kleiner als das jeweilige Inner-Valenz-Ionisierungspotential. In den betrachteten schwach gebundenen Molekülclustern führt bereits die Reduktion der Coulomb-Abstoßung zwischen den räumlich separierten, an benachbarten Monomereinheiten lokalisierten Lochladungen der Valenz-dikationischen *two-site*-Zustände zu einer Öffnung von Zerfallskanälen für die Inner-Valenz-ionisierten Clusterzustände.

Nach Klärung der energetischen Voraussetzungen eines elektronischen Zerfalls der Inner-Valenz-ionisierten Clusterzustände stellt sich die Frage nach der Ursache der beobachteten enormen Effizienz des Zerfallsprozesses mit Lebensdauern der elektronischen Resonanzzustände im Größenbereich weniger Femtosekunden. Nach Gleichung 3.22 wird der individuelle Beitrag eines energetisch verfügbaren dikationischen Zerfallskanals (ov_1, ov_2) zur gesamten Zerfallsbreite Γ_{iv} durch die Größe des so genannten *Kopplungsmatrixelements* $V_{ov_1, ov_2[iv, k]}$ bestimmt. Dieses Kopplungsmatrixelement beschreibt die Coulomb-Wechselwirkung zwischen dem Inner-Valenz-kationischen Ausgangszustand iv und dem aus der Wechselwirkung des dikationischen Zerfallskanals (ov_1, ov_2) mit dem emittierten Zerfallselektron k resultierenden isoenergetischen Kontinuumszustand (ov_1, ov_2, k). Dabei hängt die Größe der einzelnen Kopplungsmatrixelemente— und damit die Effizienz des elektronischen Zerfalls— entscheidend von der relativen räumlichen Anordnung bzw. Lokalisierung der am Zerfallsprozess beteiligten Einteilchenzustände iv, ov_1, ov_2 und k ab. Im Fall der hier betrachteten schwach gebundenen Molekülcluster wird die Kopplungssituation

durch die räumliche Lokalisierung der Lochladung des Inner-Valenz-ionisierten Ausgangszustands an einer spezifischen Monomereinheit, sowie der Verteilung der beiden Lochladungen in den ausschließlich verfügbaren Valenz-dikationischen *two-site*-Zerfallskanälen auf benachbarte Monomereinheiten festgelegt.

Das antisymmetrisierte Kopplungsmatrixelement $V_{ov_1,ov_2[iv,k]}$ besteht aus zwei Termen. Diese Terme beschreiben formal unterschiedliche physikalische Prozesse, die jedoch zum identischen Endzustand führen. Für die weiteren Betrachtungen soll zunächst angenommen werden, dass das Elektron bzw. Loch mit Einteilchenindex ov_1 am selben Monomer wie das ursprüngliche Inner-Valenz-Loch mit Einteilchenindex iv lokalisiert ist. Das Elektron bzw. Loch mit Einteilchenindex ov_2 sei dagegen an einem Nachbarmonomer lokalisiert. Alternative, energetisch ebenfalls erlaubte räumliche Verteilungsmuster der am Zerfallsprozess beteiligten Einteilchenzustände werden an späterer Stelle diskutiert. Unter den gegebenen Voraussetzungen beschreibt das *direkte* Kopplungsmatrixelement $V_{ov_1,ov_2,iv,k}$ einen Prozess, bei dem ein Elektron (ov_1) aus der äußeren Valenz eines Monomers das ursprünglich erzeugten Inner-Valenz-Loch (iv) am selben Monomer „auffüllt“. Die dabei freiwerdende Überschussenergie wird durch einen *intermolekularen Energietransferprozess* zu einem Nachbarmonomer transferiert (Austausch eines virtuellen Photons). Am Nachbarmonomer führt die Überschussenergie zur Ionisierung eines Elektrons (ov_2) aus der äußeren Valenz. Im Gegensatz zum direkten Matrixelement beschreibt das *Austauschmatrixelement* $V_{ov_1,ov_2,k,iv}$ einen Prozess, bei dem ein Elektron (ov_2) aus der äußeren Valenz eines Nachbarmonomers das ursprüngliche lokalisierte Inner-Valenz-Loch (iv) im Rahmen eines *intermolekularen Elektronentransferprozesses* „auffüllt“. Die dabei freiwerdende Überschussenergie führt zur Ionisierung eines Elektrons (ov_1) aus der äußeren Valenz des Monomers mit dem ursprünglichen Inner-Valenz-Loch (iv). Beide „Kopplungsvarianten“ führen zur Population eines Valenz-dikationischen *two-site*-Zerfallskanals mit jeweils einer lokalisierten Lochladung in der äußeren Valenz der beiden benachbarten Monomere. Eine schematische Darstellung der beiden Terme des Kopplungsmatrixelements für den elektronischen Zerfall eines Inner-Valenz-ionisierten Molekülclusters findet sich in Abbildung 3.28.

Aus einer qualitativen Analyse der Kopplungsmatrixelemente $V_{ov_1,ov_2[iv,k]}$ lassen sich wichtige Folgerungen sowohl für den Mechanismus, als auch für die Effizienz des elektronischen Zerfalls der Inner-Valenz-ionisierten Zustände schwach gebundener Molekülcluster ableiten. So sollte für schwach gebundene Cluster mit lokalisiertem Inner-Valenz-Loch im kationischem Ausgangszustand, sowie ebenfalls lokalisierten Löchern in der äußeren Valenz der dikationischen *two-site*-Zerfallskanäle der Beitrag des direkten Kopplungsmatrixelements zur Zerfallsbreite gegenüber dem Beitrag des Austauschmatrixelements stark dominieren. Der Grund für die Dominanz des direkten Matrixelements liegt im fehlenden bzw. vernachlässigbaren Überlapp zwischen dem an einem Monomer lokalisierten Inner-Valenz-Loch (iv) und dem am Nachbarmonomer lokalisierten äußeren Valenzelektron (ov_2) bei den charakteristischen großen Monomerabständen schwach gebundener Systeme. Die-

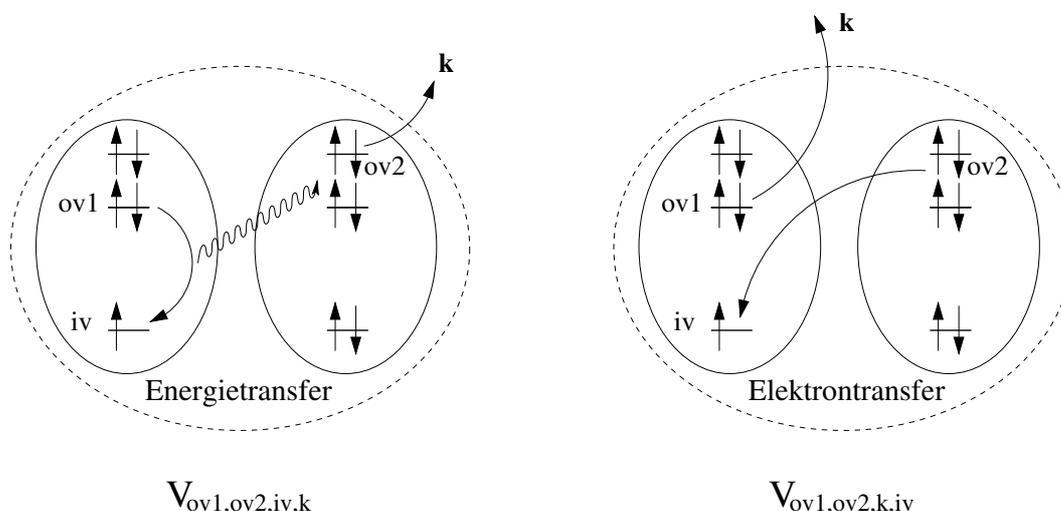


Abbildung 3.28: Schematische Darstellung des Kopplungsmatrixelements $V_{ov_1,ov_2[iv,k]}$ für den elektronischen Zerfall eines Inner-Valenz-ionisierten Zustands in einem schwach gebundenen Molekülcluster. Das *direkte* Matrixelement $V_{ov_1,ov_2,iv,k}$ beschreibt formal einem *intermolekularen Energietransfer*prozess; das *Austauschmatrixelement* $V_{ov_1,ov_2,k,iv}$ beschreibt dagegen einen *intermolekularen Elektronentransfer*prozess zwischen den schwach gebundenen Monomereinheiten. Beide Matrixelemente sind für die Kopplung des Inner-Valenz-kationischen Ausgangszustands (iv) an den Kontinuumszustand (ov_1, ov_2, k) aus dikationischem Zerfallskanal (ov_1, ov_2) plus emittiertem Zerfallselektron (k) verantwortlich. Für große Monomerabstände dominiert das direkte Matrixelement stark über das Austauschmatrixelement.

Der Überlapp ist für den intermolekularen *Elektronentransfer*prozess des Austauschmatrixelements von entscheidender Bedeutung. Im Gegensatz zum Austauschmatrixelement hat der Überlapp zwischen den an unterschiedlichen Monomereinheiten lokalisierten Einteilchenzuständen iv und ov_2 keinen unmittelbaren Einfluss auf das direkte Kopplungsmatrixelement; die Wechselwirkung zwischen den beiden schwach gebundenen Nachbarmonomeren erfolgt hier durch einen vergleichsweise langreichweitigen intermolekularen *Energietransfer*prozess. Im Fall des direkten Kopplungsmatrixelements spielt dagegen der günstige Überlapp zwischen dem lokalisierten Inner-Valenz-Loch (iv) und dem am selben Monomer lokalisierten äußeren Valenzelektron (ov_1) eine wesentliche Rolle. Die Lokalisierung beider Einteilchenzustände am selben Monomer kann im Fall schwach gebundener Cluster als unabdingbare Voraussetzung für einen effizienten Zerfallsprozess betrachtet werden. Dikationische *two-site*-Zerfallskanäle mit einer Lokalisierung beider Lochladungen an Nachbarmonomeren des ursprünglich ionisierten Monomeren sollten dementsprechend im Rahmen des elektronischen Zerfalls lokalisierter Inner-Valenz-ionisierter Zustände nicht bzw. nur äußerst geringfügig populiert werden. Entsprechendes gilt für die energetisch ebenfalls verfügbaren dikationische *two-site*-Zerfallskanäle in denen eines der beiden Löcher am Monomer mit dem ursprünglichen Inner-Valenz-Loch, das andere Loch jedoch an einem weiter entfernten, d.h. nicht unmittelbar benachbarten Monomer lokalisiert ist. Hier ist der für große

Monomerabstände R mit $1/R^6$ abfallende intermolekulare Energietransfer für die schwache Kopplung verantwortlich [116]. Nicht vernachlässigt werden darf der Einfluss des als kontinuierlicher Einteilchenzustand (k) repräsentierten Zerfallselektrons auf das Kopplungsmatrixelement. Hierbei ist die kinetische Energie des Zerfallselektrons von entscheidender Bedeutung. Für das dominierende direkte Kopplungsmatrixelement ist das Ausmaß des Überlapps zwischen der Kontinuumswellenfunktion des Zerfallselektrons und dem am Nachbarmonomer des ursprünglich ionisierten Monomers lokalisierten äußeren Valenzelektrons (ov_2) entscheidend. Die kinetische Energie des aus dem elektronischen Zerfall eines Inner-Valenz-ionisierten Clusterzustands resultierenden Zerfallselektrons liegt typischerweise im Bereich von ca. 1–10 eV. Dies entspricht einer de-Broglie-Wellenlänge des Zerfallselektrons im Größenbereich von einem Nanometer. Da die Wellenlänge des Zerfallselektrons somit von vergleichbarer Größenordnung wie die charakteristische räumliche Ausdehnung der betrachteten kleinen molekularen Clustermonomere ist, treten keine „Auslöschungseffekte“ gegenphasiger Wellenfunktionsanteile von (k) mit der Einteilchenfunktion (ov_2) des äußeren Valenzelektrons auf. Derartige „Auslöschungseffekte“ können dagegen bei der Emission von hochenergetischen Elektronen im Rahmen eines Auger-Zerfalls Core-ionisierter Zustände auftreten.

Auf Grund der Dominanz des direkten Kopplungsmatrixelements lässt sich der elektronische Zerfall Inner-Valenz-ionisierter Zustände in schwach gebundenen Molekülclustern in guter Näherung als durch einen *intermolekularen Energietransfer-vermittelten* Prozess beschreiben. Da für die Kopplung zwischen den am Zerfallsprozess beteiligten Zuständen die Coulomb-Wechselwirkung verantwortlich ist, wurde der neuartige elektronische Zerfallsprozess *Intermolecular Coulombic Decay* (ICD) genannt [17]. Im Gegensatz zur *intraatomaren* Natur des Auger-Zerfalls Core-ionisierter Zustände (siehe Kapitel 2.3) handelt es sich beim hier diskutierten elektronischen Zerfall Inner-Valenz-ionisierter Clusterzustände um einen inhärent *intermolekularen* Prozess. In den isolierten kleinen molekularen Monomereinheiten findet aus energetischen Gründen kein elektronischer Zerfall der Inner-Valenz-ionisierten Zustände statt. Die diskutierten Charakteristika des ICD-Prozesses Inner-Valenz-ionisierter Zustände schwach gebundener Molekülcluster sind in Abbildung 3.29 in schematischer Form zusammengefasst.

Die kombinierte Analyse der energetischen Voraussetzungen und mechanistischen Faktoren eines effizienten elektronischen Zerfalls Inner-Valenz-ionisierter Zustände schwach gebundener Molekülcluster macht deutlich, dass sich die Relevanz des ICD-Prozesses keineswegs auf die in Kapitel 3.2–3.4 exemplarisch betrachteten kleinen H-verbrückten Molekülcluster beschränkt. So sollten sowohl die weitgehend auf der räumlichen Separation der Lochladungen in den dikationischen Zerfallskanälen beruhenden energetischen Voraussetzungen, als auch die auf der Beteiligung benachbarter Monomereinheiten beruhende Effizienz des Zerfallsprozesses in anderen schwach gebundenen Systemen gegeben sein. Die Korrektheit dieser Annahme wird in Kapitel 4 der vorliegenden Arbeit im Rahmen einer Betrachtung der

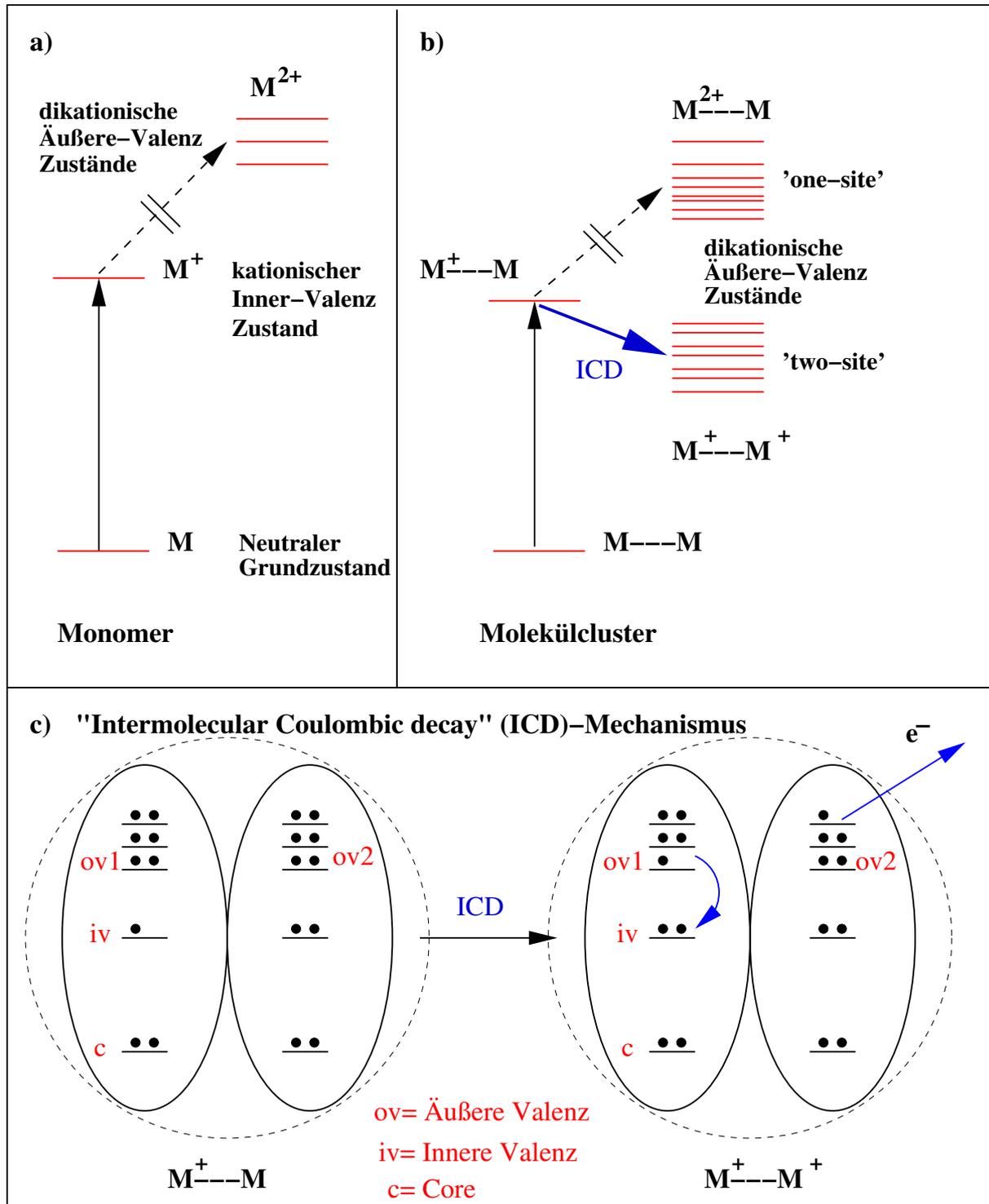


Abbildung 3.29: Schematische Darstellung des neuartigen elektronischen Zerfallsprozesses— *Intermolecular Coulombic Decay (ICD)*— nach Inner-Valenz-Ionisierung schwach gebundener Molekülcluster. Im Gegensatz zur Situation in den isolierten kleinen molekularen Monomereinheiten [a)] findet im schwach gebundenen Clusterverbund [b)] ein äußerst effizienter elektronischer Zerfall der Inner-Valenz-ionisierten Zustände statt. Der Zerfallsmechanismus [c)] beinhaltet als wesentlichen Schritt einen *intermolekularen Energietransfer* zwischen den schwach gebundenen Monomereinheiten. Als Endzustände des elektronische Zerfalls stehen ausschließlich die Valenz-dikationischen *two-site*-Zustände mit zwei Löchern in der äußeren Valenz zur Verfügung.

äußerst schwach gebundenen van-der-Waals-Cluster bestätigt. Eine Übertragung des ICD-Mechanismus auf doppelionisierte, dikationische Zustände schwach gebundener Cluster mit mindestens einem Loch in der inneren Valenz zeigt die Diskussion im nachfolgenden Kapitel 3.6.

Zum Abschluss der Diskussion des elektronischen Zerfalls Inner-Valenz-ionisierter Zustände schwach gebundener Molekülcluster nach dem ICD-Mechanismus sollen im folgenden einige verwandte elektronische Relaxationsphänomene mit *intermolekularen* bzw. *interatomaren* Beiträgen kurz diskutiert werden. Nahe verwandt mit dem ICD-Prozess ist der von Thissen et al. experimentell nachgewiesene *interatomare Energietransfer* in Inner-Valenz-ionisierten Argon-, Krypton- und Xenon-Clustern [117]. Der beobachtete interatomare Energietransfer zwischen den schwach gebundenen atomaren Monomereinheiten der untersuchten Edelgascluster ist völlig analog zum intermolekularen Energietransfer im Rahmen des ICD-Prozesses. Allerdings führt die transferierte Überschussenergie—im Gegensatz zum ICD-Prozess— nicht zur Emission eines Elektrons, d.h. zu einem elektronischen Zerfall, sondern lediglich zur elektronischen Anregung eines Elektrons am Nachbarmonomer. Die Überschussenergie der Inner-Valenz-ionisierten Edelgasmonomere der dritten und höheren Periode reicht— im Gegensatz zur Situation im Neon-Cluster (siehe Diskussion in Kapitel 4)— nicht für die Ionisierung eines äußeren Valenzelektrons an einem Nachbarmonomer aus. Der elektronische Zerfall ist somit energetisch nicht möglich. Die durch einen *interatomaren Energietransfer* vermittelte „Übertragung“ elektronischer Anregungen innerhalb eines schwach gebundenen Clusters wird auch im Rahmen einer Photoionisierungsstudie von Hergenhan et al. an kleinen Neon- und Argon-Clustern nachgewiesen [118, 119]. Um eine sehr spezielle Variante des im Rahmen des ICD-Prozesses stattfindenden *interatomaren* bzw. *intermolekularen* Energietransfers handelt es sich auch beim sog. Förster-Energietransfer [120, 121]. Hierbei wird eine lokale elektronische Anregung einer fluorophoren Gruppe (Donor)— z.B. in einem ausgedehnten Biomolekül— auf eine räumlich benachbarte zweite fluorophore Gruppe (Akzeptor) übertragen (Fluoreszenz-Transfer). Im Gegensatz zum ICD-Prozess handelt es sich beim Energietransfer im Rahmen des Förster-Mechanismus um einen relativ langsamen resonanten Prozess, der zusätzlich die Einbeziehung der Kerndynamik erfordert. Eine gewisse „Ähnlichkeit“ zum ICD-Prozess weist auch der Prozess der sog. Penning-Ionisierung auf [122]. Bei diesem Gasphasen-Ionisierungsprozess überträgt ein elektronisch hochangeregtes Atom— üblicherweise $\text{He}^*(1s2s)$ oder $\text{Ne}^*(1s^22p^53s)$ — seine Überschussenergie im Rahmen eines Stoßprozesses auf ein atomares bzw. molekulares Target. Dabei wird das Target durch die übertragene Überschussenergie des angeregten Projektils ionisiert. Der genaue Mechanismus des Penning-Ionisierungsprozesses hängt von der Natur des betrachteten Target-/Projektil-Systems, sowie den experimentellen Parametern ab. Im Gegensatz zum ICD-Prozess wird jedoch für den Penning-Ionisierungsprozess von vielen Autoren ein *Elektrontransferprozess* zwischen Projektil und Target favorisiert [123, 124]. Für die Dominanz eines *Elektrontransferprozesses* spricht unter anderem die beobachtete Selektivität der

Penning-Ionisierung gegenüber Elektronen aus nach außen orientierten, bzw. dem Projektil zugewandten Targetorbitalen [125].

3.6 Elektronischer Zerfall Valenz-dikationischer Zustände schwach gebundener Cluster am Beispiel der $(\text{HF})_n$ -Cluster ($n=2-4$)

Nach der ausführlichen Diskussion des elektronischen Zerfalls Inner-Valenz-ionisierter Zustände schwach gebundener Molekülcluster soll im folgenden die Möglichkeit eines analogen Zerfallsprozesses Valenz-doppelionisierter (dikationischer) Clusterzustände evaluiert werden. Als exemplarische Studienobjekte dienen die $(\text{HF})_n$ -Cluster ($n=2-4$). Die Ergebnisse und Schlussfolgerungen dieser Betrachtungen lassen sich jedoch leicht auf andere schwach gebundene Systeme übertragen [17, 67, 126].

Als Ausgangspunkt der Betrachtungen zeigt Abbildung 3.30 das mittels ADC(2)/2p-GF-Verfahren (aug-cc-pVDZ Basissatz) berechnete Doppelionisierungsspektrum des $(\text{HF})_3$ -Clusters im Vergleich mit dem Doppelionisierungsspektrum des isolierten HF-Moleküls. Als Maß für die relativen Linienintensitäten wurde die Gesamt- $2h$ -Polstärke der einzelnen spektralen Übergänge aufgetragen (siehe Diskussion in Kap. 1.4.2). Das Doppelionisierungsspektrum des isolierten HF-Moleküls weist drei charakteristische, energetisch deutlich voneinander separierte Bereiche auf. Die aus sechs Hauptlinien hoher spektraler Intensität bestehende Liniengruppe im niederenergetischen Bereich ($\text{DIP} \approx 46-58$ eV) resultiert aus der Ionisierung von zwei Elektronen aus den äußeren Valenzorbitalen des HF-Moleküls mit dominierendem $F2p$ -Charakter ($F(2p^{-1}, 2p^{-1})$ -Endzustände). Im höherenergetischen Bereich ($\text{DIP} \approx 67-82$ eV) verteilt sich die spektrale Intensität auf eine Liniengruppe aus vier Hauptlinien und einige zusätzliche Satellitenlinien mit jeweils sehr geringer Intensität. Die entsprechenden spektralen Übergänge resultieren aus der Ionisierung je eines Elektrons aus einem äußeren $F2p$ - und dem inneren $F2s$ -Valenzorbital des HF-Moleküls ($F(2p^{-1}, 2s^{-1})$ -Endzustände). Schließlich folgt im hochenergetischen Valenzbereich ($\text{DIP} \approx 98-110$ eV) eine weitere Liniengruppe. Die aus der Ionisierung von zwei Elektronen aus dem inneren $F2s$ -Valenzorbital resultierende spektrale Intensität verteilt sich auf eine Hauptlinie ($F(2s^{-1}, 2s^{-1})$ -Endzustand) und einige zusätzliche Satellitenlinien mit jeweils geringen Intensitätsbeiträgen. Wie bereits im Fall des Valenz-Ionisierungsspektrums (siehe Abb. 3.14) spiegelt auch die Gruppierung der Linien im Valenz-Doppelionisierungsspektrum des HF-Moleküls sehr schön die deutliche energetische Separation zwischen den Elektronen im äußeren und inneren Valenzbereich wieder. Die dikationischen Endzustände des Doppelionisierungsprozesses lassen sich in sehr guter Näherung als Linearkombinationen von $2h$ -Konfigurationen beschreiben. Eine relativ schwache Kopplung der $2h$ -Konfigurationen an

höher angeregte $3h1p$ -Konfigurationen äußert sich in dem bereits angesprochenen Auftreten zusätzlicher Satellitenlinien geringer Intensität im höherenergetischen Bereich des Spektrums. Allerdings weist das Doppelionisierungsspektrum des isolierten HF-Moleküls keinerlei Anzeichen eines elektronischen Zerfalls der Valenz–dikationischen Zustände in Form von dichten Linienverteilungen auf. Die Stabilität der Valenz–dikationischen Zustände des isolierten HF-Moleküls gegenüber elektronischem Zerfall bestätigt sich durch die Berechnung der Dreifachionisierungsschwelle (TIP) des Systems— die potentiellen Endzustände eines elektronischen Zerfalls der dikationischen Zustände sind dreifach–ionisierte (trikationische) Zustände. Die mittels ADC(2)/3-Teilchen-Greensfunktionsverfahren (ADC(2)/3p-GF-Verfahren) [127, 128] berechnete Dreifachionisierungsschwelle des HF-Moleküls liegt mit einem Wert von ca. 101 eV klar oberhalb der energetischen Lage der Valenz–dikationischen Zustände. Ein elektronischer Zerfall der Valenz–dikationischen HF-Zustände ist energetisch nicht möglich.

Die oben beschriebene Situation ändert sich grundlegend bei einer Einbettung des HF-Moleküls in den Verbund des $(\text{HF})_3$ -Clusters. Vergleicht man das Doppelionisierungsspektrum des $(\text{HF})_3$ -Clusters mit dem Spektrum des isolierten HF-Moleküls, so bemerkt man insbesondere zwei auffällige Unterschiede. Zum einen weist das Doppelionisierungsspektrum des $(\text{HF})_3$ -Clusters gegenüber dem Spektrum des isolierten HF-Moleküls eine deutliche Ausdehnung des energetischen Bereichs der einzelnen Liniengruppen um ca. 10 eV zu niedrigeren Doppelionisierungspotentialen auf. Eine einfache Erklärung für dieses Phänomen liefert die $2h$ -Populationsanalyse der dikationischen Endzustände des Doppelionisierungsprozesses (siehe Abb. 3.30). Als Ergebnis der $2h$ -Populationsanalyse weisen alle dikationischen Zustände eine stark ausgeprägte, nahezu vollständige Lokalisierung der beiden Lochladungen entweder am selben HF-Monomer, oder an benachbarten HF-Monomeren auf. Dementsprechend lassen sich die dikationischen Zustände nach ihrem räumlichen Loch-Lokalisierungsmuster in HF^{-2} -*one-site*- bzw. $\text{HF}^{-1}\text{HF}^{-1}$ -*two-site*-Zustände klassifizieren. Wie bei der Analyse der dikationischen Endzustände eines elektronischen Zerfalls Inner-Valenz–ionisierter Clusterzustände bereits ausführlich diskutiert, führt die Möglichkeit der Verteilung der beiden Lochladungen auf benachbarte Monomereinheiten zu einer drastischen Reduktion der Coulomb-Abstoßung der positiven Ladungen, und somit auch zu einer entsprechenden Absenkung der *two-site*-Zustände gegenüber der energetischen Lage der *one-site*-Zustände. Letztere unterscheiden sich auf Grund ihrer lokalen Natur nur sehr geringfügig von den entsprechenden Zuständen im isolierten Monomer. Trotz der starken energetischen Ausweitung der einzelnen Linienverteilungen liegen die jeweils aus niederenergetischen *two-site*- und höherenergetischen *one-site*-Beiträgen bestehenden $F(2p^{-1}, 2p^{-1})$ -, $F(2s^{-1}, 2p^{-1})$ - und $F(2s^{-1}, 2s^{-1})$ -Übergänge auch im Doppelionisierungsspektrum des $(\text{HF})_3$ -Clusters als voneinander separierte Spektralbereiche vor.

Der zweite auffällige Unterschied zwischen den Doppelionisierungsspektren des isolierten HF-Moleküls und des $(\text{HF})_3$ -Clusters liegt im Auftreten charakteristischer dichter Linien-

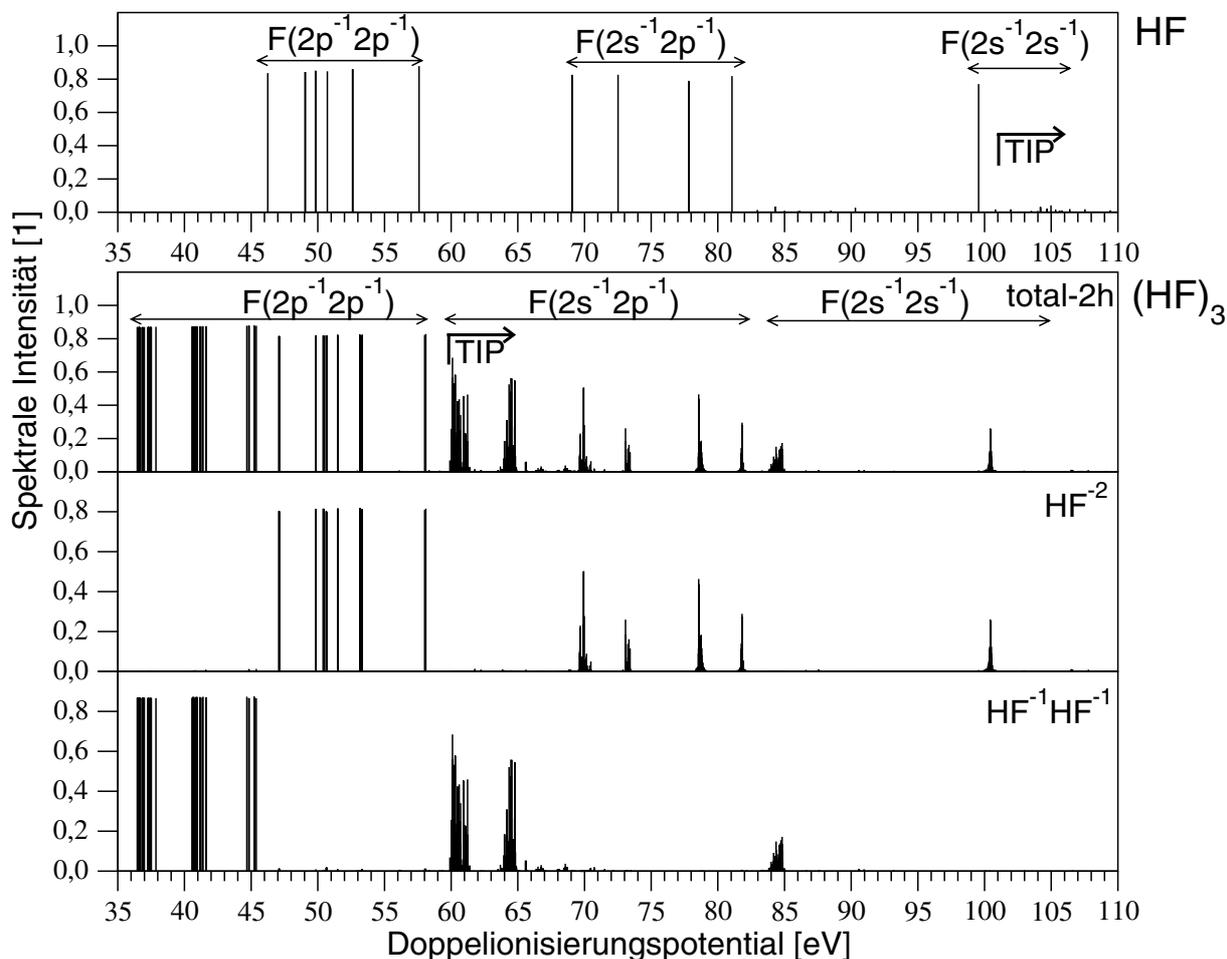


Abbildung 3.30: Doppelionisierungsspektrum des $(\text{HF})_3$ -Clusters im Vergleich mit dem Spektrum des isolierten HF-Moleküls (ADC(2)/2p-GF-Verfahren, aug-cc-pVDZ Basissatz). Die spektralen Intensitäten (Gesamt- $2h$ -Polstärke) der Linien im $(\text{HF})_3$ -Spektrum wurden mittels $2h$ -Populationsanalyse in ihre lokalen Beiträge zerlegt. Auf Grund der ausgeprägten Lokalisierung der Lochladungen lassen sich die dikationischen Endzustände als HF^{-2} -one-site- bzw. $\text{HF}^{-1}\text{HF}^{-1}$ -two-site-Zustände klassifizieren.

verteilungen im höherenergetischen Bereich ($\text{DIP} > 60 \text{ eV}$) des $(\text{HF})_3$ -Spektrums. Diese Umverteilung der spektralen Intensität von einzelnen Übergängen (Hauptlinien) im isolierten Monomer auf dichte Linienbündel (Satellitenlinien) mit erheblichen Beiträgen höher angeregter $3h1p$ -Konfigurationen zu den dikationischen Endzuständen im Cluster lässt sich— in Analogie zur Diskussion der Valenz-Ionisierungsspektren schwach gebundener Cluster— als deutliches Indiz für den elektronischen Zerfall der doppelionisierten Clusterzustände interpretieren. Dabei beschränkt sich das Auftreten der dichten Linienbündel nicht auf die direkt von den entsprechenden HF-Monomerzuständen abgeleiteten Übergänge zu dikationischen HF^{-2} -one-site-Zuständen, sondern umfasst auch die $\text{HF}^{-1}\text{HF}^{-1}$ -two-site-Zustände mit $\text{DIP} > 60 \text{ eV}$. Die energetische Möglichkeit eines elektronischen Zerfalls der doppelioni-

sierten $F(2s^{-1}, 2p^{-1})$ - und $F(2s^{-1}, 2s^{-1})$ -Zustände des $(\text{HF})_3$ -Clusters bestätigt sich durch die Berechnung der Dreifachionisierungsschwelle des Clusters mittels ADC(2)/3p-GF-Verfahren. So liegt die Dreifachionisierungsschwelle der trikationischen *two-site*-Zustände mit einer Verteilung der drei Lochladungen über zwei Clustermonomere bei ca. 65 eV. Der Grund für diese drastische Absenkung der Dreifachionisierungsschwelle im Cluster gegenüber dem isolierten Monomer von mehr als 35 eV liegt wiederum an der reduzierten Coulomb-Abstoßung der drei positiven Überschussladungen durch deren Verteilung auf benachbarte Monomereinheiten. Eine weitere Absenkung auf ca. 60 eV erfährt die Dreifachionisierungsschwelle des $(\text{HF})_3$ -Clusters bei Übergängen zu trikationischen *three-site*-Zuständen mit jeweils einer Lochladung pro Monomereinheit.

Kombiniert man die Betrachtung der Natur der dikationischen Resonanzzustände mit der Analyse der energetischen Ausgangslage, so lässt sich folgendes Zerfallsszenario für den $(\text{HF})_3$ -Cluster ableiten: Elektronisch zerfallen können alle Valenz-dikationischen Zustände mit *mindestens einem* Loch im inneren Valenzbereich (d.h. die $F(2s^{-1}, 2p^{-1})$ - und $F(2s^{-1}, 2s^{-1})$ -Zustände). Die dikationischen $F(2p^{-1}, 2p^{-1})$ -Zustände mit zwei Löchern im äußeren Valenzbereich sind dagegen stabil gegenüber elektronischem Zerfall. Für die vergleichsweise niederenergetischen $F(2s^{-1}, 2p^{-1})$ -*two-site*-Zustände mit Dreifachionisierungspotentialen im Energiebereich zwischen 60 und 65 eV stehen nur die trikationischen *three-site*-Zustände energetisch als Zerfallskanäle zur Verfügung. Die höherenergetischen $F(2s^{-1}, 2p^{-1})$ -*one-site*-Zustände, sowie die $F(2s^{-1}, 2s^{-1})$ -*two-site*- und $F(2s^{-1}, 2s^{-1})$ -*one-site*-Zustände können dagegen zusätzlich in trikationische *two-site*-Zustände zerfallen. Trikationische *one-site*-Zustände stehen— wie bereits im isolierten HF-Monomer— für keinen der Valenz-dikationischen Zustände als Zerfallskanäle zur Verfügung. Abbildung 3.31 fasst die diskutierten Zerfallsmöglichkeiten der Valenz-dikationischen Clusterzustände am Beispiel der $F(2s^{-1}, 2p^{-1})$ -Zustände in schematischer Weise zusammen. Im Rahmen dieser schematischen Betrachtung der energetisch erlaubten Varianten des elektronischen Zerfalls soll auch die Natur der für die Effizienz des Zerfallsprozesses verantwortlichen Kopplungsmatrixelemente (vergleiche Diskussion in Kapitel 3.5) berücksichtigt werden. Besonders einfach ist die Situation für die dikationischen $F(2s^{-1}, 2p^{-1})$ -*two-site*-Zustände (siehe Abb. 3.31b). Hier repräsentiert das dominierende Kopplungsmatrixelement einen *intermolekularen Energietransfer* zwischen dem Monomer mit dem ursprünglichen Inner-Valenz-Loch und dem neutralen Nachbarmonomer ohne Lochladung. Aus Sicht dieser beiden Monomere lässt sich der elektronische Zerfallsprozess völlig analog zum Zerfall eines Inner-Valenz-kationischen Zustands als ICD-Prozess beschreiben. Das dritte Monomer mit Lochladung in der äußeren Valenz spielt keine aktive Rolle im Zerfallsprozess; es beeinflusst lediglich die energetischen Randbedingungen des elektronischen Zerfallsprozesses. So ist die Überschussenergie der dikationischen $F(2s^{-1}, 2p^{-1})$ -*two-site*-Zustände für die Entfernung eines weiteren Elektrons aus der äußeren Valenz des HF-Monomers mit bereits vorhandener Lochladung nicht ausreichend. Als Zerfallskanäle stehen energetisch nur die trikationischen *three-site*-Zustände mit je einer Lochladung in der

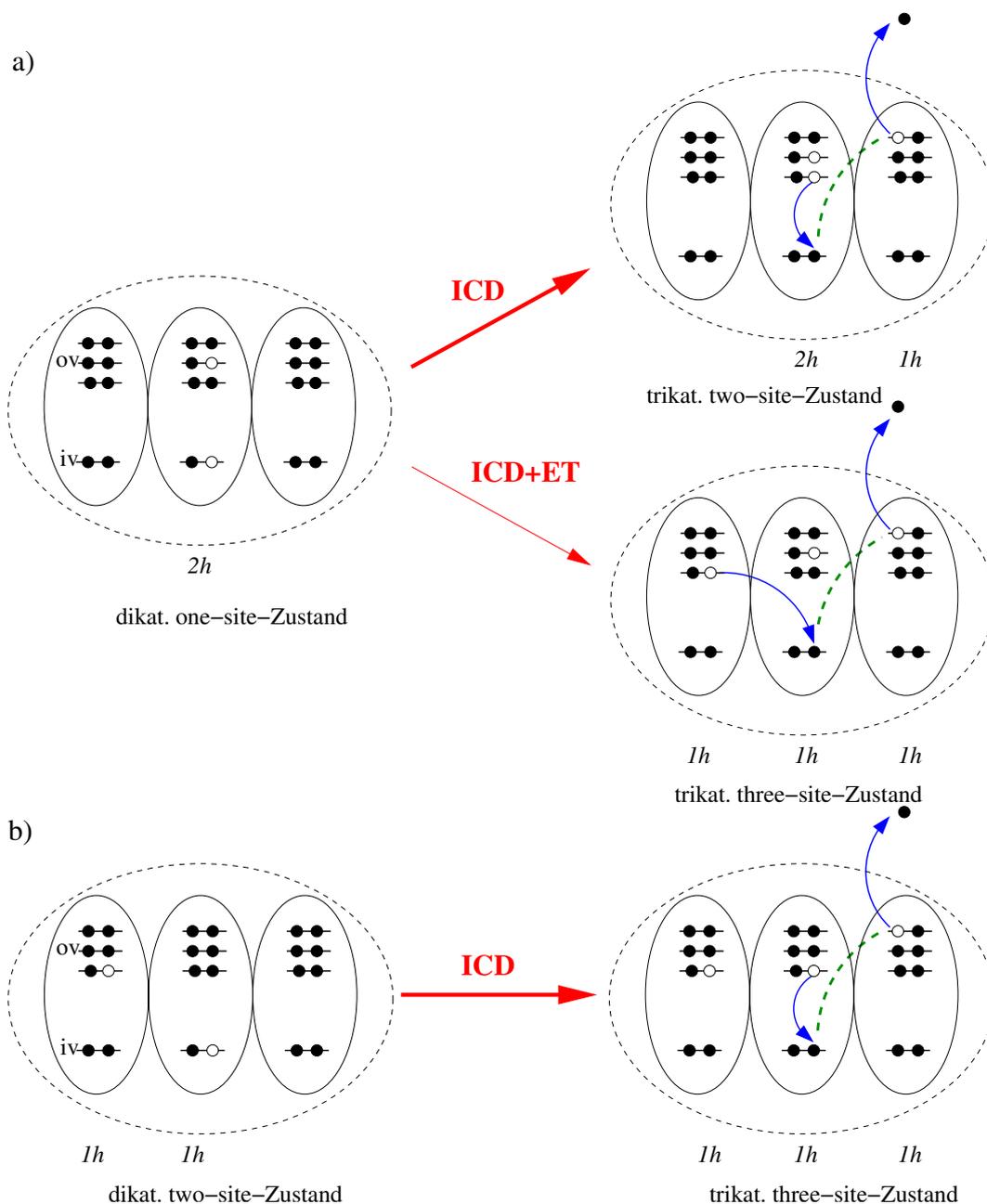


Abbildung 3.31: Schematische Darstellung der Varianten des elektronischen Zerfallsprozesses Valenzdikationischer $F(2s^{-1}, 2p^{-1})$ -Zustände des $(HF)_3$ -Clusters in Abhängigkeit vom Zustandstyp: a) $F(2s^{-1}, 2p^{-1})$ -one-site-Zustand; b) $F(2s^{-1}, 2p^{-1})$ -two-site-Zustand

äußeren Valenz der drei Clustermonomere zur Verfügung. Für die energetisch höher angeregten $F(2s^{-1}, 2p^{-1})$ -one-site-Zustände stehen dagegen aus energetischer Sicht prinzipiell zwei Arten von Zerfallskanälen— die trikationische *two-site*- und *three-site*-Zustände—

zur Verfügung. Die dominierenden Kopplungsmatrixelemente dieser beiden Zerfallsvarianten unterscheiden sich allerdings grundlegend (siehe Abb. 3.31a). Die dominierende Kopplung der dikationischen $F(2s^{-1}, 2p^{-1})$ -one-site-Zustände an die trikationischen two-site-Zustände mit zwei äußeren Valenzlöchern am Monomer mit den ursprünglichen Lochladungen und einer weiteren Lochladung an einem der beiden Nachbarmonomere wird wiederum durch einen intermolekularen *Energietransfer* charakterisiert. Im Gegensatz dazu erfordert der energetisch ebenfalls erlaubte elektronische Zerfall der dikationischen $F(2s^{-1}, 2p^{-1})$ -one-site-Zustände in trikationische three-site-Zustände notwendigerweise einen zusätzlichen intermolekularen *Elektrontransfer* (ET). Dieser Transfer eines äußeren Valenzelektrons zum inneren Valenzloch des Nachbarmonomers ist auf Grund des äußerst geringen Überlapps der relevanten Einteilchenfunktionen bei den hier betrachteten Gleichgewichtsanordnungen der Clustermonomere von vernachlässigbarer Größe (vgl. quant. Analyse eines Elektrontransferprozesses in Kapitel 4.4). Der elektronische Zerfall der dikationischen $F(2s^{-1}, 2p^{-1})$ -one-site-Zustände sollte dementsprechend— im Gegensatz zum Zerfall der $F(2s^{-1}, 2p^{-1})$ -two-site-Zustände— nahezu ausschließlich zur Population trikationischer two-site-Zustände führen.

Der elektronische Zerfall der dikationischen $F(2s^{-1}, 2s^{-1})$ -Zustände mit zwei Löchern in der inneren Valenz lässt sich weitgehend in Analogie zur ausführlich analysierten Situation bei den $F(2s^{-1}, 2p^{-1})$ -Zuständen betrachten. Die $F(2s^{-1}, 2s^{-1})$ -one-site-Zustände können im Rahmen einer rein energetischen Betrachtung sowohl in trikationische three-site- als auch trikationische two-site-Zustände zerfallen. Während die Kopplung der $F(2s^{-1}, 2s^{-1})$ -one-site-Zustände an die two-site-Zerfallskanäle über einen effizienten intermolekularen *Energietransfer* vermittelt wird, erfordert die Kopplung an die three-site-Zerfallskanäle einen wenig effizienten intermolekularen *Elektrontransfer*. Dementsprechend sollte der elektronische Zerfall der $F(2s^{-1}, 2s^{-1})$ -one-site-Zustände— in Analogie zur Situation bei den dikationischen $F(2s^{-1}, 2p^{-1})$ -one-site-Zuständen— überwiegend zur Population trikationischer two-site-Zustände im Rahmen eines ICD-Prozesses führen. Für die dikationischen $F(2s^{-1}, 2s^{-1})$ -two-site-Zustände stehen energetisch nur three-site-Zustände als Zerfallskanäle zur Verfügung. Die Kopplung an diese Zerfallskanäle erfolgt wiederum im Rahmen eines effizienten intermolekularen *Energietransfers* (ICD-Prozess).

Zusammenfassend lässt sich der elektronische Zerfall der betrachteten Valenz-dikationischen Zustände des $(\text{HF})_3$ -Clusters mit mindestens einem Inner-Valenz-Loch als Variante des ausführlich diskutierten ICD-Prozesses Inner-Valenz-ionisierter Clusterzustände klassifizieren. Dabei ist jeweils lediglich ein Inner-Valenz-Loch des dikationischen Ausgangszustands aktiv am Zerfallsprozess beteiligt. Das zweite Loch in der inneren bzw. äußeren Valenz des dikationischen Clusterzustands ist zwar am eigentlichen Zerfallsprozess nicht direkt beteiligt, hat aber einen wesentlichen Einfluss auf die energetischen Voraussetzungen des elektronischen Zerfalls bzw. die Art der populierte Zerfallskanäle.

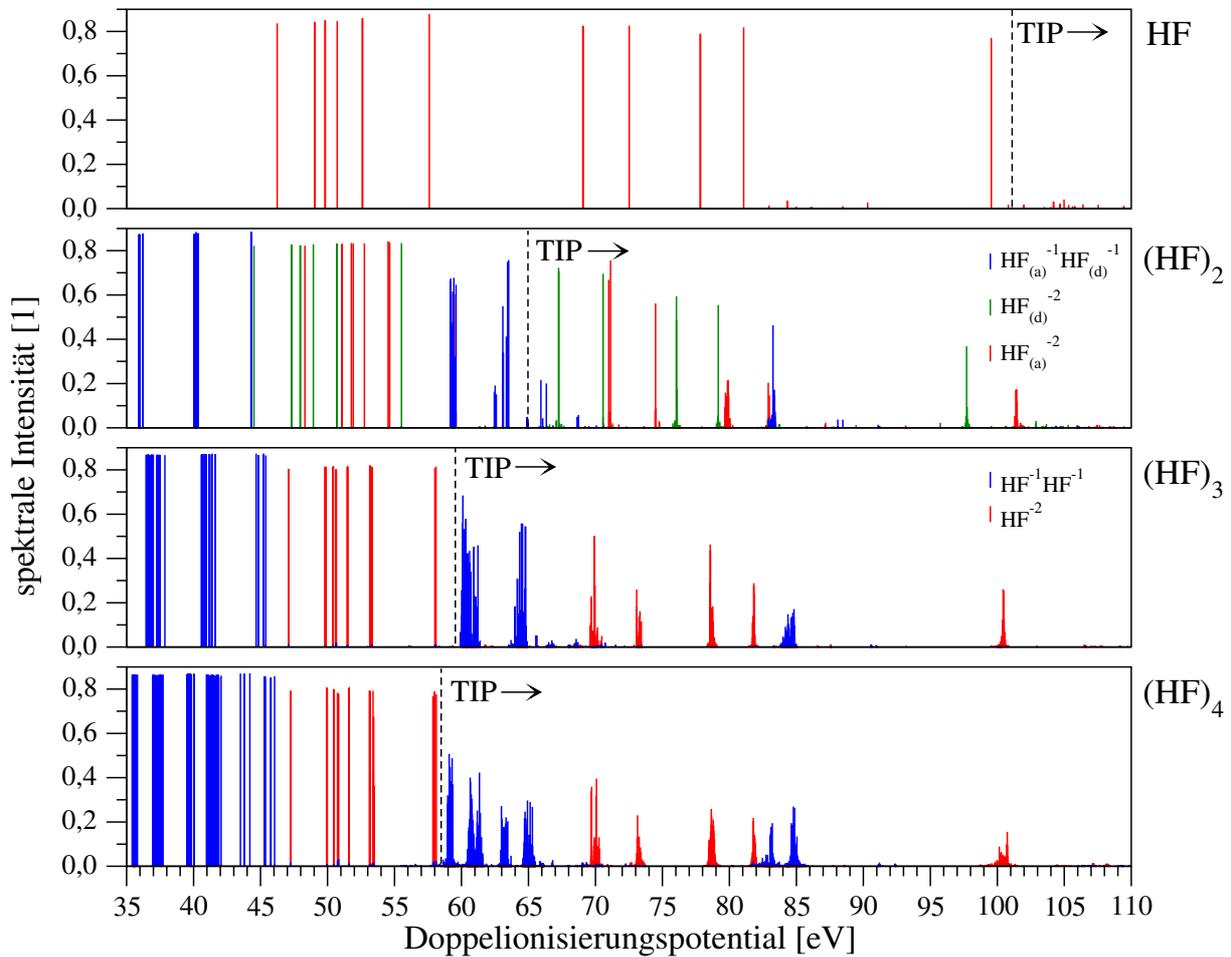


Abbildung 3.32: Berechnete Doppelionisierungsspektren der $(\text{HF})_n$ -Cluster ($n=2-4$) im Vergleich mit dem isolierten HF-Molekül (ADC(2)/2p-GF-Verfahren, aug-cc-pVDZ Basissatz). Die spektralen Übergänge der Clusterspektren wurden entsprechend den lokalisierten dikationischen HF^{-2} -*one-site*- bzw. $\text{HF}^{-1}\text{HF}^{-1}$ -*two-site*-Zuständen klassifiziert (TIP: Dreifachionisierungsschwelle).

Die Möglichkeit eines effizienten elektronischen Zerfalls Valenz-dikationischer Zustände mit mindestens einem Loch in der inneren Valenz beschränkt sich nicht auf den bisher betrachteten $(\text{HF})_3$ -Cluster. Abbildung 3.32 zeigt die mittels ADC(2)/2p-GF-Verfahren (aug-cc-pVDZ Basissatz) berechneten Doppelionisierungsspektren der $(\text{HF})_n$ -Cluster ($n=2-4$) im Vergleich mit dem entsprechenden Spektrum des isolierten HF-Moleküls. Zur besseren Übersicht wurden die berechneten Doppelionisierungsspektren zusätzlich mittels $2h$ -Populationsanalyse in die Beiträge der Übergänge zu dikationischen *one-site*- und *two-site*-Zuständen zerlegt. In Analogie zur ausführlich analysierten Situation im $(\text{HF})_3$ -Cluster zeigen auch die Doppelionisierungsspektren der $(\text{HF})_2$ - und $(\text{HF})_4$ -Clustersysteme deutliche Anzeichen eines elektronischen Zerfalls der populierten dikationischen *one-site*- und *two-site*-Zustände mit mindestens einem Inner-Valenz-Loch in Form von charakteristi-

schen dichten Linienverteilungen. Dabei korreliert das Auftreten der dichten Linienverteilungen sehr schön mit der energetischen Lage der mittels ADC(2)/3p–GF–Verfahren berechneten bzw. mittels rein elektrostatischer Abschätzung bestimmten Dreifachionisierungsschwelle (TIP) der Cluster. Auffallend ist die große Ähnlichkeit der Doppelionisierungsspektren des $(\text{HF})_3$ - und $(\text{HF})_4$ -Clusters. So unterscheidet sich das Doppelionisierungsspektrum des $(\text{HF})_4$ -Clusters vom bereits ausführlich analysierten Spektrum des $(\text{HF})_3$ -Clusters in erster Linie durch eine zusätzliche Verbreiterung der für die einzelnen spektralen Energiebereiche charakteristischen Liniengruppierungen. Die im Vergleich zum $(\text{HF})_3$ -Cluster beobachtete weitere Absenkung der Doppel- und Dreifachionisierungsschwelle im $(\text{HF})_4$ -Cluster resultiert aus der Möglichkeit einer stärkeren räumlichen Separation der Lochladungen bei Übergang von der cyclischen Trimer- zur cyclischen Tetramerstruktur. Durch die Erhöhung der Monomeranzahl erhöht sich auch die Zustandsdichte der energetisch verfügbaren trikationischen Zerfallskanäle für die dikationischen Resonanzzustände mit einem bzw. zwei Inner-Valenz-Löchern. Die etwas größere Effizienz des elektronischen Zerfalls im $(\text{HF})_4$ -Cluster äußert sich in einer Verbreiterung der charakteristischen Linienverteilungen der spektralen Übergänge zu den dikationischen Resonanzzuständen gegenüber den entsprechenden Übergängen im $(\text{HF})_3$ -Cluster. Der am Beispiel des $(\text{HF})_3$ -Clusters ausführlich diskutierte Kopplungsmechanismus der einzelnen dikationischen Resonanzzustände an die energetisch verfügbaren Klassen von Zerfallskanälen (siehe Abb. 3.31) läßt sich völlig analog auf den $(\text{HF})_4$ -Cluster übertragen.

Auf Grund seiner offenkettigen Struktur mit nichtäquivalenten Monomereinheiten unterscheidet sich das Doppelionisierungsspektrum des $(\text{HF})_2$ -Clusters deutlich von den Spektren der cyclischen $(\text{HF})_3$ - und $(\text{HF})_4$ -Cluster mit jeweils äquivalenten Monomereinheiten. Diese Nichtäquivalenz der beiden HF-Monomere des $(\text{HF})_2$ -Clusters äußert sich im Doppelionisierungsspektrum insbesondere in einer charakteristischen energetischen Aufspaltung der Übergänge zu dikationischen *one-site*-Zuständen. Dabei sind die Übergänge zu dikationischen *one-site*-Zuständen mit zwei lokalisierten Lochladungen am H-Donor-Monomer ($\text{HF}_{(d)}^{-2}$) gegenüber den Übergängen zu den entsprechenden *one-site*-Zuständen des H-Akzeptor-Monomers ($\text{HF}_{(a)}^{-2}$) um ca. 5 eV zu niedrigeren Energien verschoben— eine direkte Folge der auf Kosten des H-Akzeptor-Monomers erhöhten Elektronendichte am H-Donor-Monomer. Ein weiterer auffälliger Unterschied zur Situation im $(\text{HF})_3$ - und $(\text{HF})_4$ -Cluster ist die mit einem Wert von ca. 65 eV energetisch deutlich höhere Lage der Dreifachionisierungsschwelle im $(\text{HF})_2$ -Cluster. Der Grund für diese energetische Anhebung der Dreifachionisierungsschwelle im $(\text{HF})_2$ -Cluster gegenüber den größeren Clusterhomologen liegt in der Anwesenheit von nur zwei Clustermonomeren. Die energetisch besonders günstige Verteilung der drei Lochladungen in den trikationischen Zuständen auf jeweils eine Ladung pro Monomer (*three-site*-Zustände) entfällt somit im $(\text{HF})_2$ -Cluster. Entsprechend wird die energetische Lage der Dreifachionisierungsschwelle im $(\text{HF})_2$ -Cluster durch den tiefstliegenden trikationischen *two-site*-Zustand festgelegt. Als unmittelbare Konsequenz des Fehlens trikationischer *three-site*-Zustände sind die dikationischen $F(2s^{-1}, 2p^{-1})$ -*two*-

site-Zustände des $(\text{HF})_2$ -Clusters mit nur einem Loch in der inneren Valenz stabil gegenüber elektronischem Zerfall. Die trikationischen *two-site*-Zustände liegen in Analogie zur Situation im $(\text{HF})_3$ -Cluster energetisch deutlich oberhalb der dikationischen $\text{F}(2s^{-1}, 2p^{-1})$ -*two-site*-Zustände. Im Gegensatz zu den $\text{F}(2s^{-1}, 2p^{-1})$ -*two-site*-Zuständen ist ein elektronischer Zerfall der $\text{F}(2s^{-1}, 2s^{-1})$ -*two-site*-Zustände mit zwei Inner-Valenz-Löchern, sowie aller dikationischen *one-site*-Zustände mit mindestens einem Loch in der inneren Valenz auch im $(\text{HF})_2$ -Cluster energetisch möglich. Die aus dem berechneten Doppelsonionisierungsspektrum des $(\text{HF})_2$ -Clusters ersichtlichen Breiten der charakteristischen Linienverteilungen der Übergänge zu den dikationischen Resonanzzuständen sind deutlich geringer als in den betrachteten größeren Clusterhomologen. Gründe für die vergleichsweise geringere Effizienz des elektronischen Zerfalls der dikationischen Resonanzzustände im $(\text{HF})_2$ -Cluster liegen in den eingeschränkten Zerfallsmöglichkeiten des $(\text{HF})_2$ -Clusters— es gibt keine trikationischen *three-site*-Zustände— und geringeren Zustandsdichten der Zerfallskanäle als Konsequenz der niedrigeren Anzahl an Clustermonomeren.

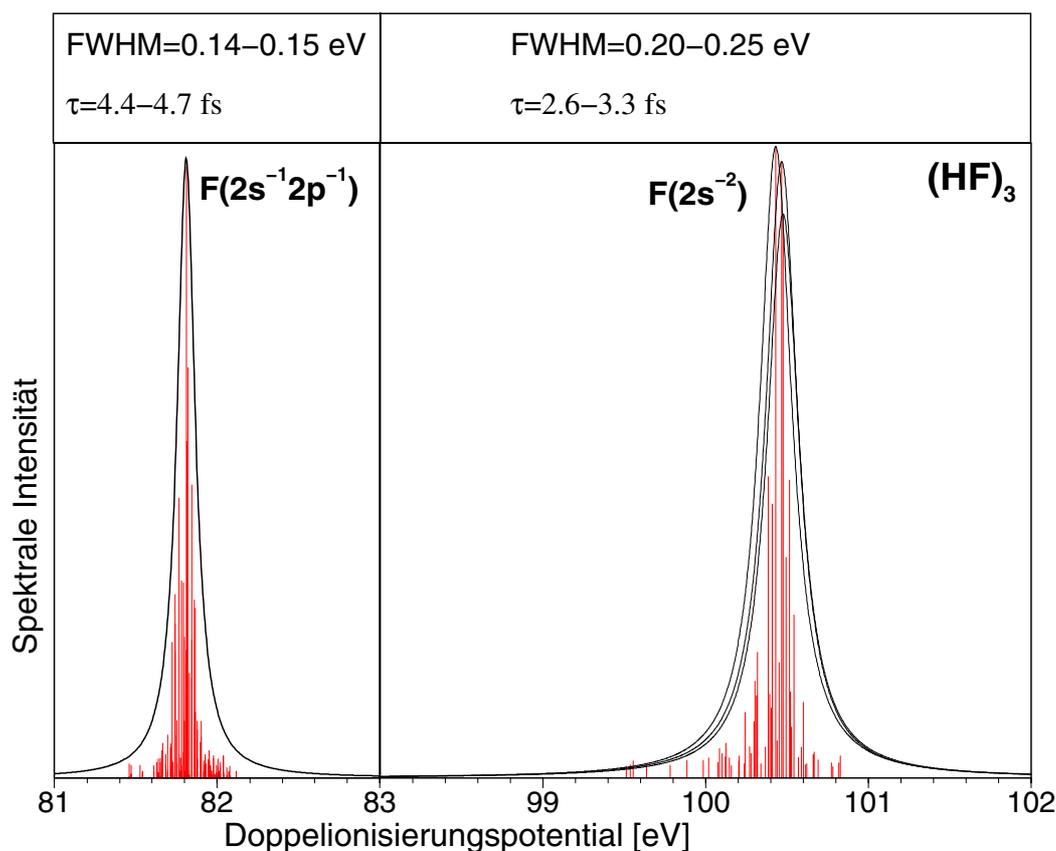


Abbildung 3.33: Abschätzung der Zerfallsbreiten einer $\text{F}(2s^{-1}2p^{-1})$ -Linienverteilung, sowie der drei quasi-entarteten $\text{F}(2s^{-2})$ -Linienverteilungen des $(\text{HF})_3$ -Clusters durch Lorentz-Fit.

Eine Abschätzung der Lebensdauer der elektronisch zerfallenden Valenz-dikationischen Zustände erfolgt exemplarisch am $(\text{HF})_3$ -Cluster. Zur Analyse werden die Linienverteilungen der $F(2s^{-1}, 2s^{-1})$ -one-site-Zustände ($\text{IP} \approx 100.5$ eV), sowie des höchstenergetischen $F(2s^{-1}, 2p^{-1})$ -one-site-Zustands ($\text{IP} \approx 81.8$ eV) betrachtet. Abbildung 3.33 zeigt die diskreten Linienverteilungen der Übergänge zusammen mit der jeweils im Rahmen eines Lorentz-Fits ermittelten spektralen Umhüllenden. Die Breite der an die diskreten Linienverteilungen angepassten kontinuierlichen Lorentzverteilung wird in Analogie zur Vorgehensweise bei der Analyse des elektronischen Zerfalls Inner-Valenz-kationischer Zustände als Maß für die Abschätzung der Zerfallsbreite bzw. Lebensdauer der Valenz-dikationischen Zustände verwendet. So resultiert für die $F(2s^{-1}, 2p^{-1})$ -one-site-Zerfallsverteilung eine Zerfallsbreite von ca. 0.14–0.15 eV. Diese Zerfallsbreite entspricht einer Lebensdauer des zerfallenden dikationischen Zustands von ca. 4.4–4.7 fs. Die beobachtete $F(2s^{-1}, 2s^{-1})$ -Linienverteilung besteht aus einer Überlagerung der Beiträge der drei quasi-entarteten $F(2s^{-1}, 2s^{-1})$ -Zustände mit jeweils lokalisierten Lochladungen an einem der drei HF-Monomere. Hier liegen die ermittelten Zerfallsbreiten im Bereich von 0.20–0.25 eV, entsprechend einem Lebensdauerbereich von 2.6–3.3 fs. Die abgeschätzten Lebensdauern der exemplarisch betrachteten Valenz-dikationischen Zustände des $(\text{HF})_3$ -Cluster von wenigen Femtosekunden liegen im Bereich der Lebensdauern der entsprechenden Inner-Valenz-ionisierten Clusterzustände (siehe Kapitel 3.3.4). Insgesamt spiegelt die beobachtete vergleichbare Effizienz des elektronischen Zerfalls der Valenz-dikationischen und Inner-Valenz-kationischen Clusterzustände sehr schön die Analogie der für die Effizienz des elektronischen Zerfalls im Rahmen des ICD-Mechanismus verantwortlichen Kopplungsmatrixelemente wieder. Die etwas höhere Effizienz des elektronischen Zerfalls der doppelionisierten Zustände lässt sich unter anderem aus der größeren Anzahl und Zustandsdichte der verfügbaren Zerfallskanäle pro zerfallendem Zustand erklären. Eine indirekte Bestätigung erfahren diese Abschätzungen durch eine neuere Studie von R. Santra zum elektronischen Zerfall doppelionisierter Zustände im Ne_2 -Cluster mittels CAP-CI-Verfahren [126].

Die am Beispiel der $(\text{HF})_n$ -Cluster ($n=2-4$) aufgezeigte Möglichkeit eines effizienten elektronischen Zerfalls Valenz-dikationischer Clusterzustände mit mindestens einem Loch im inneren Valenzbereich ist von enormer Bedeutung für den elektronischen Zerfall Core-ionisierter Clusterzustände. Der durch Wechselwirkung des Clusters mit hochenergetischer Strahlung erzeugte Core-Loch-Zustand relaxiert im Rahmen eines Auger-Zerfalls durch Elektronemission. Bei diesem *intraatomaren* elektronischen Zerfallsprozess wird das Core-Loch durch ein Elektron aus einer äußeren Schale— im speziellen Fall der hier betrachteten Clustersysteme durch ein Elektron aus der inneren oder äußeren Valenzschale— aufgefüllt. Die dabei freiwerdende Überschussenergie wird durch Emission eines Elektrons (Auger-Elektron) aus einer äußeren Schale (Valenzschale) abgeführt. Auf Grund der ausgeprägten Lokalisierung des kationischen Core-Loch-Zustands führt der Auger-Zerfall nur zur Population dikationischer Zustände mit lokalisierten bzw. dominierenden Lochladungsbeiträgen am atomaren Zentrum des ursprünglichen Core-Lochs. In den betrachteten Clustersystemen

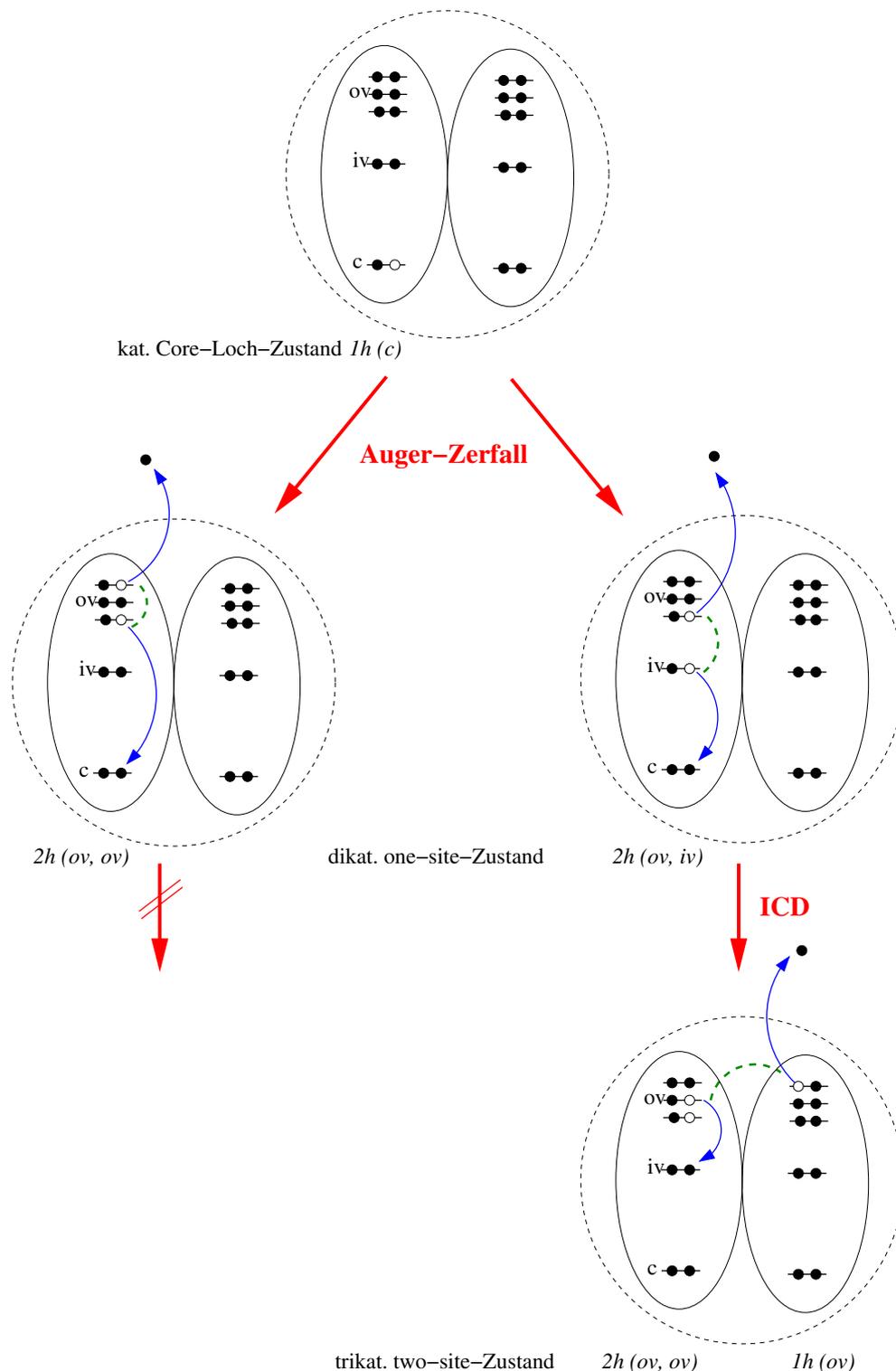


Abbildung 3.34: Schematische Darstellung der elektronischen Zerfallskaskade eines Core-ionisierten Zustands in einem schwach gebundenen Cluster. Ausgehend vom Core-ionisierten Ausgangszustand findet zunächst ein Auger-Zerfall statt (*intraatomarer* Prozess). Besitzt der resultierende doppelionisierte *one-site*-Endzustand des Auger-Zerfalls mindestens ein Inner-Valenz-Loch, so findet ein weiterer elektronischer Zerfall nach dem ICD-Mechanismus in einen tri-kationischen *two-site*-Zustand statt (*intermolekularer* Prozess). Die Abstoßung der an benachbarten Monomeren lokalisierten Lochladungen kann anschließend zur Fragmentierung des schwach gebundenen Clusters führen (Coulomb-Explosion).

entsprechen die Endzustände des Auger-Zerfalls somit den dikationischen *one-site*-Zuständen mit zwei lokalisierten Lochladungen an jeweils einem Clustermonomer; dikationische *two-site*-Zustände werden im Rahmen des Auger-Zerfalls nicht populiert. Handelt es sich bei den Endzuständen des Auger-Zerfalls um dikationische *one-site*-Zustände mit beiden Löchern im äußeren Valenzbereich, so sind die Zustände stabil gegenüber einem weiteren elektronischen Zerfall. Dagegen können die im Rahmen eines Auger-Zerfalls ebenfalls populierten *one-site*-Zustände mit einem oder beiden Löchern im inneren Valenzbereich elektronisch nach dem ICD-Mechanismus weiter in trikationische *two-site*-Zustände zerfallen. Die Erzeugung eines Core-Loch-Zustands in einem schwach gebundenen Cluster führt demnach zu einer *Zerfallskaskade* aus *intraatomarem* Auger-Zerfall gefolgt von einem *intermolekularen* elektronischen Zerfall (ICD) eines Teils der populierten dikationischen Auger-Endzustände. Abbildung 3.34 fasst die elektronischen Zerfallsmöglichkeiten eines Core-ionisierten Clusterzustands in schematischer Weise zusammen. Auf Grund der höheren Ladung und räumlichen Verteilung der Lochladungen auf benachbarte Monomereinheiten sollte das Auftreten einer Zerfallskaskade einen starken Einfluss auf das Fragmentierungsverhalten der elektronisch zerfallenden Core-ionisierten Cluster ausüben. Die Ergebnisse sind insgesamt von weitreichender Bedeutung für die Stabilität beliebiger schwach gebundener Systeme nach Wechselwirkung mit hochenergetischer Strahlung.

Kapitel 4

Elektronischer Zerfall Inner-Valenz- ionisierter van-der-Waals-Cluster

In Kapitel 3 wurde ein neuartiger elektronischer Zerfallsprozess Inner-Valenz-ionisierter Zustände H-verbrückter Molekülcluster vorgestellt. Aus der Berechnung und Analyse der am Zerfallsprozess beteiligten kationischen und dikationischen Zustände im Rahmen von *ab-initio* Greensfunktionsverfahren ergab sich ein *intermolekularer* Zerfallsmechanismus—der sog. *Intermolecular Coulombic decay* (ICD) [17, 67, 68]. Der *intermolekulare* Charakter dieses elektronischen Zerfalls Inner-Valenz-ionisierter Zustände steht in krassem Gegensatz zur ausgeprägt *intraatomaren* Natur des elektronischen Zerfalls Core-ionisierter Zustände (Auger-Zerfall). Die enorme Effizienz des ICD-Prozesses mit Lebensdauern der elektronischen Resonanzzustände im Bereich weniger Femtosekunden konnte durch Abschätzung der Breiten der in den berechneten Ionisierungsspektren auftretenden diskretisierten Zerfallsverteilungen aufgezeigt werden [67, 68]. Ergänzt und untermauert wurden diese Abschätzungen im Rahmen von *ab-initio* CAP-CI Berechnungen der Zerfallsbreiten durch R. Santra [69, 70].

Im folgenden soll die mit der exemplarischen Betrachtung ausgewählter H-verbrückter Molekülcluster begonnene Diskussion des elektronischen Zerfalls Inner-Valenz-ionisierter Zustände auf van-der-Waals-Cluster ausgedehnt werden. Mit der Untersuchung des elektronischen Zerfalls in den äußerst schwach gebundenen van-der-Waals-Clustern soll einerseits die fundamentale Bedeutung des *intermolekularen* elektronischen Zerfallsprozesses für alle Arten schwach gebundener Systeme demonstriert werden. Andererseits ermöglichen die spezifischen Eigenschaften der van-der-Waals-Cluster eine im Vergleich zu den in Kapitel 3 betrachteten H-verbrückten Molekülclustern detailliertere Analyse des neuartigen elektronischen Zerfallsmechanismus. Auf Grund ihrer relativ einfachen elektronischen Struktur wurden die aus abgeschlossenschaligen atomaren Monomereinheiten aufgebauten Edelgascluster als besonders geeignete Studienobjekte gewählt. Im Gegensatz zu den molekularen Mo-

nomereinheiten der H-verbrückten Molekülcluster mit ausgeprägten elektronischen Korrelationseffekten im inneren Valenzbereich, lassen sich die atomaren Monomere der Edelgascluster im gesamten Valenzbereich in sehr guter Näherung im Rahmen des unabhängigen Teilchenbilds beschreiben. Die an jeweils einer der atomaren Monomereinheiten lokalisierten Inner-Valenz-kationischen Ausgangszustände eines elektronischen Zerfalls werden entsprechend als spezifische $1h$ -Konfigurationen mit ausgeprägt atomarem Charakter angesetzt. Die formale Beschreibung des elektronischen Zerfallsprozesses lässt sich für diese einfache Ausgangssituation direkt auf die Analyse der durch die Wechselwirkung zwischen den Monomeren verursachten Kopplung der betrachteten $1h$ -Konfiguration an höher angeregte $2h1p$ -Konfigurationen mit nicht-lokalem, *interatomarem* Charakter zurückführen. Dadurch wird unter anderem die Berechnung der Lebensdauern der elektronischen Resonanzzustände im Rahmen eines relativ einfachen Näherungsschematas ermöglicht (siehe Kapitel 4.1). Zusätzlich zur vergleichsweise einfachen elektronischen Struktur reduzieren auch die in der Regel hochsymmetrischen Strukturen der Edelgascluster, sowie die im Vergleich zu molekularen Monomeren geringere Zahl zu berücksichtigender atomarer Zentren den Rechenaufwand zur Beschreibung der Systeme in signifikanter Weise. Die detaillierte Aufklärung der elektronischen Zerfallsprozesse in den Edelgasclustern hat nicht zuletzt eine wichtige Modellfunktion für das Verständnis der entsprechenden Prozesse in komplexeren schwach gebundenen Systemen.

Vor der Betrachtung des elektronischen Zerfalls in den unterschiedlichen van-der-Waals-Clustern soll zunächst in Kapitel 4.1 ein Näherungsverfahren zur Berechnung der Lebensdauern der Inner-Valenz-kationischen Resonanzzustände vorgestellt werden. Dieses im Rahmen einer engen Zusammenarbeit mit R. Santra implementierte Verfahren basiert auf der in Kapitel 3.5 diskutierten Wigner-Weisskopf-Störungsentwicklung der Wechselwirkung zwischen dem diskreten kationischen Ausgangszustand und dem Zerfallskontinuum aus diskationischem Endzustand (Zerfallskanal) und emittiertem Zerfallselektron [115, 116, 129]. Ein besonderer Vorteil der vorgestellten Methode beruht auf ihrem Potential zur Berechnung partieller Zerfallsbreiten, d.h. der Beiträge der einzelnen verfügbaren Zerfallskanäle zur gesamten Zerfallsbreite eines gegebenen kationischen Ausgangszustands. Der hohe diagnostische Wert der Bestimmung partieller Zerfallsbreiten für die Detailanalyse des Zerfallsmechanismus zeigt sich unter anderem bei der Analyse unterschiedlicher Varianten des elektronischen Zerfalls in van-der-Waals-Heteroclustern (siehe Kapitel 4.4 und 4.5). Die Diskussion der unterschiedlichen Aspekte der elektronischen Zerfallsphänomene in van-der-Waals-Clustern beginnt in Kapitel 4.2 mit der Betrachtung des Ne_2 -Clusters. Am Beispiel dieses strukturell einfachsten Edelgasclusters mit inneren Valenzelektronen konnte erstmals das Auftreten eines effizienten elektronischen Zerfallsprozesses nach Inner-Valenz-Ionisierung selbst in äußerst schwach gebundenen van-der-Waals-Clustern aufgezeigt werden [130]. Wegen seiner einfachen Struktur stellt das Neon-Dimer ein ideales System zur Untersuchung der Abhängigkeit des elektronischen Zerfalls vom Kernabstand der Monomere dar. Auf Grund der schwachen Wechselwirkung zwischen den Monomeren liegen die be-

obachteten relativ langen Lebensdauern der Inner-Valenz-kationischen Zustände des Ne_2 -Clusters im Größenbereich der charakteristischen Zeitskala von Kerndynamik-Prozessen. Der Einfluss der Kerndynamik auf den elektronischen Zerfallsprozess im Ne_2 -Cluster konnte im Rahmen einer gemeinsamen Studie mit R. Santra und N. Moiseyev analysiert werden [130, 131]. Mit der in Kapitel 4.3 vorgestellten Studie zum elektronischen Zerfall Inner-Valenz-ionisierter Zustände größerer Neon-Cluster konnte eine Verbindung vom zuvor diskutierten Zerfallsprozess im Neon-Dimer zum entsprechenden Prozess im Neon-Festkörper hergestellt werden [129]. Hierbei spielt vor allem die Diskussion der Größen- und Abstand-sabhängigkeit des Zerfallsprozesses eine zentrale Rolle. Nachdem am Beispiel der Neon-Cluster der elektronische Zerfall in homogenen van-der-Waals-Clustern diskutiert wurde, sollen in Kapitel 4.4 die Ergebnisse einer am Beispiel des NeAr -Dimers durchgeführten Studie des elektronischen Zerfalls in Heteroclustern vorgestellt werden [132]. Die stark unterschiedliche elektronische Struktur der Monomere im NeAr -Cluster führt zur Eröffnung einer neuen Klasse von Zerfallskanälen für den Zerfall des Inner-Valenz-kationischen $\text{Ne}(2s^{-1})$ -Zustands. In diesen dikationischen Zerfallskanälen sind beide Lochladungen am Argon-Atom lokalisiert. Während im bisher ausschließlich betrachteten ICD-Prozess eine Kopplung der am Zerfallsprozess beteiligten Monomere durch einen effizienten *Energietransfer* erfolgt, erfordert die Population der Argon-Zerfallskanäle notwendigerweise einen *Elektrontransfer* zwischen den beiden schwach gebundenen Monomeren. Die Abhängigkeit des elektronischen Zerfalls von der Natur der verfügbaren dikationischen Zerfallskanäle wurde am Beispiel des NeAr -Dimers für die beiden konkurrierenden Zerfallsvarianten im Detail analysiert [132]. Als abschließendes Beispiel für die Vielfalt elektronischer Zerfallsphänomene in van-der-Waals-Clustern werden in Kapitel 4.5 die Ergebnisse einer Analyse des elektronischen Zerfalls im NeCO -Komplex vorgestellt [133]. Die formale Substitution des Argon-Atoms im NeAr -Dimer durch das CO -Molekül führt zum Auftreten einer ausgeprägten Selektivität und Orientierungsabhängigkeit der bereits für das NeAr -Dimer diskutierten Zerfallsprozesse ausgehend vom Inner-Valenz-kationischen $\text{Ne}(2s^{-1})$ -Zustand. Dabei äußert sich die Selektivität und Orientierungsabhängigkeit des elektronischen Zerfalls im anisotropen NeCO -Komplex in der stark bevorzugten Population spezifischer dikationischer Zerfallskanäle in Abhängigkeit von der relativen Kernanordnung der beiden schwach gebundenen Monomere. Zum Abschluss der Diskussion elektronischer Zerfälle in schwach gebundenen Clustern soll in Kapitel 4.6. auf den kürzlich erfolgten experimentellen Nachweis des ICD-Prozesses eingegangen werden.

4.1 Ein Verfahren zur Berechnung der Lebensdauer Inner-Valenz-ionisierter Resonanzzustände

Im Rahmen der formalen Beschreibung elektronischer Zerfallsprozesse kommt der Bestimmung der Lebensdauer des zerfallenden Zustands eine zentrale Bedeutung zu. Betrachtet man den elektronischen Zerfall eines Inner-Valenz-kationischen Zustands in einen diskreten dikationischen Endzustand (Zerfallskanal) und ein kontinuierliches Zerfallselektron, so lässt sich dieser Prozess im Formalismus der Streutheorie als Halbstoß des emittierten Elektrons (Projektil) am dikationischen System (Target) beschreiben. Der zerfallende Inner-Valenz-kationische Zustand stellt entsprechend eine elektronische Resonanz des Systems dar. Eine Resonanz lässt sich ganz allgemein als in ein Kontinuum eingebetteter diskreter Zustand beschreiben. Dabei induziert die Wechselwirkung (Kopplung) des diskreten Zustands mit dem Kontinuum einen irreversiblen Übergang— d.h. einen „Zerfall“— des diskreten Zustands in einen Kontinuumszustand. Der Resonanzzustand besitzt entsprechend eine endliche Lebensdauer. Diese Tatsache lässt sich formal mit Hilfe einer diskreten, komplexen Energie $E = E_R - i\Gamma/2$ des Resonanzzustands, der so genannten Siegert-Energie, beschreiben (vgl. Diskussion in Kapitel 3.4). Hierbei bestimmt der Realteil E_R die Resonanzenergie im reellen Energiespektrum, während Γ die Zerfallsbreite des Resonanzzustands charakterisiert. Die Zerfallsbreite Γ ist über die Beziehung $\tau = \hbar/\Gamma$ direkt mit der Lebensdauer τ der Resonanz verknüpft.

Eine besondere Herausforderung bei der Berechnung der Resonanzparameter E_R und Γ stellt die adäquate Berücksichtigung des Endzustandskontinuums dar. Im speziellen Fall des elektronischen Zerfalls eines Inner-Valenz-kationischen Zustands besteht dieses Endzustandskontinuum aus dem diskreten dikationischen Endzustand des Systems und dem damit wechselwirkenden Zerfallselektron (Kontinuumselektron). Die auf Grund des Endzustandskontinuums zunächst naheliegend erscheinende Beschreibung des elektronischen Zerfallsprozesses im Rahmen von Elektron-Molekül-Streuverfahren stößt für komplexere Systeme wie die hier betrachteten Cluster auf erhebliche Probleme. So erfordert die Beschreibung des Streuprozesses sowohl den Ansatz eines adäquaten Wechselwirkungspotentials zwischen dem Zerfallselektron und dem dikationischen Vielteilchentarget, als auch die Berücksichtigung der komplizierten Struktur der molekularen Kontinuumswellenfunktion des emittierten Zerfallselektrons. Auf Grund dieser inhärent großen Komplexität des Streuprozesses sind bereits zur Beschreibung relativ einfacher Systeme stark vereinfachende Modellannahmen notwendig.

Als Alternative zur Durchführung komplexer Elektron-Molekül-Streurechnungen wurden Verfahren entwickelt, welche die näherungsweise Bestimmung der Resonanzparameter E_R und Γ im formalen Rahmen vorhandener quantenchemischer *ab-initio* Verfahren zur Berechnung gebundener Zustände ermöglichen. Dieser Ansatz bietet den Vorteil auf bereits vorhan-

dene Konzepte und Implementierungen zur Beschreibung der elektronischen Wechselwirkung innerhalb des Vielteilchensystems zurückgreifen zu können. Ein prinzipielles Problem dieser Vorgehensweise resultiert allerdings aus der Tatsache, dass die *ab-initio* Verfahren zur Darstellung gebundener Zustände ausschließlich quadratintegrale Basisfunktionen verwenden. Diese Limitierung auf den Hilbertraum der quadratintegralen Funktionen (\mathcal{L}^2 -Basis) steht zunächst im Widerspruch zur nicht-quadratintegralen Natur der Kontinuumswellenfunktion des emittierten Zerfallselektrons. Zur Beschreibung des Zerfallsprozesses ist somit eine geeignete Transformation des nicht-quadratintegralen Kontinuumszustands in einen im Rahmen der \mathcal{L}^2 -Basis darstellbaren Zustand notwendig. Für die Lösung dieses konzeptionellen Problems wurden verschiedene Techniken zur Modifikation der bestehenden *ab-initio* Verfahren entwickelt.

Ein möglicher formaler Zugang zur Bestimmung der Resonanzparameter E_R und Γ unter Verwendung quadratintegraler Basisfunktionen besteht in der analytischen Fortsetzung des System-Hamiltonoperators \hat{H} in die komplexe Ebene. Hierzu wurden verschiedene Vorgehensweisen erfolgreich eingesetzt. Während im sog. *complex-scaling*-Verfahren [134] die reellen Elektronkoordinaten mit einem komplexen Faktor skaliert werden, basiert die Verwendung eines sog. komplexen absorbierenden Potentials (*complex absorbing potential* (CAP)) [135] auf der Einführung absorbierender Randbedingungen um das betrachtete molekulare System. Hierzu wird der Hamiltonoperator \hat{H} des Systems durch den Ausdruck $\hat{H}(\eta) = \hat{H} - i\eta W$ ersetzt, wobei η ein nicht-negativer Stärkeparameter und W ein geeignet gewähltes, in der Regel kastenartiges Einteilchenpotential darstellt. Ein wichtiger Vorteil der CAP-Methode besteht in ihrer vergleichsweise leichten Integrierbarkeit in vorhandene *ab-initio* Berechnungsverfahren unter Berücksichtigung elektronischer Korrelationseffekte. Hier sei insbesondere auf eine neuere Implementierung im Rahmen eines Multi-Referenz-CI-Verfahrens hingewiesen (CAP-CI) [136]. Durch die diskrete endliche \mathcal{L}^2 -Basissatzdarstellung des skalierten Hamiltonoperators $\hat{H}(\eta)$ wird die Bestimmung der Resonanzparameter E_R und Γ auf die Lösung eines komplex-symmetrischen Eigenwertproblems zurückgeführt. Wie bereits in Kapitel 3 erwähnt, wurde die CAP-CI-Methode nach geeigneter Anpassung von R. Santra erfolgreich zur Berechnung der Resonanzparameter des elektronischen Zerfalls Inner-Valenz-ionisierter Cluster eingesetzt [69, 70].

Ein alternativer Zugang zur näherungsweisen Berechnung der Zerfallsbreiten Inner-Valenz-ionisierter Zustände basiert auf der in Kapitel 3.4 diskutierten Wigner-Weisskopf-Störungsentwicklung der Wechselwirkung zwischen dem diskreten kationischen Ausgangszustand und dem Endzustandskontinuum aus dikationischem Zustand plus emittiertem Zerfallselektron. Hierbei wird zunächst das Endzustandskontinuum im Rahmen eines geeignet gewählten diskreten \mathcal{L}^2 -Basissatzes dargestellt. Die Zerfallsbreiten werden unter Verwendung des diskretisierten Kontinuums berechnet, und anschließend mit Hilfe der sogenannten Stieltjes'schen Abbildungsmethode (*Stieltjes imaging* bzw. *Stieltjes moment theory*) [137, 138] korrekt normiert. Die Notwendigkeit des Renormierungsschritts folgt aus der unterschiedli-

chen Normierung der diskreten \mathcal{L}^2 -Basisfunktionen und der nicht-quadratintegrablen Kontinuumsfunktionen.

Den formalen Ausgangspunkt zur Berechnung der Zerfallsbreiten bildet Gleichung 3.22 (siehe Kapitel 3.4):

$$\Gamma_{iv} = 2\pi \sum_k \sum_{ov_1} \sum_{ov_2 > ov_1} |V_{ov_1, ov_2 [iv, k]}|^2 \cdot \delta(\varepsilon_{iv} - E_{ov_1, ov_2, k}) \quad (4.1)$$

Im Rahmen der Wigner-Weisskopf-Störungstheorie wird der Inner-Valenz-kationische Ausgangszustand (iv) eines elektronischen Zerfalls als $1h$ -Konfiguration bezüglich Hartree-Fock-Determinante des neutralen Grundzustandssystems beschrieben. Das Endzustandskontinuum (ov_1, ov_2, k) resultiert aus einer Kombination der Darstellung des Valenz-dikationischen Endzustands (ov_1, ov_2) als $2h$ -Konfiguration und des emittierten Zerfallselektrons als kontinuierlicher Einteilchenzustand (k). Hier wie auch im folgenden werden die einzelnen Zustände durch die Indexkombination der beitragenden Einteilchenzustände (Molekülorbitale) symbolisiert. Der Beitrag eines Zerfallskanals (ov_1, ov_2) zur Zerfallsbreite Γ_{iv} ergibt sich nach Gleichung 4.1 aus der Größe des Kopplungsmatrixelements $V_{ov_1, ov_2 [iv, k]}$ zwischen dem kationischen Ausgangszustand (iv) und dem Kontinuumszustand (ov_1, ov_2, k). Das Prinzip der Energieerhaltung wird dabei durch die δ -Funktion mit der Energiedifferenz der beiden am Zerfall beteiligten Zustände als Argument berücksichtigt. Die gesamte Zerfallsbreite Γ_{iv} folgt schließlich aus der Summe der partiellen Zerfallsbreiten, d.h. der Beiträge aller energetisch verfügbaren Zerfallskanäle.

Zur Auswertung von Gleichung 4.1 wird nun zunächst eine Diskretisierung des Endzustandskontinuums im Rahmen der \mathcal{L}^2 -Basis einer Hartree-Fock-Rechnung des neutralen Grundzustandssystems vorgenommen. Dazu bestimmt man in einem ersten Schritt die in Gleichung (4.1) zur Zerfallsbreite beitragenden dikationischen Zerfallskanäle. Damit ein gegebener dikationischen Zustand (ov_1, ov_2) als Zerfallskanal zur Verfügung steht, muss seine Energie E_{ov_1, ov_2} unterhalb der Energie $E_{iv} = -\varepsilon_{iv}$ des Inner-Valenz-kationischen Ausgangszustands (iv) liegen:

$$E_{ov_1, ov_2} = -\varepsilon_{ov_1} - \varepsilon_{ov_2} + V_{ov_1, ov_2 [ov_1, ov_2]} < -\varepsilon_{iv} \quad (4.2)$$

Aus der Substitution des kontinuierlichen Einteilchenzustands (k) durch die Folge der in der Hartree-Fock-Determinante des neutralen Grundzustandssystems unbesetzten Einteilchenzustände (k_n) (virtuelle Orbitale), ergibt sich nach der Kombination mit der $2h$ -Konfiguration des spezifischen dikationischen Zerfallskanals (ov_1, ov_2) die diskretisierte

Darstellung des Zerfallskontinuums (ov_1, ov_2, k) in Form von $2h1p$ -Konfigurationen (ov_1, ov_2, k_n) . Die Beschreibung des elektronischen Zerfalls als Wechselwirkung des diskreten Ausgangszustands mit dem Endzustandskontinuum wird somit durch die Kopplung der Inner-Valenz-kationischen $1h$ -Konfiguration an diskrete $2h1p$ -Konfigurationen repräsentiert.

Ersetzt man in Gleichung 4.1 den kontinuierlichen Einteilchenindex k durch den diskreten Index k_n der virtuellen Orbitale, so lässt sich für den Zerfallskanal (ov_1, ov_2) gemäß

$$\gamma_n := \Gamma_{iv}(ov_1, ov_2, k_n) = 2\pi |V_{ov_1, ov_2[iv, k_n]}|^2 \quad (4.3)$$

ein diskretes Pseudospektrum $\{e_n, \gamma_n\}$ an den Stützpunkten e_n konstruieren. Die zugehörigen Stützpunkte e_n ergeben sich aus den Energien der diskreten $2h1p$ -Konfigurationen (ov_1, ov_2, k_n) relativ zur Energie des Inner-Valenz-kationischen Zustands (iv) entsprechend

$$e_n := \Delta E(ov_1, ov_2, k_n) = \varepsilon_{iv} - E_{ov_1, ov_2, k_n}. \quad (4.4)$$

Die im Rahmen der diskretisierten Darstellung (k_n) der Kontinuumsfunktion (k) des Zerfallselektrons berechneten Kopplungsmatrixelemente $V_{ov_1, ov_2[iv, k_n]}$ können— abgesehen von ihrer falschen Normierung (siehe nachfolgende Diskussion)— als gute Näherungen zu den tatsächlichen Kopplungsmatrixelementen $V_{ov_1, ov_2[iv, k]}$ betrachtet werden. Diese günstige Eigenschaft basiert auf der spezifischen Natur der Kopplungsmatrixelemente. So liefert die Kontinuumsfunktion (k) in erster Linie im kernnahen Bereich der kompakten Basisfunktionen Beiträge zu den Kopplungsmatrixelementen. In diesem Bereich lässt sich der Beitrag der Kontinuumsfunktion (k) bei geeignet gewählter \mathcal{L}^2 -Basis gut durch die diskreten Funktionen (k_n) darstellen. Im asymptotischen Bereich der Kontinuumsfunktion hingegen, für den die diskrete Basis keine sinnvolle Näherung liefern kann, ist auf Grund des äußerst geringen Überlapps der Kontinuumsfunktion mit den kompakten Basisfunktionen nur ein vernachlässigbarer Einfluss auf die Kopplungsmatrixelemente zu erwarten. Wie bereits kurz erwähnt, hängt die Güte der Näherung einer diskretisierten Kontinuumsdarstellung zur Berechnung der Kopplungsmatrixelemente ganz wesentlich von der Qualität der \mathcal{L}^2 -Basis ab. Letztere sollte so beschaffen sein, dass vor allem im Bereich der Energie des Inner-Valenz-kationischen Ausgangszustands eine hohe Dichte an $2h1p$ -Konfigurationen (*Quasi-Kontinuum*) aufgebaut werden kann. Dies wird bei den relativ geringen kinetischen Energien der Zerfallselektronen des ICD-Prozesses im Bereich weniger Elektronvolt durch die Verwendung diffuser Basisfunktionen erreicht.

Das durch die Gleichungen 4.3 und 4.4 definierte diskrete Pseudospektrum $\{e_n, \gamma_n\}$ bildet allerdings noch keine geeignete Darstellung des Zerfallskontinuums. Der Grund dafür

liegt in der unterschiedlichen Normierung der diskreten quadratintegralen Basisfunktionen (\mathcal{L}^2 -Basis) und der nicht-quadratintegralen Kontinuumsfunktionen. So sind die in den *ab-initio* Verfahren zur Berechnung gebundener Zustände verwendeten quadratintegralen Funktionen einheitsnormiert, d.h. es gilt

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}, \quad (4.5)$$

wobei δ_{ij} das übliche Kronecker-Delta symbolisiert. Im Gegensatz dazu sind Kontinuumsfunktionen Delta-normiert; es gilt also

$$\langle \varphi_k | \varphi_{k'} \rangle = \delta(\varepsilon_k - \varepsilon_{k'}). \quad (4.6)$$

Hierbei ist δ die Dirac'sche Deltafunktion mit der Differenz der Einteilchenenergien der Kontinuumsfunktionen als Argument.

Eine systematische Bestimmung der korrekten Kontinuumsnormierung im Rahmen des diskretisierten Endzustandskontinuums wird jedoch durch Anwendung der so genannten Stieltjes'schen Abbildungsmethode ermöglicht [137, 138]. Dieses Verfahren wurde in zahlreichen Anwendungen erfolgreich zur Charakterisierung von Resonanzphänomenen im Rahmen einer diskretisierten Beschreibung des Kontinuums angewendet. Hier sind vor allem Berechnungen von Photoionisierungsquerschnitten und Auger-Zerfallsbreiten zu erwähnen (siehe z.B. Ref. [139, 140]).

Die prinzipielle Vorgehensweise der Stieltjes'schen Abbildungsmethode zur näherungsweise Bestimmung der korrekt normierten $\Gamma(E)$ -Verteilung aus dem diskreten Pseudospektrum $\{e_n, \gamma_n\}$ basiert auf der Definition einer so genannten kumulativen Funktion $F(E)$, welche sich als Integral über die exakte $\Gamma(E)$ -Verteilung ergibt:

$$F(E) = \int \Gamma(E') dE', \quad \text{mit} \quad \Gamma(E') = \frac{dF}{dE'} \quad (4.7)$$

Ausgehend vom berechneten diskreten Pseudospektrum $\{e_n, \gamma_n\}$ gewinnt man zunächst eine Histogramm-Näherung $\tilde{F}(E)$ an die kumulative Funktion $F(E)$ mit

$$\tilde{F}(E) = \begin{cases} 0 & \text{für } 0 \leq E \leq e_1 \\ \sum_{n=1}^k \gamma_n & \text{für } e_k < E < e_{k+1} \end{cases} \quad (4.8)$$

An den Stützstellen $E = e_k$ definiert man $\tilde{F}(E)$ als

$$\tilde{F}(E = e_k) = \sum_{n=1}^{k-1} \gamma_n + \frac{1}{2} \gamma_k. \quad (4.9)$$

Aus dieser Histogramm-Näherung erhält man nun durch Berechnung der Steigung der Verbindungsgeraden benachbarter Stützstellen e_k, e_{k+1} eine Näherung für $\Gamma(E)$ an den Zwischenstellen $E_k = 1/2(e_k + e_{k+1})$ in der Form

$$\tilde{\Gamma}(E_k) = \frac{\gamma_k + \gamma_{k+1}}{2(e_{k+1} - e_k)}, \quad k = 1, 2, 3, \dots \quad (4.10)$$

Die in der diskreten \mathcal{L}^2 -Basis berechnete Histogramm-Näherung $\tilde{\Gamma}(E_k)$ konvergiert mit zunehmender Zahl der Stützstellen— d.h. zunehmender Zahl virtueller Orbitale— gegen die korrekt normierte $\Gamma(E)$ -Verteilung, wobei die Art der verwendeten virtuellen Orbitale eine entscheidende Rolle spielt. Die genäherte $\tilde{\Gamma}(E)$ -Verteilung erhält man entweder durch direkte Auswertung des $\tilde{\Gamma}(E_k)$ -Histogramms, oder durch einen geeigneten Kurvenfit an die berechneten $\tilde{\Gamma}(E_k)$ -Punkte. Zur Bestimmung des Beitrags des dikationischen Zerfallskanals (ov_1, ov_2) zur Zerfallsbreite Γ_{iv} des Inner-Valenz-kationischen Zustands (iv) wertet man diese Funktion bei der Energie des Zustands (iv), d.h. an der Stelle $E = 0$ aus.

Die geschilderte Vorgehensweise erweist sich allerdings in der numerischen Umsetzung in vielen Fällen als instabil. Grund dafür sind zum einen die in der Regel relativ inhomogen verteilten Energiestützpunkte e_k , die sich aus der spezifischen Wahl der diskreten Einteilchenbasis ergeben. Diese inhomogene Verteilung kann zum Auftreten sehr kleiner Nenner in Gleichung 4.10 führen. Ein anderes Problem stellen die unter Umständen stark variierenden γ_k -Werte für benachbarte Stützpunkte auf Grund der unterschiedlichen Güte der Beschreibung im Rahmen der verwendeten diskreten Basissätze dar. Zur Vermeidung dieser Instabilitäten greift man in den Berechnungen nicht direkt auf das diskrete Pseudospektrum $\{e_n, \gamma_n\}$, sondern auf dessen spektrale Momente zurück. Wie bereits bei der Diskussion des Block-Lanczos-Verfahrens in Kapitel 1.5.2 erläutert, wird eine gegebene spektrale Verteilung durch die Gesamtheit ihrer spektralen Momente vollständig beschrieben. Durch Berücksichtigung der spektralen Momente bis zur Ordnung $m < n$, wobei n die Anzahl der Stützpunkte der diskreten Verteilung ist, erhält man eine Glättung der Verteilung, welche eine stabile numerische Auswertung erlaubt. Als besonders geschickte Variante des

Stieltjes'schen Abbildungsverfahrens hat sich hierfür das so genannte Stieltjes–Chebychev-Verfahren erwiesen. Alle in den folgenden Kapiteln der vorliegenden Arbeit ermittelten Zerfallsbreiten wurden unter Verwendung einer in Zusammenarbeit mit R. Santra durchgeführten Implementierung des Stieltjes–Chebychev-Verfahrens berechnet. Zur detaillierten Darstellung des Stieltjes–Chebychev-Verfahrens sei auf die Dissertation von R. Santra [115] bzw. die für die Implementierung verwendete Originalliteratur [137, 138] verwiesen.

Für die Berechnung der Zerfallsbreiten im Rahmen des beschriebenen Ansatzes zur näherungsweise Auswertung der Wigner–Weisskopf–Störungsentwicklung werden die Einteilchenenergien (Orbitalenergien) und bestimmte Typen von Coulomb–Matrixelementen in der verwendeten Einteilchenbasis (\mathcal{L}^2 -Basis) benötigt. Ausgehend von einer diskreten endlichen Basis atomzentrierter Gaußfunktionen (Atomorbitale) werden sowohl die Coulomb–Matrixelemente, als auch die Orbitalenergien durch eine Hartree–Fock–Rechnung des neutralen Grundzustands des betrachteten molekularen Systems bestimmt. Zu diesem Zweck wurde auf das *ab-initio* Programmpaket GAMESS–UK [47] zurückgegriffen. Die Darstellung der Coulomb–Matrixelemente in der Atomorbital–Basis erfordert allerdings eine zusätzliche Transformation in die zur Auswertung benötigte Molekülorbital–Darstellung. Da sich die vollständige Transformation der Coulomb–Matrixelemente im Rahmen des GAMESS–UK Programmpaketes als limitierender Faktor für die Größe des verwendeten Basissatzes herausstellte, für die eigentliche Berechnung der Zerfallsbreiten jedoch nur Coulomb–Matrixelemente mit ganz bestimmten, eingeschränkten Indexkombinationen benötigt werden, wurde eine eigene selektive Transformationsroutine implementiert. Somit war die Berechnung selbst ausgedehnterer Systeme mit hinreichend großer Einteilchenbasis möglich (vgl. Kapitel 4.3).

Während in den bisher betrachteten Ableitungen aus Gründen der Übersichtlichkeit alle Einteilchenfunktionen als spinbehaftete Größen dargestellt wurden, handelt es sich bei den innerhalb der *ab-initio* Programme verwendeten Einteilchenbasen um räumliche Funktionen. Aus diesem Grund basiert die eigentliche Implementierung der Wigner–Weisskopf–Störungsentwicklung nicht auf Gleichung 4.1, sondern auf deren spinfreier Darstellung in Gleichung 4.11.

Nach Integration über den Spinfreiheitsgrad beziehen sich alle Indizes in Gleichung 4.11 auf räumliche Orbitale. Die Ableitung der spinfreien Variante von Gleichung 4.1 basiert auf der Annahme eines geschlossenschaligen neutralen Grundzustandssystems. Dementsprechend handelt es sich sowohl beim Inner–Valenz–kationischen Ausgangszustand, als auch beim Endzustandskontinuum des elektronischen Zerfalls um Dublett–Zustände. Die Auswertung von Gleichung (4.11) zur Bestimmung der Zerfallsbreite des Inner–Valenz–kationischen Zustands im Rahmen einer \mathcal{L}^2 -Basisdarstellung des Endzustandskontinuums erfolgt völlig analog zum geschilderten Vorgehen im spinbehafteten Fall.

$$\begin{aligned}
\Gamma_{iv} = & 2\pi \sum_k \sum_{ov_1} \sum_{ov_2 > ov_1} |V_{ov_1, ov_2[iv, k]}|^2 \\
& \cdot \delta(\varepsilon_{iv} - \varepsilon_{ov_1} - \varepsilon_{ov_2} + V_{ov_1, ov_2[ov_1, ov_2]} + \varepsilon_k - V_{k, ov_1[k, ov_1]} - V_{k, ov_2[k, ov_2]}) \\
& + 2\pi \sum_k \sum_{ov_1} \sum_{ov_2 > ov_1} |V_{ov_1, ov_2, iv, k}|^2 \\
& \cdot \delta(\varepsilon_{iv} - \varepsilon_{ov_1} - \varepsilon_{ov_2} + V_{ov_1, ov_2, ov_1, ov_2} + \varepsilon_k - V_{k, ov_1, k, ov_1} - V_{k, ov_2[k, ov_2]}) \\
& + 2\pi \sum_k \sum_{ov_1} \sum_{ov_2 > ov_1} |V_{ov_1, ov_2, k, iv}|^2 \\
& \cdot \delta(\varepsilon_{iv} - \varepsilon_{ov_1} - \varepsilon_{ov_2} + V_{ov_1, ov_2, ov_1, ov_2} + \varepsilon_k - V_{k, ov_1[k, ov_1]} - V_{k, ov_2, k, ov_2}) \\
& + 2\pi \sum_k \sum_{ov_1} |V_{ov_1, ov_1, iv, k}|^2 \\
& \cdot \delta(\varepsilon_{iv} - 2\varepsilon_{ov_1} + V_{ov_1, ov_1, ov_1, ov_1} + \varepsilon_k - 2V_{k, ov_1, k, ov_1} + V_{k, ov_1, ov_1, k}). \quad (4.11)
\end{aligned}$$

Die partielle Zerfallsbreite eines spezifischen dikationischen Zerfallskanals (ov_1, ov_2) resultiert nach Gleichung 4.11 aus den Beiträgen aller möglichen Spineigenfunktionen, die sich aus der gegebenen räumlichen $2h$ -Konfiguration konstruieren lassen. Für die hier ausschließlich betrachteten Systeme mit geschlossenschaligem neutralen Grundzustand umfasst die räumliche $2h$ -Konfiguration des dikationischen Zerfallskanals für $(ov_1) \neq (ov_2)$ sowohl den Beitrag des Singulett-, als auch des Triplett-Zustands. Im Fall $(ov_1) = (ov_2)$, d.h. der Entfernung beider Löcher aus dem selben räumlichen Orbital des Systems, gibt es dagegen nur einen Beitrag vom Singulettzustand. Um die Beiträge der einzelnen spinadaptierten dikationischen Zustände an der jeweiligen partiellen Zerfallsbreite des räumlichen Zerfallskanals (ov_1, ov_2) zu ermitteln, müssen die dikationischen Spineigenfunktionen mit dem Kontinuumsorbital (k), bzw. in der diskreten Basissatzbeschreibung dem jeweiligen virtuellen Orbital (k_n) welches das emittierte Zerfallselektron beschreibt, in geeigneter Weise zu kationischen Dublett-Spineigenfunktionen entsprechend den Symmetrieeigenschaften des zerfallenden Inner-Valenz-kationischen Ausgangszustands gekoppelt werden [141]. Als Resultat erhält man die spinadaptierten partiellen Zerfallsbreiten gemäß

$$\begin{aligned}
\Gamma_{iv}^{\text{Trip.}}(ov_1, ov_2) &= 2\pi \sum_k \frac{3}{2} |V_{ov_1, ov_2, iv, k} - V_{ov_1, ov_2, k, iv}|^2 \cdot \delta(\varepsilon_{iv} - E_{ov_1, ov_2, k}) \\
\Gamma_{iv}^{\text{Sing.}}(ov_1, ov_2) &= 2\pi \sum_k \frac{1}{2} |V_{ov_1, ov_2, iv, k} + V_{ov_1, ov_2, k, iv}|^2 \cdot \delta(\varepsilon_{iv} - E_{ov_1, ov_2, k}) \\
\Gamma_{iv}^{\text{Sing.}}(ov_1, ov_1) &= 2\pi \sum_k |V_{ov_1, ov_1, iv, k}|^2 \cdot \delta(\varepsilon_{iv} - E_{ov_1, ov_1, k}). \tag{4.12}
\end{aligned}$$

Zum Abschluss der Präsentation des Näherungsverfahrens zur Berechnung der Zerfallsbreiten Inner-Valenz-ionisierter Zustände sollen noch einige Limitierungen, aber auch günstige Eigenschaften kurz hervorgehoben werden. Limitierungen des Verfahrens ergeben sich natürlich vor allem aus der vereinfachenden Modellannahme einer Beschreibung des kationischen Ausgangszustands als $1h$ -Konfiguration, sowie der Darstellung der dikationischen Zerfallskanäle als $2h$ -Konfigurationen. Somit werden der Ausgangs- und die Endzustände des elektronischen Zerfalls im Bild unabhängiger Elektronen beschrieben. Die Beschreibung des Zerfallsprozesses folgt in diesem Bild nach einer weiteren Näherung— der Diskretisierung des Endzustandskontinuums aus dikationischem Zerfallskanal und emittiertem Zerfallselektron— aus der Kopplung der kationischen $1h$ -Konfiguration an die $2h1p$ -Konfigurationen des diskretisierten Endzustandskontinuums. Wie sich in den folgenden Anwendungen des Verfahrens zur Berechnung der Zerfallsbreiten in Inner-Valenz-ionisierten van-der-Waals-Clustern zeigen wird, entspricht in diesen schwach gebundenen Systemen auf Grund der einfachen elektronischen Struktur der am Zerfallsprozess beteiligten Monomere das einfache Modell in sehr guter Näherung der tatsächlichen Situation. Eine Erweiterung des Verfahrens zur Betrachtung komplexerer Systeme mit einer Berücksichtigung von Ausgangs- bzw. Endzuständen über das Bild unabhängiger Elektronen hinaus ist zumindest prinzipiell möglich. Durch die Diskretisierung des Endzustandskontinuums wird die Qualität der berechneten Zerfallsbreiten zusätzlich stark von der Wahl einer geeigneten Einteilchenbasis abhängig. Diese Einteilchenbasis muss vor allem in der Lage sein, das Endzustandskontinuum im Energiebereich des zerfallenden kationischen Ausgangszustands hinreichend durch $2h1p$ -Konfigurationen abzudecken.

Eine vorteilhafte Eigenschaft des vorgestellten Verfahrens zur Berechnung der Zerfallsbreiten Inner-Valenz-ionisierter Zustände ist die im Vergleich zu alternativen Verfahren (siehe oben) relativ einfache Behandlung auch größerer Systeme. Als ganz besonderer Vorteil gegenüber vielen anderen Verfahren (z.B. CAP-CI) muss jedoch vor allem die Möglichkeit zur Bestimmung partieller Zerfallsbreiten, d.h. der individuellen Beiträge einzelner Zerfallskanäle zur gesamten Zerfallsbreite, hervorgehoben werden. Der große Wert dieser Informa-

tion zur detaillierten Analyse des elektronischen Zerfallsprozesses in den einzelnen van-der-Waals-Clustern wird sich in den folgenden Anwendungen der Methode erweisen. Die Verlässlichkeit der berechneten Zerfallsbreiten konnte durch den Vergleich mit den Ergebnissen von CAP-CI-Rechnungen eindrucksvoll demonstriert werden (siehe Kapitel 4.2).

4.2 Das Neon-Dimer: Elektronischer Zerfall und Kerndynamik nach Inner-Valenz-Ionisierung

Der elektronische Zerfall Inner-Valenz-ionisierter Zustände schwach gebundener van-der-Waals-Cluster soll zunächst am Beispiel des Neon-Dimers Ne_2 aufgezeigt werden. Das Neon-Dimer ist der kleinste und strukturell einfachste Vertreter der Edelgascluster mit einer inneren Valenzschale. Während im Ne_2 -Cluster eine energetische Aufspaltung der elektronischen Schalenstruktur der atomaren Monomere in einen äußeren $\text{Ne}2p$ - und einen inneren $\text{Ne}2s$ -Valenzbereich vorliegt, weisen die Monomere des homologen Helium-Dimers auf Grund ihrer einfachen $1s^2$ -Elektronenkonfiguration keine entsprechende Partitionierung der Valenzschale auf. Im Gegensatz zum Ne_2 -Cluster, bei dem— wie im folgenden gezeigt werden soll— das System nach $\text{Ne}2s$ -Ionisierung genügend Überschussenergie für einen elektronischen Zerfall unter Emission eines $\text{Ne}2p$ -Elektrons besitzt, reicht die Überschussenergie des He_2 -Clusters nach $\text{He}1s$ -Ionisierung nicht für die Emission eines weiteren $\text{He}1s$ -Elektrons aus.

4.2.1 Die elektronische Struktur des Ne_2 -Clusters: energetische Voraussetzungen eines elektronischen Zerfalls

Im folgenden sollen zunächst die energetischen Voraussetzungen für einen elektronischen Zerfall im Ne_2 -Cluster analysiert werden. Ausgangspunkt der Betrachtungen ist die elektronische Struktur des neutralen Ne_2 -Grundzustands. Auf Grund der abgeschlossenschaligen atomaren Natur ihrer Monomere sind die Edelgascluster äußerst schwach gebundene Systeme (siehe Kapitel 3.1). So besitzt der elektronische Grundzustand des Neon-Dimers eine sehr kleine Bindungsenergie von ca. 3.6 meV. Der Kern- bzw. Monomerabstand am Minimum der Grundzustandspotentialfläche liegt bei ca. 3.2 Å. Damit ist die Bindung im neutralen Ne_2 -Cluster um nahezu zwei Größenordnungen schwächer als in den isoelektronischen H-verbrückten $(\text{HF})_2$ - und $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clustern (siehe Tabelle 3.1).

Die atomare Natur der Monomere spiegelt sich auf Grund der schwachen interatomaren Wechselwirkung direkt in der elektronischen Struktur des Ne-Dimers wieder. Als empfindliche Sonde der elektronischen Struktur des neutralen Ne_2 -Clusters kann das Photoionisierungsspektrum betrachtet werden. Abbildung 4.1 zeigt das Valenz-Ionisierungsspektrum des Ne_2 -Clusters für einen Monomerabstand von 3.2 Å., d.h. ausgehend vom Potentialminimum des neutralen Grundzustands, im Vergleich mit dem entsprechenden Ionisierungsspektrum des isolierten Neon-Atoms. Die Ionisierungsspektren wurden mit dem ADC(3)/1p-GF-Verfahren berechnet. Zur Analyse der energetischen Voraussetzungen eines elektronischen

Zerfalls nach Ionisierung des Ne_2 -Clusters wurden zusätzlich die Doppelionisierungspotentiale bzw. die energetischen Lagen der Valenz-dikationischen Zustände mittels ADC(2)/2p-GF-Verfahren berechnet. In allen Rechnungen wurde der d-aug-cc-pVTZ-Basissatz verwendet.

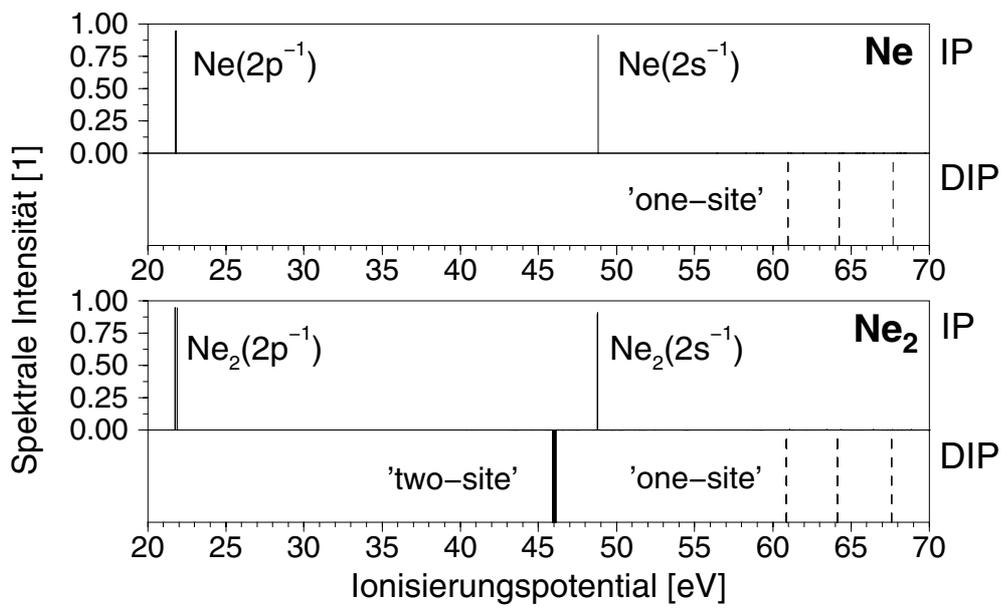


Abbildung 4.1: Valenz-Ionisierungsspektrum (IP) und Doppelionisierungspotentiale (DIP) des Ne_2 -Clusters ausgehend vom Potentialminimum des neutralen Ne_2 -Grundzustands ($d \approx 3.2 \text{ \AA}$) im Vergleich mit der Situation im isolierten Neon-Atom.

Das Valenz-Ionisierungsspektrum des isolierten Neon-Atoms umfasst lediglich zwei Linien. Während der Übergang im äußeren Valenzbereich des Ionisierungsspektrums ($\text{IP} \approx 21.79 \text{ eV}$, exp. Wert 21.59 eV) der Ionisierung eines Elektrons aus einem der drei energetisch entarteten $\text{Ne}2p$ -Orbitale entspricht, resultiert der Übergang im inneren Valenzbereich ($\text{IP} \approx 48.81 \text{ eV}$, exp. Wert 48.42 eV) aus der Ionisierung eines $\text{Ne}2s$ -Elektrons. Im Gegensatz zu den bisher betrachteten Valenz-Ionisierungsspektren der isolierten HF- und H_2O -Moleküle zeigt sich im gesamten Valenzbereich des Spektrums des isoelektronischen Neon-Atoms eine näherungsweise Gültigkeit des unabhängigen Teilchenbilds. Dieses einfache Verhalten resultiert zum einen aus der hohen Symmetrie des atomaren Systems, aber vor allem auch aus den relativ hohen elektronischen Anregungsenergien des Neon-Atoms. Diese hohen Anregungsenergien verschieben die energetische Schwelle für das Auftreten höher angeregter kationischer Konfigurationen, und somit das Auftreten signifikanter elektronischer Korrelationseffekte, zu höheren Energien. Entsprechend lassen sich die kationischen Zustände des Neon-Atoms in guter Näherung als $1h$ -Konfigurationen beschreiben. Die Doppelionisierungsschwelle liegt mit einem Wert von ca. 61 eV energetisch um mehr als 10 eV über dem Inner-Valenz-kationischen $\text{Ne}(2s^{-1})$ -Zustand. Ein elektronischer Zerfall des Inner-

Valenz-ionisierten Neon-Atoms ist somit— in Analogie zur Situation in den isolierten HF- und H₂O-Molekülen— energetisch nicht möglich. Die Relaxation des Inner-Valenz-kationischen Ne($2s^{-1}$)-Zustands findet unter Photonemission auf einer relativ langsamen Zeitskala von 100 ps statt.

Das Valenz-Ionisierungsspektrum des Ne₂-Clusters besitzt eine dem Ionisierungsspektrum des isolierten Neon-Atoms sehr ähnliche Struktur (siehe Abb. 4.1). Diese strukturelle Ähnlichkeit kann als Konsequenz der schwachen Wechselwirkung zwischen den beiden atomaren Monomeren interpretiert werden. Die Molekülorbitale im äußeren Valenzbereich des homonuklearen Neon-Dimers sind bindende bzw. antibindende Linearkombinationen der entlang der Kernverbindungsachse orientierten Ne $2p$ -Atomorbitale, bzw. der beiden Paare jeweils senkrecht zur Kernverbindungsachse orientierter Ne $2p$ -Atomorbitale. Entsprechend lassen sich die Molekülorbitale im inneren Valenzbereich aus der bindenden bzw. antibindenden Linearkombination der beiden Ne $2s$ -Atomorbitale konstruieren. Das Ausmaß der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Atomorbitalen der beiden Neon-Monomere lässt sich aus der Größe der energetischen Aufspaltung zwischen der bindenden und antibindenden Linearkombinationen der Atomorbitale ablesen. Die energetischen Aufspaltungen der Orbitale spiegeln sich nach Koopmans Theorem direkt in den Linienaufspaltungen des Ne₂-Ionisierungsspektrums wieder. Zur Verdeutlichung der geringen, im Ionisierungsspektrum nur schwer erkennbaren Linien- bzw. Zustandsaufspaltungen sind die Valenz-kationischen Zustände des Ne₂-Clusters mit den entsprechenden Ionisierungspotentialen in Tabelle 4.1 aufgelistet. Auf Grund der energetischen Entartung der beiden senkrecht zur Kernverbindungsachse orientierten Orbitale besteht das Ionisierungsspektrum des Ne₂-Clusters im äußeren Valenzbereich aus vier Linien. Während die Wechselwirkung der entlang der Kernverbindungsachse orientierten Ne $2p$ -Orbitale eine Aufspaltung der resultierenden $3\sigma_u$ - und $3\sigma_g$ -Orbitale von ca. 0.187 eV bewirkt, äußert sich die schwächere Wechselwirkung zwischen den senkrecht zur Kernverbindungsachse orientierten Ne $2p$ -Orbitalen in einer deutlich geringeren energetischen Aufspaltung der resultierenden $1\pi_g$ - und $1\pi_u$ -Orbitale von ca. 0.025 eV. Der innere Valenzbereich des Ne₂-Ionisierungsspektrums umfasst zwei dicht benachbarten Linien. Diese spektralen Übergänge resultieren aus der Ionisierung von Elektronen aus den beiden Inner-Valenz-Orbitalen $2\sigma_g$ und $2\sigma_u$. Die äußerst geringe Aufspaltung der beiden Inner-Valenz-Linien von ca. 0.013 eV ist eine Folge der schwachen Wechselwirkung zwischen den durch die äußeren Valenzorbitale abgeschirmten Ne $2s$ -Orbitalen der beiden Neon-Monomere. Dementsprechend besitzen die Inner-Valenz-Orbitale im Neon-Dimer weitgehend atomaren Charakter. In Analogie zur Situation im isolierten Neon-Atom unterscheidet sich das berechnete Ionisierungsspektrum des Ne₂-Clusters von den Ionisierungsspektren der isoelektronischen (HF)₂- und (H₂O)₂-Cluster durch die fehlenden Abweichungen vom Bild unabhängiger Elektronen in Form zusätzlicher Linienaufspaltungen.

Im Gegensatz zur großen Ähnlichkeit der Ionisierungsspektren bzw. der resultierenden kationischen Zustände beobachtet man bei einem Vergleich der Valenz-dikationischen Zustände

kationischer Zustand	IP [eV]	PS	1h-Konfigurationsbeiträge
$1^2\Sigma_u^+$	21.672	94.4	94.4 $3\sigma_u$
$1^2\Pi_g$	21.754	94.5	94.4 $1\pi_g$
$1^2\Pi_u$	21.779	94.5	94.4 $1\pi_u$
$1^2\Sigma_g^+$	21.859	94.5	94.4 $3\sigma_g$
$2^2\Sigma_u^+$	48.782	90.6	90.6 $2\sigma_u$
$2^2\Sigma_g^+$	48.795	91.0	91.0 $2\sigma_g$

Tabelle 4.1: Valenz-kationische Zustände und zugehörige Ionisierungspotentiale des Ne_2 -Clusters ausgehend vom Potentialminimum des neutralen Ne_2 -Grundzustands ($d \approx 3.2 \text{ \AA}$).

des Ne_2 -Clusters und des isolierten Neon-Atoms drastische Unterschiede. In Analogie zur Situation in den H-verbrückten Molekülclustern (siehe Kapitel 3) finden sich im Ne_2 -Cluster zwei Typen dikationischer Zustände, die sich in der räumlichen Verteilung der Lochladungen über die beiden schwach gebundenen atomaren Monomere grundlegend unterscheiden. Als Konsequenz der Lokalisierung beider Lochladungen am selben Neon-Monomer entsprechen die dikationischen *one-site*-Zustände in ihrem Charakter den dikationischen Zuständen des isolierten Neon-Atoms. Entsprechend sind die energetischen Lagen der *one-site*-Zustände im Ne_2 -Cluster nur geringfügig gegenüber den Lagen der entsprechenden Zustände im isolierten Neon-Atom verschoben. Die beobachtete Verschiebung der dikationischen Zustände im Ne_2 -Cluster zu niedrigeren Energien erklärt sich aus der stabilisierenden Wechselwirkung zwischen den Lochladungen und der Elektronenverteilung des neutralen Nachbarmonomers. Die dikationischen *two-site*-Zustände resultieren aus einer Verteilung der Lochladungen über beide Monomereinheiten, wobei jedes Monomer eine positive Ladung trägt. Die reduzierte Coulomb-Abstoßung zwischen den beiden räumlich separierten Lochladungen führt zu einer drastischen energetischen Absenkung der *two-site*-Zustände um mehr als 15 eV gegenüber den *one-site*-Zuständen auf Werte von ca. 46 eV. Auf Grund ihres ähnlichen Charakters liegen die insgesamt 12 dikationischen *two-site*-Zustände des Ne_2 -Clusters mit Löchern in den $\text{Ne}2p$ -Orbitalen der äußeren Valenz energetisch relativ dicht beieinander. Die energetische Verteilung der Zustände besitzt eine Breite von ca. 0.16 eV. Alle 12 *two-site*-Zustände liegen mit einer Energiedifferenz von ca. 3 eV deutlich unterhalb der beiden Inner-Valenz-kationischen $2^2\Sigma_u^+$ - und $2^2\Sigma_g^+$ -Zustände. Ein elektronischer Zerfall der Inner-Valenz-kationischen Zustände in die dikationischen $\text{Ne}(2p^{-1})\text{Ne}(2p^{-1})$ -*two-site*-Zustände ist energetisch— in Analogie zur Situation in den H-verbrückten Molekülclustern— möglich. Die energetischen Lagen und $2h$ -Konfigurationsbeiträge der verfügbaren dikationischen *two-site*-Zerfallskanäle sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. Aus dem Vergleich der räumlichen Lokalisierung der Inner-Valenz-kationischen Resonanzzustände mit der Lochladungsverteilung in den potentiellen dikationischen *two-site*-Zerfallskanälen lässt sich für den Ne_2 -Cluster eine *interatomare* Variante

des in Kapitel 3 am Beispiel H-verbrückter Molekülcluster diskutierten *intermolekularen* Zerfallsmechanismus (ICD) ableiten.

Zustand	DIP [eV]	PS	2h-Konfigurationsbeiträge
$^1\Sigma_u^-$	45.6563	89.5	89,46 ($1\pi_g, 1\pi_u$)
$^3\Sigma_g^-$	45.6563	89.5	44,79 ($1\pi_g, 1\pi_g$) 44,67 ($1\pi_u, 1\pi_u$)
$^1\Delta_g$	45.6572	89.5	44,76 ($1\pi_g, 1\pi_g$) 44,76 ($1\pi_u, 1\pi_u$)
$^3\Delta_u$	45.6572	89.5	89,46 ($1\pi_g, 1\pi_u$)
$^1\Sigma_g^+$	45.6581	89.5	44,73 ($1\pi_g, 1\pi_g$) 44,70 ($1\pi_u, 1\pi_u$)
$^3\Sigma_u^+$	45.6581	89.5	89,44 ($1\pi_g, 1\pi_u$)
$^3\Pi_u$	45.7290	89.4	45,05 ($3\sigma_u^+, 1\pi_g$) 44,39 ($1\pi_u, 3\sigma_g^+$)
$^1\Pi_g$	45.7292	89.4	44,89 ($3\sigma_u^+, 1\pi_u$) 44,55 ($1\pi_g, 3\sigma_g^+$)
$^3\Pi_g$	45.7326	89.4	44,99 ($3\sigma_u^+, 1\pi_u$) 44,45 ($1\pi_g, 3\sigma_g^+$)
$^1\Pi_u$	45.7327	89.4	44,92 ($3\sigma_u^+, 1\pi_g$) 44,52 ($1\pi_u, 3\sigma_g^+$)
$^1\Sigma_g^+$	45.8126	89.4	45,01 ($3\sigma_u^+, 3\sigma_u^+$) 44,38 ($3\sigma_g^+, 3\sigma_g^+$)
$^3\Sigma_u^+$	45.8128	89.4	89,39 ($3\sigma_u^+, 3\sigma_g^+$)

Tabelle 4.2: Valenz-dikationische $\text{Ne}(2p^{-1})\text{Ne}(2p^{-1})$ -two-site-Zustände als potentielle Endzustände eines elektronischen Zerfalls der Inner-Valenz-kationischen $\text{Ne}_2(2s^{-1})$ -Zustände des Ne_2 -Clusters ($d \approx 3.2 \text{ \AA}$).

4.2.2 Analyse des elektronischen Zerfalls im Ne_2 -Cluster: Potentialflächen und abstandsabhängige Zerfallsbreiten

Im Gegensatz zu den bisher betrachteten H-verbrückten Molekülclustern beobachtet man im berechneten Ionisierungsspektrum des Ne_2 -Clusters trotz der energetischen Verfügbarkeit dikationischer Zerfallskanäle keinerlei Anzeichen eines elektronischen Zerfalls der Inner-Valenz-ionisierten Zustände in Form von diskretisierten Zerfallsverteilungen. Diese Situation ändert sich auch nicht bei einer systematischen Erweiterung der verwendeten Einteilchenbasis durch sukzessives Hinzufügen diffuser Basisfunktionen. Da der elektronische Resonanzcharakter der Inner-Valenz-ionisierten Zustände des Ne_2 -Clusters im Rahmen der energetischen Analyse der kationischen und dikationischen Zustände eindeutig belegt wurde, lässt das Fehlen von Zerfallsverteilungen im berechneten Ionisierungsspektrum auf eine im Vergleich zur Situation in den H-verbrückten Molekülclustern geringe Effizienz des elektronischen Zerfalls im Ne_2 -Cluster schließen. Die aus der geringeren Effizienz des Zerfalls resultierenden längeren Lebensdauern bzw. geringeren Zerfallsbreiten der Inner-Valenz-ionisierten $\text{Ne}_2(2s^{-1})$ -Zustände lassen sich mit den verwendeten diskreten, endlichen Einteilchenbasissätzen nicht auflösen. Diese Annahme wird durch die

Berechnung der Lebensdauern der $\text{Ne}_2(2s^{-1})$ –Resonanzzustände sowohl mittels CAP–CI–Verfahren [130], als auch unter Verwendung des in Kapitel 4.1 eingeführten Näherungsverfahrens klar bestätigt. Für die im Rahmen eines Photoionisierungsprozesses ausgehend vom neutralen Ne_2 –Grundzustand ($d \approx 3.2 \text{ \AA}$) erzeugten zwei $\text{Ne}_2(2s^{-1})$ –Resonanzzustände liefern beide Verfahren in guter Übereinstimmung Lebensdauern in einer Größenordnung von 100 fs (siehe Abb. 4.4). Diese relativ langen Lebensdauern äußern sich in entsprechend schmalen Zerfallsbreiten der Zustände im Größenbereich von 1 meV. Somit sind die Lebensdauern der beiden kationischen $\text{Ne}(2s^{-1})$ –Resonanzen um eine Größenordnung länger als in den bisher betrachteten Inner–Valenz–ionisierten Zuständen der H–verbrückten Molekülcluster. Eine ausführliche Analyse der Lebensdauern bzw. Zerfallsbreiten des Inner–Valenz–ionisierten Ne_2 –Clusters schließt sich an die Diskussion der Potentialflächen der am Zerfallsprozess beteiligten Zustände an. Die folgende Betrachtung der Potentialflächen bildet den Ausgangspunkt zur Analyse der Abstandsabhängigkeit des elektronischen Zerfalls im Ne_2 –Cluster.

Durch die im Vergleich zu den H–verbrückten Molekülclustern um mehr als eine Größenordnung längere Lebensdauer der Inner–Valenz–kationischen Zustände des Ne_2 –Clusters verschiebt sich die Zeitskala des elektronischen Zerfalls im Ne_2 –Cluster in den charakteristischen Bereich von Kerndynamik–Prozessen. Diese Tatsache wirft natürlich die Frage nach einem möglichen Einfluss der Kerndynamik auf den bisher nur im Rahmen eines starren Kerngerüsts betrachteten elektronischen Zerfall im Ne_2 –Cluster auf. Als mögliche Konsequenz der Berücksichtigung von Kerndynamik–Prozessen ist einerseits eine zum elektronischen Zerfallsprozess konkurrierende Fragmentierung der Inner–Valenz–kationischen $\text{Ne}_2(2s^{-1})$ –Zustände in $\text{Ne} + \text{Ne}^+$ denkbar. Eine direkte Beeinflussung des elektronischen Zerfalls ist zusätzlich durch die im Rahmen von Kerndynamik–Prozessen stattfindende Modifikation des Monomer–Abstands gegenüber dem bisher als fest angenommenen Abstand am Minimum der Ne_2 –Grundzustandspotentialfläche zu erwarten.

Eine essentielle Voraussetzung für die Berücksichtigung von Kerndynamik–Prozessen im Rahmen der Born–Oppenheimer–Näherung ist die Bestimmung der Potentialflächen der relevanten elektronischen Zustände. Die Potentialflächen der kationischen und dikationischen Valenzzustände des Ne_2 –Clusters wurden mit Hilfe des ADC(3)/1p–GF– bzw. des ADC(2)/2p–GF–Verfahrens ermittelt. Dazu wurden die Ionisierungs– und Doppelionisierungspotentiale im Abstandsreich der Monomere von 1–5 Å mit einer Schrittweite von 0.05 Å berechnet, und ausgehend von einer hochpräzisen *ab-initio* Potentialfläche des neutralen Ne_2 –Grundzustands [142] aufgetragen. Die aus den Datenpunkten resultierenden Potentialflächen wurden zusätzlich mittels Morse–Funktionen in analytischer Form dargestellt. Für alle Berechnungen wurde der d–aug–cc–pVTZ–Basissatz verwendet. Die so ermittelten Potentialflächen sind in Abbildung 4.2 gezeigt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde in Abb. 4.2 nur eine der insgesamt 12 dikationischen $\text{Ne}(2p^{-1})\text{Ne}(2p^{-1})$ –two–site–Potentialflächen eingezeichnet. Die Situation unter Berücksichtigung aller 12 dikatio-

nischen *two-site*-Potentialflächen ist für den Energiebereich der Inner-Valenz-kationischen Zustände in Abbildung 4.3 dargestellt. Die berechneten kationischen Potentialflächen sind in sehr guter Übereinstimmung mit den *ab-initio* Potentialflächen von Másiċ et al. [143]. Allerdings wurde in der *ab-initio* Studie von Másiċ et al. der Resonanz-Charakter der Inner-Valenz-kationischen Zustände auf Grund der fehlenden Information bezüglich relativer Lage der kationischen und dikationischen Potentialflächen nicht berücksichtigt.

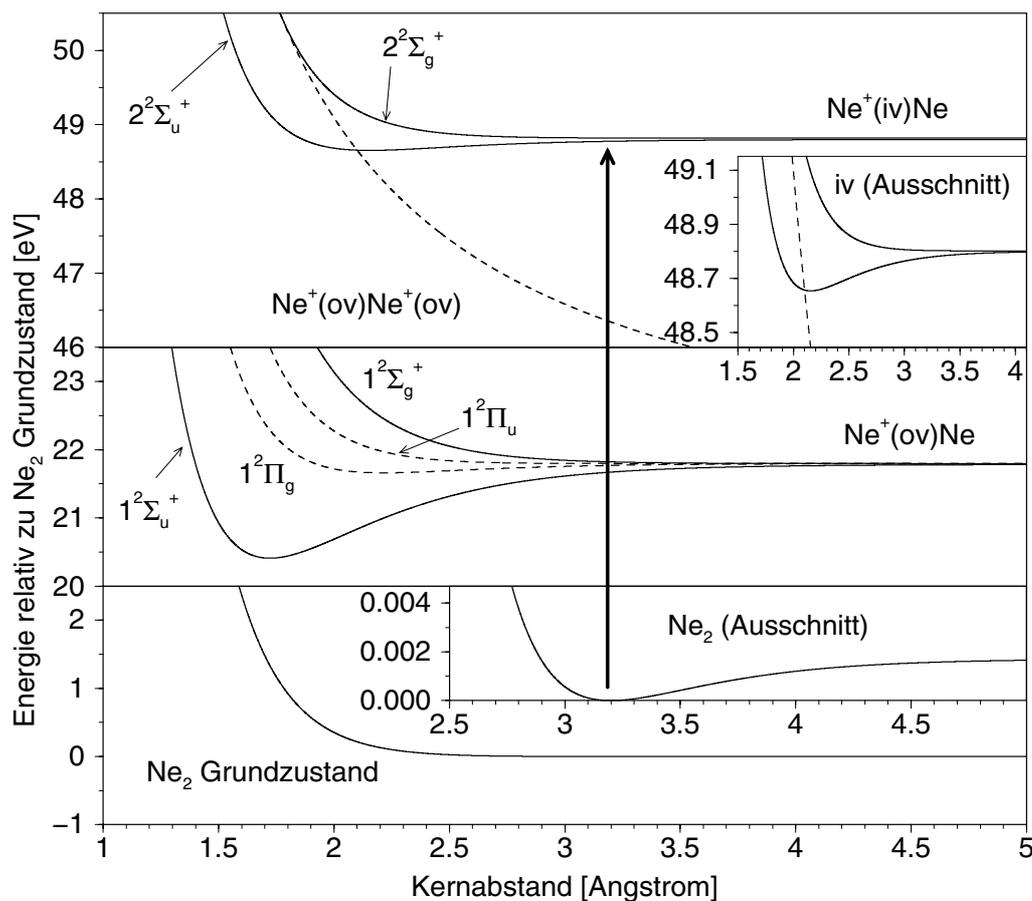


Abbildung 4.2: Potentialflächen des neutralen Grundzustands, der Valenz-kationischen Zustände, sowie eines exemplarischen Valenz-dikationischen *two-site*-Zustands des Ne_2 -Clusters. Der im Rahmen eines Photoionisierungsprozesses ausgehend vom Minimum der neutralen Ne_2 -Grundzustandsfläche stattfindende vertikale Übergang bei Ionisierung eines inneren Valenzelektrons ist durch einen Pfeil symbolisiert. Man beachte die Kreuzung der kationischen $2^2\Sigma_u^+$ -Potentialfläche mit der Valenz-dikationischen *two-site*-Potentialfläche in der Nähe des Potentialminimums der $2^2\Sigma_u^+$ -Fläche.

Die schwach gebundene Natur des neutralen Ne_2 -Clusters mit einer sehr geringen Bindungsenergie von ca. 3.6 meV und einem Monomerabstand von ca. 3.2 Å äußert sich in einem sehr flachen Potentialminimum mit nur zwei gebundenen Schwingungszuständen. Die vier kationischen Zustände im niederenergetischen äußeren Valenzbereich lassen sich nach der Form ihrer Potentialflächen in zwei Gruppen unterteilen. Der kationische $1^2\Sigma_u^+$ -

Grundzustand resultiert aus der Ionisierung eines Elektrons aus dem $3\sigma_u$ –Orbital des neutralen Ne_2 –Clusters. Auf Grund der Erhöhung der Bindungsordnung bei Entfernung eines Elektrons aus einem Orbital mit antibindendem Charakter besitzt die $1^2\Sigma_u^+$ –Potentialfläche ein deutlich ausgeprägtes Potentialminimum. Die Zunahme der bindenden Wechselwirkung zwischen den Monomeren im kationischen $1^2\Sigma_u^+$ –Zustand führt zu einem im Vergleich zum neutralen Ne_2 –Cluster drastisch reduzierten Bindungsabstand von ca. 1.72 Å, sowie einer um drei Größenordnungen erhöhten Bindungsenergie von ca. 1.3 eV. Mit einer Bindungsenergie von ca. 0.14 eV und einem Bindungsabstand von ca. 2.22 Å weist der aus der Ionisierung eines $1\pi_g$ –Elektrons resultierende kationische $1^2\Pi_g$ –Zustand ein deutlich schwächer ausgeprägtes Potentialminimum auf. Dieser im Vergleich zum $1^2\Sigma_u^+$ –Zustand schwächer bindende Charakter des $1^2\Pi_g$ –Zustands resultiert aus der Orientierung der $1\pi_g$ –Orbitale senkrecht zur Kernverbindungsachse der beiden Neon–Monomere. Durch diese Orientierung ergibt sich ein im Vergleich zum entlang der Kernverbindungsachse orientierten $3\sigma_u$ –Orbital geringerer antibindender Charakter der $1\pi_g$ –Orbitale. Im Gegensatz dazu führt die Entfernung eines Elektrons aus den $1\pi_u$ – und $3\sigma_g$ –Orbitalen mit jeweils bindendem Charakter zu rein repulsiven Potentialflächen der kationischen $1^2\Pi_u$ – und $1^2\Sigma_g^+$ –Zustände. Alle vier kationischen Ne_2 –Zustände des äußeren Valenzbereichs sind im gesamten betrachteten Bereich der Monomerabstände stabil gegenüber elektronischem Zerfall.

Die beiden Inner–Valenz–kationischen $2^2\Sigma_u^+$ – und $2^2\Sigma_g^+$ –Potentialflächen zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die $1^2\Pi_g$ – und $1^2\Pi_u$ –Potentialflächen im äußeren Valenzbereich. Während die $2^2\Sigma_u^+$ –Potentialfläche ein deutliches Potentialminimum mit einer Bindungsenergie von ca. 0.14 eV und einem Bindungsabstand von ca. 2.16 Å besitzt, weist die $2^2\Sigma_g^+$ –Potentialfläche einen rein repulsiven Kurvenverlauf auf. Wie bereits bei den kationischen Zuständen im äußeren Valenzbereich resultiert der abweichende Kurvenverlauf der beiden Inner–Valenz–kationischen Potentialflächen aus dem unterschiedlichen Bindungscharakter der $2\sigma_u$ – und $2\sigma_g$ –Molekülorbitale im inneren Valenzbereich. Die geringe energetische Aufspaltung der $2^2\Sigma_u^+$ – und $2^2\Sigma_g^+$ –Potentialflächen— vergleichbar derjenigen der senkrecht zur Kernverbindungsachse orientierten $\text{Ne}2p$ –Orbitale— ist eine Folge der schwachen Wechselwirkung zwischen den $\text{Ne}2s$ –Atomorbitalen der beiden Neon–Monomere im Ne_2 –Cluster. Die hier als rein repulsiv charakterisierte $2^2\Sigma_g^+$ –Potentialfläche besitzt bei genauerer Analyse ein äußerst schwach ausgeprägtes Potentialminimum mit einem einzelnen gebundenen Schwingungszustand in der Nähe des Bindungsabstands des neutralen Grundzustandssystems. Das Auftreten eines solchen *langreichweitigen* Potentialminimums wurde bereits in Ref. [143] beobachtet. Eine endgültige Klärung der Frage ob es sich bei diesem beobachteten Minimum um eine tatsächliche Struktur der Potentialfläche, oder lediglich um ein Basissatz–Artefakt handelt, ist mit den zur Zeit verfügbaren Daten allerdings nicht möglich.

Von zentraler Bedeutung für einen elektronischen Zerfall der Inner–Valenz–kationischen Zustände des Ne_2 –Clusters ist die relative energetische Lage der $2^2\Sigma_u^+$ – und $2^2\Sigma_g^+$ –Potentialflächen zu den 12 Valenz–dikationischen *two-site*–Potentialflächen. Für den Mono-

merabstand des neutralen Ne_2 -Grundzustands von ca. 3.2 \AA wurde der elektronische Resonanzcharakter der $2^2\Sigma_u^+$ - und $2^2\Sigma_g^+$ -Zustände bereits aufgezeigt (siehe Abb. 4.1) Auf Grund der gegenüber den beiden Inner-Valenz-kationischen Zuständen um ca. 3 eV zu tieferen Energien verschobenen Lagen stehen alle 12 Valenz-dikationischen *two-site*-Zustände als Zerfallskanäle zur Verfügung. Diese Situation ändert sich bei einer Variation des Monomerabstands drastisch. So sieht man in Abbildung 4.2 deutlich eine Kreuzung der exemplarisch gezeigten dikationischen *two-site*-Potentialfläche mit der kationischen $2^2\Sigma_u^+$ -Potentialfläche in der Nähe deren Potentialminimums. Als Folge dieser Zustandskreuzung ist der $2^2\Sigma_u^+$ -Zustand— unter Vernachlässigung eventuell auftretender nicht-lokaler Effekte— im Bereich kleiner Monomerabstände unterhalb des Kreuzungspunkts stabil gegenüber elektronischem Zerfall in den betrachteten dikationischen *two-site*-Zerfallskanal. Zur detaillierteren Analyse der relativen Lage der $2^2\Sigma_u^+$ - und $2^2\Sigma_g^+$ -Potentialflächen gegenüber den Valenz-dikationischen *two-site*-Potentialflächen ist in Abbildung 4.3 der Energiebereich der inneren Valenz mit allen 12 dikationischen *two-site*-Potentialflächen vergrößert dargestellt.

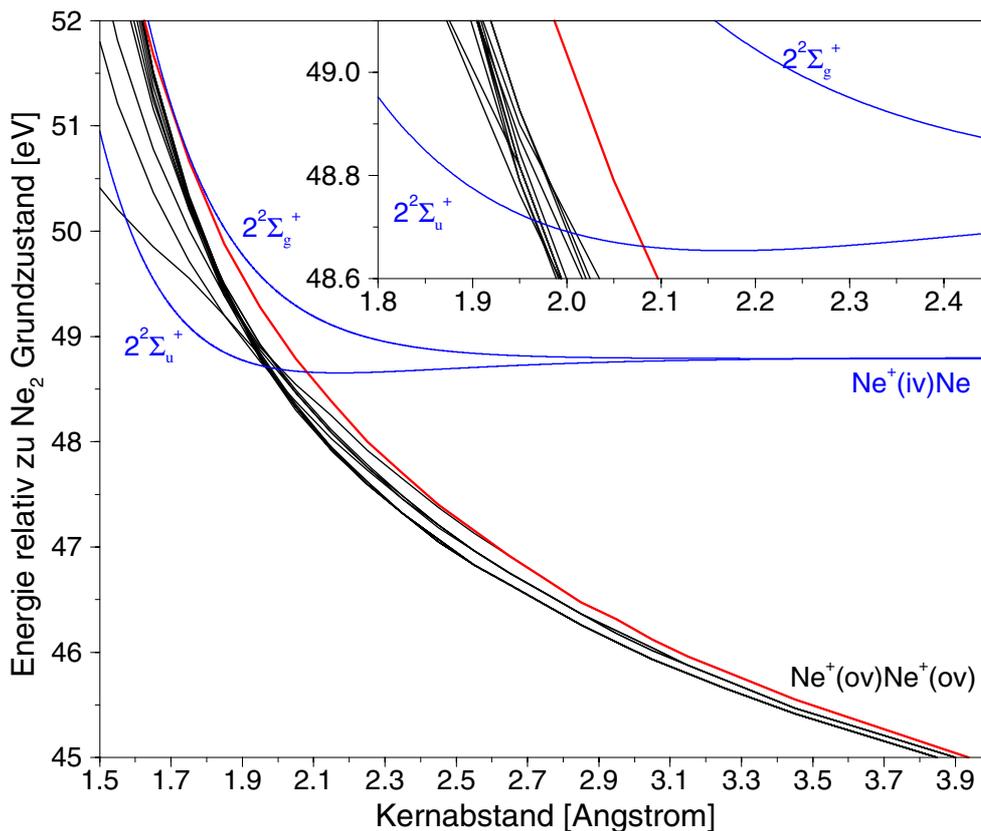


Abbildung 4.3: Potentialflächen der Inner-Valenz kationischen $2^2\Sigma_u^+$ - und $2^2\Sigma_g^+$ -Zustände, sowie der 12 Valenz-dikationischen *two-site*-Zustände des Ne_2 -Clusters. Die Valenz-dikationischen *two-site*-Zustände wurden im Rahmen der Kerndynamik-Simulation durch eine einzelne, rot markierte Potentialfläche ersetzt.

Bei Betrachtung von Abb. 4.3 erkennt man sehr schön den aus der Coulomb-Abstoßung der lokalisierten Lochladungen resultierenden repulsiven Charakter der dikationischen *two-site*-Zustände. Die abstoßende Coulomb-Wechselwirkung dominiert über weite Abstandsbereiche die Wechselwirkung zwischen den beiden positiv geladenen Monomeren. Erst bei relativ kleinen Monomerabständen ergeben sich individuelle Abweichungen von der $1/R$ -Potentialform der reinen Coulomb-Abstoßung durch zusätzliche bindende bzw. abstoßende Wechselwirkungen der Elektronen. Dabei äußert sich die dominierende Coulomb-Abstoßung zwischen den $\text{Ne}2p$ -Lochladungen der dikationischen *two-site*-Zustände in einem nahezu parallelen Verlauf der Potentialflächen innerhalb eines relativ engen Energieintervalls (vgl. Tabelle 4.2). Der über weite Abstandsbereiche rein repulsive $1/R$ -Verlauf der dikationischen *two-site*-Potentialflächen führt nach einer Population der entsprechenden dikationischen Zustände— z.B. im Rahmen eines elektronischen Zerfallsprozesses— zur Fragmentierung des dikationischen Ne_2 -Clusters in zwei positiv geladene atomare Neon-Fragmente mit je einem Loch in der atomaren $\text{Ne}2p$ -Schale. Auf Grund der starken Coulomb-Abstoßung der beiden Lochladungen steigen die Potentialflächen der dikationischen *two-site*-Zustände mit abnehmendem Monomerabstand deutlich schneller an als die Inner-Valenz-kationischen Potentialflächen. Dieser steilere Anstieg der dikationischen *two-site*-Zustände bei Verkürzung des Monomerabstands führt zur bereits angesprochenen Kreuzung der *two-site*-Potentialflächen mit der vergleichsweise flachen Inner-Valenz-kationischen $2^2\Sigma_u^+$ -Potentialfläche. Die einzelnen *two-site*-Zustände kreuzen die $2^2\Sigma_u^+$ -Fläche in einem Kernabstandsintervall von ca. 1.95–2.1 Å, d.h. vom Minimum der $2^2\Sigma_u^+$ -Potentialfläche ($d \approx 2.16$ Å) aus betrachtet zu etwas kürzeren Monomerabständen verschoben. Im Gegensatz zur $2^2\Sigma_u^+$ -Potentialfläche wird die repulsive $2^2\Sigma_g^+$ -Potentialfläche auf Grund ihres steileren Anstiegs nicht, bzw. erst bei sehr hohen Energien geschnitten. Während also die energetischen Voraussetzungen eines elektronischen Zerfalls beim Gleichgewichtsabstand des neutralen Ne_2 -Grundzustands für beide Inner-Valenz-kationischen Zustände nahezu äquivalent sind, ergeben sich bei einer Verkürzung des Monomerabstands zunehmende Abweichungen zwischen den beiden Zuständen. Der bedeutendste Unterschied beruht natürlich auf der Tatsache, dass die dikationischen Zerfallskanäle für einen elektronischen Zerfall des kationischen $2^2\Sigma_u^+$ -Zustands für Monomerabstände unterhalb ca. 1.95 Å nicht mehr offen sind. Der $2^2\Sigma_u^+$ -Zustand wird somit für hinreichend kleine Kernabstände stabil gegenüber elektronischem Zerfall. Dagegen bleiben für den $2^2\Sigma_g^+$ -Zustand einerseits wegen des steileren Potentialanstiegs, andererseits aber auch auf Grund der Abweichungen der dikationischen Potentialflächen vom $1/R$ -Verlauf bei kleinen Monomerabständen zumindest einige Zerfallskanäle für alle realistischen Kernabstände offen. Aus diesen Betrachtungen zur energetischen Ausgangssituation eines elektronischen Zerfalls der Inner-Valenz-kationischen Zustände des Ne_2 -Clusters lassen sich interessante Unterschiede in der Abstandsabhängigkeit des Zerfallsprozesses für den $2^2\Sigma_u^+$ - und den $2^2\Sigma_g^+$ -Zustand erwarten.

Zur Analyse der Abstandsabhängigkeit des elektronischen Zerfalls im Inner-Valenz-ionisierten Ne_2 -Cluster wurden die Zerfallsbreiten der beiden Inner-Valenz-kationischen

$2^2\Sigma_u^+$ - und $2^2\Sigma_g^+$ -Zustände für verschiedene Monomerabstände im Bereich von 2–4 Å mit Hilfe des in Kapitel 4.1 vorgestellten Wigner-Weisskopf-Näherungsverfahrens ermittelt. Abbildung 4.4 zeigt die berechneten Zerfallsbreiten im Vergleich mit dem Ergebnis einer CAP-CI-Studie von R. Santra [130]. Der Berechnung der Zerfallsbreiten wurde jeweils der d-aug-cc-pVTZ-Basissatz— im Fall der CAP-CI-Studie ergänzt durch einen zusätzlichen Satz diffuser (*s, p, d, f*)-Funktionen— zu Grunde gelegt.

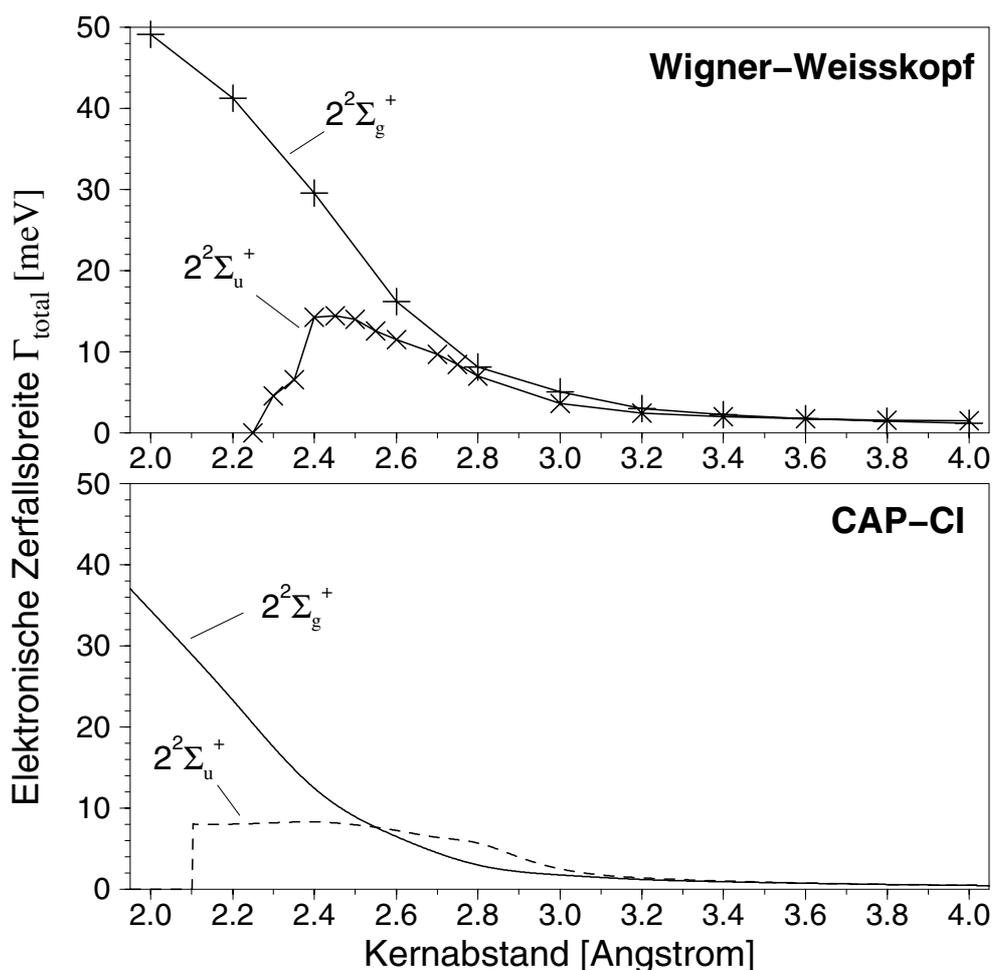


Abbildung 4.4: Zerfallsbreiten der beiden Inner-Valenz-kationischen $2^2\Sigma_u^+$ - und $2^2\Sigma_g^+$ -Zustände des Ne_2 -Clusters in Abhängigkeit vom Kernabstand berechnet im Rahmen der Wigner-Weisskopf-Störungstheorie (oben), sowie mit dem CAP-CI-Verfahren [130] (unten).

Bevor im folgenden die Resultate der Zerfallsbreitenberechnung diskutiert werden, muss zunächst auf ein konzeptionelles Problem bei der Verwendung des in Kapitel 4.1 eingeführten Wigner-Weisskopf-Verfahrens zur näherungsweise Berechnung der Zerfallsbreiten im Ne_2 -Cluster hingewiesen werden. Dieses Problem ist eine Folge der formalen Darstellung der einzelnen dikationischen Zerfallskanäle als spezifische $2h$ -Konfigurationen. Auf Grund

der Äquivalenz der atomaren Zentren resultiert der *two-site*-Charakter einiger dikationischer Zerfallskanäle des Ne_2 -Clusters jedoch erst aus der Mischung von jeweils zwei unterschiedlichen $2h$ -Konfigurationen (siehe Tabelle 4.2). Die einzelnen $2h$ -Konfigurationen selbst besitzen dabei sowohl *two-site*-, als auch *one-site*-Komponenten. Eine „Entmischung“ dieser Beiträge erfolgt erst durch die Linearkombination mit einer geeigneten weiteren $2h$ -Konfiguration. Als Konsequenz des „gemischten“ Charakters liegen die Energien der individuellen $2h$ -Konfigurationen am Mittelwert der Energien der dikationischen *one-site*- und *two-site*-Zustände mit korrekter Lokalisierung der Lochladungen, und somit energetisch oberhalb der Lage der beiden Inner-Valenz-kationischen Zustände. Die formale Beschreibung des elektronischen Zerfalls der Inner-Valenz-kationischen Zustände in die als einzelne $2h$ -Konfigurationen angesetzten dikationischen Zustände ist somit nicht möglich. Dieses „Symmetrieproblem“ bei der Darstellung der korrekten energetischen Verhältnisse der dikationischen Zerfallskanäle lässt sich im Rahmen der dem Wigner-Weisskopf-Verfahren zu Grunde liegenden Hartee-Fock-Rechnung jedoch durch eine formale Aufhebung der Äquivalenz der atomaren Zentren vermeiden. Die Aufhebung der Äquivalenz der atomaren Zentren wurde durch eine geringfügige Modifikation der Kernladungen der beiden Neon-Atome unter Konstanthaltung der Gesamtladung des Ne_2 -Clusters erreicht. Durch diesen formalen „Trick“ konnte die korrekte Lokalisierung der Lochladungen in den dikationischen *two-site*-Zuständen im Rahmen einer Beschreibung der Zerfallskanäle als einzelne $2h$ -Konfigurationen erreicht werden. Die dikationischen *two-site*-Zerfallskanäle werden— abgesehen von geringfügigen, durch die Modifikation der Kernladungen induzierten energetischen Verschiebungen— in ihrer relativen Lage zu den Inner-Valenz-kationischen Zuständen korrekt dargestellt.

Betrachtet man die ermittelten Zerfallsbreiten in Abbildung 4.4, so fällt zunächst die erstaunlich gute Übereinstimmung der Ergebnisse beider Berechnungsverfahren auf. Die maximale Abweichung der berechneten Zerfallsbreiten liegt trotz der gegenüber dem CAP-CI-Verfahren stark vereinfachenden Modellannahmen des Wigner-Weisskopf-Näherungsverfahrens (vgl. Diskussion in Kapitel 4.1) lediglich im Bereich eines Faktors zwei. Zusätzlich ergeben beide Verfahren eine weitgehend analoge Abhängigkeit der Zerfallsbreiten vom Abstand der Neon-Monomere. Diese recht gute Übereinstimmung der mit den beiden Verfahren berechneten Zerfallsbreiten kann als äußerst wertvolle Bestätigung einer qualitativ korrekten Beschreibung des elektronischen Zerfallsprozesses im Rahmen des Wigner-Weisskopf-Näherungsansatzes gewertet werden. Insgesamt spiegelt sich die unterschiedliche energetische Ausgangssituation für einen elektronischen Zerfall der beiden Inner-Valenz-kationischen Zustände sehr schön in der Abstandsabhängigkeit der berechneten Zerfallsbreiten wieder. Da sich die beiden Inner-Valenz-kationischen Zustände mit zunehmendem Monomerabstand immer mehr angleichen— d.h. das gleiche asymptotische Verhalten zeigen— sind für große Monomerabstände auch die Zerfallsbreiten beider Zustände nahezu identisch. Demgegenüber beobachtet man bei einer Verkürzung des Monomerabstands zunehmende qualitative Abweichungen im Kurvenverlauf der Zerfallsbreiten des $2^2\Sigma_g^+$ - und

des $2^2\Sigma_u^+$ -Zustands. Im Fall des $2^2\Sigma_g^+$ -Zustands mit rein repulsiver Potentialfläche findet man einen starken Anstieg der Zerfallsbreite mit abnehmendem Abstand der Monomere. So erhöht sich die Zerfallsbreite ausgehend von einem Wert von ca. 1 meV (entsprechend einer Lebensdauer von ca. 500 fs) am Kernabstand des Ne_2 -Grundzustandsminimums ($d \approx 3.2 \text{ \AA}$) bei Verkürzung des Monomerabstands um 1 \AA im Bereich einer Größenordnung auf Werte im Bereich von 30–40 meV (entsprechend einer Lebensdauer im Bereich von 10–20 fs). Da sich die Anzahl der energetisch verfügbaren *two-site*-Zerfallskanäle für den elektronischen Zerfall des $2^2\Sigma_g^+$ -Zustands im betrachteten Abstandsintervall nicht ändert, kann der beobachtete Anstieg der Zerfallsbreite als direkte Konsequenz der zunehmenden Kopplung zwischen den beiden Neon-Atomen bei einer Verkürzung des Kernabstands interpretiert werden. Dieses Abstandsverhalten der Zerfallsbreite ist in guter Übereinstimmung mit der *interatomaren* Natur der für die Effizienz des Zerfalls relevanten Kopplungsmatrixelemente des ICD-Mechanismus (siehe Kapitel 3.5). Die beobachtete leichte Tendenz zur Absättigung der Zerfallsbreiten bei kleinen Monomerabständen beruht möglicherweise auf dem Vorhandensein von Kurvenkreuzungen der $2^2\Sigma_g^+$ -Potentialfläche mit dikationischen *two-site*-Potentialflächen im hochenergetischen Bereich der $2^2\Sigma_g^+$ -Fläche.

Ein völlig anderes Abstandsverhalten zeigt die berechnete Zerfallsbreite des $2^2\Sigma_u^+$ -Zustands. Nach einem zunächst ebenfalls deutlichen Anstieg der Zerfallsbreite mit abnehmendem Monomerabstand wird eine Art Sättigungsbereich durchlaufen. Daran schließt sich ein schneller Abfall der Zerfallsbreite auf den Wert null an. Dieses Abstandsverhalten der Zerfallsbreite mit dem Auftreten einer Zerfallsschwelle bei Verringerung des Monomerabstands ist eine Folge der Kurvenkreuzungen zwischen den dikationischen *two-site*-Zuständen und dem $2^2\Sigma_u^+$ -Zustand in der Nähe des Potentialminimums der $2^2\Sigma_u^+$ -Potentialfläche (siehe Abb. 4.3). Durch die Kurvenkreuzungen wird die Anzahl der verfügbaren dikationischen Zerfallskanäle schrittweise reduziert, bis kein Zerfallskanal mehr offen ist. Der $2^2\Sigma_u^+$ -Zustand wird schließlich bei hinreichend kleinen Monomerabständen stabil gegenüber elektronischem Zerfall. Die korrekte Beschreibung des Abstandsverhaltens der Zerfallsbreite im Bereich der Kurvenkreuzungen— d.h. in der Nähe der Zerfallsschwelle— ist schwierig. Eine Ursache dafür ist unter anderem die aus der geringen energetischen Separation der Zustände resultierende kleine kinetische Energie des emittierten Zerfallselektrons. Dieses lässt sich bei der formalen Beschreibung des Zerfallsprozesses im Rahmen einer diskreten endlichen Einteilchenbasis nur noch unzureichend darstellen. Im Rahmen der CAP-CI-Studie wurde deshalb die Zerfallsbreite für Monomerabstände unterhalb der ersten bei einer Verkürzung des Monomerabstands auftretenden Kurvenkreuzung auf null gesetzt. Mit dem Wigner-Weisskopf-Näherungsverfahren erhält man einen steilen, stufenweisen Abfall der Zerfallsbreite über ein Abstandsintervall von ca. 0.1 \AA . Dieser stufenweise Abfall spiegelt recht gut die Tatsache des durch die Kurvenkreuzungen verursachten schrittweisen Wegfalls von Zerfallskanälen wieder, ist allerdings bei einem Vergleich mit den Positionen der berechneten Kurvenkreuzungen (siehe Abb. 4.3) um ca. 0.2 \AA deutlich zu größeren Monomerabständen verschoben. Eine Erklärung für diese Verschiebung der Zerfallsschwelle ergibt sich aus der diskutierten Ap-

proximation der dikationischen Zerfallskanäle als individuelle $2h$ -Konfigurationen. Durch die Vernachlässigung von elektronischen Relaxationseffekten sind die energetischen Lagen der als $2h$ -Konfigurationen angesetzten Zerfallskanäle gegenüber den mittels ADC(2)/2p-GF-Verfahren berechneten dikationischen Zerfallskanälen zu höheren Energien verschoben. Da der $1/R$ -Potentialverlauf der dikationischen *two-site*-Zustände von dieser energetischen Verschiebung unbeeinflusst bleibt, führt die energetische Anhebung der Zerfallskanäle zu einer Verschiebung der Kreuzungspunkte mit der $2^2\Sigma_u^+$ -Potentialfläche zu größeren Monomerabständen.

4.2.3 Dynamik-Studie des elektronischen Zerfalls im Ne_2 -Cluster

Im folgenden soll am Beispiel des Ne_2 -Clusters der Einfluß der Kerndynamik auf den elektronischen Zerfallsprozess diskutiert werden. Die Motivation zur Berücksichtigung von Kerndynamik-Effekten bei der Beschreibung des elektronischen Zerfalls im Ne_2 -Cluster ergibt sich dabei einerseits aus den relativ langen Lebensdauern der Inner-Valenz-kationischen Zustände im Größenbereich von hundert Femtosekunden. Im Gegensatz zur Situation in den H-verbrückten Molekülclustern mit um mehr als eine Größenordnung kürzeren Lebensdauern der Inner-Valenz-ionisierten Zustände (siehe Kapitel 3), findet der elektronische Zerfallsprozess im Ne_2 -Cluster auf einer Zeitskala ähnlich der charakteristischen Zeitskala von Kerndynamik-Prozessen statt. Andererseits stellt der Ne_2 -Cluster auf Grund seiner einfachen Struktur ein geradezu ideales Modellsystem zur Untersuchung des Einflusses der Kerndynamik auf den elektronischen Zerfallsprozess dar. Nicht zuletzt bilden die im exemplarischen Fall des Ne_2 -Clusters gewonnenen Erkenntnisse eine wertvolle Basis für die Analyse und Interpretation vergleichbarer Phänomene in komplexeren Systemen. Die Durchführung der Kerndynamik-Studie erfolgte im Rahmen einer Zusammenarbeit mit R. Santra und N. Moiseyev [130,131]. Dabei wurden die eigentlichen Dynamik-Rechnungen von N. Moiseyev unter Verwendung eines zeitunabhängigen, auf einem nicht-hermiteschen Zugang zur quantenmechanischen Streutheorie basierenden, Verfahrens ausgeführt. Die folgende Diskussion beschränkt sich auf die wesentlichen Resultate der Berechnungen, sowie deren physikalische Interpretation. Für eine ausführliche Darstellung der Ergebnisse und methodischen Details der Dynamik-Studie sei auf Ref. [131] verwiesen.

Als Basis der Dynamik-Studie dienen die berechneten Potentialflächen der am Zerfallsprozess beteiligten Zustände des Ne_2 -Clusters, sowie die ermittelten Zerfallsbreiten bzw. Lebensdauern der beiden Inner-Valenz-kationischen Zustände als Funktion des Monomerabstands. Zur Vereinfachung der Berechnungen wurde in der Dynamik-Studie nur der elektronische Zerfall in einen der 12 vorhandenen dikationischen *two-site*-Zerfallskanäle explizit berücksichtigt. Zur Kompensation der nicht explizit berücksichtigten Zerfallskanäle wird das Ausmaß des elektronischen Zerfalls in diese ausgewählte dikationische Potentialfläche durch

die gesamte Zerfallsbreite— d.h. die Summe der Beiträge aller 12 dikationischen Zerfallskanäle— ersetzt. Dieser vereinfachte Ansatz lässt sich im Rahmen der auf die Analyse der wesentlichen Aspekte des elektronischen Zerfalls zielenden Dynamik-Modellstudie durch den über weite Monomerabstandsbereiche äußerst ähnlichen Charakter der dikationischen *two-site*-Zerfallskanäle mit stark dominierendem $1/R$ -Potentialverlauf begründen. Abweichungen der Ergebnisse dieser Modellstudie von der tatsächlichen Situation sind natürlich vor allem im Bereich der Kurvenkreuzungen— d.h. im Bereich der Zerfallsschwelle— zu erwarten. Die folgenden Betrachtungen zum Einfluss der Kerndynamik auf den elektronischen Zerfallsprozess beschränken sich im wesentlichen auf die Analyse der Energieverteilung der emittierten Zerfallselektronen. Unter dieser Voraussetzung stellt die beschriebene Vorgehensweise— abgesehen von der reduzierten Aussagekraft der Modellstudie im Bereich der Zerfallsschwelle— sicherlich keine signifikante Einschränkung für die qualitativ korrekte Beschreibung der Systemdynamik dar. Die stellvertretend für die restlichen *two-site*-Zerfallskanäle verwendete dikationische Potentialfläche besitzt einen Kreuzungspunkt mit der Inner-Valenz-kationischen $2^2\Sigma_g^+$ -Potentialfläche bei einem Kernabstand von ca. 2.1 Å. Diese dikationische Potentialfläche ist in Abb. 4.3 rot eingezeichnet. Die im Rahmen der Dynamik-Studie des elektronischen Zerfalls verwendeten Potentialflächen entsprechen der Darstellung in Abb. 4.2.

Die Ausgangssituation für die Beschreibung der elektronischen Zerfallsprozesse im Rahmen einer Dynamik-Studie ist abhängig von der Präparation der Inner-Valenz-kationischen Zustände. Hier soll als Ausgangspunkt der Schwingungsgrundzustand des neutralen Ne_2 -Clusters gewählt werden. Auf Grund der schwach gebundenen, äußerst flachen Potentialfläche des Ne_2 -Grundzustands besitzt die gaußförmige Wellenfunktion des Schwingungsgrundzustands eine räumlich ausgedehnte Struktur. Die Population der Inner-Valenz-kationischen Zustände erfolgt nun im Rahmen eines Photoionisierungsprozesses durch vertikalen Übergang ausgehend vom Schwingungsgrundzustand der neutralen Ne_2 -Potentialfläche. Für diesen Prozess werden *sudden-approximation*-Bedingungen vorausgesetzt (vgl. Diskussion in Kapitel 2). Die Population der einzelnen Schwingungszustände der Inner-Valenz-kationischen Potentialflächen — d.h. die Form des kationischen Startwellenpakets— erfolgt dabei nach dem Franck-Condon-Prinzip. Auf Grund der geringen energetischen Separation der beiden Inner-Valenz-kationischen Zustände im Bereich des Minimums der Ne_2 -Grundzustandsfläche werden bei einer Photoionisierung in der Regel sowohl der $2^2\Sigma_u^+$ - als auch der $2^2\Sigma_g^+$ -Zustand populiert. Im folgenden sollen dennoch aus Gründen der Übersichtlichkeit beide Inner-Valenz-kationischen Zustände getrennt behandelt werden. Eine gezielte, selektive Präparation des $2^2\Sigma_u^+$ -Zustands kann im Prinzip durch resonante Anregung ausgehend von einem der kationischen Zustände der äußeren Valenz— z.B. dem $1^2\Pi_g$ -Zustand— erfolgen. Der so präparierte Inner-Valenz-kationische Ausgangszustand kann als Produkt des elektronischen Zustands mit dem aus der Überlagerung der populierten Schwingungszustände resultierenden Schwingungswellenpaket beschrieben werden. Die zeitliche Entwicklung dieses nicht-stationären Zustands ergibt sich

dann aus dem Wechselspiel zwischen der Propagation des Wellenpakets auf der Inner-Valenz-kationischen Potentialfläche und dem elektronischen Zerfall— d.h. dem vertikalen Übergang des Wellenpakets in die Potentialfläche des exemplarisch berücksichtigten dikationischen *two-site*-Zerfallskanals. Als wichtige Einflussfaktoren der zeitlichen Entwicklung des Inner-Valenz-Wellenpakets müssen somit sowohl die spezifische Form der Inner-Valenz-kationischen Potentialfläche, als auch die Lebensdauer des kationischen Resonanzzustands in Abhängigkeit vom Monomerabstand betrachtet werden.

Im folgenden sollen nun die wichtigsten Ergebnisse der Dynamik-Studie für die beiden Inner-Valenz-kationischen Zustände diskutiert werden. Wie bereits erwähnt, erfolgt die Diskussion anhand des berechneten kinetischen Energiespektrums des Zerfallselektrons (ICD-Elektron). Das kinetische Energiespektrum des ICD-Elektrons lässt sich experimentell aus der Auftragung der Anzahl bzw. Intensität der emittierten Zerfallselektronen gegen deren kinetische Energie ermitteln. Dabei resultiert die kinetische Energie des bei einem bestimmten Monomerabstand emittierten ICD-Elektrons aus der Energiedifferenz zwischen Inner-Valenz-kationischem Ausgangszustand und dikationischem Zerfallskanal. Berücksichtigt man zusätzlich die Fragmentierung der dikationischen *two-site*-Zustände, so muss die kinetische Energie der beiden positiv geladenen Fragmentierungsprodukte bei der Bildung der Energiedifferenz berücksichtigt werden.

Zunächst soll der elektronische Zerfallsprozess ausgehend vom Inner-Valenz-kationischen $2^2\Sigma_u^+$ -Zustand betrachtet werden. Die $2^2\Sigma_u^+$ -Potentialfläche besitzt ein Minimum mit insgesamt 11 gebundenen Schwingungszuständen. Dieses ausgeprägte Potentialminimum ist auf Grund der im Vergleich zum neutralen Ne_2 -Cluster deutlich stärkeren Bindung des kationischen Systems gegenüber dem Potentialminimum des Ne_2 -Grundzustands um ca. 1 Å zu kürzeren Monomerabständen verschoben. In einem weiten Bereich um das Potentialminimum der Ne_2 -Grundzustandsfläche weist die $2^2\Sigma_u^+$ -Potentialfläche dagegen einen sehr flachen Kurvenverlauf auf. Ein steiler Anstieg der $2^2\Sigma_u^+$ -Potentialfläche erfolgt erst bei sehr kleinen Kernabständen. Die relative Lage der beiden Potentialflächen spiegelt sich im Photoionisierungsprozess ausgehend vom Schwingungsgrundzustand der neutralen Ne_2 -Potentialfläche in der bevorzugten Population der höher angeregten, räumlich ausgedehnten $2^2\Sigma_u^+$ -Schwingungsniveaus nahe der Dissoziationsschwelle wieder. Für diese Schwingungszustände ist der Franck-Condon-Überlapp mit dem Schwingungsgrundzustand des neutralen Systems besonders groß. Der maximale Überlapp wird für das neunte Schwingungsniveau des $2^2\Sigma_u^+$ -Zustands erreicht. Das im Rahmen eines Standard-Photoionisierungsexperiments erzeugte kationische Wellenpaket besteht aus der Überlagerung der populierten Schwingungswellenfunktionen. Um einen detaillierten Einblick in das Zustandekommen des aus dem elektronischen Zerfall des $2^2\Sigma_u^+$ -Wellenpakets resultierenden kinetischen Energiespektrums des Zerfallselektrons zu erhalten, soll zunächst der Beitrag eines einzelnen Schwingungszustands analysiert werden. Dazu wurde der am stärksten populierte neunte Schwingungszustand des $2^2\Sigma_u^+$ -Wellenpakets gewählt. Das Zustandekom-

men des kinetischen Energiespektrums für den elektronischen Zerfall ausgehend von dieser ausgewählten Wellenfunktion ist in Abbildung 4.5 illustriert.

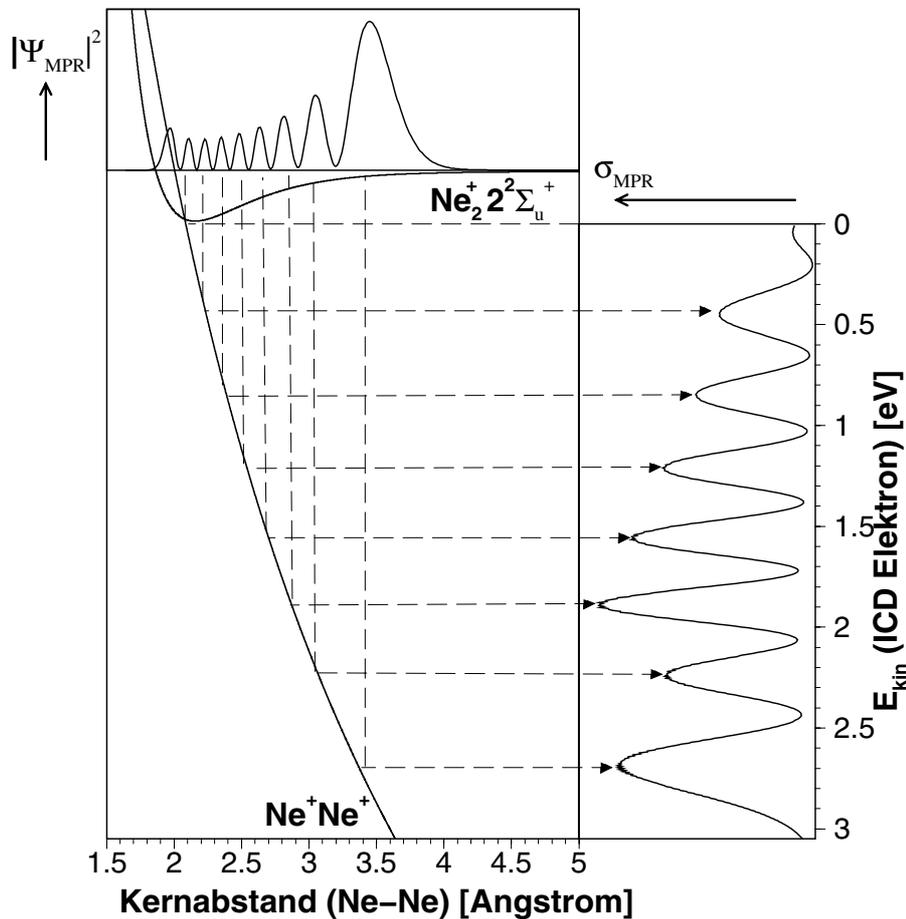


Abbildung 4.5: Elektronischer Zerfall der im Rahmen eines Photoionisierungsexperiments ausgehend vom Schwingungsgrundzustand des neutralen Ne_2 -Clusters am stärksten populierten Schwingungswellenfunktion (*most populated resonance* (MPR)) des $2^2\Sigma_u^+$ -Zustands in einen dikationischen *two-site*-Zerfallskanal. Der $1/R$ -Verlauf der dikationischen Potentialfläche führt zu einem ausgeprägten *Abbildungseffekt* der Schwingungswellenfunktion auf das kinetische Energiespektrum des emittierten Zerfallselektrons. Man beachte das Abschneiden des Beitrags der Schwingungswellenfunktion für Kernabstände unterhalb des Kreuzungspunkts der Potentialflächen.

Betrachtet man das durch den elektronischen Zerfall der spezifischen Schwingungswellenfunktion des $2^2\Sigma_u^+$ -Zustands induzierte kinetische Energiespektrum des Zerfallselektrons in Abbildung 4.5, so erkennt man ein interessantes Phänomen. Es zeigt sich nämlich, dass das kinetische Energiespektrum des ICD-Elektrons eine Peakstruktur aufweist, die im wesentlichen einer stark vergrößerten Abbildung der räumlichen Struktur der Schwingungswellenfunktion des zerfallenden Zustands entspricht. Dieser bemerkenswerte *Abbildungseffekt* kommt durch die Kombination eines gebundenen, räumlich ausgedehnten Schwingungszu-

stands auf der flachen Potentialfläche des zerfallenden kationischen Zustands mit der steilen, rein repulsiven Potentialfläche des dikationischen Zerfallskanals zustande. Durch den steilen $1/R$ -Abfall der dikationischen *two-site*-Potentialfläche führen räumlich dicht benachbarte Beiträge der Schwingungswellenfunktion des $2^2\Sigma_u^+$ -Zustands bei einem Zerfall durch vertikalen Übergang auf die Potentialfläche des dikationischen Zerfallskanals zur Emission von Zerfallselektronen mit deutlich unterschiedlicher kinetischer Energie. Wie man an der Energieskala des kinetischen Energiespektrums mit Peakabständen im Bereich von ca. 0.5 eV leicht erkennen kann, verursacht der durch den elektronische Zerfall induzierte Abbildungseffekt eine drastische Vergrößerung der Schwingungswellenfunktion auf eine Elektronvolt-Skala. Dieser starke Vergrößerungseffekt sollte im Prinzip eine hochaufgelöste Detektion der räumlichen Struktur der Schwingungswellenfunktion des zerfallenden Zustands durch Messung der kinetischen Energie der emittierten Zerfallselektronen ermöglichen. Modifikationen der Abbildung ergeben sich einerseits aus der Abhängigkeit der Zerfallsbreite vom Kernabstand der Monomere. Durch diesen Abstandseffekt spiegelt sich die räumliche Intensitätsverteilung der Schwingungswellenfunktion nicht direkt im kinetische Energiespektrum des Zerfallselektrons wieder, sondern in entsprechend modulierter Form. Eine zusätzliche Modifikation des kinetischen Energiespektrums resultiert aus der Anwesenheit einer Kreuzung der beiden am Zerfallsprozess beteiligten Potentialflächen bei einem Kernabstand von ca. 2.1 Å. Diese Kreuzung der Potentialflächen führt zu einem „Abschneiden“ der Beiträge der Schwingungswellenfunktion im kinetischen Energiespektrum des Zerfallselektrons mit Kernabständen kleiner als 2.1 Å.

Nachdem in einem ersten Schritt der Beitrags einer einzelnen Schwingungswellenfunktion des $2^2\Sigma_u^+$ -Zustands zum kinetischen Energiespektrum des Zerfallselektrons analysiert wurde, soll im folgenden der elektronische Zerfall des gesamten, durch Photoionisierung ausgehend vom neutralen Grundzustand des Ne_2 -Clusters erzeugten Schwingungswellenpakets betrachtet werden. Das aus dem elektronischen Zerfall des Schwingungswellenpakets des $2^2\Sigma_u^+$ -Zustands resultierende kinetische Energiespektrum des Zerfallselektrons ist im unteren Teil von Abbildung 4.6 gezeigt.

Das kinetische Energiespektrum des $2^2\Sigma_u^+$ -Zustands resultiert aus einer Überlagerung der Beiträge der einzelnen Schwingungswellenfunktionen zum elektronischen Zerfall, wobei Interferenzeffekte zwischen den individuellen Beiträgen zu einer zusätzlichen Modifikation der Struktur des Spektrums führen. Auf Grund der nicht-stationären Natur des Schwingungswellenpakets spielen die relativen Zeitskalen des elektronischen Zerfalls und der Propagation des Wellenpakets auf der $2^2\Sigma_u^+$ -Potentialfläche für das Verständnis des kinetischen Energiespektrums eine entscheidende Rolle. Betrachtet man den Grenzfall sehr großer Zerfallsbreiten, d.h. eines im Vergleich zur Kerndynamik schnellen elektronischen Zerfalls, so ergibt sich folgendes Bild: Das durch Photoionisierung ausgehend von der gaußförmigen Grundzustandswellenfunktion des neutralen Ne_2 -Systems erzeugte gaußförmige Schwingungswellenpaket des $2^2\Sigma_u^+$ -Zustands zerfällt bevor eine Propagation auf der $2^2\Sigma_u^+$ -

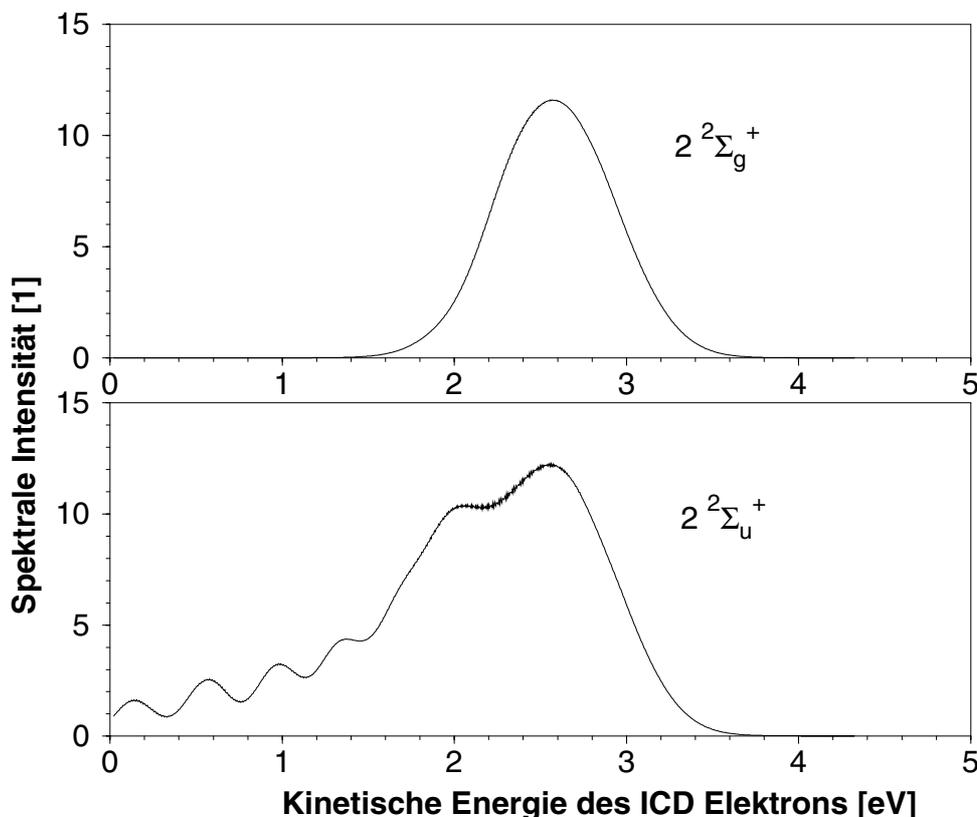


Abbildung 4.6: Kinetisches Energiespektrum des emittierten ICD-Elektrons bei Zerfall des Inner-Valenz-kationischen $2^2\Sigma_g^+$ -Zustands (oben), sowie des $2^2\Sigma_u^+$ -Zustands des Ne_2 -Clusters (unten). Die Spektren spiegeln jeweils die Struktur der durch vertikalen Übergang ausgehend vom neutralen Grundzustand des Ne_2 -Clusters erzeugten Schwingungswellenpakete der zerfallenden kationischen Zustände wieder.

Potentialfläche stattfinden kann. Folglich wird das gaußförmige Wellenpaket direkt auf das kinetische Energiespektrum des Zerfallselektrons abgebildet; man erhält— unabhängig von der Struktur der Potentialfläche des zerfallenden Zustands— ein gaußförmiges kinetisches Energiespektrum des Zerfallselektrons. Finden dagegen Kerndynamik und elektronischer Zerfall auf einer vergleichbaren Zeitskala statt, so beobachtet man im kinetischen Energiespektrum des Zerfallselektrons eine Überlagerung der gaußförmigen Intensitätsverteilung eines unmittelbaren Zerfalls des Wellenpakets mit Beiträgen die aus dem Zerfall nach einer Propagation des Wellenpakets auf der Potentialfläche des zerfallenden Zustands herrühren. Besitzt die Potentialfläche des zerfallenden Zustands gebundene Schwingungszustände, so ergibt die Propagation des Wellenpakets Beiträge zum kinetischen Energiespektrum des Zerfallselektrons, die einer Überlagerung des oben geschilderten Abbildungseffekts der Struktur der einzelnen zum Wellenpaket beitragenden Schwingungswellenfunktionen entspricht. Diese Situation äußert sich im berechneten kinetischen Energiespektrum des $2^2\Sigma_u^+$ -Zustands in Form eines gaußförmigen Anteils bei kinetischen Energien im Bereich von ca. 2–3 eV,

sowie einer ausgeprägten Peakstruktur im daran anschließenden niederenergetischen Spektralbereich. Die Peakstruktur im niederenergetischen Bereich entspricht der Emission von Zerfallselektronen im Abstandsbereich des Potentialminimums der $2^2\Sigma_u^+$ -Fläche. Damit wird eine Propagation des Schwingungswellenpakets in Richtung Potentialminimum der $2^2\Sigma_u^+$ -Fläche belegt. Ein elektronischer Zerfall aus dem Bereich der $2^2\Sigma_u^+$ -Potentialfläche der einer Propagation des Schwingungswellenpakets in Richtung zu größeren Kernabständen entspricht findet dagegen praktisch nicht statt. Dies liegt zum einen an der mit zunehmendem Monomerabstand relativ schnell abfallenden Zerfallsbreite, andererseits aber vor allem auch an der Tatsache, dass das kationische Wellenpaket auf Grund der flachen Struktur der $2^2\Sigma_u^+$ -Potentialfläche relativ lange im Abstandsbereich eines signifikanten elektronischen Zerfalls „stehenbleibt“. Dementsprechend ist der Anteil der Fragmentierung des gebundenen kationischen Systems entlang der $2^2\Sigma_u^+$ -Potentialfläche in $\text{Ne} + \text{Ne}^+$ sehr gering.

Die Ausgangssituation für den elektronischen Zerfall des $2^2\Sigma_g^+$ -Zustands unterscheidet sich von der bisher betrachteten Situation des $2^2\Sigma_u^+$ -Zustands durch den weitgehend repulsiven Charakter der $2^2\Sigma_g^+$ -Potentialfläche grundlegend. Das aus dem elektronischen Zerfall des $2^2\Sigma_g^+$ -Zustands resultierende kinetische Energiespektrum ist im oberen Teil von Abbildung 4.6 dargestellt. Da sich die Zerfallsbreite des $2^2\Sigma_g^+$ -Zustands im Kernabstandsbereich des neutralen Grundzustandsminimums nur wenig von der Zerfallsbreite des $2^2\Sigma_u^+$ -Zustands unterscheidet, ist der aus dem unmittelbar auf die Photoionisierung folgenden Zerfall resultierende gaußförmige Beitrag im kinetischen Energiespektrum des Zerfallselektrons ($E_{\text{kin}} \approx 2-3 \text{ eV}$) bei beiden Zuständen nahezu äquivalent. Die kinetischen Energiespektren der Inner-Valenz-kationischen Zustände unterscheiden sich dagegen ganz wesentlich durch das Fehlen eines niederenergetischen Anteils im Zerfallsspektrum des $2^2\Sigma_g^+$ -Zustands. Diese fehlende Struktur ist eine direkte Konsequenz des dominierenden repulsiven Charakters der $2^2\Sigma_g^+$ -Potentialfläche. Die bei der Verkürzung des Monomerabstands im Vergleich zur $2^2\Sigma_u^+$ -Potentialfläche schneller ansteigende Potentialfläche des $2^2\Sigma_g^+$ -Zustands reduziert einerseits das Ausmaß der Propagation des Wellenpakets zu kürzeren Monomerabständen. Andererseits besitzt das in der Nähe des Kernabstands des neutralen Grundzustandsminimums lokalisierte, extrem flache Potentialminimum des $2^2\Sigma_g^+$ -Zustands nur ein einzelnes gebundenes Schwingungsniveau. Die gaußartige Schwingungswellenfunktion dieses einzelnen Schwingungsniveaus trägt somit ebenfalls nicht zur Herausbildung einer zusätzlichen Struktur im kinetischen Energiespektrum des Zerfallselektrons bei. Somit spiegelt das kinetische Energiespektrum des Zerfallselektrons im Fall des $2^2\Sigma_g^+$ -Zustands weitgehend die Struktur des Anregungswellenpakets des neutralen Grundzustands wieder.

Die im Rahmen der Dynamik-Studie des elektronischen Zerfalls im Ne_2 -Cluster gewonnenen Einsichten konnten durch eine *ab-initio*-Studie von S. Scheit et al. [144] vertieft werden. Die Berechnung der Systemdynamik im Rahmen eines zeitabhängigen Wellenpaket-Propagationsansatzes ermöglicht unter anderem einen direkten Einblick in die zeitliche Entwicklung des kinetischen Energiespektrums des emittierten Zerfallselektrons. Eine quantita-

tive Beschreibung des Wechselspiels zwischen Kerndynamik und elektronischem Zerfall im Ne_2 -Cluster liefert eine neue *ab-initio*-Studie von S. Scheit et al. [145]. Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Studien mit dem primären Ziel einer qualitativ korrekten Beschreibung des Kerndynamik-Einflusses auf den ICD-Prozess (siehe Ref. [130, 131]), werden in Ref. [145] erstmals alle energetisch verfügbaren dikationischen Zustände als Zerfallskanäle explizit berücksichtigt. Darüberhinaus wurde ein Fehler der bisherigen Studien in Bezug auf den korrekten asymptotischen Verlauf der Valenz-dikationischen *two-site*-Potentialflächen korrigiert. Durch diese Korrektur ergibt sich eine erhebliche Verschiebung der für die Dynamik des Zerfallsprozesses äußerst wichtigen Positionen der Kreuzungspunkte der Inner-Valenz-kationischen und Valenz-dikationischen *two-site*-Zustände. Sowohl das im Rahmen des zeitabhängigen Wellenpaket-Propagationsansatzes ermittelte kinetische Energiespektrum des Zerfallselektrons, als auch die berechnete kinetische Energieverteilung (*kinetic energy release* (KER)) der beiden Ne^+ -Fragmentierungsprodukte des elektronischen Zerfalls sind in ausgezeichneter quantitativer Übereinstimmung mit den Ergebnissen einer experimentellen Studie [146]. Diese Studie von T. Jahnke et al. liefert den ersten direkten experimentellen Nachweis des ICD-Prozesses in Inner-Valenz-ionisierten schwach gebundenen Clustern durch Richtungs- und Energie-aufgelöste Koinzidenz-Detektion aller geladenen Zerfallsprodukte (siehe ausführliche Diskussion in Kapitel 4.6).

4.3 Vom Dimer zum Festkörper: Größenabhängigkeit des elektronischen Zerfalls in Neon-Clustern

Nachdem im letzten Kapitel der elektronische Zerfall der beiden Inner-Valenz-kationischen Zustände des Ne_2 -Clusters im Detail diskutiert wurde, sollen im folgenden die Ergebnisse einer Studie größerer Neon-Cluster präsentiert werden [129]. Ziel dieser Studie ist vor allem die exemplarische Analyse des Einflusses der Clustergröße auf den elektronischen Zerfallsprozess. Zusätzlich bilden die Einsichten in die Größenabhängigkeit des elektronischen Zerfalls in den Clustern eine wertvolle Basis zur Vorhersage bzw. Interpretation der entsprechenden Zerfallsprozesse in der kondensierten Materie (Festkörper, Flüssigkeiten). Neon-Cluster können auf Grund ihrer vergleichsweise einfachen Strukturen als besonders geeignete Modellsysteme für das systematische Studium des elektronischen Zerfalls bei Übergang zu ausgedehnteren Systemen angesehen werden. So äußert sich die ungerichtete Natur der schwachen van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den geschlossenschaligen atomaren Neon-Monomeren einerseits in der Ausbildung hochsymmetrischer Strukturen der neutralen Neon-Cluster. Andererseits wird durch die schwache interatomare Wechselwirkung die einfache elektronische Struktur der Neon-Monomere nur geringfügig beeinflusst. Durch diese Eigenschaften der Neon-Cluster wird eine theoretische Beschreibung der Systemeigenschaften wesentlich vereinfacht, wodurch wiederum die Ausdehnung der Betrachtungen auf größere Systeme ermöglicht wird. Die im Rahmen der Analyse der Neon-Cluster gewonnenen Erkenntnisse lassen sich schließlich als Basis zur Interpretation der entsprechenden Phänomene in komplexeren schwach gebundenen Clustern verwenden. Als Beispiel sei hier lediglich die in ihrer strukturellen Vielfalt bereits nahezu unüberschaubare Klasse der Molekülcluster genannt. Als Beispiel für eine Studie zur Größenabhängigkeit der elektronischen Struktur bei einem Übergang von kleinen Neon-Clustern zum Festkörper sei hier auf die experimentelle Analyse der elektronischen Anregungsspektren im hochenergetischen Bereich Core-ionisierter Zustände hingewiesen [147].

4.3.1 Strukturen der Neon-Modellcluster

Während die kleineren neutralen Neon-Cluster mit 3–12 Atomen käfigartige Polyederstrukturen besitzen, tritt mit dem Ne_{13} -Cluster erstmals eine Grundzustandsstruktur mit einem Zentralatom auf. Die hochsymmetrische ikosaedrische Koordination des Zentralatoms im Ne_{13} -Cluster spiegelt die Tendenz der Cluster zur Ausbildung einer möglichst kugelsymmetrischen Anordnung der Neon-Atome wieder. Das ikosaedrische Strukturelement des Ne_{13} -Clusters findet sich interessanterweise auch in den meisten größeren Neon-Clustern mit bis zu mehreren 1000 Neon-Atomen wieder. Für eine ausführliche Diskussion der Strukturprinzipien in Neon-Clustern sei an dieser Stelle auf den ausgezeichneten Übersichtsartikel von

M. R. Hoare verwies [148]. Die Strukturen und Eigenschaften der neutralen Neon-Cluster lassen sich sehr gut im Rahmen eines einfachen Lennard-Jones Modellpotentials für die Paarwechselwirkung zwischen den Neon-Atomen beschreiben [149]. Im Gegensatz zur ikosaedrischen Koordination des zentralen Neon-Atoms im Ne_{13} -Cluster besteht die erste Koordinationsschale eines Neon-Atoms in der kubisch-flächenzentrierten (*fcc*) Kristallstruktur des Neon-Festkörpers aus einer cuboctaedrischen Anordnung von 12 Neon-Atomen. Hierbei beträgt der Abstand zwischen benachbarten Neon-Atomen im Kristallgitter 3.13\AA [150].

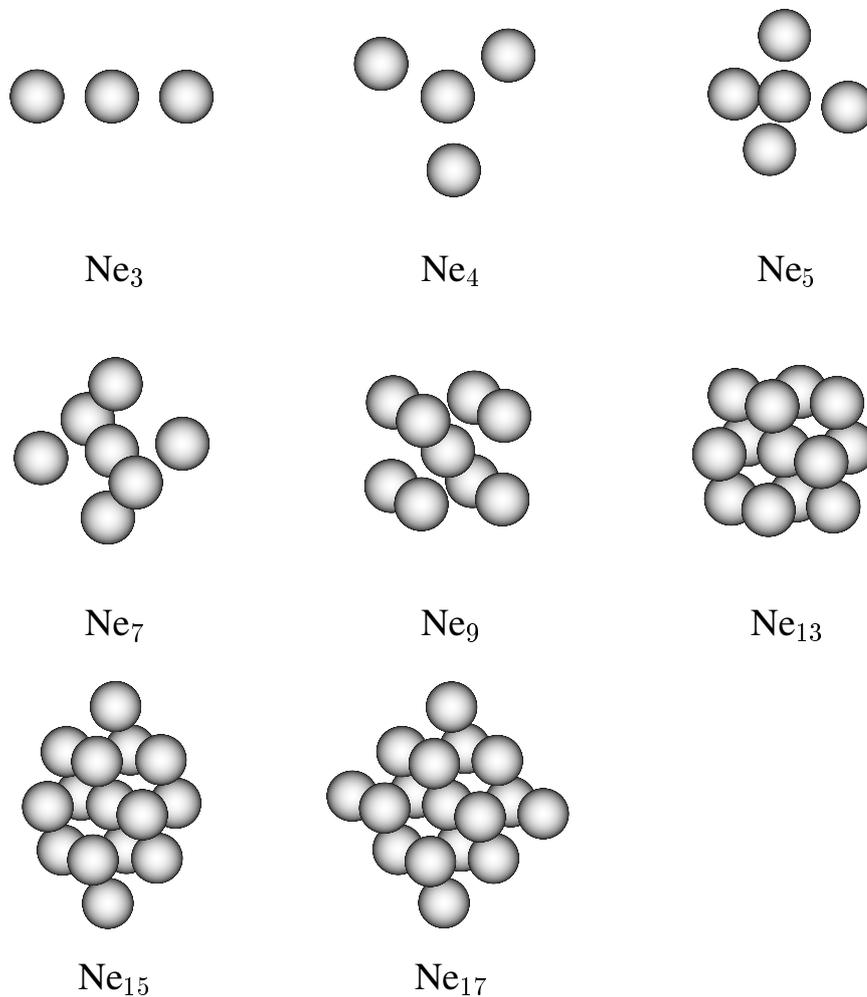


Abbildung 4.7: Strukturen der Ne_n -Modellcluster zur Simulation des schrittweisen Auffüllens der Koordinationsschalen um ein ausgewähltes Atom im Neon-Festkörper. Die cuboctaedrische Anordnung der 12 Käfigatome im Ne_{13} -Modellcluster entspricht der vollständigen ersten Koordinationsschale eines Neon-Atoms in der Neon-Kristallstruktur. Die Strukturen der Ne_{15} - und Ne_{17} -Modellcluster ergeben sich aus dem sukzessiven Hinzufügen von jeweils zwei weiteren Neon-Atomen an gegenüberliegenden Positionen der zweiten Koordinationsschale um das zentrale Neon-Atom.

Die Analyse der Größenabhängigkeit des elektronischen Zerfalls in Inner-Valenz-ionisierten Neon-Clustern wird durch den mit der Anzahl der Atome rasch anwachsenden Ressourcenbedarf der für die formale Beschreibung des Zerfallsprozesses eingesetzten *ab-initio* Berechnungsverfahren auf die Betrachtung relativ kleiner Systeme beschränkt. Auf Grund der käfigartigen Clusterstrukturen unterscheidet sich die Koordination der einzelnen Neon-Atome in den kleinen Neon-Clustern mit bis zu 12 Atomen erheblich von der Situation in den größeren Clustern bzw. im Festkörper. Eine aussagekräftige Modellierung der Eigenschaften der ausgedehnteren Systeme unter Zugrundelegung der Grundzustandsstrukturen der kleinen Neon-Cluster ist folglich nur sehr eingeschränkt möglich. Das Hauptinteresse der hier präsentierten Studie liegt jedoch nicht in der quantitativen Beschreibung des elektronischen Zerfalls in spezifischen kleinen Neon-Clustern, sondern in einer systematischen Analyse der Größenabhängigkeit des elektronischen Zerfallsprozesses mit Modellcharakter für die Beschreibung der entsprechenden Zerfallsphänomene im Festkörper. Aus diesem Grund wurden den folgenden Berechnungen nicht die Grundzustandsstrukturen der neutralen Neon-Cluster zugrundegelegt. Vielmehr lag das Ziel im schrittweisen Aufbau eines Ausschnitts aus der Festkörperstruktur des Neon-Kristalls mit zunehmender Anzahl an Neon-Atomen. Zu diesem Zweck wurden Ne_n -Modellcluster ($n=3, 4, 5, 7, 9$) mit einem Zentralatom und einem Polyeder aus $(n - 1)$ Käfigatomen (Koordinationsschale) konstruiert. Zur Vereinfachung der Berechnungen wurde die Betrachtung auf Modellcluster, in denen eine symmetrieäquivalente Anordnung der Käfigatomen möglich ist, beschränkt. Der elektronische Zerfall wird jeweils nach Entfernung eines Elektrons aus der inneren Valenz des zentralen Neon-Atoms betrachtet. Mit der gewählten cuboctaedrischen Anordnung der 12 Käfigatome um das Zentralatom im Ne_{13} -Modellcluster wird die Situation eines Neon-Atoms in der kubisch-flächenzentrierten Kristallstruktur des Festkörpers mit vollständiger erster Koordinationsschale simuliert. Der Einfluß der Anwesenheit einer zweiten Koordinationsschale auf den elektronischen Zerfall des Inner-Valenz-ionisierten Zentralatoms wird schließlich anhand der Ne_{15} - und Ne_{17} -Modellcluster betrachtet. Diese beiden Modellcluster leiten sich von der cuboctaedrischen Struktur des Ne_{13} -Modellclusters durch Hinzufügen von zwei bzw. vier weiteren Neon-Atomen an gegenüberliegenden Seiten entsprechend der Anordnung der Atome in der zweiten Koordinationsschale der Kristallstruktur des Festkörpers ab. Der Abstand vom Zentralatom zu den Käfigatomen der ersten Koordinationsschale wurde für alle betrachteten Modellcluster konstant auf dem Abstand benachbarter Neon-Atome im Festkörper von 3.13\AA gehalten. Entsprechendes gilt natürlich für den Abstand der Neon-Atome zwischen erster und zweiter Koordinationsschale in den Ne_{15} - und Ne_{17} -Modellclustern. Die Strukturen der Neon-Modellcluster sind in Abbildung 4.7 gezeigt. Eine Vervollständigung der zweiten Koordinationsschale bzw. die Berücksichtigung höherer Koordinationsschalen durch Betrachtung größerer Modellcluster war im Rahmen der für eine verlässliche *ab-initio* Beschreibung der Zerfallsphänomene erforderlichen Einteilchenbasissätze mit den verfügbaren Zeit- und Rechnerressourcen nicht mehr möglich. Bei der Analyse der Ergebnisse zeigt sich jedoch, dass auf Grund der relativ

lokalen Natur des Zerfallsprozesses bereits innerhalb der betrachteten relativ kleinen Modellsysteme hinreichend klare Aussagen zur Größenabhängigkeit des Zerfallsprozesses bzw. Vorhersagen für die entsprechenden Phänomene im Festkörper getroffen werden können.

4.3.2 Energetische Voraussetzungen eines elektronischen Zerfalls der Inner-Valenz-ionisierten Neon-Cluster

Als Ausgangspunkt der Betrachtung elektronischer Zerfallsprozesse Inner-Valenz-ionisierter Neon-Cluster sollen zunächst die energetischen Voraussetzungen für einen elektronischen Zerfall analysiert werden. Im Gegensatz zu den Clustern der schwereren homologen Edelgasatome Argon, Krypton und Xenon wurden die Eigenschaften elektronisch angeregter Zustände der Neon-Cluster bisher vergleichsweise wenig erforscht. Die vorhandenen Studien beschränken sich weitgehend auf die Analyse der kationischen Grundzustände kleinerer Neon-Cluster [151, 152], sowie die spektroskopische Untersuchung Core-angeregter Zustände [147]. Zu erwähnen ist hier aber vor allem eine kürzlich durchgeführte Photoionisierungsstudie der Neon-Cluster im Energiebereich der Ionisierung innerer Valenzelektronen [118]. Diese Studie lieferte einen ersten experimentellen Hinweis auf den im Rahmen der vorliegenden Arbeit postulierten elektronischen Zerfallsprozess Inner-Valenz-ionisierter Zustände in schwach gebundenen Clustern (siehe Diskussion in Kapitel 4.6).

Die energetische Ausgangssituation für den elektronischen Zerfallsprozess in den Inner-Valenz-ionisierten Neon-Clustern ist weitgehend analog zur Situation im Neon-Dimer (vgl. Diskussion in Kapitel 4.2). Als Beispiel soll im folgenden der aus einem Zentralatom und vier tetraedrisch koordinierten Käfigatomen aufgebaute Ne_5 -Modellcluster näher betrachtet werden (siehe Abb. 4.7). Abbildung 4.8 zeigt die relative Lage der kationischen und dikationischen Zustände des Ne_5 -Modellclusters anhand des mittels ADC(3)/1p-GF-Verfahren berechneten Ionisierungsspektrums, sowie der mittels ADC(2)/2p-GF-Verfahren berechneten Doppelionisierungspotentiale. Für die Berechnungen wurde der aug-cc-pVDZ-Basissatz verwendet. Wie bereits im Ne_2 -Cluster (vgl. Abb. 4.1) ähnelt das Ionisierungsspektrum des Ne_5 -Modellclusters sehr stark dem Spektrum des isolierten Neon-Atoms. Die schwache Wechselwirkung zwischen den Neon-Atomen im Ne_5 -Cluster führt lediglich zu sehr geringen energetischen Verschiebungen und Aufspaltungen der Spektrallinien gegenüber den entsprechenden Linien im atomaren Neon-Spektrum. So resultiert die schmale Liniengruppe im Energiebereich zwischen 21.53 und 21.87 eV aus der Ionisierung der Elektronen der insgesamt 15 äußeren Valenzorbitale des Ne_5 -Clusters. Diese Clusterorbitale lassen sich formal aus der Linearkombination der $\text{Ne}2p$ -Orbitale der einzelnen Neon-Atome ableiten. Die Tetraedersymmetrie des Ne_5 -Modellclusters führt zum Auftreten energetisch entarteter Molekülorbitale, und damit zur Reduktion der spektralen Übergänge im äußeren Valenzbereich des Ionisierungsspektrums auf sechs Linien. Die drei Spektrallinien im Energiebereich

von 49.03–49.11 eV ergeben sich entsprechend— d.h. unter Berücksichtigung energetischer Entartungen— aus der Ionisierung von Elektronen der fünf inneren Valenzorbitale des Ne_5 -Modellclusters. Dabei resultiert die Linie mit dem niedrigsten Ionisierungspotential aus der Ionisierung eines $\text{Ne}2s$ -Elektrons vom zentralen Neon-Atom des tetraedrischen Clusters. Die Kombination der einfachen elektronischen Struktur des Neon-Atoms mit der schwachen Wechselwirkung der Neon-Atome im Cluster erlauben— in Analogie zur Situation im Ne_2 -Cluster— eine Beschreibung des Ionisierungsspektrums bzw. der kationischen Systemzustände im Rahmen des unabhängigen Teilchenbilds.

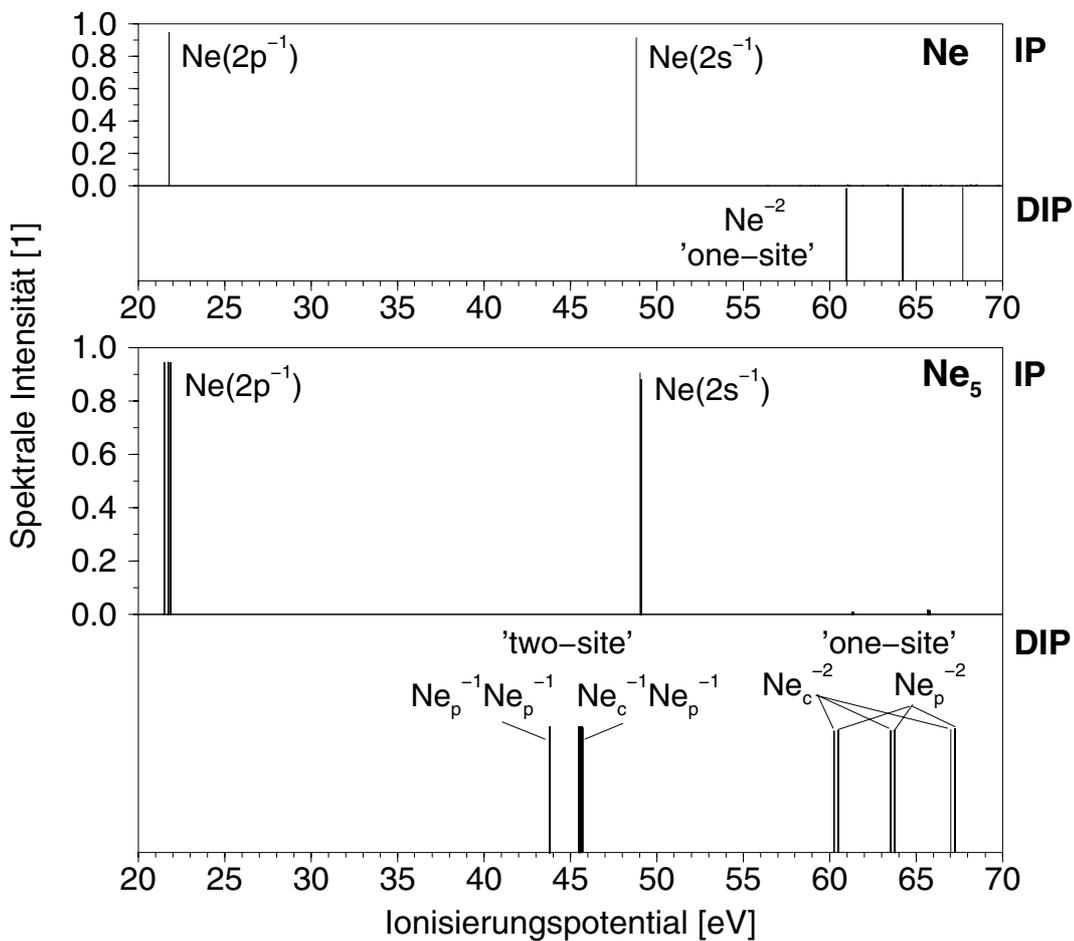


Abbildung 4.8: Ionisierungsspektrum und energetische Lage der dikationischen Zustände des Ne_5 -Modellclusters mit einem zentralen und vier tetraedrisch koordinierten peripheren Neon-Atomen im Vergleich mit der Situation im isolierten Neon-Atom. Die dikationischen Zustände des Ne_5 -Clusters wurden mittels $2h$ -Populationsanalyse entsprechend der räumlichen Verteilung der beiden Lochladungen am zentralen (c) bzw. den peripheren (p) Neon-Atomen klassifiziert.

Bei der Betrachtung der energetischen Lage der Valenz-dikationischen Zustände des Ne_5 -Clusters stellt man ebenfalls eine weitgehende Analogie zur Situation im Ne_2 -Cluster fest.

So lässt sich das dikationische Zustandsspektrum in zwei durch eine Energielücke von nahezu 15 eV deutlich getrennte energetische Bereiche aufteilen. Eine Klassifizierung der dikationischen Zustände ergibt sich dabei— wie bereits im Ne_2 -Cluster— auf Grund der unterschiedlichen räumlichen Verteilung der beiden Lochladungen über die atomaren Monomere des schwach gebundenen Systems. Im hochenergetischen Bereich mit Doppelionisierungspotentialen von 60–68 eV finden sich die dikationischen *one-site*-Zustände mit einer Lokalisierung beider $\text{Ne}2p$ -Lochladungen am selben Neon-Atom. Der atomare Charakter spiegelt sich in einer energetischen Verteilung der *one-site*-Zustände des Clusters wieder, die weitgehend derjenigen des isolierten Neon-Atoms entspricht. Die beobachteten drei Liniengruppen ergeben sich aus der unterschiedlichen elektronischen Wechselwirkung bei der Verteilungen der beiden Lochladungen auf die drei räumlichen $\text{Ne}2p$ -Orbitale eines Neon-Monomers unter Berücksichtigung der relativen Spinorientierung der ungepaarten Elektronen. Eine zusätzliche energetische Aufspaltung der drei *one-site*-Liniengruppen resultiert aus der Nichtäquivalenz der atomaren Zentren im Ne_5 -Modellcluster. Die dikationischen *one-site*-Zustände mit lokalisierten Lochladungen am Zentralatom werden durch die Wechselwirkung mit den vier neutralen Käfigatomen energetisch stärker stabilisiert als die entsprechenden dikationischen Zustände mit lokalisierten Lochladungen an einem der Käfigatome.

Im niederenergetischen Bereich mit Doppelionisierungspotentialen von 43.8–45.7 eV finden sich die dikationischen *two-site*-Zustände mit einer räumlichen Verteilung der beiden Lochladungen über zwei bzw. mehrere Neon-Monomere (*interatomarer* Charakter). Die starke energetische Absenkung der *two-site*-Zustände gegenüber den *one-site*-Zuständen resultiert— wiederum in Analogie zur Situation im Neon-Dimer— aus der reduzierten Coulomb-Abstoßung der beiden räumlich verteilten Lochladungen. Im Gegensatz zum Ne_2 -Cluster spaltet sich die Verteilung der *two-site*-Zustände im Ne_5 -Modellcluster allerdings energetisch in zwei deutlich getrennte Gruppen auf. Während die beiden Lochladungen in den energetisch tieferliegenden *two-site*-Zuständen ausschließlich über die peripheren Käfigatome verteilt sind ($\text{Ne}_p^{-1}\text{Ne}_p^{-1}$ -Zustände), besitzen die energetisch höherliegenden *two-site*-Zustände jeweils eine Lochladung am Zentralatom und eine weitere Lochladung an den Käfigatomen ($\text{Ne}_c^{-1}\text{Ne}_p^{-1}$ -Zustände). Die gegenüber den $\text{Ne}_c^{-1}\text{Ne}_p^{-1}$ -Zuständen stärkere energetische Absenkung der $\text{Ne}_p^{-1}\text{Ne}_p^{-1}$ -Zustände ist eine Konsequenz der spezifischen Struktur des Ne_5 -Modellclusters mit einem im Vergleich zum Ne_cNe_p -Abstand von 3.13 Å relativ großen Ne_pNe_p -Abstand von 5.11 Å. Beide Gruppen von dikationischen *two-site*-Zuständen liegen mit Energiedifferenzen von ca. 3 bzw. 5 eV deutlich unterhalb der Inner-Valenz-kationischen $\text{Ne}(2s^{-1})$ -Zustände des Ne_5 -Modellclusters. Die dikationischen *one-site*-Zustände liegen dagegen um mehr als 10 eV oberhalb der $\text{Ne}(2s^{-1})$ -Zustände. Für einen elektronischen Zerfall der $\text{Ne}(2s^{-1})$ -Zustände des Ne_5 -Clusters stehen somit aus energetischer Sicht alle dikationischen *two-site*-Zustände als potentielle Zerfallskanäle zur Verfügung. Dabei umfassen die beiden energetisch sehr schmalen *two-site*-Zustandsverteilungen jeweils eine enorme Zahl dicht liegender Zustände. So liegen im

Energieintervall zwischen 43.78–43.83 eV insgesamt 54 $\text{Ne}_p^{-1}\text{Ne}_p^{-1}$ -Zustände, während das Energieintervall von 45.51–45.70 eV insgesamt 36 $\text{Ne}_c^{-1}\text{Ne}_p^{-1}$ -Zustände beinhaltet.

Aus dem Vergleich der energetischen Situation des hier exemplarisch betrachteten Ne_5 -Modellclusters mit der entsprechenden Situation im Neon-Dimer bzw. dem isolierten Neon-Atom resultiert folgendes Bild für die Ausgangslage eines elektronischen Zerfalls der Inner-Valenz-ionisierten Neon-Cluster. Für die energetische Lage der lokalisierten Inner-Valenz-kationischen Zustände ergibt sich in den Clustern nur eine sehr geringe Verschiebung gegenüber der Lage des $\text{Ne}(2s^{-1})$ -Zustands im isolierten Neon-Atom. Diese Beobachtung gilt auf Grund ihres atomaren Charakters ganz analog für die dikationischen *one-site*-Zustände mit ihren gegenüber den Inner-Valenz-kationischen Zuständen um mehr als 10 eV zu höheren Energien verschobenen Lagen. Ein elektronischer Zerfall der Inner-Valenz-kationischen Zustände in die dikationischen *one-site*-Zustände ist somit— unabhängig von der Clustergröße— in keinem der Neon-Cluster möglich. Im Gegensatz zu den jeweils an einer einzelnen Monomereinheit lokalisierten Inner-Valenz-kationischen und Valenz-dikationischen *one-site*-Zuständen hängt die energetische Lage der dikationischen *two-site*-Zustände auf Grund der unterschiedlichen Coulomb-Abstoßung empfindlich von der räumlichen Verteilung der beiden Lochladungen, und damit von der Clustergröße ab. Da sich die maximale Coulomb-Abstoßung der beiden Lochladungen in den *two-site*-Zuständen aus der Lokalisierung der Löcher an benachbarten atomaren Zentren ergibt, kann die im Ne_2 -Cluster beobachtete energetische Lage der *two-site*-Zustände als obere Schranke für die Neon-Cluster betrachtet werden. Aus der Tatsache, dass die *two-site*-Zustände im Ne_2 -Cluster mit Energien von ca. 46 eV energetisch um ca. 3 eV unterhalb der Inner-Valenz-kationischen Zustände liegen, lässt sich schließen, dass in allen Neon-Clustern sämtliche *two-site*-Zustände energetisch als Zerfallskanäle zur Verfügung stehen. Bei Übergang zu größeren Clustern wird die energetische Verteilung der *two-site*-Zustände auf Grund der Möglichkeit einer ausgeprägteren räumlichen Separation der Lochladungen zu niedrigeren Energien verbreitert. Die untere Schranke für die Doppelionisierungsschwelle von ca. 43.2 eV ergibt sich im Grenzfall des Neon-Festkörpers bei verschwindender Coulomb-Abstoßung der beiden Lochladungen entsprechend aus dem doppelten ersten Ionisierungspotential des Systems. Die energetisch verfügbaren *two-site*-Zerfallskanäle für den elektronischen Zerfall der Inner-Valenz-ionisierten Zustände verteilen sich somit in größeren Clustern über ein Energieintervall von maximal 3 eV.

Während die prinzipielle energetische Ausgangslage für einen elektronischen Zerfall der Inner-Valenz-ionisierten Zustände der Neon-Cluster von der Clustergröße nur unwesentlich beeinflusst wird, ergibt sich ein drastischer Unterschied bei der Betrachtung der Zahl der verfügbaren Zerfallskanäle. Die Zahl der Valenz-dikationischen *two-site*-Zerfallskanäle wächst sehr schnell mit der Clustergröße an. Da die energetische Situation nahezu unverändert bleibt, kommt der Zahl der verfügbaren dikationischen Zerfallskanäle eine entscheidende Bedeutung für die Effizienz des Zerfalls zu. Hierbei sollte allerdings die räum-

liche Verteilung der beiden Lochladungen auf Grund der davon abhängigen unterschiedlich starken Kopplung an den lokalisierten Inner-Valenz-ionisierten Ausgangszustand eine wichtige Rolle spielen. Abbildung 4.9 illustriert die Situation in den betrachteten Modellclustern bei sukzessivem Auffüllen der ersten Koordinationsschale um das zentrale Neon-Atom. Ausgehend von einem am zentralen Neon-Atom lokalisierten kationischen $\text{Ne}(2s^{-1})$ -Zustand wird die Anzahl der energetisch verfügbaren Valenz-dikationischen *two-site*-Zerfallskanäle in Abhängigkeit von der Clustergröße aufgetragen. Die dikationischen Zerfallskanäle werden dabei getrennt für die beiden Zustandsklassen mit unterschiedlichem Lokalisierungsmuster der Lochladungen— $\text{Ne}_c^{-1}\text{Ne}_p^{-1}$ bzw. $\text{Ne}_p^{-1}\text{Ne}_p^{-1}$ — betrachtet. Während die Anzahl der $\text{Ne}_p^{-1}\text{Ne}_p^{-1}$ -Zerfallskanäle auf Grund der möglichen Verteilung der beiden Lochladungen innerhalb der Koordinationsschale quadratisch mit der Anzahl der Atome in der Koordinationsschale ansteigt, beobachtet man für die $\text{Ne}_c^{-1}\text{Ne}_p^{-1}$ -Zerfallskanäle auf Grund der Lokalisierung eines der beiden Löcher am Zentralatom nur ein lineares Anwachsen mit der Anzahl der Atome in der Koordinationsschale. Für den Fall, dass nur die $\text{Ne}_c^{-1}\text{Ne}_p^{-1}$ -Zerfallskanäle mit einem äußeren Valenzloch am Zentralatom mit dem ursprünglichen Inner-Valenz-Loch zum Zerfall beitragen, erwartet man einen linearen Anstieg der Zerfallsbreite des am Zentralatom lokalisierten Lochzustands mit der Anzahl der Atome in der Koordinationsschale. Bei dieser Prognose wird angenommen, dass die individuellen Zerfallskanäle alle gleichermaßen zur gesamten Zerfallsbreite beitragen.

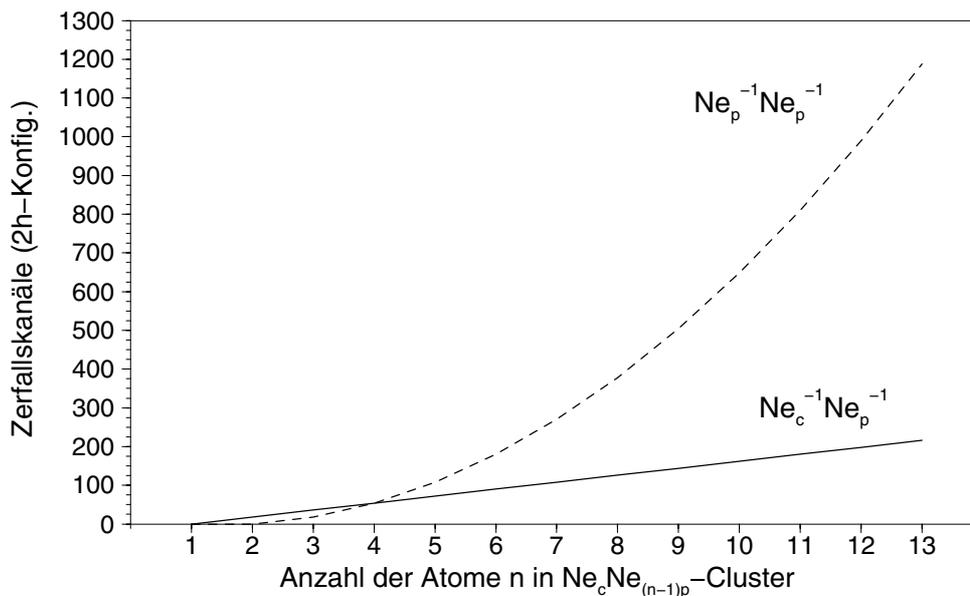


Abbildung 4.9: Anzahl der energetisch verfügbaren Valenz-dikationischen *two-site*-Zerfallskanäle (*2h*-Konfigurationen) der Ne_n -Modellcluster mit einem Zentralatom (c) und $(n-1)$ peripheren Käfigatomen (p) unterteilt nach der räumlichen Verteilung der beiden Lochladungen in $\text{Ne}_c^{-1}\text{Ne}_p^{-1}$ - bzw. $\text{Ne}_p^{-1}\text{Ne}_p^{-1}$ -Zerfallskanäle.

4.3.3 Analyse des elektronischen Zerfalls Inner-Valenz-ionisierter Neon-Cluster

Die Berechnung der Zerfallsbreiten für den elektronischen Zerfall des Inner-Valenz-ionisierten $\text{Ne}(2s^{-1})$ -Zustands der Neon-Cluster mit lokalisierter Lochladung am Zentralatom wurde mit dem in Kapitel 4.1 vorgestellten Wigner-Weisskopf-Näherungsverfahren durchgeführt. Die Voraussetzung einer formalen Beschreibung des kationischen $\text{Ne}_c(2s^{-1})$ -Zustands als $1h$ -Konfiguration ist durch die äußerst geringen elektronischen Korrelationseffekte des Neon-Atoms in ausgezeichneter Näherung erfüllt. Somit beschränken sich die Kopplungen des Inner-Valenz- $1h$ -Resonanzzustands an höher angeregte $2h1p$ -Konfigurationen auf die Beschreibung der für den ICD-Prozess wesentlichen *interatomaren* Wechselwirkungen. Der hier ausschließlich betrachtete Inner-Valenz-kationische $1h$ -Zustand ist jeweils am zentralen Neon-Atom lokalisiert. Abbildung 4.11 zeigt die berechneten Zerfallsbreiten und zugehörigen Lebensdauern der Neon-Modellcluster aus Abb. 4.7. Zum Vergleich wurde der Ne_2 -Cluster mitberücksichtigt. Die zur Berechnung der Zerfallsbreiten benötigten Coulomb-Matrixelemente und Einteilchenenergien wurden für die Modellcluster bis Ne_{13} unter Verwendung des d-aug-cc-pVDZ-Basissatzes an allen Neon-Atomen berechnet. Für die größeren Ne_{15} - und Ne_{17} -Cluster war eine zusätzliche Beschränkung des Einteilchenbasissatzes notwendig. Dazu wurden die diffusen d -Funktionen des d-aug-cc-pVDZ-Basissatzes entfernt.

Zunächst soll das Verhalten der Zerfallsbreiten bei einem sukzessiven Auffüllen der ersten Koordinationsschale um das zentrale Neon-Atom der Cluster betrachtet werden. Man beobachtet ein starkes Anwachsen der Zerfallsbreite mit zunehmender Anzahl der Atome in der Koordinationsschale von einem Wert von ca. 10 meV im Ne_2 -Cluster (vgl. Kapitel 4.2) auf Werte im Bereich von 200 meV für den Ne_{13} -Cluster mit vollständig aufgefüllter erster Koordinationsschale; die Zerfallsbreite nimmt insgesamt um ca. eine Größenordnung zu. Die zugehörigen Lebensdauern der Inner-Valenz-ionisierten Resonanzzustände umfassen eine entsprechende Zeitskala von 100 fs im Ne_2 -Cluster bis unterhalb 10 fs im Ne_{13} -Cluster. Während also im Fall des Ne_2 -Clusters ein relativ langsamer elektronischer Zerfall—vergleichbar der Zeitskala von Kerndynamik-Prozessen—stattfindet, zeigt sich in den größeren Clustern trotz schwacher interatomarer Wechselwirkungen und großer Kernabstände ein ultraschneller elektronischer Zerfall. Auf der sehr schnellen Zeitskala des elektronischen Zerfalls der größeren Neon-Cluster sollten Kerndynamik-Prozesse nur noch eine untergeordnete Rolle spielen. Insgesamt beobachtet man ein etwas stärker als linear mit der Anzahl der Atome in der Koordinationsschale anwachsendes Verhalten der Zerfallsbreite. Ein interessanter Einblick in das Zustandekommen der Zerfallsbreiten bietet sich bei der Betrachtung der Beiträge der einzelnen Zerfallskanäle, d.h. der partiellen Zerfallsbreiten, zur gesamten Zerfallsbreite. Auf Grund der hohen Symmetrie der Cluster sind die im Rahmen des Wigner-Weisskopf-Näherungsverfahrens als dikationische Zerfallskanäle fungierenden

$2h$ -Konfigurationen teilweise über den Cluster delokalisiert. Erst die Mischung von mehreren $2h$ -Konfigurationen führt zu den beobachteten Lochladungslokalisierungen an spezifischen Clusteratomen. Mittels einer geringfügigen Störung der hohen Clustersymmetrien durch geeignete Modifizierung der Kernladungen der Neon-Atome ist jedoch auch im Rahmen der Beschreibung der Zerfallskanäle als individuelle $2h$ -Konfigurationen eine eindeutige Klassifizierung in $\text{Ne}_c^{-1}\text{Ne}_p^{-1}$ - bzw. $\text{Ne}_p^{-1}\text{Ne}_p^{-1}$ -Zerfallskanäle möglich. Hierbei zeigt sich, dass praktisch nur die $\text{Ne}_c^{-1}\text{Ne}_p^{-1}$ -Zerfallskanäle mit einer Lokalisierung eines der beiden Löcher am zentralen Neon-Atom mit dem ursprünglichen Inner-Valenz-Loch signifikant zur Zerfallsbreite beitragen. Die Beiträge der energetisch ebenfalls verfügbaren $\text{Ne}_p^{-1}\text{Ne}_p^{-1}$ -Zerfallskanäle zur gesamten Zerfallsbreite sind um mehrere Größenordnungen kleiner. Der fehlende bzw. äußerst geringe Beitrag der $\text{Ne}_p^{-1}\text{Ne}_p^{-1}$ -Zerfallskanäle zur Zerfallsbreite des Inner-Valenz-ionisierten Ne_c^{-1} -Zustands resultiert aus der extrem schwachen Kopplung zwischen dem inneren Valenzloch am zentralen Neon-Atom und den beiden an peripheren Neon-Atomen lokalisierten äußeren Valenzlöchern. Im Gegensatz zum elektronischen Zerfall des Ne_c^{-1} -Zustands in die $\text{Ne}_c^{-1}\text{Ne}_p^{-1}$ -Zerfallskanäle erfordert der Zerfall in die $\text{Ne}_p^{-1}\text{Ne}_p^{-1}$ -Zustände zwingend einen für die hier betrachteten großen Monomerabstände vernachlässigbaren *interatomaren Elektrontransfer*.

Im rechten Teil von Abb. 4.11 sind die berechneten Zerfallsbreiten der Inner-Valenz-ionisierten Neon-Modellcluster mit Lochladung am Zentralatom für den Übergangsbereich des Auffüllens der ersten zur zweiten Koordinationsschale aufgetragen. Wie bereits erwähnt, war die Berechnung der Zerfallsbreiten der Ne_{15} - und Ne_{17} -Modellcluster mit zwei bzw. vier zusätzlichen Atomen in der zweiten Koordinationsschale um das zentrale Neon-Atom unter Verwendung des für die kleineren Cluster eingesetzten d-aug-cc-pVDZ-Basissatz nicht mehr möglich. Um ein in sich konsistentes Bild der Größenabhängigkeit der Zerfallsbreiten des Inner-Valenz-ionisierten Ne_c^{-1} -Zustands im Übergangsbereich des Auffüllens der ersten und zweiten Koordinationsschale zu erhalten, wurden deshalb die Cluster Ne_7 bis Ne_{17} mit einem „reduzierten“ d-aug-cc-pVDZ-Basissatz ohne diffuse *d*-Funktionen berechnet. Die Verwendung des „reduzierten“ Basissatz führt zu einer Verringerung der berechneten Zerfallsbreiten der Cluster Ne_7 bis Ne_{13} um einen Faktor von ca. zwei gegenüber den mittels d-aug-cc-pVDZ-Basissatz berechneten Werten. Für die Neon-Cluster mit partiell gefüllter zweiter Koordinationsschale beobachtet man einen ausgeprägten Sättigungseffekt in den berechneten Ne_c^{-1} -Zerfallsbreiten. Dieses Sättigungsverhalten lässt auf einen vergleichsweise geringen Beitrag der Neon-Atome der zweiten Koordinationsschale zum elektronischen Zerfall des Zentralatoms schließen. Eine Erklärung des beobachteten geringen Einflusses der Atome der zweiten Koordinationsschale auf den elektronischen Zerfall des Inner-Valenz-ionisierten Zentralatoms liefert die Analyse der ICD-Kopplungsmatrixelemente. Für große Monomerabstände lässt sich das dominierende direkte bzw. *Energietransfer*-Kopplungsmatrixelement des ICD-Prozesses in Beiträge der Wechselwirkung zwischen den getrennten Ladungsverteilungen der Monomere entwickeln [115]. Substituiert man diese Entwicklung in Gleichung 4.1, so zeigt sich dass der dominierende

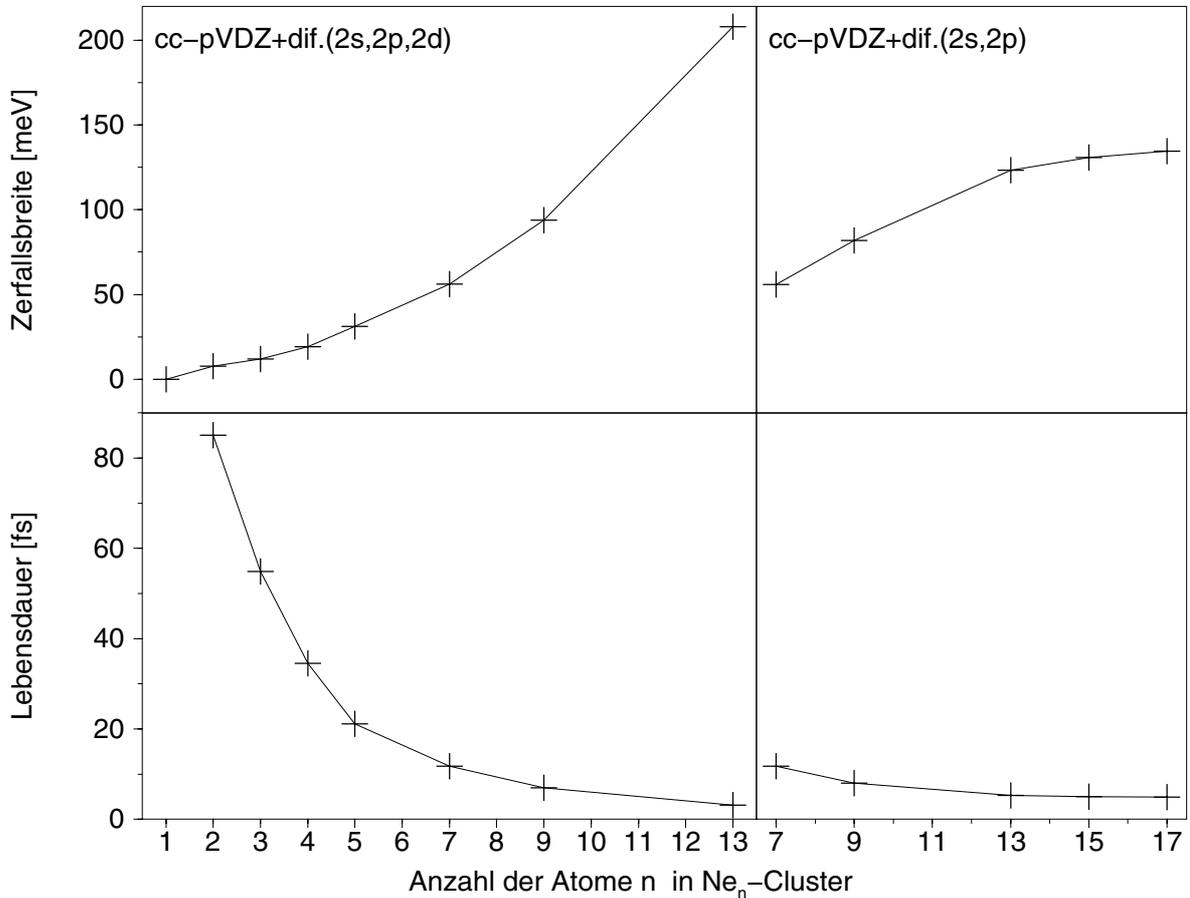


Abbildung 4.10: Mittels Wigner-Weisskopf-Näherungsverfahren berechnete Zerfallsbreiten und entsprechende Lebensdauern der Inner-Valenz-ionisierten $\text{Ne}(2s^{-1})$ -Zustände der Neon-Modellcluster mit lokalisierter Lochladung am zentralen Neon-Atom.

Beitrag zur partiellen Zerfallsbreite der individuellen Zerfallskanäle aus der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Ladungsverteilungen der beiden am Zerfallsprozess beteiligten Monomere resultiert. Unter Vernachlässigung der Terme höherer Ordnung ergibt sich eine $1/R^6$ -Abhängigkeit der einzelnen partiellen Zerfallsbreiten vom Monomerabstand. Bei Annahme eines kugelsymmetrischen Clusters wächst die Anzahl der atomaren Monomere in den einzelnen vollständig aufgefüllten Koordinationsschalen mit R^2 . Die Abstandsabhängigkeit der gesamten Zerfallsbreite läßt sich dementsprechend für hinreichend große Monomerabstände R näherungsweise mit einem $1/R^4$ -Verhalten beschreiben. Der Beitrag von Monomeren aus höheren Koordinationsschalen auf die Zerfallsbreite des Inner-Valenz-ionisierten Zentralatoms sinkt somit sehr schnell ab; es kommt zu der beobachteten ausgeprägten Tendenz zur Absättigung der Zerfallsbreite bereits bei der beginnenden Auffüllung der zweiten Koordinationsschale. Der Einfluss der vorhandenen Koordinationsschalen auf den elektronischen Zerfall eines Inner-Valenz-ionisierten Clusteratoms läßt sich selbstverständlich auf

beliebige Clusteranordnungen verallgemeinern. Insgesamt kann der ICD-Prozess in größeren Clustern als relativ *lokaler* Effekt betrachtet werden. Auf Grund der schwachen Wechselwirkung und großen Monomerabstände der hier betrachteten schwach gebundenen Cluster sind am eigentlichen Zerfallsprozess nur *direkt benachbarte* Monomere unmittelbar beteiligt.

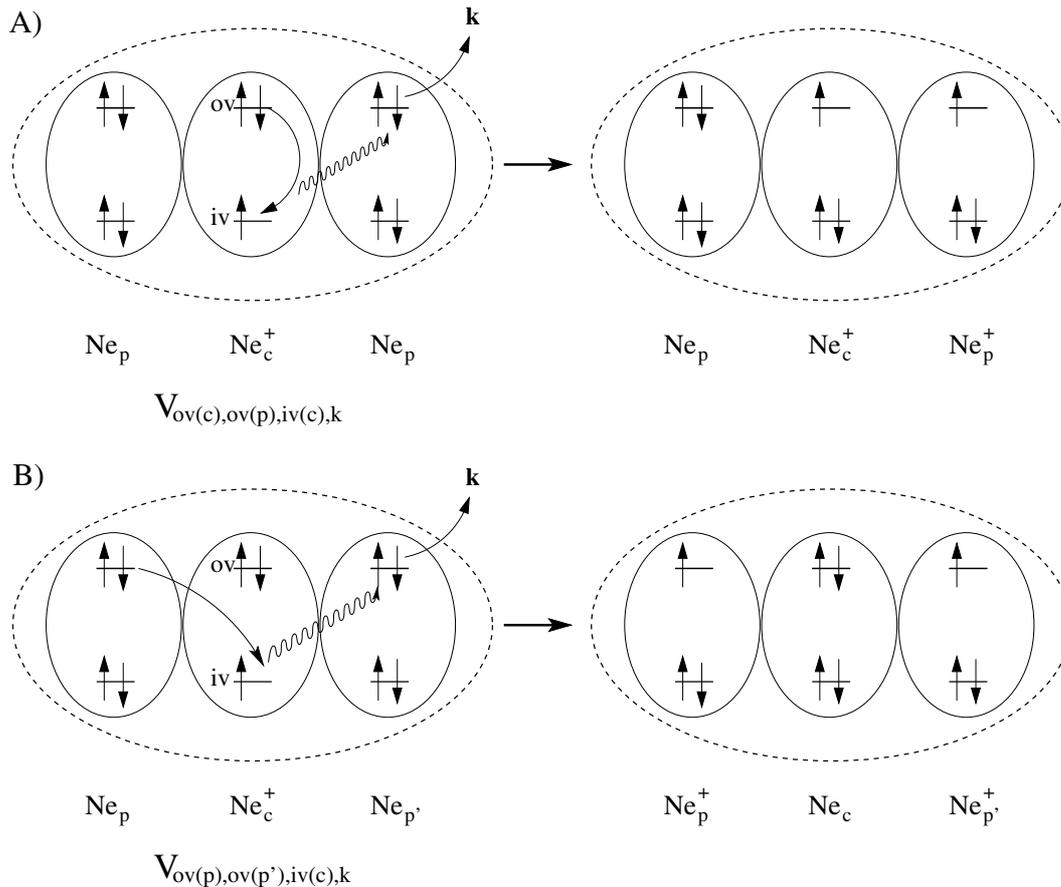


Abbildung 4.11: Schematische Darstellung des elektronischen Zerfalls eines Inner-Valenz-ionisierten $Ne_c(2s^{-1})$ -Zustands mit lokalisierter Lochladung am Zentralatom des Ne_3 -Modellclusters. A) Die Kopplung des $Ne_c(2s^{-1})$ -Zustands an die dikationischen $Ne_c^{-1}Ne_p^{-1}$ -Zerfallskanäle erfolgt durch einen effizienten *interatomaren Energietransfer*; B) die Kopplung des $Ne_c(2s^{-1})$ -Zustands an die dikationischen $Ne_p^{-1}Ne_p^{-1}$ -Zerfallskanäle erfordert dagegen zwingend einen für die großen Monomerabstände der schwach gebundenen Neon-Cluster äußerst ineffizienten *interatomaren Elektrontransfer*.

Abbildung 4.11 fasst in schematischer Weise die Kopplungssituation für den elektronischen Zerfall des $Ne_c(2s^{-1})$ -Zustands mit lokalisierter Lochladung am zentralen Neon-Atom zusammen. Berücksichtigt werden dabei nur Beiträge der zum zentralen Monomer benachbarten peripheren Ne_p -Monomereinheiten. Während der elektronische Zerfall des $Ne_c(2s^{-1})$ -Zustands in die dikationischen $Ne_c^{-1}Ne_p^{-1}$ -Zustände mit lokalisiertem äußerem Valenzloch am zentralen Neon-Atom durch das dominierende *Energietransfer-*

Kopplungsmatrixelement (ICD-Mechanismus) beschrieben wird, erfolgt die Kopplung des $\text{Ne}_c(2s^{-1})$ -Zustands an die $\text{Ne}_p^{-1}\text{Ne}_p^{-1}$ -Zerfallskanäle mit einer Lokalisierung beider Lochladungen an peripheren Clustermonomeren zwingend durch einen zusätzlichen *Elektrontransfer*-Prozess. Diese *Elektrontransfer*-Variante des elektronischen Zerfalls liefert auf Grund der großen Monomerabstände der schwach gebundenen Neon-Cluster mit äußerst geringem Überlapp der Monomer-Einteilchenzustände nur einen vernachlässigbaren Beitrag zur gesamten Zerfallsbreite des $\text{Ne}_c(2s^{-1})$ -Zustands.

Die im Rahmen des Wigner-Weisskopf-Näherungsverfahrens berechneten Zerfallsbreiten bzw. Lebensdauern der Neon-Modellcluster erlauben nur eine Abschätzung der tatsächlichen Verhältnisse. Eine Limitierung des Verfahrens resultiert unter anderem aus der Verwendung von relativ kompakten, diskreten Einteilchenbasissätzen. Abbildung 4.12 zeigt die berechnete elektronische Zerfallsbreite des Inner-Valenz-kationischen $\text{Ne}_c(2s^{-1})$ -Zustands des Ne_3 -Clusters. Die Berechnung erfolgte unter Verwendung des d-aug-cc-pVDZ-Basissatzes an allen drei Neon-Atomen, an zwei zusätzlichen Raumpunkten (quadratisch-planare Anordnung der Zentren), sowie zwei weiteren Raumpunkten (oktaedrische Anordnung der Zentren) um das Neon-Zentralatom. Dabei wurden an allen Zentren— d.h. unabhängig von der Anwesenheit eines Neon-Atoms— die für das Neon-Atom optimierten d-aug-cc-pVDZ-Basisfunktionen verwendet. Durch die oktaedrische Anordnung der Basisfunktionen um das zentrale Neon-Atom wird der elektronische Zerfall des Inner-Valenz-ionisierten Ne_3 -Clusters in der Einteilchenbasis des Ne_7 -Clusters berechnet. Ziel der Anordnung zusätzlicher nicht-atomzentrierter Basisfunktionen um das Zentralatom ist eine zunehmende Raumerfüllung der Basisfunktionen. Vergleicht man die einzelnen Berechnungen, so beobachtet man ein deutliches Anwachsen der Zerfallsbreite des $\text{Ne}_c(2s^{-1})$ -Zustands mit zunehmender Zahl von Basisfunktionen. Diese Beobachtung deutet auf ein Basissatzdefizit des ursprünglich verwendeten, nur an tatsächlichen Neon-Zentren lokalisierten Basissatzes hin. Dieses Basissatzdefizit macht sich bei der diskretisierten Beschreibung der einzelnen, aus dikationischem Endzustand und relativ langsamem Zerfallselektron zusammengesetzten Kontinuumszustände besonders deutlich bemerkbar. Die „Unvollständigkeit“ der Neon-zentrierten Basisfunktionen führt dazu, dass die hinzugefügten Basisfunktionen der virtuellen Zentren zusätzliche Beiträge zur Zerfallsbreite liefern. Die ohne Verwendung zusätzlicher Basisfunktionen berechneten Zerfallsbreiten, insbesondere der kleineren Inner-Valenz-ionisierten Neon-Cluster (siehe Abb. 4.11), können somit als untere Schranke für die tatsächlichen Zerfallsbreiten betrachtet werden.

Die „lokale“ Natur des elektronischen Zerfalls Inner-Valenz-ionisierter Zustände in den betrachteten kleinen Neon-Modellclustern— am interatomaren Zerfallsprozess ausgehend von einem lokalisierten Inner-Valenz-Lochzustand sind jeweils nur die unmittelbar benachbarten Monomere beteiligt— ermöglicht die direkte Übertragung der Ergebnisse auf größere Cluster bzw. den kondensierten Zustand. So lässt das beobachtete Sättigungsverhalten der Zerfallsbreite bzw. Lebensdauer nach vollständigem Auffüllen der ersten Koordinati-

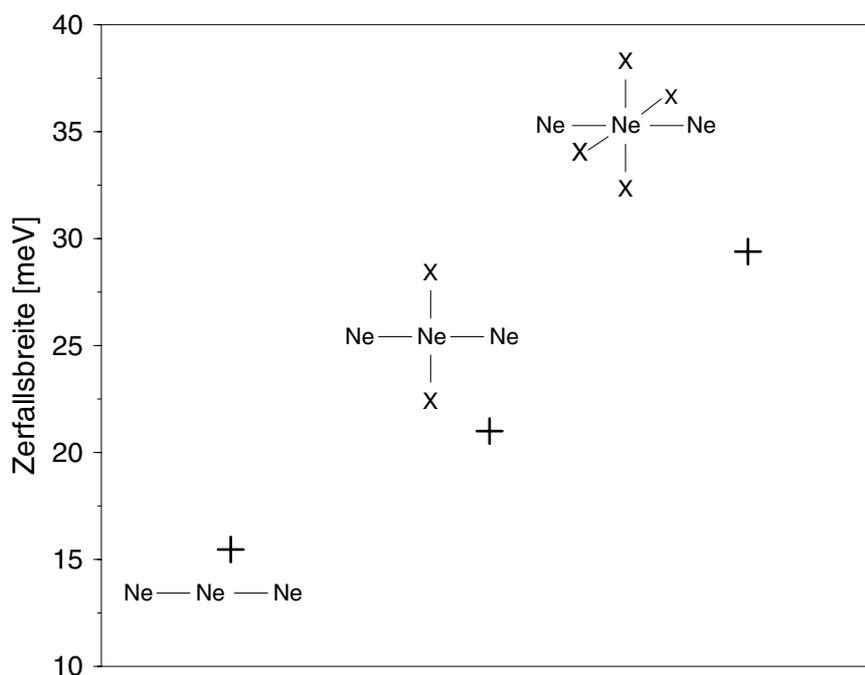


Abbildung 4.12: Elektronische Zerfallsbreite des Inner-Valenz-ionisierten $\text{Ne}_c(2s^{-1})$ -Zustands mit lokalisierter Lochladung am zentralen Neon-Atom des Ne_3 -Clusters unter Verwendung des d-aug-cc-pVDZ-Basissatzes an den atomaren Neon-Zentren, sowie an zusätzlichen virtuellen, symmetrisch um das Zentralatom angeordneten Zentren X.

onsschale um das Inner-Valenz-ionisierte Zentralatom der Modellcluster auf Lebensdauern Inner-Valenz-ionisierter Neon-Atome im inneren größerer Cluster bzw. des kondensierten Zustands im Größenbereich von 1–10 fs schließen. Für Inner-Valenz-ionisierte Oberflächenatome erwartet man auf Grund ihrer nur teilweise aufgefüllten ersten Koordinationsschale entsprechend längere Lebensdauern im Größenbereich von 10–30 fs. Im Gegensatz zu den kleineren Neon-Clustern führt der elektronische Zerfall nach Inner-Valenz-Ionisierung in den größeren Neon-Clustern nicht unbedingt zu einer direkten Fragmentierung der dikationischen Zerfallsendzustände. In Abhängigkeit von der Position des Inner-Valenz-ionisierten Neon-Monomers im Clusterverbund sind die beiden an benachbarten Monomeren lokalisierten positiven Lochladungen der dikationischen Endzustände von weiteren neutralen Neon-Atomen umgeben. Diese „Hülle“ aus Neon-Atomen kann zu einer vorübergehenden Stabilisierung des dikationischen Zustands führen. Eine Fragmentierung findet dann unter Umständen erst nach einer Umverteilung der Lochladungen innerhalb des Clusters statt (siehe ausführliche Diskussion in Ref. [153, 154]).

Eine experimentelle Bestätigung des elektronischen Zerfalls Inner-Valenz-ionisierter Neon-Cluster wurde unmittelbar vor Fertigstellung der vorliegenden Arbeit von G. Öhrwall et al. geliefert [155]. Nach Ionisierung der Neon-Cluster mit mittleren Größen im Bereich von

100–1000 Atomen mittels monochromatischer Synchrotronstrahlung wurde ein hochaufgelöstes Photoelektronenspektrum aufgenommen. Durch die relativ hohe spektrale Auflösung von 20–30 meV konnte der elektronische Zerfall der Cluster an Hand der charakteristischen Lebensdauer verbreiterung der $\text{Ne}(2s^{-1})$ -Spektrallinie nachgewiesen werden. Auf Grund der deutlichen energetischen Separation der $\text{Ne}(2s^{-1})$ -Spektrallinien von inneren und peripheren Clusteratomen war es möglich die Zerfallsbreiten beider Monomertypen getrennt zu bestimmen. Für die inneren Neon-Atome wurde eine Lebensdauer der Inner-Valenz-ionisierten $\text{Ne}(2s^{-1})$ -Zustände von 6 ± 1 fs ermittelt. Wegen der beschränkten experimentellen Auflösung von 20–30 meV konnte für die peripheren Neon-Atome der Cluster lediglich eine untere Schranke für die Lebensdauer von 30 fs ermittelt werden. Diese experimentellen Resultate sind in guter Übereinstimmung mit den Vorhersagen der vorliegenden theoretischen Studie [129]. Eine ausführlichere Diskussion zum experimentellen Nachweis des elektronischen Zerfalls Inner-Valenz-ionisierter Neon-Cluster folgt in Kapitel 4.6.

4.4 Energie- und Elektrontransfer-vermittelte elektronische Zerfallsprozesse in van-der-Waals-Heteroclustern: das NeAr-Dimer

Mit der ausführlichen Betrachtung kleiner Ne_n -Cluster beschränkt sich die bisherige Diskussion der elektronischen Zerfallsprozesse Inner-Valenz-ionisierter van-der-Waals-Cluster auf Systeme mit äquivalenten Monomereinheiten. Diese Betrachtungen sollen im folgenden auf van-der-Waals-Cluster mit nichtäquivalenten Monomereinheiten ausgeweitet werden [132]. Auf Grund seiner vergleichsweise einfachen Struktur wurde das NeAr-Dimer als besonders geeignetes exemplarisches Studienobjekt gewählt. Die strukturelle Verwandtschaft des NeAr-Dimers mit dem Ne_2 -Dimer— ein Neon-Atom wird durch das homologe Argon-Atom ersetzt— ermöglicht darüber hinaus einen direkten Vergleich des elektronischen Zerfalls in beiden Systemen. Primäres Ziel der Betrachtung des NeAr-Dimers ist das Herausarbeiten grundlegender Prinzipien; die Ergebnisse lassen sich dann leicht auf andere nicht-homogene, schwach gebundene Systeme übertragen. Als weiteres, strukturell komplexeres Beispiel eines nicht-homogenen schwach gebundenen Systems soll im anschließenden Kapitel 4.5 das NeCO-System diskutiert und im Detail analysiert werden.

Den methodischen Ausgangspunkt für die Untersuchung der aus der Inner-Valenz-Ionisierung des NeAr-Dimers resultierenden elektronischen Zerfallsprozesse bildet die Analyse der elektronischen Struktur und energetischen Lage der relevanten Zustände. Zunächst wird die Situation ausgehend von der Struktur am Potentialminimum der neutralen Grundzustandsfläche des NeAr-Dimers betrachtet. Als Heterodimer besitzt der NeAr-Cluster eine lineare $C_{\infty v}$ -symmetrische Struktur. Das Potentialminimum der Grundzustandsfläche liegt bei einem Kern- bzw. Monomerabstand von ca. 3.5 Å; die Bindungsenergie des schwach gebundenen van-der-Waals-Clusters beträgt im neutralen Grundzustand ca. 5 meV [156].

Abbildung 4.13 zeigt das Valenz-Ionisierungsspektrum (IP) und die energetische Lage der dikationischen Zustände (DIP) des NeAr-Dimers. Das Valenz-Ionisierungsspektrum wurde mittels ADC(3)/1p-GF-Verfahren berechnet. Die Berechnung der Doppelionisierungspotentiale und dikationischen Zustände erfolgte mittels ADC(2)/2p-GF-Verfahren. Für beide Berechnungen wurde der 6-311++G(3df,3pd)-Basissatz [157, 158] verwendet.

Auf Grund der äußerst schwachen van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den beiden Edelgasatomen kann das Valenz-Ionisierungsspektrum des NeAr-Dimers in guter Näherung als einfache Überlagerung der Valenz-Ionisierungsspektren der beiden isolierten Atome betrachtet werden. So lässt sich— abgesehen von kleinen energetischen Aufspaltungen einzelner Spektrallinien auf Grund der symmetrierniedrigenden Wechselwirkung zwischen den atomaren Monomereinheiten— jede Linie im Ionisierungsspektrum des NeAr-Dimers der entsprechenden atomaren Spektrallinie zuordnen. Die durch Entfernung je eines Elektrons

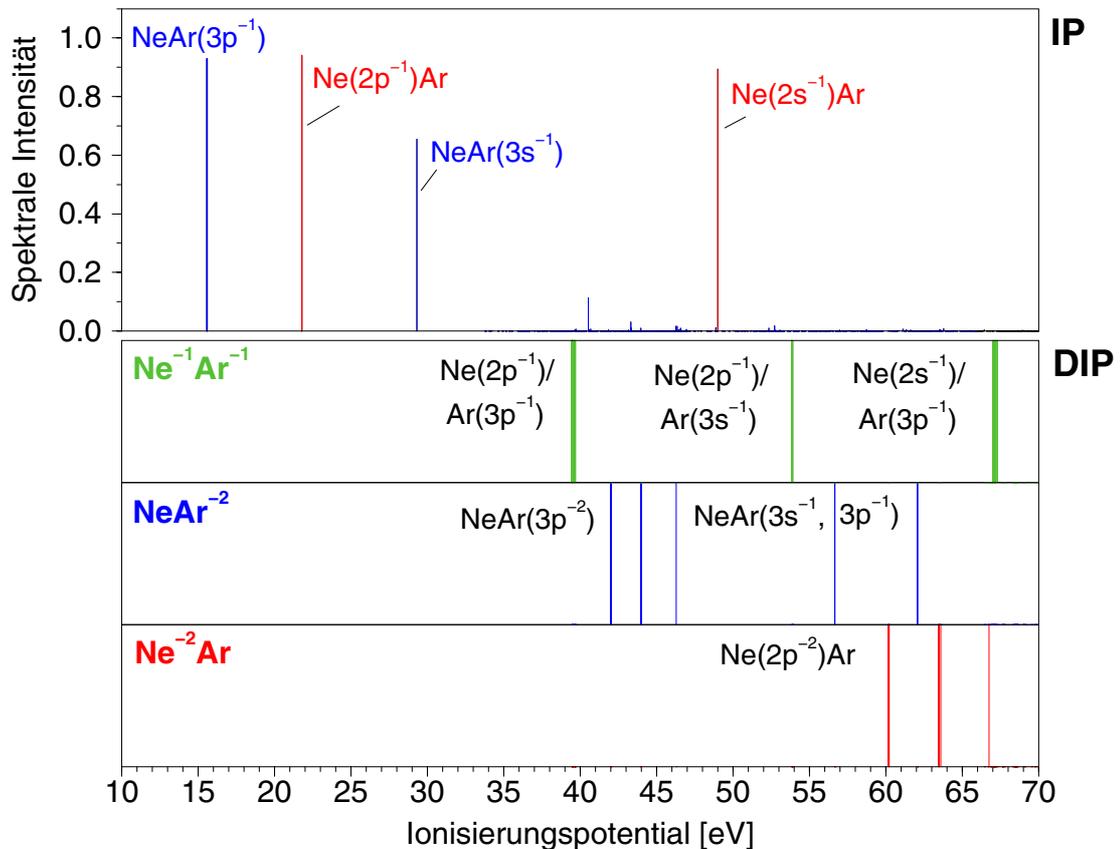


Abbildung 4.13: Berechnetes Valenz-Ionisierungsspektrum (IP) und Doppelionisierungspotentiale (DIP) der Übergänge zu den Valenz-dikationischen Zuständen des NeAr-Dimers. Die dikationischen Zustände wurden mittels $2h$ -Populationsanalyse entsprechend der räumlichen Lochladungsverteilung als $\text{Ne}^{-1}\text{Ar}^{-1}$ -two-site-, NeAr^{-2} -one-site-, bzw. Ne^{-2}Ar -one-site-Zustände klassifiziert.

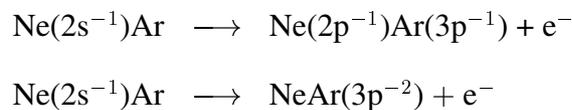
vom NeAr-Dimer resultierenden Löcher und zugehörigen Lochladungen sind jeweils an einem der beiden atomaren Zentren lokalisiert. Diese ausgeprägte Loch-Lokalisierung konnte im Rahmen einer Loch-Populationsanalyse (siehe Kapitel 3.4.1) der resultierenden kationischen Zustände eindeutig nachgewiesen werden. Wie bereits bei den Ne_n -Clustern stellt der einfache Ansatz einer Beschreibung der elektronischen Struktur des Vielteilchensystems im Rahmen des Bilds unabhängiger Elektronen eine gute Ausgangsbasis zur Beschreibung des gesamten Valenz-Ionisierungsspektrums des NeAr-Dimers dar. So lässt sich jedem der im neutralen Grundzustand besetzten Orbitale des NeAr-Dimers eine Hauptlinie im Ionisierungsspektrum eindeutig zuordnen. Die aus dem Ionisierungsprozess resultierenden kationischen Zustände lassen sich dementsprechend in guter Näherung als $1h$ -Konfigurationen bezüglich Hartree-Fock-Determinante des neutralen Grundzustandssystems beschreiben. Der äußere Valenzbereich des NeAr-Ionisierungsspektrums mit Ionisierungspotentialen im Bereich von ca. 10–25 eV besteht aus zwei jeweils sehr schmalen Liniengruppen. Die-

se Liniengruppen resultieren aus den Übergängen zu den kationischen $\text{NeAr}(3p^{-1})$ - bzw. $\text{Ne}(2p^{-1})\text{Ar}$ -Zuständen. Auf Grund der $C_{\infty v}$ -Symmetrie des NeAr -Dimers setzen sich beide Liniengruppen jeweils aus den Übergängen zu einem total-symmetrischen und einem energetisch entarteten kationischen Zustand zusammen. Der innere Valenzbereich des Ionisierungsspektrums mit Ionisierungspotentialen im Bereich von ca. 25–60 eV besteht aus zwei Hauptlinien mit hoher spektraler Intensität— der $\text{NeAr}(3s^{-1})$ -Linie ($\text{IP} \approx 30$ eV) und der $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}$ -Linie ($\text{IP} \approx 50$ eV)— sowie einer zusätzlichen Serie von Satellitenlinien geringer spektraler Intensität bei Ionisierungspotentialen oberhalb einer Schwelle von ca. 40 eV. Die beobachtete Satellitenstruktur des NeAr -Ionisierungsspektrums findet sich auch im Valenz-Ionisierungsspektrum des isolierten Argon-Atoms. Sie resultiert überwiegend aus lokalen Anregungen nach $3s$ -Ionisierung des Argon-Atoms (siehe Diskussion an späterer Stelle). Die $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}$ -Hauptlinie zeigt dagegen keine vergleichbare Satellitenstruktur. Der Grund für die fehlende Satellitenstruktur nach $2s$ -Ionisierung des Neon-Atoms liegt in den im Vergleich zum Argon-Atom deutlich höheren Anregungsenergien des Neon-Atoms. Dadurch ist die für die Bildung von Satellitenlinien verantwortliche Konfigurationswechselwirkung zwischen der $\text{Ne}(2s^{-1})-1h$ -Konfiguration und den angeregten, lokalen $2h1p$ -Konfigurationen deutlich schwächer ausgeprägt als im Fall des Argon-Atoms.

Zur Klärung der energetischen Voraussetzungen eines elektronischen Zerfalls der Inner-Valenz-ionisierten Zustände des NeAr -Dimers sollen im folgenden die relativen energetischen Lagen der berechneten kationischen und dikationischen Zustände näher betrachtet werden (siehe Abb. 4.13). Auf Grund der mittels $2h$ -Populationsanalyse (siehe Kapitel 1.4.2) detektierten ausgeprägten Lokalisierung der beiden Lochladungen lassen sich die berechneten Valenz-dikationischen Zustände des NeAr -Dimers in drei Gruppen mit jeweils charakteristischem Loch-Lokalisierungsmuster einteilen. In den dikationischen Zuständen der ersten beiden Gruppen sind beide Lochladungen jeweils vollständig an einem der beiden Monomere lokalisiert. Die Zustände werden entsprechend als Ne^{-2}Ar - bzw. NeAr^{-2} -*one-site*-Zustände klassifiziert. Dagegen sind die beiden Lochladungen in der dritten Zustandsgruppe über beide atomare Monomereinheiten verteilt, wobei jedes Monomer eine Lochladung besitzt. Die dikationischen Zustände der dritten Gruppe werden als $\text{Ne}^{-1}\text{Ar}^{-1}$ -*two-site*-Zustände klassifiziert. In Analogie zur Situation bei den kationischen Zuständen ähneln auch die dikationischen *one-site*-Zustände des NeAr -Dimers den entsprechenden dikationischen Zuständen der isolierten atomaren Monomere. Die stark unterschiedlichen Ionisierungspotentiale der beiden Edelgasatome äußern sich in energetisch stark gegeneinander verschobenen Positionen der entsprechenden dikationischen *one-site*-Zustände. So findet sich die Doppelionisierungsschwelle der NeAr^{-2} -Zustände bei einem Doppelionisierungspotential von ca. 42 eV, während die Doppelionisierungsschwelle der Ne^{-2}Ar -Zustände bei einem Wert von ca. 60 eV liegt. Die relativ geringfügigen energetischen Verschiebungen der dikationischen *one-site*-Zustände des NeAr -Dimers gegenüber den entsprechenden atomaren Zuständen resultieren aus der stabilisierenden Wechselwirkung der beiden Lochladungen eines atomaren Monomers mit der Elektronenverteilung des neutralen Nachbarmonomers. Im

Gegensatz zu den dikationischen *one-site*-Zuständen mit ausgeprägt atomarem Charakter, ist die Existenz von dikationischen *two-site*-Zuständen eine charakteristische Eigenschaft des schwach gebundenen Dimers. Auf Grund der stark reduzierten Coulomb-Abstoßung der beiden räumlich getrennten Lochladungen besitzen die dikationischen *two-site*-Zustände eine im Vergleich zu den *one-site*-Zuständen deutlich zu niedrigeren Energien verschobene Doppelionisierungsschwelle von ca. 39 eV.

Welche Konsequenzen ergeben sich aus den berechneten energetischen Lagen und räumlichen Lochladungsverteilungen der Valenz-dikationischen Zustände für die Relaxation der Inner-Valenz-ionisierten Zustände des NeAr-Dimers? Der aus der Entfernung eines Ne $2s$ -Elektrons resultierende Inner-Valenz-kationische Ne($2s^{-1}$)Ar-Zustand ist eine elektronische Resonanz. Für seinen elektronischen Zerfall stehen zwei Arten dikationischer Endzustände energetisch zur Verfügung. In Analogie zur Situation im Ne $_2$ -Dimer liegen auch im NeAr-Dimer dikationische *two-site*-Zustände— in diesem Fall die Ne($2p^{-1}$)Ar($3p^{-1}$)-Zustände— energetisch unterhalb des Inner-Valenz-kationischen Zustands mit einem Loch in der Ne $2s$ -Schale. Ein elektronischer Zerfall nach dem ICD-Mechanismus ist somit auch im NeAr-Dimer energetisch möglich. Während die dikationischen *two-site*-Zustände in den homogenen Ne $_n$ -Clustern die einzigen energetisch verfügbaren Endzustände eines elektronischen Zerfalls der Inner-Valenz-kationischen Zustände bilden, ist die Situation im NeAr-Dimer jedoch komplexer. Auf Grund der stark unterschiedlichen elektronischen Struktur der beiden Monomere im NeAr-Dimer liegen auch die NeAr($3p^{-2}$)-*one-site*-Zustände energetisch unterhalb des Inner-Valenz-kationischen Ne($2s^{-1}$)Ar-Zustands. Die Doppelionisierungsschwelle zur Entfernung von zwei Elektronen aus der äußeren Valenz des Argon-Atoms ist niedriger als das Ionisierungspotential des Ne $2s$ -Elektrons. Die aus der energetischen Betrachtung resultierenden elektronischen Zerfallsmöglichkeiten des Inner-Valenz-kationischen Ne($2s^{-1}$)Ar-Zustands lassen sich in folgendem Schema zusammenfassen:



Im Gegensatz zum Inner-Valenz-kationischen Ne($2s^{-1}$)Ar-Zustand ist der aus der Entfernung eines Ar $3s$ -Elektrons resultierende NeAr($3s^{-1}$)-Zustand stabil gegenüber elektronischem Zerfall. Die Doppelionisierungsschwelle des NeAr-Dimers liegt mit einem Wert von ca. 39 eV deutlich über dem Ionisierungspotential ($\text{IP} \approx 30$ eV) des NeAr($3s^{-1}$)-Zustands. Der Grund für das relativ niedrige Ionisierungspotential des NeAr($3s^{-1}$)-Zustands liegt in der im Vergleich zu den Inner-Valenz- $2s$ -Elektronen von Elementen der 2. Periode (Neon) schwächeren Bindungsenergie der Inner-Valenz- $3s$ -Elektronen von Elementen der 3. Periode (Argon).

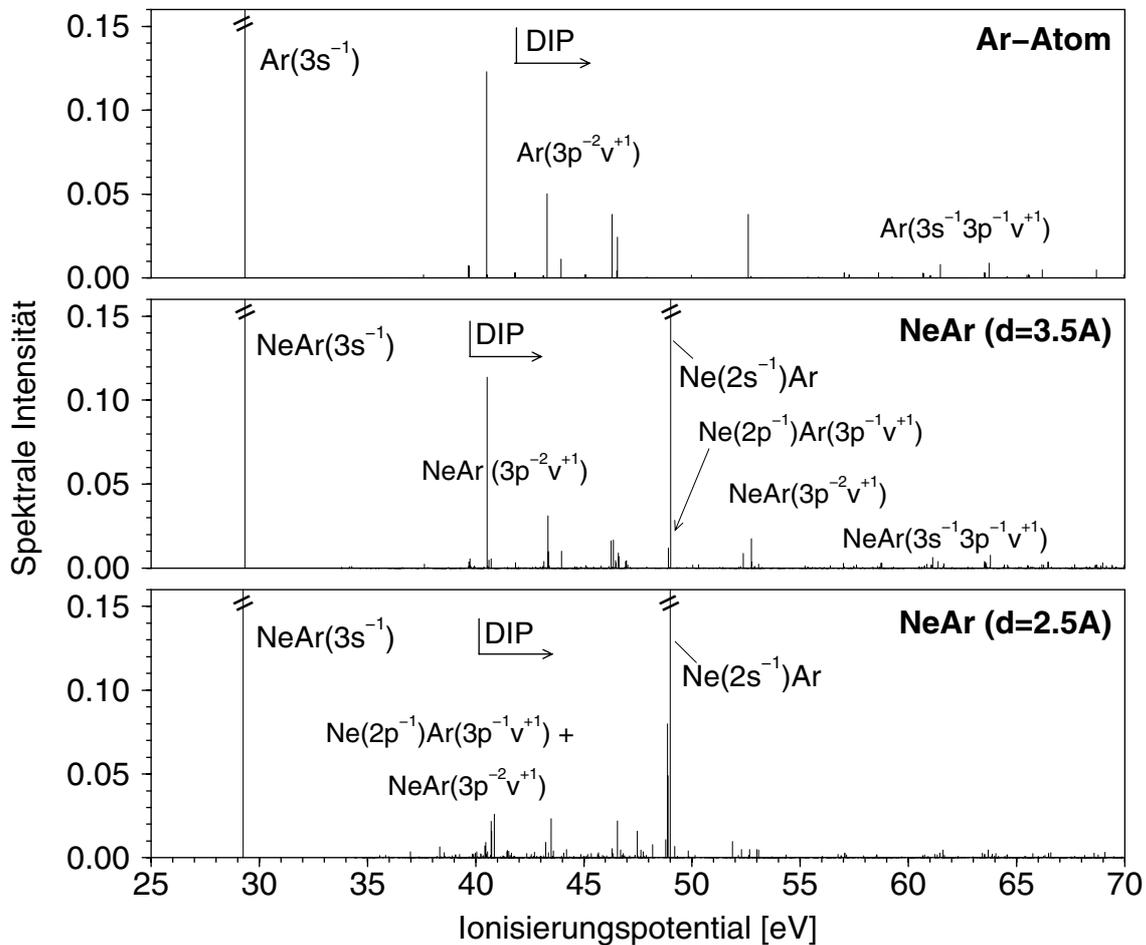


Abbildung 4.14: Satellitenstruktur im inneren Valenzbereich des NeAr-Ionisierungsspektrums bei einer Ionisierung ausgehend vom Potentialminimum des neutralen NeAr-Grundzustands ($d=3.5 \text{ \AA}$), sowie bei einem um 1 \AA verkürzten Monomerabstand im Vergleich mit dem inneren Valenzbereich des atomaren Argon-Ionisierungsspektrums. Die kationischen Zustände oberhalb der Doppelionierungsschwelle (DIP) sind elektronische Resonanzen

Bevor im folgenden der elektronische Zerfall des Inner-Valenz-kationischen $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}$ -Zustands im Detail analysiert wird, soll zunächst noch ein Blick auf die bereits erwähnte Satellitenstruktur im inneren Valenzbereich des NeAr-Ionisierungsspektrums geworfen werden. Abbildung 4.14 zeigt den inneren Valenzbereich des NeAr-Ionisierungsspektrums für zwei unterschiedliche Monomerabstände— dem Abstand am Potentialminimum der neutralen Grundzustandsfläche ($d=3.5 \text{ \AA}$) und einem um 1 \AA verkürzten Monomerabstand ($d=2.5 \text{ \AA}$)— im Vergleich mit der Situation im isolierten Argon-Atom. Die Struktur der Satellitenlinien des NeAr-Ionisierungsspektrums ($d=3.5 \text{ \AA}$) im Energiebereich oberhalb 40 eV zeigt eine auffällige Ähnlichkeit zur Satellitenstruktur des atomaren Argon-Ionisierungsspektrums (siehe auch Ref. [159]). Dieser Hinweis auf den lokalen Charakter der betrachteten katio-

nischen Satellitenzustände bestätigt sich im Rahmen einer $(1h + 2h1p)$ -Populationsanalyse (siehe Kapitel 3.4.1). Danach resultiert die überwiegenden Mehrheit der Satellitenzustände aus einer Ionisierung eines $Ar3p$ - bzw. $Ar3s$ -Elektrons mit zusätzlicher lokaler Anregung eines weiteren $Ar3p$ -Elektrons. Ein Vergleich der energetischen Lage der kationischen Satellitenzustände mit der Doppelionisierungsschwelle zeigt deutlich den Resonanzcharakter der meisten Satellitenzustände sowohl im NeAr-Dimer, als auch im isolierten Argon-Atom (siehe Abb. 4.13). Die beobachtete zusätzliche Aufspaltung der Satellitenlinien im NeAr-Ionisierungsspektrum gegenüber dem Spektrum des isolierten Argon-Atoms ist eine direkte Folge der verstärkten Konfigurationswechselwirkung der $Ar3s^{-1}1h$ -Konfiguration mit angeregten $2h1p$ -Konfigurationen. Diese verstärkte Konfigurationswechselwirkung resultiert einerseits aus der Erniedrigung der Symmetrie bei Übergang vom Argon-Atom zum NeAr-Dimer, andererseits aus der Absenkung der Doppelionisierungsschwelle und der dadurch induzierten verstärkten Kopplung der $Ar3s^{-1}1h$ -Konfiguration an das Zerfallskontinuum. Eine auffällige Änderung der Satellitenstruktur des NeAr-Ionisierungsspektrums beobachtet man bei einer Verkürzung des Monomerabstands auf 2.5 \AA (siehe Abb. 4.13). Es zeigt sich eine signifikante Erhöhung der Zustandsdichte, wobei die entsprechenden spektralen Übergänge in Form von charakteristischen Linienbündeln um die Positionen der Satellitenlinien im NeAr-Dimer-Spektrum mit einem Monomerabstand von 3.5 \AA auftreten. Mit der Verringerung des Monomerabstands erfolgt auch eine drastische Änderung des Charakters der Satellitenzustände von lokalen Ar^+ -Anregungen zu delokalisierten Anregungen mit vergleichbaren Beiträgen an beiden atomaren Zentren des NeAr-Dimers. Diese Beobachtung ist eine Folge der verstärkten *interatomaren* Kopplung zwischen den beiden schwach gebundenen Monomeren. Dabei findet eine Kopplung der jeweils an einer der beiden Monomereinheiten lokalisierten $1h$ -Konfigurationen an angeregte, nicht-lokale $2h1p$ -Konfigurationen mit Anregungsbeitrag vom Nachbarmonomer statt. Befindet sich die betrachtete $1h$ -Konfiguration im Zerfallskontinuum, so beschreibt diese Art von *interatomarer* Kopplung den *Energietransfer* eines ICD-Prozesses. Ein entsprechender *interatomarer Energietransferprozess* ohne elektronischen Zerfall wurde von Thissen et al. bei einer experimentellen Studie von elektronisch gebundenen Zuständen in Argon-, Krypton- und Xenon-Clustern beobachtet [117]. Erwähnenswert ist das Auftreten einer relativ dichten, schmalen Liniengruppe um den $Ne(2s^{-1})Ar$ -Übergang des NeAr-Ionisierungsspektrums mit verkürztem Monomerabstand. In Analogie zur Situation in den schwach gebundenen H-verbrückten Molekülclustern kann das Auftreten eines Linienbündels als Signatur des elektronischen Zerfalls des durch den spektralen Übergang populierte $Ne(2s^{-1})Ar$ -Resonanzzustands betrachtet werden. Die entsprechende diskretisierte Zerfallsverteilung kann im Fall des NeAr-Dimers mit einem Monomerabstand von 3.5 \AA auf Grund ihrer geringen Breite nicht aufgelöst werden. Eine analoge Situation wurde bereits bei der Analyse des elektronischen Zerfalls der Inner-Valenz-ionisierten Ne_n -Cluster beobachtet (siehe Kapitel 4.2 und 4.3).

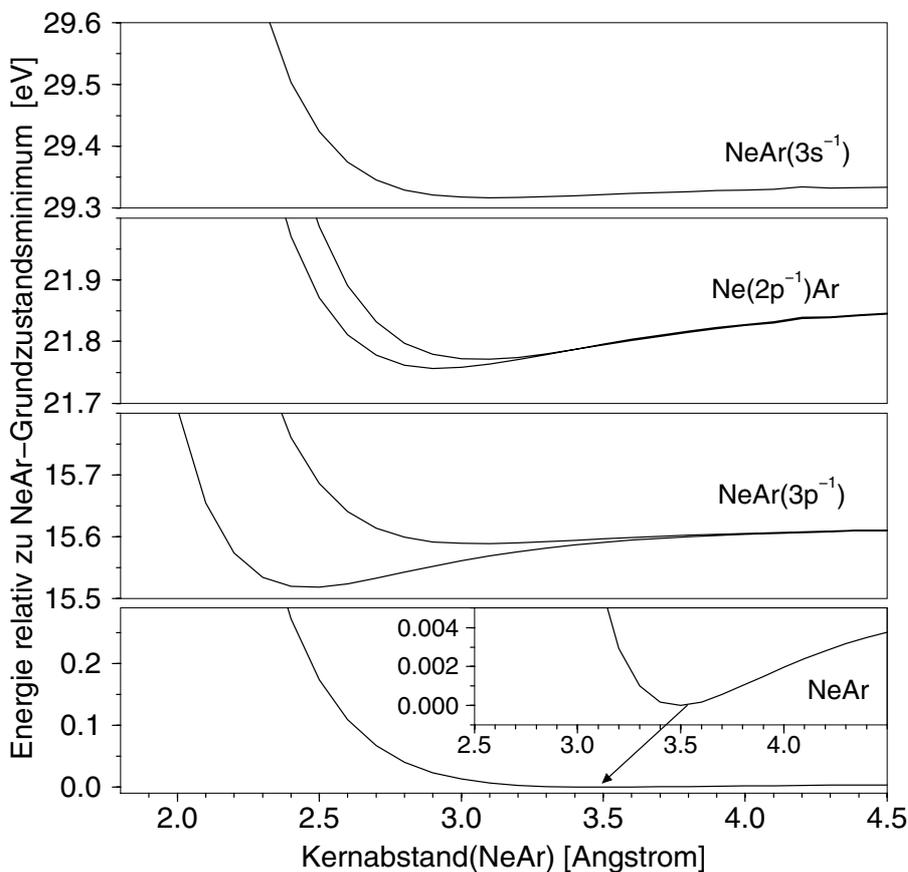
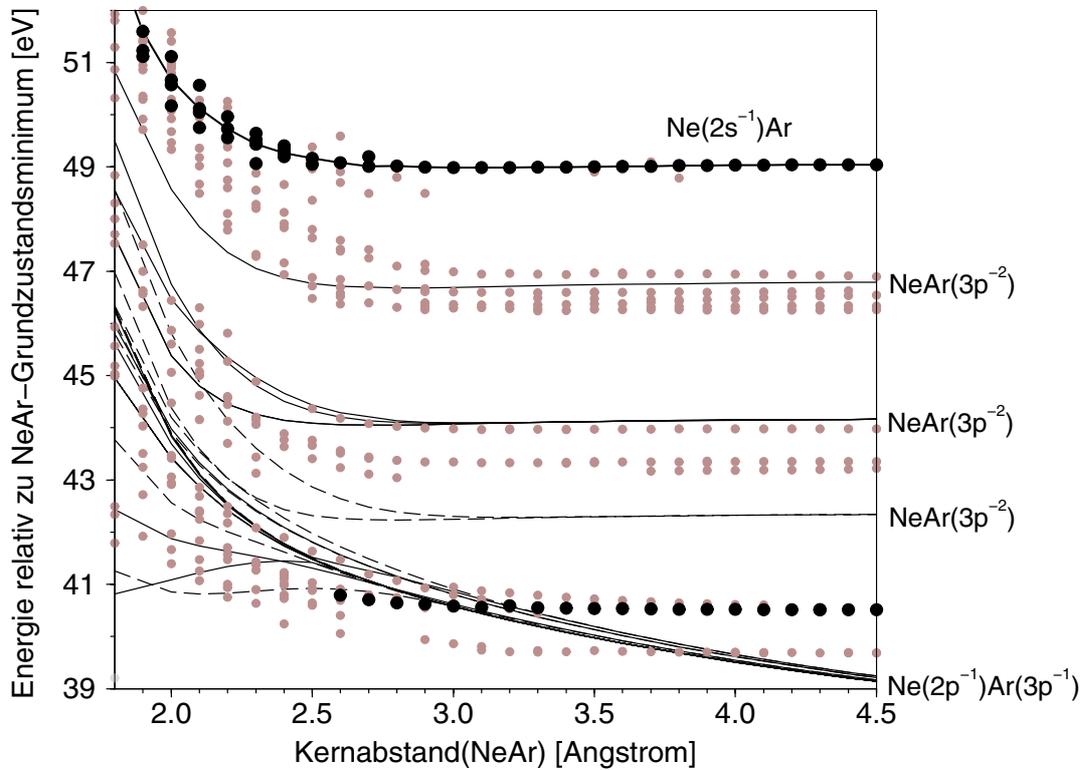


Abbildung 4.15: Berechnete Potentialflächen der Valenz-kationischen und -dikationischen Zustände des NeAr-Dimers. Die Potentialfläche des neutralen NeAr-Grundzustands wurde aus *ab-initio* Literaturdaten entnommen [156].

Im folgenden soll der elektronische Zerfall des Inner-Valenz-kationischen $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}$ -Zustands näher analysiert werden. Einen detaillierteren Einblick in die Natur der am Zerfallsprozess beteiligten Zustände erlaubt die Betrachtung der entsprechenden Potentialflächen. Abbildung 4.15 zeigt die berechneten Potentialflächen der Valenz-kationischen und -dikationischen Zustände, sowie die aus *ab-initio* Literaturdaten entnommene Potentialfläche des neutralen NeAr-Grundzustands [156]. Zur Ermittlung der kationischen und dikationischen Potentialflächen wurden die für unterschiedliche Monomerabstände mittels ADC-Greensfunktionsverfahren berechneten Ionisierungs- bzw. Doppelionisierungspotentiale zur Energie des neutralen Grundzustands addiert. Die Potentialfläche des neutralen NeAr-Grundzustands selbst weist ein äußerst flaches Potentialminimum mit einer Dissoziationsenergie von ca. 5 meV bei einem Monomerabstand von ca. 3.5 Å auf. Im niederenergetischen Bereich von ca. 15–30 eV oberhalb des Potentialminimums der NeAr-Grundzustandsfläche finden sich die Potentialflächen der insgesamt vier kationischen $\text{NeAr}(3p^{-1})$ - und $\text{Ne}(2p^{-1})\text{Ar}$ -Zustände mit Löchern in der äußeren Valenzschale, sowie die Potentialfläche des Inner-Valenz-kationischen $\text{NeAr}(3s^{-1})$ -Zustands. Im Vergleich zum äußerst flachen Potentialminimum der NeAr-Grundzustandsfläche besitzen die Valenz-kationischen-Potentialflächen deutlich ausgeprägte Potentialminima bei Monomerabständen im Bereich von ca. 2.5–2.9 Å. Die Dissoziationsenergien dieser Valenz-kationischen Zustände liegen zwischen 0.02 und 0.1 eV. Diese deutliche Erhöhung der Dissoziationsenergie der Valenz-kationischen Zustände gegenüber dem nur auf Grund der schwachen van-der-Waals-Wechselwirkung gebundenen neutralen NeAr-Grundzustand ist charakteristisch für schwach gebundene Systeme mit geschlossenschaligen Monomereinheiten.

Der obere Teil von Abbildung 4.15 zeigt die von den bisher betrachteten niederenergetischen kationischen $\text{NeAr}(3p^{-1})$ -, $\text{Ne}(2p^{-1})\text{Ar}$ - und $\text{NeAr}(3s^{-1})$ -Potentialflächen durch eine Energielücke von ca. 10 eV deutlich getrennte Potentialfläche des Inner-Valenz-kationischen $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}$ -Zustands. Durch Vergleich der relativen Lage der $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}$ -Potentialfläche mit den ebenfalls berechneten Valenz-dikationischen Potentialflächen zeigt sich, dass die $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}$ -Potentialfläche— im Gegensatz zu den $\text{NeAr}(3p^{-1})$ -, $\text{Ne}(2p^{-1})\text{Ar}$ - und $\text{NeAr}(3s^{-1})$ -Potentialflächen— für alle betrachteten Monomerabstände energetisch deutlich oberhalb der Doppelionisierungsschwelle liegt. Der $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}$ -Zustand mit einem Loch in der inneren Valenz des Neon-Atoms ist somit für alle betrachteten Monomerabstände eine elektronische Resonanz. Die berechnete $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}$ -Potentialfläche zeigt einen über weite Abstandsbereiche relativ flachen Verlauf mit einem Potentialminimum bei einem Monomerabstand von ca. 2.9 Å und einer zugehörigen Dissoziationsenergie von ca. 0.07 eV. Der Resonanzcharakter des $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}$ -Zustands schlägt sich bei der *ab-initio* Berechnung der Ionisierungspotentiale unter Verwendung eines diskreten, endlichen Basissatzes für kleine Monomerabstände im Auftreten einer charakteristischen dichten Zustandsverteilung nieder. Die $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}$ -Potentialfläche wurde entsprechend durch Verbindung der Schwerpunkte der bei den einzelnen Monomerabständen auftretenden Zustandsverteilungen ermittelt. Zusätz-

lich zur Inner-Valenz-kationischen $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}$ -Potentialfläche zeigt Abbildung 4.15 eine Serie von kationischen Rydbergzuständen. Selektiert wurden dabei Zustände die im Rahmen eines Photoionisierungsprozesses bevorzugt populiert werden, d.h. mit relativ großen $1h$ -Konfigurationsbeiträgen. Die für relativ große bis moderate Monomerabstände als lokale Ar^+ -Anregungen charakterisierbaren Rydbergzustände wurden bereits im Rahmen der Diskussion von Abb. 4.14 behandelt. Es zeigt sich, dass ein großer Teil der berechneten kationischen Rydbergzustände ebenfalls über einen weiten Bereich von Monomerabständen elektronische Resonanzen sind.

Bei der Betrachtung der berechneten dikationischen Potentialflächen in Abbildung 4.14 zeigt sich sehr schön der unterschiedliche Charakter der energetisch verfügbaren Endzustände eines elektronischen Zerfalls des Inner-Valenz-kationischen $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}$ -Zustands. Auf Grund der Coulomb-Abstoßung der beiden an unterschiedlichen Monomereinheiten lokalisierten Lochladungen zeigen die Potentialflächen der dikationischen $\text{Ne}(2p^{-1})\text{Ar}(3p^{-1})$ -*two-site*-Zustände über weite Abstandsbereiche R der Monomere einen $1/R$ -Verlauf. Lediglich im Bereich sehr kurzer Monomerabstände ($R < 1.8 \text{ \AA}$) weisen die niedrigliegenden dikationischen *two-site*-Zustände eine ausgeprägte Coulombbarriere auf. Die entsprechenden dikationischen Zustände sind somit metastabil gegenüber einer Fragmentierung in $\text{Ne}^+ + \text{Ar}^+$ [160, 161]. Als weitere energetisch verfügbare Endzustände für den elektronischen Zerfall des $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}$ -Zustands stehen die dikationischen $\text{NeAr}(3p^{-2})$ -*one-site*-Zustände zur Verfügung. Im Gegensatz zum dominierenden $1/R$ -Verlauf der dicht liegenden $\text{Ne}(2p^{-1})\text{Ar}(3p^{-1})$ -*two-site*-Zustände besitzen die Potentialflächen der $\text{NeAr}(3p^{-2})$ -*one-site*-Zustände jeweils einen über weite Abstandsbereiche flachen Verlauf mit einem ausgeprägten Potentialminimum. Der Kurvenverlauf der $\text{NeAr}(3p^{-2})$ -*one-site*-Potentialflächen ist dem Verlauf der Inner-Valenz-kationischen $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}$ -Potentialfläche sehr ähnlich. Die Minima der dikationischen $\text{NeAr}(3p^{-2})$ -Potentialflächen liegen bei Monomerabständen im Bereich von ca. 2.5–3.1 Å ; die Dissoziationsenergien betragen ca. 0.05–0.15 eV. Auf Grund der gewählten Energieskala sind die Minima der dikationischen $\text{NeAr}(3p^{-2})$ -Potentialflächen in Abb. 4.14 nicht erkennbar. Der charakteristische Kurvenverlauf einer repräsentativen $\text{NeAr}(3p^{-2})$ -Potentialfläche kann jedoch in Abb. 4.19 in vergrößerter Darstellung betrachtet werden. Die energetische Aufspaltung der $\text{NeAr}(3p^{-2})$ -Potentialflächen in drei Gruppen mit Energiedifferenzen im Bereich von ca. 2–3 eV lassen sich durch das unterschiedliche Ausmaß der Wechselwirkung zwischen den beiden am Argon-Atom lokalisierten Lochladungen erklären. Dabei hängt die Stärke der Wechselwirkung von der relativen Orientierung der Spins der beiden entfernten Elektronen ab. Insgesamt zeigen die berechneten Valenz-dikationischen Potentialflächen des NeAr -Dimers einen für schwach gebundene van-der-Waals-Dimere charakteristischen Kurvenverlauf. Dies zeigt u.a. der Vergleich der hier erstmals berechneten Valenz-dikationischen Potentialflächen des NeAr -Dimers mit den entsprechenden publizierten *ab-initio* Potentialflächen des Ar_2 -Clusters [162]. Auf Grund der unterschiedlichen energetischen Lage und des stark abweichenden Potentialverlaufs lassen sich die Beiträge der potentiellen dikationischen *one-site*-Endzustände zum elektroni-

schen Zerfall des $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}$ -Zustands von den Beiträgen der *two-site*-Endzustände klar unterscheiden. So liegt die Energie des emittierten Zerfallselektrons bei einem elektronischen Zerfall des $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}$ -Zustands in die relativ dicht liegenden dikationischen *two-site*-Zustände im Bereich von ca. 10 eV. Der elektronische Zerfall des $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}$ -Zustands in die energetisch deutlich voneinander separierten $\text{NeAr}(3p^{-2})$ -*one-site*-Zustände führt dagegen zur Emission von Zerfallselektronen im Energiebereich zwischen ca. 3–6 eV.

Nach Klärung der energetischen Voraussetzungen soll nun im folgenden der elektronische Zerfall des Inner-Valenz-kationischen $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}$ -Zustands näher analysiert werden. Dabei stellt sich vor allem die Frage nach der Effizienz des Zerfalls, sowie der relativen Bedeutung der beiden Zerfallsvarianten mit dikationischen $\text{Ne}(2p^{-1})\text{Ar}(3p^{-1})$ -*two-site*- bzw. $\text{NeAr}(3p^{-2})$ -*one-site*-Endzuständen. Den methodischen Ausgangspunkt der Betrachtungen bildet— wie bereits bei der Untersuchung des elektronischen Zerfalls in den kleinen Inner-Valenz-ionisierten Ne_n -Clustern— die Analyse der für die Effizienz des Zerfalls verantwortlichen Kopplungsmatrixelemente $V_{\text{ov}_1, \text{ov}_2[\text{iv}, \text{k}]}$ (siehe Gleichung 3.22).

Zunächst soll die Kopplungssituation zwischen dem Inner-Valenz-kationischen $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}$ -Zustand und den zur Population der dikationischen $\text{Ne}(2p^{-1})\text{Ar}(3p^{-1})$ -*two-site*-Zustände führenden Zerfallskanälen betrachtet werden. In diesem Fall beschreiben die beiden Komponenten des Kopplungsmatrixelements $V_{\text{ov}_1, \text{ov}_2[\text{iv}, \text{k}]}$ unterschiedliche physikalische Prozesse. Der direkte Term $V_{\text{ov}_1, \text{ov}_2, \text{iv}, \text{k}}$ beschreibt einen Prozess, bei dem das ursprüngliche Loch (iv) in der inneren Valenz des Neon-Atoms durch ein Elektron (ov_1) aus der äußeren Valenz des Neon-Atoms aufgefüllt wird. Die dabei freiwerdende Überschussenergie wird durch einen *interatomaren Energietransfer* zum benachbarten Argon-Atom übertragen, wo sie zur Emission eines Elektrons (ov_2) aus der äußeren Valenz führt. Der Austauschterm $V_{\text{ov}_1, \text{ov}_2, \text{k}, \text{iv}}$ des Kopplungsmatrixelements dagegen beschreibt einen Prozess, bei dem das ursprüngliche Loch (iv) in der inneren Valenz des Neon-Atoms durch ein Elektron (ov_2) aus der äußeren Valenz des benachbarten Argon-Atoms aufgefüllt wird. Die Überschussenergie dieses Prozesses wird durch Emission eines Elektrons (ov_1) aus der äußeren Valenz des Neon-Atoms abgeführt. Im Gegensatz zum direkten Term des Kopplungsmatrixelements beinhaltet der Austauschterm einen *interatomaren Elektrontransfer* vom Argon- zum Neon-Atom. Auf Grund der ausgeprägten Lokalisierung der am Kopplungsprozess beteiligten Orbitale bzw. Einteilchenzustände erwartet man für den elektronischen Zerfall des $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}$ -Zustands in die dikationischen $\text{Ne}(2p^{-1})\text{Ar}(3p^{-1})$ -*two-site*-Zustände einen dominierenden Beitrag des direkten Terms gegenüber dem Austauschterm. Die Dominanz des direkten Kopplungsterms ist eine Konsequenz des besseren Überlapps zwischen dem am Neon-Atom lokalisierten inneren Valenzloch (iv) und dem am selben Atom lokalisierten äußeren Valenzorbital (ov_1), gegenüber dem Überlapp des inneren Valenzlochs (iv) mit dem am Argon-Atom lokalisierten äußeren Valenzorbital (ov_2). Lediglich im Fall sehr kurzer Monomerabstände— d.h. mit zunehmendem Überlapp der an unterschiedlichen Monomereinheiten lokalisierten Einteilchenzustände— lässt sich ein signifikanter Beitrag des

Austauschterms zum elektronischen Zerfall des $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}$ -Zustands in die dikationischen $\text{Ne}(2p^{-1})\text{Ar}(3p^{-1})$ -*two-site*-Zustände erwarten. Der auf Grund dieser qualitativen Analyse als dominierend betrachtete direkte Kopplungsbeitrag zur elektronischen Zerfallsvariante mit einer Population der dikationischen $\text{Ne}(2p^{-1})\text{Ar}(3p^{-1})$ -*two-site*-Zustände ist im oberen Teil von Abbildung 4.16 schematisch dargestellt. Die hier diskutierte Variante des elektronischen Zerfallsprozesses entspricht formal dem an Hand zahlreicher Beispiele diskutierten ICD-Prozess schwach gebundener Cluster.

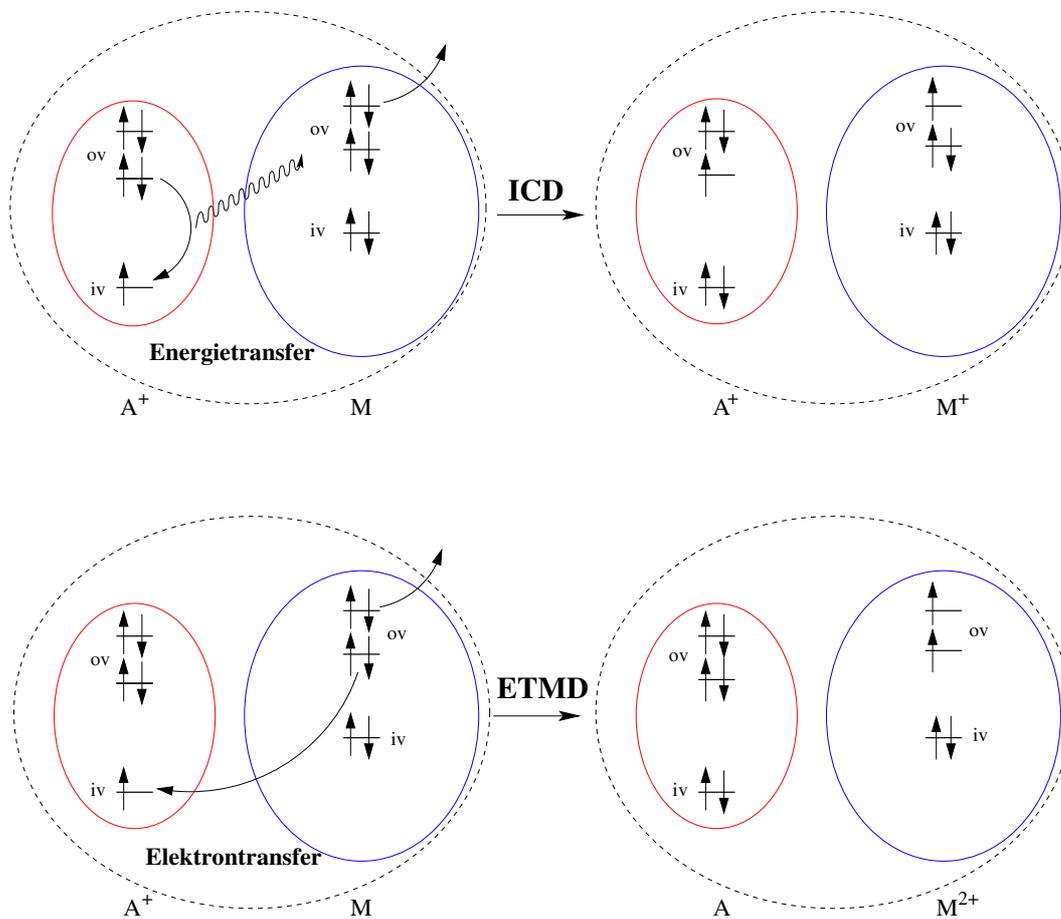


Abbildung 4.16: Schematische Darstellung der beiden Varianten des elektronischen Zerfalls eines Inner-Valenz-kationischen Zustands in einem Heterocluster AM. Dabei liegt das Inner-Valenz-Ionisierungspotential der Monomereinheit A (z.B. Neon-Atom) über der Doppelionisierungsschwelle der Monomereinheit M (z.B. Argon-Atom). Das obere Schema beschreibt den elektronischen Zerfall eines Inner-Valenz-ionisierten A^+M -Zustands nach dem ICD-Mechanismus (*interatomarer bzw. -molekularer Energietransfer*) in dikationische *two-site*-Zustände A^+M^+ ; das untere Schema beschreibt den elektronischen Zerfall des selben Inner-Valenz-ionisierten A^+M -Zustands nach dem ETMD-Mechanismus (*interatomarer bzw. -molekularer Elektrontransfer*) in dikationische *one-site*-Zustände AM^{2+} .

Bei der Betrachtung der Kopplungsmatrixelemente zwischen dem Inner-Valenz-kationischen $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}$ -Zustand und den zur Population der dikationischen $\text{NeAr}(3p^{-2})$ -*one-site*-Zustände führenden Zerfallskanälen zeigt sich eine vom oben diskutierten ICD-Prozess deutlich abweichende Situation. Während sich das ursprüngliche Loch (iv) in der inneren Valenz des Neon-Atoms befindet, sind beide Löcher (ov_1), (ov_2) der dikationischen Endzustände am benachbarten Argon-Atom lokalisiert. In dieser Situation beschreiben sowohl der direkte Term, als auch der Austauschterm des Kopplungsmatrixelements $V_{ov_1,ov_2[iv,k]}$ einen Prozess, bei dem das ursprüngliche Inner-Valenz Loch (iv) am Neon-Atom durch ein Elektron (ov_1) bzw. (ov_2) aus der äußeren Valenz des benachbarten Argon-Atoms aufgefüllt wird. Die dabei freiwerdende Überschussenergie führt zur Emission eines weiteren Elektrons (ov_2) bzw. (ov_1) aus der äußeren Valenz des Argon-Atoms. Bei dieser elektronischen Zerfallsvariante muss folglich *zwingend* ein *interatomarer Elektrontransfer* zwischen den benachbarten schwach gebundenen Monomereinheiten stattfinden. Zur Abgrenzung vom bisher betrachteten ICD-Prozess wird diese neuartige Zerfallsvariante als Elektrontransfer-vermittelter Zerfall (*electron transfer mediated decay* (ETMD)) bezeichnet. Eine schematische Darstellung findet sich im unteren Teil von Abbildung 4.16. Auf Grund des äußerst geringen Überlapps der am Argon-Atom lokalisierten äußeren Valenzelektronen (ov_1) bzw. (ov_2) mit dem am Neon-Atom lokalisierten Inner-Valenz-Loch (iv) lässt sich für den ETMD-Prozess bei moderaten bis großen Monomerabständen ein im Vergleich zum konkurrierenden ICD-Prozess nur geringer Beitrag zur Gesamteffizienz des elektronischen Zerfalls erwarten. Eine Verkürzung des Monomerabstands sollte entsprechend zu einer Erhöhung der Effizienz des ETMD-Prozesses führen. Als interessante Parallele zu dem hier diskutierten ETMD-Prozess erweist sich der bei der Analyse atomarer Stoßprozesse auftretende Transfer-Ionisierungsprozess (*transfer ionization process*) [163, 164]. Hierbei induziert ein hochenergetisches Projektil— üblicherweise He^+ — einen *Elektrontransfer* von einem atomaren oder molekularen Target M zum Projektil. Die Überschussenergie dieses Prozesses führt zur Emission eines zusätzlichen Elektrons vom Target. Als Endprodukt des Transfer-Ionisierungsprozesses erhält man somit eine neutrales He-Atom und ein dikationisches Target M^{2+} . Im Gegensatz zu dem hier betrachteten elektronischen Zerfall Inner-Valenz-ionisierter schwach gebundener Cluster erlaubt der Stoßprozess eines atomaren oder molekularen Targets mit dem He^+ -Projektil keinen ICD-Prozess, da am He-Atom kein geeignetes Elektron zum Auffüllen des ursprünglichen $\text{He}(1s^{-1})$ -Lochs verfügbar ist. Die für einen effizienten *Elektrontransfer* erforderlichen kurzen Kernabstände werden bei Stoßprozessen üblicherweise erreicht.

Nach der rein qualitativen Diskussion der für den elektronischen Zerfall des $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}$ -Zustands relevanten Kopplungsmatrixelemente soll im folgenden eine quantitative Analyse des Zerfallsprozesses durchgeführt werden. Hierbei soll vor allem der relative Beitrag der beiden Zerfallstypen ICD und ETMD zur gesamten Zerfallsbreite in Abhängigkeit vom Monomerabstand analysiert werden. Die Berechnung der individuellen Beiträge der einzelnen energetisch verfügbaren Zerfallskanäle zur gesamten Zerfallsbreite des $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}$ -

Zustands erfolgt mit dem in Kapitel 4.1 eingeführten und zur Berechnung der Zerfallsbreiten in den kleinen Ne_n -Clustern erfolgreich angewendeten Verfahren zur näherungsweise Auswertung von Gleichung 3.22. Abbildung 4.17 zeigt die für die näherungsweise Berechnung der Zerfallsbreiten maßgeblichen Energiespektren der $1h$ - und $2h1p$ -Konfigurationen exemplarisch am Gleichgewichtsabstand des neutralen NeAr -Dimers. Die kationischen $(\text{NeAr})^+$ -Zustände werden zur Auswertung von Gleichung 3.22 als $1h$ -Konfigurationen approximiert. Als Ausgangszustand des elektronischen Zerfalls wird dementsprechend die formal aus der Entfernung eines Elektrons aus dem $\text{Ne}2s$ -Orbital resultierende $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}-1h$ -Konfiguration angesetzt. Die $2h1p$ -Konfigurationen mit Energien oberhalb der Doppelionisierungsschwelle bilden eine diskrete Basis für die näherungsweise Beschreibung des Kontinuums der einzelnen verfügbaren $[(\text{NeAr})^{2+} + e^-]$ -Zerfallskanäle. Vervollständigt wird das Bild durch die Beschreibung der dikationischen Endzustände des elektronischen Zerfalls im Raum der $2h$ -Konfigurationen. Zur Ermittlung der individuellen Beiträge der beiden Zerfallsvarianten ICD und ETMD wird der $2h1p$ -Konfigurationsraum in zwei Unterräume aufgeteilt. Der eine Unterraum besteht aus $2h1p$ -Konfigurationen mit $\text{Ne}^+ \text{Ar}^+ \text{-two-site-}2h$ -Komponente. Diese Konfigurationen tragen ausschließlich zur Beschreibung des ICD-Zerfallskontinuums bei. Entsprechend liefert der Unterraum aus $2h1p$ -Konfigurationen mit $\text{NeAr}^{2+} \text{-one-site-}2h$ -Komponenten nur Beiträge zur Beschreibung des ETMD-Zerfallskontinuums. Das Zerfallskontinuum des elektronischen Zerfalls in einen dikationischen Endzustand ($2h$ -Konfiguration) wird jeweils durch diejenigen $2h1p$ -Konfigurationen mit einem zur spezifischen $2h$ -Konfiguration identischen $2h$ -Anteil aufgespannt. Eine Kontinuumsnäherung mit der erforderlichen korrekten Normierung erhält man aus den diskreten $2h1p$ -Konfigurationen mit Hilfe des Stieltjes-Chebyshev-Verfahrens (siehe Diskussion in Kapitel 4.1).

Abbildung 4.18 zeigt die aus der näherungsweise Auswertung von Gleichung 3.22 resultierenden Zerfallsbreiten für den Inner-Valenz-kationischen $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}$ -Zustand in Abhängigkeit vom Monomerabstand. Die gesamte Zerfallsbreite Γ wurde wie oben diskutiert in die Beiträge der ICD- und ETMD-Zerfallsvarianten aufgeteilt. Zur Bestimmung der Abhängigkeit der Zerfallsbreiten vom Monomerabstand wurden die Näherungsberechnungen auf der Basis der für die jeweiligen Monomerabstände berechneten Einteilchenzustände und -energien durchgeführt. Der untere Teil von Abbildung 4.18 zeigt die aus der Überlagerung der beiden Zerfallsvarianten ICD und ETMD resultierende Lebensdauer $\tau = \hbar/\Gamma$ des Inner-Valenz-kationischen $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}$ -Resonanzzustands in Abhängigkeit vom Monomerabstand. Es zeigt sich, dass der elektronische Zerfall des $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}$ -Zustands auf einer sehr schnellen Zeitskala vergleichbar der Zeitskala des elektronischen Zerfalls in den Ne_n -Clustern stattfindet. So beträgt die Lebensdauer des $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}$ -Zustands selbst bei dem relativ großen Monomerabstand des neutralen Grundzustandsminimums von 3.5 \AA nur ca. 30 fs (vgl. Lebensdauer im Inner-Valenz-ionisierten Ne_4 -Cluster (Abb. 4.11)). Bei einer Verkürzung des Monomerabstands fällt die Lebensdauer des $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}$ -Zustands mit näherungsweise exponentiellem Kurvenverlauf weiter ab. Am Potentialminimum des

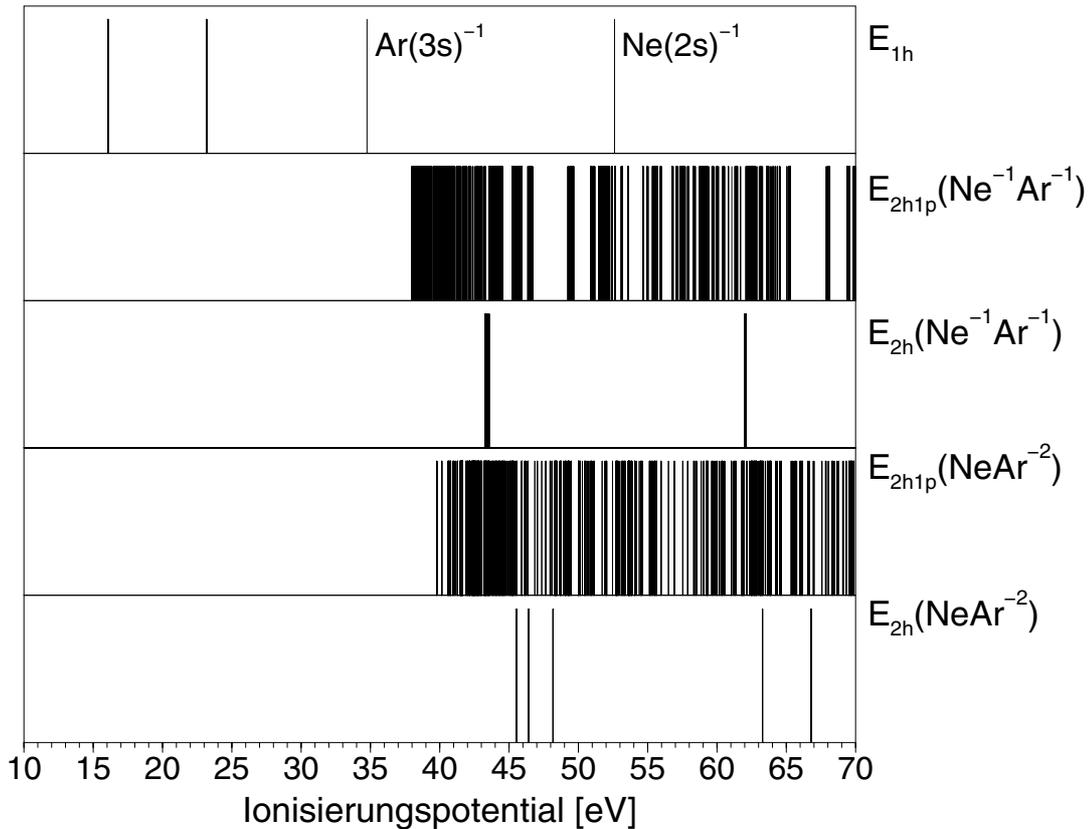


Abbildung 4.17: Energetische Lage der zur formalen Beschreibung des elektronischen Zerfalls im Inner-Valenz-ionisierten NeAr-Dimer nach Gleichung 3.22 relevanten kationischen $1h$ - und $2h1p$ -Konfigurationen. Der Inner-Valenz-kationische $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}$ -Ausgangszustand des elektronischen Zerfalls wird als $1h$ -Konfiguration approximiert; das $[(\text{NeAr})^{2+} + e^-]$ -Zerfallskontinuum wird aus den oberhalb der Doppelionisierungsschwelle liegenden $2h1p$ -Konfigurationen konstruiert. Zur Vervollständigung des Bilds wurden die Energien der zur Darstellung der dikationischen Zerfallskanäle benötigten $2h$ -Konfigurationen ebenfalls aufgeführt.

$\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}$ -Zustands ($d \approx 2.9 \text{ \AA}$) beträgt die Lebensdauer nur noch ca. 10 fs; am Potentialminimum des kationischen Grundzustands ($d \approx 2.5 \text{ \AA}$) reduziert sich die Lebensdauer des $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}$ -Zustands sogar auf ca. 3 fs.

Der obere Teil von Abbildung 4.18 zeigt die Zerlegung der gesamten Zerfallsbreite des Inner-Valenz-kationischen $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}$ -Zustands in die Beiträge der ICD- und ETMD-Zerfallsvarianten in Abhängigkeit vom Abstand der atomaren Monomere. Aus den berechneten Beiträgen der beiden Zerfallsvarianten zur gesamten Zerfallsbreite lässt sich eine dominierende Rolle des ICD-Prozesses für den gesamten hier betrachteten Bereich an Monomerabständen ableiten. Allerdings nimmt der relative Beitrag des ETMD-Prozesses zur gesamten Zerfallsbreite bei der Verringerung des Monomerabstand relativ schnell zu. So verschiebt sich das Verhältnis der ICD-Zerfallsbreite zur ETMD-Zerfallsbreite bei einer

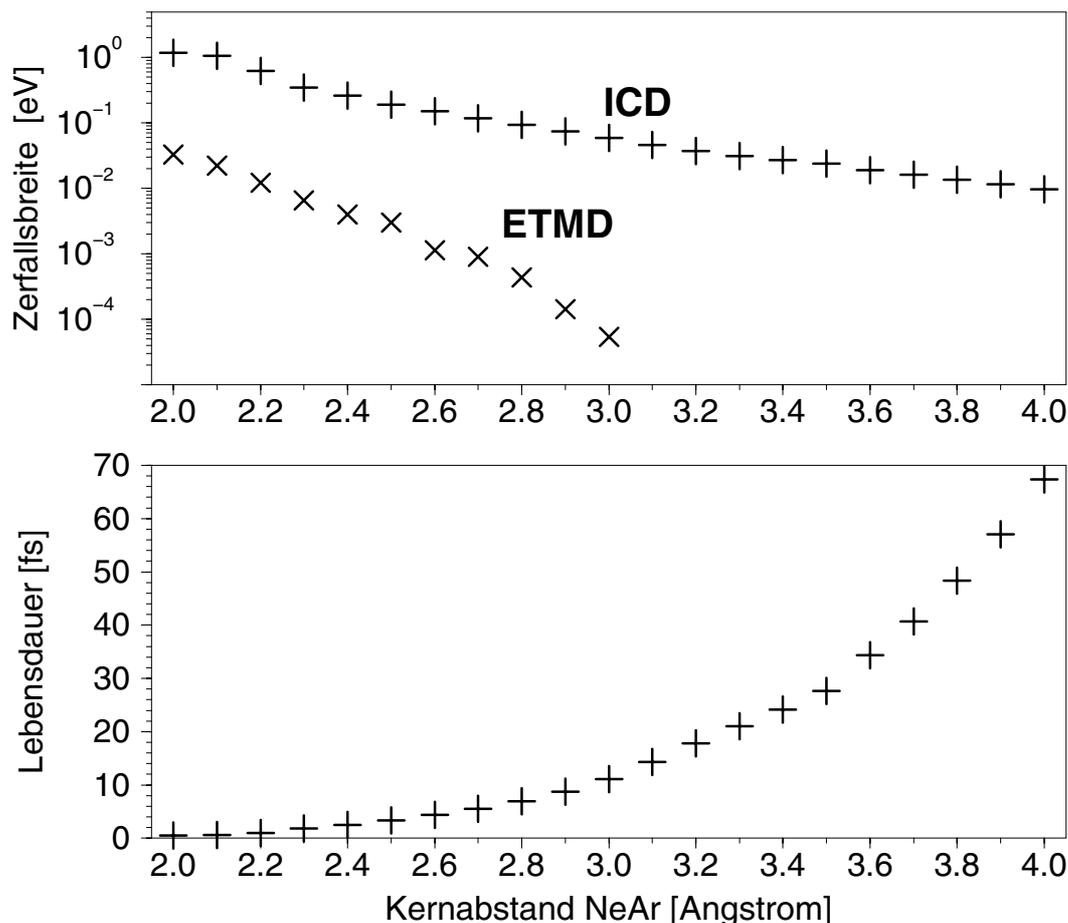


Abbildung 4.18: Berechnete Beiträge der elektronischen Zerfallsvarianten ICD und ETMD zur gesamten Zerfallsbreite des Inner-Valenz-kationischen $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}$ -Zustands (oben), sowie aus der Überlagerung beider Zerfallsvarianten resultierende Lebensdauer des $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}$ -Zustands (unten) in Abhängigkeit vom Abstand der atomaren Monomere im NeAr -Dimer.

Verringerung des Monomerabstands im Bereich zwischen 3.0 \AA und 2.0 \AA von ca. 10^4 auf einen Wert von ca. 10. Die relative Bedeutung der beiden konkurrierenden elektronischen Zerfallsvarianten hängt somit empfindlich vom Monomerabstand ab. Diese ausgeprägte Abstandsabhängigkeit spielt u.a. eine wichtige Rolle bei der Berücksichtigung des Einflusses der Kerndynamik auf den elektronischen Zerfallsprozess. Da die formale Unterscheidung zwischen ICD- und ETMD-Prozess ganz wesentlich auf der unterschiedlichen räumlichen Lokalisierung der Lochladungen der Zerfallskanäle beruht, verwischt sich allerdings die Unterscheidung der beiden Zerfallsvarianten bei sehr kleinen Monomerabständen zunehmend. Auf Grund des mit abnehmendem Monomerabstand zunehmenden Überlapps der Elektronenverteilungen der beiden Monomere erhalten vor allem die am Zerfallsprozess beteiligten Einteilchenzustände (ov_1) und (ov_2) des äußeren Valenzbereichs zunehmend delokalisierten Charakter.

Die Diskussion des elektronischen Zerfalls im Inner-Valenz-ionisierten NeAr-Cluster soll mit einer qualitativen Betrachtung des Zerfallsprozesses unter Berücksichtigung der Kerndynamik abgeschlossen werden. Wie bei der quantitativen Analyse des elektronischen Zerfalls

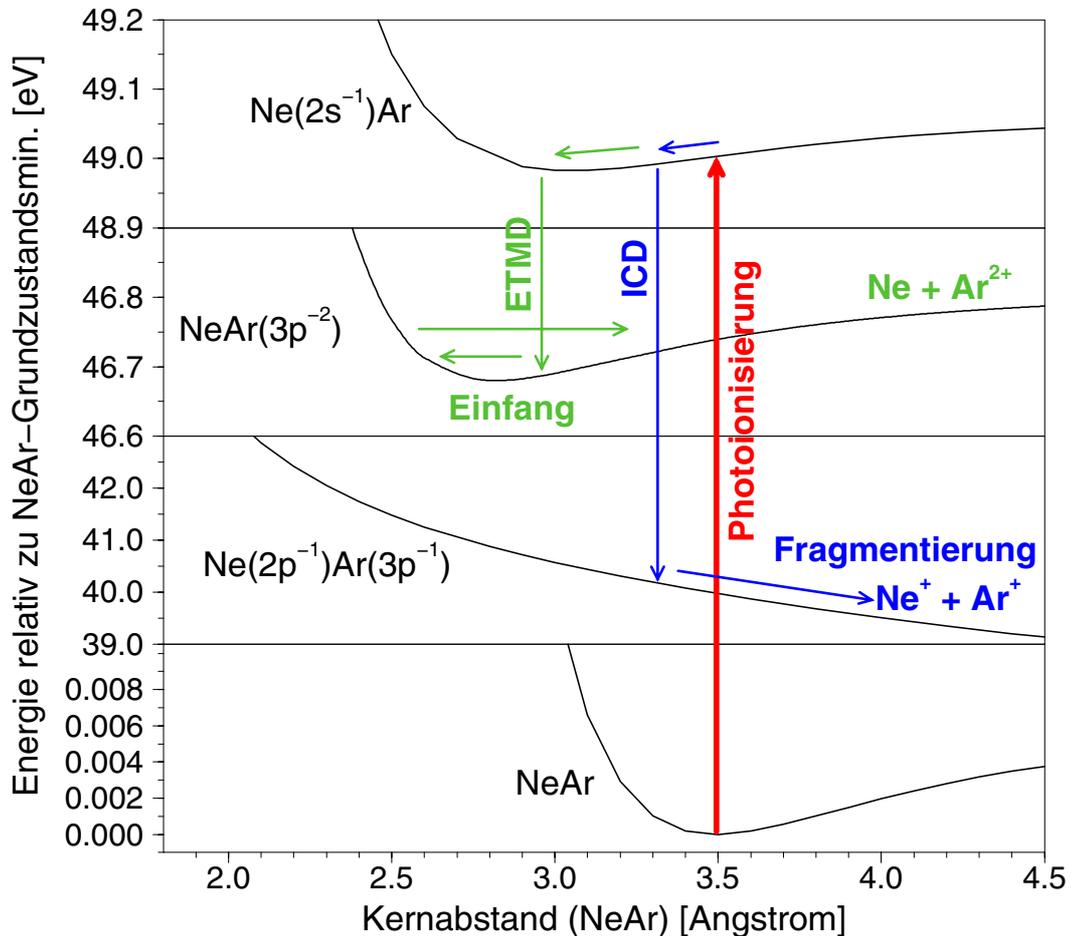


Abbildung 4.19: Schematische Darstellung der elektronischen Zerfallsprozesse des $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}$ -Inner-Valenz-kationischen Zustands im NeAr-Dimer anhand der Potentialflächen.

im Ne_2 -Cluster ausführlich diskutiert (siehe Kap. 4.2.3), übt die Kerndynamik auf der vergleichsweise langsamen Zeitskala des elektronischen Zerfalls des $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ne}$ -Zustands von 100 fs einen merklichen Einfluß auf die Relaxation des Systems aus. Abbildung 4.19 zeigt in schematischer Weise die an der Relaxation des Inner-Valenz-ionisierten $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}$ -Zustands beteiligten Potentialflächen. Ausgangspunkt der Betrachtungen ist der neutrale Grundzustand des NeAr-Dimers. Populiert man den Inner-Valenz-kationischen $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}$ -Zustand im Rahmen eines Photoionisierungsprozesses, d.h. durch vertikalen Übergang eines am Potentialminimum der neutralen NeAr-Grundzustandsfläche ($d \approx 3.5 \text{ \AA}$) zentrierten Wellenpakets, so ergibt sich folgendes Bild für die Relaxation des hochangeregten kationischen Wellenpakets: Der relativ flache Verlauf der $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}$ -Potentialfläche

führt zu einer hohen „Verweildauer“ des kationischen Wellenpakets im Abstandsbereich des Grundzustandsminimums. Unmittelbar nach der Population des $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}$ -Zustands setzt der elektronische Zerfall ein (Zeitskala $\tau \approx 30\text{fs}$). Auf Grund des relativ großen Monomerabstands dominiert zunächst der ICD-Prozess (siehe Abb. 4.18), d.h. es werden nahezu ausschließlich die energetisch verfügbaren dikationischen *two-site*-Zustände populiert. Der $1/R$ -Verlauf der dikationischen *two-site*-Zustände führt dann zur Fragmentierung des NeAr -Dimers in $\text{Ne}^+ + \text{Ar}^+$. Als Konkurrenzprozess zum elektronischen Zerfall kann in geringem Ausmaß eine Fragmentierung des $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}$ -Zustands in $\text{Ne}^+ + \text{Ar}$ erfolgen. Die Propagation des kationischen $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}$ -Wellenpakets in Richtung Potentialminimum, d.h. in den Bereich kürzerer Monomerabstände, führt zu einer Verkürzung der Lebensdauer des $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}$ -Wellenpakets. Dabei findet eine Erhöhung des relativen Anteils des ETMD-Prozesses an der gesamten Zerfallsbreite statt. Die EMTD-Variante des elektronischen Zerfalls führt zur Population der dikationischen NeAr^{2+} -*one-site*-Zustände. Da die NeAr^{2+} -Potentialflächen ausgeprägte Minima im Abstandsbereich der gebundenen Schwingungszustände des Inner-Valenz-kationischen $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}$ -Zustands besitzen, kann der ETMD-Prozess zur Population gebundener, detektierbarer dikationischer Zustände führen. Die Fragmentierung der dikationischen NeAr^{2+} -*one-site*-Zustände führt zur Bildung der Fragmentierungsprodukte $\text{Ne} + \text{Ar}^{2+}$. Ein alternativer Zugang zum Bereich relativ geringer Monomerabstände resultiert aus der Erzeugung des Inner-Valenz-kationischen $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}$ -Zustands durch resonante Anregung ausgehend von einem der kationischen Zustände mit einem Loch in der äußeren Valenz. Wie bereits diskutiert, besitzen diese Zustände ausgeprägte Potentialminima bei relativ geringeren Monomerabständen ($d \approx 2.5\text{--}2.9 \text{ \AA}$). Der elektronische Zerfall im Bereich noch kürzerer Monomerabstände schließlich kann im Rahmen von Stoßexperimenten erforscht werden. Bei der direkten Population des Inner-Valenz-kationischen $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}$ -Zustands im Bereich kurzer Monomerabstände sollte der ETMD-Zerfallsprozess einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag zur gesamten Zerfallsbreite liefern.

4.5 Orientierungsabhängigkeit des elektronischen Zerfalls in anisotropen van-der-Waals-Heteroclustern: das NeCO-System

Zum Abschluss der Analyse elektronischer Zerfallsprozesse in Inner-Valenz-ionisierten, schwach gebundenen Heteroclustern, soll im folgenden das NeCO-System betrachtet werden. Ziel der NeCO-Studie ist vor allem die Übertragung der am Beispiel des NeAr-Dimers gewonnenen Einsichten in den elektronischen Zerfallsmechanismus in Heteroclustern auf ein komplexeres System. Es soll gezeigt werden, dass die formale Substitution des Argon-Atoms im NeAr-Dimer durch das CO-Molekül einerseits die energetischen Voraussetzungen für einen elektronischen Zerfall des Inner-Valenz-ionisierten $\text{Ne}(2s^{-1})$ -Zustands nicht prinzipiell ändert, andererseits jedoch zu einer interessanten orientierungsabhängigen Variation der beobachteten Zerfallsprozesse führt. Während im NeAr-Dimer die elektronische Wechselwirkung zwischen den beiden Edelgasatomen nur vom Kernabstand abhängt (isotrope Wechselwirkung), existiert im NeCO-System eine zusätzliche Abhängigkeit von der Anordnung des Neon-Atoms relativ zur Kernverbindungsachse des rotationssymmetrischen CO-Moleküls. Das NeCO-System stellt somit insbesondere ein relativ einfaches Studienobjekt zur Analyse des Einflusses anisotroper Wechselwirkungen zwischen den Monomereinheiten auf den elektronischen Zerfallsprozess dar. Die Bedeutung dieser Analyse resultiert nicht zuletzt aus der Tatsache, dass die elektronische Wechselwirkung zwischen den Monomereinheiten in der überwiegenden Mehrzahl schwach gebundener Systeme von anisotroper Natur ist.

Als Ausgangspunkt einer Analyse der Valenz-kationischen Zustände des NeCO-Systems, sowie deren elektronischen Relaxationseigenschaften soll zunächst der elektronische Grundzustand des neutralen Systems charakterisiert werden. Die extrem schwach gebundene Natur des neutralen NeCO-Komplexes im elektronischen Grundzustand stellt hohe Anforderungen sowohl an die experimentellen, als auch an die theoretischen Methoden zur Analyse des Systems. Nicht zuletzt deshalb gibt es bisher nur relativ wenige Studien zum NeCO-System, die allesamt aus den letzten Jahren stammen. Aus Rotations-Schwingungsspektroskopischen Messungen [165–168] in Kombination mit quantenchemischen *ab-initio* Berechnungen der Grundzustandspotentialfläche, sowie der Simulation und Interpretation der IR-Spektren [169–171] resultiert eine über weite Bereiche äußerst flache Potentialfläche mit einer nichtlinearen, T-förmigen (*T-shape*) Anordnung der atomaren Zentren am globalen Potentialminimum. Abbildung 4.20 zeigt die Struktur des NeCO-Systems am Potentialminimum des neutralen Grundzustands, sowie das Höhenlinienprofil der Grundzustands-Potentialfläche nach den Ergebnissen einer *ab-initio*-Studie von Moszynski et al. [169]. Die Beschreibung der Kernanordnung des Systems erfolgt in sog. Jacobi-Koordinaten (R, α) . Hierbei beschreibt R den Abstand des Neon-Atoms zum Massen-

schwerpunkt des CO-Moleküls; α beschreibt den Winkel zwischen dem entlang der Kernverbindungsachse vom C- zum O-Atom orientierten Vektor und dem Vektor vom Massenschwerpunkt des CO-Moleküls zum Neon-Atom. Der Kernabstand d des CO-Moleküls wurde auf dem experimentellen Wert des isolierten CO-Moleküls von 1.1282 \AA festgehalten. Die Rechtfertigung für diese Näherung resultiert aus der im Vergleich zur schwachen van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen dem CO-Molekül und dem Neon-Atom sehr starken kovalenten Bindung innerhalb des CO-Moleküls, welche durch die Anwesenheit des Neon-Atoms nur geringfügig beeinflusst wird.

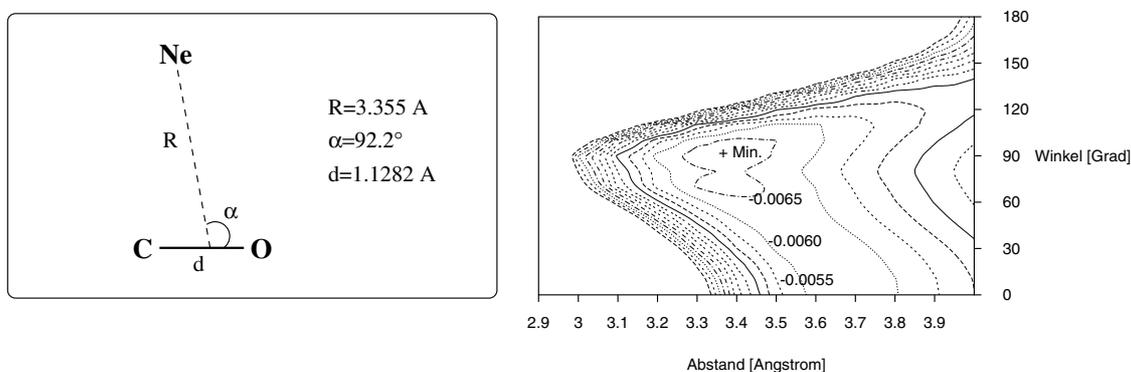


Abbildung 4.20: Struktur des NeCO-Systems am globalen Potentialminimum der neutralen Grundzustandsfläche und Höhenlinienprofil der NeCO-Grundzustandspotentialfläche nach *ab-initio* Literaturdaten von Moszynski et al. [169] (Konturlinien in Abständen von $5e^{-4}$ eV; Energien relativ zu Ne+CO; Bindungsenergie am Potentialminimum: $E_B = 6.63e^{-3}$ eV).

Die extreme Flachheit der NeCO-Potentialfläche im Bereich des Potentialminimums führt zu deutlichen Abweichungen der vorhergesagten Strukturparameter zwischen den einzelnen Studien. So ergeben die *ab-initio* Studien Werte im Bereich $R=3.355\text{--}3.579 \text{ \AA}$ und $\alpha=92.2\text{--}60(!)$ Grad, während die aus den Rotationsspektren bestimmten Werte $R=3.586(4) \text{ \AA}$ und $\alpha=72.1(6.2)$ Grad betragen. Die berechneten Bindungsenergien am Potentialminimum bewegen sich im Bereich von 6–7 meV. Der verhältnismäßig steile Anstieg der Potentialfläche im Bindungsabstandsbereich um das Potentialminimum für $\alpha \geq 120$ Grad führt zu einer gehinderten Rotation des CO-Moleküls im NeCO-Komplex.

Im Gegensatz zu den detaillierten experimentellen und theoretischen Untersuchungen des elektronischen NeCO-Grundzustands findet sich in der Literatur nur eine einzige Studie zu den elektronisch angeregten, kationischen Zuständen des schwach gebundenen NeCO-Systems [172]. Diese *ab-initio* Studie beschränkt sich allerdings auf die Berechnung der Potentialfläche des kationischen Grundzustands, sowie des ersten angeregten kationischen

Zustands für drei feste Orientierungen des Neon-Atoms zum CO-Molekül: die lineare Ne-CO-Anordnung ($\alpha=180$ Grad), die lineare Ne-OC-Anordnung ($\alpha=0$ Grad), sowie die T-förmige Anordnung ($\alpha=90$ Grad). Eine experimentelle Studie existiert lediglich für den kationischen Grundzustand des homologen ArCO-Systems [173]. Höher angeregte kationische Zustände wurden bisher weder für das NeCO- noch für das ArCO-System betrachtet.

Als methodische Grundlage zur Beschreibung der Valenz-ionisierten, kationischen Zustände des NeCO-Systems dient die Analyse der elektronischen Struktur des neutralen Grundzustandssystems im Bild unabhängiger Elektronen (Orbitalstruktur). Abbildung 4.21 zeigt die besetzten Molekülorbitale im Valenzbereich des NeCO-Systems für die T-förmige, C_s -symmetrische Kernanordnung des Grundzustandsminimums.

Der schwach gebundene Charakter, sowie die stark unterschiedliche Natur der Neon- und CO-Monomere spiegelt sich direkt in der elektronischen Struktur des NeCO-Komplexes wieder. So lassen sich alle besetzten Molekülorbitale des NeCO-Systems entweder als nahezu ungestörte Molekülorbitale des isolierten CO-Moleküls, oder als Atomorbitale des Neon-Atoms klassifizieren. Der Bindungsenergiebereich der inneren Valenz besteht aus dem Ne $2s$ -Orbital $4a'$, sowie dem CO 3σ -Orbital $5a'$, welches hauptsächlich aus der bindenden Linearkombination der C $2s$ - und O $2s$ -Atomorbitale resultiert. Im äußeren Valenzbereich finden sich die drei Ne $2p$ -Orbitale $6a'$, $1a''$ und $7a'$, das CO 4σ -Orbital $8a'$, das CO 5σ -Orbital $10a'$, sowie die beiden CO 1π -Orbitale $9a'$ und $2a''$. Die im isolierten Neon-Atom entarteten Ne $2p$ -Orbitale spalten im NeCO-Komplex auf Grund ihrer unterschiedlichen Wechselwirkung mit dem CO-Molekül energetisch auf. Entsprechendes gilt für die aus der bindenden Linearkombination der senkrecht zur CO-Molekülachse orientierten C $2p$ - und O $2p$ -Atomorbitale resultierenden beiden CO 1π -Orbitale. Wegen der schwachen Wechselwirkung zwischen den Monomeren sind die energetischen Aufspaltungen jeweils sehr klein. Sowohl das CO 4σ - als auch das CO 5σ -Orbital resultieren aus Beiträgen der entlang der CO-Molekülachse orientierten C $2p$ - und O $2p$ -Atomorbitale mit zusätzlichen signifikanten Beimischungen der C $2s$ - und O $2s$ -Atomorbitale. Der relativ große Beitrag der eigentlich im inneren Valenzbereich angesiedelten C $2s$ - und O $2s$ -Atomorbitale zu den CO 4σ - und CO 5σ -Orbitalen ist eine Konsequenz der starken Wechselwirkung der beiden Atome im CO-Molekül. Diese starke Wechselwirkung führt zu einer großen energetischen Anhebung der antibindenden Linearkombination der C $2s$ - und O $2s$ -Atomorbitale bis in den Energiebereich der äußeren Valenzorbitale. Während das resultierende CO 4σ -Orbital bindenden CO-Charakter mit starker Komponente am O-Atom besitzt, weist das CO 5σ -Orbital schwach antibindenden CO-Charakter und eine ausgeprägte Elektronendichte am C-Atom auf. Das CO 5σ -Orbital beschreibt somit in recht guter Näherung das Vorhandensein eines freien Elektronenpaares am C-Ende des CO-Moleküls (C-*lone-pair*-Charakter). Entsprechend kann dem CO 4σ -Orbital ein gewisser, wenn auch deutlich schwächer ausgeprägter, O-*lone-pair*-Charakter zugeordnet werden.

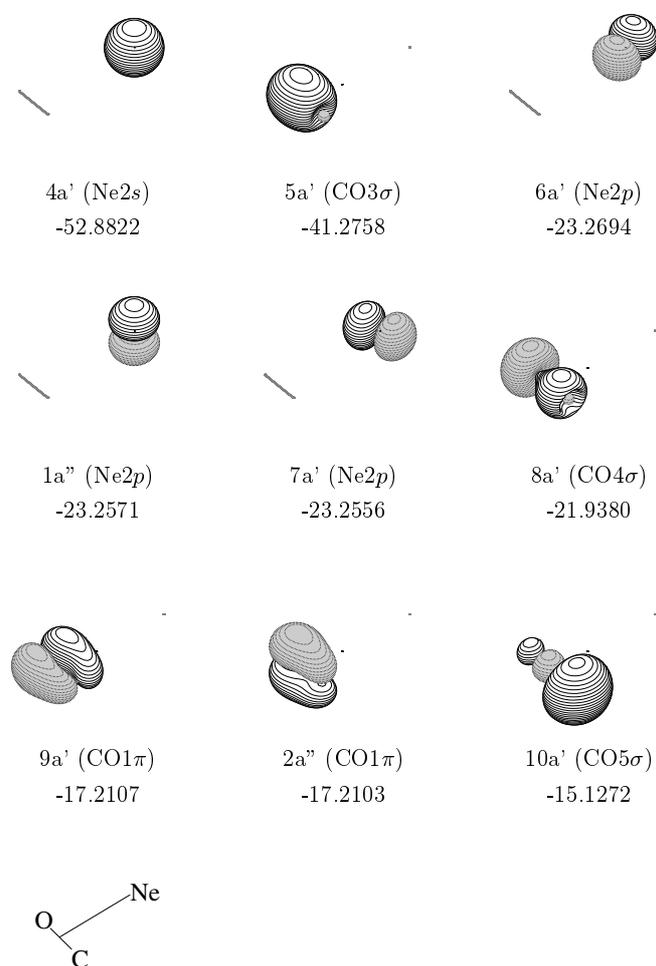


Abbildung 4.21: Besetzte Valenz-Molekülorbitale im elektronischen Grundzustand des neutralen NeCO-Komplexes (Orbitalenergien in eV). Die Molekülorbitale des schwach gebundenen Systems wurden entsprechend ihrer dominierenden atomaren Neon- bzw. molekularen CO-Komponenten klassifiziert.

Die energetische Situation der kationischen Zustände im Valenzbereich des NeCO-Komplexes soll nun zunächst an Hand des Ionisierungsspektrums ausgehend vom neutralen Grundzustand des Systems beleuchtet werden. Abbildung 4.22 zeigt sowohl das Valenz-Ionisierungsspektrum, als auch die energetische Lage der dikationischen Zustände des NeCO-Systems für die Kernanordnung am Potentialminimum des neutralen Grundzustands (siehe Abb. 4.20) im Vergleich mit der Situation im isolierten CO-Molekül. Die Ionisierungsspektren und Doppelionisierungspotentiale wurden mittels ADC(3)/1p-GF- bzw. ADC(2)/2p-GF-Verfahren unter Verwendung des d-aug-cc-pVDZ-Basissatzes berechnet. Die berechneten Zustände bzw. spektralen Übergänge sind im Rahmen der verwendeten

Verfahren vollständig konvergiert. Die Eignung des verwendeten Einteilchen-Basissatzes zur Beschreibung der untersuchten elektronischen Eigenschaften des NeCO-Systems wurde durch entsprechende Basissatzstudien abgesichert.

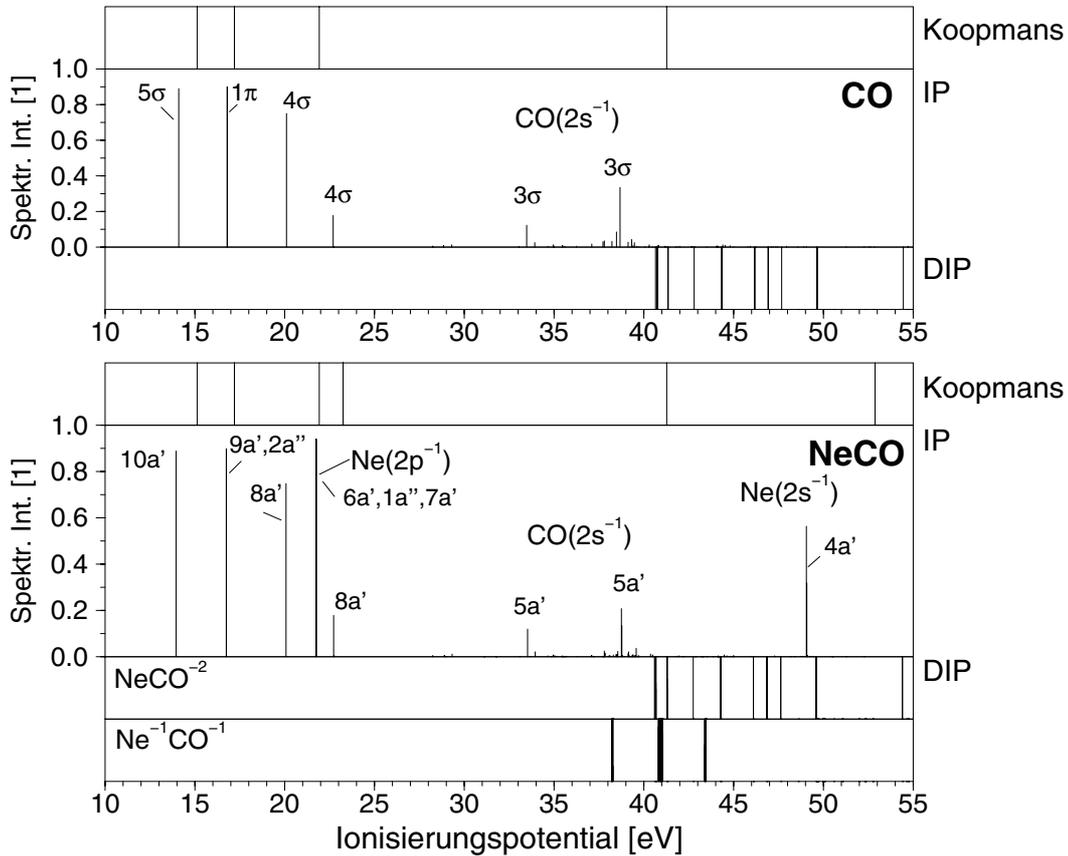


Abbildung 4.22: Valenz-Ionisierungsspektrum und energetische Lage der dikationischen Zustände des NeCO-Komplexes im Vergleich mit der Situation im isolierten CO-Molekül. Zusätzlich gezeigt sind die Ionisierungsspektren im Rahmen des Bilds unabhängiger Teilchen (Koopmans Theorem).

Zunächst soll die Situation im isolierten CO-Molekül betrachtet werden. Das CO-Molekül gehört zu den am intensivsten studierten kleineren molekularen Systemen. Dies gilt insbesondere auch für den hier besonders interessierenden Energiebereich der Ionisierung innerer Valenzelektronen, welcher sowohl experimentell mittels Photoelektronenspektroskopie und resonanter Auger-Spektroskopie [174, 175], als auch theoretisch in Form von *ab-initio* Berechnungen [176–180] im Detail analysiert wurde. Die drei Hauptlinien hoher Intensität im niederenergetischen Bereich des Ionisierungsspektrums ($IP \approx 13\text{--}25$ eV) resultieren jeweils aus der Entfernung eines Elektrons aus den äußeren Valenzorbitalen 5σ , 1π und 4σ des CO-Moleküls. Das Ionisierungsspektrum wird somit im äußeren Valenzbereich in guter Näherung im Rahmen des unabhängigen Teilchenbilds beschrieben. Eine Abweichung von diesem einfachen Bild tritt lediglich in Form einer zusätzlichen Satellitenlinie mit relativ ho-

her spektraler Intensität bei einem Ionisierungspotential von ca. 22.8 eV, d.h. gegenüber den Hauptlinien zu höheren Energien verschoben, auf. Diese Satellitenlinie erhält ihre spektrale Intensität hauptsächlich aus der Kopplung der energetisch naheliegenden $1h$ -Konfiguration $4\sigma^{-1}$ mit energetisch tiefliegenden $2h1p$ -Konfigurationen, sowie einem zusätzlichen kleineren Beitrag der energetisch weiter entfernten $1h$ -Konfiguration $5\sigma^{-1}$.

Im Gegensatz zum äußeren Valenzbereich tritt im inneren Valenzbereich ($IP \approx 30-45$ eV) des CO-Ionisierungsspektrums ein ausgeprägter Zusammenbruch (*breakdown*) des unabhängigen Teilchenbilds auf. Dieser *breakdown*-Effekt äußert sich in einer Umverteilung der spektralen Intensität des aus der Entfernung eines Elektrons aus dem 3σ -Orbital resultierenden Übergangs über zahlreiche Linien relativ geringer Intensität. Eine stärkere Linienanhäufung findet sich bei einem Ionisierungspotential von ca. 38.7 eV; eine deutlich schwächere zweite Liniengruppe im Bereich von ca. 33.5 eV. Die berechneten Linienverteilungen sind in guter Übereinstimmung mit den Intensitätsverteilungen der experimentell gemessenen Photoionisierungsspektren. Wie bereits bei den bisher betrachteten isolierten Neon- und Argon-Atomen, sowie den kleinen HF- und H₂O-Molekülen, liegt auch im CO-Molekül die Doppelionisierungsschwelle mit einem Wert von ca. 40.7 eV noch deutlich oberhalb der energetischen Lage der Inner-Valenz-kationischen Zustände. Ein elektronischer Zerfall der Valenz-kationischen Zustände des isolierten CO-Moleküls ist somit energetisch nicht möglich. Eine Ausnahme hiervon bilden lediglich sehr hoch angeregte Satellitenzustände des CO, die allerdings im Rahmen eines Photoionierungsprozesses nur sehr schwach populiert werden.

Vergleicht man das Ionisierungsspektrum des isolierten CO-Moleküls mit dem Ionisierungsspektrum des NeCO-Systems, so stellt man eine auffällige Ähnlichkeit der beiden Spektren fest. Die Linienverteilungen des CO-Spektrums finden sich in nahezu unveränderter Form im Spektrum des NeCO-Komplexes wieder. Zusätzliche Beiträge ergeben sich aus der Ionisierung der Ne $2p$ -Elektronen in Form von drei nahezu entarteten Hauptlinien im äußeren Valenzbereich ($IP \approx 21.76$ eV), sowie einer schmalen Linienverteilung im inneren Valenzbereich, welche einer Ionisierung der Ne $2s$ -Elektronen zugeordnet werden kann. Die zuvor entarteten CO 1π -Übergänge spalten durch die Wechselwirkung mit dem Neon-Atom leicht auf. Die beobachtete Ähnlichkeit zwischen den Ionisierungsspektren des CO-Moleküls und des NeCO-Komplexes resultiert— in Analogie zur Situation im NeAr-Dimer— aus der sehr schwachen Wechselwirkung zwischen den beiden unterschiedlichen Monomereinheiten des neutralen NeCO-Systems. Wie bereits bei der Diskussion der elektronischen Struktur des neutralen NeCO-Grundzustands sichtbar wurde, lassen sich die Molekülorbitale des NeCO-Komplexes jeweils eindeutig einem der beiden Monomere zuordnen. Das Ionisierungsspektrum spiegelt dementsprechend weitgehend den lokalen Charakter der elektronischen Grundzustandsstruktur des schwach gebundenen NeCO-Systems wieder. Abweichungen von diesem durch lokale Wechselwirkungen geprägten Verhalten finden sich im inneren Valenzbereich des NeCO-Spektrums. So beobachtet man an Stelle der einzelnen Ne $2s$ -Linie im Ionisierungsspektrum des isolierten Neon-Atoms (vgl. Abb. 4.1) die bereits oben erwähnte

schmale Linienverteilung mit zwei dominierenden Linien. Diese Beobachtung ist ein eindeutiger Hinweis auf die elektronische Wechselwirkung zwischen den beiden Monomeren im Inner-Valenz-kationischen System auf Grund von Kopplungen der am Neon-Atom lokalisierten $Ne2s^{-1}1h$ -Konfiguration mit energetisch nahe liegenden, angeregten $2h1p$ -Konfigurationen, wobei letztere Beiträge an beiden Monomeren besitzen (*intermolekularer* Charakter). Eine leichte Verstärkung der Linienaufspaltungen beobachtet man auch in der höherenergetischen $CO3\sigma$ -Linienverteilung. Wie im folgenden gezeigt werden soll, befindet sich die $Ne2s$ -Linienverteilung energetisch eindeutig im Kontinuum Valenz-dikationischer Systemzustände. Die $Ne2s$ -Linienverteilung kann somit— in Analogie zur Situation in den H-verbrückten Molekülclustern— als diskretisierte Zerfallsverteilung interpretiert werden.

Zur Klärung der energetischen Voraussetzungen eines elektronischen Zerfalls der Valenz-kationischen NeCO-Zustände wurden die energetischen Lagen der dikationischen NeCO-Zustände berechnet. Diese sind für die Kernanordnung des neutralen Grundzustandsminimums in Form der Doppelionisierungspotentiale im unteren Teil von Abb. 4.22 aufgetragen. Die dikationischen Zustände wurden mittels $2h$ -Populationsanalyse zusätzlich nach dem räumlichen Verteilungsmuster der beiden Lochladungen klassifiziert. Die berechneten dikationischen Zustände bis zu einem Doppelionisierungspotential von ca. 60 eV sind in Tabelle 4.3 aufgelistet. Sowohl der Charakter, als auch die relative energetische Lage der dikationischen Zustände zu den kationischen Zuständen des NeCO-Systems weisen deutliche Parallelen zur Situation im NeAr-Dimer auf (vgl. Abb. 4.13). So lassen sich alle dikationischen Zustände des NeCO-Komplexes eindeutig nach der Art der räumlichen Verteilung der beiden Lochladungen auf die Neon- und CO-Monomereinheiten entweder als $Ne^{-1}CO^{-1}$ -*two-site*-, oder als $NeCO^{-2}$ - bzw. $Ne^{-2}CO$ -*one-site*-Zustände klassifizieren. Der lokale Charakter der beiden unterschiedlichen *one-site*-Zustandstypen im NeCO-Komplex äußert sich in energetischen Lagen, die nahezu denen im entsprechenden isolierten Monomer entsprechen. Dies sieht man besonders schön beim Vergleich der Linienpositionen der $NeCO^{-2}$ -Zustände mit den dikationischen Zuständen des CO-Moleküls in Abb. 4.22. Die stabilisierende Wechselwirkung der beiden positiven Ladungen mit der Elektronverteilung des jeweils neutralen Nachbarmonomers führt lediglich zu einer geringfügigen Verschiebung der dikationischen Zustände zu niedrigeren Energien im NeCO-System. Auf Grund des hohen Ionisierungspotentials des Neon-Atoms, sowie der starken Loch-Loch-Abstoßung der beiden am selben atomaren Zentrum lokalisierten positiven Ladungen liegt die Doppelionisierungsschwelle der dikationischen $Ne^{-2}CO$ -Zustände mit ca. 60.5 eV energetisch weit oberhalb der Valenz-kationischen NeCO-Zustände. Ein elektronischer Zerfall in diese Endzustände ist somit weder im isolierten Neon-Atom, noch im NeCO-Komplex möglich. Das CO-Molekül dagegen besitzt im Vergleich zum Neon-Atom sowohl deutlich niedrigere Ionisierungspotentiale, als auch die Möglichkeit der Reduktion der Loch-Loch-Abstoßung durch räumliche Verteilung der positiven Ladungen über zwei atomare Zentren. Entsprechend befindet sich die Doppelionisierungsschwelle für die dikationischen $NeCO^{-2}$ -

Zustand	DIP [eV]	CO ⁻²	Ne ⁻²	CO ⁻¹ Ne ⁻¹	PS	2h-Zusammensetzung
³ A''	38.2320	0	0	100	86.5	99.6 (10a' 1a'')
¹ A''	38.2321	0	0	100	86.5	99.6 (10a' 1a'')
³ A'	38.2332	0	0	100	86.5	99.5 (10a' 7a')
¹ A'	38.2335	0	0	100	86.5	99.4 (10a' 7a')
¹ A'	38.2834	0	0	100	86.5	98.8 (10a' 6a')
³ A'	38.2848	0	0	100	86.5	98.9 (10a' 6a')
¹ A'	40.6124	100	0	0	83.4	79.7 (10a' 10a'), 17.1 (10a' 8a'), 1.8 (8a' 8a')
³ A''	40.6757	87	0	13	87.7	87.6 (10a' 2a''), 11.8 (2a'' 6a')
³ A'	40.6904	95	0	5	87.6	94.5 (10a' 9a'), 4.3 (9a' 6a')
¹ A''	40.8431	0	0	100	87.2	94.2 (2a'' 7a'), 5.6 (2a'' 6a')
³ A''	40.8450	1	0	100	87.2	99.1 (2a'' 7a')
¹ A'	40.8455	0	0	100	87.2	100.0 (2a'' 1a'')
³ A'	40.8456	0	0	100	87.2	100.0 (2a'' 1a'')
¹ A''	40.8874	4	0	96	87.1	89.8 (2a'' 6a''), 5.8 (2a'' 7a'), 4.2 (10a' 2a'')
³ A''	40.9332	13	0	87	87.2	86.7 (2a'' 6a'), 11.6 (10a' 2a'')
¹ A'	40.9662	1	0	99	87.0	88.2 (9a' 7a'), 10.4 (9a' 6a')
³ A''	40.9678	0	0	100	87.0	99.2 (9a' 1a'')
¹ A''	40.9680	0	0	100	87.0	99.7 (9a' 1a'')
³ A'	40.9690	0	0	99	87.0	97.5 (9a' 7a'), 1.9 (9a' 6a')
¹ A'	41.0055	10	0	90	86.9	78.0 (9a' 6a'), 11.5 (9a' 7a'), 10.0 (10a' 9a')
³ A'	41.0570	5	0	95	87.0	93.4 (9a' 6a'), 4.3 (10a' 9a'), 2.1 (9a' 7a')
¹ A''	41.3061	96	0	4	86.4	94.6 (10a' 2a''), 4.6 (2a'' 6a')
¹ A'	41.3210	89	0	11	86.4	87.5 (10a' 9a'), 11.2 (9a' 6a')
³ A'	42.7642	99	0	1	85.7	97.8 (10a' 8a')
³ A''	43.4023	0	0	100	82.5	99.7 (8a' 1a'')
¹ A''	43.4024	0	0	100	82.5	99.7 (8a' 1a'')
¹ A'	43.4035	0	0	100	82.5	93.5 (8a' 7a'), 6.0 (8a' 6a')
³ A'	43.4046	0	0	100	82.5	96.3 (8a' 7a'), 3.4 (8a' 6a')
¹ A'	43.4584	1	0	99	82.4	92.8 (8a' 6a'), 6.1 (8a' 7a')
³ A'	43.4701	2	0	98	82.5	94.9 (8a' 6a'), 3.4 (8a' 7a')
³ A''	44.2552	99	0	1	78.0	99.7 (2a'' 9a')
¹ A'	44.3208	99	0	1	76.3	75.1 (10a' 8a'), 11.7 (10a' 10a'), 4.9 (8a' 8a') 3.0 (2a'' 2a''), 3.0 (9a' 9a')
¹ A''	46.1171	100	0	0	77.5	99.8 (2a'' 9a')
¹ A'	46.1176	100	0	0	77.5	49.9 (9a' 9a'), 49.9 (2a'' 2a'')
³ A''	46.8678	100	0	0	76.3	99.3 (2a'' 8a')
³ A'	46.8686	99	0	1	76.3	99.0 (9a' 8a')
¹ A'	47.6251	100	0	0	82.9	43.6 (2a'' 2a''), 43.2 (9a' 9a'), 5.7 (10a' 8a') 3.6 (8a' 8a'), 2.8 (10a' 10a')
¹ A'	49.6053	99	0	1	69.2	98.6 (9a' 8a')
¹ A''	49.6082	100	0	0	69.8	98.9 (2a'' 8a')
¹ A'	54.4140	100	0	0	67.9	83.7 (8a' 8a'), 4.7 (10a' 8a'), 2.9 (2a'' 2a'') 2.8 (9a' 9a'), 2.2 (10a' 5a'), 1.6 (5a' 5a')
¹ A'	57.5798	100	0	0	22.4	56.2 (8a' 8a'), 35.4 (10a' 5a'), 4.6 (10a' 10a')
³ A''	59.6296	0	0	100	39.6	98.2 (1a'' 5a')
³ A'	59.6310	0	0	100	39.7	88.5 (7a' 5a'), 9.8 (6a' 5a')
¹ A''	59.6356	0	0	100	40.4	98.2 (1a'' 5a')
¹ A'	59.6370	0	0	100	40.5	90.0 (7a' 5a'), 8.3 (6a' 5a')
³ A'	59.6909	0	0	100	38.4	88.1 (6a' 5a'), 10.0 (7a' 5a')
¹ A'	59.7139	0	0	100	41.1	89.7 (6a' 5a'), 8.5 (7a' 5a')
³ A'	60.5400	0	100	0	86.2	99.9 (7a' 6a')
³ A''	60.5401	0	100	0	86.2	51.5 (7a' 1a''), 48.5 (1a'' 6a')
³ A''	60.5448	0	100	0	86.2	51.5 (1a'' 6a'), 48.5 (7a' 1a'')

Tabelle 4.3: Verteilung der Lochladungsdichte und 2h-Konfigurationsbeiträge der berechneten dikationischen Zustände des NeCO-Komplexes für die Kernanordnung des neutralen Grundzustands bis zu einer Doppelsonisierungsenergie (DIP) von ≈ 60 eV.

Zustände mit ca. 40.6 eV nahezu 9 eV unterhalb des Inner-Valenz-kationischen $\text{Ne}(2s^{-1})\text{CO}$ -Zustands. Mit einem Wert von ca. 38.2 eV liegt die Doppelionisierungsschwelle der dikationischen $\text{Ne}^{-1}\text{CO}^{-1}$ -*two-site*-Zustände energetisch ebenfalls weit unterhalb der Position des $\text{Ne}(2s^{-1})\text{CO}$ -Zustands. Die niedrige Doppelionisierungsschwelle der dikationischen *two-site*-Zustände resultiert aus der starken Verringerung der Coulomb-Abstoßung der beiden an unterschiedlichen Monomereinheiten lokalisierten Lochladungen, die selbst das höhere Ionisierungspotential am Neon-Atom überkompensiert. Dadurch wird die Doppelionisierungsschwelle der $\text{Ne}^{-1}\text{CO}^{-1}$ -*two-site*-Zustände noch unter die Doppelionisierungsschwelle der NeCO^{-2} -Zustände abgesenkt. Die Entfernung des $2s$ -Elektrons im NeCO-System resultiert also— in Analogie zur Situation im NeAr-Dimer— in einem kationischen Zustand, welcher energetisch unter Elektronemission zerfallen kann. Der Charakter der potentiellen dikationischen $\text{Ne}^{-1}\text{CO}^{-1}$ - bzw. NeCO^{-2} -Zerfallskanäle mit einer bzw. zwei lokalisierten Lochladungen am CO-Nachbarmonomer des ursprünglich ionisierten atomaren Neon-Monomers lässt wiederum nur einen *intermolekularen* Zerfallsprozess zu. In Abhängigkeit vom Charakter des populierten dikationischen Endzustands kommen die für das NeAr-Dimer exemplarisch diskutierten *Energietransfer*- bzw. *Elektrontransfer*-Varianten des Zerfallsprozesses zum Tragen (siehe Diskussion in Kapitel 4.4). Während der elektronische Zerfall des $\text{Ne}(2s^{-1})\text{CO}$ -Zustands in die NeCO^{-2} -Endzustände zwingend einen *Elektrontransfer*-Schritt (ETMD) beinhaltet, kann der Zerfall in die $\text{Ne}^{-1}\text{CO}^{-1}$ -Endzustände (ICD) sowohl unter *Elektrontransfer*, als auch unter *Energietransfer* erfolgen. Wie im Fall des NeAr-Systems ausführlich diskutiert, ist der *Energietransfer*-Mechanismus für große bis mittlere Monomerabstände stark dominierend. Im Unterschied zum NeAr-Dimer, bei dem die dikationischen Zustände insgesamt deutlich oberhalb des Inner-Valenz-kationischen $\text{NeAr}(3s^{-1})$ -Zustands lagen, befindet sich der $\text{NeCO}(2s^{-1})$ -Zustand im NeCO-Komplex nach den durchgeführten Berechnungen energetisch etwas oberhalb der Doppelionisierungsschwelle der $\text{Ne}^{-1}\text{CO}^{-1}$ *two-site*-Zustände. Leider kann die Frage nach dem elektronischen Resonanzcharakter des $\text{NeCO}(2s^{-1})$ -Zustands mit den verwendeten Berechnungsverfahren nicht eindeutig geklärt werden, da sich die Energiedifferenz innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der relativen Energiebestimmungen der kationischen und dikationischen Zustände im Größenbereich von ca. 1 eV bewegt. Die folgenden Betrachtungen beschränken sich deshalb auf die Analyse des elektronischen Zerfalls des $\text{Ne}(2s^{-1})\text{CO}$ -Zustands.

Nach erfolgter Analyse der energetischen Voraussetzungen eines elektronischen Zerfalls des ausgehend vom neutralen NeCO-Grundzustandsminimum erzeugten Inner-Valenz-ionisierten $\text{Ne}(2s^{-1})\text{CO}$ -Zustands, soll nun der Zerfallsprozess selbst näher untersucht werden. Dies beinhaltet sowohl die Frage nach dem Zerfallsmechanismus, als auch nach der Effizienz des Zerfalls. Von besonderer Relevanz ist hierbei die Untersuchung der Abhängigkeit des Zerfallsprozesses von der Kernanordnung, d.h. der relativen Orientierung des Inner-Valenz-ionisierten Neon-Atoms zum CO-Molekül. Ganz abgesehen von der allgemeinen Relevanz einer exemplarischen Analyse der Orientierungsabhängigkeit der elektroni-

schen Wechselwirkungen zwischen schwach gebundenen Monomeren in elektronisch hochangeregten, kationischen Zuständen, sprechen die spezifischen Eigenschaften des NeCO-Systems für die Bedeutung einer solchen Betrachtung. So führt einerseits die über weite Parameterbereiche flache Struktur der neutralen Grundzustandsfläche zu einem ausgeprägt nicht-starren Charakter des schwach gebundenen NeCO-Komplexes (*floppy system*). Die resultierenden räumlich ausgedehnten Schwingungswellenfunktionen des neutralen Grundzustands führen bei einer vertikalen Ionisierung des Systems (Franck-Condon-Prinzip) zur Erzeugung eines entsprechend ausgedehnten kationischen Wellenpakets (siehe Kerndynamik-Studie des Ne₂-Systems in Kapitel 4.2.3). Berücksichtigt man die relativ langen Lebensdauern der Inner-Valenz-ionisierten Zustände in den van-der-Waals-Dimeren Ne₂ und NeAr am Monomerabstand des neutralen Grundzustandsminimums— im Fall des NeCO-Komplexes kann aus der beobachteten schmalen Zerfallsverteilung im Ionisierungsspektrum auf die gleiche Größenordnung geschlossen werden— so ergibt sich die Möglichkeit einer zusätzlichen Ausdehnung bzw. Propagation des kationischen Wellenpakets in weitere Parameterbereiche der Inner-Valenz-kationischen Potentialfläche durch Kerndynamik-Effekte. Da die Durchführung einer Kerndynamik-Studie im Fall des NeCO-Systems den Rahmen der vorliegenden Arbeit bei weitem sprengen würde, sollen sich die folgenden Betrachtungen auf die Analyse der rein elektronischen Effekte in Abhängigkeit von den unterschiedlichen Kernanordnungen des NeCO-Komplexes beschränken.

Um einen Überblick der für den elektronischen Zerfallsprozess des Inner-Valenz-ionisierten Ne($2s^{-1}$)CO-Zustands relevanten Parameterbereiche der NeCO-Kernanordnungen zu gewinnen, wurde die Potentialfläche des Ne($2s^{-1}$)CO-Zustands, sowie zu Vergleichszwecken zusätzlich die Potentialfläche des kationischen Grundzustands berechnet. Dazu wurden ausgehend von der von Prof. van der Avoird zur Verfügung gestellten *ab-initio* Potentialfläche des neutralen NeCO-Grundzustands (siehe Abb. 4.20 und Ref. [169]) auf einem Gitter mit einem Parameterbereich von $R=2.0-4.0$ Å, sowie $\alpha=0-180$ Grad in Abständen von 0.1 Å und 15 Grad die jeweils mittels ADC(3)/1p-GF-Verfahren (d-aug-cc-pVDZ Basisatz) berechneten Ionisierungspotentiale der kationischen Zustände aufgetragen. Der Kernabstand des CO-Moleküls wurde dabei— entsprechend dem Vorgehen bei der Berechnung der Grundzustandsfläche— auf dem experimentellen Wert des isolierten neutralen CO-Moleküls festgehalten. Da die positive Ladung im Fall der Ne($2s^{-1}$)CO-Fläche vollständig am Neon-Atom lokalisiert ist, liegt im Ne($2s^{-1}$)CO-Zustand nach wie vor ein neutrales CO-Molekül vor. Dementsprechend sollte die Näherung der Verwendung des experimentellen CO-Gleichgewichtsabstands bei nicht zu kleinen Monomerabständen R von vergleichbarer Güte wie im Fall der neutralen Grundzustandsfläche sein. Etwas ungünstiger ist die Situation im kationischen Grundzustand, da hier die positive Ladung am CO-Molekül lokalisiert ist. Durch die Entfernung eines Elektrons aus dem höchsten besetzten CO 5σ -Molekülorbital mit schwach antibindendem CO-Charakter wird der CO-Bindungsabstand gegenüber dem Wert im neutralen System nur leicht erniedrigt. Berechnungen am isolierten CO ergeben einen Bindungsabstand von 1.101 Å [172] im Vergleich zu 1.1282 Å für den neutralen Grundzu-

stand. Die Potentialfläche des kationischen Grundzustands sollte in Anbetracht dieser relativ kleinen Änderung in ihren generellen Struktur in guter Näherung korrekt beschrieben sein. Abbildung 4.23 zeigt die Höhenlinienprofile der beiden berechneten Potentialflächen, sowie jeweils mehrere Potentialschnitte bei konstantem Winkel α .

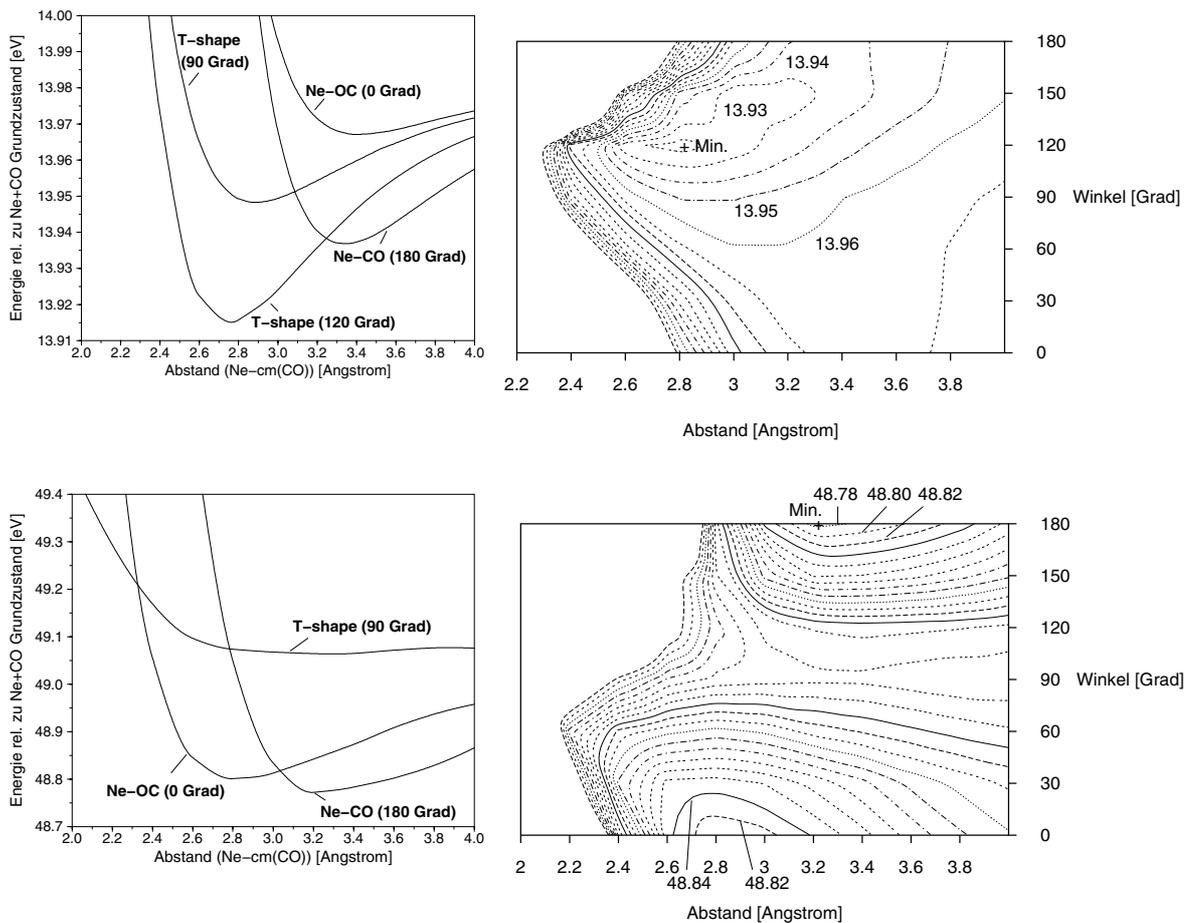


Abbildung 4.23: Höhenlinienprofile der Potentialflächen des kationischen NeCO-Grundzustands (oben), sowie des Inner-Valenz-kationischen $Ne(2s^{-1})$ -Zustands (unten). Zur Verdeutlichung der Struktur der Potentialflächen wurden zusätzliche Potentialschnitte jeweils bei konstantem Winkel α gezeichnet (alle Energien in eV relativ zum Dissoziationslimit Ne+CO des neutralen Grundzustands).

Bevor im folgenden die Inner-Valenz-kationische $Ne(2s^{-1})CO$ -Potentialfläche näher betrachtet wird, soll zunächst ein kurzer Blick auf die kationische Grundzustandsfläche geworfen werden. Der kationische Grundzustand des NeCO-Systems wurde wie bereits eingangs erwähnt für die drei Kernanordnungen Ne-CO, Ne-OC und *T-shape* ($\alpha = 90$ Grad) von Hamilton et al. mittels *ab-initio* Verfahren (Møller-Plesset-Störungstheorie 4.Ordnung (MP4)) berechnet [172]. Hierbei wurden für alle drei Kernanordnungen Potentialminima gefunden,

wobei sich das Minimum mit der größten Bindungsenergie von ca. 0.053 eV in der linearen Ne-CO-Anordnung befindet. Der Abstand R des Neon-Atoms zum Massenzentrum des CO-Moleküls an diesem Potentialminimum beträgt 3.28 Å. In Übereinstimmung mit den Literaturdaten finden sich in der mittels ADC(3)/1p-GF-Verfahren berechneten kationischen Grundzustandspotentialfläche ebenfalls Minima bei allen drei Potentialschnitten mit fester Winkorientierung (z.B. in der linearen Ne-CO-Anordnung: $E_B \approx 0.038$ eV bei $R \approx 3.30$ Å). Wie man jedoch am Höhenlinienprofil der berechneten kationischen Grundzustandspotentialfläche in Abb. 4.23 leicht erkennen kann, handelt es sich bei diesen Potentialschnittminima nicht um echte Minima. Das einzige echte Minimum mit einer Bindungsenergie $E_B \approx 0.060$ eV findet sich nach den Ergebnissen der ADC(3)/1p-GF-Berechnungen vielmehr bei einer verzerrt T-förmigen Monomeranordnung ($R \approx 2.8$ Å, $\alpha \approx 120$ Grad). Der im Vergleich zum neutralen Grundzustandsminimum deutlich kürzere Monomerabstand, sowie die um eine Größenordnung stärkere Bindungsenergie des kationischen Grundzustands, illustrieren sehr schön die durch die positive Ladung am CO-Molekül induzierte größere Wechselwirkung zwischen den beiden schwach gebundenen Monomeren im kationischen NeCO-Komplex. In einer neueren *ab-initio* Studie von Mähnert et al. [173] wurde für den kationischen Grundzustand des homologen ArCO-Komplexes unter vollständiger Geometrieoptimierung ebenfalls eine verzerrt T-förmige Anordnung der atomaren Zentren mit einem Winkel $\alpha \approx 149$ Grad ermittelt.

Die mittels ADC(3)/1p-GF-Verfahren erstmals berechnete Inner-Valenz-kationische Ne($2s^{-1}$)CO-Potentialfläche unterscheidet sich grundlegend von der Potentialfläche des kationischen Grundzustands. Es finden sich zwei ausgeprägte Potentialminima bei den linearen Ne-CO- und Ne-OC-Anordnungen der Monomere mit recht ähnlichen Bindungsenergien. Das globale Minimum mit einer Bindungsenergie $E_B \approx 0.31$ eV ergibt sich für die Ne-CO Anordnung mit einem Monomerabstand $R \approx 3.2$ Å; das zweite ausgeprägte Minimum bei der linearen Ne-OC-Anordnung mit Monomerabstand $R \approx 2.8$ Å hat eine Bindungsenergie von $E_B \approx 0.28$ eV. Für die T-förmige Anordnung erhält man dagegen einen sattelförmigen Potentialbereich mit einem äußerst flachen Minimum. Die Lage des globalen Minimums in der linearen Ne-CO-Anordnung ist in Übereinstimmung mit den Vorhersagen im Rahmen eines rein elektrostatischen Modells für die Wechselwirkung einer positiven Ladung (hier das positiv geladene Neon-Atom) mit dem neutralen CO-Molekül. Das sehr kleine Dipolmoment des CO-Moleküls ($\mu = 0.043$ a.u. [181]) mit negativem Ende am C-Atom passt sehr gut zur Bevorzugung der Ne⁺-CO-Anordnung, erklärt allerdings nicht die im Vergleich zur *T-shape*-Orientierung deutlich günstigere Ne⁺-OC-Anordnung am zweiten Potentialminimum. Zur Erklärung dieses Effekts müssen die höheren Multipolmomente bzw. die Polarisierbarkeit des CO-Moleküls berücksichtigt werden. Der Polarisierbarkeitsterm begünstigt z.B. eindeutig die lineare Anordnung gegenüber der *T-shape*-Anordnung. Eine Analyse der einzelnen Beiträge zur elektrostatischen Wechselwirkung eines positiv geladenen Ions mit dem CO-Molekül findet sich in der Literatur im Rahmen einer systematischen Studie der Alkalimetallkation- bzw.

Proton-CO-Komplexe [182]. Die stärker bindende Wechselwirkung zwischen dem positiv geladenen Neon-Atom und dem neutralen CO-Molekül im Vergleich zur Wechselwirkung zwischen dem neutralen Neon-Atom und dem positiv geladenen CO-Molekül führt zu einer gegenüber dem kationischen Grundzustand nochmals um einen Faktor von ca. fünf größeren Bindungsenergie im $\text{Ne}(2s^{-1})\text{CO}$ -Zustand.

Vergleicht man die Struktur der Inner-Valenz-kationischen $\text{Ne}(2s^{-1})\text{CO}$ -Potentialfläche mit der neutralen NeCO-Grundzustandsfläche, so ergibt sich eine interessante Konsequenz für die zeitliche Entwicklung des Systems nach Ionisierung eines $\text{Ne}2s$ -Inner-Valenz-Elektrons. Durch vertikalen Übergang wird die Schwingungswellenfunktion des neutralen NeCO-Grundzustands in den sattelförmigen Bereich der $\text{Ne}(2s^{-1})\text{CO}$ -Potentialfläche transferiert. In Abhängigkeit von der Ausdehnung des so erzeugten Wellenpakets kann nun in direkter Konkurrenz zum elektronischen Zerfallsprozess in dikationische Zerfallskanäle eine Propagation des Wellenpakets in Richtung der beiden ausgeprägten Minima der $\text{Ne}(2s^{-1})\text{CO}$ -Potentialfläche erfolgen. Somit ist prinzipiell das Durchlaufen des gesamten Winkelbereichs der Kernanordnungen möglich. Das Ausmaß der Propagation des Wellenpakets auf der $\text{Ne}(2s^{-1})\text{CO}$ -Potentialfläche hängt natürlich empfindlich von der elektronischen Zerfallsrate an den einzelnen Kerngeometrien ab. Diese Abhängigkeit des elektronischen Zerfalls von den Parametern R und α soll nun im folgenden näher analysiert werden.

Ein erster Einblick in die Abhängigkeit der Effizienz des elektronischen Zerfalls von der Kernanordnung des NeCO-Komplexes ergibt sich durch Vergleich des berechneten Ionisierungsspektrums bei der Geometrie des neutralen Grundzustandsminimums mit dem entsprechenden Ionisierungsspektrum am absoluten Minimum der Inner-Valenz-kationischen $\text{Ne}(2s^{-1})\text{CO}$ -Potentialfläche in Abb. 4.24. Während im Ionisierungsspektrum ausgehend vom neutralen Grundzustandsminimum lediglich eine extrem schmale Linienverteilung des spektralen $\text{Ne}(2s^{-1})$ -Übergangs beobachtet werden kann (vgl. auch die Diskussion zu Abb. 4.22), findet man im Ionisierungsspektrum am absoluten Minimum der Inner-Valenz-kationischen $\text{Ne}(2s^{-1})\text{CO}$ -Potentialfläche eine deutlich verbreiterte $\text{Ne}(2s^{-1})$ -Zerfallsverteilung. Durch Anpassung einer Lorentzverteilung an diese $\text{Ne}(2s^{-1})$ -Zerfallsverteilung— in Analogie zur Vorgehensweise bei den H-verbrückten Molekülclustern— lässt sich eine Zerfallsbreite im Größenbereich von 100 meV abschätzen. Dies entspricht einer Lebensdauer des zerfallenden $\text{Ne}(2s^{-1})\text{CO}$ -Zustands von ca. 6.6 fs. Aus den wenigen Linien der $\text{Ne}(2s^{-1})$ -Verteilung bei Ionisierung ausgehend vom neutralen Grundzustandsminimum lässt sich lediglich eine obere Schranke für die Zerfallsbreite im Bereich von ca. 10 meV, entsprechend einer minimalen Lebensdauer von ca. 65 fs abschätzen. Die Lebensdauer des $\text{Ne}(2s^{-1})\text{CO}$ -Zustands verkürzt sich somit bei einem Übergang von der Kernanordnung des neutralen Grundzustandsminimums zum absoluten Minimum der $\text{Ne}(2s^{-1})\text{CO}$ -Potentialfläche um ungefähr eine Größenordnung. Es sei erwähnt, dass die einzelnen Linien der $\text{CO}(2s^{-1})$ -Linienverteilungen durch die stärkere Wechselwirkung mit dem Neon-Atom ebenfalls zusätzliche Aufspaltungen erfahren.

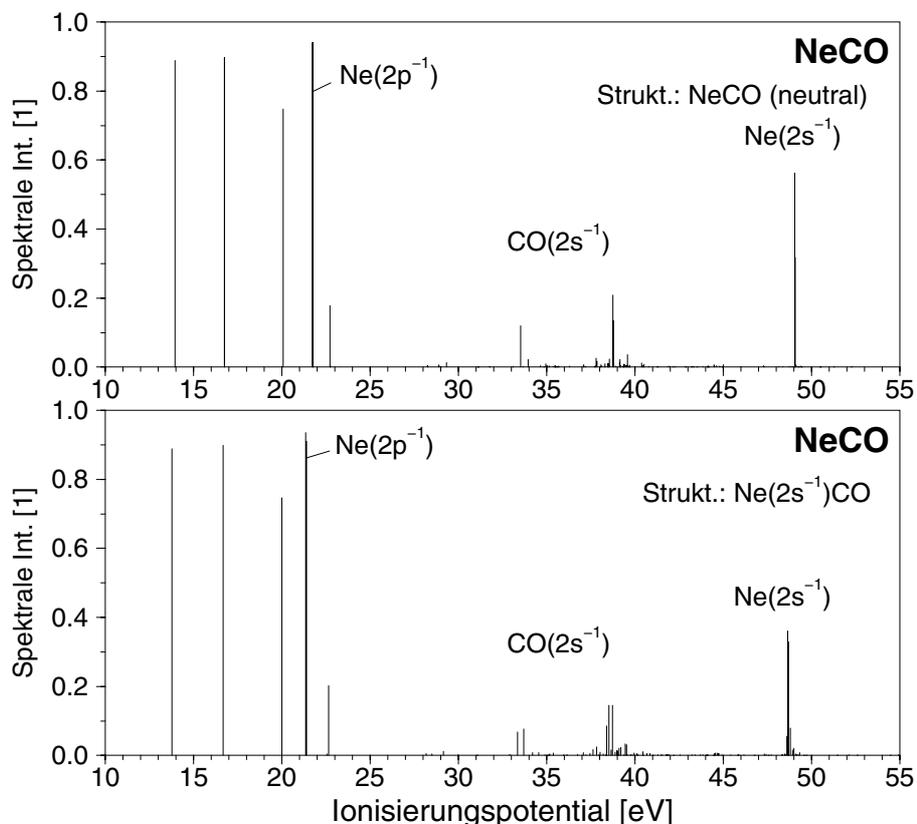


Abbildung 4.24: Valenz-Ionisierungsspektrum des NeCO-Komplexes für die Kernanordnung des Inner-Valenz-kationischen Potentialminimums (unten) im Vergleich mit dem entsprechenden NeCO-Spektrum bei der Kernanordnung des NeCO-Grundzustandsminimums (oben).

Nach dieser ersten Abschätzung der Größenordnung der elektronischen Zerfallsbreiten für zwei ausgezeichnete Kernanordnungen des $\text{Ne}(2s^{-1})\text{CO}$ -Zustands, sollen im folgenden die Ergebnisse einer systematischen Berechnung der Zerfallsbreiten in Abhängigkeit von der Kerngeometrie präsentiert werden. Hierzu wurde das in Kapitel 4.1 eingeführte und im Fall der Ne_n -Cluster, sowie des NeAr -Dimers bereits erfolgreich eingesetzte Wigner-Weisskopf-Näherungsverfahren zur störungstheoretischen Berechnung der Zerfallsbreiten aus den relevanten Kopplungsmatrixelementen verwendet. Die Voraussetzungen für die störungstheoretische Berechnung der Zerfallsbreiten (siehe Diskussion in Kapitel 4.1) sind im Fall des NeCO-Systems sehr günstig. Dies resultiert einerseits aus der Tatsache, dass der zerfallende $\text{Ne}(2s^{-1})\text{CO}$ -Ausgangszustand in sehr guter Näherung als $\text{Ne}(2s^{-1})-1h$ -Konfiguration beschrieben werden kann. Weiterhin sind die potentiellen Valenz-dikationischen Zerfallskanäle für nicht zu kleine Abstände R in der überwiegenden Mehrheit sehr gut durch eine einzelne $2h$ -Konfiguration dargestellt (vgl. Tabelle 4.3). Um den rechnerischen Aufwand in vertretbarem Rahmen zu halten, wurde die Bestimmung der Zerfallsbreiten auf die drei Kernanordnungen Ne-CO, Ne-OC und *T-shape* beschränkt,

wobei jeweils ein Abstandsbereich $R=2.0\text{--}4.5\text{\AA}$ durchlaufen wurde. Die Berechnung der benötigten Coulombmatrixelemente und Einteilchenenergien erfolgte unter Verwendung des d-aug-cc-pVDZ-Basissatzes. Die Ergebnisse der Berechnungen der elektronischen Zerfallsbreiten bzw. der entsprechenden Lebensdauern des $\text{Ne}(2s^{-1})\text{CO}$ -Zustands sind in Abb. 4.25 dargestellt. Aufgetragen sind dabei die gesamten Zerfallsbreiten bzw. Lebensdauern, d.h. die Summe der Beiträge aller energetisch verfügbaren Valenz-dikationischen Zerfallskanäle.

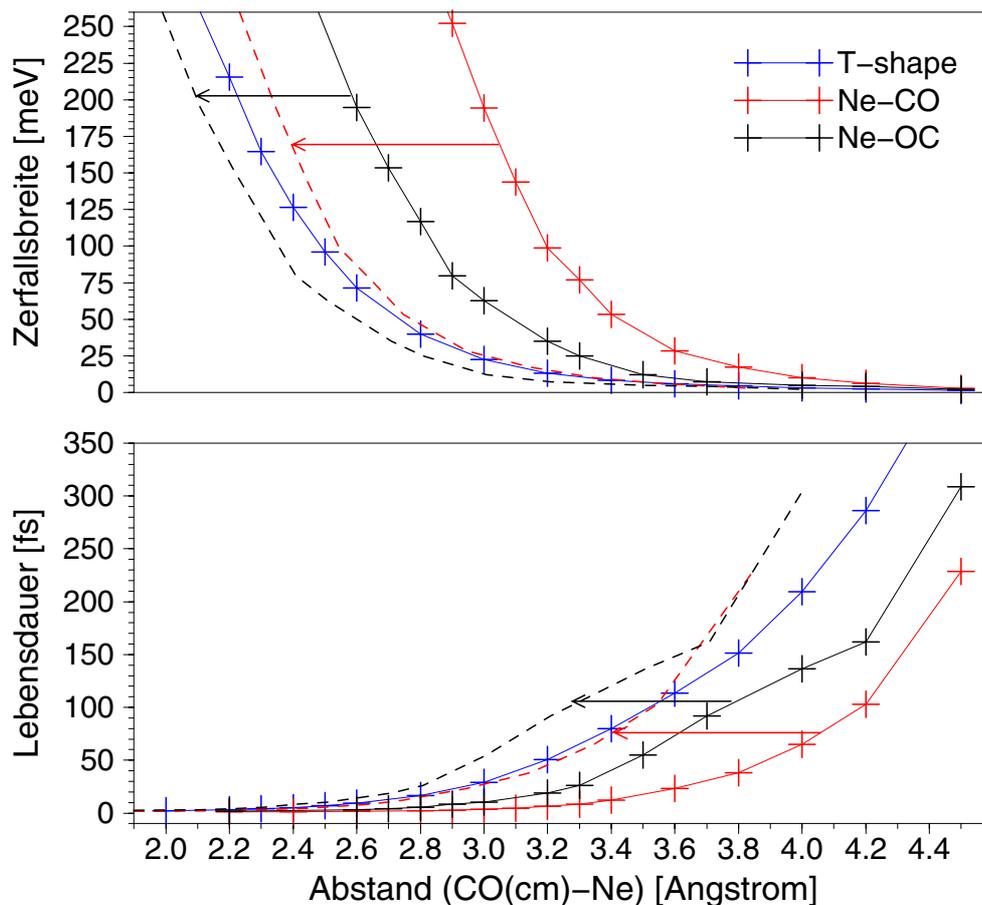


Abbildung 4.25: Abstandsabhängigkeit der Zerfallsbreiten (oben) und Lebensdauern (unten) des Inner-Valenz-kationischen $\text{Ne}(2s^{-1})\text{CO}$ -Zustands für drei verschiedene Orientierungen des Neon-Atoms zur CO-Bindungsachse. Die gestrichelten Kurven ergeben sich durch Umskalieren der auf den Massenschwerpunkt des CO-Moleküls bezogenen Jacobi-Abstandscoordinate R für die beiden linearen NeCO-Anordnungen auf den Abstand zum jeweils nächstgelegenen atomaren Zentrum.

Als auffälligstes Merkmal erhält man für alle drei Monomer-Orientierungen jeweils einen drastischen Anstieg der Zerfallsbreiten mit abnehmendem Monomerabstand R . Dabei verkürzen sich die Lebensdauern von einem Größenordnungsbereich von 100 fs für relativ große Monomerabstände auf Werte im Bereich von 1–10 fs für kleine Monomerabstände.

Die berechneten Lebensdauern von ca. 80 fs bei der Kernanordnung des neutralen Grundzustandsminimums, sowie ca. 6.7 fs am absoluten Minimum der Inner-Valenz-kationischen $\text{Ne}(2s^{-1})\text{CO}$ -Potentialfläche sind in guter Übereinstimmung mit den aus den Zerfallsverteilungen der entsprechenden Ionisierungsspektren in Abb. 4.24 abgeschätzten Werten. Insgesamt folgt aus den berechneten Zerfallsbreiten im NeCO -System eine Effizienz des elektronischen Zerfalls vergleichbar derjenigen im zuvor betrachteten NeAr -Dimer (siehe Kapitel 4.4). Das bei der Verkürzung des Monomerabstands R innerhalb des betrachteten Abstandsintervalls monoton ansteigende Verhalten der Zerfallsbreiten ist in Analogie sowohl zur Situation beim elektronischen Zerfall des $\text{Ne}(2s^{-1})\text{Ar}$ -Zustands im NeAr -Dimer, als auch beim elektronischen Zerfall des repulsiven $2^2\Sigma_g^+-\text{Ne}(2s^{-1})$ -Zustands im Ne_2 -Cluster. Dieses Abstandsverhalten resultiert aus den mit abnehmendem Monomerabstand zunehmenden Kopplungen zwischen den schwach gebundenen Monomeren bei gleichbleibender Zahl von offenen dikationischen Zerfallskanälen. Eine völlig andere Abstandsabhängigkeit der Zerfallsbreiten ergab sich dagegen für den $2^2\Sigma_u^+-\text{Ne}(2s^{-1})$ -Zustand des Ne_2 -Clusters durch das Auftreten von Kurvenkreuzungen zwischen dem kationischen $2^2\Sigma_u^+$ -Zustand und den dikationischen Zerfallskanälen (vgl. Abb. 4.4). An späterer Stelle wird sich zeigen, dass auch im Fall des NeCO -Komplexes im betrachteten Abstandsbereich keine Kurvenkreuzungen zwischen dem $\text{Ne}(2s^{-1})\text{CO}$ -Zustand und den zur Zerfallsbreite beitragenden Valenzdikationischen Zuständen auftreten (siehe Abb. 4.27).

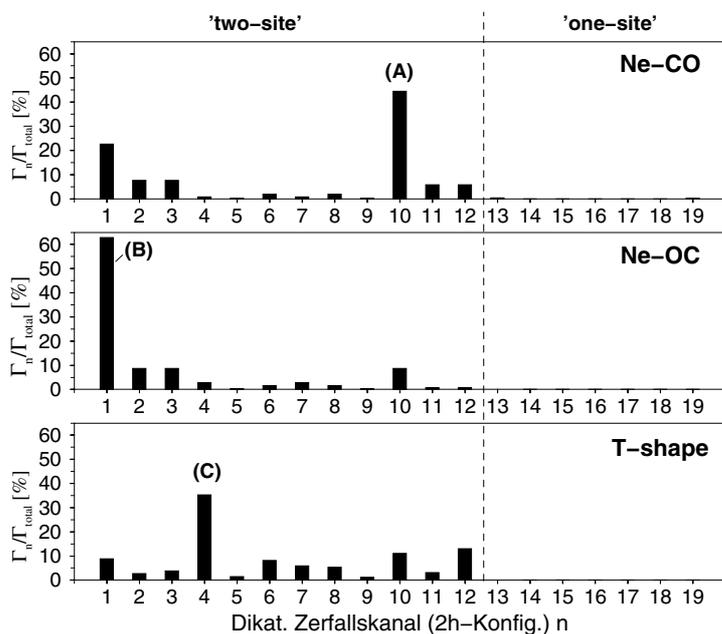
Die Verschiebung der ansonsten nahezu parallel verlaufenden Zerfallsbreitenkurven entlang der Abstandscoordinate R vermittelt zunächst den Eindruck eines stark unterschiedlichen Abstandsverhalten für die drei betrachteten Monomer-Orientierungen. Dieser leicht irreführende Eindruck resultiert aus der Verwendung der Jacobi-Koordinate R , d.h. des Bezugs des Ne-CO -Monomerabstands auf den Massenschwerpunkt des CO -Moleküls. Einen physikalisch aussagekräftigeren Vergleich der Abstandsabhängigkeit der Zerfallsbreiten erhält man im Fall der beiden linearen Kernanordnungen durch Ersetzen der Jacobi-Koordinate R durch den Abstand des Neon-Atoms zum nächstgelegenen atomaren Zentrum. Nach dieser Umskalierung des Abstandsparameters R ergibt sich ein sehr ähnliches Verhalten für alle drei Monomer-Orientierungen. Ein mögliche Erklärung für den etwas schnelleren Anstieg der Zerfallsbreite bei Annäherung der Monomere in Ne-CO -Anordnung, gefolgt von der T-shape-Anordnung und schließlich der Ne-OC -Anordnung beruht auf der unterschiedlich weit in den Raum reichenden Elektronendichteverteilung des CO -Moleküls mit jeweils dominierendem Beitrag des stark ausgeprägten freien Elektronenpaares am C-Atom in Ne-CO -Anordnung, der beiden π -Orbitale in T-shape-Anordnung, sowie des nur schwach ausgeprägten freien Elektronenpaares am O-Atom in Ne-OC -Anordnung.

Die Konsequenzen der Abhängigkeit der elektronischen Zerfallsbreite von der Kernanordnung für die zeitliche Entwicklung des durch Ionisierung ausgehend vom neutralen Grundzustand erzeugten $\text{Ne}(2s^{-1})\text{CO}$ -Zustands liegen klar auf der Hand. Der relativ langsame elektronische Zerfall bei der Kernanordnung des neutralen Grundzustandsminimums führt

zu einer Konkurrenzsituation zwischen elektronischem Zerfall und Propagation des bei der Ionisierung erzeugten kationischen Wellenpakets. Der nicht unmittelbar elektronisch zerfallende Anteil des Wellenpakets wird sich vom Sattelpunkt der $\text{Ne}(2s^{-1})\text{CO}$ -Potentialfläche mit *T-shape*-Kernanordnung in Richtung der beiden ausgeprägten Potentialminima bei Ne-CO - bzw. Ne-OC -Kernanordnung bewegen. Dabei nimmt die Zerfallsrate so drastisch zu, dass ein nahezu vollständiger elektronischer Zerfall spätestens im unmittelbaren Bereich der beiden Potentialminima zu erwarten ist.

Nach diesen Betrachtungen zur Effizienz des elektronischen Zerfalls des $\text{Ne}(2s^{-1})\text{CO}$ -Zustands in Abhängigkeit von der Kernanordnung der beiden Monomere Neon und CO soll nun der Zerfallsmechanismus analysiert werden. Durch Betrachtung der Kopplungen der einzelnen energetisch verfügbaren Valenz-dikationischen Zerfallskanäle an den zerfallenden kationischen Zustand sollen dabei vor allem exemplarische Einblicke in die Orientierungsabhängigkeit des Zerfallsmechanismus in einem anisotropen, schwach gebundenen System gewonnen werden. Zu diesem Zweck wurden die partiellen Zerfallsbreiten, d.h. die individuellen Beiträge der einzelnen Zerfallskanäle (*2h*-Konfigurationen) zur gesamten Zerfallsbreite im Rahmen des Wigner-Weiskopf-Näherungsverfahrens ermittelt. Die partiellen Zerfallsbreiten stellen nach Gleichung 4.1 ein direktes Maß für die Größe der jeweiligen Kopplung zwischen den Zuständen dar. Es soll an dieser Stelle nochmals betont werden, dass im Rahmen der störungstheoretischen Zerfallsanalyse nicht zwischen den Singulett- und Triplett-Spineigenzuständen der dikationischen Zustände unterschieden wird. Die betrachteten Zerfallskanäle stellen somit nur die räumlichen Anteile der dikationischen Zustände dar; die berechneten partiellen Zerfallsbreiten sind dementsprechend als Mittelwerte über die beiden Spinorientierungen aufzufassen. Eine solche Vorgehensweise ist als unproblematisch zu betrachten, solange die aus der unterschiedlichen Spinwechselwirkung resultierenden energetischen Aufspaltungen zwischen den Singulett- und Triplett-Spineigenzuständen nicht zu einer Anhebung eines der Zustände über den zerfallenden kationischen Zustand führt. Dies ist im Fall des NeCO-Komplexes für die betrachteten Kernanordnungen gewährleistet (vgl. Abb. 4.27).

Wie bereits bei den totalen Zerfallsbreiten soll auch die Analyse der partiellen Zerfallsbreiten im Rahmen einer Beschränkung auf die drei Kernanordnungen Ne-CO , Ne-OC und *T-shape* durchgeführt werden. Abbildung 4.26 zeigt das Ergebnis der Analyse für die drei genannten Monomer-Orientierungen. Der gewählte Monomer-Abstand R entspricht im Fall der *T-shape*-Anordnung dem Abstand am neutralen Grundzustandsminimum ($R=3.36\text{\AA}$). Im Fall der beiden linearen Anordnungen der Monomere wurde dieser Abstand entsprechend auf den Abstand des Neon-Atoms zum nächstgelegenen atomaren Zentrum des CO-Moleküls übertragen. Daraus resultiert ein Abstand $R=4.00\text{\AA}$ im Fall der Ne-CO -Anordnung, sowie $R=3.85\text{\AA}$ im Fall der Ne-OC -Anordnung. Durch diese Umskalierung erreicht man eine vergleichbare Gesamtwechselwirkung zwischen den beiden Monomeren, die sich in ähnlichen Zerfallsbreiten äußert (siehe Abb. 4.25).



Kanal-Nr. n	2h-Konfig. NeCO/NeOC	2h-Konfig. T-shape
'two-site'		
1	6a ₁ 7a ₁	6a' 8a'
2	1b ₁ 7a ₁	1a'' 8a'
3	1b ₂ 7a ₁	7a' 8a'
4	6a ₁ 2b ₂	6a' 9a'
5	1b ₁ 2b ₂	1a'' 9a'
6	1b ₂ 2b ₂	7a' 9a'
7	6a ₁ 2b ₁	6a' 2a''
8	1b ₁ 2b ₁	1a'' 2a''
9	1b ₂ 2b ₁	7a' 2a''
10	6a ₁ 8a ₁	6a' 10a'
11	1b ₁ 8a ₁	1a'' 10a'
12	1b ₂ 8a ₁	7a' 10a'
'one-site'		
13	7a ₁ 8a ₁	8a' 10a'
14	2b ₂ 8a ₁	9a' 10a'
15	2b ₁ 8a ₁	2a'' 10a'
16	2b ₂ 2b ₁	9a' 2a''
17	2b ₂ 2b ₂	9a' 9a'
18	2b ₁ 2b ₁	2a'' 2a''
19	8a ₁ 8a ₁	10a' 10a'

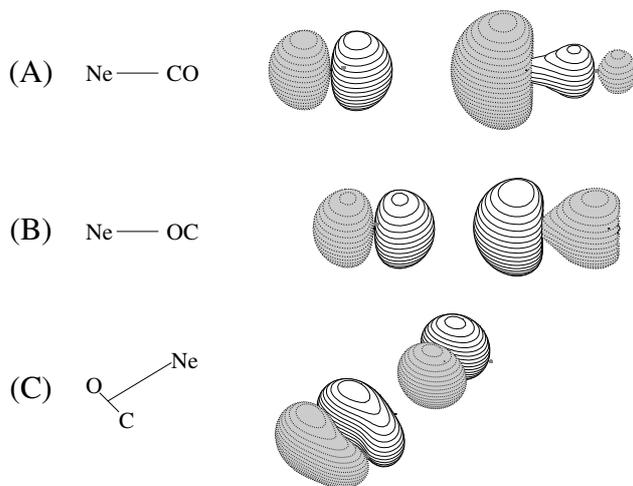


Abbildung 4.26: Individuelle Beiträge der einzelnen energetisch verfügbaren Valenz-dikationischen Zerfallskanäle zur gesamten Zerfallsbreite Γ_{total} des Inner-Valenz-kationischen $\text{Ne}(2s^{-1})\text{CO}$ -Zustands für drei unterschiedliche Orientierungen des Neon-Atoms zur CO-Bindungsachse. Der dominierende 2h-Endzustand für jede Orientierung ist im unteren Teil der Abbildung dargestellt. Es ergibt sich eine ausgeprägte Orientierungsabhängigkeit des elektronischen Zerfalls.

Im oberen Teil von Abbildung 4.26 sind die prozentualen Anteile der einzelnen 2h-Zerfallskanäle an der gesamten Zerfallsbreite des $\text{Ne}(2s^{-1})\text{CO}$ -Zustands ($\text{Ne}(2s^{-1})-1h$ -Konfiguration) für die drei unterschiedlichen Monomer-Orientierungen aufgetragen. Es

zeigt sich, dass in allen drei Anordnungen jeweils 19 räumliche $2h$ -Zustände energetisch als Zerfallskanäle zur Verfügung stehen. Diese 19 Zerfallskanäle lassen sich in zwei Gruppen unterteilen. Die erste Gruppe besteht aus den 12 $2h$ -Zuständen mit $\text{Ne}^{-1}\text{CO}^{-1}$ -*two-site*-Charakter. Diese Zustände leiten sich aus den möglichen Kombinationen eines Lochs in einem der vier äußeren Valenzorbitale des CO-Moleküls mit einem Loch in einem der drei äußeren Valenzorbitale des Neon-Atoms ab. Die zweite Gruppe dagegen setzt sich aus sieben $2h$ -Zuständen mit NeCO^{-2} -*one-site*-Charakter zusammen. Diese sieben $2h$ -Zustände resultieren aus der unterschiedlichen Verteilung von zwei Löchern auf die vier äußeren Valenzorbitale des CO-Moleküls, wobei das $\text{CO}4\sigma$ -Orbital auf Grund seiner hohen Bindungsenergie nur in der Kombination mit dem niederenergetischen $\text{CO}5\sigma$ -Orbital zu einem Zerfallskanal beiträgt. Die Beiträge der Molekülorbitale zu den einzelnen $2h$ -Zerfallskanälen sind in der Tabelle in Abb. 4.26 für die unterschiedlichen Monomer-Orientierungen aufgeführt. Für den Fall der C_s -symmetrischen *T-shape*-Kernanordnung des NeCO-Komplexes sind die Orbitale in Abb. 4.21 dargestellt. Aus diesen Orbitalen lassen sich die Orbitale in den linearen $C_{\infty v}$ -symmetrischen Ne-CO- und Ne-OC-Anordnungen formal durch Drehung der Atomorbitale des Neon-Atoms innerhalb der NeCO-Ebene in die jeweilige lineare Anordnung ableiten. Wie bereits im Zusammenhang mit Abb. 4.22 diskutiert, liegen die $2h$ -Zustände mit Ne^{-2}CO -*one-site*-Charakter energetisch deutlich über dem kationischen $\text{Ne}(2s^{-1})\text{CO}$ -Zustand und stehen somit als Zerfallskanäle nicht zur Verfügung.

Betrachtet man die prozentualen Anteile der Zerfallskanäle an der gesamten Zerfallsbreite in Abb. 4.26, so fällt unmittelbar die große *Selektivität* und ausgeprägte *Orientierungsabhängigkeit* der einzelnen Beiträge auf. Die Selektivität äußert sich in allen drei Monomer-Orientierungen im Auftreten eines dominierenden Zerfallskanals mit Anteilen von 40–60% an der gesamten Zerfallsbreite. Der jeweils dominierende Zerfallskanal ($2h$ -Konfiguration) für die einzelnen Orientierungen ist im unteren Teil von Abb. 4.26 in Gestalt der zur entsprechenden $2h$ -Konfiguration beitragenden Orbitale dargestellt. Die restlichen Beiträge zur Zerfallsbreite verteilen sich auf relativ wenige zusätzliche Zustände mit signifikanten individuellen Anteilen im Bereich von 5–20%. Die höchste Selektivität beobachtet man für die lineare Ne-OC-Anordnung, gefolgt von der linearen Ne-CO-Anordnung. Demgegenüber besitzt die nicht-lineare *T-shape* Anordnung der Monomere eine etwas geringer ausgeprägte Selektivität. Während sich die Selektivität der Zerfallsbeiträge für die betrachteten Kernanordnungen in der deutlichen Bevorzugung einiger weniger Zerfallskanäle äußert, lässt sich die ausgeprägte Orientierungsabhängigkeit des Zerfallsprozesses an der unterschiedlichen Natur der in den einzelnen Kernanordnungen dominierenden Zerfallskanäle festmachen. Allen Orientierungen gemeinsam ist dagegen das vollständige Fehlen signifikanter Beiträge der energetisch verfügbaren NeCO^{-2} -*one-site*-Zerfallskanäle.

Im folgenden sollen die Ergebnisse der Berechnung der partiellen Zerfallsbreiten näher analysiert werden. Die Beobachtung vernachlässigbarer NeCO^{-2} -*one-site*-Beiträge zur

Zerfallsbreite bei den betrachteten großen Monomerabständen in allen drei Orientierungen erklärt sich— in Analogie zur Situation im NeAr-Cluster— aus dem geringen Überlapp der an unterschiedlichen Monomeren lokalisierten Orbitale. Wie bei der Betrachtung des NeAr-Systems bereits ausführlich diskutiert, beinhalten die Kopplungsmatrixelemente für den elektronischen Zerfall eines Inner-Valenz-kationischen Zustands mit lokalisierter Lochladung in Valenz-dikationische Zustände mit zwei lokalisierten Lochladungen an dem zum Monomer mit dem ursprünglichen Inner-Valenz-Loch benachbarten Monomer notwendigerweise einen *Elektrontransfer-Schritt* (ETMD-Mechanismus). Im Fall des NeCO-Systems besteht der ETMD-Mechanismus aus dem Auffüllen des Inner-Valenz-Lochs am Neon-Atom durch ein Elektron aus der äußeren Valenz des CO-Moleküls, sowie der durch die freiwerdende Überschussenergie induzierten Ionisierung eines weiteren Elektrons aus dem Valenzbereich des CO-Moleküls. Als unabdingbare Voraussetzung für die Effizienz des *Elektrontransfer-Prozesses* zwischen den beiden Monomeren müssen allerdings die beteiligten Orbitale signifikanten Überlapp besitzen. Diese Voraussetzung ist bei großen Monomerabständen in schwach gebundenen Systemen wie dem NeCO-Komplex nicht hinreichend gewährleistet. Die im Gegensatz zur vernachlässigbaren Population der NeCO^{-2} -*one-site*-Zustände signifikanten $\text{Ne}^{-1}\text{CO}^{-1}$ -*two-site*-Beiträge zur gesamten Zerfallsbreite ergeben sich aus dem elektronischen Zerfall nach dem ICD-Mechanismus. Dabei resultiert die Effizienz des ICD-Mechanismus bei großen Monomerabständen aus der spezifischen Natur der relevanten Kopplungsmatrixelemente. Während die Kopplungsmatrixelemente im Fall des ETMD-Mechanismus notwendigerweise einen Elektrontransfer-Schritt beinhalten, beschreibt das bei großen Monomerabständen dominierende Kopplungsmatrixelement des ICD-Mechanismus einen *Energietransfer-Schritt*. Ein den ETMD-Matrixelementen vergleichbares ICD-Kopplungsmatrixelement mit *Elektrontransfer*-Charakter spielt bei großen Monomerabständen nur eine untergeordnete Rolle. Nach dem dominierenden *Energietransfer-Kopplungsmatrixelement* des ICD-Mechanismus resultiert der elektronische Zerfall des $\text{Ne}(2s^{-1})\text{CO}$ -Zustands aus dem Auffüllen des Inner-Valenz-Lochs am Neon-Atom durch ein Elektron aus der äußeren Valenz des Neon-Atoms. Die bei diesem Prozess freiwerdende Überschussenergie wird auf das benachbarte CO-Monomer übertragen (*Energietransfer*), wo sie zur Ionisierung eines Elektrons aus der äußeren Valenz führt. Das im Vergleich zum ETMD-Prozess deutlich günstigere Abstandsverhalten des ICD-Prozesses erklärt sich aus der Tatsache, dass im Fall des *Energietransfers* nicht wie bei einem *Elektrontransfer* der relativ kurzreichweitige Überlapp der beteiligten Orbitale, sondern die langreichweitigere elektronische Wechselwirkung der Ladungsverteilungen für die Kopplung zwischen den Monomeren verantwortlich ist.

Betrachtet man den jeweils dominierenden dikationischen Zerfallskanal ($2h$ -Konfiguration) für die drei Monomer-Orientierungen im unteren Teil von Abb. 4.26, so zeichnet sich dieser gegenüber den weniger stark populierte Zerfallskanäle durch eine ausgeprägte Ausrichtung der an der $2h$ -Konfiguration beteiligten Neon- und CO-Orbitale entlang der Verbindungslinie zwischen dem Neon-Atom und dem Massenschwerpunkt des CO-Moleküls aus.

Die Ausrichtung resultiert dabei aus einer Kombination des in Richtung CO-Molekül orientierten Ne $2p$ -Orbitals mit: (A) dem CO 5σ -Orbital mit seinem ausgeprägten *lone-pair*-Charakter am C-Atom im Fall der Ne-CO-Anordnung; (B) dem CO 4σ -Orbital mit partiellem *lone-pair*-Charakter am O-Atom im Fall der Ne-OC-Anordnung; (C) dem innerhalb der NeCO-Ebene liegenden CO 1π -Orbital mit Ausrichtung senkrecht zur CO-Kernverbindungsachse für die *T-shape*-Anordnung.

Wie lässt sich die große Selektivität des elektronischen Zerfalls des Ne($2s^{-1}$)CO-Zustands bezüglich der räumlichen Orientierung der Lochladungsverteilung in den dikationischen Zerfallskanälen verstehen? An den vernachlässigbaren Beiträgen der NeCO $^{-2}$ -*one-site*-Zustände zur Zerfallsbreite des Ne($2s^{-1}$)CO-Zustands zeigt sich, dass der *Elektrontransfer*-Zerfallsmechanismus (ETMD) bei den betrachteten großen Monomerabständen auf Grund des vernachlässigbaren Überlapps zwischen dem Inner-Valenz-Loch am Neon-Atom und den äußeren Valenzorbitalen des CO-Moleküls praktisch keine Rolle spielt. Aus dem gleichen Grund dominiert für die nahezu ausschließlich zur Zerfallsbreite beitragenden ICD-Zerfallskanäle (*two-site*-Zustände) das direkte Kopplungsmatrixelement eines *Energietransfer*-Prozesses zwischen den Monomeren bei weitem über das Austauschmatrixelement des alternativen *Elektrontransfer*-Mechanismus. Damit scheidet aber ein aus der Orientierung des CO-Orbitalbeitrags in Richtung Neon-Atom resultierender günstiger Überlapp des dikationischen *two-site*-Zustands mit dem Ne $2s$ -Orbital des Ne($2s^{-1}$)-Inner-Valenz-Lochzustands als Erklärung der beobachteten Selektivität aus. Gegen ein Überlappargument spricht außerdem die Tatsache, dass der am eigentlichen Elektrontransfer-Schritt unbeteiligte Ne $2p$ -Orbitalbeitrag zum dominierenden dikationischen *two-site*-Zerfallskanal ebenfalls eine Bevorzugung der Orientierung in Richtung zum CO-Molekül aufweist.

Als Ausgangspunkt für das Verständnis der Zerfallsselektivität im Rahmen eines reinen *Energietransfer*-Prozesses zwischen den schwach gebundenen Monomeren dient die Betrachtung des direkten ICD-Kopplungsmatrixelements. Wie bereits im Rahmen der Diskussion des ICD-Mechanismus in Kapitel 3.5 erwähnt, lässt sich dieses direkte Kopplungsmatrixelement für ausreichend große Monomerabstände nach Beiträgen der getrennten, d.h. nicht-überlappenden, elektronischen Ladungsverteilungen der Monomere entwickeln. Der führende Beitrag dieser Reihenentwicklung ergibt sich dabei aus der Dipol-Dipol-Wechselwirkung der sich im Rahmen des Zerfallsprozesses ändernden Ladungsverteilungen der beiden Monomere. So resultiert der Dipol am Neon-Atom aus dem Übergang eines Elektrons aus einem Ne $2p$ -Orbital der äußeren Valenz in das Ne $2s$ -Orbital mit dem ursprünglichen Inner-Valenz-Loch; der Dipol am CO-Molekül ergibt sich entsprechend durch den Übergang eines Elektrons (Zerfallselektron) aus einem der äußeren CO-Valenzorbitale in ein Kontinuumsorbital. Vernachlässigt man im Rahmen einer reinen Dipolnäherung die Terme höherer Ordnung, so erhält man eine $1/R^3$ -Abhängigkeit des Kopplungsmatrixelements vom Abstand der Monomere R . Da sich die partiellen Zerfallsbreiten nach Gleichung 3.22 aus dem Betragsquadrat der Kopplungsmatrixelemente ergeben, resultiert für erstere

eine $1/R^6$ -Abhängigkeit vom Monomerabstand R . Die relative Vorzeichenorientierung der Dipole hat folglich keinen Einfluß auf die partielle Zerfallsbreite. Bei gegebenem Abstand R ergibt sich somit eine maximale partielle Zerfallsbreite für die parallele Ausrichtung der beiden Dipole entlang dem Abstandsvektor \mathbf{R} zwischen den Monomeren.

Im Rahmen des einfachen Dipolmodells lässt sich also die Bestimmung der partiellen Zerfallsbreite eines gegebenen dikationischen Zerfallskanals auf die Auswertung der mit den elektronischen Übergängen an den beiden Monomeren verknüpften Dipolmomente zurückführen. Die Selektivität des elektronischen Zerfallsprozesses resultiert folglich aus dem Einfluss der am Zerfallsprozess beteiligten Einteilchenfunktionen auf die Größe und Orientierung der entsprechenden Dipolmomente. Da die störungstheoretische Berechnung der partiellen Zerfallsbreiten auf der Verwendung einer diskreten Einteilchenbasis beruht, stehen keine Informationen über die tatsächliche Struktur der Kontinuumsfunktion des Zerfallselektrons zur Verfügung. Aus diesem Grund beschränkt sich die folgende Diskussion auf eine qualitative Abschätzung der Faktoren, welche zu einer effizienten Dipol-Dipol-Wechselwirkung, und somit zu einer großen partiellen Zerfallsbreite führen.

Im Fall des Neon-Atoms ist die Situation besonders einfach, da sich das Dipolmoment direkt aus den am Zerfallsprozess beteiligten $\text{Ne}2s$ - und $\text{Ne}2p$ -Orbitalen ergibt. Der Übergang eines Elektrons aus einem der drei $\text{Ne}2p$ -Orbitale in das $\text{Ne}2s$ -Orbital mit dem ursprünglich erzeugten Inner-Valenz-Loch induziert jeweils ein Dipolmoment in Richtung der Orientierung des spezifischen $\text{Ne}2p$ -Orbitals. Alle drei Dipolmomente besitzen nahezu gleichen Betrag. Eine im Vergleich zum Neon-Atom deutlich komplexere Situation resultiert am CO-Monomer aus dem Übergang eines äußeren Valenzelektrons (Zerfallselektron) in das Kontinuum. Eine einfache Abschätzung des Dipolmoments am CO-Molekül ergibt sich jedoch auf Grund der geringen kinetischen Energien der emittierten Zerfallselektronen im Bereich weniger Elektronvolt. Diese geringen kinetischen Energien entsprechen einer im Vergleich zur charakteristischen Ausdehnung des CO-Moleküls (Größenordnung 1Å) relativ langen Wellenlänge des Kontinuumselektrons in der Größenordnung von 1 nm. Die Kontinuumsfunktion des emittierten Elektrons ändert somit ihren Wert im räumlichen Ausdehnungsbereich der vergleichsweise kompakten äußeren Valenzorbitale des CO-Moleküls nur wenig, und kann daher näherungsweise als konstant angenommen werden. Unter dieser Voraussetzung wird aber das mit dem Übergang eines Elektrons aus einem der äußeren Valenzorbitale des CO-Moleküls in das Kontinuum verknüpfte Dipolmoment am CO-Molekül weitgehend durch die räumlichen Struktur des entsprechenden äußeren Valenzorbitals bestimmt. Der Einfluß der Kontinuumsfunktion reduziert sich auf ihre Symmetrieeigenschaft. Da sich ein nichtverschwindendes Kopplungsmatrixelement zwischen dem Inner-Valenz-kationischen Ausgangszustand und dem dikationischem Endzustand plus Zerfallselektron nur bei gleicher Symmetrie der Zustände ergibt, wird die Symmetrie der Kontinuumsfunktion bei gegebenem dikationischen Zerfallskanal durch die Erhaltung der Gesamtsymmetrie im Rahmen des Zerfallsprozesses festgelegt.

Im folgenden soll die in Abb. 4.26 beobachtete Selektivität des Zerfallsprozesses im Rahmen des einfachen Dipolmodells analysiert werden. Die räumliche Ausrichtung der $2h$ -Orbitalbeiträge der jeweils dominierenden Zerfallskanäle lässt sich in allen drei betrachteten Monomer-Orientierungen auf die Ausbildung der besonders günstigen parallelen Anordnung der induzierten Dipolmomente an den beiden Monomeren entlang der R -Achse zurückführen. Hierbei ergibt sich der Beitrag des Neon-Atoms unabhängig von der Monomer-Orientierung durch den Übergang eines Elektrons aus dem jeweils entlang der R -Achse orientierten $Ne2p$ -Orbital in das $Ne2s$ -Orbital. Der Beitrag des CO-Moleküls hängt dagegen stark von der Orientierung der Monomere ab. In der linearen Ne-CO-Anordnung resultiert der Beitrag des CO-Moleküls zum dominierenden Zerfallskanal (Kanal-Nr. 10) aus dem Übergang eines Elektrons vom entlang der Ne-CO-Achse orientierten $CO5\sigma$ -Orbital in das Kontinuum. Das durch diesen Übergang induzierte Dipolmoment ist— in Analogie zum Dipolmoment am Neon-Atom— entlang der Ne-CO-Achse orientiert. Eine zusätzliche Bestätigung erfährt das einfache Dipolmodell durch die Analyse des zweiten stark populierte Zerfallskanals (Kanal-Nr. 1). Die $2h$ -Konfiguration dieses Zerfallskanals resultiert aus der Kombination des entlang der NeCO-Achse orientierten $Ne2p$ -Orbitals mit dem $CO4\sigma$ -Orbital. Diese Orbitalzusammensetzung ist neben der $Ne2p/CO5\sigma$ -Kombination des dominierenden Zerfallskanals die einzige weitere dikationische *two-site*-Konfiguration mit einer Ausrichtung der induzierten Dipolmomente beider Monomere entlang der NeCO-Achse. Der im Vergleich zur $Ne2p/CO5\sigma$ -Kombination geringere Beitrag der $Ne2p/CO4\sigma$ -Kombination zur Zerfallsbreite lässt sich ebenfalls im Rahmen der Dipol-Dipol-Wechselwirkung interpretieren. Hierbei spielt die räumliche Ladungsverteilung der beiden äußeren Valenzorbitale die entscheidende Rolle. Der Schwerpunkt der Ladungsverteilung des $CO5\sigma$ -Orbitals mit seinem ausgeprägten *C-lone-pair*-Charakter ist im Vergleich zum $CO4\sigma$ -Orbital mit dominierendem CO-Bindungscharakter deutlich näher zum Neon-Atom hingeschoben. Für die folgende Betrachtung soll nun das mit dem Übergang in das Kontinuum verknüpfte Dipolmoment der beiden äußeren CO-Valenzorbitale auf den Ladungsschwerpunkt des jeweils betrachteten Orbitals bezogen werden. In diesem Bezugssystem ergibt sich im Fall des $CO5\sigma$ -Orbitals auf Grund seiner verzerrt *s*-förmigen Verteilung um den Ladungsschwerpunkt ein kleineres Dipolmoment als im Fall des $CO4\sigma$ -Orbitals mit seiner ausgeprägt *p*-förmigen Verteilung um den Ladungsschwerpunkt. Das beobachtete Verhältnis zwischen den Beiträgen der beiden dominierenden Zerfallskanäle zur gesamten Zerfallsbreite resultiert aus dem Wechselspiel der unterschiedlich großen Dipolmomente am CO-Molekül mit der $1/R^6$ -Abhängigkeit der partiellen Zerfallsbreite vom Abstand zum Dipolmoment am Neon-Atom. Die starke R -Abhängigkeit der Dipol-Dipol-Wechselwirkung bevorzugt den $Ne2p/CO5\sigma$ - gegenüber dem $Ne2p/CO4\sigma$ -Zerfallskanal trotz kleinerem Dipolmoment des $Ne2p/CO5\sigma$ -Zerfallskanals am CO-Molekül. Die deutlich kleineren Beiträge der restlichen Zerfallskanäle zur gesamten Zerfallsbreite ergeben sich aus ungünstigeren Anordnungen der Dipolmomente an den beiden Monomeren. Die

relative Gewichtung dieser kleinen Beiträge kann im Rahmen der hier angewendeten rein qualitativen Abschätzung jedoch nicht näher analysiert werden.

Die lineare Ne-OC-Anordnung lässt sich aus der Ne-CO-Anordnung durch Rotation (180 Grad) des Neon-Atoms um den Massenschwerpunkt des CO-Moleküls erzeugen. Dementsprechend bleibt der für die Ne-CO-Anordnung analysierte Zusammenhang zwischen den dominierenden Zerfallskanälen und der bevorzugten Anordnung der im Rahmen des Zerfallsprozesses induzierten Dipolmomente an den beiden Monomeren parallel zur NeCO-Achse erhalten. Modifikationen gegenüber der Situation in der Ne-CO-Anordnung ergeben sich allerdings aus dem umgekehrten Abstandsverhältnis der Ladungsverteilungen der CO 5σ - und CO 4σ -Orbitalbeiträge zum Neon-Atom. In der Ne-CO-Anordnung wurde der Einfluss der unterschiedlichen Größe der am CO-Molekül induzierten Dipolmomente in den Ne $2p$ /CO 5σ - und Ne $2p$ /CO 4σ -Zerfallskanälen auf die partiellen Zerfallsbreiten durch den gegenläufigen Einfluss des Abstands zum Neon-Atom überkompensiert. Im Gegensatz dazu befindet sich das größere induzierten Dipolmoment des Ne $2p$ /CO 4σ -Zerfallskanals in der Ne-OC-Anordnung auf der dem Neon-Atom zugewandten Seite. Es kommt also zu einer zusätzlichen Verstärkung des Effekts des größeren Dipolmoments durch den geringeren Abstand. Das schwächere Dipolmoment des Ne $2p$ /CO 5σ -Zerfallskanals auf der dem Neon-Atom abgewandten Seite des CO-Moleküls führt entsprechend zu einer zusätzlichen Unterdrückung des Effekts des kleineren Dipolmoments durch den größeren Abstand zum Neon-Atom. Diese Betrachtungen im Rahmen des einfachen Dipolmodells spiegeln sich in den berechneten partiellen Zerfallsbreiten der Ne $2p$ /CO 4σ - und Ne $2p$ /CO 5σ -Zerfallskanäle wieder. Der Beitrag des Ne $2p$ /CO 4σ -Zerfallskanals dominiert mit einem prozentualen Anteil von $\approx 60\%$ der gesamten Zerfallsbreite sehr stark gegenüber dem Ne $2p$ /CO 5σ -Zerfallskanal mit einem Beitrag von lediglich $\approx 10\%$. Man vergleiche diese Werte mit der Situation in der Ne-CO-Anordnung, bei der die gegenläufigen Effekte zu einer Abschwächung der Dominanz des Ne $2p$ /CO 5σ -Zerfallskanals ($\approx 45\%$) gegenüber dem Ne $2p$ /CO 4σ -Zerfallskanal ($\approx 25\%$) führen.

In der *T-shape* Anordnung des NeCO-Komplexes besteht der dominierende Zerfallskanal (Kanal-Nr. 4) aus der Kombination des in Richtung zum Massenzentrum des CO-Moleküls orientierten Ne $2p$ -Orbitalbeitrags mit dem in der NeCO-Ebene liegenden CO 1π -Orbital. Die lineare Ausrichtung der beiden *p*-förmigen Orbitalbeiträge im dominierenden Ne $2p$ /CO 1π -Zerfallskanal lässt sich im Rahmen des Dipolmodells wiederum aus der starken Kopplung der Monomere, verursacht durch die Orientierung der im Rahmen des Zerfallsprozesses induzierten Dipolmomente entlang der Verbindungslinie vom Massenschwerpunkt des CO-Moleküls zum Neon-Atom erklären. Im Gegensatz zu den linearen Anordnungen lässt sich in der *T-shape* Anordnung kein weiterer Zerfallskanal mit dieser günstigen Dipolanordnung konstruieren. Die im Vergleich zu den linearen Kernanordnungen geringere Selektivität des elektronischen Zerfalls in der *T-shape* Anordnung beruht sehr wahrscheinlich auf mehreren Einflussfaktoren. So bewirkt die Anordnung des Neon-Atoms senkrecht

zur CO-Achse eine im Vergleich zu den linearen Anordnungen geringere Bevorzugung der Wechselwirkung mit einem der beiden Enden des CO-Moleküls. Außerdem ermöglicht die im Vergleich zur linearen Ne-CO- und Ne-OC-Kernanordnung niedrigere Symmetrie der T-förmigen Kernanordnung eine größere Anzahl von Kopplungsmöglichkeiten.

Bevor im folgenden der Einfluß einer Verringerung des Monomerabstands auf die Selektivität des elektronischen Zerfalls im NeCO-Komplex analysiert wird, sollen zunächst noch die Auswirkungen der Selektivität auf die Population der dikationischen Zerfallskanäle an Hand der Potentialflächen illustriert werden. Zu diesem Zweck zeigt Abbildung 4.27 die Potentialflächen des $\text{Ne}(2s^{-1})\text{CO}$ -Ausgangszustands, sowie aller potentiellen dikationischen Zerfallskanäle in Form von Schnittlinien für die drei diskutierten Kernanordnungen Ne-CO, Ne-OC und *T-shape*. Die dikationischen Potentialflächen wurden mit dem ADC(2)/2p-GF-Verfahren unter Verwendung des d-aug-cc-pVDZ-Basissatzes ermittelt. Dabei wurden die berechneten Doppelionisierungspotentiale— in Analogie zum Vorgehen bei der Bestimmung der kationischen Potentialflächen— relativ zur neutralen NeCO-Grundzustandsfläche von Moszynski et al. [169] aufgetragen. Durch Pfeile ist der Zerfall des $\text{Ne}(2s^{-1})\text{CO}$ -Zustands in die für große Monomerabstände ermittelten dominierenden Zerfallskanäle mit Beitrag zur Zerfallsbreite $>10\%$ gekennzeichnet. Der $\text{Ne}^{-1}\text{CO}^{-1}$ -*two-site*-Charakter der populierten dikationischen Zerfallskanäle äußert sich bei den betrachteten relativ großen Monomerabständen in einem asymptotischen $1/R$ -Kurvenverlauf der Potentialflächen. Wie bereits diskutiert, wurde bei der Berechnung der partiellen Zerfallsbreiten nicht zwischen den Beiträgen für die Singulett- und Triplett-Spinmultiplizitäten der dikationischen Endzustände unterschieden. Es zeigt sich jedoch, dass die Singulett- und Triplett-Zustände auf Grund der starken Lokalisierung der beiden Löcher an unterschiedlichen atomaren Zentren in den bei relativ großen Abständen ausschließlich populierten *two-site*-Zuständen energetisch nur sehr schwach aufspalten. Die ausgeprägte Orientierungsabhängigkeit der Kopplungen zwischen dem kationischen Ausgangszustand und den potentiellen dikationischen Zerfallskanälen äußert sich bei den betrachteten Kernanordnungen in Form von bevorzugten Übergängen in verschiedene Endzustandsflächen. Diese Übergänge sind mit deutlich unterschiedlichen Energien des emittierten Zerfallselektrons verknüpft. Die populierten dikationischen Endzustände fragmentieren auf Grund ihrer asymptotischen $1/R$ -Potentialform in Ne^+ und CO^+ , wobei sich die Fragmente in Abhängigkeit von der Kernanordnung des zerfallenden kationischen Zustands in unterschiedlichen elektronischen Zuständen befinden.

Die im Bereich der bisher betrachteten großen Monomerabstände vergleichsweise einfache Struktur der dikationischen Endzustandsflächen wird bei Übergang zu kürzeren Abständen deutlich komplexer. So treten unter anderem auf Grund der stark voneinander abweichenden Potentialformen der $\text{Ne}^{-1}\text{CO}^{-1}$ -*two-site*- und NeCO^{-2} -*one-site*-Zustände zahlreiche vermiedene Kreuzungen von Zuständen gleicher Symmetrie auf. Diese vermiedenen Kreuzungen führen zu einer starken Mischung der $2h$ -Konfigurationen der beteiligten Zustände, und somit zu einer Aufhebung der bei großen Abständen in guter Näherung gültigen Gleich-

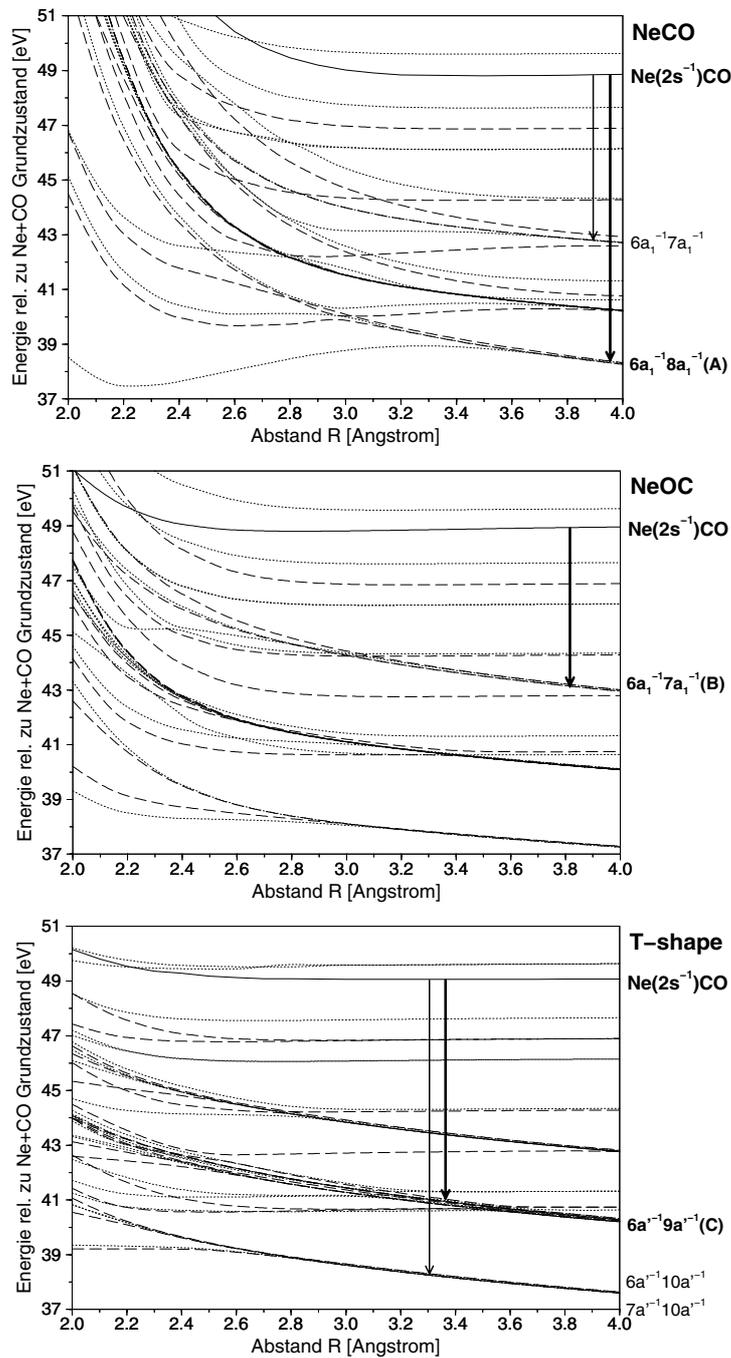


Abbildung 4.27: Schnitte durch die Potentialhyperfläche des $\text{Ne}(2s^{-1})\text{CO}$ -Zustands (—), sowie der potentiellen dikationischen Endkanäle (Sing. \cdots , Trip. $- - -$) eines elektronischen Zerfalls für die Kernanordnungen Ne-CO (oben), Ne-OC (mitte) und T-shape (unten). Die Übergänge zu den in Abb. 4.26 ermittelten dominierenden Zerfallskanälen mit Beitrag zur Zerfallsbreite $> 10\%$ sind durch Pfeile symbolisiert; dicke Pfeile zeigen den Hauptbeitrag an.

setzung der dikationischen Zustände mit einer spezifischen $2h$ -Konfiguration (vgl. Tabelle 4.3). Die reichhaltige Struktur der dikationischen Potentialflächen im Bereich kurzer Monomerabstände lässt insgesamt auf eine interessante Folgedynamik des Systems nach einem elektronischen Zerfall des $\text{Ne}(2s^{-1})\text{CO}$ -Zustands in diesem Abstandsbereich schließen.

Der Einfluss einer Verkürzung des Monomerabstands auf den elektronischen Zerfall des $\text{Ne}(2s^{-1})\text{CO}$ -Zustands soll im folgenden in exemplarischer Form für die lineare Ne-CO-Anordnung diskutiert werden. Abbildung 4.28 zeigt die berechneten partiellen Zerfallsbreiten für einen Monomerabstand von $R=3.0\text{\AA}$ im Vergleich mit den bereits diskutierten Resultaten für $R=4.0\text{\AA}$. Die gewählte Verkürzung des Monomerabstands um 1.0\AA ist einerseits groß genug, um eine eindeutige Abstandsabhängigkeit der partiellen Zerfallsbreiten beobachten zu können. Andererseits ist der Kernabstand von $R=3.0\text{\AA}$ noch im Bereich, in dem eine eindeutige Zuordnung der $2h$ -Konfigurationen zu *one-site*- und *two-site*-Zerfallskanälen gewährleistet werden kann. Bei kürzeren Monomerabständen wird dieses einfache Bild durch Konfigurationsmischungen zwischen energetisch nahe liegenden Zuständen zunehmend zerstört. Eine einfache Zuordnung der berechneten $2h$ -Zerfallskanäle zu dikationischen Zuständen ist dann nicht mehr möglich.

Im oberen Teil der Abb. 4.28 wurden die Absolutwerte der partiellen Zerfallsbreiten für beide Abstände aufgetragen. Man erkennt deutlich, dass sich die starke Zunahme der gesamten Zerfallsbreite im Bereich einer Größenordnung bei Verkürzung des Monomerabstands von 4.0\AA auf 3.0\AA (vgl. Abb. 4.25) zu einem großen Anteil aus der Zunahme der partiellen Zerfallsbreiten der bereits bei großem Abstand dominierenden Zerfallskanäle ergibt. Eine wichtige zusätzliche Komponente zur gesamten Zerfallsbreite resultiert allerdings aus den signifikanten Beiträgen der NeCO^{-2} -*one-site*-Kanäle ($\approx 15\%$ der gesamten Zerfallsbreite), die bei einem Monomer-Abstand von $R=4.0\text{\AA}$ nur eine vernachlässigbare Rolle gespielt haben. Die drastische Änderung der Zerfallsbreite bei Verkürzung des Monomerabstands zeigt sich besonders schön an der Tatsache, dass die *one-site*-Zerfallskanäle bei einem Monomerabstand von $R=3.0\text{\AA}$ jeweils eine deutlich größere Zerfallsbreite als der dominierende *two-site*-Zerfallskanal bei $R=4.0\text{\AA}$ besitzen. Zum besseren Vergleich der Bedeutung der einzelnen Zerfallskanäle in Abhängigkeit vom Monomerabstand wurden im mittleren und unteren Teil von Abb. 4.28 für beide Monomerabstände die prozentualen Anteile der Zerfallskanäle an der gesamten Zerfallsbreite aufgetragen. Man erkennt deutlich, dass die große Selektivität des elektronischen Zerfallsprozesses bei der Verkürzung des Monomerabstands erhalten bleibt. Änderungen ergeben sich lediglich durch eine unterschiedliche Gewichtung der einzelnen Beiträge, sowie die zusätzliche Population einzelner NeCO^{-2} -*one-site*-Zerfallskanäle. Während die Anteile der bei großem Abstand sehr gering beitragenden Zerfallskanäle an der gesamten Zerfallsbreite nur relativ geringfügig beeinflusst werden, ergeben sich bei den dominierenden $\text{Ne}2p/\text{CO}5\sigma$ - und $\text{Ne}2p/\text{CO}4\sigma$ -Zerfallskanälen deutlichere Modifikationen. So gewinnt der bei $R=4.0\text{\AA}$ stark dominierende $\text{Ne}2p/\text{CO}5\sigma$ -Zerfallskanal nochmals an Bedeutung; der bei $R=4.0\text{\AA}$ mit ca. 25 % ebenfalls erheblich zur Zerfallsbreite

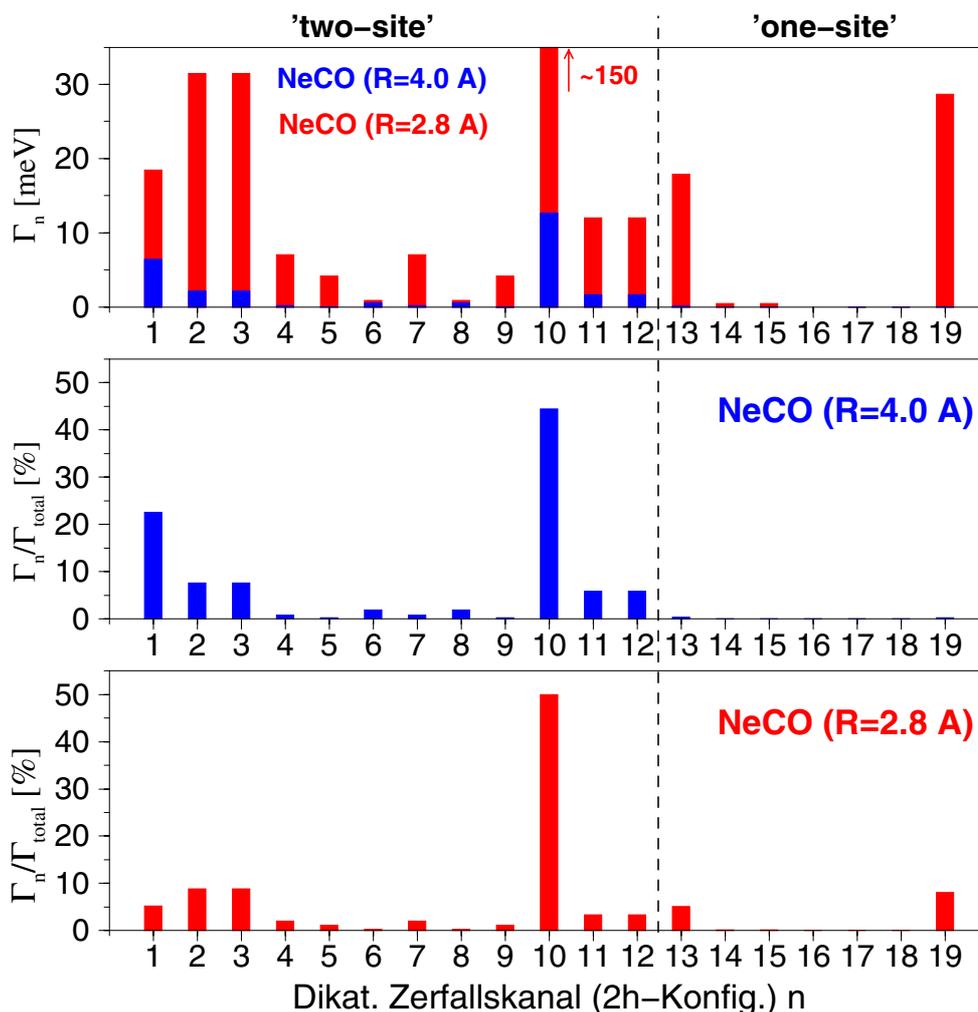


Abbildung 4.28: Beiträge der energetisch verfügbaren dikationischen Zerfallskanäle zur gesamten Zerfallsbreite Γ_{total} des Inner-Valenz-kationischen $\text{Ne}(2s^{-1})\text{CO}$ -Zustands in linearer NeCO -Anordnung für zwei unterschiedliche Monomerabstände R in Absolutwerten (oben) bzw. prozentualen Anteilen (mitte / unten). Die Zuordnung der Zerfallskanäle zu $2h$ -Konfigurationen erfolgt gemäß Abb. 4.26).

beitragende $\text{Ne}2p/\text{CO}4\sigma$ -Zerfallskanal dagegen sinkt auf einen sehr niedrigen Beitrag von ca. 5 % ab. Die Kopplung an die NeCO^{-2} -one-site-Kanäle erfolgt ebenfalls äußerst selektiv. Es treten zwei signifikante Zerfallskanäle auf, die beide das stark auf das Neon-Atom zugerichtete $\text{CO}5\sigma$ -Orbital $8a_1$ beinhalten ($8a_18a_1$ etwas stärker, $8a_17a_1$ etwas schwächer). Abschließend sei erwähnt, dass vergleichbare Effekte mit der Änderung des Abstands R auch in den beiden anderen Monomer-Orientierungen auftreten.

4.6 Anmerkungen zum experimentellen Nachweis des elektronischen Zerfalls Inner-Valenz-ionisierter Cluster

Nach der Diskussion und detaillierten Analyse des elektronischen Zerfalls Inner-Valenz-ionisierter Zustände schwach gebundener Atom- und Molekülcluster im Rahmen quantenchemischer *ab-initio* Studien, sollen im folgenden Ansätze zum experimentellen Nachweis des neuartigen *interatomaren* bzw. *intermolekularen* Zerfallsprozesses kurz diskutiert werden.

Ein möglicher Ansatz zum Nachweis des elektronischen Zerfalls Inner-Valenz-ionisierter Zustände beruht auf der Analyse der spektralen Übergänge in den Photoionisierungsspektren der schwach gebundenen Cluster. Handelt es sich bei einem der im Rahmen des Photoionisierungsprozesses populierten Endzustände um eine elektronische Resonanz, so sollte sich der elektronische Zerfall dieses Zustands im Ionisierungsspektrum in Form einer charakteristischen Linienverbreiterung bemerkbar machen (siehe Diskussion in Kapitel 3). Das Auftreten einer diskretisierten Ausprägung dieser charakteristischen Linienverbreiterungen in Form von dichten Linienbündeln in den berechneten Valenz-Ionisierungsspektren schwach gebundener H-verbrückter Molekülcluster hat sich als verlässliche Signatur eines elektronischen Zerfalls der Inner-Valenz-ionisierten Zustände erwiesen. Für einen eindeutigen experimentellen Nachweis des elektronischen Zerfalls Inner-Valenz-ionisierter Clusterzustände ist dieser Zugang jedoch relativ ungeeignet. Probleme bereiten hier sowohl die limitierte experimentelle Auflösung der Photoionisierungsspektren, als auch die Überlagerung der Zerfallsverteilungen durch Schwingungsverbreiterungen der spektralen Übergänge. Ein weiteres Problem ist der gegenüber der Ionisierung von äußeren Valenzelektronen relativ geringe Wirkungsquerschnitt für die Ionisierung von Inner-Valenz-Elektronen. So liegt beispielsweise für das Neon-Atom das Verhältnis von Inner-Valenz-Ionisierung zur Ionisierung äußerer Valenzelektronen bei der Verwendung ionisierender Strahlung mit Energien zwischen der Doppelionisierungsschwelle ($DIP \approx 60$ eV) und 100 eV im Bereich von lediglich 1–10% [2].

Ein im Vergleich zur Analyse der Linienverbreiterungen im Photoionisierungsspektrum weitaus vielversprechenderer Ansatz zum experimentellen Nachweis des elektronischen Zerfalls Inner-Valenz-ionisierter Zustände basiert auf der Detektion der emittierten Zerfallselektronen (ICD-Elektronen). Die kinetische Energie der Zerfallselektronen ergibt sich— in Analogie zum Auger-Zerfall Core-ionisierter Zustände— unmittelbar aus der Energiedifferenz zwischen dem Inner-Valenz-ionisierten Ausgangszustand und den jeweiligen dikationischen Endzuständen des elektronischen Zerfallsprozesses. Für die betrachteten schwach gebundenen Cluster liegt diese Energiedifferenz typischerweise im Bereich weniger Elektronvolt (1–10 eV). Dementsprechend sollte sich der elektronische Zerfall der Inner-Valenz-

ionisierten Zustände im Photoionisierungsspektrum durch das Auftreten einer zusätzlichen, durch die emittierten ICD-Elektronen verursachten Intensitätsverteilung im niederenergetischen Bereich weniger Elektronvolt niederschlagen. Da die kinetische Energie der Zerfallselektronen als Energiedifferenz der am Zerfallsprozess beteiligten Zustände unabhängig von der Energie der ionisierenden Strahlung ist, sollte die energetische Lage des Signals der Zerfallselektronen im Photoionisierungsspektrum bei einer Variation der Energie der ionisierenden Strahlung unverändert bleiben. Als elementare Voraussetzung für das Auftreten eines elektronischen Zerfalls muss die Energie der ionisierenden Strahlung natürlich oberhalb der Ionisierungsschwelle der Inner-Valenz-Elektronen liegen. Die von der Energie der ionisierenden Strahlung unabhängige kinetische Energie der Zerfallselektronen erlaubt eine prinzipielle Unterscheidung der Zerfallselektronen von den direkt aus einem Ionisierungsprozess resultierenden Elektronen, da die kinetische Energie der direkt emittierten Elektronen von der Energie der ionisierenden Strahlung abhängt. Bei der Durchstimmung der Energie der ionisierenden Strahlung sollte sich folgendes Bild ergeben: Bei Erreichen bzw. Überschreiten des Inner-Valenz-Ionisierungspotentials im schwach gebundenen Cluster tritt im niederenergetischen Bereich des Photoionisierungsspektrums ein Signal der emittierten Zerfallselektronen auf. Die Position dieses Signals ist nach den obigen Ausführungen unabhängig von der Energie der ionisierenden Strahlung. Im Photoionisierungsspektrum der isolierten Monomereinheiten des Clusters tritt dagegen kein vergleichbares Signal auf. In der Regel sollte das Vorhandensein unterschiedlicher Inner-Valenz-ionisierter Ausgangszustände, die Verfügbarkeit jeweils mehrerer optionaler Zerfallskanäle, sowie der zusätzliche Einfluss von Kerndynamik-Effekten (vgl. Diskussion in Kapitel 4.2.3) zum Auftreten einer Verteilung der kinetischen Energie der Zerfallselektronen führen. Das kinetische Energiespektrum der Zerfallselektronen kann bei entsprechender spektraler Auflösung als empfindlicher „Fingerabdruck“ des elektronischen Zerfalls, sowie der am Zerfallsprozess beteiligten Clusterzustände analysiert werden (siehe Abb. 4.6).

Das von der Energie der ionisierenden Strahlung unabhängige kinetische Energiespektrum der Zerfallselektronen erlaubt eine Unterscheidung der Zerfallselektronen von Elektronen aus anderen unabhängigen bzw. konkurrierenden Prozessen. Neben der bereits angesprochenen Unterscheidung von direkt aus einem Valenz-Ionisierungsprozess stammenden Elektronen sei hier insbesondere die Möglichkeit des Auftretens von Elektronen aus sog. sekundären Photodoppelionisierungsprozessen genannt [183, 184]. Bei der sekundären Photodoppelionisierung handelt es sich um eine spezielle Variante der Photodoppelionisierung, bei der durch die Wechselwirkung des Clusters mit der ionisierenden Strahlung in einem zweistufigen Prozess zunächst ein Elektron von einer Monomereinheit emittiert wird. Dieses emittierte Elektron kann unter Voraussetzung ausreichender kinetischer Energie in einem Folgeprozess ein weiteres Elektron von einer benachbarten Monomereinheit herauszuschlagen. Der sekundäre Photodoppelionisierungsprozess kann zur Population der selben dikationischen Endzustände wie im Fall des ICD-Prozesses führen. So kann der sekundäre Photodoppelionisierungsprozess für Energien der ionisierenden Strahlung oberhalb der Ionisierungsenergie des Inner-

Valenz-kationischen Zustands durch aufeinanderfolgende Ionisierung von zwei äußeren Valenzelektronen zur Population der Valenz-dikationischen *two-site*-Zustände führen. Bei Erreichen der Doppelionisierungsschwelle für dikationische *one-site*-Zustände besteht zusätzlich die Möglichkeit eines direkten Photodoppelionisierungsprozesses mit simultaner Emission beider Elektronen vom selben Monomer.

Der erste experimentelle Hinweis für das Auftreten des theoretisch vorhergesagten effizienten elektronischen Zerfalls Inner-Valenz-ionisierter Zustände in schwach gebundenen Clustern wurde im Rahmen eines gemeinsamen Experiments der Arbeitsgruppen von U. Hergenhan und T. Möller erbracht [118, 119, 185]. Dieses Experiment basiert auf dem oben diskutierten Ansatz einer Analyse des niederenergetischen Bereichs im Photoionisierungsspektrum schwach gebundener Cluster. Als Studienobjekt wurden Neon-Cluster gewählt. Die Erzeugung der Neon-Cluster erfolgte durch Vakuumexpansion von gasförmigem Neon durch eine mit flüssigem Helium gekühlte Düse. Dabei wurde durch Variation der Expansionsparameter ein Clusterstrahl mit einer mittleren Clustergröße von 30 bzw. 70 Neon-Atomen erzeugt. Die Ionisierung der Neon-Cluster erfolgte durch Beschuss mit monochromatischer Synchrotronstrahlung (BESSY II, Berlin). Zur Erzeugung eines Referenzspektrums wurden die Neon-Cluster zunächst unter Verwendung von Synchrotronstrahlung mit Photonenergie ($h\nu = 40$ eV) unterhalb der Inner-Valenz-Ionisierungsschwelle der Neon-Cluster von ca. 49 eV ionisiert. Im Bereich niedriger Energien unterhalb 3 eV zeigt das gemessene Photoionisierungsspektrum eine zunehmende Signalintensität. Diese charakteristische Intensitätsverteilung im niederenergetischen Bereich des Photoionisierungsspektrums wird dem Auftreten inelastisch gestreuter Elektronen zugeschrieben. Bei Verwendung von Synchrotronstrahlung mit Photonenenergien oberhalb der Inner-Valenz-Ionisierungsschwelle der Neon-Cluster ($h\nu = 51.5$ eV, 58 eV) beobachtet man eine signifikante peakartige Erhöhung der Intensität detektierter Elektronen mit kinetischen Energien im Bereich um 1.2 eV. Für die Interpretation dieses zusätzlichen Signals im Photoelektronenspektrum als detektierte Zerfallselektronen eines ICD-Prozesses spricht sowohl die gute Übereinstimmung der Peakposition mit den theoretischen Vorhersagen der Dynamik-Studien von Scheit et al. [144, 145], als auch die Unabhängigkeit der Peakposition von der Energie der ionisierenden Strahlung. Eine entsprechende peakartige Intensitätserhöhung wird im Photoionisierungsspektrum des isolierten Neon-Monomers nicht beobachtet. Die Intensität des den ICD-Elektronen zugeschriebenen Signals im Photoionisierungsspektrum der Neon-Cluster ändert sich nicht signifikant bei der Änderung der Energie der Synchrotronstrahlung von 51.5 eV auf 58 eV. Erst bei Verwendung von Synchrotronstrahlung ($h\nu = 63$ eV) mit Photonenergie oberhalb der Doppelionisierungsschwelle des Neon-Atoms von 62.53 eV tritt eine starke Intensitätserhöhung im niederenergetischen Bereich des Photoionisierungsspektrums zwischen 0.8 und 2 eV auf. Als mögliche Ursache dieser Intensitätserhöhung wird die Detektion von Elektronen aus Photodoppelionisierungsprozessen angenommen. Unter Verwendung des gleichen experimentellen Ansatzes wurden auch NeAr-Heterocluster studiert [186]. Bei Ionisierung der NeAr-Cluster mit Photonenenergien oberhalb der Inner-Valenz-Ionisierungsschwelle des

Neon-Atoms wurde im Bereich kinetischer Energien von ca. 6–8 eV ein breiter Peak im Photoionisierungsspektrum detektiert. Dieser Peak wird den Zerfallselektronen aus einem ICD-Prozess unter Beteiligung eines Neon-Atoms und eines benachbarten Argon-Atoms zugeschrieben. Die Peakposition ist in guter qualitativer Übereinstimmung mit den Ergebnissen der theoretischen Studien des elektronischen Zerfalls im NeAr-Dimer (siehe Ref. [132] und Diskussion in Kapitel 4.4).

Die Detektion der Zerfallselektronen im niederenergetischen Bereich des Photoionisierungsspektrums liefert lediglich ein unvollständiges Bild des elektronischen Zerfalls Inner-Valenz-ionisierter Cluster. Zur vollständigen experimentellen Charakterisierung des Zerfallsprozesses werden zusätzliche Informationen über die dikationischen Zerfallsendzustände bzw. deren Fragmentierungsprodukte benötigt. Die erste eindeutige experimentelle Bestätigung für den elektronischen Zerfall Inner-Valenz-ionisierter Zustände schwach gebundener Cluster nach dem ICD-Mechanismus wurde in einem gemeinsamen Experiment der Arbeitsgruppen von U. Hergenhan und R. Dörner geliefert [146]. In diesem Experiment konnten alle Zerfallsprodukte eines elektronischen Zerfalls des Inner-Valenz-ionisierten Ne_2 -Clusters in Koinzidenz gemessen werden. Ermöglicht wurde diese vollständige Charakterisierung der Zerfallsprodukte durch Anwendung des sog. COLTRIMS-Verfahrens (*Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy*) [187]. Mit Hilfe des COLTRIMS-Verfahrens lässt sich durch geschickte Kombination elektrischer und magnetischer Felder mit positionsensitiven großflächigen Ionen- und Elektronendetektoren der vollständige dreidimensionale Momentenvektor aller an einem Zerfalls- bzw. Fragmentierungsprozess eines Mehrteilchensystems beteiligten geladenen Partikel messen. Damit erhält man ein sowohl räumlich als auch energetisch aufgelöstes Bild des entsprechenden Zerfalls- bzw. Fragmentierungsprozesses. Die Koinzidenz-Messung der Zerfallsprodukte erlaubt zudem die eindeutige Zuordnung mehrerer detektierter Teilchen zu einem gemeinsamen Erzeugungsprozess. Erzeugt wurden die Ne_2 -Cluster durch Vakuumexpansion von gasförmigem Neon. Die Ionisierung der Ne_2 -Cluster erfolgt durch Wechselwirkung mit Synchrotronstrahlung ($h\nu = 58.8$ eV) im Energiebereich zwischen der Inner-Valenz-Ionisierungsschwelle und der Doppelionisierungsschwelle des isolierten Neon-Atoms. Der elektronische Zerfall der Inner-Valenz-ionisierten Ne_2 -Clusters führt zur Emission eines niederenergetischen Elektrons, sowie zur Population der dikationischen $\text{Ne}(2p^{-1})\text{Ne}(2p^{-1})$ -two-site-Zustände. Letztere fragmentieren auf Grund der Coulomb-Abstoßung der beiden Lochladungen in zwei kationische $\text{Ne}(2p^{-1})$ -Atome. Dementsprechend lässt sich der elektronische Zerfall des Inner-Valenz-ionisierten Ne_2 -Clusters nach dem ICD-Mechanismus durch Koinzidenz-Detektion von zwei Ne^+ -Ionen mit antiparallelem Momentenvektor— die Abstoßung der Ionen findet entlang der Kernverbindungsachse des Ne_2 -Clusters statt— und einem niederenergetischen Zerfallselektron eindeutig belegen. Als zusätzliche Randbedingung für den ICD-Prozess muss die aus der Energiedifferenz zwischen dem Inner-Valenz-ionisierten $\text{Ne}_2(2s^{-1})$ -Zustand und dem asymptotischen Zustand mit unendlich separierten Zerfallsprodukten ($2 \text{Ne}(2p^{-1}) + e^-$) resultierende gesamte kinetische Energie der Zerfallsprodukte

konstant sein. Die im Experiment gemessene kinetische Gesamtenergie von 5.1 eV ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem aus den neueren *ab-initio* Berechnungen von Scheit et al. resultierenden Wert von ca. 5.0 eV [145]. Die kationischen Neon-Fragmente besitzen kinetische Energien im Bereich von ca. 3–5 eV; die kinetische Energieverteilung des Zerfallselektrons liegt entsprechend im Bereich zwischen 0–2 eV. Durch Auftragung der Anzahl der detektierten Zerfallselektronen gegen die kinetische Energie erhält man das kinetische Energiespektrum der Zerfallselektronen. Dieses stimmt ebenfalls sehr gut mit dem berechneten Spektrum aus Ref. [145] überein.

In einer weiteren experimentellen Studie von Öhrwall et al [155] konnte der elektronische Zerfall Inner-Valenz-ionisierter Neon-Cluster erstmals durch Analyse der Übergänge im Photoionisierungsspektrum nachgewiesen werden. Durch die relativ hohe Auflösung des verwendeten Spektrometers von 20–30 meV war es möglich die großen Zerfallsbreiten der Neon-Cluster mit 100–1000 Atomen von über 200 meV im Photoionisierungsspektrum zu detektieren. Die Beiträge zusätzlicher Linienverbreiterungseffekte zur gemessenen Intensitätsverteilung wurden durch eine Analyse der spektralen Verteilungen vom Beitrag der Zerfallsverbreiterung absepariert. Weiterhin konnte der Zerfall der Inner-Valenz-ionisierten Neon-Atome auf Grund der energetischen Separation der entsprechenden spektralen $\text{Ne}(2s^{-1})$ -Übergänge getrennt für die inneren und peripheren Atome des Clusters detektiert werden. In guter Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen (siehe Kapitel 4.3 und Ref. [129]) wurden für die inneren Clusteratome Lebensdauern von 6 ± 1 fs gefunden. Für die peripheren Clusteratome konnte auf Grund der beschränkten experimentellen Auflösung nur eine untere Schranke für die Lebensdauer von ca. 30 fs bestimmt werden.

Teil III

Elektronische Relaxationsprozesse nach Valenz–Ionisierung molekularer Systeme: Ladungstransfer und Zerfall

Kapitel 5

Ladungstransfer und elektronische Zerfallsprozesse nach Valenz–Ionisierung „ausgedehnter“ molekularer Systeme

In Teil II der vorliegenden Arbeit wurde ein neuartiger elektronischer Zerfallsprozess für Inner–Valenz–ionisierte Zustände schwach gebundener Cluster aufgezeigt und analysiert. Die gegenüber elektronischem Zerfall stabilen Inner–Valenz–ionisierten Zustände der betrachteten isolierten atomaren bzw. kleinen molekularen Monomere (Ne, HF, H₂O, CO) relaxieren bei Einbettung der Monomere in einen Clusterverband nach einem *interatomaren* bzw. *intermolekularen* elektronischen Zerfallsmechanismus, dem sog. *Interatomic* bzw. *Intermolecular Coulombic Decay* (ICD). Ermöglicht wird der ICD–Prozess durch die im Vergleich zur Situation in den isolierten Monomeren starke energetische Absenkung doppelionisierter Valenzzustände der Cluster auf Grund der reduzierten Coulomb–Abstoßung der über benachbarte Monomere verteilten Lochladungen. Diese energetisch abgesenkten dikationischen Zustände stehen in den Clustern als Zerfallskanäle zur Verfügung. Die große Effizienz des ICD–Prozesses resultiert aus der günstigen Energie– bzw. Elektrontransfer–vermittelten Kopplung zwischen dem Inner–Valenz–ionisierten Ausgangszustand und den doppelionisierten Zerfallskanälen plus emittiertem Zerfallselektron. Das Auftreten eines effizienten elektronischen Zerfalls in den Inner–Valenz–ionisierten Clustern lässt sich als Resultat des Wechselspiels von zwei gegenläufigen Effekten interpretieren. So ist einerseits die räumliche Trennung der Lochladungen in den doppelionisierten Clusterzuständen hinreichend ausgeprägt, um eine für die Öffnung von Zerfallskanälen notwendige Reduktion der Loch–Loch–Wechselwirkung zu erzielen. Andererseits wird durch die räumliche „Beschränkung“ der Lochladungsverteilung auf benachbarte Monomereinheiten— vorausgesetzt das ursprüngliche Inner–Valenz–Loch ist an einer der betrachteten Monomereinheiten lokalisiert— die effiziente elektronische Kopplung zwischen den am Zerfallsprozess beteiligten Zuständen

gewährleistet. Doppelionisierte Zerfallskanäle mit räumlich stärker verteilten Lochladungen tragen zum elektronischen Zerfall entsprechend nicht oder nur geringfügig bei.

Betrachtet man den elektronischen Zerfall Inner-Valenz-ionisierter Zustände schwach gebundener Cluster als Konsequenz der Möglichkeit einer räumlichen Verteilung der Lochladungen in den doppelionisierten Zerfallskanälen bei gleichzeitiger Gewährleistung einer effizienten elektronischen Kopplung der am Zerfallsprozess beteiligten Zustände, so liegt die Vermutung nahe, dass ein vergleichbarer elektronischer Zerfall Inner-Valenz-ionisierter Zustände auch in anderen hinreichend „ausgedehnten“ molekularen Systemen auftritt. Tatsächlich zeigen erste *ab-initio* Studien geeignet gewählter „ausgedehnter“ molekularer Systeme, dass— im Gegensatz zur Situation in den bisher betrachteten atomaren bzw. kleinen molekularen Systemen— ein elektronischer Zerfall Inner-Valenz-ionisierter Zustände selbst in isolierten Molekülen möglich ist [188–190]. Die elektronische Relaxation Inner-Valenz-ionisierter Zustände „ausgedehnter“ molekularer Systeme im Rahmen eines effizienten *intramolekularen* elektronischen Zerfallsprozesses soll im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit am Beispiel kleiner Fluor-substituierter Cumulenon-Systeme aufgezeigt und analysiert werden.

Während sich die Diskussion der elektronischen Relaxationsprozesse schwach gebundener Cluster in Kapitel 3 und 4 der vorliegenden Arbeit auf den elektronischen Zerfall Inner-Valenz-ionisierter Zustände beschränkt, soll bei der Betrachtung „ausgedehnter“ molekularer Systeme zusätzlich die Möglichkeit einer elektronischen Relaxation Valenz-ionisierter Zustände durch *Ladungstransferprozesse* berücksichtigt werden. Bei diesen Ladungstransferprozessen findet eine räumliche Umverteilung der Lochladungsdichte des im Rahmen eines Ionisierungsprozesses erzeugten nicht-stationären kationischen Ausgangszustands (elektronisches Wellenpaket) durch Kopplung an angeregte elektronische Zustände (elektronische Korrelation) statt. Im Gegensatz zum üblichen, durch Kerndynamik-Prozesse induzierten Ladungstransfer handelt es sich bei dem hier betrachteten *Loch-Ladungstransfer* um einen rein elektronischen Relaxationsprozess. Die Möglichkeit eines rein elektronischen, durch elektronische Korrelationseffekte induzierten Loch-Ladungstrfers wurde erstmals im Rahmen einer *ab-initio* Studie des Difluorpropadienon-Kettenmoleküls aufgezeigt [191]. Unter Verwendung eines einfachen Näherungsansatzes konnte die zeitliche Entwicklung der Lochladung ausgewählter nicht-stationärer kationischer $1h$ -Ausgangszustände des Kettensystems analysiert werden. Die Ergebnisse dieser Studie zeigen, dass sowohl das Ausmaß als auch die Effizienz des beobachteten Loch-Ladungstrfers stark von der Ausprägung der elektronischen Korrelationseffekte, und somit indirekt vom Energiebereich der kationischen Ausgangszustände abhängt. Eine besonders große Bedeutung besitzt der rein elektronische Ladungstransferprozess im höherenergetischen Valenzbereich. In diesem Energiebereich konnte für geeignet lokalisierte, nicht-stationäre kationische Ausgangszustände ein ultraschneller Loch-Ladungstrfer durch das gesamte Kettensystem auf einer Zeitskala von wenigen Femtosekunden nachgewiesen werden.

Im folgenden sollen nun die elektronischen Relaxationsprozesse Valenz-ionisierter Zustände „ausgedehnter“ molekularer Systeme im Detail analysiert werden. Nach einem kurzen Überblick der charakteristischen Ladungstransferprozesse molekularer Systeme wird zunächst ein *ab-initio* Ansatz zur Beschreibung der zeitlichen Entwicklung nicht-stationärer Valenz-ionisierter Ausgangszustände (elektronische Wellenpakete) vorgestellt [190]. Dabei lassen sich die im Rahmen der Wellenpaket-Propagation auftretenden elektronischen Loch-Ladungstransferprozesse mit einer zeitabhängigen Loch-Populationsanalyse sowohl räumlich, als auch zeitlich aufgelöst studieren. Die für die einzelnen Energiebereiche Valenz-ionisierter Zustände charakteristischen elektronischen Relaxationsprozesse (Ladungstransfer, Zerfall) werden dann am Beispiel Fluor-substituierter Cumulenon-Kettenmoleküle analysiert. Ein alternativer, dem hier vorgestellten Verfahren verwandter *ab-initio* Ansatz zur formalen Beschreibung elektronischer Loch-Ladungstransferprozesse wurde mittlerweile von Breidbach und Cederbaum entwickelt [192]. Im Gegensatz zu dem im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelten kombinierten Propagations-/Populationsanalyse-Formalismus basiert das Verfahren von Breidbach und Cederbaum auf einer Diagonalisierung und störungstheoretischen Analyse der für die Beschreibung von Loch-Ladungstransferprozessen zentralen zeitabhängigen Lochdichtematrix.

5.1 Ladungstransferprozesse in molekularen Systemen

Ladungstransferprozesse sind von fundamentaler Bedeutung für die Relaxation zahlreicher energetisch angeregter molekularer Systeme [193, 194]. Ganz allgemein versteht man unter Ladungstransfer in einem molekularen System die räumliche Umverteilung eines lokalisierten Ladungsträgers— d.h. eines Überschusselektrons oder einer Lochladung— im Rahmen eines zeitlichen Propagationsprozesses. Zur Abgrenzung von ungerichteten Dissipationsprozessen betrachtet man als Ladungstransfer in der Regel die Einschränkung auf einen *räumlich gerichteten* Ladungstransport.

Wichtige Impulse für das Studium von Ladungstransferprozessen kommen aus dem Bereich der molekularen Elektronik [195, 196]. Ziel dieser Forschungen ist die Realisierung elektronischer Schaltungen auf einer molekularen Größenskala. Die konzeptionell einfachsten funktionellen Bausteine dieser molekularen Schaltungen sind die so genannten „molekularen Drähte“ (*molecular wires*). Dabei handelt es sich um quasi-eindimensionale kettenförmige Moleküle, deren elektronische Struktur einen effizienten Ladungstransport zwischen den Endgruppen des Systems ermöglicht. Typischerweise besitzen molekulare Drähte konjugierten π -Elektronensysteme. Durch die ausgeprägt delokalisierte Elektronenverteilung und relativ geringen Anregungsenergien dieser π -Elektronensysteme findet eine effiziente langreichweitige elektronische Kopplung entlang der Kette statt. Als besonders geeignet für den

Aufbau molekularer Drahtstrukturen haben sich bisher die Systemklassen der Polyene, Polyine, Polyphenylene und Cumulene erwiesen [197, 198]. Als molekulare Endgruppen der Kettensysteme werden in der Regel entweder redoxaktive oder photoreaktive Untereinheiten verwendet. Diese Endgruppen erlauben die effiziente Erzeugung einer lokalisierten Überschussladung, welche dann als Ausgangspunkt des Ladungstransferprozesses dient.

Eine große Bedeutung besitzen Ladungstransferprozesse in biologischen Systemen [121, 193, 199]. Insbesondere im Bereich der Bioenergetik spielen Ladungstransferschritte eine wichtige funktionale Rolle. So sind unter anderem in den photosynthetischen Reaktionszentren von Pflanzen- und Bakterienzellen ausgedehnte π -Elektronensysteme am Energie- bzw. Elektrontransfer zwischen räumlich getrennten funktionalen Untereinheiten beteiligt [121, 200]. Von aktuellem Interesse sind auch Ladungstransferprozesse in DNA-Strängen. So konnte gezeigt werden, dass die stapelartig angeordneten Basenpaare in DNA-Doppelhelixstrukturen ein geordnetes π -Elektronensystem bilden, welches effizienten Ladungstransfer entlang der Achse des Doppelhelixgerüsts ermöglicht [201, 202]. Dieser Ladungstransfer wird in engen Zusammenhang mit den mutagenen bzw. destruktiven Auswirkungen der durch ionisierende Strahlung oder oxidierende Reagentien erzeugten lokalisierten Lochladungen in DNA-Strängen gebracht [203]. Diskutiert wird ebenfalls der Einsatz von DNA-Strängen als hocheffiziente molekularere Drähte [204].

Effiziente Ladungstransferprozesse sind jedoch nicht auf molekulare π -Elektronensysteme beschränkt. In einer Serie von Studien an kleinen Modellpeptidketten konnte in den letzten Jahren von Weinkauff et al. ein effizienter Loch-Ladungstransfer entlang des Aminosäure-Rückgrats der Peptidketten mit überwiegend gesättigter Elektronenstruktur experimentell nachgewiesen und analysiert werden [205–208]. Initiiert wurde der Loch-Ladungstransfer durch Ionisierung einer Chromophoreinheit (ungesättigte Aminosäure-Seitenkette) an einem Ende der Peptidkette. Es konnte gezeigt werden, dass das Ausmaß des Ladungstransfers stark von der Ionisierungsenergie des Ausgangszustands und der Art der Aminosäuren in der Kette abhängt. Als bedeutende Konsequenz dieses effizienten Loch-Ladungstransfers entlang der Peptidkette wurde eine ortsspezifische Fragmentierung des Kettensystems am dem Ende der ursprünglichen Ionisierung abgewandten Ende der Peptidkette beobachtet. Diese Beobachtung kann als Ansatzpunkt zur gezielten elektronischen Kontrolle der Reaktivität ausgedehnter molekularer Systeme verwendet werden.

Ähnlich unterschiedlich wie die molekularen Systeme an denen Ladungstransferprozesse untersucht werden, sind auch die vorgeschlagenen Mechanismen zur theoretischen Beschreibung der Phänomene. In der weitaus überwiegenden Zahl der Modelle spielen Kerndynamik-Prozesse eine essentielle Rolle. So basieren viele theoretische Ansätze zur Modellierung von Ladungstransferprozessen auf der adiabatischen Beschreibung der lokalen elektronischen Struktur der molekularen Systembausteine. Die Kopplung dieser lokalen Systemkomponenten wird dann durch nichtadiabatische Kopplungsterme beschrieben.

In Abhängigkeit von der Struktur der molekularen Systeme wurden unterschiedliche Kopplungsvarianten vorgeschlagen. So wird in Molekülen mit starker elektronischer Kopplung der Endgruppen durch ein ausgedehntes π -Elektronensystem ein weitgehend kohärenter, bandartiger Transportmechanismus für die Überschussladung bevorzugt [209]. Für Systeme mit weniger stark ausgeprägter Kopplung wird dagegen häufig ein nichtkohärenter, stufenweiser Ladungstransport angenommen (*hopping*-Mechanismus) [210, 211].

Im Gegensatz zu den erwähnten Kerndynamik-vermittelten Ladungstransferprozessen wurde für die Analyse der oben genannten Studien des Loch-Ladungstrfers in ionisierten Peptidketten von Weinkauff et al. ein rein elektronischer Mechanismus angenommen [212]. In den experimentellen Studien wird der Ausgangs-Lochzustand mit der gewünschten Lokalisierung im Rahmen eines Zwei-Stufen-Photoionisierungsprozesses erzeugt. Durch die resonante Wechselwirkung des molekularen Systems mit einem Photon geeigneter Wellenlänge wird im ersten Schritt ein Elektron der endständigen Aminosäure-Seitenkette (Chromophor) gezielt angeregt. Dieses angeregte Elektron wird anschließend durch die resonante Wechselwirkung mit einem zweiten Photon ionisiert. Um die Selektivität des Ionisierungsprozesses zu gewährleisten, muss die Energie des zweiten Photons energetisch unterhalb der Ionisierungsschwelle der restlichen Elektronen der Peptidkette liegen. Die formale Beschreibung des im Rahmen der experimentellen Photoionisierungsstudien induzierten Loch-Ladungstrfers erfolgt mit einem rein elektronischen Modellansatz. In diesem vereinfachten Modell wird die elektronische Struktur der Aminosäure-Bausteine der Peptidkette jeweils durch ein einzelnes lokales Molekülorbital (MO) dargestellt. Dementsprechend wird die Lokalisierung der Lochladung an einem Aminosäure-Baustein durch die formale Entfernung eines Elektrons aus dem lokalen MO repräsentiert ($1h$ -Konfiguration). Die für den beobachteten Ladungstrfer essentielle Kopplung zwischen den lokalen elektronischen Zuständen der Peptidkette wird durch angeregte nicht-lokale Zustände ($2h1p$ -Konfigurationen) beschrieben. In diesen $2h1p$ -Konfigurationen verteilen sich die beiden Löcher auf zwei benachbarte Aminosäure-Bausteine. Das angeregte Elektron besetzt ein antibindendes Orbital der die Aminosäure-Bausteine verknüpfenden Peptidbrücke. Durch elektrostatische Abschätzungen konnte gezeigt werden, dass die für eine effiziente Kopplung der lokalen $1h$ -Konfigurationen mit den nicht-lokalen $2h1p$ -Konfigurationen notwendigen energetischen Voraussetzungen gegeben sind. Insgesamt lässt sich der Loch-Ladungstrfer somit als durch nicht-lokale elektronische Anregungen vermittelter stufenweiser *through-bond*-Kopplungsmechanismus interpretieren. Die für den Ladungstrfer essentielle Kopplung der $1h$ - und $2h1p$ -Konfigurationen ist aus der Sicht einer *ab-initio* Beschreibung der elektronischen Struktur der Peptidkette als *elektronischer Korrelations-effekt* anzusehen. Die Möglichkeit eines ausschließlich durch elektronische Korrelationseffekte induzierten ultraschnellen Loch-Ladungstrfers wurde im Rahmen der bereits oben erwähnten *ab-initio* Studie von Cederbaum und Zobeley nachgewiesen (siehe Ref. [191]).

Im Gegensatz zu den diskutierten Ladungstransfer-Studien an Peptidketten soll die im folgenden präsentierte Analyse des Loch-Ladungstrfers nicht auf den Bereich niederenergetischer Valenz-ionisierter Ausgangszustände beschränkt werden. Das primäre Ziel der folgenden Betrachtungen liegt vielmehr in der systematischen Betrachtung der für die einzelnen Energiebereiche charakteristischen elektronischen Relaxationsprozesse nicht-stationärer Valenz-ionisierter Zustände. Im hochenergetischen Bereich Inner-Valenz-ionisierter Ausgangszustände werden die Loch-Ladungstrferprozesse durch einen effizienten *intramolekularen* elektronischen Zerfallsprozess überlagert.

5.2 Erzeugung der ionisierten Ausgangszustände: $1h$ -Wellenpakete

Essentielle Voraussetzung für das Studium von Loch-Ladungstrferprozessen ist die Präparation eines räumlich lokalisierten ionisierten Ausgangszustands. Als zusätzliche Voraussetzung eines rein elektronischen Ladungstrfers muss der präparierte Ausgangszustand nicht-stationär sein; d.h. er darf kein Eigenzustand zum elektronischen Hamiltonoperator des molekularen Systems sein (*elektronisches Wellenpaket*). Die konzeptionell einfachste Variante eines ionisierten Ausgangszustands— eine $1h$ -Konfiguration— resultiert aus der formalen Entfernung eines Elektrons aus einem spezifischen Molekülorbital des neutralen Grundzustandssystems mit geeigneter räumlicher Lokalisierung. Auf Grund elektronischer Korrelationseffekte ist eine solche $1h$ -Konfiguration kein Eigenzustand des elektronischen System-Hamiltonoperators, erfüllt also die Voraussetzungen eines elektronischen Wellenpakets. Um die *ab-initio* Analyse des rein elektronischen Ladungstrfers möglichst einfach zu halten, soll sich die folgende Diskussion auf $1h$ -Konfigurationen als ionisierte Ausgangszustände beschränken. Diese spezielle Wahl bietet den zusätzlichen Vorteil, dass alle beobachteten nicht-stationären Eigenschaften des Ausgangszustands auf elektronische Korrelationseffekte zurückgeführt werden können.

Wie kann solch ein $1h$ -Wellenpaket experimentell erzeugt werden? Im Rahmen eines Standard-Photoionisierungsexperiments besteht das erzeugte kationische Wellenpaket in der Regel aus einer Überlagerung von $1h$ -Konfigurationen (*sudden-approximation*). Diese Zustandsüberlagerung resultiert aus der Tatsache, dass für eine gegebene Photonenenergie alle energetisch verfügbaren ionisierten Zustände entsprechend ihrer relativen spektroskopischen Amplituden populiert werden. Die Überlagerung von $1h$ -Konfigurationen im ionisierten Ausgangszustand führt zu unerwünschten Interferenzeffekten, die die Analyse des elektronischen Ladungstrfers erschweren. Eine denkbare Strategie zur Vermeidung unerwünschter Zustandsüberlagerungen basiert auf der Erzeugung der gewünschten elektronischen $1h$ -Wellenpakete mittels geeignet modulierter Laserpulse. Die technischen Möglichkeiten des

„Designs“ nahezu beliebig strukturierter Wellenpakete wurde für Schwingungsübergänge bereits eindrucksvoll demonstriert [213]. Mit diesen modernen Laserpulsanregungstechniken konnten unter anderem erste Erfolge bei der Kontrolle chemischer Reaktionskanäle durch Initiierung eines gezielten Bindungsbruchs erzielt werden [214–216]. Das Prinzip der Modulationstechnik basiert auf der Justierung der zeitabhängigen Amplitude und Phase der elektrischen Feldkomponenten eines Femtosekunden–Laserpulses. Überträgt man dieses Konzept auf elektronische Anregungsprozesse, so sollte im Prinzip jedes gewünschte kationische Wellenpaket durch einen geeignet modulierten Laserpuls ausgehend vom kationischen Grundzustand des Systems erzeugt werden können. Dabei würden die energetisch angeregten kationischen Eigenzustände in einer Weise populiert, dass deren kohärente Überlagerung genau das gewünschte kationische Wellenpaket ergibt. Probleme bei der Erzeugung geeigneter Laserpulse ergeben sich allerdings sowohl aus den notwendigen hohen elektronischen Anregungsenergien im UV–Bereich, als auch aus den relativ großen energetischen Abständen der Eigenzustandskomponenten der kationischen Wellenpakete. Enorme Fortschritte in diesem Bereich können jedoch in naher Zukunft unter anderem im Zuge der technischen Umsetzung von sog. *Freie–Elektronen–Lasern* (FEL) erwartet werden [59, 60].

5.3 Formale Beschreibung des Loch–Ladungstransfers: Elektronische Wellenpaketpropagation

Die folgenden Betrachtungen beschränken sich auf den konzeptionell einfachsten Typus eines kationischen Ausgangszustands $|X^{N-1}\rangle$ mit lokalisierter Lochladung an einem spezifischen Atom bzw. einer Atomgruppe des molekularen Systems. Wie bereits erwähnt, kann man einen solchen Zustand formal durch Entfernung eines Elektrons aus einem Molekülorbital $|\varphi_i\rangle$ des neutralen Grundzustandssystems mit geeignetem Lokalisierungsmuster erzeugen. Die Lochladungsverteilung zum Zeitpunkt $t = 0$ der Erzeugung des kationischen Zustands entspricht dann gerade der räumlichen Ladungsdichteverteilung des Molekülorbitals $|\varphi_i\rangle$. Unter dieser Voraussetzung wird $|X^{N-1}\rangle$ als *1h*–Konfiguration bezüglich neutralem Hartree–Fock–Grundzustand beschrieben:

$$|X^{N-1}(t = 0)\rangle = a_i |\Phi_0^N\rangle \quad (5.1)$$

Bei dem derart präparierten kationischen Zustand $|X^{N-1}\rangle$ handelt es sich in der Regel nicht um einen Eigenzustand des kationischen Systems (stationärer Zustand), sondern um ein *elektronisches Wellenpaket* (nicht–stationärer Zustand). Nur im speziellen Fall der Abwesenheit elektronischer Korrelationseffekte, d.h. der Reduktion des System–Hamiltonoperators \hat{H} auf

den Fock-Operator \hat{F} , wird der $1h$ -Zustand $|X^{N-1}\rangle$ — der nach Konstruktion eine Hartree-Fock-Determinante repräsentiert— zum stationären Eigenzustand des Systems:

$$\hat{F}a_i|\Phi_0^N\rangle = \sum_{n \neq i} \epsilon_n a_i |\Phi_0^N\rangle \quad (5.2)$$

Als bedeutende Konsequenz dieser Tatsache sind alle nichtstationären Eigenschaften, und somit alle elektronischen Relaxationseffekte, die sich aus der spezifischen Wahl des präparierten kationischen Zustands zum Zeitpunkt $t = 0$ ergeben, direkt auf elektronische Korrelationseffekte im kationischen Zustand zurückzuführen.

Das kationische Wellenpaket $|X^{N-1}\rangle$ zum Zeitpunkt $t = 0$ kann in der Basis der kationischen Eigenzustände $\{|\Psi_n^{N-1}\rangle\}$ des System-Hamiltonoperators \hat{H} mit $\hat{H}|\Psi_n^{N-1}\rangle = E_n^{N-1}|\Psi_n^{N-1}\rangle$ entwickelt werden:

$$|X^{N-1}(t = 0)\rangle = \sum_n \langle \Psi_n^{N-1} | a_i | \Phi_0^N \rangle | \Psi_n^{N-1} \rangle \quad (5.3)$$

Die Zeitentwicklung (Propagation) des Wellenpakets $|X^{N-1}\rangle$ ergibt sich in üblicher Weise aus der Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung. Unter Voraussetzung eines zeitunabhängigen System-Hamiltonoperators \hat{H} erhält man aus der Anwendung des Zeitentwicklungsoperators $e^{-i\hat{H}t}$ auf $|X^{N-1}(t = 0)\rangle$ das Wellenpaket $|X^{N-1}(t)\rangle$ zum Zeitpunkt $t > 0$:

$$|X^{N-1}(t)\rangle = e^{-i\hat{H}t}|X^{N-1}(t = 0)\rangle = \sum_n e^{-iE_n^{N-1}t} \langle \Psi_n^{N-1} | a_i | \Phi_0^N \rangle | \Psi_n^{N-1} \rangle \quad (5.4)$$

Mit dem Ziel der Charakterisierung des Wellenpakets $|X^{N-1}(t)\rangle$ durch Beiträge der aus der Hartree-Fock-Determinante abgeleiteten kationischen Konfigurationen $\{|\Phi_I\rangle\}$ entwickelt man die kationischen Eigenzustände $|\Psi_n^{N-1}\rangle$ in diesen Konfigurationsbeiträgen gemäß Gleichung 5.3. Somit erhält man den Überlapp c_K einer spezifischen kationischen Konfiguration $|\Phi_K\rangle$ mit dem Wellenpaket $|X^{N-1}(t)\rangle$ zur Zeit t als

$$\begin{aligned} c_K(t) &= \langle \Phi_K | e^{-i\hat{H}t} | X^{N-1}(t = 0) \rangle = \sum_n e^{-iE_n^{N-1}t} \sum_{I,J} x_{In}^* x_{Jn} \langle \Phi_I | a_i | \Phi_0^N \rangle \langle \Phi_K | \Phi_J \rangle \\ &= \sum_n e^{-iE_n^{N-1}t} x_{in}^* x_{Kn}. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Dabei symbolisiert der Index i die ursprünglich präparierte $1h$ –Konfiguration ($t = 0$). Im speziellen Fall $K = i$ bezeichnet $c_K(t)$ die so genannte *Autokorrelationsfunktion* des Wellenpakets, d.h. den Überlapp des Wellenpakets zum Zeitpunkt t mit dem Wellenpaket zum Zeitpunkt $t = 0$; für den Fall $K \neq i$ bezeichnet man $c_K(t)$ auch als *Kreuz–Korrelationsfunktion*.

Das Betragsquadrat von $c_K(t)$ schließlich repräsentiert ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, die kationische Konfiguration $|\Phi_K\rangle$ als Komponente des Wellenpakets $|X^{N-1}(t)\rangle$ zu finden (Gewicht der Konfiguration $|\Phi_K\rangle$ am Wellenpaket):

$$|c_K(t)|^2 = |\langle \Phi_K | e^{-i\hat{H}t} | X^{N-1}(t=0) \rangle|^2 = \sum_{m,n} e^{-i(E_m^{N-1} - E_n^{N-1})t} x_{im}^* x_{in} x_{Km} x_{Kn}^* \quad (5.6)$$

Im Fall reeller Basisfunktionen sind die Entwicklungskoeffizienten x ebenfalls reell. Gleichung 5.6 reduziert sich dadurch auf

$$|c_K(t)|^2 = \sum_{m,n} \cos[(E_m^{N-1} - E_n^{N-1})t] x_{im} x_{in} x_{Km} x_{Kn}. \quad (5.7)$$

Bei bekanntem kationischen Eigenwertspektrum des Systems ist somit die vollständige Beschreibung der Zeitentwicklung eines beliebigen $1h$ –Startwellenpakets in kationischen Konfigurationsbeiträgen möglich.

Um Informationen über die mit dem kationischen Wellenpaket $|X^{N-1}(t)\rangle$ verknüpfte räumlich aufgelöste Ladungsdichteverteilung zu erhalten, wird im folgenden eine *zeitabhängige Loch–Populationsanalyse* eingeführt, die im Wesentlichen auf einer Erweiterung bzw. Verallgemeinerung der in Kapitel 3.4.1 vorgestellten Loch–Populationsanalyse für kationische Eigenzustände beruht.

In Analogie zum Vorgehen in Kapitel 3.4.1 betrachtet man als Ausgangspunkt der Analyse der kationischen Ladungsdichteverteilung die Lochdichte $\Delta(\mathbf{r}, t)$, die jetzt allerdings wegen der Anwesenheit des Wellenpakets $|X^{N-1}(t)\rangle$ zur zeitabhängigen Größe wird [191, 192]:

$$\Delta(\mathbf{r}, t) = -\langle X^{N-1}(t) | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | X^{N-1}(t) \rangle + \langle \Phi_0^N | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \Phi_0^N \rangle. \quad (5.8)$$

Die Definition des Dichteoperators $\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r})\hat{\psi}(\mathbf{r})$ durch die Feldoperatoren $\hat{\psi}(\mathbf{r})$ und Entwicklung letzterer in der Einteilchenbasis der Molekülorbitale $\{|\varphi_p\rangle\}$ des neutralen Systems entsprechend $\hat{\psi}(\mathbf{r}) = \sum_p \varphi_p(\mathbf{r})a_p$, führt zur Darstellung der Lochdichte $|X^{N-1}(t)\rangle$ als

$$\Delta(\mathbf{r}, t) = \sum_{p,q} \varphi_p^\dagger(\mathbf{r}) \varphi_q(\mathbf{r}) \underbrace{[-\langle X^{N-1}(t) | a_p^\dagger a_q | X^{N-1}(t) \rangle + \langle \Phi_0^N | a_p^\dagger a_q | \Phi_0^N \rangle]}_{\Delta_{pq}(t)}. \quad (5.9)$$

Im Gegensatz zu Gleichung 3.6 sind hier die Lochdichte–Matrixelemente $\Delta_{pq}(t)$ explizit zeitabhängig. Gelingt es nun diese zeitabhängigen Matrixelemente $\Delta_{pq}(t)$ aus bekannten Größen der Wellenpaketpropagation zu berechnen, so reduziert sich der restliche Formalismus auf die in Kapitel 3.4.1 eingeführte Loch–Populationsanalyse. Hierzu entwickelt man die Lochdichte–Matrixelemente $\Delta_{pq}(t)$ in kationischen Konfigurationen $|\Phi_K\rangle$, $|\Phi_L\rangle$ entsprechend

$$\Delta_{pq}(t) = - \sum_{K,L} \langle X^{N-1}(t) | \Phi_K \rangle \langle \Phi_K | a_p^\dagger a_q | \Phi_L \rangle \langle \Phi_L | X^{N-1}(t) \rangle + \langle \Phi_0^N | a_p^\dagger a_q | \Phi_0^N \rangle. \quad (5.10)$$

Durch Vergleich mit Gleichung (5.5) lässt sich $\Delta_{pq}(t)$ in Abhängigkeit vom Überlapp $c_K(t)$ des Wellenpakets mit den kationischen Konfigurationen ausdrücken:

$$\Delta_{pq}(t) = - \sum_{K,L} c_K^*(t) c_L(t) \langle \Phi_K | a_p^\dagger a_q | \Phi_L \rangle + \langle \Phi_0^N | a_p^\dagger a_q | \Phi_0^N \rangle \quad (5.11)$$

Die Matrixelemente $\langle \Phi_K | a_p^\dagger a_q | \Phi_L \rangle$ in Gleichung (5.11) lassen sich entsprechend $|\Phi_{K'}\rangle = a_p^\dagger a_q |\Phi_L\rangle$, d.h. auf Grund der Tatsache, dass die sukzessive Anwendung eines Vernichtungs- und Erzeugungsoperators auf eine kationische Konfiguration $|\Phi_L\rangle$ wiederum in einer kationischen Konfiguration $|\Phi_{K'}\rangle$ resultiert, welche entweder identisch zur Konfiguration $|\Phi_K\rangle$ ist oder nicht, auf einfache Weise auswerten:

$$\langle \Phi_K | a_p^\dagger a_q | \Phi_L \rangle = \langle \Phi_K | \Phi_{K'} \rangle = \delta_{KK'} \quad (5.12)$$

Mit dieser Auswertung der Matrixelemente $\Delta_{pq}(t)$ aus der Wellenpaketpropagation ergibt sich die zeitabhängige Loch–Populationsanalyse in Analogie zum Vorgehen in Kapitel 3.4.1. Zunächst entwickelt man die Molekülorbitale $\{|\varphi_p\rangle\}$ in Beiträgen der an den einzelnen Atomzentren lokalisierten Atomorbitalbasis $\{|\chi_\mu\rangle\}$:

$$|\varphi_p\rangle = \sum_{\mu} c_{\mu p} |\chi_\mu\rangle \quad (5.13)$$

Hiermit lässt sich die Lochdichte $\Delta(\mathbf{r}, t)$ schreiben als

$$\Delta(\mathbf{r}, t) = \sum_{p,q} \Delta_{pq}(t) \sum_{\mu\nu} c_{\mu p}^* c_{\nu q} \chi_{\mu}^{\dagger}(\mathbf{r}) \chi_{\nu}(\mathbf{r}). \quad (5.14)$$

Die Gruppierung der atomaren Basisfunktionen $\{|\chi_{\mu}\rangle\}$ nach ihrer Zugehörigkeit zu den einzelnen atomaren Zentren A, B, \dots des Systems ergibt eine Mulliken–analoge Aufteilung der Lochdichte in lokale Beiträge:

$$\Delta(\mathbf{r}, t) = \sum_{A,B} \sum_{p,q} \Delta_{pq}(t) \sum_{\substack{\mu \in A \\ \nu \in B}} c_{\mu p}^* c_{\nu q} \chi_{\mu}^{\dagger}(\mathbf{r}) \chi_{\nu}(\mathbf{r}) \quad (5.15)$$

Die Integration von Gleichung 5.15 über \mathbf{r} ,

$$1 = \sum_{A,B} Q_{AB}(t), \quad (5.16)$$

definiert diese Aufteilung der Ladungsbeiträge in Form einer zeitabhängigen Loch–Populationsmatrix Q mit Matrixelementen

$$Q_{AB}(t) = \sum_{p,q} \Delta_{pq}(t) \sum_{\substack{\mu \in A \\ \nu \in B}} c_{\mu p}^* S_{\mu\nu} c_{\nu q}. \quad (5.17)$$

Insgesamt wird also die Lochladung des Wellenpakets $|X^{N-1}\rangle$ zur Zeit t in lokalisierte Beiträge der unterschiedlichen atomaren Zentren des Systems (*zeitabhängige Loch–Populationsanalyse*) ausgedrückt. Die spinfreien Gleichungen ergeben sich in direkter Analogie zu den spinfreien Gleichungen der zeitunabhängigen Loch–Populationsanalyse in Kapitel 3.4.1, welche im Anhang aufgelistet sind.

Wie bereits erwähnt, erfordert sowohl die zeitliche Propagation des elektronischen Wellenpakets, als auch die darauf basierende Analyse der räumlichen Ladungsverteilung die Kenntnis des kationischen Eigenwertspektrums des betrachteten molekularen Systems. So lässt sich beispielsweise die zentrale Gleichung 5.5 bei bekannten Energiedifferenzen

$E_m^{N-1} - E_n^{N-1}$ zwischen den kationischen Eigenzuständen und bekannten Entwicklungskoeffizienten x_{Km} auswerten. Dabei entspricht x_{Km} der Eigenvektorkomponenten eines gegebenen kationischen Zustands $|\Psi_m^{N-1}\rangle$ bezüglich der kationischen Konfiguration $|\Phi_K\rangle$. Zur effizienten Berechnung des kationischen Eigenwertspektrums wurde das ADC(3)-Verfahren zur Auswertung der Einteilchen-Greensfunktion (ADC(3)/1p-GF-Verfahren) verwendet. Dabei werden die für die Wellenpaketpropagation benötigten Energiedifferenzen $E_m^{N-1} - E_n^{N-1}$ direkt aus den berechneten Ionisierungspotentialen ermittelt. Unter der Annahme eines unkorrelierten neutralen Grundzustands des betrachteten molekularen Systems entsprechen die Entwicklungskoeffizienten x_{Km} gerade den Komponenten der ADC-Eigenvektoren der kationischen Zustände. Der Konfigurationsraum umfasst dabei die kationischen $1h$ - und $2h1p$ -Konfigurationen.

5.4 Fluorierte Cumulenon-Systeme: Ladungstransfer und elektronischer Zerfall in ionisierten Kettenmolekülen

5.4.1 Fluor-substituierte Cumulenone

Als konkretes Beispiel zur Demonstration der elektronischen Ladungstransfer- und Zerfallsprozesse nach Valenz-Ionisierung wurden Fluor-substituierte Cumulenon-Moleküle gewählt. Diese kettenförmigen Moleküle können auf Grund ihrer elektronischen Struktur als einfache Vertreter molekularer Drahtstrukturen aufgefasst werden. Die im Vergleich mit typischen molekularen Drahtstrukturen moderate Größe der hier betrachteten Kettenmoleküle resultiert aus dem mit der Größe der Systeme schnell anwachsenden hohen Speicher- und Rechenaufwand der *ab-initio* Beschreibung der elektronischen Relaxationsprozesse. Abbildung 5.1 zeigt die Grundzustandsstrukturen der analysierten Difluorpropadienon- (DFPD) und Difluorbutatrienon-Moleküle (DFBT).

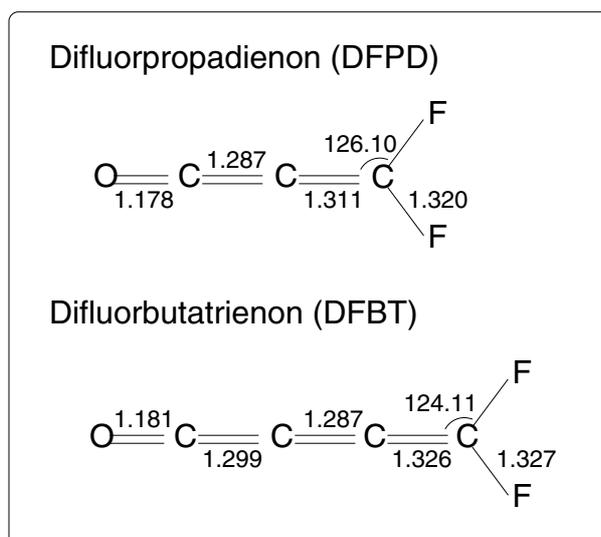


Abbildung 5.1: Grundzustandsstrukturen der Fluor-substituierten Cumulenon-Moleküle Difluorpropadienon (DFPD) und Difluorbutatrienon (DFBT). Die Strukturen wurden durch *ab-initio* Geometrieoptimierung (MP2, cc-pVDZ-Basissatz) unter Restriktion auf C_{2v} -Symmetrie ermittelt.

Nach experimentellen und theoretischen Literaturdaten besitzt das kleinste Fluor-substituierte Cumulenon-Molekül DFPD eine leicht abgewinkelte C_s -symmetrische Kettenstruktur [217]. Für die größeren Fluor-Cumulenone sind dagegen keine Strukturdaten verfügbar. Die entsprechenden Cumulenon-Grundstrukturen liegen jedoch in leicht zickzack-förmig verzerrter Kettenanordnung vor [218, 219]. Für die Berechnung der elektronischen Relaxationsprozesse nach Valenz-Ionisierung wurden die in Abbildung 5.1

gezeigten Strukturen zu Grunde gelegt. Diese Grundzustandsstrukturen wurden durch MP2-Geometrieoptimierung (cc-pVDZ-Basissatz) mit Restriktion auf eine lineare Kettenanordnung (C_{2v} -Symmetrie) bestimmt. Die leicht idealisierte C_{2v} -symmetrische Kernanordnung der Fluor-Cumulenone erleichtert die Durchführung der *ab-initio* Greensfunktions-Rechnungen erheblich, da die vorhandene räumliche Symmetrie zu einer Partitionierung des hochdimensionalen ADC-Eigenwertproblems führt. Der Einfluss der idealisierten Kernanordnung auf die Resultate der Berechnung der elektronischen Relaxationsprozesse wurde am Beispiel des DFPD-Systems getestet. Es zeigt sich, dass— abgesehen von geringfügigen quantitativen Abweichungen— die Aussagekraft der Ergebnisse durch die idealisierte Kernanordnung nicht beeinträchtigt wird.

Die Strukturen der Fluor-substituierten Cumulenon-Moleküle lassen sich formal in zwei Endgruppen— O(C) bzw. $F_2(C)$ — und eine die beiden Enden verknüpfende Cumulen-Kette unterteilen. Dabei tragen die C-Atome in Klammern sowohl zur Kette, als auch zur Endgruppenstruktur bei. Es wird sich später zeigen, dass sich diese formale strukturelle Unterteilung auch in der elektronischen Struktur der Kettenmoleküle widerspiegelt. Dies betrifft insbesondere die für die Erzeugung lokalisierter Lochzustände wichtige räumliche Lokalisierung der Molekülorbitale. So erlaubt sowohl die Anwesenheit der O(C)- als auch der $F_2(C)$ -Gruppe die Erzeugung lokalisierter kationischer Ausgangszustände. Das delokalisierte Elektronensystem der Cumulen-Kette erlaubt dagegen eine effiziente elektronische Kopplung der Endgruppen.

Im folgenden sollen zunächst die elektronischen Relaxationsprozesse im DFPD-Molekül ausführlich analysiert werden. Die Ergebnisse dieser detaillierten Studie werden anschließend mit den Verhältnissen im DFBT-Molekül verglichen.

5.4.2 Elektronische Struktur des Difluorpropadienons (DFPD): $1h$ -Wellenpakete als Valenz-ionisierte Ausgangszustände

Als Ausgangspunkt des Studiums der elektronischen Relaxationsprozesse im DFPD-Molekül wird zunächst die elektronische Struktur der Valenz-ionisierten Ausgangszustände analysiert. Dabei sollen sich die Betrachtungen auf kationische $1h$ -Konfigurationen ($1h$ -Wellenpakete) beschränken. Da diese $1h$ -Konfigurationen formal aus der Entfernung jeweils eines Elektrons aus einem spezifischen Molekülorbital des neutralen Ausgangssystems hervorgehen, lässt sich die räumliche Verteilung der Lochladungsdichte des resultierenden $1h$ -Wellenpakets zum Zeitpunkt $t = 0$ direkt aus der Elektronendichteverteilung des entsprechenden Molekülorbitals ableiten. Die aus einer Hartree-Fock Rechnung des neutralen Grundzustands resultierenden besetzten Valenz-Molekülorbitale des DFPD-Moleküls sind in Abbildung 5.2 dargestellt.

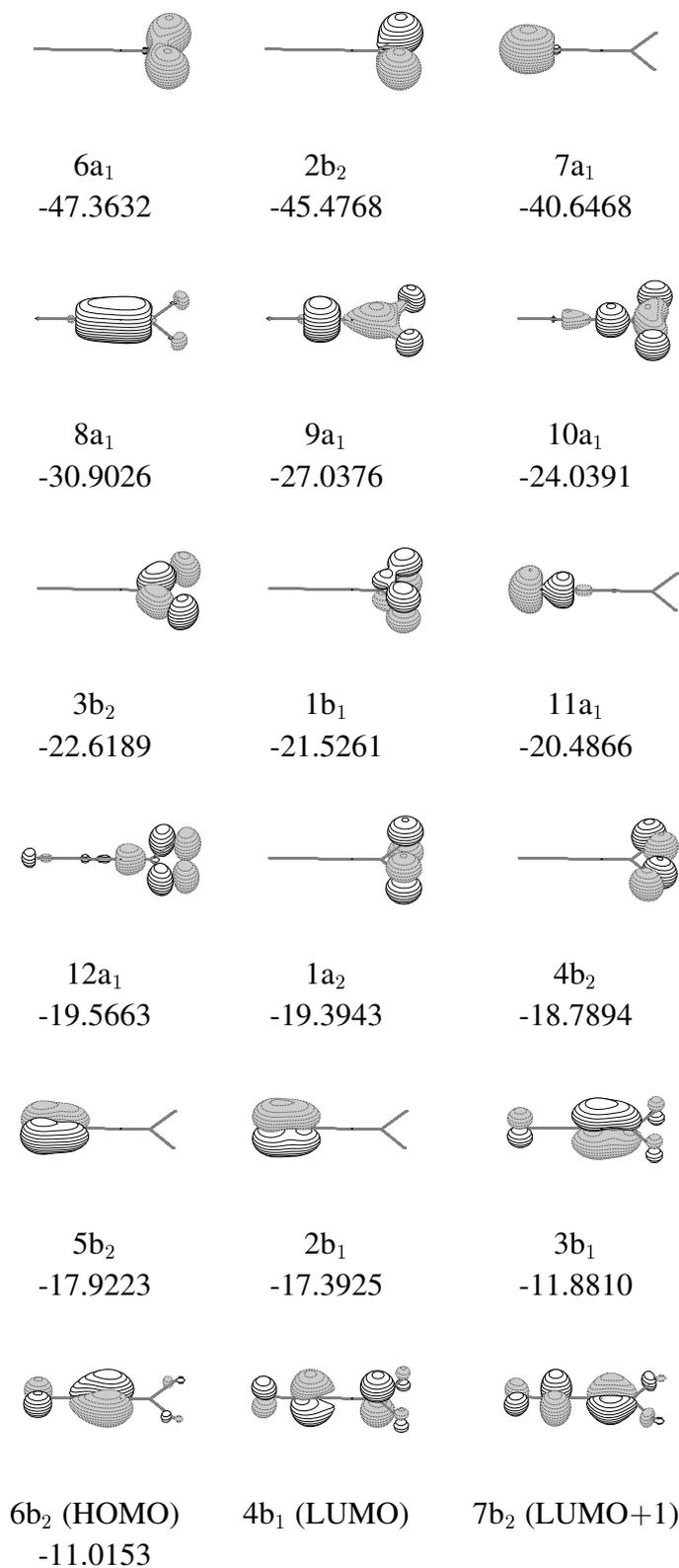


Abbildung 5.2: Besetzte und niedrigste unbesetzte (LUMO, LUMO+1) Valenz-Molekülorbitale im neutralen Grundzustand des DFPD-Moleküls (Orbitalenergien in eV).

Die tief liegenden sechs Core-Orbitale des DFPD-Moleküls spielen bei den hier ausschließlich betrachteten Relaxationsprozessen Valenz-ionisierter Zustände auf Grund der großen energetischen Core-Valenz-Separation keine aktive Rolle.

Wie bereits erwähnt, spiegelt sich die formale Unterteilung des DFPD-Moleküls in zwei Endgruppen und eine die Endgruppen verknüpfende konjugierte Kette in der elektronischen Struktur des Systems wieder. So lassen sich die Molekülorbitale des DFPD-Moleküls in überwiegend an einer der beiden Endgruppen lokalisierte Molekülorbitale und zumindest teilweise über die Kette delokalisierte Molekülorbitale unterteilen. $1h$ -Konfigurationen— d.h. $1h$ -Startwellenpakete— mit lokalisierter Lochladungsverteilung resultieren entsprechend aus der Entfernung jeweils eines Elektrons aus den an der $F_2(C)$ -Gruppe lokalisierten Molekülorbitalen $6a_1$, $2b_2$, $3b_2$, $1b_1$, $1a_2$, $4b_2$ bzw. den an der $O(C)$ -Gruppe lokalisierten Molekülorbitalen $7a_1$, $11a_1$, $5b_2$, $2b_1$ (siehe Abb. 5.2). Im niederenergetischen äußeren Valenzbereich besitzen die lokalisierten Molekülorbitale unter anderem Beiträge von den freien $2p$ -Elektronenpaaren am F- bzw. O-Atom; im höherenergetischen Energiebereiche dominieren dagegen Beiträge der $F2s$ - bzw. $O2s$ -Atomorbitale.

Nach Gleichung 5.3 lässt sich jedes $1h$ -Wellenpaket im vollständigen Satz der kationischen Eigenzustände des Systems entwickeln. Dabei wird der individuelle Beitrag eines kationischen Zustands $|\Psi_n^{N-1}\rangle$ zu einem gegebenen $1h$ -Wellenpaket $|X^{N-1}(t=0)\rangle = a_i|\Phi_0^N\rangle$ durch den Überlapp $\langle\Psi_n^{N-1}|a_i|\Phi_0^N\rangle$ bestimmt. Abbildung 5.3 zeigt die individuellen Beiträge der Zustände des kationischen Eigenwertspektrums des DFPD-Moleküls zu den einzelnen $1h$ -Wellenpaketen zum Zeitpunkt $t=0$. Zur besseren Vergleichbarkeit der Größe der vorzeichenbehafteten Beiträge wurde das Betragsquadrat $|\langle\Psi_n^{N-1}|a_i|\Phi_0^N\rangle|^2$ des Überlapps aufgetragen. Der obere Teil von Abb. 5.3 zeigt die Verhältnisse bei der Beschreibung der elektronischen Struktur des DFPD-Moleküls im Rahmen einer Hartree-Fock-Rechnung, d.h. unter Vernachlässigung elektronischer Korrelationseffekte. In diesem unabhängigen Teilchenbild wird jedes $1h$ -Wellenpaket durch einen einzelnen kationischen Eigenzustand repräsentiert. Diese einfache Situation ist eine Konsequenz der Tatsache, dass im Bild unabhängiger Teilchen die kationischen Eigenzustände des auf den Fock-Operator reduzierten System-Hamiltonoperators gerade $1h$ -Konfigurationen sind. Auf Grund der Abwesenheit elektronischer Korrelationseffekte sind somit im Bild unabhängiger Teilchen alle $1h$ -Wellenpakete *stationäre* Zustände.

Das einfache Bild einer Äquivalenz der stationären $1h$ -Wellenpakete mit den kationischen Eigenzuständen des DFPD-Moleküls ändert sich grundlegend bei einer Berücksichtigung elektronischer Korrelationseffekte. Der mittlere Teil von Abb. 5.3 zeigt die mittels ADC(3)/1p-GF-Verfahren berechneten Beiträge der kationischen Eigenzustände zu den $1h$ -Wellenpaketen. Besonders auffällig ist die— im Vergleich zur Berechnung im Rahmen eines unabhängigen Teilchenbilds— drastische Zunahme der zu den $1h$ -Wellenpaketen beitragenden kationischen Eigenzustände.

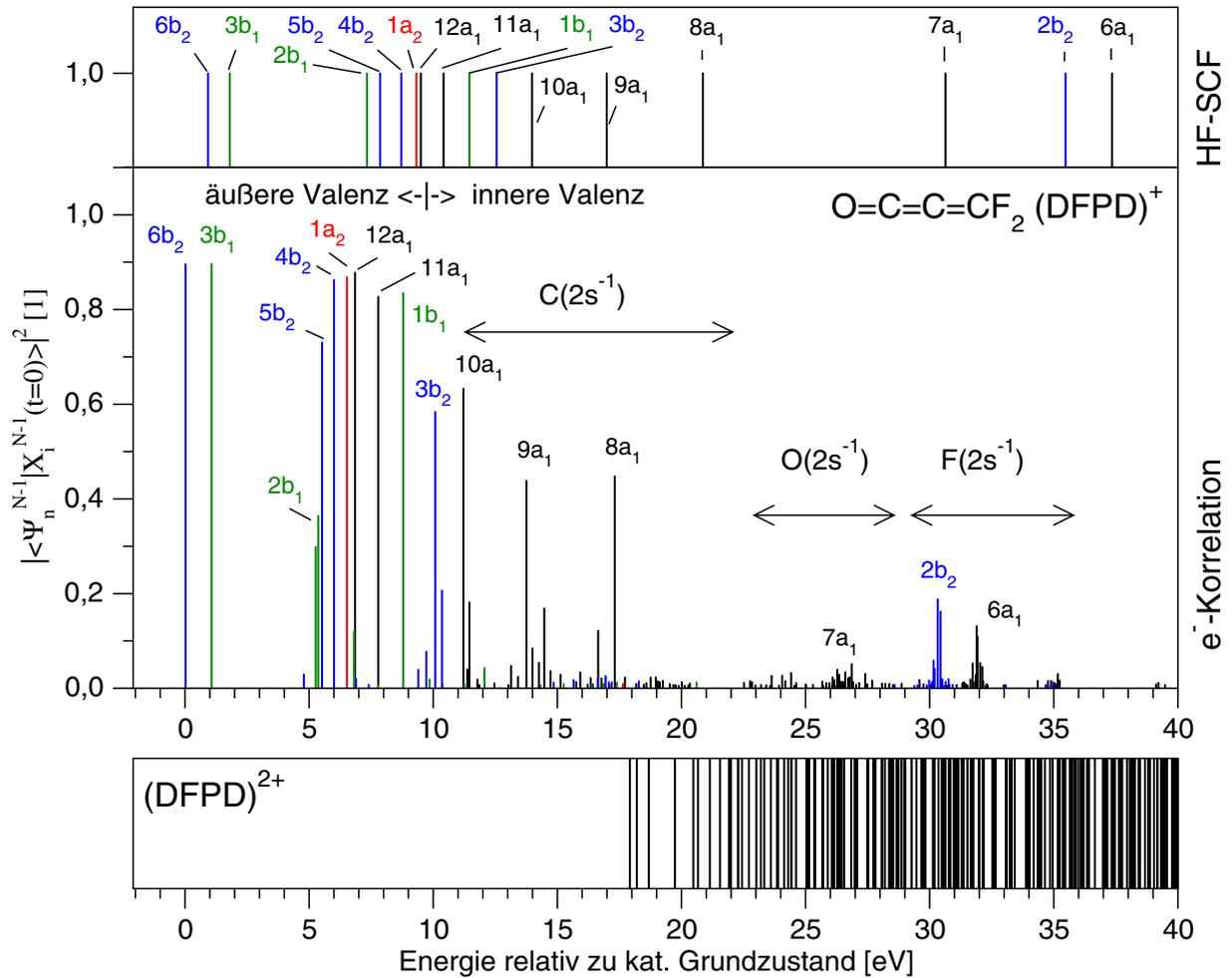


Abbildung 5.3: Elektronische Struktur der $1h$ -Wellenpakete des DFPD-Moleküls zum Zeitpunkt $t = 0$. Dargestellt sind die Betragsquadrate des Überlapps $|\langle \Psi_n^{N-1} | a_i | \Phi_0^N \rangle|^2$ als Maß des Beitrags der einzelnen kationischen System-Eigenzustände $|\Psi_n^{N-1}\rangle$ zu den $1h$ -Wellenpaketen $|X^{N-1}(t = 0)\rangle = a_i |\Phi_0^N\rangle$ im Bild unabhängiger Teilchen (oben), sowie unter Berücksichtigung elektronischer Korrelationseffekte (mitte). Die kationischen Eigenzustände wurden entsprechend ihrem individuellen Beitrag zu den $1h$ -Wellenpaketen klassifiziert. Zur Detektion elektronischer Resonanzen sind zusätzlich die energetischen Lagen der dikationischen Valenzzustände aufgetragen (unten). Alle Energien sind relativ zum kationischen Grundzustand aufgetragen.

Wie lässt sich diese Aufhebung der Äquivalenz zwischen $1h$ -Wellenpaket und spezifischem kationischen Eigenzustand bei der Berücksichtigung elektronischer Korrelationseffekte interpretieren? Der als Basis für die Beschreibung der kationischen Zustände dienende Konfigurationsraum beschränkt sich bei der Berücksichtigung elektronischer Korrelationseffekte nicht auf den Raum der $1h$ -Konfigurationen, sondern beinhaltet zusätzlich höher angeregte kationische Konfigurationen. Im speziellen Fall der Berechnung der kationischen Zustände mit dem ADC(3)/1p-GF-Verfahren wird der kationische Zustands-

raum von den $1h$ - und $2h1p$ -Konfigurationen aufgespannt. Die $2h1p$ -Konfigurationen lassen sich aus den $1h$ -Konfigurationen durch Anregung eines zusätzlichen Elektrons von einem besetzten in ein unbesetztes Molekülorbital ableiten. Während im Bild unabhängiger Teilchen jede einzelne $1h$ -Konfiguration bereits ein kationischer Eigenzustand des System-Hamiltonoperators (Fock-Operator) ist, äußern sich elektronische Korrelationseffekte in einer Wechselwirkung energetisch nahe beieinander liegender Konfigurationen. Durch diese Konfigurationswechselwirkung besitzen die kationischen Eigenzustände des korrelierten System-Hamiltonoperators in der Regel Anteile mehrerer kationischer Konfigurationen. So kann eine spezifische $1h$ -Konfiguration durch Wechselwirkung mit energetisch benachbarten $2h1p$ -Konfigurationen Beiträge zu mehreren kationischen Eigenzuständen liefern. Dementsprechend setzt sich ein $1h$ -Wellenpaket bei Anwesenheit elektronischer Korrelationseffekte in der Regel aus Beiträgen mehrerer kationischer Eigenzustände mit der entsprechenden $1h$ -Konfigurationskomponente zusammen. In den hier betrachteten molekularen Systemen trägt jeder kationische Eigenzustand in guter Näherung nur zu jeweils einem spezifischen $1h$ -Wellenpaket bei. Dies ist eine Konsequenz der über weite Energiebereiche dominierenden Wechselwirkung der $1h$ -Konfigurationen mit $2h1p$ -Konfigurationen. Die energetischen Abstände zwischen den einzelnen $1h$ -Konfigurationen sind dagegen für eine effiziente Wechselwirkung zu groß. Somit lassen sich die kationischen Eigenzustände jeweils eindeutig nach ihrem Beitrag zu einem spezifischen $1h$ -Wellenpaket klassifizieren (siehe Abb. 5.3). Eine wichtige Konsequenz der durch elektronische Korrelationseffekte verursachten Konfigurationswechselwirkungen ist die *nicht-stationäre* Natur der zum Zeitpunkt $t = 0$ erzeugten $1h$ -Wellenpakete.

In Abhängigkeit von Charakter und Ausmaß der elektronischen Korrelationseffekte lässt sich das Eigenwertspektrum der kationischen Zustände grob in drei Energiebereiche einteilen. Alle Energieangaben beziehen sich im folgenden auf die mittels ADC(3)/1p-GF-Verfahren berechnete energetische Lage des kationischen Grundzustands ($IP=10.091$ eV, $E:=0$). Im niederenergetischen äußeren Valenzbereich ($E \approx 0-10$ eV) der kationischen Eigenzustände treten nur relativ geringe Abweichungen vom unabhängigen Teilchenbild auf. Dementsprechend besitzen die $1h$ -Wellenpakete in diesem Energiebereich jeweils einen stark dominierenden Beitrag eines einzelnen kationischen Eigenzustands. Die geringfügigen Abweichungen resultieren aus einer Anpassung der Molekülorbitale an die durch die Entfernung eines Elektrons induzierte veränderte Ladungssituation (Relaxationseffekt). Da für die Beschreibung der kationischen Zustände die Molekülorbitale des neutralen Grundzustandsystems verwendet werden, äußert sich die Relaxation eines spezifischen Molekülorbitals in einer Konfigurationswechselwirkung der entsprechenden $1h$ -Konfiguration mit $2h1p$ -Konfigurationen, die sich aus dieser $1h$ -Konfiguration durch eine zusätzliche elektronische Anregung ableiten. Im höherenergetischen inneren Valenzbereich kationischer Eigenzustände ($E > 10$ eV) bricht dieses einfache Bild zusammen. Starke Abweichungen vom unabhängigen Teilchenbild äußern sich in diesem Energiebereich in der Beimischung mehrerer bis vieler kationischer Eigenzustände zu den einzelnen $1h$ -Wellenpaketen. Die ausgeprägten

Zustandsüberlagerungen in den $1h$ -Wellenpaketen sind eine Folge der starken Konfigurationswechselwirkung zwischen den Inner-Valenz- $1h$ -Konfigurationen und den für diesen Energiebereich charakteristischen $2h1p$ -Konfigurationen hoher Zustandsdichte.

Betrachtet man die energetische Lage der kationischen Eigenzustände im Vergleich zur energetischen Lage der Doppelionisierungsschwelle ($E \approx 18$ eV), so lässt sich der höherenergetische Teil des kationischer Zustandsspektrums ($E > 10$ eV) in zwei Bereiche unterteilen. Der niederenergetischere Bereich ($E \approx 10$ – 18 eV) beinhaltet die kationischen Eigenzustände mit relevanten Beiträgen zu den $1h$ -Wellenpaketen $3b_2$, $10a_1$, $9a_1$ und $8a_1$. Diese kationischen Eigenzustände und $1h$ -Wellenpakete sind gebundene elektronische Zustände des ionisierten DFPD-Moleküls. Deutlich oberhalb der Doppelionisierungsschwelle ($E > 18$ eV) liegen die kationischen Eigenzustände mit Beiträgen zu den $1h$ -Wellenpaketen $7a_1$, $2b_2$ und $6a_1$ ($E \approx 25$ – 35 eV). Diese $1h$ -Wellenpakete resultieren aus der Entfernung je eines Elektrons aus den Molekülorbitalen mit dominierendem $O2s$ - ($7a_1$) bzw. $F2s$ -Charakter ($2b_2$, $6a_1$). Im Gegensatz zu den bisher betrachteten Zuständen liegen diese kationischen Eigenzustände und $1h$ -Wellenpakete im Zerfallskontinuum dikationischer Valenzzustände. Es handelt sich somit um molekulare *elektronische Resonanzen*, die unter elektronischem Zerfall in die energetisch verfügbaren dikationischen Zustände relaxieren können. Der Resonanzcharakter der $1h$ -Wellenpakete $7a_1$, $2b_2$ und $6a_1$ äußert sich jeweils in einer stark ausgeprägten Konfigurationswechselwirkung zwischen der entsprechenden $1h$ -Konfiguration und einem Quasi-Kontinuum von diffusen $2h1p$ -Konfigurationen. Dabei repräsentieren letztere das Zerfallskontinuum in der diskreten, endlichen Basissatzdarstellung des molekularen kationischen Systems (siehe ausführliche Diskussion in Kapitel 3 und 4).

5.4.3 Zeitentwicklung der kationischen DFPD-Ausgangszustände: Propagation der $1h$ -Wellenpakete

Nach der Betrachtung der $1h$ -Wellenpakete zum Zeitpunkt $t = 0$ soll im folgenden die Zeitpropagation dieser nicht-stationären kationischen Ausgangszustände analysiert werden. Hier stellt sich unter anderem die Frage, in wie weit sich die elektronischen Korrelationseffekte und die räumliche Lochladungsverteilung der Ausgangszustände in der Zeitentwicklung der $1h$ -Wellenpakete widerspiegelt. Einen nützlichen ersten Einblick in die Zeitentwicklung nicht-stationärer Zustände erlaubt die Betrachtung der Autokorrelationsfunktion. Diese beschreibt den zeitabhängigen Überlapp zwischen dem Startwellenpaket ($t = 0$) und dem Wellenpaket zum Zeitpunkt $t > 0$. Im Fall eines $1h$ -Startwellenpakets lässt sich die Autokorrelationsfunktion $c_i(t)$ nach Gleichung 5.5 ausdrücken als

$$\begin{aligned}
 c_i(t) &= \langle X^{N-1}(t=0) | X^{N-1}(t) \rangle = \langle \Phi_0^N | a_i^\dagger e^{-i\hat{H}t} a_i | \Phi_0^N \rangle \\
 &= \sum_n e^{-iE_n^{N-1}t} |x_{in}|^2 \quad \text{mit} \quad x_{in} = \langle \Psi_n^{N-1} | a_i | \Phi_0^N \rangle.
 \end{aligned}
 \tag{5.18}$$

Das zeitabhängige Gewicht der kationischen $1h$ -Konfiguration $a_i|\Phi_0^N\rangle$ zum $1h$ -Wellenpaket ergibt sich aus dem Betragsquadrat $|c_i(t)|^2$ der Autokorrelationsfunktion. Wegen der Äquivalenz von $1h$ -Wellenpaket und $1h$ -Konfiguration zum Zeitpunkt $t = 0$ gilt $|c_i(t = 0)|^2 = 1$. $|c_i(t)|^2$ kann somit als Maß für die Abweichung des $1h$ -Wellenpakets zum Zeitpunkt t von seinem Ausgangszustand zum Zeitpunkt $t = 0$ interpretiert werden. Der Beitrag der $1h$ -Konfiguration des Startwellenpakets zur Lochladungsdichte des $1h$ -Wellenpakets zum Zeitpunkt t wird ebenfalls durch $|c_i(t)|^2$ erfasst.

Einen tieferen Einblick in die für die Propagation der ionisierten Ausgangszustände verantwortlichen elektronischen Wechselwirkungen erlaubt die zeitabhängige Analyse der kationischen Konfigurationsbeiträge zu den einzelnen $1h$ -Wellenpaketen. Nach Gleichung 5.5 ergibt sich der Überlapp einer kationischen Konfiguration K mit einem spezifischen $1h$ -Wellenpaket als $c_K(t) = \langle \Phi_K | X^{N-1}(t) \rangle$. Diese zeitabhängige Größe kann als Verallgemeinerung der Autokorrelationsfunktion $c_i(t)$ auf beliebige Konfigurationsbeiträge aufgefasst werden. Für $K \neq i$ wird $c_K(t)$ auch als Kreuz-Korrelationsfunktion bezeichnet. Das Betragsquadrat $|c_K(t)|^2$ der Korrelationsfunktion beschreibt das zeitabhängige Gewicht der kationischen Konfiguration K zum $1h$ -Wellenpaket. Da die $1h$ -Wellenpakete zum Zeitpunkt $t = 0$ jeweils durch eine einzelne kationische $1h$ -Konfiguration repräsentiert werden, resultiert das Auftreten von Beiträgen für $K \neq i$ zum Zeitpunkt $t > 0$ aus der Wechselwirkung der ursprünglichen $1h$ -Konfiguration mit anderen kationischen Konfigurationen auf Grund elektronischer Korrelationseffekte. Durch die Analyse der mit der ursprünglichen $1h$ -Konfiguration wechselwirkenden kationischen Konfigurationen ergibt sich ein zeitaufgelöstes Bild der elektronischen Wechselwirkung in den nicht-stationären kationischen Systemzuständen.

Der Einfluss einer Propagation der $1h$ -Wellenpakete auf die räumliche Ladungsdichteverteilung des kationischen Systems wird mit Hilfe der in Kapitel 5.3 eingeführten zeitabhängigen Loch-Populationsanalyse untersucht. Zu diesem Zweck wird eine zeitaufgelöste Zerlegung der Lochladungsdichte der $1h$ -Wellenpakete in die Beiträge der einzelnen atomaren Zentren durchgeführt. Diese räumliche Zerlegung erlaubt die Analyse der mit der Wellenpaketpropagation verknüpften Ladungsumverteilungseffekte. Denkbare Varianten dieser Ladungsumverteilungseffekte beinhalten sowohl einen gerichteten Loch-Ladungstransfer, als auch eine ungerichtete Dissipation der Ladung über das gesamte System. Die Art der durch die Wellenpaketpropagation verursachten Ladungsumverteilung hat unter anderem enorme

Konsequenzen für das Fragmentierungsverhalten und die Reaktivität des kationischen Systems (vgl. Diskussion in Ref. [212]).

Die Analyse der Zeitpropagation der $1h$ -Wellenpakete des DFPD-Moleküls erfolgt getrennt für die einzelnen energetischen Bereiche des kationischen Zustandsspektrums. Diese Einteilung in drei Gruppen— den äußeren Valenzbereich, den inneren Valenzbereich unterhalb der Doppelionisierungsschwelle, sowie den inneren Valenzbereich oberhalb der Doppelionisierungsschwelle— spiegelt sich in den für die einzelnen Energiebereiche charakteristischen Eigenschaften der $1h$ -Wellenpakete wieder. Aus Gründen der Übersichtlichkeit erfolgt die Analyse der Wellenpaketpropagation in den drei Energiebereichen jeweils an Hand der exemplarischen Betrachtung einzelner $1h$ -Wellenpakete. Das Propagationsverhalten dieser ausgewählten $1h$ -Wellenpakete kann als repräsentativ für die restlichen $1h$ -Wellenpakete des entsprechenden Energiebereichs angesehen werden.

5.4.3.1 $1h$ -Wellenpakete im niederenergetischen äußeren Valenzbereich des DFPD-Moleküls: quasi-stationäres Verhalten

Zunächst soll der niederenergetische äußere Valenzbereich mit den $1h$ -Wellenpaketen $6b_2$, $3b_1$, $5b_2$, $4b_2$, $1a_2$, $12a_1$, $11a_1$ und $1b_1$ (siehe Abb. 5.3) betrachtet werden. Das aus rein energetischer Sichtweise ebenfalls zum äußeren Valenzbereich gehörende $2b_1$ -Wellenpaket wird auf Grund seines von der allgemeinen Charakteristik abweichenden Propagationsverhaltens an späterer Stelle betrachtet (siehe Kapitel 5.4.3.2).

Abbildung 5.4 zeigt das Betragsquadrat der Autokorrelationsfunktion für die $1h$ -Wellenpakete $6b_2$, $12a_1$ und $1a_2$ für kurze ($t=0-5$ fs) und relativ lange Propagationszeiten ($t=0-100$ fs). Ein auffälliges Resultat ist das Auftreten eines nahezu identischen Kurvenverlaufs für alle drei betrachteten $1h$ -Wellenpakete. Der Beitrag der $1h$ -Konfiguration des jeweiligen Ausgangszustands zu den $1h$ -Wellenpaketen ($|c_i(t=0)|^2 = 1$) fällt zunächst auf einer sehr schnellen Zeitskala ($\tau \approx 0.1$ fs) auf einen Wert von $|c_i(t)|^2 \approx 0.8$ ab. Für längere Propagationszeiten wird der Kurvenverlauf dann durch hochfrequente Fluktuationen kleiner Amplitude um diesen „Plateauwert“ charakterisiert. Insgesamt durchlaufen die $1h$ -Wellenpakete also eine äußerst kurze „dynamische Phase“, um dann anschließend ein quasi-stationäres Verhalten aufzuweisen. Wie lässt sich dieses charakteristische Propagationsverhalten aus der elektronischen Struktur der $1h$ -Startwellenpakete ableiten? Zur Beantwortung dieser Frage soll die analytische Struktur des Betragsquadrats $|c_i(t)|^2$ der Autokorrelationsfunktion näher betrachtet werden. Aus der allgemeinen Gleichung 5.5 folgt für den konkreten Fall $K = i$:

$$|c_i(t)|^2 = \sum_{m,n} \cos [(E_m^{N-1} - E_n^{N-1}) t] x_{im}^2 x_{in}^2 \quad (5.19)$$

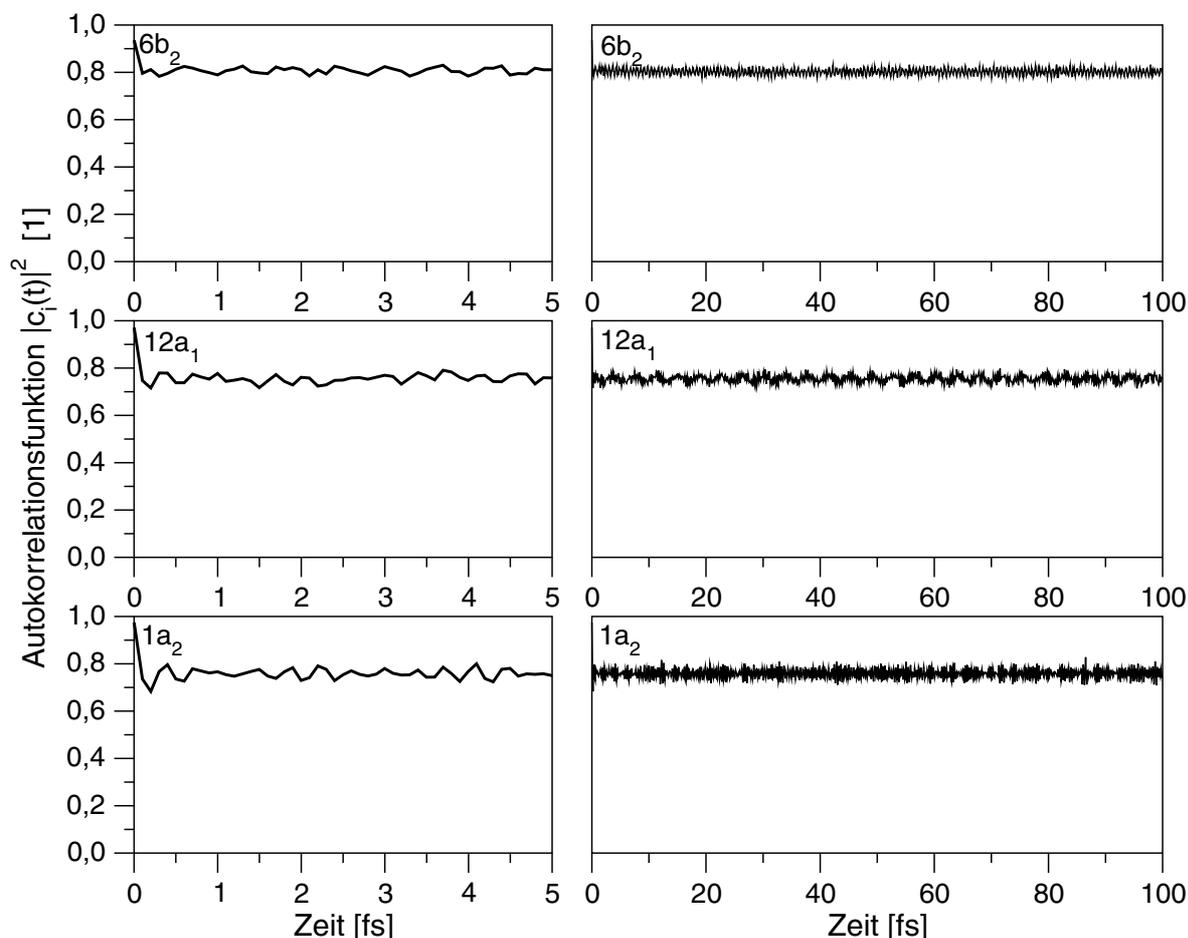


Abbildung 5.4: Zeitentwicklung des Betragsquadrats $|c_i(t)|^2$ der Autokorrelationsfunktion für die $1h$ -Wellenpakete $6b_2$, $12a_1$ und $1a_2$ für kurze (links) und lange Propagationszeiten (rechts).

Gleichung 5.19 lässt sich als Spezialfall einer Fourier-Reihe mit der zusätzlichen Randbedingung $|c_i(t = 0)|^2 = 1$ interpretieren. Nach Gl. 5.19 hängt die Zeitentwicklung von $|c_i(t)|^2$ einerseits von der energetischen Verteilung der zum betrachteten $1h$ -Wellenpaket beitragenden kationischen Eigenzustände ab. Die Energiedifferenzen $E_m^{N-1} - E_n^{N-1}$ zwischen den kationischen Eigenzuständen bestimmen die Oszillationsfrequenz der einzelnen Terme in Gl. 5.19. Deren Amplitude wird dagegen von den Entwicklungskoeffizienten $x_{in} = \langle \Psi_n^{N-1} | \Phi_i \rangle$ — d.h. vom Überlapp der kationischen Eigenzustände mit der $1h$ -Konfiguration des $1h$ -Ausgangswellenpakets— festgelegt. Der zeitliche Verlauf von $|c_i(t)|^2$ folgt schließlich aus der Überlagerung der individuellen „Oszillator“-Beiträge zu Gl. 5.19. Es sei erwähnt, dass die im Fall einer endlichen Zahl von Kopplungsbeiträgen beobachtete Überlagerung oszillierender Komponenten im Grenzfall der Kopplung des Ausgangszustands an ein Zustandskontinuum zu einem exponentiell abfallenden Verlauf von $|c_i(t)|^2$ führt; das Ausgangswellenpaket „zerfällt“.

Die Analyse der elektronischen Struktur der kationischen Ausgangszustände ergibt für die $1h$ -Wellenpakete $6b_2$, $12a_1$ und $1a_2$ jeweils einen stark dominierenden Beitrag (ca. 90 %) eines einzelnen kationischen Eigenzustands (siehe Abb. 5.3). Diese für den äußeren Valenzbereich charakteristische relativ geringe Abweichung der elektronischen Struktur der Wellenpakete vom einfachen Bild unabhängiger Teilchen erklärt bereits die insgesamt schwach ausgeprägte Änderung (ca. 20%) von $|c_i(t)|^2$ gegenüber dem Anfangswert $|c_i(t=0)|^2 = 1$. Sowohl der schnelle Abfall, als auch das hochfrequent fluktuierende Verhalten im Kurvenverlauf von $|c_i(t)|^2$ resultieren aus kleinen Beiträgen einer Serie relativ dicht liegender kationischer Eigenzustände zum betrachteten $1h$ -Wellenpaket. Dabei ist die Zustandsserie vom kationischen Zustand mit dominierendem Beitrag zum $1h$ -Wellenpaket jeweils durch eine Energielücke von mehreren Elektronvolt getrennt. Diese große energetische Separation zwischen niederenergetischem Hauptzustand und hochenergetischer Zustandsserie spiegelt sich in der Anwesenheit ausschließlich schnell oszillierender Terme mit nicht vernachlässigbarer Amplitude in Gl. 5.19 wieder. Der zunächst schnelle Abfall im Kurvenverlauf von $|c_i(t)|^2$ ist das Ergebnis der konstruktiven Interferenz der sich zum Zeitpunkt $t = 0$ in Phase befindlichen oszillierenden Komponenten. Die leicht unterschiedlichen Frequenzen der einzelnen Oszillationen führen jedoch im Verlauf der Propagation sehr schnell zur Verschiebung der Phasen. Das quasi-stationäre, nur von hochfrequenten Fluktuationen überlagerte Langzeitverhalten des $|c_i(t)|^2$ -Kurvenverlaufs resultiert aus der überwiegend destruktiven Überlagerung der einzelnen oszillierenden Beiträge.

Einen tieferen Einblick in die Natur der für das Propagationsverhalten der $1h$ -Wellenpakete im äußeren Valenzbereich verantwortlichen elektronischen Wechselwirkungen ermöglicht die Zerlegung der Wellenpakete in die Beiträge der einzelnen kationischen Konfigurationen. Als Maß für den Beitrag der kationischen Konfiguration K zum entsprechenden $1h$ -Wellenpaket wird das Betragsquadrat $|c_K(t)|^2$ der Korrelationsfunktion analysiert.

Abbildung 5.5 zeigt die Verteilung der Beiträge $|c_K(t)|^2$ der kationischen $1h$ - und $2h1p$ -Konfigurationen zu den $1h$ -Wellenpaketen $1a_2$ und $12a_1$ für unterschiedliche Propagationszeiten im Bereich von 0.05–5 fs. Für beide Wellenpakete weisen die Verteilungen der kationischen Konfigurationsbeiträge ein ähnliches zeitabhängiges Muster auf. Auf Grund der speziellen „Konstruktion“ der Startwellenpakete— der Entfernung eines Elektrons aus einem spezifischen Molekülorbital— besitzen die $1h$ -Wellenpakete zum Zeitpunkt $t = 0$ jeweils nur einen Beitrag der entsprechenden spezifischen $1h$ -Konfiguration ($|c_{K=i}(t=0)|^2 = 1$). Bereits nach einer Propagationszeit von 0.05 fs ist das Gewicht der ursprünglichen $1h$ -Konfiguration $1a_2^{-1}$ bzw. $12a_1^{-1}$ auf einen Wert von ca. 0.8 abgefallen. Der fehlende Beitrag von ca. 20% verteilt sich über zahlreiche $2h1p$ -Konfigurationen, wobei allerdings der weitaus überwiegende Anteil des Gewichts auf einige wenige Konfigurationen entfällt. Dieses Verteilungsmuster der kationischen Beiträge ändert sich im weiteren Verlauf der Wellenpaketpropagation nur noch geringfügig in Form von leichten Schwankungen der individuellen Gewichte einzelner $2h1p$ -Konfigurationen.

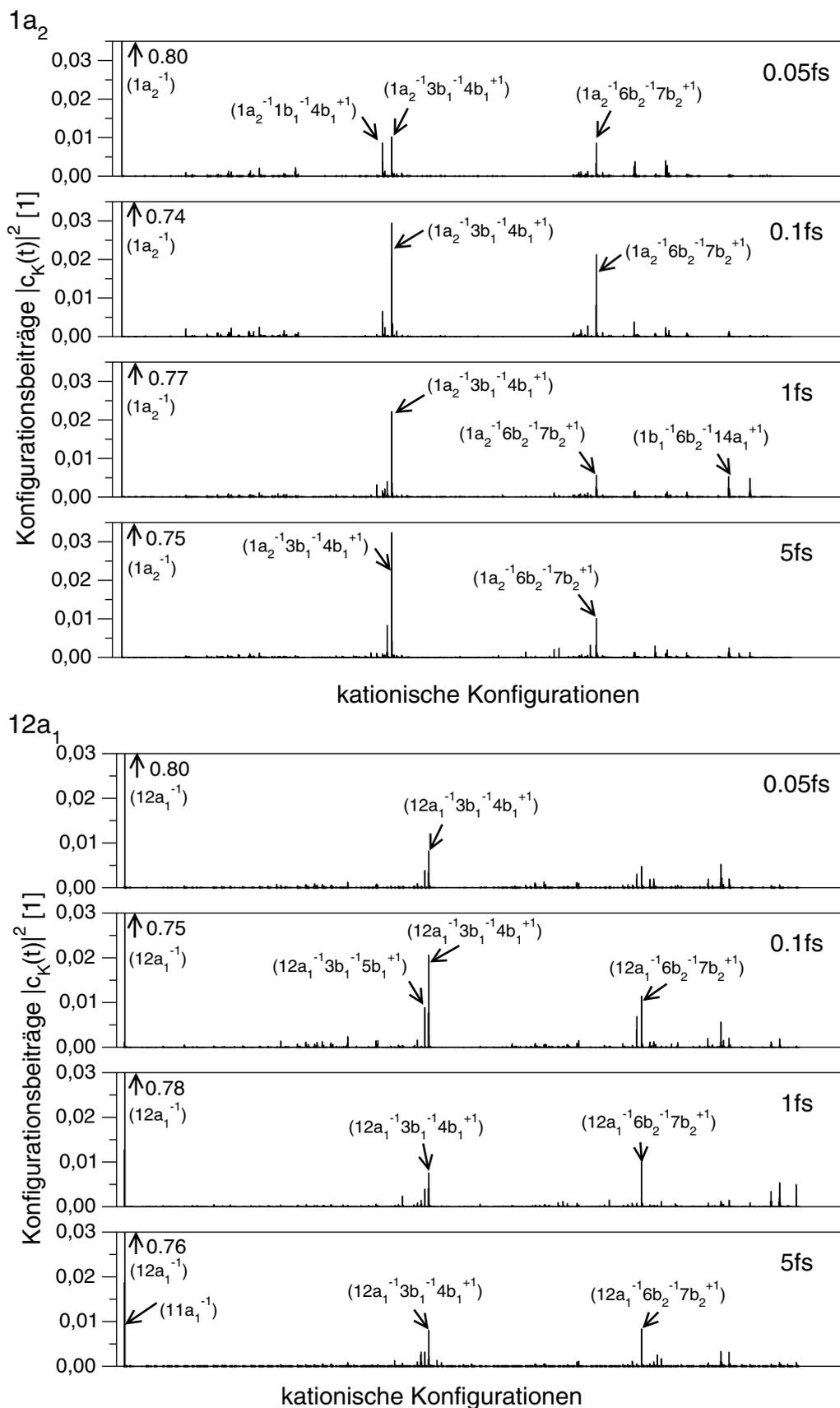


Abbildung 5.5: Verteilung der Beiträge $|c_K(t)|^2$ der kationischen $1h$ - und $2h1p$ -Konfigurationen zu den $1h$ -Wellenpaketen $1a_2$ (oben) und $12a_1$ (unten) für unterschiedliche Propagationszeiten.

Von besonderer Relevanz ist die Analyse der $2h1p$ -Konfigurationen mit dominierenden Beiträgen zu den $1h$ -Wellenpaketen $1a_2$ und $12a_1$. Es zeigt sich, dass diese $2h1p$ -Konfigurationen von der $1h$ -Konfiguration des Ausgangswellenpakets durch Anregung eines zusätzlichen Elektrons abgeleitet werden können. Die $2h1p$ -Konfigurationen setzen sich also aus der ursprünglichen $1h$ -Konfiguration und einer zusätzlichen $1h1p$ -Anregung zusammen. Wie bereits an früherer Stelle kurz diskutiert, repräsentiert die Wechselwirkung einer spezifischen $1h$ -Konfiguration mit dieser Art von $2h1p$ -Konfigurationen einen elektronischen Relaxationseffekt. Die durch den Relaxationseffekt beschriebene Adaption der Molekülorbitale des neutralen Systems an die durch die Entfernung eines Elektrons induzierte veränderte Ladungssituation kann prinzipiell im Rahmen einer HF-SCF-Rechnung des entsprechenden kationischen Zustands erfasst werden. Verwendet man allerdings zur Beschreibung der kationischen Zustände— wie hier geschehen— die Molekülorbitale des neutralen Systems, so äußert sich der Relaxationseffekt in Form der beobachteten $1h/2h1p$ -Kopplungen. Der schnelle Abfall des Beitrags der ursprünglichen $1h$ -Konfigurationen zu den $1h$ -Wellenpaketen kann somit als Konsequenz der elektronischen Relaxation des ionisierten molekularen Systems betrachtet werden.

Welche Auswirkungen hat die Propagation der betrachteten $1h$ -Wellenpakete auf die räumliche Lochladungsverteilung des ionisierten Systems? Abbildung 5.6 zeigt das Ergebnis der zeitabhängigen Loch-Populationsanalyse für die $1h$ -Wellenpakete $1a_2$ und $12a_1$. Zum Zeitpunkt $t = 0$ ist das $1h$ -Wellenpaket $1a_2$ vollständig an den beiden F-Atomen des DFPD-Moleküls lokalisiert; das $1h$ -Wellenpaket $12a_1$ besitzt zusätzliche Beiträge an den Kettenatomen C_1 und C_2 (siehe auch Abb. 5.2). Die Analyse der Änderung der räumlichen Lochladungsdichteverteilung im Laufe der Propagation ergibt für beide $1h$ -Wellenpakete ein sehr ähnliches Bild. Auf der kurzen Zeitskala des elektronischen Relaxationsprozesses ($\tau \approx 0.1$ fs) nimmt die Lochladungsdichte an den beiden F-Atomen deutlich zu. So erhöht sich im Fall des $1a_2$ -Wellenpakets die Lochladung an den F-Atomen von ca. 1.0 auf 1.4 positive Ladungen. Die entsprechende negative „Überschussladung“— die Gesamtladung des Systems von +1 muß natürlich erhalten bleiben— diffundiert in die Kette, wo relativ ausgeprägte Ladungsfluktuationen induziert werden. Diese Beobachtung fügt sich sehr schön in das charakteristische Bild eines elektronischen Relaxationsprozesses ein. Die an den F-Atomen durch Entfernung eines Elektrons erzeugte lokalisierte positive Ladung führt zu einer elektronischen Relaxation des Systems. Bei dieser Relaxation bleibt die ursprünglich erzeugte Lochladung an den beiden F-Atomen lokalisiert. Die zusätzlich induzierte elektronische Anregung besitzt auf Grund der delokalisierten Elektronenstruktur des molekularen Systems deutliche Anteile in der Kette. Im Gegensatz zu den Kettenatomen erfährt die Ladungsdichte des am anderen Ende der Kette lokalisierten O-Atoms nur sehr geringe Schwankungen. Ein gerichteter Loch-Ladungstransfer findet in den betrachteten, durch Entfernung äußerer Valenzelektronen erzeugten $1h$ -Wellenpaketen nicht statt.

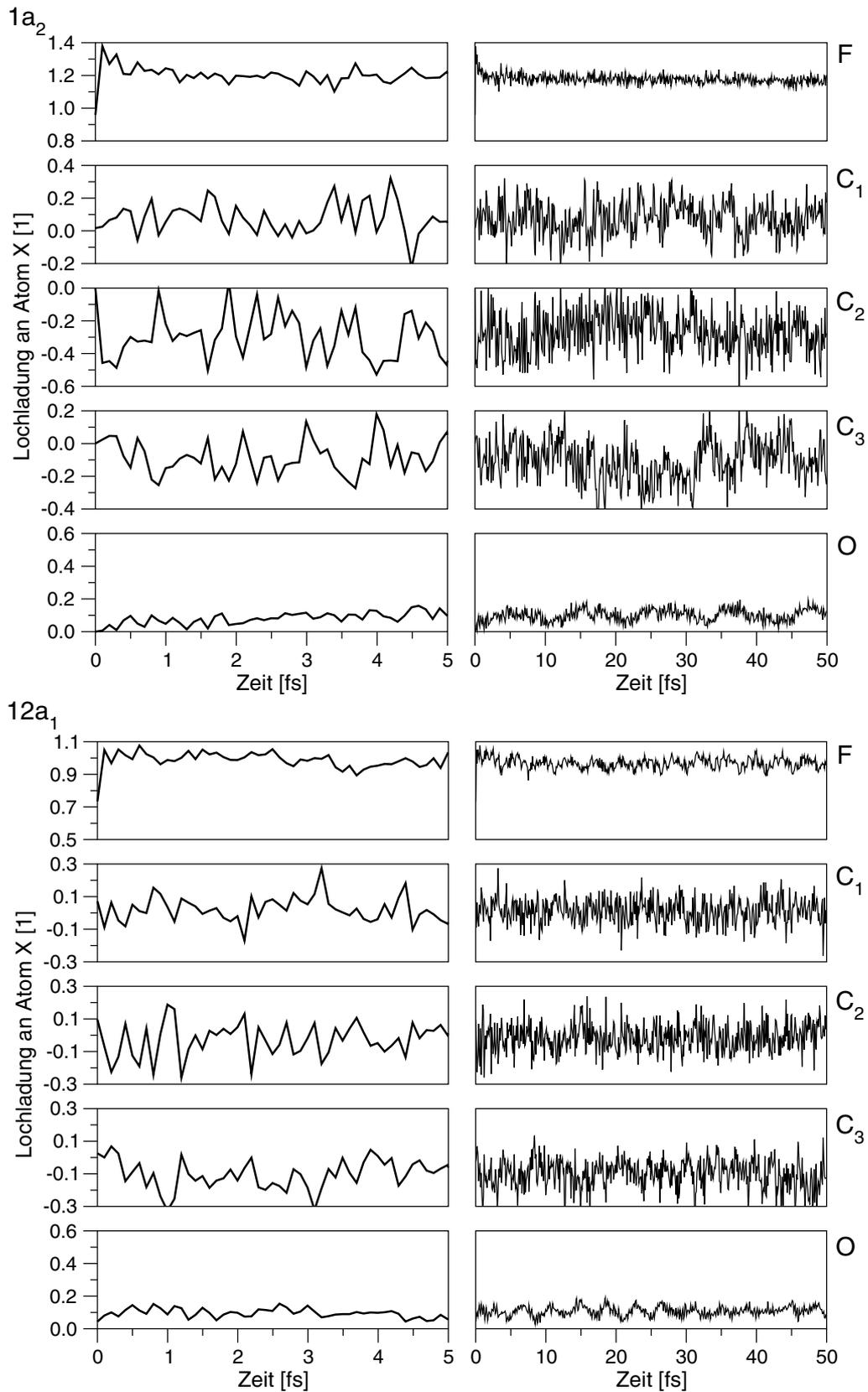


Abbildung 5.6: Räumliche Zerlegung der Lochladungsdichte der $1h$ -Wellenpakete $1a_2$ (oben) und $12a_1$ (unten) in die Beiträge der einzelnen atomaren Zentren des DFPD-Moleküls für kurze (links) und lange Propagationszeiten (rechts). Die Zerlegung wurde mittels zeitabhängiger Loch-Populationsanalyse durchgeführt.

5.4.3.2 $1h$ -Wellenpakete im höherenerget. äußeren / niederenerget. inneren Valenzbereich des DFPD-Moleküls: nicht-stationäre Wellenpakete und effizienter Loch-Ladungstransfer

Im folgenden soll die Propagation der $1h$ -Wellenpakete $3b_2$, $10a_1$, $9a_1$ und $8a_1$ im „intermediären“ Energiebereich ($E \approx 10$ – 18 eV) Valenz-ionisierter Zustände unterhalb der Doppelionisierungsschwelle betrachtet werden. Da sich die $1h$ -Konfigurationen der einzelnen Startwellenpakete aus der Entfernung jeweils eines Elektrons aus Molekülorbitalen mit signifikanten atomaren $2s$ - und $2p$ -Beiträgen ableiten, ist eine eindeutige Zuordnung dieser $1h$ -Wellenpakete zum äußeren bzw. inneren Valenzbereich nicht sinnvoll (siehe Abb. 5.2). Gemeinsam mit den oben genannten Wellenpaketen wird an dieser Stelle das Propagationsverhalten des $2b_1$ -Wellenpakets aus dem niederenergetischen äußeren Valenzbereich analysiert. Charakteristisch für die elektronische Struktur aller hier betrachteten $1h$ -Wellenpakete ist das Vorhandensein ausgeprägter Korrelationseffekte. Wie bereits diskutiert, äußern sich diese elektronischen Korrelationseffekte in der Anwesenheit signifikanter Beiträge jeweils mehrerer kationischer Eigenzustände zu den einzelnen $1h$ -Startwellenpaketen. Die Auswirkungen dieser elektronischen Korrelationseffekte auf das Propagationsverhalten der $1h$ -Wellenpakete sollen im folgenden an Hand ausgewählter Beispiele analysiert werden.

Abbildung 5.7 zeigt das Betragsquadrat $|c_i(t)|^2$ der Autokorrelationsfunktion für die $1h$ -Wellenpakete $3b_2$, $10a_1$ und $2b_1$. Bereits auf den ersten Blick fällt der drastische Unterschied im Kurvenverlauf aller drei Wellenpakete gegenüber der Situation in den bisher betrachteten niederenergetischen $1h$ -Wellenpaketen auf (vgl. Abb. 5.4). Eine gewisse Übereinstimmung zwischen allen Wellenpaketen zeigt sich allerdings im Vorhandensein eines ausgeprägten Kurvenabfalls auf einer sehr schnellen Zeitskala von 0.1 fs. Im Gegensatz zum beobachteten quasi-stationären Verhalten der elektronisch relaxierten Wellenpakete $6b_2$, $12a_1$ und $1a_2$, schließt sich an den ersten steilen $|c_i(t)|^2$ -Abfall der $1h$ -Wellenpakete $3b_2$, $10a_1$ und $2b_1$ auf Werte von ca. 0.7 jeweils ein weiterer Kurvenabfall auf einer Zeitskala von 10 fs an. Dieser weniger steil abfallende Kurventeil erweist sich bei der Propagation der Wellenpakete auf einer längeren Zeitskala von 100 fs als Anfangsbereich eines stark oszillierenden Kurvenverlaufs. Dabei weist der aus der Überlagerung mehrerer oszillierender Komponenten resultierende $|c_i(t)|^2$ -Kurvenverlauf ein für die einzelnen $1h$ -Wellenpakete jeweils ganz charakteristisches quasi-periodisches Muster auf. In allen drei betrachteten $1h$ -Wellenpaketen wird dieses quasi-periodische Verhalten von Oszillationen mit großer Amplitude— die Extrema der $|c_i(t)|^2$ -Werte liegen zwischen 0.1 und 0.7— und Periodendauern im Bereich von 10–30 fs dominiert. Im Fall des $2b_1$ -Wellenpakets beobachtet man eine zusätzliche oszillierende Komponente mit einer kleineren Amplitude und einer Periodendauer von ca. 2.5 fs. Überlagert werden die Oszillationen jeweils noch von hochfrequenten Oszillationen mit sehr kleinen Amplituden. Diese hochfrequenten Oszillationen besitzen eine sehr große Ähnlichkeit mit den Fluktuationen im quasi-periodischen $|c_i(t)|^2$ -Kurvenverlauf der $1h$ -Wellenpakete

des äußeren Valenzbereichs. Insgesamt ist der beobachtete $|c_i(t)|^2$ -Kurvenverlauf ein eindeutiges Indiz für die ausgeprägte quasi-periodische Änderung der elektronischen Struktur der $1h$ -Wellenpakete $3b_2$, $10a_1$ und $2b_1$.

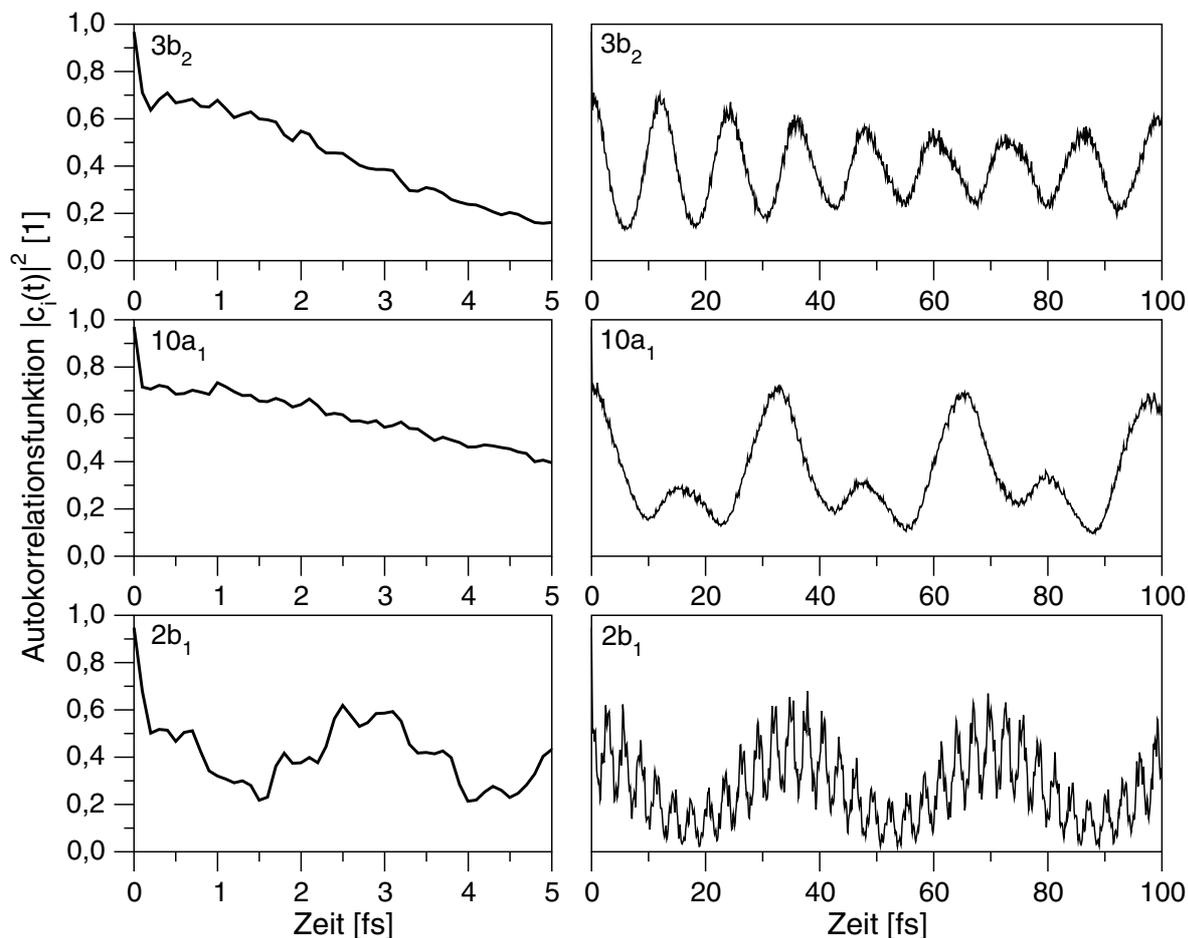


Abbildung 5.7: Zeitentwicklung des Betragsquadrats $|c_i(t)|^2$ der Autokorrelationsfunktion für die $1h$ -Wellenpakete $3b_2$, $10a_1$ und $2b_1$ für kurze (links) und lange Propagationszeiten (rechts).

Nach Gleichung 5.19 lässt sich der $|c_i(t)|^2$ -Kurvenverlauf— und damit das charakteristische Propagationsverhalten der $1h$ -Wellenpakete— direkt aus der bekannten elektronischen Struktur der Startwellenpakete ableiten. Wie bereits diskutiert, besitzen die $1h$ -Startwellenpakete $3b_2$, $10a_1$ und $2b_1$ auf Grund elektronischer Korrelationseffekte signifikante Beiträge mehrerer kationischer Eigenzustände in einem Energieintervall $\Delta E \approx 1$ – 2 eV. So setzt sich der überwiegende $|c_i(t)|^2$ -Anteil der Startwellenpakete $3b_2$ und $10a_1$ aus dem Beitrag jeweils eines dominierenden kationischen Eigenzustands mit $|c_i(t)|^2$ -Anteil von ca. 0.6–0.7, sowie den zusätzlichen Beiträgen einiger um diesen dominierenden Zustand gruppierter kationischer Eigenzustände zusammen. Im $2b_1$ -Startwellenpaket dagegen tragen zwei energetisch sehr eng beieinander liegende kationische Eigenzustände mit ver-

gleichbarem Beitrag von jeweils 0.3—0.4 zu $|c_i(t)|^2$ bei (siehe Abb. 5.3). Die Anwesenheit energetisch benachbarter kationischer Eigenzustände mit dominierenden oder signifikanten Beiträgen zu den Startwellenpaketen erklärt das Auftreten von oszillierenden Komponenten mit großer Amplitude und relativ langer Periodendauer im $|c_i(t)|^2$ -Kurvenverlauf der einzelnen $1h$ -Wellenpakete. Dabei korreliert die besonders lange Periodendauer ($T \approx 30$ fs) im $|c_i(t)|^2$ -Kurvenverlauf des $2b_1$ -Wellenpakets sehr gut mit der geringen Energiedifferenz der beiden kationischen Zustände mit dominierendem Beitrag zum Ausgangszustand des Wellenpakets. Das Auftreten der oben erwähnten zusätzlichen Oszillation mit kleinerer Amplitude und Periodendauer von ca. 2.5 fs im $|c_i(t)|^2$ -Kurvenverlauf des $2b_1$ -Wellenpakets resultiert aus der Anwesenheit eines weiteren, gegenüber den beiden dominierenden Zuständen um ca. 1.5 eV zu höheren Energien verschobenen, kationischen Zustands mit signifikantem Beitrag von ca. 0.15 zum Startwellenpaket. Die restlichen geringen Beiträge zu den $3b_2$ -, $10a_1$ - und $2b_1$ -Startwellenpaketen verteilen sich— wie bereits bei den $1h$ -Ausgangszuständen des äußeren Valenzbereichs— auf eine Serie von energetisch dicht liegenden, von den dominierenden kationischen Eigenzuständen durch eine Energielücke von mehreren Elektronvolt getrennten Zuständen. In Analogie zur Situation in den $1h$ -Wellenpaketen $6b_2$, $12a_1$ und $1a_2$ des äußeren Valenzbereichs verursacht die Anwesenheit dieser Zustandsserien sowohl den ersten steilen Abfall, als auch das Auftreten von hochfrequenten Fluktuationen im $|c_i(t)|^2$ -Kurvenverlauf der $1h$ -Wellenpakete $3b_2$, $10a_1$ und $2b_1$.

Zur weiteren Analyse der für das charakteristische Propagationsverhalten der $1h$ -Wellenpakete verantwortlichen elektronischen Wechselwirkungen werden die Wellenpakete in ihre kationischen Konfigurationsbeiträge zerlegt. Ein geeignetes Maß für den Beitrag einer kationischen Konfiguration K zum jeweils betrachteten $1h$ -Wellenpaket ist das Betragsquadrat $|c_K(t)|^2$ der entsprechenden Korrelationsfunktion. Abbildung 5.8 zeigt exemplarisch die Verteilung der Beiträge $|c_K(t)|^2$ der kationischen $1h$ - und $2h1p$ -Konfigurationen zu den $1h$ -Wellenpaketen $3b_2$ und $10a_1$ für unterschiedliche Propagationszeiten im Bereich von 0.1–10 fs.

Zunächst soll die Situation im $3b_2$ -Wellenpaket näher betrachtet werden. Nach einer Propagationszeit von nur 0.1 fs ist der Beitrag der ursprünglichen $1h$ -Konfiguration $3b_2^{-1}$ zum $1h$ -Wellenpaket bereits auf einen Wert von ca. 0.7 abgefallen. Der fehlende Beitrag verteilt sich zu einem überwiegenden Anteil auf $2h1p$ -Konfigurationen, die sich— wie z.B. die Konfiguration $3b_2^{-1}3b_1^{-1}4b_1^{+1}$ — aus der $1h$ -Konfiguration des Ausgangswellenpakets formal durch „Hinzufügen“ einer niederenergetischen elektronischen $1h1p$ -Anregung ableiten lassen. In Analogie zur Situation in den $1h$ -Wellenpaketen $6b_2$, $12a_1$ und $1a_2$ des äußeren Valenzbereichs beschreibt dieser spezifische $1h/2h1p$ -Kopplungstyp einen schnellen elektronischen Relaxationsprozess des $3b_2$ -Ausgangszustands auf einer Zeitskala von 0.1 fs. Eine völlig andere Situation zeigt sich bei einer etwas längeren Propagationszeit von 1 fs. Hier dominieren neben dem $3b_2^{-1}$ -Beitrag vor allem Beiträge von $2h1p$ -Konfigurationen, die sich in beiden $1h$ -Komponenten von der $1h$ -Konfiguration des Startwellenpakets unterscheiden.

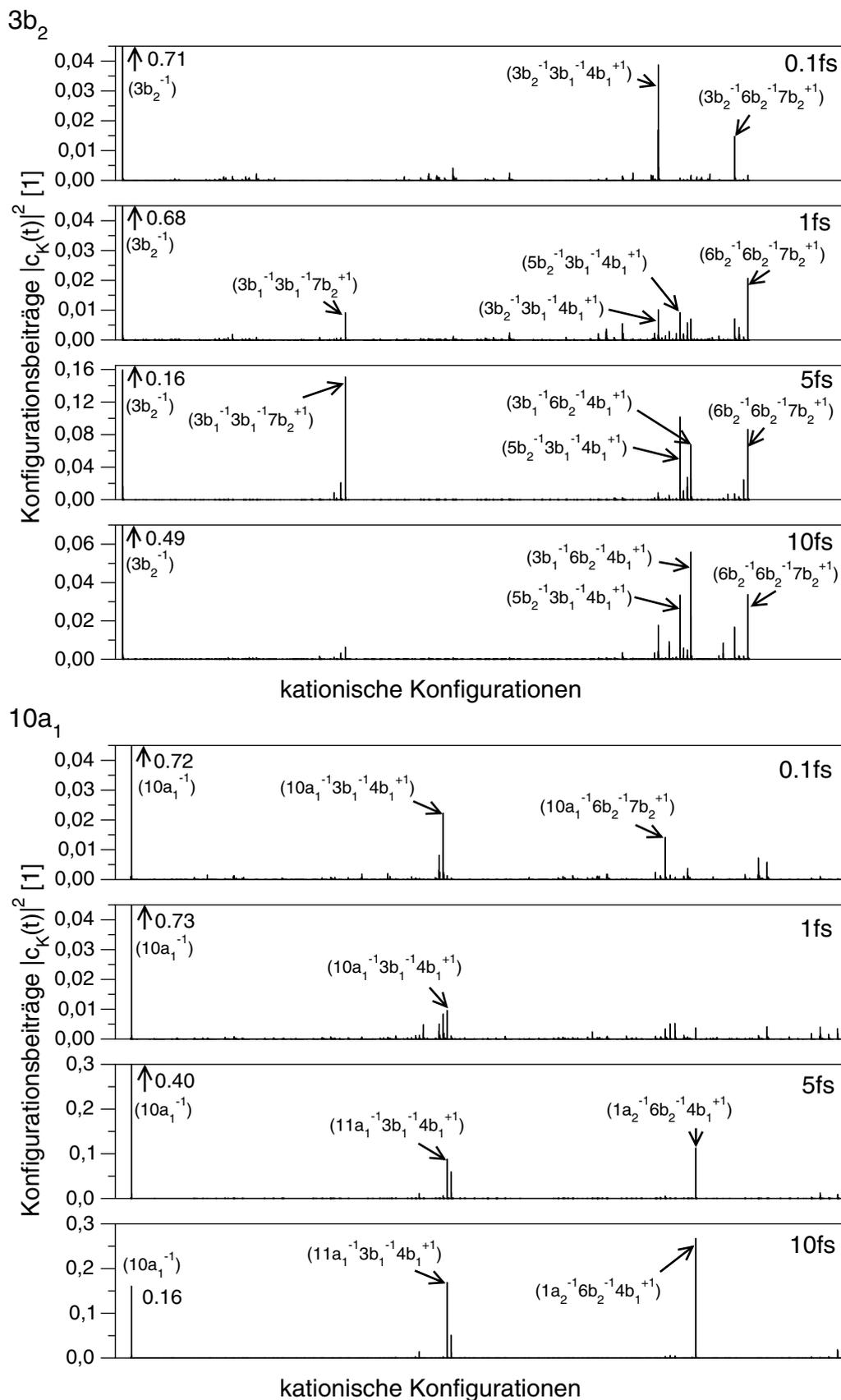


Abbildung 5.8: Verteilung der Beiträge $|c_K(t)|^2$ der kationischen $1h$ - und $2h1p$ -Konfigurationen zu den $1h$ -Wellenpaketen $3b_2$ (oben) und $10a_1$ (unten) für unterschiedliche Propagationszeiten.

Die für die Beimischung der $2h1p$ -Beiträge zum $1h$ -Wellenpaket verantwortliche Konfigurationswechselwirkung zwischen der $1h$ -Konfiguration des Startwellenpakets und angeregten $2h1p$ -Konfigurationen führt zu einer Bevorzugung von $2h1p$ -Konfigurationen geeigneter Symmetrie mit geringem energetischem Abstand zur $1h$ -Konfiguration. Dieses Bild einer relativ selektiven Kopplung zwischen $1h$ - und $2h1p$ -Konfigurationen kommt nach einer Propagationszeit von 5 fs noch deutlicher zum Vorschein. Zu diesem Zeitpunkt hat der $3b_2^{-1}$ -Beitrag zum $1h$ -Wellenpaket mit einem Wert von ca. 0.16 sein Minimum erreicht; die elektronische Struktur des $1h$ -Wellenpakets wird zu mehr als 80% durch die Beiträge von angeregten $2h1p$ -Konfigurationen bestimmt. Besonders groß ist der Beitrag einiger $2h1p$ -Konfigurationen mit $1h$ -Komponenten $3b_1^{-1}$, $5b_2^{-1}$ und $6b_2^{-1}$. Im Gegensatz zur ausgeprägten Lokalisierung der Lochladung der $1h$ -Konfiguration $3b_2^{-1}$ an den beiden F-Atomen besitzen die $1h$ -Komponenten $3b_1^{-1}$, $5b_2^{-1}$ und $6b_2^{-1}$ der $2h1p$ -Konfigurationen erhebliche Lochladungsanteile sowohl in der Cumulen-Kette, als auch am O-Atom des zweiten Kettenendes. Die Anregung des Elektrons erfolgt in diesen $2h1p$ -Konfigurationen in eines der beiden energetisch niedrigsten unbesetzten Orbitale des DFPD-Moleküls mit delokalisierte, weitgehend antibindender Elektronendichteverteilung (siehe Abb. 5.2). In Analogie zum oszillierenden, quasi-periodischen $|c_i(t)|^2$ -Kurvenverlauf ändert sich auch die Verteilung der Beiträge $|c_K(t)|^2$ der kationischen $1h$ - und $2h1p$ -Konfigurationen zum $1h$ -Wellenpaket $3b_2$ in cyclischer Weise.

Die Analyse der kationischen Konfigurationsbeiträge zum $10a_1$ -Wellenpaket in Abhängigkeit von der Propagationszeit liefert ein der Situation im $3b_2$ -Wellenpaket vergleichbares Bild. Auch hier findet— nach Ablauf einer schnellen elektronischen Relaxation des ionisierten Ausgangszustands— eine selektive Kopplung der $1h$ -Konfiguration $10a_1^{-1}$ an angeregte $2h1p$ -Konfigurationen statt. Besonders große Beiträge liefern dabei $2h1p$ -Konfigurationen mit $1h$ -Komponenten $11a_1^{-1}$, $1a_2^{-1}$, $3b_1^{-1}$ und $6b_2^{-1}$. Ein erstes Maximum der $2h1p$ -Anteile am $1h$ -Wellenpaket mit Beiträgen von mehr als 80% wird nach einer Propagationszeit von ca. 10 fs erreicht. Danach ändert sich die Verteilung der Beiträge $|c_K(t)|^2$ der kationischen $1h$ - und $2h1p$ -Konfigurationen in Analogie zum $3b_2$ -Wellenpaket cyclisch. Im Vergleich zum $3b_2$ -Wellenpaket ist die Lochladung des $10a_1$ -Startwellenpakets weniger stark lokalisiert. Der dominierende Beitrag der beiden F-Atome zur Lochladungsverteilung wird durch signifikante Lochladungsanteile an den C-Atomen der Cumulen-Kette ergänzt. Die $1h$ -Komponenten der $2h1p$ -Konfigurationen mit den größten Beiträgen zum $3b_2$ -Wellenpaket besitzen signifikante Lochladungsanteile an den beiden F-Atomen ($1a_2^{-1}$), in der Cumulen-Kette ($3b_1^{-1}$, $6b_2^{-1}$), sowie am O-Atom ($11a_1^{-1}$, $3b_1^{-1}$, $6b_2^{-1}$).

Die Konsequenzen der beobachteten cyclischen Variation der signifikanten $1h$ - und $2h1p$ -Beiträge auf die räumliche Lochladungsverteilung der $1h$ -Wellenpakete sollen im folgenden analysiert werden. Abbildung 5.9 zeigt das Ergebnis der zu diesem Zweck durchgeführten zeitabhängigen Loch-Populationsanalyse für die $1h$ -Wellenpakete $3b_2$ und $10a_1$.

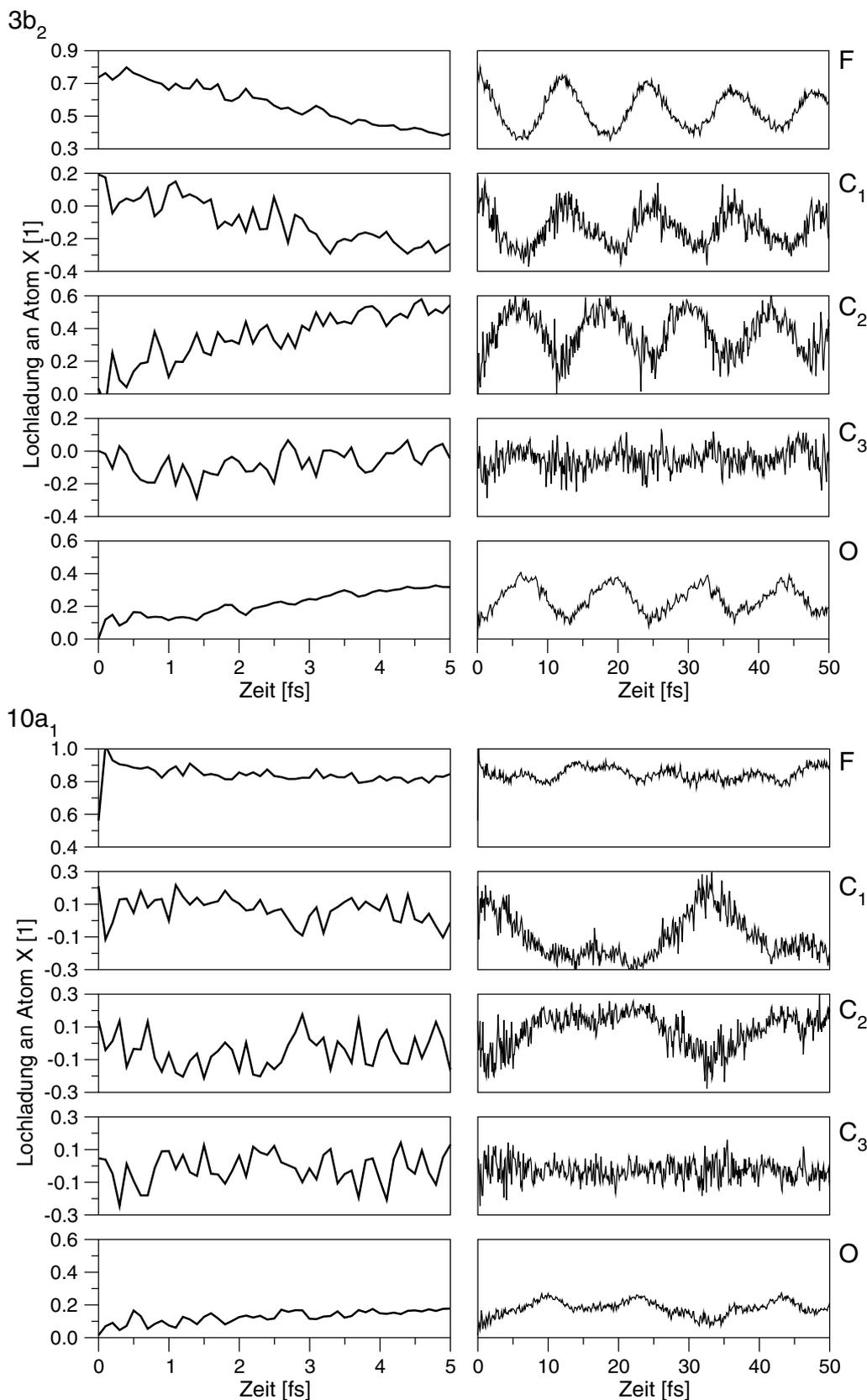


Abbildung 5.9: Räumliche Zerlegung der Lochladungsdichte der $1h$ -Wellenpakete $3b_2$ (oben) und $10a_1$ (unten) in die Beiträge der einzelnen atomaren Zentren des DFPD-Moleküls für kurze (links) und lange Propagationszeiten (rechts). Die Zerlegung wurde mittels zeitabhängiger Loch-Populationsanalyse durchgeführt.

Für beide Wellenpakete zeigt die Analyse eine ausgeprägte zeitabhängige Variation der räumlichen Lochladungsdichteverteilung. Dabei korreliert die zeitabhängige Lochladungsdichte an den einzelnen atomaren Zentren erwartungsgemäß sehr gut mit dem oszillierenden, quasi-periodischen $|c_i(t)|^2$ - bzw. $|c_K(t)|^2$ -Kurvenverlauf.

Zunächst soll die Situation im Wellenpaket $3b_2$ diskutiert werden. Im $1h$ -Ausgangszustand des $3b_2$ -Wellenpakets ist die Lochladung zu ca. 80% an den beiden F-Atomen des Kettenendes, sowie zu ca. 20% am benachbarten C_1 -Atom lokalisiert. Diese Ausgangslage ändert sich bei der Propagation des Wellenpakets drastisch. So reduziert sich die durch die Gesamt-Lochladungsdichte verursachte positive Überschussladung des F_2C -Kettenendes innerhalb von ca. 5 fs auf einen Wert nahe null. Parallel dazu steigt die positive Überschussladung am C_2 -Atom der Kette von null auf einen Wert von ca. 0.6 an. Während sich die Ladungsdichte am C_3 -Kettenatom nur geringfügig ändert, findet am O-Atom des zweiten Kettenendes ein bemerkenswerter Anstieg der Lochladung von null auf nahezu 0.4 statt. Betrachtet man die Änderung der räumlichen Lochladungsdichteverteilung aus der Perspektive der beiden Kettenendgruppen, so findet während der Wellenpaketpropagation innerhalb von ca. 5 fs ein *partieller Loch-Ladungstransfer* vom F_2C - zum O-Kettenende statt. Aus der Analyse der zeitlichen Änderung der Lochladungsdichte an den einzelnen atomaren Zentren geht allerdings deutlich hervor, dass der beobachtete ultraschnelle Loch-Ladungstransfer nicht auf einem tatsächlichen „Transport“ der Lochladung durch die Molekülkette beruht. Vielmehr muss der rein elektronische Ladungstransferprozess als direkte Folge der Wechselwirkung zwischen der räumlich am F_2C -Kettenende lokalisierten $1h$ -Konfiguration des Ausgangswellenpakets und $2h1p$ -Konfigurationen mit Lochladungsanteilen in der Kette bzw. am O-Atom angesehen werden. Der Ladungstransfer wird dementsprechend durch die Kopplung des $1h$ -Ausgangszustands an elektronisch angeregte Zustände mit vom Ausgangszustand abweichender räumlicher Ladungsdichteverteilung vermittelt. So wird durch die drastische Reduktion des Beitrags der für die Lochladungsdichteverteilung des Ausgangszustands verantwortlichen $1h$ -Konfiguration am $3b_2$ -Wellenpaket die räumliche Verteilung der Lochladungsdichte nach ca. 5 fs von der Überlagerung der Lochladungsdichteverteilungen der zum Wellenpaket beitragenden $2h1p$ -Konfigurationen dominiert. Betrachtet man die Propagation des $3b_2$ -Wellenpakets auf einer längeren Zeitskala von 50 fs, so zeigt sich das oben bereits angesprochene synchron zum $|c_i(t)|^2$ -Kurvenverlauf oszillierende Verhalten der räumlichen Lochladungsdichteverteilung mit einer Periodenlänge von ca. 10 fs.

Trotz des vergleichbaren Ausmaßes der durch elektronische Korrelationseffekte verursachten $1h/2h1p$ -Konfigurationswechselwirkungen unterscheiden sich die Verhältnisse im $10a_1$ -Wellenpaket erheblich von der Situation im $3b_2$ -Wellenpaket. Der Grund für diese Abweichungen liegt sowohl in der unterschiedlichen räumlichen Lokalisierung der Lochladung in den $1h$ -Startwellenpaketen, als auch in den abweichenden Ladungsdichteverteilungen der $2h1p$ -Konfigurationen mit signifikanten Beiträgen zu den betrachteten $1h$ -Wellenpaketen. Im Vergleich zum $3b_2$ -Wellenpaket ist die positive Überschussladung des

$10a_1$ -Ausgangszustands mit einem Lochladungsanteil von ca. 60% weniger stark an den F-Atomen des Kettenendes lokalisiert. Die restliche Lochladung verteilt sich auf die Kettenatome C_1 und C_2 . Bei der Propagation des $10a_1$ -Wellenpakets bewirken die zunehmenden Kopplungsbeiträge von $2h1p$ -Konfigurationen mit $1h$ -Komponenten an den F- ($1a_2^{-1}$) bzw. O-Kettenenden (v.a. $11a_1^{-1}$) des DFDP-Moleküls (siehe Abb. 5.8) eine erhebliche räumliche Ladungsumverteilung. Dabei steigt die positive Überschussladung an den beiden F-Atomen auf Werte von 0.9—1.0; am O-Atom des entgegengesetzten Kettenendes erhöht sich die positive Überschussladung von null auf einen Wert von ca. 0.3. Die zur Erhaltung der positiven Gesamtladung des kationischen Systems erforderliche negative Überschussladung verteilt sich auf die C-Atome der Kette. Betrachtet man die Propagation des $10a_1$ -Wellenpakets auf einer längeren Zeitskala von 50 fs so findet man—wiederum in Analogie zum entsprechenden $|c_i(t)|^2$ -Kurvenverlauf (siehe Abb. 5.7)—eine quasi-periodische Variation der räumlichen Lochladungsdichteverteilung. Während also die Propagation des $3b_2$ -Wellenpakets aus der Perspektive der Kettenenden einen gerichteten Loch-Ladungstransfer mit cyclischer Umkehr der „Transportrichtung“ bewirkt, führt die Propagation des $10a_1$ -Wellenpakets lediglich zu einer quasi-periodischen „Umpolarisierung“ des Kettenmoleküls.

Die vergleichende Analyse der mit einer Propagation der Wellenpakete $3b_2$ und $10a_1$ verknüpften zeitabhängigen Loch-Ladungsdichteverteilung zeigt deutlich die empfindliche Abhängigkeit der beobachteten Effekte von der Lokalisierung der Lochladung und der individuellen Natur der elektronischen Wechselwirkungen in den kationischen Ausgangszuständen des betrachteten molekularen Systems. Damit basiert die verlässliche Vorhersage der zeitlichen Entwicklung des ionisierten Systems ganz wesentlich auf einer sorgfältigen Analyse der elektronischen Wechselwirkungen in den nicht-stationären Ausgangszuständen.

Die hier exemplarisch durchgeführte Analyse der Relaxationsprozesse nicht-stationärer ionisierter Ausgangszustände beschränkt sich auf eine rein elektronische Betrachtungsweise. Bei diesem Ansatz wird die Kernanordnung des molekularen Systems als fixiert angenommen. Eine nachträgliche Rechtfertigung für diese Vorgehensweise ergibt sich aus der äußerst schnellen Zeitskala der beobachteten elektronischen Relaxationsprozesse im Größenbereich weniger Femtosekunden. Damit sind die elektronischen Relaxationsprozesse um Größenordnungen schneller als charakteristische Kerndynamik-Prozesse. Die Prozesse können dementsprechend in guter Näherung als entkoppelt betrachtet werden. Natürlich hat die im Zuge der schnellen elektronischen Relaxationsprozesse erfolgende räumliche Umverteilung der Loch-Ladungsdichte einen enormen Einfluss auf die Ausgangssituation der langsameren Kerndynamik-Prozesse. In experimentellen Studien konnte unter anderem eindrucksvoll gezeigt werden, dass das Fragmentierungsverhalten ionisierter molekularer Systeme sehr gut mit der räumlichen Lochladungsverteilung der populierten kationischen Zustände korreliert [212]. Wird die räumliche Lochladungsverteilung des ionisierten Ausgangszustands wie im Fall des $3b_2$ -Wellenpakets durch einen schnellen elektronischen Loch-Ladungstransferprozess modifiziert, so ergeben sich entsprechende Konsequenzen für

das Fragmentierungsverhalten bzw. die Reaktivität des molekularen Systems. Die korrekte Vorhersage der Kerndynamik-Prozesse erfordert in solchen Fällen eine gründliche Analyse der elektronischen Relaxationsprozesse als unabdingbare Voraussetzung.

5.4.3.3 $1h$ -Wellenpakete im höherenergetischen inneren Valenzbereich des DFPD-Moleküls: effizienter Ladungstransfer und elektronischer Zerfall

Der höherenergetische innere Valenzbereich des ionisierten DFPD-Moleküls ($E \approx 25\text{--}35$ eV) umfaßt die $1h$ -Wellenpakete $7a_1$, $2b_2$ und $6a_1$. Diese leiten sich vom neutralen Grundzustand des DFPD-Moleküls durch Entfernung eines Elektrons aus einem der Molekülorbitale mit ausgeprägtem $O2s$ - bzw. $F2s$ -Charakter ab (siehe Abb. 5.2). Im Gegensatz zu den bisher betrachteten ionisierten Zuständen des DFPD-Moleküls handelt es sich sowohl bei den $1h$ -Wellenpaketen $7a_1$, $2b_2$ und $6a_1$, als auch bei den kationischen Eigenzuständen des höherenergetischen inneren Valenzbereichs um *elektronische Resonanzen*. Als potentielle Zerfallskanäle stehen die zahlreichen dikationischen Zustände zwischen der Doppelionisierungsschwelle ($E \approx 18$ eV) und der energetischen Lage des jeweils betrachteten kationischen Zustands zur Verfügung (siehe Abb. 5.3). Zur korrekten Vorhersage der aus einer Propagation der $1h$ -Wellenpakete im inneren Valenzbereich resultierenden Relaxationsphänomene muss somit die Möglichkeit eines elektronischen Zerfalls berücksichtigt werden.

In Teil II der vorliegenden Arbeit wurden elektronische Zerfallsprozesse Inner-Valenz-ionisierter Zustände in schwach gebundenen Clustern untersucht. Auf Grund der relativ einfachen elektronischen Struktur der einzelnen atomaren bzw. kleinen molekularen Cluster-Monomere konnten die Lebensdauern der elektronischen Resonanzzustände in den Clustern im Rahmen eines einfachen Näherungsansatzes erfolgreich abgeschätzt werden. Dabei basiert der zur formalen Beschreibung des elektronischen Zerfallsprozesses verwendete Ansatz auf der Darstellung des ionisierten Ausgangszustands als $1h$ -Konfiguration (unabhängiges Teilchenbild). Der durch die Kopplung des ionisierten Zustands an das Zerfallskontinuum energetisch verfügbarer doppelionisierter Zustände initiierte elektronische Zerfallsprozess wird durch die Wechselwirkung der jeweiligen $1h$ -Konfiguration mit einem Quasi-Kontinuum von $2h1p$ -Konfigurationen— d.h. als elektronischer Korrelationseffekt— beschrieben. Dieser Näherungsansatz lässt sich leider nicht ohne weiteres auf die elektronischen Resonanzzustände des ionisierten DFPD-Moleküls übertragen. Der Ursache dafür liegt vor allem in der komplexen elektronischen Struktur des „ausgedehnten“, kovalent gebundenen molekularen Systems, welches bereits im relativ niederenergetischen Bereich unterhalb der Doppelionisierungsschwelle ausgeprägte elektronische Korrelationseffekte aufweist. Eine systematische Klassifizierung der $1h/2h1p$ -Kopplungen oberhalb der Doppelionisierungsschwelle in Beiträge von Konfigurationswechselwirkungen zwischen elektronisch gebundenen Zuständen und Konfigurationswechselwirkungen der $1h$ -Konfigurationen mit den Kontinuumszuständen der elektronischen Zerfallskanäle ist auf Grund der Beschreibung

der elektronischen Struktur des molekularen Systems im Rahmen eines diskreten endlichen Einteilchen-Basissatzes nicht möglich.

Die folgende Analyse der elektronischen Relaxation Inner-Valenz-ionisierter $1h$ -Ausgangszustände berücksichtigt die Gesamtheit der elektronischen Korrelationseffekte. Dementsprechend beschreibt die Propagation der $1h$ -Wellenpakete eine „Überlagerung“ aller stattfindenden Relaxationseffekte, wobei das Zustandskontinuum aus doppelionisierten Zerfallskanälen und jeweils zugehörigem emittiertem Zerfallselektron durch ein Quasi-Kontinuum diskreter, gebundener Zustände ($2h1p$ -Konfigurationen) modelliert wird. Das Szenario einer Überlagerung der elektronischen Relaxationseffekte wird durch die Tatsache, dass sowohl der im letzten Abschnitt diskutierte elektronische Loch-Ladungstransfer, als auch der elektronische Zerfall der bisher betrachteten Inner-Valenz-ionisierten Clusterzustände auf einer ähnlich schnellen Zeitskala von 10–100 fs stattfinden, untermauert.

Als Ausgangspunkt einer Analyse der Propagation der $1h$ -Startwellenpakete soll zunächst wieder die Autokorrelationsfunktion herangezogen werden. Abbildung 5.10 zeigt das Betragsquadrat $|c_i(t)|^2$ der Autokorrelationsfunktion für die $1h$ -Wellenpakete $7a_1$, $2b_2$ und $6a_1$. Auffälligstes Merkmal im $|c_i(t)|^2$ -Kurvenverlauf aller drei betrachteten Inner-Valenz-Wellenpakete ist der durch Oszillationen überlagerte exponentielle Abfall auf einer sehr schnellen Zeitskala von wenigen Femtosekunden. Dabei werden bereits nach ca. 5 fs $|c_i(t)|^2$ -Werte nahe null erreicht. Dieses niedrige Niveau bleibt— sieht man vom Auftreten schwacher Oszillationen bzw. Fluktuationen ab— für alle hier betrachteten längeren Propagationszeiten erhalten. Bei genauerer Betrachtung des ersten steilen Abfalls erkennt man einen leichten „Knick“ im $|c_i(t)|^2$ -Kurvenverlauf. Wie bereits bei den niederenergetischeren $1h$ -Wellenpaketen findet auch bei den hier betrachteten Inner-Valenz-Wellenpaketen der stärkste Abfall der Autokorrelationsfunktion auf einer ultraschnellen Zeitskala von ca. 0.1 fs statt. Hierbei werden $|c_i(t)|^2$ -Werte von ca. 0.5–0.6 erreicht. Daran schließt sich unmittelbar der bereits erwähnte, ebenfalls sehr schnelle Kurvenabfall ($\tau \approx 5$ fs) auf $|c_i(t)|^2$ -Werte nahe null an. Der beobachtete charakteristische Kurvenverlauf von $|c_i(t)|^2$ kann wiederum im Rahmen einer Betrachtung der elektronischen Struktur der $1h$ -Ausgangswellenpakete interpretiert werden. Charakteristisch für die elektronische Struktur der $1h$ -Startwellenpakete $7a_1$, $2b_2$ und $6a_1$ des inneren Valenzbereichs ist das Auftreten von Beiträgen zahlreicher, energetisch relativ dicht liegender kationischer Eigenzustände mit nicht vernachlässigbarem individuellem Gewicht (siehe Abb. 5.3). Die $1h$ -Startwellenpakete lassen sich entsprechend als relativ dichte kationische Zustandsverteilungen interpretieren. Das Auftreten dieser charakteristischen Zustandsverteilungen resultiert aus der ausgeprägten Konfigurationswechselwirkung der Inner-Valenz kationischen $1h$ -Konfigurationen mit einem Quasi-Kontinuum von $2h1p$ -Konfigurationen. In Analogie zur Situation in den schwach gebundenen Clustern (siehe Kapitel 3 und 4) beschreibt dieses Quasi-Kontinuum von $2h1p$ -Konfigurationen das diskretisierte Zerfallskontinuum der Inner-Valenz-kationischen DFPD-Zustände oberhalb

der Doppelionisierungsschwelle im Rahmen der verwendeten diskreten, endlichen Einteilchenbasis.

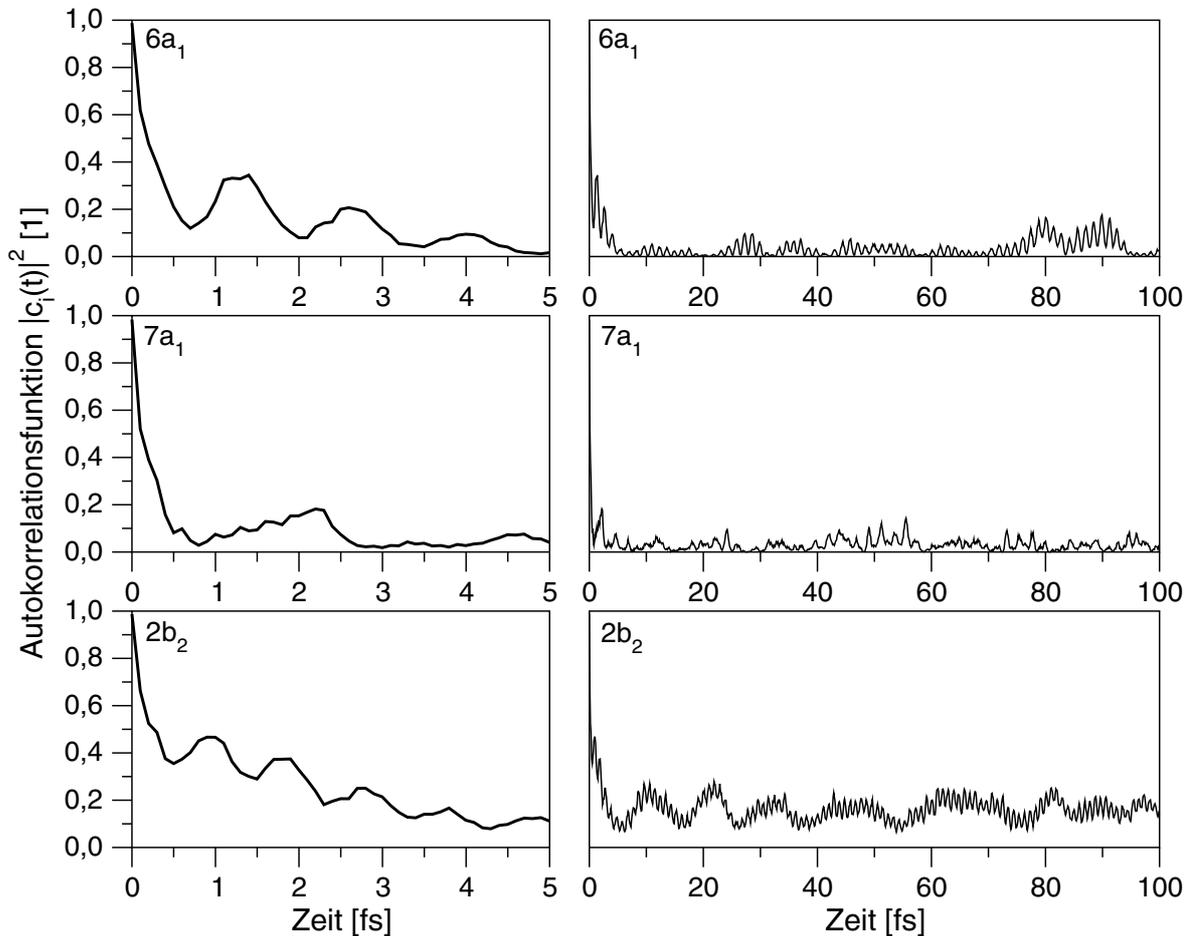


Abbildung 5.10: Zeitentwicklung des Betragsquadrats $|c_i(t)|^2$ der Autokorrelationsfunktion für die $1h$ -Wellenpakete $6a_1$, $7a_1$ und $2b_2$ für kurze (links) und lange Propagationszeiten (rechts).

Wie wirkt sich der elektronische Zerfall der Inner-Valenz- $1h$ -Wellenpakete auf den Kurvenverlauf der Autokorrelationsfunktion aus? Im idealisierten Fall der Einbettung eines $1h$ -Startwellenpakets in das Zustandskontinuum eines einzelnen Zerfallskanals führt die Kopplung der Zustände zu einem exponentiellen Abfall des Betragsquadrats $|c_i(t)|^2$ der Autokorrelationsfunktion; das $1h$ -Startwellenpaket „zerfällt“. Der beobachtete— durch oszillatorische Komponenten überlagerte— näherungsweise exponentiell abfallende Kurvenverlauf von $|c_i(t)|^2$ für alle drei Inner-Valenz-Wellenpakete $7a_1$, $2b_2$ und $6a_1$, lässt sich entsprechend als Signatur eines elektronischen Zerfalls der in das diskretisierte Zerfallskontinuum eingebetteten $1h$ -Wellenpakete interpretieren. Die oszillatorischen Komponenten im Kurvenverlauf der Autokorrelationsfunktion resultieren nach Gleichung 5.19 unmittelbar aus der inneren Struktur (energetische Separation, Gewicht der individuellen Zustände) der

zu den einzelnen Wellenpaketen beitragenden diskreten kationischen Zustandsverteilungen. Das Quasi-Kontinuum der mit der $1h$ -Konfiguration der Startwellenpakete mit nicht vernachlässigbarer Kopplungsstärke wechselwirkenden $2h1p$ -Konfigurationen induziert die für die hier betrachteten Propagationszeiten als irreversibel zu betrachtende zeitliche Entwicklung der Autokorrelationsfunktionen bzw. Wellenpakete.

Abbildung 5.11 zeigt das Ergebnis einer Zerlegung der Inner-Valenz-Wellenpakete $6a_1$ und $7a_1$ in ihre kationischen Konfigurationsbeiträge für unterschiedliche Propagationszeiten. In dieser Zerlegung lassen sich deutlich die bereits an Hand des $|c_i(t)|^2$ -Kurvenverlaufs diagnostizierten zwei Phasen in der Zeitentwicklung der $1h$ -Startwellenpakete unterscheiden. Nach Erzeugung der $1h$ -Startwellenpakete zum Zeitpunkt $t=0$ findet zunächst auf einer Zeitskala von ca. 0.1 fs eine relativ selektive Kopplung der $1h$ -Konfigurationen an bestimmte angeregte $2h1p$ -Konfigurationen statt. Diese $2h1p$ -Konfigurationen lassen sich aus der jeweiligen $1h$ -Konfiguration des betrachteten Startwellenpakets durch Hinzufügung einer zusätzlichen $1h1p$ -Anregung ableiten. Wie bereits bei den niederenergetischeren kationischen Wellenpaketen diskutiert, resultiert dieser Kopplungstyp aus der durch die Entfernung eines Elektrons induzierten elektronischen Relaxation der Molekülorbitale des neutralen molekularen Systems. Der im Vergleich zur Situation nach Entfernung eines äußeren Valenzelektrons drastisch verstärkte Relaxationseffekt bei Entfernung eines inneren Valenzelektrons—erkennbar am starken Abfall von $|c_i(t)|^2$ auf Werte im Bereich von ca. 0.5–0.6—ist eine Folge der durch die Inner-Valenz-Ionisierung stark verminderten Abschirmung der Kernladung gegenüber den äußeren Valenzelektronen. Da es sich bei den hier betrachteten Startwellenpaketen $6a_1$ und $7a_1$ um stark an jeweils einem Ende des DFPD-Moleküls lokalisierte $1h$ -Konfigurationen handelt (siehe Abb. 5.2), beschränkt sich auch die elektronische Relaxation weitgehend auf diese räumlichen Bereiche. Betrachtet man die Zusammensetzung der Wellenpakete nach einer etwas längeren Propagationszeit im Bereich von 1 fs, so zeigt sich immer noch eine gewisse Selektivität in der Kopplung der höher angeregten $2h1p$ -Konfigurationen an die $1h$ -Konfiguration des jeweiligen Wellenpakets. Dabei dominieren die Beiträge von $2h1p$ -Konfigurationen mit signifikanten Lochladungskomponenten im räumlichen Bereich der lokalisierten $1h$ -Ausgangszustände. Für längere Propagationszeiten im Bereich von ca. 5 fs nimmt diese Selektivität der Kopplungen zunehmend ab. Man beobachtet eine Verteilung der Kopplungsbeiträge über zahlreiche $2h1p$ -Konfigurationen mit jeweils geringem individuellem Gewicht. Als Folge der ausgeprägten Kopplung an ein Quasi-Kontinuum von $2h1p$ -Konfigurationen tragen die $1h$ -Konfigurationen der betrachteten Startwellenpakete bereits nach einer geringen Propagationszeit von wenigen Femtosekunden nur noch zu einem äußerst geringen Anteil zum Wellenpaket bei. Die $1h$ -Startwellenpakete sind in das durch die $2h1p$ -Konfigurationen aufgespannte Quasi-Kontinuum „zerfallen“. Damit unterscheidet sich das Propagationsverhalten der Inner-Valenz-Wellenpakete $6a_1$ und $7a_1$ deutlich von dem durch relativ selektive $1h/2h1p$ -Kopplungen geprägten Propagationsverhalten der $1h$ -Wellenpakete des in Kapitel 5.4.3.2 betrachteten intermediären Energiebereichs.

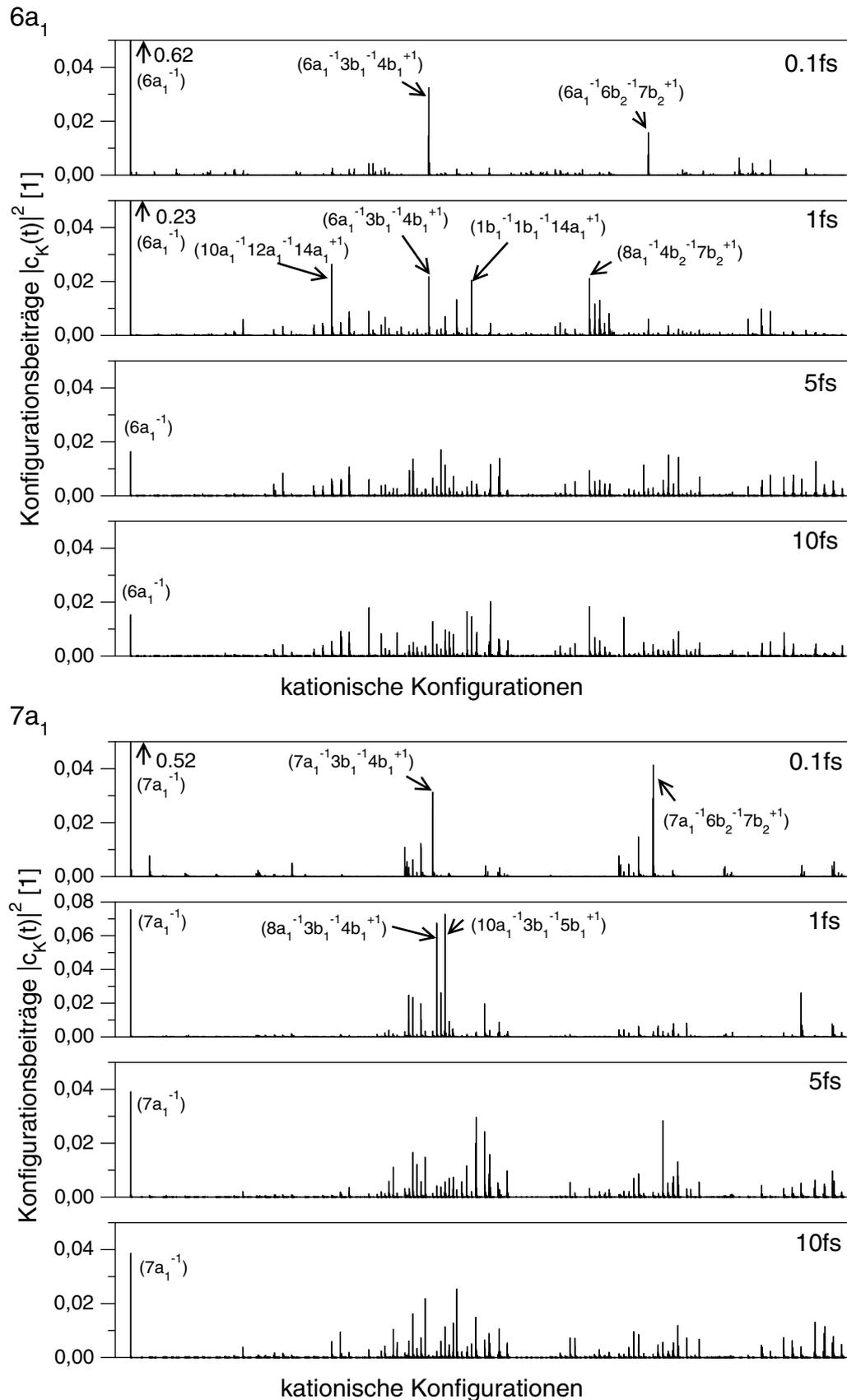


Abbildung 5.11: Verteilung der Beiträge $|c_K(t)|^2$ der kationischen $1h$ - und $2h1p$ -Konfigurationen zu den $1h$ -Wellenpaketen $6a_1$ (oben) und $7a_1$ (unten) für unterschiedliche Propagationszeiten.

Im folgenden sollen die Konsequenzen des beobachteten zerfallsartigen Propagationsverhaltens der Inner-Valenz-kationischen $1h$ -Startwellenpakete auf die räumliche Verteilung der Lochladungen innerhalb des DFPD-Moleküls analysiert werden. Abbildung 5.9 zeigt das Ergebnis der zu diesem Zweck durchgeführten zeitabhängigen Loch-Populationsanalyse für die $1h$ -Wellenpakete $6a_1$ und $7a_1$. Die Ausgangssituation ($t=0$) unterscheidet sich für die beiden $1h$ -Wellenpakete erheblich. So ist die Lochladung des $1h$ -Startwellenpaket $6a_1$ — in Übereinstimmung mit der räumlichen Anordnung des $6a_1$ -Molekülorbitals, aus dem sich das $1h$ -Startwellenpaket durch Entfernung eines Elektron ableitet (siehe Abb. 5.2)— vollständig an den beiden F-Atomen des CF_2 -Kettenendes lokalisiert. Dagegen ist die Lochladung des $1h$ -Startwellenpaket $7a_1$ — wiederum in Übereinstimmung mit der Form des $7a_1$ -Molekülorbitals— an dem der CF_2 -Gruppe gegenüberliegenden Kettenende lokalisiert. Dabei verteilt sich die positive Ladung zu ca. 70% auf das O-Atom und entsprechend zu ca. 30% auf das C-Atom der CO-Gruppe.

Die Propagation des $1h$ -Startwellenpakets $6a_1$ auf einer Zeitskala von ca. 0.1 fs führt zunächst zu einer deutlichen Zunahme der positiven Ladung an den beiden F-Atomen mit dem zum Zeitpunkt $t=0$ lokalisierten Inner-Valenz-Loch. Kompensiert wird diese positive Überschussladung durch eine entsprechende negative Überschussladung im räumlich benachbarten Bereich der C-Kettenatome. Die für sehr kurze Propagationszeiten bis zu ca. 0.1 fs beobachtete räumliche Verteilung der positiven und negativen Überschussladungen spiegelt die bereits diskutierte, durch die Entfernung eines Inner-Valenz-Elektrons induzierte relativ lokale elektronische Relaxation der Elektronendichteverteilung des DFPD-Moleküls wieder. Dabei führt der lokale Charakter der beiden Lochladungen in den für die formale Darstellung der Relaxation verantwortlichen $2h1p$ -Konfigurationen zu einer Zunahme der positiven Ladung am CF_2 -Kettenende mit der ursprünglichen Lochladung. Der stärker delokalisierte Charakter des angeregten Elektrons dagegen führt zum Auftreten einer negativen Überschussladung im Bereich der Kettenatome. Nach der anfänglichen relativ lokalen Relaxationsphase findet im Bereich längerer Propagationszeiten von einigen Femtosekunden eine ausgeprägte Ladungsumverteilung unter Beteiligung des gesamten molekularen Systems statt. Als Resultat dieser Ladungsumverteilung wird nach ca. 5–10 fs ein quasi-stationärer Zustand erreicht. In diesem Zustand liegt die Überschussladung an den beiden F-Atomen mit einem Wert von ca. +1 wieder im Bereich des $1h$ -Startwellenpakets mit dem ursprünglichen Inner-Valenz-Loch. Das benachbarte C-Atom ist mit einer Überschussladung von ca. -0.5 stark negativ polarisiert, während der Rest der C-Kette nur geringfügig beeinflusst wird. Eine signifikante Überschussladung von ca. +0.4 findet sich allerdings an dem zum Zeitpunkt $t=0$ ungeladenen O-Atom des gegenüberliegenden Kettenendes. Der quasi-stationäre Charakter des „Endzustands“ der Propagation des $1h$ -Startwellenpakets $6a_1$ ist eine Folge der Kopplung der $1h$ -Konfiguration des nicht-stationären Inner-Valenz-ionisierten Ausgangszustands an das Quasi-Kontinuum von $2h1p$ -Konfigurationen. Die beobachtete räumliche Verteilung der Überschussladungen im quasi-stationären „Endzustand“ des Wellenpakets $6a_1$ resultiert entsprechend aus der Überlagerung der Ladungsverteilungen der

zahlreichen zum betrachteten Wellenpaket mit signifikantem Gewicht beitragenden $2h1p$ -Konfigurationen. Nicht zuletzt auf Grund der günstigen elektrostatischen Wechselwirkungen dominiert in den zahlreichen $2h1p$ -Konfigurationen des relevanten Energiebereichs— die effiziente Kopplung der $2h1p$ -Konfigurationen an die $1h$ -Konfiguration des Startwellenpakets hängt von deren energetischer Separation ab— eine alternierende Ladungsverteilung mit positiven Überschussladungen an den Kettenenden und entsprechend negativer Überschussladung in der Kette.

Für sehr kurze Propagationszeiten im Größenbereich von ca. 0.1 fs führt die Propagation des zum Zeitpunkt $t=0$ an der CO-Gruppe lokalisierten $1h$ -Startwellenpakets $7a_1$ zu einer Zunahme der positiven Überschussladung am O-Kettenende. Eine entsprechende negative Überschussladung bildet sich im Bereich der benachbarten C-Kettenatome aus. In Analogie zur Situation im $1h$ -Startwellenpaket $6a_1$ beruht diese Polarisierung des Kettenendes mit der ursprünglichen positiven Lochladung auf einer durch die Entfernung des Inner-Valenz-Elektrons induzierten relativ lokalen elektronische Relaxation der Elektronendichteverteilung im äußeren Valenzbereichs des DFPD-Moleküls. Die auf die nahezu instantane lokale elektronische Relaxation folgende Propagation des $1h$ -Startwellenpakets $7a_1$ auf einer Zeitskala von ca. 5–10 fs führt— wie bereits beim $1h$ -Startwellenpaket $6a_1$ — zu einer ausgeprägten Umverteilung der Überschussladungen unter Beteiligung des gesamten DFPD-Systems. Im Rahmen dieser Ladungsumverteilung reduziert sich die am CO-Kettenende lokalisierte positive Überschussladung des Ausgangszustands innerhalb weniger Femtosekunden auf einen Wert von ca. +0.4. Gleichzeitig wird an dem im Ausgangszustand neutralen F_2C -Kettenende eine Überschussladung von ca. +1 aufgebaut. Die zum Erhalt der Gesamtladung von +1 erforderliche negative Überschussladung von ca. -0.4 verteilt sich auf die C-Kettenatome, wobei das C-Atom der CF_2 -Gruppe den dominierenden Beitrag liefert. Diese räumliche Verteilung der Überschussladungen bleibt für längere Propagationszeiten— abgesehen vom Auftreten hochfrequenter Fluktuationen mit vergleichsweise geringer Amplitude— erhalten. Wie bereits im Fall des $1h$ -Startwellenpakets $6a_1$ ist auch der für Propagationszeiten größer ca. 10 fs beobachtete quasi-stationäre Charakter des $1h$ -Startwellenpakets $7a_1$ eine Konsequenz der ausgeprägten Kopplung der $1h$ -Konfiguration des Ausgangszustands an ein Quasi-Kontinuum von $2h1p$ -Konfigurationen. Als Folge dieser Kopplung „zerfällt“ das $1h$ -Startwellenpaket in einen „Endzustand“, der sich als Überlagerung der zahlreichen zur Kopplung mit nicht vernachlässigbarem Gewicht beitragenden $2h1p$ -Konfigurationen beschreiben lässt. Interessanterweise stimmt die räumliche Verteilung der Überschussladungen in den quasi-stationären „Endzuständen“ der $1h$ -Startwellenpakete $6a_1$ und $7a_1$ sehr gut überein; auch dies eine Folge der Kopplung beider nicht-stationärer $1h$ -Ausgangszustände an ein Quasi-Kontinuum von $2h1p$ -Konfigurationen mit nahezu äquivalenter mittlerer Ladungsdichteverteilung. Die beobachtete ausgeprägte Ladungsumverteilung bei der Propagation der Inner-Valenz-Wellenpakete $6a_1$ und $7a_1$ beruht somit nicht auf einem gerichteten Ladungstransport durch das DFPD-

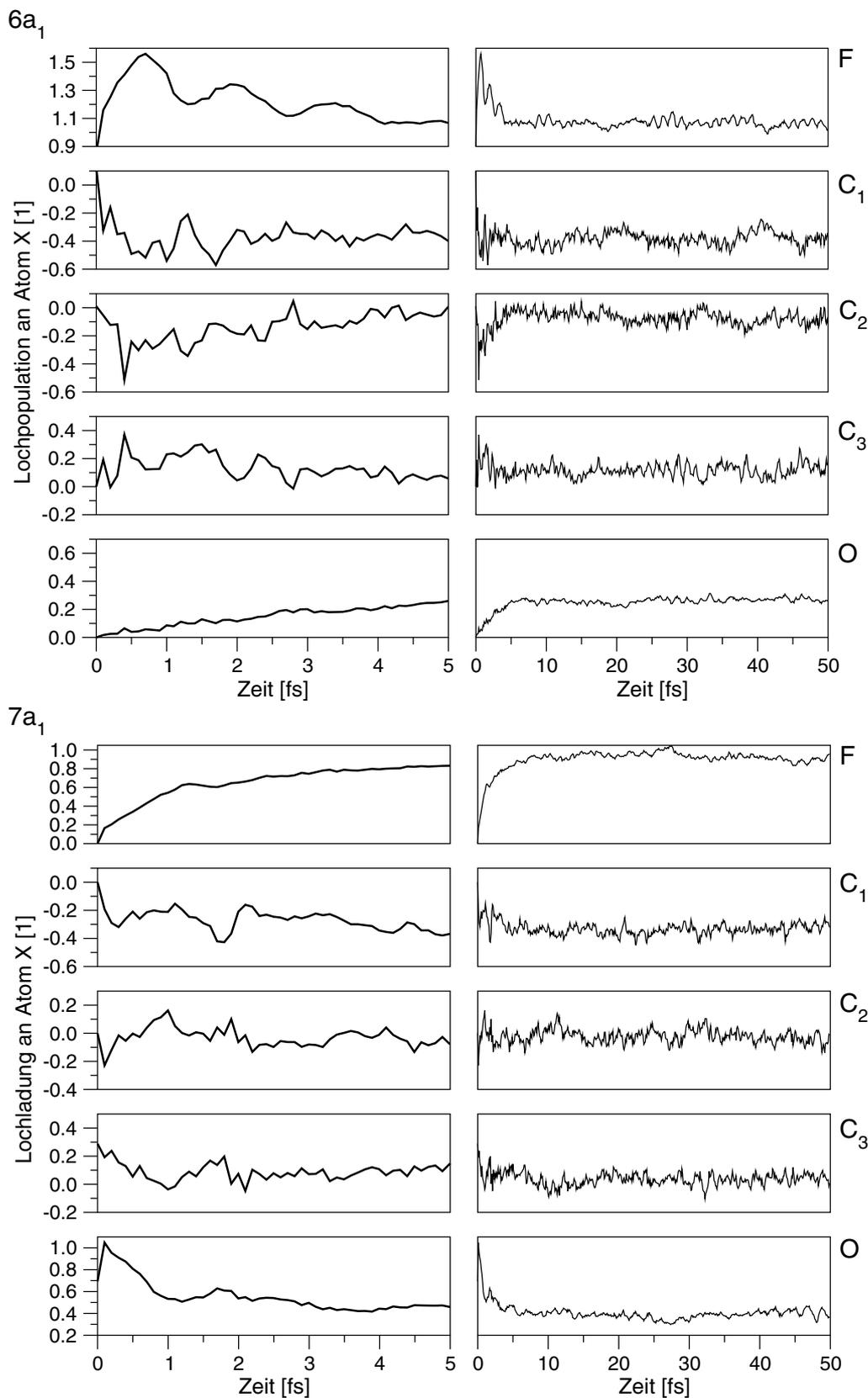


Abbildung 5.12: Räumliche Zerlegung der Lochladungsdichte der $1h$ -Wellenpakete $6a_1$ (oben) und $7a_1$ (unten) in die Beiträge der einzelnen atomaren Zentren des DFPD-Moleküls für kurze (links) und lange Propagationszeiten (rechts). Die Zerlegung wurde mittels zeitabhängiger Loch-Populationsanalyse durchgeführt.

Molekül, sondern vielmehr auf einer durch die effiziente Kopplung des lokalisierten $1h$ -Ausgangszustands an angeregte, räumlich ausgedehnte $2h1p$ -Konfigurationen induzierten „Umpolarisierung“ des molekularen Systems.

Das zur formalen Beschreibung der elektronischen Wellenpaketpropagation eingesetzte Verfahren basiert auf einer *ab-initio* Berechnung der elektronischen Struktur der nicht-stationären Valenz-ionisierten Zustände im Rahmen einer diskreten endlichen Einteilchenbasis aus atomzentrierten Gaußfunktionen (siehe Diskussion in Kapitel 5.3). Dementsprechend werden auch die hier betrachteten $1h$ -Wellenpakete $6a_1$, $7a_1$ und $2b_2$ mit elektronischem Resonanzcharakter— die Energien der zu den Wellenpaketen beitragenden kationischen Zustände liegen oberhalb der Doppelionisierungsschwelle des DFPD-Moleküls— als gebundene elektronische Zustände behandelt. Der elektronische Zerfall der $1h$ -Startwellenpakete $6a_1$, $7a_1$ und $2b_2$ durch Kopplung an ein Zustandskontinuum aus dikationischen Endzuständen und kontinuierlichem Zerfallselektron wird somit durch die Kopplung der jeweiligen $1h$ -Konfiguration an das Quasi-Kontinuum der $2h1p$ -Konfigurationen approximiert. Die Lebensdauer der einzelnen $1h$ -Startwellenpakete bezüglich elektronischem Zerfall lässt sich aus der Halbwertszeit des näherungsweise exponentiellen— durch oszillatorische Komponenten überlagerten— Abfalls der Autokorrelationsfunktion abschätzen. Demnach findet der elektronische Zerfall der hochenergetischen Inner-Valenz-Wellenpakete $6a_1$, $7a_1$ und $2b_2$ auf einer ultraschnellen Zeitskala in der Größenordnung von 1–10 fs statt. Der hier beobachtete *intramolekulare* elektronische Zerfall der $1h$ -Wellenpakete $6a_1$, $7a_1$ und $2b_2$ besitzt somit eine vergleichbar hohe Effizienz wie der *intermolekulare* bzw. *interatomare* ICD-Zerfallsprozesses in Inner-Valenz-ionisierten schwach gebundenen Clustern (siehe Kapitel 3 und 4).

Einen genaueren Einblick in die Natur des elektronischen Zerfalls der hochenergetischen Inner-Valenz-Wellenpakete $6a_1$, $7a_1$ und $2b_2$ ermöglicht die Analyse der potentiellen Valenz-dikationischen Zerfallskanäle. Abbildung 5.13 zeigt die relative energetische Lage der Valenz-dikationischen Zustände und Inner-Valenz-kationischen $1h$ -Wellenpakete $6a_1$, $7a_1$ und $2b_2$. Die räumliche Verteilung der Lochladungsdichte in den dikationischen Zuständen wurde mittels $2h$ -Populationsanalyse ermittelt. Dabei wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit die individuellen Beiträge der durch ein delokalisiertes Elektronensystem verknüpften drei C-Kettenatome zu einem gemeinsamen Kettenbeitrag K zusammengefasst. Das Ergebnis der $2h$ -Populationsanalyse spiegelt deutlich die teilweise delokalisierte elektronische Struktur des DFPD-Moleküls wieder. So liegt in der überwiegenden Mehrzahl der energetisch als Zerfallskanäle der $1h$ -Wellenpakete $6a_1$, $7a_1$ und $2b_2$ verfügbaren Valenz-dikationischen Zustände eine Mischung von individuellen *one-site*- bzw. *two-site*-Lochladungsbeiträgen mit jeweils unterschiedlichem Lokalisierungsmuster vor. Viele dikationische Zustände lassen sich jedoch in recht guter Näherung durch den dominierenden Beitrag einer spezifischen *one-site*- bzw. *two-site*-Komponente charakterisieren. So stehen für das $1h$ -Startwellenpaket $7a_1$ mit lokalisiertem Inner-

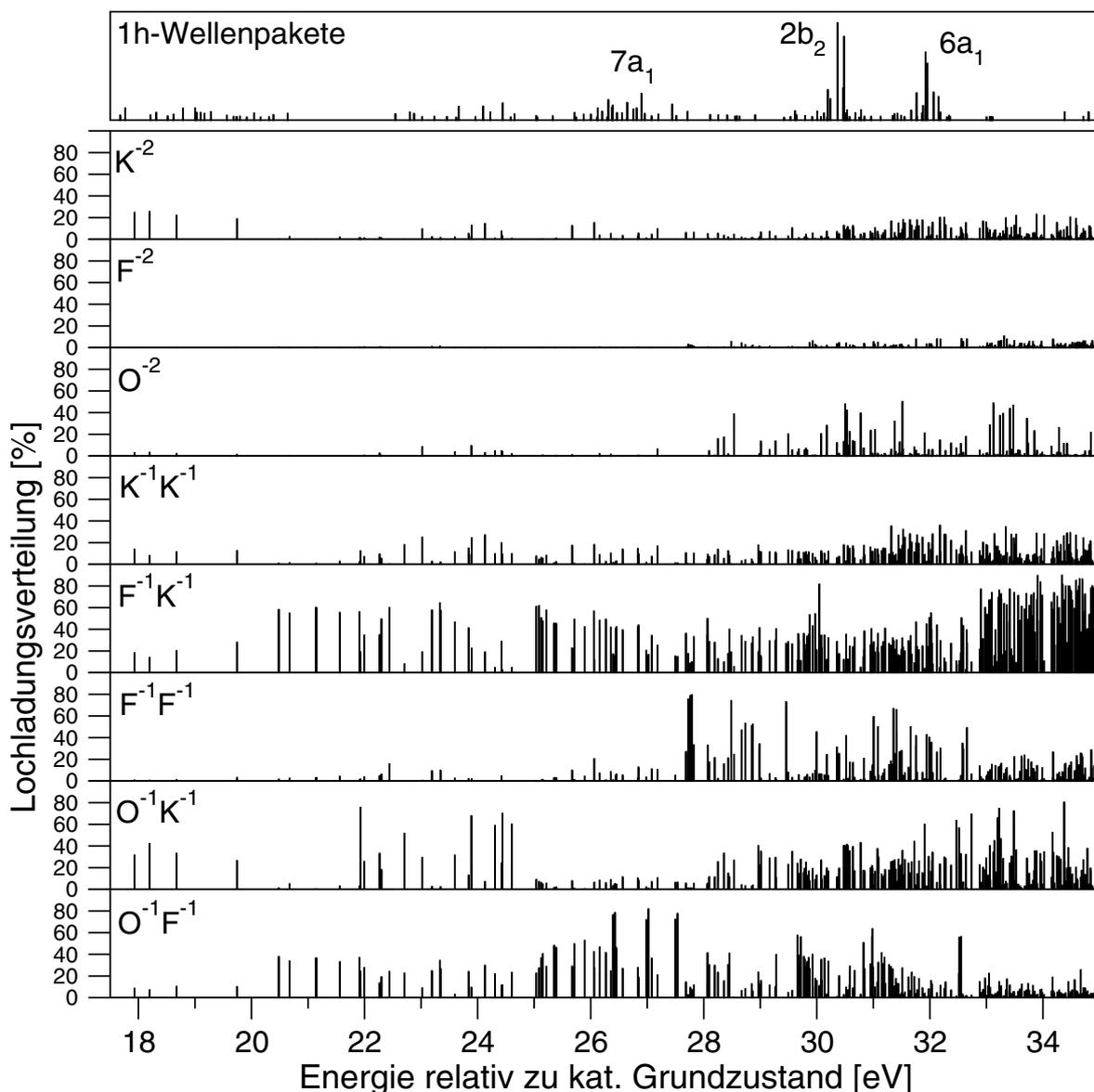


Abbildung 5.13: Räumliche Verteilung der Loch-Ladungsdichte in den potentiellen dikationischen Endzuständen eines elektronischen Zerfalls der Inner-Valenz-ionisierten $1h$ -Startwellenpakete $6a_1$, $7a_1$ und $2b_2$. Die Beiträge der einzelnen atomaren Zentren zur gesamten Loch-Ladungsdichte wurden mittels $2h$ -Populationsanalyse bestimmt. Dabei wurden die Beiträge der drei C-Atome der Cumulen-Kette zu einer Gruppe K zusammengefasst.

Valenz-Loch an der CO-Endgruppe Valenz-dikationische Zerfallskanäle mit überwiegendem $F^{-1}K^{-1}$ -, $O^{-1}K^{-1}$ - bzw. $O^{-1}F^{-1}$ -*two-site*-Charakter zur Verfügung. Für die höherenergetischen $1h$ -Wellenpakete $6a_1$ und $2b_2$ mit jeweils lokalisiertem Inner-Valenz-Loch an den beiden F-Atomen der F_2C -Endgruppe stehen zusätzlich Valenz-dikationische Zerfallskanäle mit dominierendem $F^{-1}F^{-1}$ -*two-site*-Charakter zur Verfügung. Alle übrigen

Loch-Lokalisierungsmuster tragen mit deutlich geringeren, aber dennoch signifikanten Beiträgen zur Lochladungsverteilung der dikationischen Zerfallskanäle bei. Allen Valenz-dikationischen Zerfallskanälen gemeinsam ist die räumliche Verteilung bzw. partielle Delokalisierung der beiden Lochladungen. Wie bereits bei den schwach gebundenen Clustern ist auch im hier betrachteten DFPD-Molekül die Reduktion der Coulomb-Abstoßung zwischen den beiden Lochladungen der Valenz-dikationischen Zustände eine wesentliche Voraussetzung für die energetische Verfügbarkeit von Zerfallskanälen für den elektronischen Zerfall der Inner-Valenz-ionisierten Ausgangszustände. Im Gegensatz zu den schwach gebundenen Clustern kann diese Reduktion der abstoßenden Loch-Loch-Wechselwirkung nicht nur durch eine Lokalisierung der beiden Lochladungen an unterschiedlichen, räumlich getrennten Bereichen des Systems, im Fall der Cluster an unterschiedlichen Monomeren, sondern auch durch eine Delokalisierung der Lochladungen über einen räumlich ausgedehnteren Teil des molekularen Systems erreicht werden.

Aus dem Vergleich der Lochladungsverteilung der dikationischen Zerfallskanäle mit der räumlichen Lokalisierung der Lochladung in den Inner-Valenz-Startwellenpaketen $6a_1$, $7a_1$ und $2b_2$ lassen sich interessante Folgerungen für die Kopplungssituation des *intramolekularen* elektronischen Zerfallsprozesses ableiten. Mit Ausnahme der dikationischen Zustände mit dominierendem $F^{-1}F^{-1}$ -*two-site*-Charakter besitzen alle verfügbaren Zerfallskanäle wesentliche Lochladungskomponenten entweder an beiden Endgruppen des Kettenmoleküls, oder an einer der beiden Endgruppen und innerhalb der C-Kette. Die Population dieser dikationischen Zerfallskanäle ausgehend von einem kationischen Ausgangszustand mit lokalisierter Lochladung an einem der Kettenenden erfordert somit eine effiziente Kopplung der am Zerfallsprozess beteiligten Zustände über das Kettensystem. Abbildung 5.14 veranschaulicht das Zustandekommen dieser effizienten Kopplung durch das Kettensystem in schematischer Weise. Danach kann ein Inner-Valenz-ionisierter Ausgangszustand ($1h$ -Konfiguration) mit lokalisierter Lochladung an einem Ende A des Kettenmoleküls in folgender Weise zerfallen: Ein äußeres Valenzelektron (ov_1) mit signifikanter Aufenthaltswahrscheinlichkeit am atomaren Zentrum des ursprünglichen Inner-Valenz-Lochs (iv) füllt dieses auf. Die dabei freiwerdende Überschussenergie führt— nach Ablauf eines effizienten Kopplungsprozesses über das delokalisierte Kettensystem— zur Ionisierung eines weiteren äußeren Valenzelektrons (ov_2) mit signifikanter Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Bereich der Kette bzw. am gegenüberliegenden Kettenende B des molekularen Systems. Der dikationische Endzustand des elektronischen Zerfallsprozesses besitzt dann— in Abhängigkeit vom Lokalisierungsgrad der äußeren Valenzelektronen— zwei an den gegenüberliegenden Kettenenden A und B lokalisierte, bzw. teilweise über das Kettensystem delokalisierte Löcher in der äußeren Valenz. Eine dem Auger-Zerfall Core-ionisierter Zustände analoge *intraatomare* Zerfallsvariante existiert für die Inner-Valenz-ionisierten Zustände des DFPD-Moleküls nicht. Wie bereits bei den schwach gebundenen Clustern wird auch im DFPD-Molekül die energetische Separation zwischen äußerer und innerer Valenz durch die starke Loch-Loch-Abstoßung der am selben atomaren Zentrum lokalisierten Lochladungen

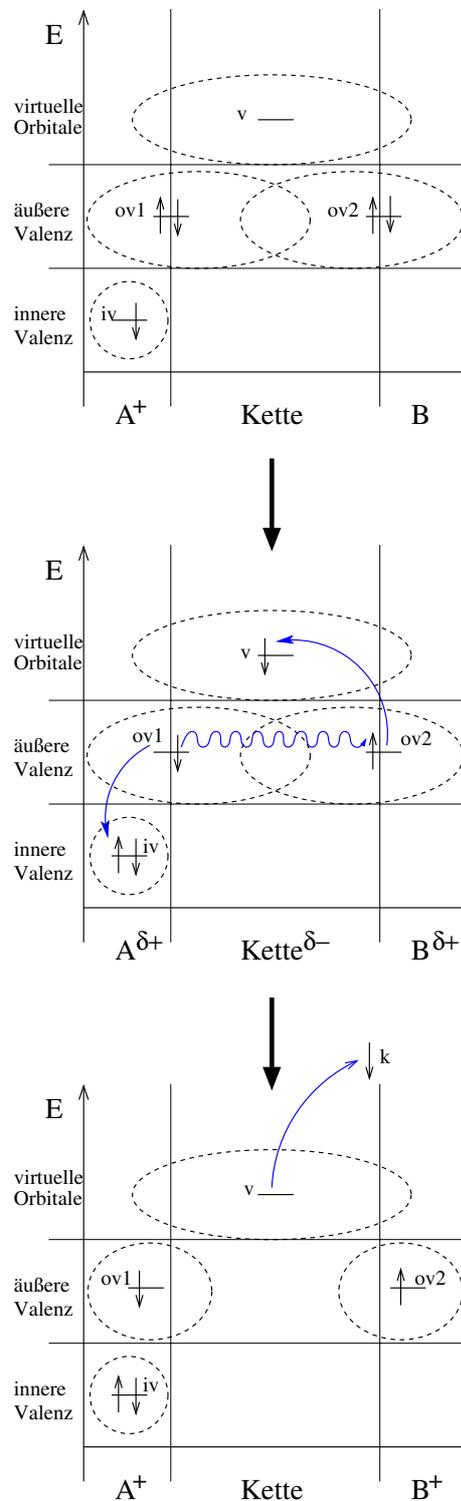


Abbildung 5.14: Schematische Darstellung des elektronischen Zerfallsprozesses in einem Inner-Valenz-ionisierten Kettenmolekül. Das konjugierte Elektronensystem der Kette ermöglicht eine effiziente Kopplung zwischen dem lokalisierten kationischen Ausgangszustand ($1h$ -Konfiguration) und dem Kontinuumszustand aus dikationischem Zerfallskanal mit räumlich verteilten Lochladungen plus Zerfallselektron. Der rein formal eingefügte „Zwischenzustand“ mit gebundenem, angeregtem Elektron ($2h1p$ -Konfiguration) repräsentiert die Beschreibung des Zerfalls unter Verwendung einer diskreten endlichen Einteilchenbasis.

überkompensiert. Allerdings existiert im DFPD-Molekül für die Inner-Valenz-ionisierten Ausgangszustände mit lokalisierter Lochladung an den F-Atomen der F_2C -Gruppe eine relativ „lokale“ Zerfallsvariante. Für diese Zustände stehen dikationische Zerfallskanäle mit dominierendem $F^{-1}F^{-1}$ -Charakter zur Verfügung. Auf Grund der räumlichen Nähe der am Zerfallsprozess beteiligten Einteilchenzustände kann für diese „lokale“ Zerfallsvariante eine vergleichsweise hohe Effizienz angenommen werden.

5.4.4 Elektronische Relaxationsprozesse nach Valenz-Ionisierung des Fluor-substituierten Cumulenons DFBT

Nach detaillierter Analyse der elektronischen Relaxationsprozesse nicht-stationärer Valenz-ionisierter $1h$ -Ausgangszustände im Fluor-substituierten Cumulenon-System DFPD, sollen im folgenden die entsprechenden Prozesse im homologen DFBT-Molekül betrachtet werden. Die Diskussion der Ergebnisse erfolgt dabei in direktem Vergleich mit den Resultaten der DFPD-Studie. Da sich die Struktur des DFBT-Moleküls vom DFPD-Molekül formal durch Einfügung eines zusätzlichen C-Atoms in das Cumulen-Kettensystem ableiten lässt (siehe Abb. 5.1), ermöglicht der Vergleich der Systeme eine erste Abschätzung des Einflusses der Kettenlänge auf das elektronische Relaxationsverhalten der Valenz-ionisierten Zustände.

Als Ausgangspunkt der Betrachtungen dient wieder die Analyse der elektronischen Struktur der zum Zeitpunkt $t=0$ erzeugten Valenz-ionisierten $1h$ -Startwellenpakete. Abbildung 5.15 zeigt die Beiträge der Valenz-kationischen System-Eigenzustände zu den einzelnen $1h$ -Startwellenpaketen des DFBT-Systems. Ein Vergleich mit der elektronischen Struktur der $1h$ -Startwellenpakete des DFPD-Moleküls (siehe Abb. 5.3) zeigt die enge strukturelle Verwandtschaft der beiden Systeme. Charakteristische Unterschiede resultieren allerdings aus der durch die Verlängerung der Cumulen-Kette induzierten Absenkung der energetischen Schwelle für das Auftreten elektronischer Anregungen in Form von $2h1p$ -Konfigurationen. Damit verbunden ist eine signifikante Erhöhung der Zustandsdichte der $2h1p$ -Konfigurationen gegenüber der Situation im DFPD-Molekül. Die ausgeprägte Konfigurationswechselwirkung der energetisch abgesenkten $2h1p$ -Konfigurationen mit den $1h$ -Konfigurationen der Valenz-ionisierten Startwellenpakete führt zur Beimischung signifikanter Anteile jeweils mehrerer bis vieler kationischer System-Eigenzustände zu den einzelnen $1h$ -Startwellenpaketen bereits im niederenergetischen Bereich äußerer Valenzionisierungen. Durch die Verlängerung des Cumulen-Kettensystems wird zudem eine Absenkung der Doppelionisierungsschwelle induziert. Diese Absenkung der Doppelionisierungsschwelle führt dazu, dass— im Gegensatz zum DFPD-System— im DFBT-Molekül nicht nur die $1h$ -Startwellenpakete mit Inner-Valenz-Loch an einem der elektronegativen O- bzw. F-Zentren, sondern zusätzlich auch ein Teil der aus der Inner-Valenz-Ionisierung

von C-Kettenatomen resultierenden $1h$ -Startwellenpakete ($9a_1$, $10a_1$) elektronisch zerfallen können.

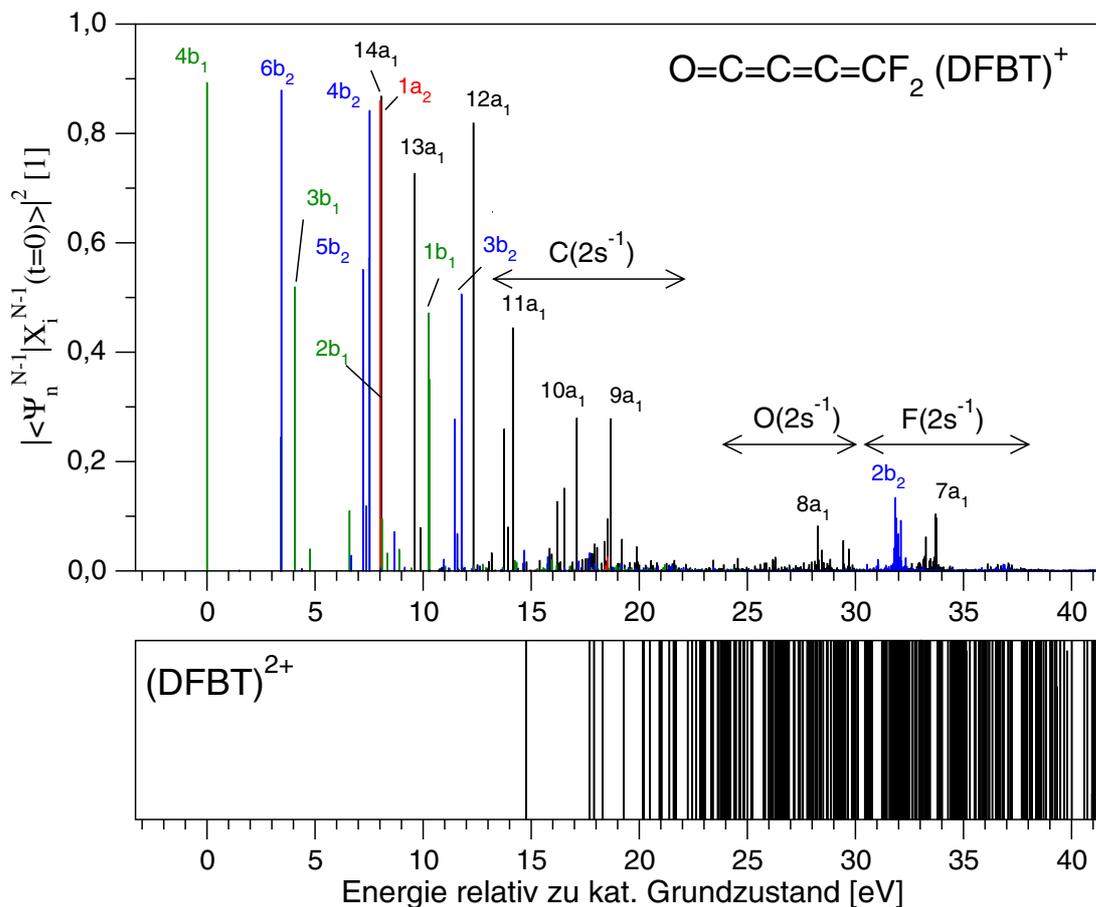


Abbildung 5.15: Elektronische Struktur der $1h$ -Wellenpakete des DFBT-Moleküls zum Zeitpunkt $t = 0$. Dargestellt sind die unter Berücksichtigung elektronischer Korrelationseffekte berechneten Betragsquadrate des Überlapps $|\langle \Psi_n^{N-1} | a_i | \Phi_0^N \rangle|^2$ als Maß des Beitrags der einzelnen kationischen System-Eigenzustände $|\Psi_n^{N-1}\rangle$ zu den $1h$ -Wellenpaketen $|X^{N-1}(t = 0)\rangle = a_i |\Phi_0^N\rangle$ (oben). Die kationischen Eigenzustände wurden entsprechend ihrem individuellen Beitrag zu den $1h$ -Wellenpaketen klassifiziert. Zur Detektion elektronischer Resonanzen sind zusätzlich die energetischen Lagen der dikationischen Valenzzustände aufgetragen (unten). Alle Energien sind relativ zum kationischen Grundzustand des DFBT-Moleküls aufgetragen.

Welche Konsequenzen hat die gegenüber der Situation im DFPD-System modifizierte elektronische Struktur der $1h$ -Startwellenpakete auf das Propagationsverhalten der nicht-stationären Zustände? Abbildung 5.16 zeigt den zeitlichen Verlauf des Betragsquadrats $|c_i(t)|^2$ der Autokorrelationsfunktion exemplarisch für jeweils ein ausgewähltes $1h$ -Wellenpaket aus den drei charakteristischen Energiebereichen der niederenergetischen

äußeren Valenz ($6b_2$), der hochenerget. äußeren/niederenerget. inneren Valenz ($3b_2$), sowie der hochenerget. inneren Valenz ($2b_2$) im direkten Vergleich beider Fluor-substituierten Cumulenon-Systeme. Zum Vergleich des Propagationsverhaltens wurden ausschließlich $1h$ -Startwellenpakete gewählt, deren Gestalt bzw. räumliches Loch-Lokalisierungsmuster zum Zeitpunkt $t=0$ durch die Verlängerung der Cumulen-Kette nicht bzw. nur in vernachlässigbarem Ausmaß modifiziert wird.

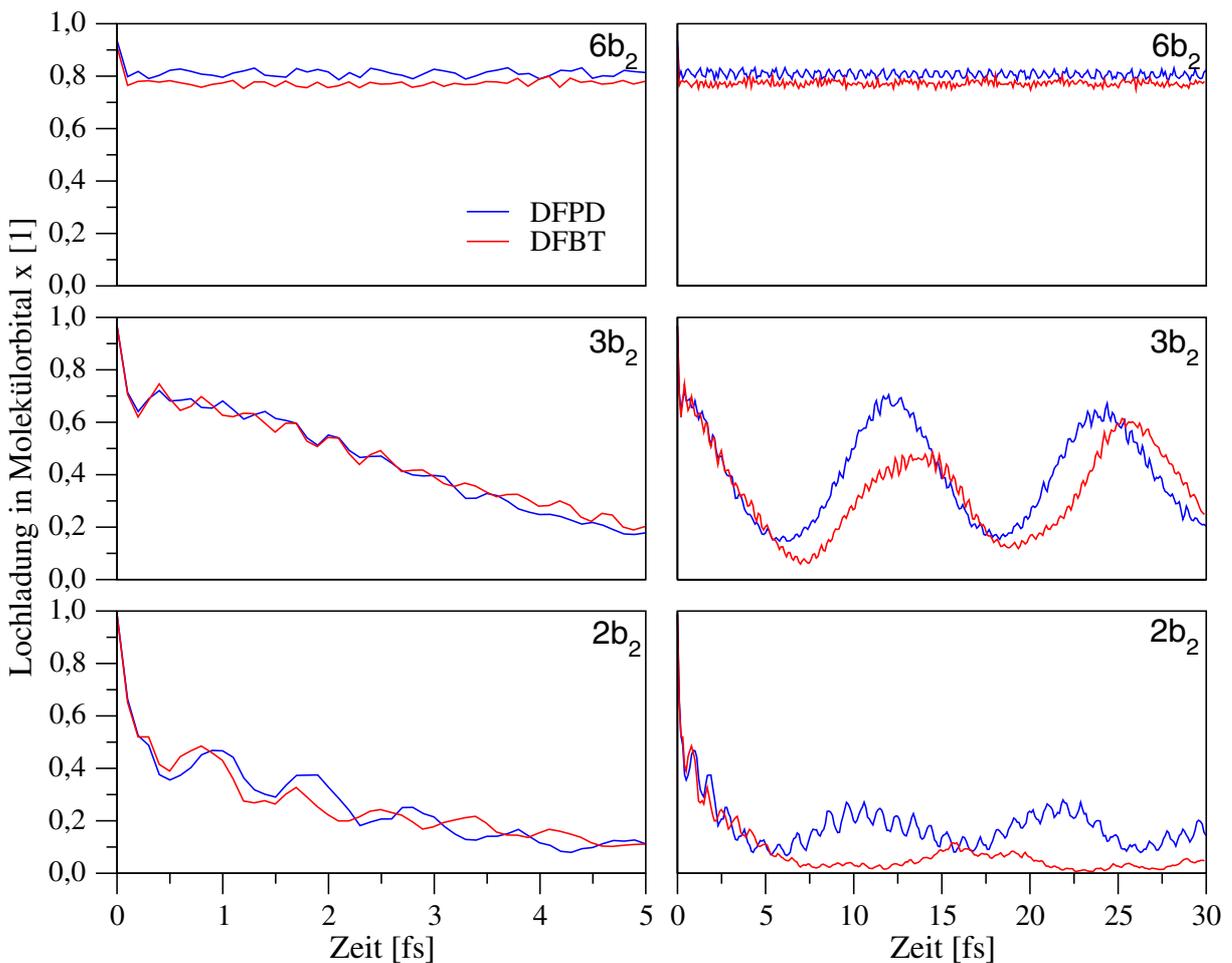


Abbildung 5.16: Vergleich der Zeitentwicklung des Betragsquadrats $|c_i(t)|^2$ der Autokorrelationsfunktion für die $1h$ -Wellenpakete $6b_2$ (äußere Valenz), $3b_2$ (hochenerget. äußere/niederenerget. innere Valenz) und $2b_2$ (hochenerget. innere Valenz) der Fluor-substituierten Cumulenon-Systeme DFPD und DFBT für kurze [links] und lange Propagationszeiten [rechts].

Im niederenergetischen äußeren Valenzbereich des DFBT-Moleküls bleibt der bereits für das DFPD-System beobachtete quasi-stationäre Charakter der $1h$ -Startwellenpakete erhalten. So geht der Kurvenverlauf von $|c_i(t)|^2$ für das $1h$ -Startwellenpaket $6b_2$ beider Systeme nach einer äußerst schnellen Relaxationsphase von ca. 0.1 fs (siehe Diskussion in Kapitel 5.4.3.1) in einen nur durch geringfügige Fluktuationen überlagerten plateauförmigen

Verlauf über. Der Beitrag der ursprünglichen $1h$ -Konfiguration an den Startwellenpaketen bleibt mit einem Anteil von ca. 80% weitgehend erhalten. Im DFBT-System macht sich die Kopplung der $1h$ -Konfiguration des Startwellenpakets an eine größere Anzahl energetisch deutlich separierter, höherliegender $2h1p$ -Konfigurationen durch einen geringfügig verstärkten Abfall der Autokorrelationsfunktion bemerkbar. Die Autokorrelationsfunktion des als exemplarischer Vertreter des hochenerget. äußeren/niederenerget. inneren Valenzbereichs betrachteten $1h$ -Startwellenpakets $3b_2$ zeigt auf einer schnellen Zeitskala von ca. 5 fs für beide Cumulenon-Systeme einen nahezu äquivalenten Kurvenabfall. Für längere Propagationszeiten weist die Autokorrelationsfunktion des Wellenpakets $3b_2$ beider Systeme einen charakteristischen stark oszillierenden Verlauf auf. Im Vergleich zum DFPD-Molekül ist die Oszillation im DFBT-System allerdings zu einem etwas niedrigeren $|c_i(t)|^2$ -Mittelwert verschoben. Außerdem ist die Periode der Oszillation im DFBT-Molekül etwas länger als im DFPD-Molekül. Die beobachtete erstaunlich gute Übereinstimmung im $|c_i(t)|^2$ -Kurvenverlauf des $1h$ -Startwellenpakets $3b_2$ beider Cumulenon-Systeme für Propagationszeiten bis ca. 5 fs kann als Bestätigung des relativ lokalen Charakters der elektronischen Relaxation unmittelbar nach der Erzeugung der Startwellenpakete mit lokalisierter Lochladung am F_2C -Kettenende gewertet werden. Erst für längere Propagationszeiten macht sich die Verlängerung der Cumulen-Kette in der Wellenpaketpropagation bemerkbar. So führt die durch die Verlängerung des konjugierten Kettensystems induzierte Absenkung der energetischen Schwelle für elektronische Anregungen zu einer verstärkten Kopplung der $1h$ -Ausgangskonfiguration des Startwellenpakets $3b_2$ im DFBT-Molekül mit angeregten, relativ niederenergetischen $2h1p$ -Konfigurationen. Dabei spiegelt sich der auch im DFBT-System erhaltene selektive Charakter der $1h/2h1p$ -Kopplungen mit einigen klar dominierenden Kopplungsbeiträgen im Auftreten eines stark oszillierenden $|c_i(t)|^2$ -Kurvenverlaufs wieder. Die im Vergleich zum DFPD-System leicht verlängerte „Periode“ der quasi-periodischen $|c_i(t)|^2$ -Oszillation im DFBT-Molekül ist eine direkte Folge der Kettenverlängerung. Das $1h$ -Startwellenpaket benötigt ein geringfügig längeres Zeitintervall für die Propagation durch die Kette. Die Verschiebung der Autokorrelationsfunktion zu niedrigeren $|c_i(t)|^2$ -Werten ist eine unmittelbare Folge der Wechselwirkung der $1h$ -Ausgangskonfiguration mit einer erhöhten Anzahl von $2h1p$ -Konfigurationen mit jeweils signifikantem individuellem Kopplungsbeitrag. Im hochenergetischen inneren Valenzbereich äußert sich die Verlängerung der Cumulen-Kette ebenfalls in einer charakteristischen Modifikation des Kurvenverlaufs von $|c_i(t)|^2$. Für das hier exemplarisch betrachtete $1h$ -Ausgangswellenpaket $2b_2$ beobachtet man— in Analogie zur Situation im $1h$ -Ausgangswellenpaket $3b_2$ — einen nahezu äquivalenten $|c_i(t)|^2$ -Kurvenabfall für beide Systeme innerhalb einer ersten schnellen Relaxationsphase von ca. 5 fs. Als Ursache dieser Quasi-Äquivalenz kann wiederum der bereits in Kapitel 5.4.3.2 ausführlich diskutierte relativ lokale Charakter der elektronischen Wellenpaketpropagation für kurze Propagationszeiten angeführt werden. Für längere Propagationszeiten zeigt das $1h$ -Ausgangswellenpaket $2b_2$ beider Systeme den charakteristischen, näherungsweise exponentiellen Kurvenabfall eines elektronischen Zerfalls. Dabei führt die

durch die Verlängerung der Cumulen-Kette induzierten Erhöhung der $2h1p$ -Zustandsdichte im inneren Valenzbereich des DFBT-Moleküls zu einer stärkeren Dämpfung der oszillierenden Komponenten im $|c_i(t)|^2$ -Kurvenverlauf.

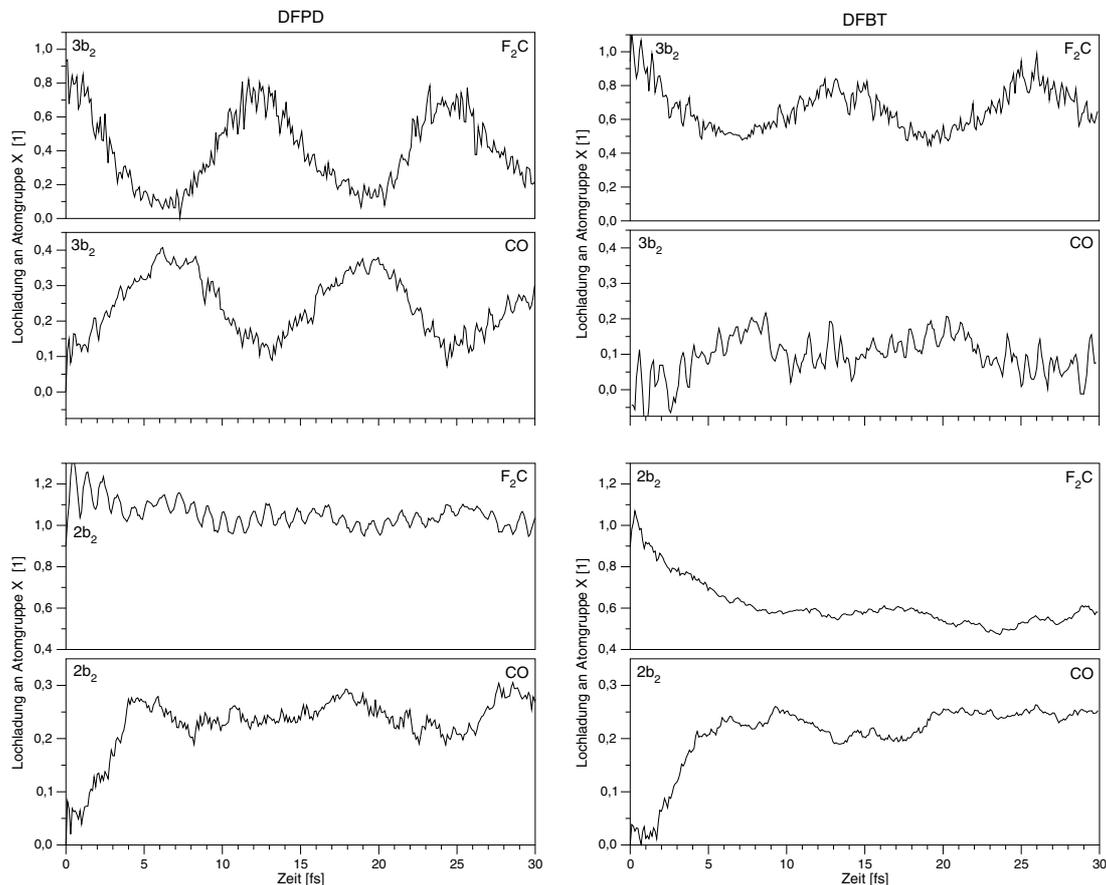


Abbildung 5.17: Räumliche Zerlegung der Lochladungsdichte der $1h$ -Wellenpakete $3b_2$ (hochenerget. äußere/niederenerget. innere Valenz) [oben] und $2b_2$ (hochenerget. innere Valenz) [unten] in die Beiträge der Atomgruppen F_2C und CO der beiden Kettenenden des DFPD-Moleküls [links] bzw. des DFBT-Moleküls [rechts]. Die Zerlegung wurde mittels zeitabhängiger Loch-Populationsanalyse durchgeführt.

Abbildung 5.17 zeigt die mit der Propagation der kationischen $1h$ -Startwellenpakete $3b_2$ und $2b_2$ verknüpfte Änderung der räumlichen Loch-Ladungsdichteverteilung im Vergleich der beiden Cumulenon-Systeme DFPD und DFBT. Das $1h$ -Wellenpaket des niederenergetischen äußeren Valenzbereichs soll hier auf Grund seines quasi-stationären Propagationsverhaltens nicht weiter berücksichtigt werden. Betrachtet werden die zeitabhängigen Beiträge der F_2C - und CO -Endgruppen zur räumlichen Verteilung der Überschussladungen beider molekularer Systeme. Die Propagation des $1h$ -Startwellenpakets $3b_2$ mit lokalisierter Lochladung an den beiden F-Atomen der F_2C -Endgruppe ($t=0$) führt im Fall des DFPD-Systems zu einem ausgeprägten Loch-Ladungstransfer zwischen der F_2C - und der CO -Endgruppe (siehe Diskussion in Kapitel 5.4.3.2). Dabei oszilliert die Überschussladung an den Endgruppen innerhalb einer Periodendauer von ca. 12 fs zwischen Extremwerten von ca. +1.0 und

0.0 (F₂C-Gruppe) bzw. ca. 0.0 und +0.4 (CO-Gruppe). Der beobachtete ausgeprägte Loch-Ladungstransfer im DFPD-Molekül reduziert sich durch die Verlängerung der Cumulen-Kette— d.h. den Übergang zum DFBT-System— in signifikantem Ausmaß. So variieren die Überschussladungen an den Endgruppen nur noch zwischen Extremwerten von ca. +1.1 und 0.5 (F₂C-Gruppe) bzw. ca. -0.1 und +0.2 (CO-Gruppe). Der „diffusere“ Charakter der räumlichen Verteilung der Überschussladungen im DFBT-System kann als Folge der Zunahme der Beiträge angeregter $2h1p$ -Konfigurationen zum $1h$ -Startwellenpaket interpretiert werden. Die Überlagerung einer größeren Zahl von Zustandsbeiträgen mit teilweise delokalisiertem Charakter liefert eine unmittelbare Erklärung für die stärkere räumliche Verteilung der Überschussladungen. Das $1h$ -Startwellenpaket $2b_2$ des hochenergetischen inneren Valenzbereichs besitzt ebenfalls in beiden Cumulenon-Systemen eine ausgeprägte Lokalisierung der Lochladung an den beiden F-Atomen der F₂C-Endgruppe ($t=0$). Diese Lochladung bleibt im DFPD-Molekül bei der Propagation des $1h$ -Wellenpakets weitgehend erhalten; die Überschussladung fluktuiert zwischen Extremwerten von +1.0 und +1.3. Am zuvor neutralen gegenüberliegenden CO-Kettenende baut sich innerhalb von ca. 4–5 fs eine positive Überschussladung von ca. +0.3 auf. Im Gegensatz zum DFPD-System reduziert sich die positive Überschussladung am F₂C-Kettenende des DFBT-Moleküls innerhalb von 10 fs von +1.0 auf ca. +0.6. Am gegenüberliegenden, zum Zeitpunkt $t=0$ neutralen CO-Kettenende baut sich— in Analogie zur Situation im DFPD-System— innerhalb weniger Femtosekunden (ca. 5–7 fs) eine positive Überschussladung von ca. +0.25 auf. Da das $1h$ -Startwellenpaket $2b_2$ beider Cumulenon-Systeme elektronischen Resonanzcharakter besitzt— die Wellenpakete können unter Elektronemission zerfallen— gibt die berechnete zeitabhängige Verteilung der Überschussladungen nur ein etwas verzerrtes Bild der tatsächlichen Situation wieder. Unter der Annahme, dass das elektronisch angeregte Elektron— d.h. der $1p$ -Anteil der an die $1h$ -Konfiguration der Startwellenpakete koppelnden $2h1p$ -Konfigurationen— das Zerfallselektron im kernnahen Bereich des molekularen Systems in guter Näherung beschreibt, gibt die räumliche Verteilung der Ladungen die Situation während des elektronischen Zerfalls korrekt wieder. Die räumliche Verteilung der Überschussladungen bei hinreichend weiter Entfernung des Zerfallselektrons vom molekularen System wird dagegen durch die Lochladungsdichteverteilung der einzelnen dikationischen Zerfallskanäle beschrieben. Die Lebensdauer des $1h$ -Startwellenpakets $2b_2$ beider Cumulenon-Systeme lässt sich aus der Halbwertszeit der näherungsweise exponentiell abfallenden Autokorrelationsfunktion abschätzen (siehe Abb. 5.16). Hier zeigt sich kein signifikanter Unterschied zwischen den Systemen; die Lebensdauer beider $1h$ -Startwellenpakete liegt im Bereich von ca. 5 fs.

Die exemplarische Studie zur Propagation Valenz-ionisierter $1h$ -Wellenpakete der Fluor-substituierten Cumulenon-Systeme zeigt deutliche Unterschiede im elektronischen Relaxationsverhalten der nichtstationären Zustände. Dabei ändert sich die Art der Relaxation der elektronisch angeregten Zustände sowohl in Abhängigkeit von der Überschussenergie, als auch der Natur der elektronischen Kopplungen. So zeigen die niederenergeti-

schen $1h$ -Wellenpakete des äußeren Valenzbereichs auf Grund der lediglich schwachen Kopplungen mit den energetisch deutlich höher liegenden angeregten $2h1p$ -Konfigurationen ein quasi-stationäres Verhalten. Die $1h$ -Wellenpakete des höherenerget. äußeren / niederenergetischen inneren Valenzbereichs besitzen dagegen signifikante Wechselwirkungen mit energetisch nahe liegenden $2h1p$ -Konfigurationen. Die Selektivität dieser Kopplungen kann— in Abhängigkeit vom Unterschied in der Ladungsdichteverteilung der $1h$ -Ausgangskonfiguration und der koppelnden $2h1p$ -Konfigurationen— zum Auftreten signifikanter Loch-Ladungstransferprozesse führen. Dabei findet ein rein elektronischer Ladungstransfer auf einer schnellen Femtosekundenzeitskala statt. Im höherenergetischen inneren Valenzbereich schließlich sind die $1h$ -Wellenpakete elektronische Resonanzen. Hier findet ein effizienter elektronischer Zerfall der nicht-stationären kationischen Zustände in Valenz-dikationische Zerfallskanäle statt. Die Kopplung der $1h$ -Wellenpakete an das Zerfallskontinuum aus dikationischem Endzustand plus emittiertem Zerfallselektron wird in den Berechnungen durch eine Kopplung der $1h$ -Ausgangskonfigurationen an ein Quasi-Kontinuum von $2h1p$ -Konfigurationen approximiert. Unter Berücksichtigung der jeweils individuellen Kopplungssituation lassen sich diese Ergebnisse auf zahlreiche weitere molekulare Systeme übertragen. Erste Studien an anderen Molekülklassen zeigen, dass die hier am Beispiel der Fluor-substituierten Cumulenon-Systeme aufgezeigten Relaxationsmechanismen auch in strukturell sehr unterschiedlichen Molekülen auftreten. So wurden analoge Relaxationsprozesse u.a. in Berechnungen an gesättigten und ungesättigten Fluorkohlenwasserstoffen beobachtet [220]. In der bereits erwähnten *ab-initio* Studie von Breidbach und Cederbaum wurden elektronische Loch-Ladungstransferprozesse in Fluor-substituierten, linearen Kettenmolekülen mit konjugierten Alkin- und Nitrilgruppen (NC_3F , NC_5F) betrachtet [192].

Kapitel 6

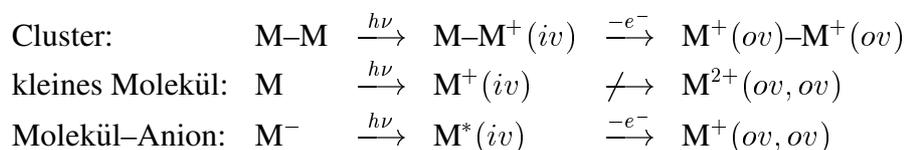
Elektronischer Zerfall nach Inner-Valenz-Ionisierung molekularer Anionen

In den bisher betrachteten schwach gebundenen Clustern und kovalent gebundenen Kettenmolekülen basiert das Auftreten eines effizienten elektronischen Zerfallsprozesses nach Inner-Valenz-Ionisierung der neutralen Ausgangssysteme ganz wesentlich auf der *räumlichen Trennung* bzw. *Delokalisierung* der Lochladungen in den dikationischen Zerfallskanälen. Entsprechend resultiert der in Kapitel 5 diskutierte ultraschnelle elektronische Ladungstransferprozess in kettenförmigen Systemen aus der Kopplung des jeweiligen Valenz-ionisierten Ausgangszustands an vergleichsweise niederenergetische, angeregte kationische Zustände mit räumlich getrennten bzw. delokalisierten Lochladungsanteilen. Im Gegensatz zum effizienten Zerfallsprozess in den räumlich „ausgedehnten“ Kettenmolekülen und Clustern ist bei atomaren und kleinen molekularen Systemen (z.B. Ne, H₂O, HF, CO) ein elektronischer Zerfall nach Inner-Valenz-Ionisierung auf Grund der ausgeprägten Coulomb-Abstoßung der räumlich eng benachbarten Lochladungen in den Valenz-dikationischen Zuständen energetisch nicht möglich.

Der dominierende energetische Einfluss des Ausmaßes der abstoßenden Loch-Loch-Wechselwirkung in den Valenz-dikationischen Zuständen auf das Auftreten bzw. Nichtauftreten eines elektronischen Zerfalls nach Valenz-Ionisierung legt nun die Frage nahe, ob es— abgesehen von der ausführlich diskutierten räumlichen Verteilung der Lochladungen in Clustern und größeren molekularen Systemen— Alternativen für die Öffnung von doppelionisierten Zerfallskanälen durch eine Reduktion der Coulomb-Abstoßung zwischen den beiden Lochladungen gibt.

Ein nahe liegendes Szenario für die Verringerung der Loch-Loch-Wechselwirkung in den potentiellen doppelionisierten Endzuständen eines elektronischen Zerfalls Valenz-ionisierter

Ausgangszustände resultiert aus der Erniedrigung der Gesamtladung des Systems, d.h. der Reduktion der positiven Überschussladung in den potentiellen Zerfallskanälen. Diese Situation ergibt sich bei der Valenz-Ionisierung *anionischer* Systeme. Während der elektronische Zerfall nach Ionisierung neutraler Ausgangssysteme zur Population dikationischer Endzustände führt, sind die potentiellen Zerfallskanäle der aus einer Valenz-Ionisierung anionischer Ausgangssysteme resultierenden neutralen, angeregten Zustände Kationen. In diesen Valenz-kationischen Zuständen entfällt die für die Loch-Loch-Wechselwirkung der doppelionisierten dikationischen Zustände dominierende Coulomb-Abstoßung der positiven Ladungen, da nur eine einzelne positive Überschussladung vorhanden ist. Die positive Ladung des zweiten „Lochs“ wird durch die negative Überschussladung des anionischen Ausgangssystems kompensiert. Im Vergleich zur Situation in den doppelionisierten dikationischen Zuständen lässt sich eine deutliche Absenkung der doppelionisierten Zustände mit nur einer positiven Überschussladung relativ zur energetischen Lage der jeweiligen Valenz-ionisierten Ausgangszustände eines potentiellen Zerfalls erwarten. Ist die energetische Absenkung hinreichend groß, so wird ein elektronischer Zerfall des Valenz-ionisierten Anions möglich. Die Situation ist in folgendem Reaktionsschema illustriert (*ov* / *iv*: Loch in äußerer / innerer Valenz):



Die Möglichkeit eines elektronischen Zerfalls nach Valenz-Ionisierung molekularer Anionen wurde erstmals am Beispiel des freien CN^- -Anions aufgezeigt [221]. Im folgenden sollen zunächst die Ergebnisse dieser *ab-initio* Studie dargestellt werden. Die energetischen Voraussetzungen eines elektronischen Zerfalls des Inner-Valenz-ionisierten freien CN^- -Anions werden in Kapitel 6.1 betrachtet. Im Rahmen eines direkten Vergleichs der Inner-Valenz-ionisierten und Valenz-doppelionisierten Zustände des CN^- -Anions mit den entsprechenden Zuständen des isoelektronischen neutralen CO-Moleküls zeigt sich die zentrale Bedeutung der elektrostatischen Wechselwirkung für den Ablauf des elektronischen Zerfallsprozesses. Der mit einer abgeschätzten Lebensdauer im Größenbereich weniger Femtosekunden äußerst effiziente *intramolekulare* elektronische Zerfall des Inner-Valenz-ionisierten $\text{CN}^*(3\sigma)$ -Zustands wird in Kapitel 6.2 näher analysiert. In Kapitel 6.3 werden die Ergebnisse einer Studie zum Einfluss einer „chemischen Umgebung“ auf das elektronische Relaxationsverhalten des Inner-Valenz-ionisierten CN^- -Systems präsentiert [222]. Es zeigt sich, dass sowohl die Komplexierung des CN^- -Anions mit einem ($\text{NaCN}_{(g)}$) bzw. mehreren Gegenionen ($\text{NaCN}_{(s)}$), als auch die Ausbildung einer kovalenten Bindung (HCN) zur elektronischen Stabilisierung des Inner-Valenz-ionisierten Systems führen.

6.1 CN⁻-Anion versus CO-Molekül: Einfluss der Elektrostatik auf einen elektronischen Zerfall

Als illustratives Beispiel zur Demonstration des elektronischen Zerfalls molekularer Anionen nach Inner-Valenz-Ionisierung wurde das CN⁻-Anion gewählt. Die Analyse der elektronischen Eigenschaften des ionisierten CN⁻-Anions erfolgt dabei in direktem Vergleich mit der bereits ausführlich diskutierten Situation im isoelektronischen CO-Molekül (siehe Kapitel 4.5). Ausgangspunkt der Betrachtungen sind die berechneten Ionisierungsspektren und Doppelionisierungspotentiale beider Systeme in Abbildung 6.1.

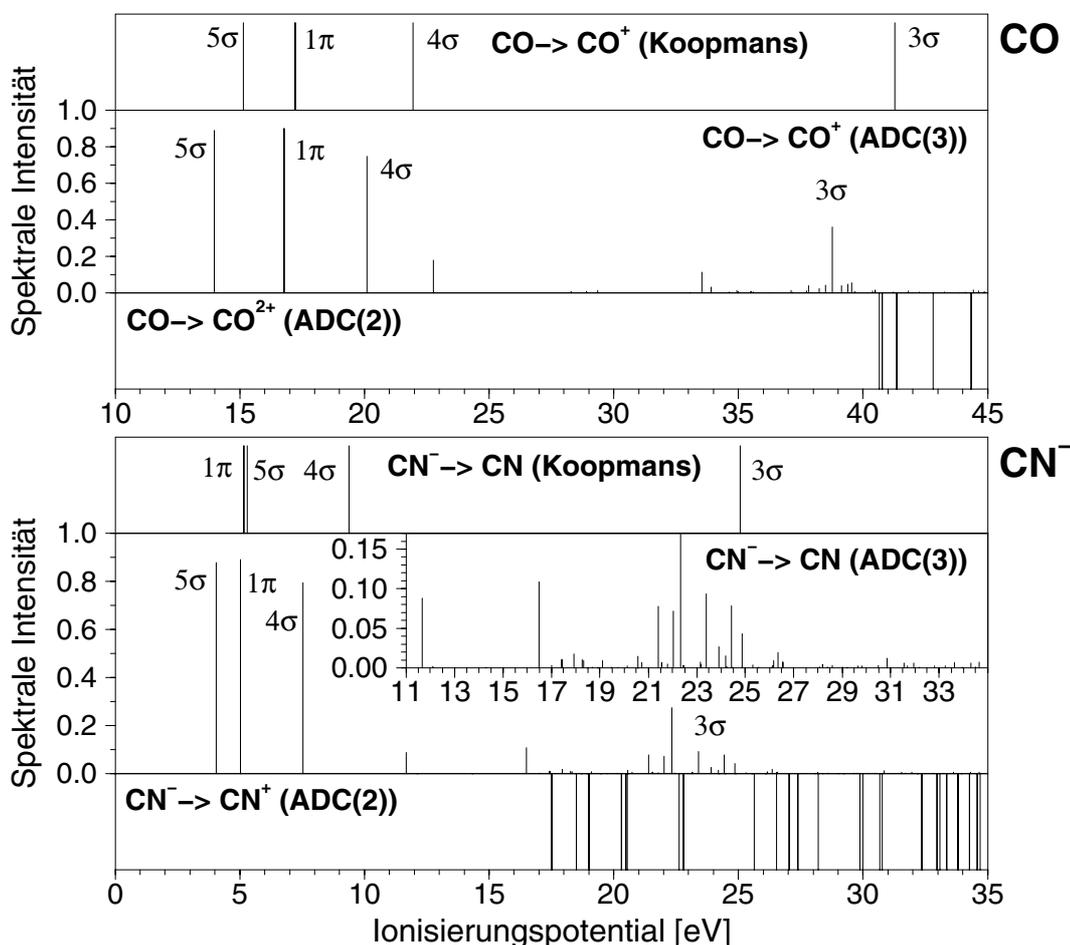


Abbildung 6.1: Valenz-Ionisierungsspektrum und energetische Lage der doppelionisierten Zustände des CN⁻-Anions im Vergleich mit dem isoelektronischen CO-Molekül. Zur besseren Vergleichbarkeit der Systeme wurden die Energieskalen um 10 eV gegeneinander verschoben. Dadurch liegen die Ionisierungsschwellen beider Systeme im Schaubild näherungsweise übereinander.

Die Ionisierungsspektren wurden sowohl unter Verwendung des Hartree-Fock-Verfahrens (Koopmans Theorem), als auch unter Berücksichtigung elektronischer Korrelationseffekte

mit dem ADC(3)-Verfahren zur Auswertung der Einteilchen-Greensfunktion (ADC(3)/1p-GF) berechnet. Die Bestimmung der energetischen Lagen der doppelionisierten Zustände erfolgte mit dem ADC(2)-Verfahren zur Auswertung der Zweiteilchen-Greensfunktion (ADC(2)/2p-GF). In allen Berechnungen wurde der aug-cc-pVDZ Basissatz verwendet. Der im Rahmen der betrachteten elektronischen Übergänge konstant gehaltene Kernabstand der Grundzustandssysteme beträgt 1.128 Å (CO) bzw. 1.190 Å (CN⁻).

Vergleicht man die unter Berücksichtigung elektronischer Korrelationseffekte berechneten Ionisierungsspektren von CO und CN⁻, so fällt zunächst eine für zweiatomige isoelektronische Systeme nicht unerwartete qualitative Ähnlichkeit auf. Diese Ähnlichkeit äußert sich sowohl in der relativen Lage der Spektrallinien zueinander, als auch in der Verteilung der Linienintensität auf die einzelnen Spektralbereiche. Die Anwesenheit einer negativen Überschussladung im CN⁻-Anion führt allerdings zu einer erheblichen Absenkung der Ionisierungsschwelle (IP \approx 4.00 eV) um ca. 10 eV gegenüber der Ionisierungsschwelle des neutralen CO-Moleküls (IP \approx 13.97 eV). In beiden Spektren ist der äußere Valenzbereich mit den 5 σ -, 1 π - und 4 σ -Linien in charakteristischer Weise durch eine deutliche Energielücke von 15–20 eV vom inneren Valenzbereich mit den 3 σ -Übergängen getrennt. Die mittels ADC(3)-Verfahren berechneten Ionisierungspotentiale im äußeren Valenzbereich des CN⁻-Anions weisen im Vergleich zum CO-Molekül eine stärkere Abweichung gegenüber den Vorhersagen des unabhängigen Teilchenbildes auf. So wird u.a. die energetische Reihenfolge der 5 σ - und 1 π -Übergänge in der HF-SCF-Rechnung falsch vorhergesagt.

Die Linienstruktur im inneren Valenzbereich der Ionisierungsspektren beider isoelektronischer Systeme wird durch einen Zusammenbruch des unabhängigen Teilchenbildes charakterisiert. So ist die spektrale Intensität des 3 σ -Übergangs auf zahlreiche Linien verteilt. Einen deutlich ausgeprägteren *breakdown*-Effekt beobachtet man im CN⁻-Anion mit einer Verteilung der 3 σ -Linien über ein Energieintervall von ca. 10 eV. Der gegenüber dem CO-Molekül deutlich stärkere Zusammenbruch des unabhängigen Teilchenbildes im CN⁻-Anion ist eine Konsequenz der ausgeprägten elektronischen Korrelationseffekte in den neutralen, hochangeregten Endzuständen des Ionisierungsprozesses. Diese Korrelationseffekte resultieren aus der Kopplung der für die spektrale Intensität verantwortlichen 1 h -Konfiguration (3 σ^{-1}) an zahlreiche vergleichsweise niederenergetische 2 $h1p$ -Anregungen. Die entsprechenden 2 $h1p$ -Anregungen im kationischen Endzustand der Ionisierung des neutralen CO-Moleküls liegen auf Grund der vorhandenen positiven Ladung relativ zur 1 h -Konfiguration bei höheren Energien. Die geringere Zustandsdichte der 2 $h1p$ -Konfigurationen im Bereich der 1 h -Konfiguration (3 σ^{-1}) des ionisierten CO-Moleküls äußert sich in vergleichsweise schwächer ausgeprägten Korrelationseffekten. Es sei angemerkt, dass das mittels ADC(3)-Verfahren berechnete Ionisierungsspektrum des CN⁻-Anions in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen einer Photoionisierungsstudie von Pulm et al. ist [223].

Ein fundamentaler Unterschied in der elektronischen Struktur der isoelektronischen Systeme CO und CN⁻ zeigt sich erst bei einer Analyse der energetischen Lage der Inner-Valenz-

ionisierten Zustände (CO⁺ bzw. CN^{*}) relativ zu den Energien der potentiellen doppelionisierten Endzustände eines elektronischen Zerfalls (CO²⁺ bzw. CN⁺). Dieser Vergleich wird durch die Berechnung der Doppelionisierungspotentiale ausgehend vom Grundzustand der Systeme CO und CN⁻ ermöglicht (siehe Abb. 6.1). Wie bereits in Kapitel 4.5 ausführlich diskutiert, sind die Inner-Valenz-ionisierten kationischen 3 σ -Zustände des CO-Moleküls stabil gegenüber einem elektronischen Zerfall in dikationische Zustände des CO-Moleküls. Letztere liegen auf Grund der relativ hohen Coulomb-Abstoßung der auf engem Raum lokalisierten Lochladungen energetisch deutlich über den 3 σ -Zuständen des Inner-Valenz-ionisierten Systems. Die Doppelionierungsschwelle des CO-Moleküls befindet sich ca. 41 eV über dem neutralen CO-Grundzustand. Für den bei einer Inner-Valenz-Ionisierung am stärksten populierten kationischen Zustand ergibt sich ein Ionisierungspotential von ca. 39 eV. Im Gegensatz zum CO-Molekül sind nahezu alle aus einer Inner-Valenz-Ionisierung des CN⁻-Anions hervorgehenden CN^{*}(3 σ)-Zustände *Resonanzen* bezüglich elektronischem Zerfall in Valenz-kationische CN⁺-Zustände mit Löchern in der äußeren Valenz. Das Zentrum der energetischen Verteilung der Inner-Valenz-ionisierten CN^{*}(3 σ)-Zustände befindet sich mit einem Ionisierungspotential von ca. 22 eV deutlich im Kontinuum doppelionisierter kationischer CN⁺-Zustände mit einer Doppelionierungsschwelle von ca. 17 eV. Betrachtet man den formalen Übergang vom neutralen CO-Molekül zum isoelektronischen CN⁻-Anion, so stellt man fest, dass die energetische Absenkung der Inner-Valenz-ionisierten Zustände um ca. 17 eV durch eine Absenkung der Doppelionierungsschwelle von ca. 24 eV deutlich überkompensiert wird. Die im CO-Molekül elektronisch stabilen Inner-Valenz-ionisierten Zustände „rutschen“ im isoelektronischen CN⁻-Anion in das Zerfallskontinuum doppelionisierter Zustände.

Die Korrelation der elektronischen Struktur der beiden isoelektronischen Systemen CO und CN⁻ wird in Abb. 6.2 verdeutlicht. Ausgehend vom neutralen CO-Molekül wurde durch Reduktion der Kernladung des O-Atoms bei konstanter Elektronenzahl der formale Übergang zum CN⁻-Anion (entsprechend [C⁷O]⁻) schrittweise vollzogen. Abbildung 6.2 zeigt die berechneten Ionisierungsspektren und Doppelionisierungspotentiale sowohl für die beiden „realen“ Systeme CO und CN⁻, als auch für die einzelnen „formalen“ Zwischenstufen. Die Ionisierungspotentiale einander entsprechender Übergänge, sowie die Doppelionierungsschwellen der einzelnen „Systeme“ wurden zur besseren Übersicht durch Ausgleichsgeraden verbunden; für die Inner-Valenz-Übergänge wurde das Zentrum der jeweiligen Linienverteilungen als Bezugspunkt gewählt. Man beobachtet eine in guter Näherung lineare Abhängigkeit der Änderung der energetischen Lage aller Zustände bzw. Übergänge von der Änderung der Kernladung am O-Atom. Dabei äußert sich der in der Reihenfolge 5 σ \leq 1 π < 4 σ < 3 σ größer werdende Einfluss der Kernladung in einer Zunahme der Änderungsrate der energetischen Lage der entsprechenden Übergänge. Von entscheidender Bedeutung ist jedoch der im Vergleich zum Einfluss auf die energetische Lage der Ionisierungspotentiale deutlich größere Einfluss der Änderung der Kernladung auf die Lage der Doppelionierungsschwelle. Während sich die Doppelionierungsschwelle im neutralen CO-Molekül energie-

tisch noch deutlich oberhalb der Inner-Valenz-ionisierten Zustände befindet, bewirkt eine Erniedrigung der Kernladung am O-Atom um einen halben Zähler bereits eine Umkehrung der Verhältnisse. Im CN^- -Anion schließlich, d.h. bei formaler Erniedrigung der Kernladung am O-Atom um einen Zähler, befinden sich die Inner-Valenz-ionisierten Zustände deutlich innerhalb des Zerfallskontinuums doppelionisierter Zustände.

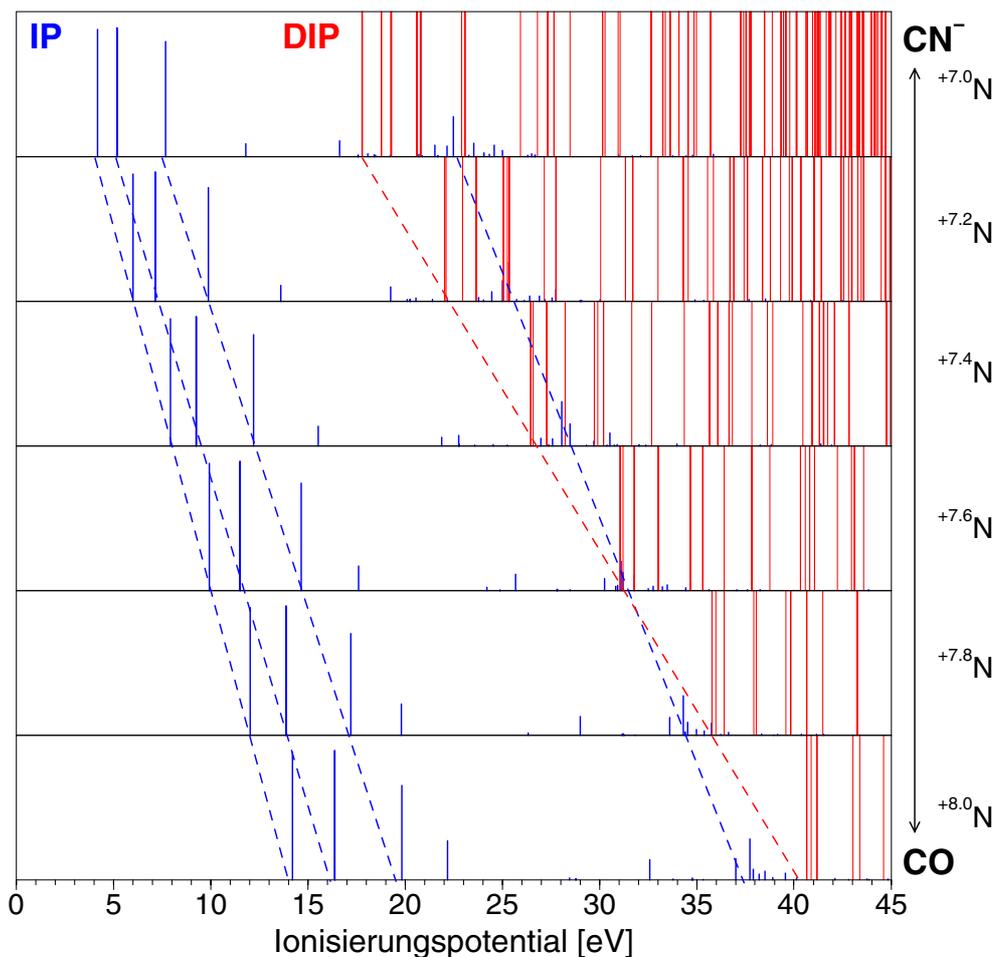


Abbildung 6.2: Veranschaulichung des energetischen Übergangs der einfach- und doppelionisierten Zustände zwischen den isoelektronischen Systemen CO und CN^- durch schrittweise Erniedrigung der Kernladung des O-Atoms bei konstanter Elektronenzahl. Die energetischen Positionen einander entsprechender Ionisierungspotentiale sowie der Doppelionisierungsschwelle der Systeme wurden durch Ausgleichsgeraden miteinander verbunden.

Wesentliche Ursache für die überproportional starke energetische Absenkung der doppelionisierten Zustände im CN^- -Anion im Vergleich zum neutralen CO -Molekül ist offensichtlich die drastische Reduktion der Coulomb-Abstoßung zwischen den beiden Lochladungen auf Grund der Erniedrigung der positiven Überschussladung um eine Einheit bei Übergang von CO^{2+} zu CN^+ . Wie schon bei den schwach gebundenen Clustern und aus-

gedehnten Kettenmolekülen stellt somit die elektrostatische Wechselwirkung in den potentiellen Zerfallskanälen einen ganz entscheidenden Einflussfaktor für den elektronischen Zerfall der Inner-Valenz-ionisierten Zustände dar. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Erfüllung der energetischen Voraussetzungen für einen elektronischen Zerfall der Inner-Valenz-ionisierten Zustände des CN^- -Anions in erster Linie aus der niedrigen positiven Überschussladung in den kationischen Zerfallskanälen resultiert. Die am konkreten Beispiel des CN^- -Anions gewonnenen Einsichten können also leicht auf weitere anionische Systeme übertragen werden.

6.2 Ein effizienter elektronischer Zerfall im Inner-Valenz-ionisierten CN^- -Anion

Nach erfolgtem Nachweis der energetischen Voraussetzungen für einen elektronischen Zerfall des CN^- -Anions nach Inner-Valenz-Ionisierung— die entsprechenden ionisierten Zustände wurden eindeutig als elektronische Resonanzen identifiziert— stellt sich natürlich als nächstes die Frage nach der Effizienz des Zerfallsprozesses. Diese wird durch die Stärke der Kopplungen zwischen dem jeweiligen Inner-Valenz-ionisierten Ausgangszustand und den energetisch verfügbaren doppelionisierten Zerfallskanälen bestimmt. Nimmt man den im Rahmen eines Photoionisierungsprozesses am stärksten popultierten Inner-Valenz-ionisierten Zustand als Ausgangspunkt, so stehen energetisch insgesamt 8 doppelionisierte CN^+ -Zerfallskanäle zur Verfügung (siehe Abb. 6.1).

Für eine effiziente Kopplung zwischen den am Zerfallsprozess beteiligten Zuständen spricht vor allem die räumliche Kompaktheit des zweiatomigen, stark kovalent gebundenen CN^- -Systems. Diese Kompaktheit äußert sich in der räumlichen Nähe der Lochkonfigurationen von Ausgangs- und Endzuständen des elektronischen Zerfallsprozesses. In Analogie zur Situation beim Auger-Zerfall Core-ionisierter Zustände sind somit für die Inner-Valenz-ionisierten Zustände des CN^- -Anions äußerst günstige Voraussetzungen für einen effizienten Kopplungsmechanismus gegeben. Bei einem Auger-Zerfall tragen auf Grund der extrem starken Lokalisierung des Core-Loch-Zustands nur doppelionisierte Zerfallskanäle zur Kopplung bei, die signifikante Loch-Komponenten am atomaren Zentrum des Core-Lochs besitzen. Da der Inner-Valenz-ionisierte 3σ -Loch-Zustand im CN^- -Anion im Vergleich zu einem Core-Loch weniger stark lokalisiert ist, erwartet man eine effiziente Kopplung an alle doppelionisierten Zerfallskanäle mit Loch-Komponenten im räumlichen Bereich des Inner-Valenz-Lochzustands. Der resultierende elektronische Zerfallsmechanismus des Inner-Valenz-ionisierten Zustands hat also im Vergleich zur ausgeprägt *atomaren* Natur des Auger-Zerfalls von Core-Löchern stärker *molekularen* Charakter.

Eine zusätzliche Untermauerung der Vorhersage eines effizienten molekularen elektronischen Zerfalls im CN^- -Anion erfordert die verlässliche Abschätzung der Lebensdauern

der Inner-Valenz-ionisierten Zustände. Diese Analyse wird durch die ausgeprägten elektronischen Korrelationseffekte zwischen den relativ dicht liegenden Inner-Valenz-ionisierten Zuständen erschwert. Der resultierende starke *breakdown* im berechneten Ionisierungsspektrum des CN^- -Anions mit einer Vielzahl populierter Endzustände (siehe Abb. 6.1) verhindert eine direkte Abschätzung der Lebensdauern aus berechneten „Zerfallsverteilungen“ analog zum erfolgreichen Vorgehen bei den schwach gebundenen Molekülclustern. Eine eindeutige Klassifizierung der Satellitenlinien niedriger spektraler Intensität zu den einzelnen Zerfalls- und elektronischen Anregungsprozessen ist nicht möglich. Die im Fall der van-der-Waals-Cluster (Ne_n , NeAr , NeCO) erfolgreich durchgeführte störungstheoretische Berechnung der Lebensdauern aus den relevanten Kopplungsmatrixelementen (siehe Kapitel 4.1) scheitert im CN^- -Anion ebenfalls an den starken elektronischen Korrelationswechselwirkungen zwischen den Inner-Valenz-ionisierten Zuständen. Die bei der Analyse der Kopplungsmatrixelemente vorausgesetzte näherungsweise Darstellbarkeit der Inner-Valenz-ionisierten Zustände als $1h$ -Konfigurationen ist im CN^- -Anion nicht gegeben, da alle Zustände erhebliche $2h1p$ -Beimischungen besitzen. Eine Abschätzung der Lebensdauern mit den bisher erfolgreich eingesetzten Methoden scheitert somit im Fall des CN^- -Anions. Abhilfe schaffen hier jedoch von R. Santra im Rahmen einer engen Kooperation durchgeführte CAP-CI-Rechnungen [221]. Das CAP-CI-Verfahren erlaubt die direkte Bestimmung der Lebensdauern elektronischer Resonanzzustände unter Berücksichtigung elektronischer Korrelationseffekte. Als Konfigurationsraum der dem Verfahren zugrunde liegenden CI-Rechnung wurde der Raum der $1h$ - und $2h1p$ -Konfigurationen des CN^- -Anions verwendet. Für die im Rahmen eines Photoionisierungsexperiments am stärksten populierten Inner-Valenz-ionisierten Zustände des CN^- -Anions ergeben die CAP-CI-Rechnungen Lebensdauern im Bereich von 5–20 fs. Diese Resultate belegen eindeutig den vorhergesagten effizienten elektronischen Zerfall der Inner-Valenz-ionisierten Zustände des CN^- -Anions. Die Zeitskala des elektronischen Zerfalls ist vergleichbar derjenigen des ICD-Prozesses in den schwach gebundenen Atom- und Molekülclustern (siehe Kapitel 3 und 4). Mit den hier vorgestellten Resultaten konnte erstmals der Nachweis eines effizienten elektronischen Zerfalls nach Inner-Valenz-Ionisierung eines kleinen molekularen Anions erbracht werden.

Zusätzliche Einblicke in die aus einer Inner-Valenz-Ionisierung des CN^- -Anions resultierende komplexe elektronische Situation ermöglicht die Betrachtung der Potentialflächen der am elektronischen Zerfallsprozess beteiligten Zustände in Abbildung 6.3. Zur Bestimmung der relevanten CN^* - bzw. CN^+ -Potentialflächen wurden ausgehend von der Grundzustandspotentialfläche des CN^- -Anions für Kernabstände im Bereich von 0.9–1.8 Å die mittels ADC-Verfahren berechneten Ionisierungs- bzw. Doppelionisierungspotentiale aufgetragen. Die für einen elektronischen Zerfall der Inner-Valenz-ionisierten CN^* -Zustände verfügbaren CN^+ -Zustände mit Löchern im äußeren Valenzbereich lassen sich sehr gut als Linearkombinationen von $2h$ -Konfigurationen beschreiben. Aus der Verbindung (Interpolation) der für die einzelnen Kernabstände berechneten Zustände mit gleicher $2h$ -Zusammensetzung erhält man entsprechend die einzelnen CN^+ -Potentialflächen. Es zeigt

sich, dass die derart berechneten CN^+ -Potentialflächen in guter Übereinstimmung mit existierenden *ab-initio* Literaturdaten sind [224]. Allerdings liegen nur für einen Teil der ermittelten Potentialflächen Literaturdaten vor. Deutlich komplexer ist die Situation bei den hier erstmals berechneten Inner-Valenz-ionisierten CN^* -Zuständen. Auf Grund der hohen Zustandsdichte und starken elektronischen Korrelationseffekte zwischen den Zuständen lässt sich die überwiegende Mehrheit der für die einzelnen Kernabstände berechneten CN^* -Zustandsverteilungen nicht eindeutig zu Potentialflächen zuordnen. Die berechneten Zustandsverteilungen für die einzelnen Kernabstände sind deshalb in Abb. 6.3 als nicht verbundene Kreise gezeichnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nur Zustände mit $1h$ -Konfigurationsbeitrag ($3\sigma^{-1}$) $> 1\%$ berücksichtigt; die Zustände mit $3\sigma^{-1}$ -Anteil $> 10\%$ sind hervorgehoben. Eine zusätzliche Motivation für diese Darstellungsweise ergibt sich aus der Tatsache, dass die Inner-Valenz-ionisierten CN^* -Zustände bei einer Photoionisierung des CN^- -Anions unter *sudden-approximation*-Bedingungen entsprechend der Größe ihres $3\sigma^{-1}$ -Anteils populiert werden (siehe Kapitel 2.1).

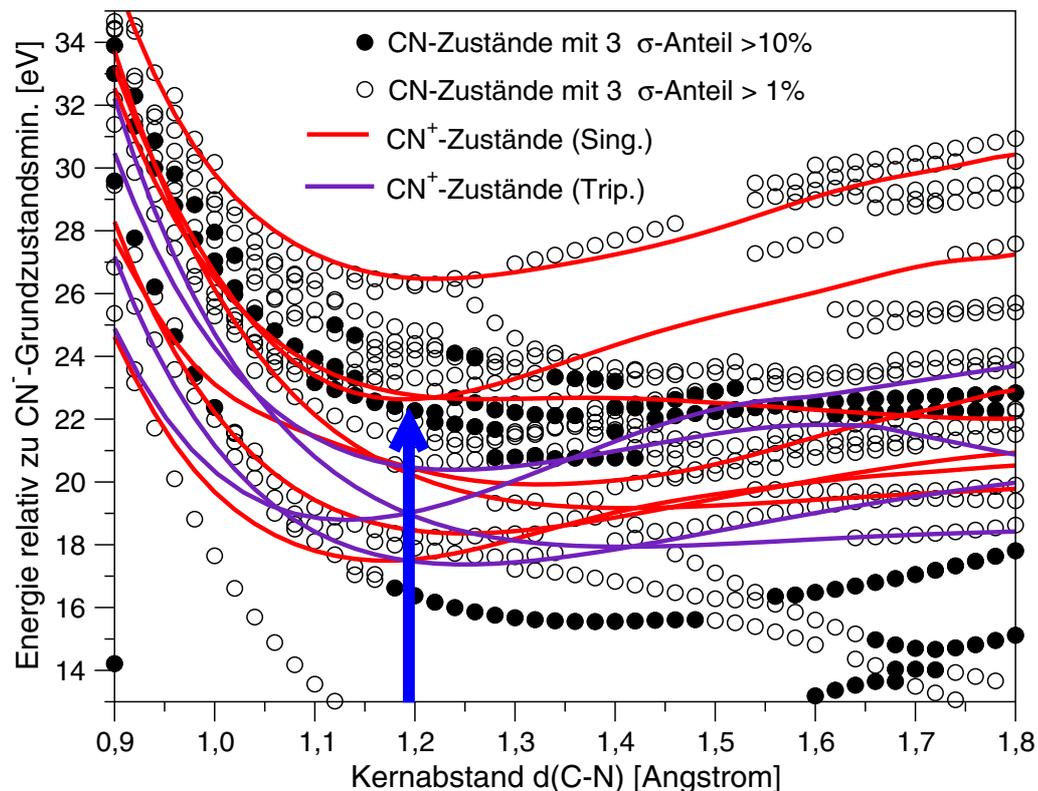


Abbildung 6.3: CN^* -Zustandsverteilungen und CN^+ -Potentialflächen im Energiebereich der Inner-Valenz-ionisierten Zustände des CN^- -Anions. Der Pfeil symbolisiert den Übergang höchster spektraler Intensität bei einer Photoionisierung ausgehend vom Grundzustandsminimum des CN^- -Anions.

Aus den berechneten Potentialflächen bzw. abstandsabhängigen Zustandsverteilungen lässt sich ein qualitatives Bild des elektronischen Zerfalls nach Inner-Valenz-Ionisierung des CN^- -Anions gewinnen. Ausgehend vom Grundzustandsminimum der CN^- -Potentialfläche bei einem Kernabstand von ca. 1.19 \AA werden die Inner-Valenz-ionisierten CN^* -Zustände durch Photoionisierung entsprechend ihrem $1h$ -Konfigurationsanteil populierte. Die für einen Kernabstand von 1.19 \AA ermittelten äußerst kurzen Lebensdauern der am stärksten populierten CN^* -Zustände im Bereich von 5–20 fs führen zu einem sehr schnellen elektronischen Zerfall in die energetisch tiefer liegenden CN^+ -Zustände. Die im Vergleich zu charakteristischen Kerndynamik-Prozessen schnelle Zeitskala des elektronischen Zerfalls sollte dabei eine Dissoziation des hochangeregten CN^* -Systems entlang der wahrscheinlich überwiegend schwach gebundenen bzw. leicht repulsiven CN^* -Potentialflächen weitgehend ausschließen. Abgesehen davon bleibt der elektronische Resonanzcharakter der meisten Inner-Valenz-ionisierten CN^* -Zustände auch bei größeren Kernabständen erhalten. Interessanterweise besitzen praktisch alle energetisch als Zerfallskanäle verfügbaren CN^+ -Zustände im Bereich um das CN^- -Grundzustandsminimum ausgeprägte Potentialminima mit Dissoziationsbarrieren von mehreren Elektronvolt. Der elektronische Zerfall der Inner-Valenz-ionisierten CN^* -Zustände führt also mit hoher Wahrscheinlichkeit zur Population gebundener Schwingungszustände der CN^+ -Potentialflächen.

6.3 Einfluss einer „chemischen Umgebung“ auf den elektronischen Zerfall im Inner-Valenz-ionisierten CN^- -Anion

Auf Grund seiner negativen Überschussladung liegt das CN^- -Anion— abgesehen von einer gezielten Erzeugung in der Gasphase— in der Regel nicht isoliert, sondern in komplexierter Form vor. Mögliche Komplexierungsformen sind die Kombination mit einem positiv geladenen Gegenion (z.B. Na^+) zu einem Ionenpaar ($\text{NaCN}_{(g)}$) bzw. Ionenkristall ($\text{NaCN}_{(s)}$), oder die formale Einbettung in ein kovalent gebundenes molekulares System (z.B. HCN).

Nachdem in den vorangegangenen Abschnitten der Nachweis eines effizienten elektronischen Zerfalls des isolierten Inner-Valenz-ionisierten CN^- -Anions erbracht wurde, stellt sich nun die Frage ob und wie dieser elektronische Zerfall von der Anwesenheit einer „chemischen Umgebung“ beeinflusst wird. Die Verfügbarkeit offener Zerfallskanäle für die Inner-Valenz-ionisierten CN^* -Zustände im isolierten CN^- -Anion beruht wesentlich auf der reduzierten Coulomb-Abstoßung in den doppelionisierten CN^+ -Zuständen des Systems. Da diese reduzierte Coulomb-Abstoßung in den Zerfallskanälen letztlich eine direkte Konsequenz der negativen Überschussladung im CN^- -Ausgangssystem ist, sollte jede durch

Wechselwirkung mit einer „chemischen Umgebung“ verursachte Kompensation dieser Überschussladung einen erheblichen Einfluss auf die energetischen Voraussetzungen des Zerfallsprozesses haben. Diese Annahme soll im folgenden an Hand einer Analyse der energetischen Situation im ionischen Gasphasenkomplex $\text{NaCN}_{(g)}$, im Ionenkristall $\text{NaCN}_{(s)}$, sowie im HCN -Molekül überprüft werden. Die Grundzustandsstrukturen der Systeme sind in Abb. 6.4 zusammengestellt.

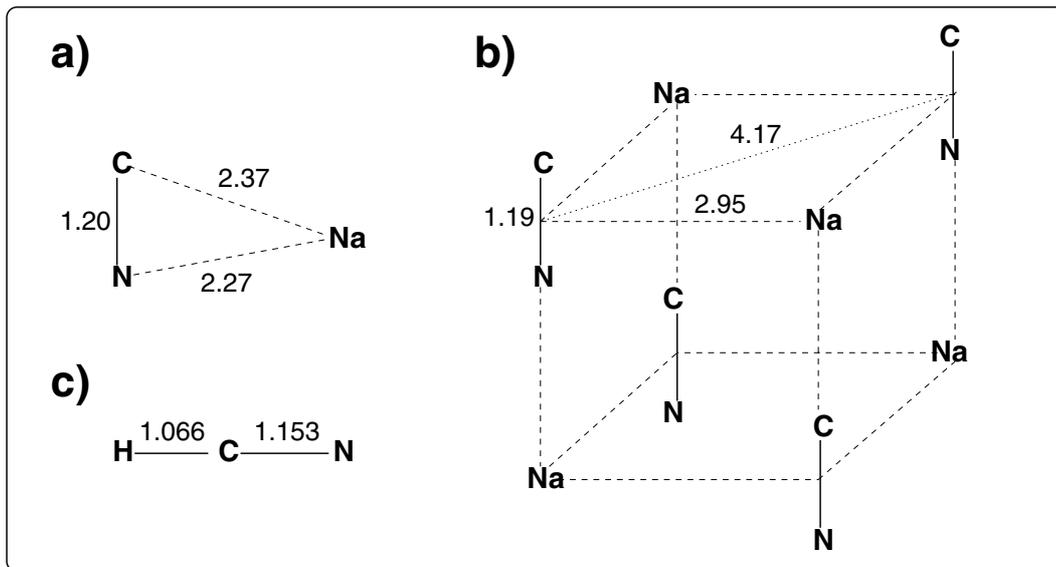


Abbildung 6.4: a) Grundzustandsstruktur des $\text{NaCN}_{(g)}$ -Moleküls [225]; b) Struktur des $\text{NaCN}_{(s)}$ -Kristalls mit NaCl -Gittertyp (die hohe Symmetrie des Kristallgitters resultiert aus der (nahezu) ungehinderten Rotation der CN^- -Ionen bei Raumtemperatur) [223]; c) Grundzustandsstruktur des HCN -Moleküls [226] (alle Abstände in Å).

Der ionische Gasphasenkomplex $\text{Na}^+\text{CN}_{(g)}^-$ liegt am globalen Minimum der Grundzustandspotentialfläche in einer T-förmigen Kernanordnung vor. Die Aktivierungsbarrieren einer Rotation des Na^+ -Ions um die CN^- -Achse in eine lineare NaCN - bzw. NaNC -Anordnung sind mit ca. 10 kJ/mol allerdings sehr gering [225]. Im Festkörper-Zustand liegt NaCN als Ionenkristall mit kubischem NaCl -Gittertyp vor. Bei Raumtemperatur findet eine nahezu freie Rotation der CN^- -Anionen um ihren Schwerpunkt statt [223]. Das kovalent gebundene HCN -Molekül schließlich besitzt eine lineare Kernanordnung mit $C_{\infty v}$ -Symmetrie [227].

Der Vergleich der energetischen Voraussetzungen für einen elektronischen Zerfall nach Inner-Valenz-Ionisierung in den Systemen $\text{NaCN}_{(g)}$, $\text{NaCN}_{(s)}$ und HCN mit der Situation im freien CN^- -Anion erfolgt an Hand der berechneten Ionisierungsspektren und Doppelionisierungspotentiale. Abbildung 6.5 zeigt die Ionisierungsspektren und energetischen Lagen der Doppelionisierungsschwelle für die einzelnen Systeme.

Die Komplexierung des freien CN^- -Anions mit dem Na^+ -Kation zum $\text{NaCN}_{(g)}$ -System resultiert in einer drastischen Verschiebung sowohl der energetischen Lage der ionisier-

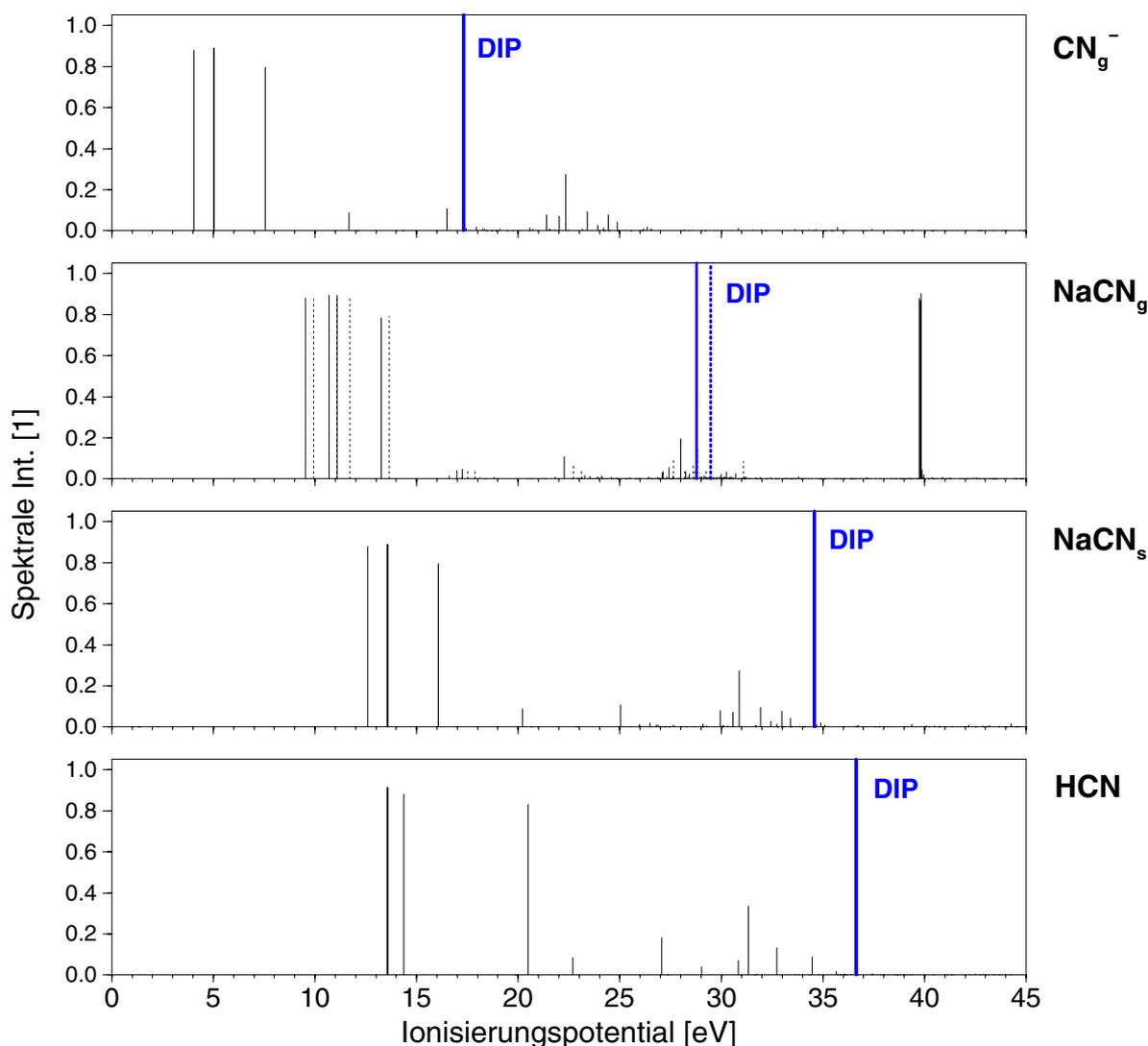


Abbildung 6.5: Berechnete Ionisierungsspektren (ADC(3)/1p-GF) und Doppelionisierungsschwellen (ADC(2)/2p-GF) der Systeme $\text{NaCN}_{(g)}$, $\text{NaCN}_{(s)}$ und HCN im Vergleich mit dem freien CN^- -Anion. Für das $\text{NaCN}_{(g)}$ -System sind zusätzlich zum Resultat der „vollen“ Rechnung die Ergebnisse eines Punktladungsmodells gezeigt, bei dem das Na^+ -Ion durch eine positive Punktladung ersetzt wurde. Im Fall des $\text{NaCN}_{(s)}$ -Systems wird das Ionengitter um ein herausgegriffenes CN^- -Anion entsprechend durch ein Punktladungsfeld simuliert.

ten Zustände ($\Delta E \approx 5.5$ eV), als auch der Doppelionisierungsschwelle ($\Delta E \approx 11.5$ eV) zu höheren Energien. Als Konsequenz der ionischen Natur der Wechselwirkung im NaCN -Komplex bleibt die für das freie CN^- -Anion charakteristische Linienstruktur im NaCN -Ionisierungsspektrum erhalten. Die Wechselwirkung des CN^- -Anions mit dem Na^+ -Kation äußert sich— abgesehen von der starken energetischen Verschiebung des Gesamt-Ionisierungsspektrums— in einer vergleichsweise geringen energetischen Aufspaltung des im freien CN^- -Anion entarteten 1π -Zustands. Auf Grund der positiven Ladung und ab-

geschlossenen Schalenstruktur findet sich das aus der Ionisierung der energetisch ebenfalls leicht aufgespaltenen atomaren $2p$ -Elektronen resultierende erste Ionisierungspotential des Na^+ -Ions im NaCN -Komplex bei einem vergleichsweise hohen Wert von ca. 40 eV. Die bei der Komplexierung des CN^- -Anions induzierte, im Vergleich zu den einfach ionisierten Zuständen etwas mehr als zweifach stärkere energetische Anhebung der Doppelionierungsschwelle, hat Auswirkungen auf die Natur der Inner-Valenz-ionisierten Zustände des komplexierten CN^- -Anions. Während sich die Inner-Valenz-ionisierten Zustände des freien CN^- -Anions energetisch im Zerfallskontinuum doppelionisierter Zustände befinden, liegt die Mehrheit der bei einer Photoionisierung populierte Inner-Valenz-ionisierte Zustände im NaCN -Komplex knapp unterhalb der Doppelionierungsschwelle. Ein elektronischer Zerfall ist für diese NaCN^+ -Zustände nicht mehr möglich.

Im folgenden soll die Situation im NaCN -Komplex etwas näher betrachtet werden. Als Ausgangspunkt dieser Analyse zeigt Abb. 6.6 das berechnete Valenz-Ionisierungsspektrum des NaCN -Komplexes zusammen mit den mittels $2h$ -Populationsanalyse in ihre räumlichen Lochladungsbeiträge zerlegten doppelionisierten Zustände. Wie bereits erwähnt, lassen sich die Übergänge im Ionisierungsspektrum des NaCN -Komplexes sehr schön in Beiträge des CN^- -Anions bzw. des Na^+ -Kations aufteilen. Zusätzlich zu den in Abb. 6.5 gezeigten CN^- - und $\text{Na}^+(2p)$ -Spektrallinien erkennt man in Abb. 6.6 eine Linienverteilung bei ca. 75 eV. Diese Linienverteilung resultiert aus der Ionisierung der atomaren $2s$ -Elektronen des Na^+ -Kations. Die Ionisierungspotentiale des komplexierten CN^- -Anions werden im NaCN -Komplex auf Grund der Anwesenheit des positiv geladenen Na^+ -Ions im Vergleich zum freien CN^- -Anions energetisch um ca. 5.5 eV angehoben. Dagegen erfahren die Ionisierungspotentiale des Na^+ -Ions im NaCN -Komplex auf Grund der Anwesenheit des negativ geladenen CN^- -Ions im Vergleich zum isolierten Na^+ -Kation ($\text{IP}(\text{Na}^+(2p)) \approx 48.93$ eV, $\text{IP}(\text{Na}^+(2s)) \approx 83.53$ eV) eine starke energetische Absenkung von ca. 8 eV. Die Ionisierungspotentiale des komplexierten Na^+ -Ions im NaCN -Komplex liegen damit relativ nahe bei den entsprechenden Werten für das neutrale Na-Atom ($\text{IP}(\text{Na}(2p)) \approx 41.34$ eV, $\text{IP}(\text{Na}(2s)) \approx 76.00$ eV). Beide spektralen Übergänge des Na^+ -Kations weisen im NaCN -Komplex deutliche Verbreiterungen in Form eines „Linienclustering“ auf. Dieses „Linienclustering“ ist ein klares Indiz für die Möglichkeit eines elektronischen Zerfalls der im isolierten Na^+ -Ion elektronisch stabilen dikationischen Endzustände einer Valenz-Ionisierung des Na^+ -Kations. Eine Erklärung für die wesentlich breitere Zerfallsverteilung des $\text{Na}^+(2s)$ -Übergangs ergibt sich aus der Analyse der verfügbaren Zerfallskanäle (siehe unten).

Die mittels $2h$ -Populationsanalyse detektierte ausgeprägte räumliche Lokalisierung der Lochladungsdichte erlaubt eine eindeutige Klassifizierung der doppelionisierten Zustände des NaCN -Komplexes (siehe Abb. 6.6). Während in den $\text{Na}^{-2}\text{CN}^-$ bzw. $\text{Na}(\text{CN})^{-2}$ -*one-site*-Zuständen beide Lochladungen am Na^+ - bzw. CN^- -Ion lokalisiert sind, befindet sich in den $\text{Na}^{-1}(\text{CN})^{-1}$ -*two-site*-Zuständen jeweils eine Lochladung an beiden ionischen Komponenten des NaCN -Komplexes. Da es sich bei den Komponenten des NaCN -Komplexes

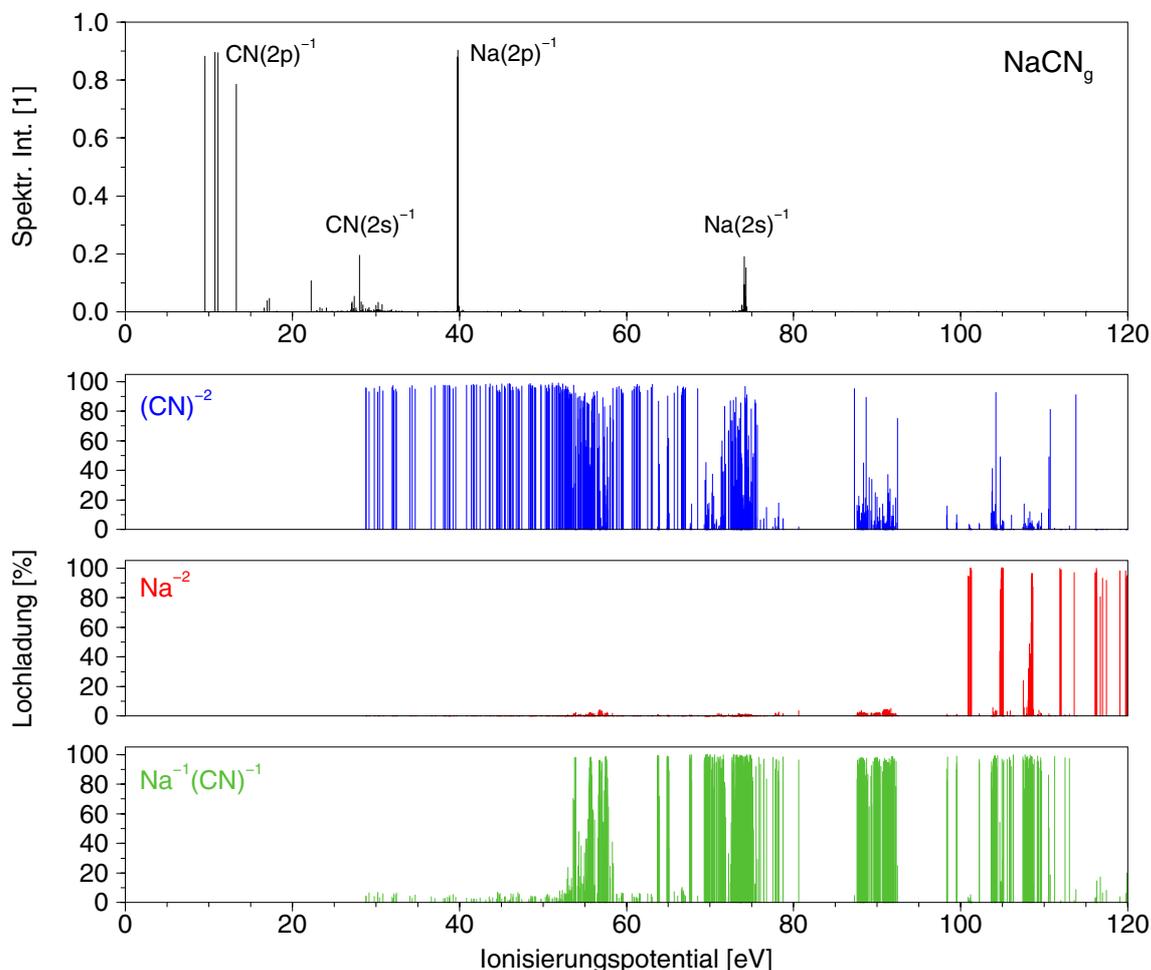
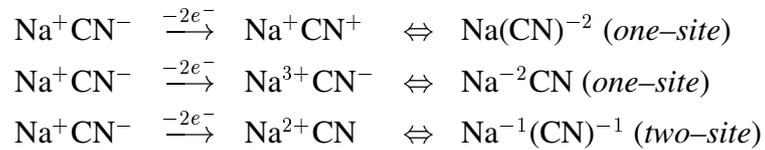


Abbildung 6.6: Valenz-Ionisierungsspektrum (ADC(3)/1p-GF) und Doppelionisierungspotentiale (ADC(2)/2p-GF) des $\text{NaCN}_{(g)}$ -Komplexes. Die Lochladungsdichte der berechneten doppelionisierten Zustände wurde mittels $2h$ -Poulationanalyse in ihre lokalen Komponenten an den CN^- - und Na^+ -Ionen zerlegt. Die Berechnungen erfolgten unter Verwendung des 6-311++G(2d,2p)-Basissatzes [48].

um Ionen handelt, muss der Begriff der „Lochladung“ in den doppelionisierten Zuständen sorgfältig vom Begriff der „tatsächlichen Ladung“ der Komponenten unterschieden werden. So resultiert die Entfernung von zwei Elektronen am CN^- -Anion in einem doppelionisierten Endzustand mit nur einer tatsächlichen positiven Ladung. In Bezug auf die Elektronendichteverteilung des negativ geladenen CN^- -Ausgangssystems wurden dabei jedoch zwei Löcher bzw. Lochladungen erzeugt. Die Ladungsverhältnisse der unterschiedlichen doppelionisierten Zustandstypen des NaCN -Komplexes sind in folgendem Schema zusammengefasst:



Im Energiebereich von der Doppelionisierungsschwelle bei ca. 28 eV bis zu einem Ionisierungspotential von ca. 52 eV besitzen alle doppelionisierten Zustände $\text{Na}(\text{CN})^{-2}$ -one-site-Charakter. Wie die doppelionisierten CN^+ -Zustände im isolierten CN^- -Anion leiten sich diese Na^+CN^+ -Zustände formal von einer Entfernung von zwei Elektronen am CN^- -Anion ab. Die Coulomb-Abstoßung der beiden benachbarten positiv geladenen Ionen ist verantwortlich für die beobachtete starke energetische Anhebung der doppelionisierten Na^+CN^+ -Zustände im Vergleich mit den entsprechenden CN^+ -Zuständen des isolierten CN^- -Anions. Da die ladungsneutralen Inner-Valenz-ionisierten CN^* -Zustände des freien CN^- -Anions durch die Anwesenheit des Na^+ -Ions im NaCN-Komplex weit weniger stark destabilisiert werden, verschiebt sich die relative Lage der ionisierten- und doppelionisierten Zustände so stark, dass ein elektronischer Zerfall der meisten Inner-Valenz-ionisierten Na^+CN^* -Zustände energetisch nicht mehr möglich ist. Das positiv geladene Na^+ -Ion stabilisiert somit im NaCN-Komplex die elektronischen CN^* -Resonanzen des isolierten CN^- -Systems durch eine energetische Destabilisierung der potentiellen doppelionisierten Zerfallskanäle.

Auf Grund der hohen Ionisierungsschwelle des bereits positiv geladenen Na^+ -Ions von ca. 40 eV treten die doppelionisierten Na^{2+}CN -Zustände mit $\text{Na}^{-1}(\text{CN})^{-1}$ -two-site-Charakter erst oberhalb einer Doppelionisierungsschwelle von ca. 52 eV auf. Zur Erzeugung der aus der formalen Entfernung von zwei Elektronen am Na^+ -Ion resultierenden $\text{Na}^{3+}\text{CN}^-$ -Zustände mit Na^{-2}CN -one-site-Charakter ist eine nochmals deutlich höhere Doppelionisierungsschwelle von ca. 102 eV zu überwinden.

Während der elektronische Zerfall der meisten Inner-Valenz-ionisierten Zustände des freien CN^- -Anions durch die Komplexierung mit dem Na^+ -Kation unterbunden wird, beobachtet man für die Valenz-ionisierten Zustände des Na^+ -Kations einen gegenteiligen Effekt. Die Valenz-ionisierten Zustände des isolierten Na^+ -Kations ($\text{IP}(\text{Na}^+(2p)) \approx 48.93$ eV, $\text{IP}(\text{Na}^+(2s)) \approx 83.53$ eV) sind auf Grund des hohen Doppelionisierungspotentials von mehr als 100 eV stabil gegenüber elektronischem Zerfall. Durch die Anwesenheit des CN^- -Anions ändert sich diese Situation im NaCN-Komplex grundlegend. So liegt der aus der Entfernung eines $\text{Na}(2p)$ -Elektrons resultierende Valenz-ionisierte Zustand des Na^+ -Ions ($\text{IP} \approx 40$ eV) energetisch im Zerfallskontinuum der doppelionisierten Na^+CN^+ -Zustände. Da in diesen $\text{Na}(\text{CN})^{-2}$ -one-site-Zerfallskanälen beide Lochladungen am CN^- -Ion lokalisiert sind, beinhaltet der elektronische Zerfall des aus der $\text{Na}(2p)$ -Ionisierung resultierenden $\text{Na}^{2+}\text{CN}^-$ -Systems einen *Elektrontransfer* vom CN^- zum Na^{2+} -Ion. Es handelt

sich also um eine ionische Variante des in Kapitel 4.4 am Beispiel des NeAr-Dimers eingeführten Elektrontransfer-vermittelten elektronischen Zerfallsmechanismus (ETMD). Die geringe Effizienz des ETMD-Prozesses bei relativ großen Kernabständen spiegelt sich in der geringen Breite der Zerfallsverteilung im berechneten Valenz-Ionisierungsspektrum des NaCN-Komplexes wieder. Für den elektronischen Zerfall des aus der Entfernung eines Na($2s$)-Elektrons resultierenden Valenz-ionisierten $\text{Na}^{2+}\text{CN}^-$ -Zustands ($\text{IP} \approx 75$ eV) stehen mit den doppelionisierten $\text{Na}^{2+}\text{CN}^*$ -Zuständen zusätzliche Zerfallskanäle offen. Die Lochladungsverteilung in den $\text{Na}^{-1}(\text{CN})^{-1}$ -*two-site*-Zerfallskanälen ermöglicht den elektronischen Zerfall des $\text{Na}^{2+}\text{CN}^-$ -Systems nach einer ionischen Variante des ICD-Mechanismus. Dabei findet ein *Energietransfer* vom Na^{2+} - zum CN^- -Ion statt. Die große Effizienz dieses ICD-Zerfallsmechanismus äußert sich in der breiten Zerfallsverteilung des $\text{Na}^+(2s^{-1})$ -Übergangs im Valenz-Ionisierungsspektrum des NaCN-Komplexes.

Beschränkt man die Analyse der energetischen Voraussetzungen eines elektronische Zerfalls im NaCN-Komplex auf die Betrachtung der Inner-Valenz-ionisierten Zustände des CN^- -Anions, so lassen sich die Verhältnisse in einem vereinfachten Modell darstellen. In dieser Modellrechnung wird das Na^+ -Ion durch eine positive Punktladung ersetzt; die tatsächliche Elektronendichteverteilung des Na^+ -Ions wird vernachlässigt. Die Wechselwirkung der für einen elektronischen Zerfall relevanten ionisierten bzw. doppelionisierten Zustände des CN^- -Anions mit dem Na^+ -Ion wird somit auf ihren elektrostatischen Anteil reduziert. Das Ergebnis dieser Modellrechnung ist in Abb. 6.5 im Vergleich mit dem Resultat der „vollen“ Rechnung gezeigt. Es zeigt sich, dass die im Rahmen der Modellrechnung ermittelten energetischen Lagen sowohl der ionisierten Zustände des CN^- -Anions ($\Delta E \approx +0.5$ eV) als auch der Doppelionisierungsschwelle ($\Delta E \approx +0.75$ eV) in guter Übereinstimmung mit den Resultaten der „vollen“ Rechnung sind. Die relative Lage der ionisierten Zustände des CN^- -Anions zur Doppelionisierungsschwelle verschiebt sich lediglich um ca 0.25 eV. Durch diese relativ geringe Verschiebung wird die korrekte Vorhersage der energetischen Voraussetzungen für einen elektronischen Zerfall der Inner-Valenz-ionisierten Zustände des CN^- -Anions nicht wesentlich beeinträchtigt. Es sei angemerkt, dass die im Rahmen der Modellrechnung beobachtete Verschiebung der Ionisierungspotentiale bzw. Doppelionisierungsschwelle zu höheren Energien im wesentlichen auf einen so genannten Basissatzdefekt zurückgeführt werden kann. Auf Grund der diskreten endlichen Natur des verwendeten Basissatzes bewirkt die Anwesenheit (Abwesenheit) der am Na^+ -Zentrum lokalisierten diffusen Basisfunktionen eine Stabilisierung (Destabilisierung) der am CN^- -Zentrum lokalisierten Zustände.

Nach der detaillierten Analyse der energetischen Voraussetzungen eines elektronischen Zerfalls im NaCN-Komplex soll im folgenden die Situation im NaCN-Festkörper studiert werden. Beschränkt man die Diskussion auf die Betrachtung der Inner-Valenz-ionisierten Zustände des CN^- -Anions, so kann der am NaCN-Komplex erfolgreich getestete Punktladungsansatz als Basis für die Modellierung des NaCN-Kristallgitters verwendet werden.

Entsprechend der Gitterstruktur des NaCN -Kristalls (siehe Abb. 6.4) wird das CN^- -Anion in das Zentrum eines oktaedrischen Feldes aus abwechselnd positiven und negativen Punktladungen positioniert. Dabei wird nur die erste Koordinationsschale explizit modelliert. Die „unendliche“ Ausdehnung des idealen Ionenkristalls wird durch eine Skalierung der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen dem CN^- -Zentrum und den Punktladungen mit der Madelung-Konstante ($\alpha=1.7676$) des NaCl -Kristallgitters berücksichtigt. Das Ergebnis der Modellrechnung ist in Abb. 6.5 dargestellt. Im Vergleich mit den Ergebnissen der Modellrechnung des NaCN -Komplexes findet im NaCN -Kristall eine Verschiebung sowohl der Inner-Valenz-ionisierten Zustände des CN^- -Anions ($\Delta E \approx +3$ eV) als auch der Doppelionisierungsschwelle ($\Delta E \approx +5.7$ eV) zu höheren Energien statt. Durch diese relative Verschiebung der energetischen Lage der Inner-Valenz-ionisierten Zustände des CN^- -Anions zur Doppelionisierungsschwelle werden erstere zusätzlich stabilisiert. Nahezu alle im Rahmen eines Photoionisierungsprozesses populierte CN^* -Zustände liegen im NaCN -Ionenkristall deutlich unterhalb der Doppelionisierungsschwelle. Die Zustände sind stabil gegenüber elektronischem Zerfall.

Als abschließendes Beispiel einer Modifikation der elektronischen Zerfallseigenschaften der Inner-Valenz-ionisierten Zustände des CN^- -Anions durch Einbindung in eine „chemische Umgebung“ soll das HCN -Molekül (siehe Abb. 6.4) studiert werden. Im Gegensatz zu den bisher betrachteten $\text{NaCN}_{(g)}$ - und $\text{NaCN}_{(s)}$ -Systemen mit ausgeprägt ionischer Bindung, liegt im HCN -Molekül eine polare kovalente Bindung zwischen dem C-Atom der CN-Gruppe und dem H-Atom vor. Das Valenz-Ionisierungsspektrum und die Doppelionisierungsschwelle des HCN -Moleküls sind in Abb. 6.5 gezeigt. Als Konsequenz der kovalenten Bindung des H-Atoms an ein freies Elektronenpaar des C-Atoms ändert sich im Ionisierungsspektrum des HCN -Moleküls gegenüber dem freien CN^- -Anion die energetische Reihenfolge der 1π - und 5σ -Übergänge. Interessanterweise findet sich im HCN -Molekül von allen betrachteten Systemen die weitaus größte energetische Verschiebung der Ionisierungspotentiale ($\Delta E \approx +9.5$ eV) und Doppelionisierungsschwelle ($\Delta E \approx +19.5$ eV) gegenüber dem freien CN^- -Anion zu höheren Energien. Die Inner-Valenz-ionisierten Zustände des HCN -Moleküls liegen damit energetisch alle deutlich unterhalb der Doppelionisierungsschwelle. Ein elektronischer Zerfall der $\text{HCN}^+(3\sigma^{-1})$ -Zustände findet nicht statt. Erklären lässt sich die gegenüber den entsprechenden Zuständen des freien CN^- -Anions starke energetische Verschiebung der ionisierten bzw. doppelionisierten Zustände des HCN -Moleküls aus der starken Polarität der kovalenten C-H-Bindung. Diese starke Polarität entzieht dem H-Atom als elektropositiverem Bindungspartner Elektronendichte. Die aus der Ionisierung bzw. Doppelionisierung des $\text{H}^{\delta+}(\text{CN})^{\delta-}$ -Systems resultierenden Zustände werden durch die destabilisierende Wechselwirkung zwischen der Lochladung an der CN-Gruppe und der positiven Überschussladung des dicht benachbarten $\text{H}^{\delta+}$ -Atoms erheblich destabilisiert. Die beobachtete starke energetische Anhebung der Zustände ist die Folge dieser destabilisierenden Wechselwirkung. Für eine detaillierte Analyse der elektronisch stabilen Zustände im inne-

ren Valenzbereich des HCN-Photoionisierungsspektrums sei auf die Studie von Wells und Lucchese verwiesen [227].

Der hier am Beispiel des CN^- -Systems aufgezeigte und analysierte elektronische Zerfall nach Inner-Valenz-Ionisierung anionischer Ausgangssysteme lässt sich leicht auf andere anionische Systeme übertragen. So konnten in einer *ab-initio* Studie von I. B. Müller die hier dargestellten Analysen auf größere anionische Systeme übertragen werden [189, 228]. Als Studienobjekte wurden kleine kettenförmige Fluor-substituierte Carbonsäuren und deren Anionen betrachtet. In diesen „ausgedehnten“ molekularen Systemen wird der elektronische Zerfall der Inner-Valenz-ionisierten Zustände sowohl durch die „Reduktion“ der Loch-Loch-Abstoßung in den positiv geladenen potentiellen Zerfallskanälen, als auch durch die in Kapitel 5 der vorliegenden Arbeit diskutierte Möglichkeit einer räumlichen Verteilung bzw. Delokalisierung der Endzustandslöcher beeinflusst. Die beobachtete drastische energetische Absenkung der Doppelionisierungsschwelle in den Fluor-substituierten Carbanionen eröffnet in einigen Fällen sogar den elektronischen Zerfall Valenz-ionisierter Zustände mit einem Loch in der äußeren Valenz.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die elektronischen Relaxationsprozesse Valenz-ionisierter Moleküle und schwach gebundener Cluster mit quantenchemischen *ab-initio* Verfahren untersucht. Ein zentrales Resultat dieser *ab-initio* Berechnungen ist der Nachweis eines neuartigen *elektronischen* Zerfallsprozesses für Inner-Valenz-ionisierte Zustände schwach gebundener Atom- und Molekülcluster. Das Auftreten eines effizienten elektronischen Zerfalls nach Inner-Valenz-Ionisierung wurde am Beispiel H-verbrückter Molekülcluster (z.B. $(\text{H}_2\text{O})_n$, $(\text{HF})_n$) und van-der-Waals-Cluster (z.B. Ne_n) aufgezeigt. Im Rahmen dieser Studien konnte der nicht-lokale *interatomare* bzw. *intermolekulare* Mechanismus des elektronischen Zerfalls im Detail aufgeklärt und analysiert werden.

Als essentielle Voraussetzung für die Relaxation eines angeregten Systemzustands durch elektronischen Zerfall muss die Überschussenergie dieses Ausgangszustands größer sein, als die zur Emission eines gebundenen Elektrons des angeregten Systems erforderliche Energie. Im speziellen Fall einer Betrachtung ionisierter Systeme ist diese Voraussetzung für Ausgangszustände, deren Ionisierungspotentiale energetisch über der Doppelionisierungsschwelle des elektronischen Grundzustands liegen gegeben. So relaxieren die aus der Entfernung eines stark gebundenen kernnahen Elektrons resultierenden Core-ionisierten Zustände atomarer und molekularer Systeme im Rahmen eines effizienten elektronischen Zerfallsprozesses (Auger-Zerfall). Die energetischen Voraussetzungen des Auger-Zerfalls sind im allgemeinen auf Grund der charakteristischen großen Separation der Bindungsenergien von Core- und Valenzelektronen erfüllt. Im Gegensatz zu den elektronisch hochangeregten Core-ionisierten Zuständen reicht die Überschussenergie der niederenergetischeren Valenz-ionisierten Zustände atomarer und kleiner molekularer Systeme nicht zur Emission eines gebundenen Elektrons aus. Entsprechend relaxieren die Valenz-ionisierten Systeme durch relativ langsame Photonemissions- und / oder Kerndynamik-Prozesse. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten *ab-initio* Studien zeigen allerdings, dass sich diese Situation bei der Betrachtung räumlich „ausgedehnter“ Systeme in drastischer Weise ändert. Als „ausgedehnte“ Systeme wurden zunächst schwach gebundene, aus atomaren bzw. kleinen molekularen Monomereinheiten aufgebaute Cluster betrachtet. Durch Vergleich der mittels effizienter Greensfunktionsverfahren berechneten energetischen Lagen der Valenz-ionisierten und doppelionisierten Clusterzustände konnte die Verfügbarkeit hinreichend nie-

derenergetischer doppelionisierter Endzustände für einen elektronischen Zerfall der Inner-Valenz-ionisierten Cluster eindeutig nachgewiesen werden. Die Analyse der räumlichen Verteilung der Lochladungsdichte in den energetisch verfügbaren doppelionisierten Zerfallskanälen zeigt eine ausgeprägte Lokalisierung der beiden Lochladungen an unterschiedlichen Monomereinheiten. Die reduzierte Coulomb-Abstoßung der räumlich verteilten Lochladungen führt zu einer drastischen Absenkung der Doppelionisierungsschwelle der Cluster gegenüber der Lage in den isolierten Monomereinheiten, und somit zur Öffnung der Zerfallskanäle für die Inner-Valenz-ionisierten Clusterzustände. Aus der unterschiedlichen räumlichen Verteilung der Lochladungen in den Inner-Valenz-ionisierten Ausgangszuständen—hier ist die Lochladung in der Regel an einem spezifischen Monomer lokalisiert— und den energetisch verfügbaren doppelionisierten Zerfallskanälen mit einer Verteilung der Lochladungen auf unterschiedliche Monomereinheiten, lässt sich unmittelbar auf einen nicht-lokalen Zerfallsmechanismus schließen. Im Gegensatz zur ausgeprägt *intraatomaren* Natur des Auger-Zerfalls Core-ionisierter Zustände ist für den elektronischen Zerfall der Inner-Valenz-ionisierten Clusterzustände eine *interatomare* bzw. *intermolekulare* Kopplung zwischen den schwach gebundenen Monomereinheiten zwingend erforderlich.

Nach Klärung der energetischen Voraussetzungen stellt sich die Frage nach der Effizienz des elektronischen Zerfalls bzw. der Lebensdauer der Inner-Valenz-ionisierten Resonanzzustände. Ein eindeutiges Indiz für das Auftreten eines äußerst effizienten elektronischen Zerfalls der Inner-Valenz-ionisierten Clusterzustände liefern bereits die mittels Einteilchen-Greensfunktionsverfahren berechneten Ionisierungsspektren kleiner H-verbrückter H₂O- und HF-Cluster. So beobachtet man im inneren Valenzbereich der Cluster-Ionisierungsspektren an Stelle der in den isolierten H₂O- und HF-Monomerspektren vorhandenen einzelnen Übergänge zwischen elektronischem Grundzustand und ionisierten Endzuständen das Auftreten charakteristischer Linienanhäufungen mit relativ hoher spektraler Dichte. Diese Linienanhäufungen lassen sich als diskretisierte Zerfallsverteilungen eines elektronischen Zerfalls der Inner-Valenz-ionisierten Endzustände des Photoionierungsprozesses interpretieren. Dabei muss die diskrete Natur der Zerfallsverteilungen als unmittelbare Folge einer Beschreibung der elektronischen Struktur der Resonanzzustände im Rahmen einer diskreten, endlichen Einteilchenbasis aus atomzentrierten Gaußfunktionen angesehen werden. Aus den ermittelten „Breiten“ der diskretisierten Zerfallsverteilungen konnten erstmals Lebensdauern der Inner-Valenz-ionisierten Clusterzustände im Größenbereich weniger Femtosekunden abgeschätzt werden. Eine unabhängige Bestätigung der aus den diskretisierten Zerfallsverteilungen abgeschätzten äußerst kurzen Lebensdauern Inner-Valenz-ionisierter Clusterzustände wurde von R. Santra unter Verwendung eines nicht-hermiteschen *ab-initio* Berechnungsverfahrens (CAP-CI) erbracht.

Wie lässt sich die beobachtete enorme Effizienz des nicht-lokalen elektronischen Zerfalls der Inner-Valenz-ionisierten Clusterzustände erklären? Zur Beantwortung dieser zentralen Fragestellung wurde die Wechselwirkung zwischen den im Rahmen eines Photoionisie-

rungsprozesses erzeugten Inner-Valenz-ionisierten Resonanzzuständen und den einzelnen energetisch verfügbaren, jeweils aus doppelionisiertem Zerfallskanal plus emittiertem Zerfallselektron bestehenden Kontinuumszuständen untersucht. Die Analyse der Zerfallsverteilungen in den berechneten Ionisierungsspektren ermöglicht einen ersten Einblick in die Natur der für den elektronischen Zerfallsprozess relevanten Kopplungen zwischen den lokalisierten Inner-Valenz-ionisierten Ausgangszuständen und den nicht-lokalen Kontinuumszuständen der Zerfallskanäle. Es zeigt sich, dass diese Kopplungen durch ausgeprägte elektronische Korrelationseffekte der am Zerfallsprozess beteiligten quasi-entarteten Zustände vermittelt werden. Das Ergebnis einer direkten Analyse der für die Effizienz der Kopplungen verantwortlichen Coulomb-Kopplungsmatrixelemente lässt sich in einem vereinfachten schematischen Bild des elektronischen Zerfallsprozesses zusammenfassen. Danach zerfällt ein Inner-Valenz-ionisierter Ausgangszustand mit lokalisierter Lochladung an einer spezifischen Monomereinheit des schwach gebundenen Clusters indem ein Elektron aus der äußeren Valenz des selben Monomers das Inner-Valenz-Loch „auffüllt“. Die dabei freiwerdende Überschussenergie wird im Rahmen eines effizienten *interatomaren* bzw. *intermolekularen* Kopplungsprozesses auf ein Nachbarmonomer transferiert, und induziert dort die Emission eines Elektrons aus der äußeren Valenz. Der resultierende doppelionisierte Endzustand des Zerfallsprozesses besitzt zwei an benachbarten Monomereinheiten lokalisierte Löcher in der äußeren Valenz. Für große Monomerabstände lässt sich die elektronische Wechselwirkung zwischen den schwach gebundenen Monomereinheiten auf Grund des dominierenden Beitrags des sog. direkten Kopplungsmatrixelements als *interatomarer* bzw. *intermolekularer Energietransfer* beschreiben. Der gesamte elektronische Zerfallsprozess wurde *Interatomic (Intermolecular) Coulombic Decay* (ICD) genannt. Ein ICD-analoger elektronischer Zerfallsprozess konnte auch für doppelionisierte Ausgangszustände schwach gebundener Cluster mit mindestens einem Inner-Valenz-Loch nachgewiesen werden. Die Lebensdauern dieser Valenz-doppelionisierten Resonanzzustände liegen ebenfalls im Größenbereich weniger Femtosekunden. Werden die Valenz-doppelionisierten Resonanzzustände im Rahmen des Auger-Zerfalls eines Core-ionisierten Ausgangszustands erzeugt, so ergibt sich die Möglichkeit einer elektronischen „Zerfallskaskade“. Dabei führt die Abfolge von *intraatomarem Auger-Zerfall* und *interatomarem* bzw. *intermolekularem ICD-Prozess* zur Population dreifach-ionisierter Endzustände mit räumlich verteilten Lochladungen. Die räumliche Verteilung der Lochladungen hat einen großen Einfluss auf das Fragmentierungsverhalten der ionisierten Cluster (Coulomb-Explosion).

Die am Beispiel H-verbrückter Molekülcluster erfolgte Analyse des elektronischen Zerfalls Inner-Valenz-ionisierter Zustände schwach gebundener Systeme wurde auf van-der-Waals-Cluster ausgeweitet. Als besonders geeignetes Studienobjekt wurden zunächst die aus atomaren Monomereinheiten aufgebauten Ne_n -Cluster gewählt. Die relativ einfachen elektronischen und geometrischen Strukturen der Ne_n -Cluster bieten günstige Voraussetzungen für eine quantitative Analyse des ICD-Prozesses im Rahmen eines störungstheoretischen Näherungsansatzes. Ein auf dem Wigner-Weisskopf-Formalismus basierendes Ver-

fahren zur Berechnung der Lebensdauern Inner-Valenz-ionisierter Clusterzustände aus den entsprechenden Kopplungsmatrixelementen konnte in enger Zusammenarbeit mit R. Santra implementiert werden. Im Gegensatz zum Ansatz einer Abschätzung der Lebensdauern aus den Zerfallsverteilungen der berechneten Ionisierungsspektren bzw. den mittels CAP-CI-Verfahren berechneten Zerfallsbreiten ermöglicht das störungstheoretische Verfahren einen direkten Zugang zu den individuellen Beiträgen der einzelnen doppelionisierten Zerfallskanäle zur gesamten Zerfallsbreite bzw. Lebensdauer der Inner-Valenz-ionisierten Zustände. Unter Verwendung des störungstheoretischen Verfahrens konnte die Größen- und Abstand-sabhängigkeit des ICD-Prozesses in Inner-Valenz-ionisierten Ne_n -Clustern in systematischer Weise studiert werden. Die Ergebnisse dieser Studie belegen u.a. die dominierende Rolle der unmittelbaren Nachbarmonomere für den elektronischen Zerfall eines lokalisierten Inner-Valenz-ionisierten Ausgangszustands. So konnte am Beispiel der kleinen Ne_n -Cluster gezeigt werden, dass bereits die Monomere der zweiten Koordinationsschale eines spezifischen Inner-Valenz-ionisierten Neon-Monomers nur noch vernachlässigbare Beiträge zur gesamten Zerfallsbreite liefern (Sättigungseffekt). Der aus der Notwendigkeit einer effizienten *interatomaren* Kopplung resultierende relativ „lokale“ Charakter des ICD-Prozesses ermöglicht eine Extrapolation der an kleinen Ne_n -Modellclustern gewonnenen Ergebnisse auf den kondensierten Materiezustand (Festkörper, Flüssigkeit). Die berechneten Lebensdauern der Inner-Valenz-ionisierten Zustände der Ne_n -Cluster liegen im Größenbereich zwischen hundert Femtosekunden im kleinen Ne_2 -System und wenigen Femtosekunden (ca. 1–10 fs) für Cluster mit mehr als 13 Monomereinheiten. Im Bereich der relativ langen Lebensdauern der Inner-Valenz-ionisierten Zustände kleiner Ne_n -Cluster (v.a. Ne_2) kann eine Kopplung des elektronischen Zerfalls mit Kerndynamik-Prozessen auftreten. Dieses „Wechselspiel“ zwischen elektronischem Zerfall und Kerndynamik wurde am Beispiel des Ne_2 -Clusters analysiert. Detaillierte Dynamik-Studien hierzu wurden von N. Moiseyev und S. Scheit durchgeführt.

Nach ausgiebiger Analyse des elektronischen Zerfalls Inner-Valenz-ionisierter Zustände in homogenen Ne_n -Clustern, wurden die entsprechenden Prozesse in schwach gebundenen Heteroclustern (NeAr , NeCO) studiert. Dabei zeigt sich, dass die Bindung des Neon-Atoms an ein atomares (Argon) bzw. molekulares (CO) Nachbarmonomer mit hinreichend niedrigen Ionisierungspotentialen— die Doppelionisierungsschwelle des Argon-Atoms bzw. CO-Moleküls liegt energetisch unter dem $\text{Ne}(2s^{-1})$ -Zustand— zur Eröffnung einer neuartigen elektronischen Zerfallsvariante ausgehend vom Inner-Valenz-ionisierten Neon-Atom führt. Im Gegensatz zu den ICD-Zerfallskanälen sind in den doppelionisierten Endzuständen dieser Zerfallsvariante beide Lochladungen am Argon- bzw. CO-Nachbarmonomer lokalisiert; das ursprünglich ionisierte Neon-Atom dagegen ist neutral. Eine Population dieser elektronischen Zerfallskanäle ist somit nur im Rahmen eines *interatomaren* bzw. *intermolekularen Elektrontransfers* möglich. Der als Elektrontransfer-vermittelter Zerfallsprozess (*Electron-transfer mediated decay* (ETMD)) bezeichnete elektronische Relaxationsprozess des Inner-Valenz-ionisierten Neon-Atoms lässt sich in einem vereinfachten Schema zusammenfas-

sen. Danach zerfällt der $\text{Ne}(2s^{-1})$ -Ausgangszustand mit lokalisierter Lochladung am Neon-Atom indem ein Elektron aus der äußeren Valenz des Nachbarmonomers (Argon bzw. CO) das ursprüngliche Inner-Valenz-Loch „auffüllt“ (Elektrontransferschritt); die dabei freiwerdende Überschussenergie wird zur Emission eines weiteren Elektrons aus der äußeren Valenz des Nachbarmonomers verwendet. Da die Effizienz des ETMD-Prozesses vom Ausmaß des Überlapps der am *interatomaren* bzw. *intermolekularen* Elektrontransfer beteiligten Einteilchenfunktionen (Molekülorbitale) abhängt, liefern die ETMD-Zerfallskanäle nur für relativ kurze Monomerabstände und geeignete Monomerorientierungen signifikante Beiträge zur gesamten, aus einer Überlagerung von ICD- und ETMD-Prozessen resultierenden Zerfallsbreite. Die Abstands- und Orientierungsabhängigkeit der ICD- und ETMD-Zerfallsvarianten wurde am Beispiel der NeAr- und NeCO-Systeme im Detail analysiert. Das Ergebnis dieser Analysen zeigt den elektronischen Zerfallsprozess als äußerst empfindliche „Sonde“ der *interatomaren* bzw. *intermolekularen* Wechselwirkung zwischen den am Zerfallsprozess beteiligten Monomereinheiten.

Der im Rahmen der vorliegenden Arbeit auf der Basis quantenchemischer *ab-initio* Studien erstmals vorhergesagte und im Detail analysierte elektronische Zerfallsprozess Inner-Valenz-ionisierter Zustände schwach gebundener Cluster wurde kürzlich im Rahmen von Synchrotron-Photoionisierungsexperimenten an Neon- und gemischten Neon/Argon-Clustern experimentell bestätigt. Am Beispiel des Ne_2 -Clusters konnte durch Koinzidenz-Detektion des niederenergetischen Zerfallselektrons mit den aus einer Fragmentierung der doppelionisierten Ne^+Ne^+ -Endzustände resultierenden Ne^+ -„Zerfallsprodukten“ ein eindeutiger experimenteller Nachweis des vorhergesagten ICD-Mechanismus geliefert werden.

In Ergänzung zu den Betrachtungen schwach gebundener Cluster konnte in der vorliegenden Arbeit ein effizienter elektronischer Zerfallsprozess auch für Valenz-ionisierte Zustände „ausgedehnter“ molekularer Systeme aufgezeigt werden. Als Beispiel wurde der elektronische Zerfall nach Inner-Valenz-Ionisierung Fluor-substituierter Cumulenon-Kettensysteme betrachtet. Die Inner-Valenz-ionisierten Zustände der substituierten Cumulenonsysteme mit lokalisierten Lochladungen an den O- bzw. F-Kettenenden zerfallen im Rahmen einer *intramolekularen* „Variante“ des ICD-Prozesses in nicht-lokale doppelionisierte Endzustände. Ermöglicht wird der *intramolekulare* elektronische Zerfall der lokalisierten Ausgangszustände durch die reduzierte Coulomb-Abstoßung der beiden räumlich verteilten bzw. delokalisierten Lochladungen in den doppelionisierten Zerfallskanälen des Kettensystems. Die enorme Effizienz des elektronischen Zerfalls— die Lebensdauern der Inner-Valenz-ionisierten Resonanzzustände liegen im Größenbereich weniger Femtosekunden— ist eine Folge der ausgeprägten *intramolekularen* Kopplungen der am Zerfallsprozess beteiligten Einteilchenzustände. Im niederenergetischeren Bereich elektronisch gebundener Valenz-ionisierter Zustände führt die ausgeprägte Kopplung lokalisierter Ausgangszustände an nicht-lokale quasi-entartete Systemzustände zum Auftreten effizienter Lochladungstransferprozesse. Im Rahmen dieser rein elektronischen Ladungstransferprozesse

findet eine räumliche Umverteilung der Lochladungen auf einer ultraschnellen Femtosekundenzeitskala statt. Die durch die Propagation der im Rahmen eines Ionisierungsprozesses erzeugten nicht-stationären Ausgangszustände (elektronische Wellenpakete) induzierten Ladungstransferprozesse wurden im Rahmen eines Wellenpaket-Propagationsformalismus im Detail analysiert.

Die Analyse Valenz-ionisierter Zustände molekularer Anionen schließt die Betrachtungen der elektronischen Relaxationsprozesse molekularer Systeme ab. Im Gegensatz zu den bisher diskutierten „ausgedehnten“ molekularen Systemen und schwach gebundenen Clustern basiert die in der vorliegenden Arbeit aufgezeigte Möglichkeit eines elektronischen Zerfalls nach Valenz-Ionisierung molekularer Anionen nicht auf einer räumlichen Verteilung der beiden Lochladungen in den doppelionisierten Endzuständen, sondern auf einer Reduktion der Nettoladung. So konnte im Rahmen einer exemplarischen Analyse des CN^- -Systems gezeigt werden, dass selbst Inner-Valenz-ionisierte Zustände sehr kleiner molekularer Anionen elektronisch zerfallen können. Der Grund für die Verfügbarkeit doppelionisierter Zerfallskanäle zeigt sich besonders deutlich im Rahmen eines Vergleichs des CN^- -Anions mit dem isoelektronischen neutralen CO-Molekül. Die im doppelionisierten CO-Molekül (Dikation) vorhandene ausgeprägte Coulomb-Abstoßung der innerhalb eines relativ kleinen räumlichen Bereichs lokalisierten zwei positiven Lochladungen wird im doppelionisierten CN^- -System (Kation) durch die Reduktion der Nettoladung um eine Einheit vollständig „abgeschaltet“. Es findet eine drastische energetische Absenkung der Doppelionisierungsschwelle unter die Inner-Valenz-ionisierten CN^- -Zustände statt. Der Einfluss der Ladungsverhältnisse (Elektrostatik) auf die energetischen Voraussetzungen eines elektronischen Zerfalls des Inner-Valenz-ionisierten CN^- -Systems wurde durch die Betrachtung unterschiedlich komplexierter CN^- -Anionen (CN^- , $\text{NaCN}_{(g)}$, $\text{NaCN}_{(s)}$, HCN) in systematischer Weise analysiert. Die Anwesenheit eines positiv geladenen bzw. positiv polarisierten Bindungspartners führt zu einer elektrostatischen Stabilisierung der Inner-Valenz-ionisierten CN^- -Zustände.

Anhang: Spinfreie Arbeitsgleichungen der $(1h + 2h1p)$ -Populationsanalyse

Im Zustandsraum der kationischen Zustände mit Gesamtspin $M_s = 1/2$ lässt sich die als normalisiert angenommene Wellenfunktion des n -ten kationischen Zustands nach Summation über die räumlichen Orbitale in Beiträge der $1h$ - und $2h1p$ -Konfigurationen entwickeln:

$$|\Psi_n^{N-1}\rangle = \sum_i A_i |\Phi_i\rangle + \sum_{r,i} A_{rii} |\Phi_{rii}\rangle + \sum_{r,i>j} \{A'_{rij} |\Phi'_{rij}\rangle + A''_{rij} |\Phi''_{rij}\rangle\} \quad (1)$$

Dabei ergeben sich die verwendeten Spineigenfunktionen entsprechend

$$\begin{aligned} |\Phi_i\rangle &= a_{\bar{i}} |\Phi_0\rangle \equiv |\Phi_{\bar{i}}\rangle \\ |\Phi_{rii}\rangle &= a_r^\dagger a_i a_{\bar{i}} |\Phi_0\rangle \equiv |\Phi_{ri\bar{i}}\rangle \\ |\Phi'_{rij}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (a_r^\dagger a_i a_{\bar{j}} - a_r^\dagger a_{\bar{i}} a_j) |\Phi_0\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (|\Phi_{ri\bar{j}}\rangle - |\Phi_{r\bar{i}j}\rangle) \\ |\Phi''_{rij}\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{6}} (2a_r^\dagger a_{\bar{i}} a_{\bar{j}} + a_r^\dagger a_i a_j + a_r^\dagger a_{\bar{i}} a_j) |\Phi_0\rangle \equiv -\frac{1}{\sqrt{6}} (2|\Phi_{r\bar{i}\bar{j}}\rangle + |\Phi_{ri\bar{j}}\rangle + |\Phi_{r\bar{i}j}\rangle). \end{aligned} \quad (2)$$

Hierbei steht die Anwesenheit (Abwesenheit) eines horizontalen Balkens über den räumlichen Orbitalen für Spin β (α).

Damit lässt sich Gleichung 1 umschreiben als

$$|\Psi_n^{N-1}\rangle = \sum_i A_i |\Phi_{\bar{i}}\rangle + \sum_{r,i} A_{rii} |\Phi_{ri\bar{i}}\rangle + \sum_{r,i>j} \{B_{rij} |\Phi_{ri\bar{j}}\rangle + C_{rij} |\Phi_{r\bar{i}j}\rangle + D_{rij} |\Phi_{r\bar{i}\bar{j}}\rangle\}, \quad (3)$$

wobei gilt:

$$\begin{aligned}
 B_{rij} &= -\frac{2}{\sqrt{6}}A''_{rij} \\
 C_{rij} &= -\left(\frac{A''_{rij}}{\sqrt{6}} - \frac{A'_{rij}}{\sqrt{2}}\right) \\
 D_{rij} &= -\left(\frac{A''_{rij}}{\sqrt{6}} + \frac{A'_{rij}}{\sqrt{2}}\right).
 \end{aligned} \tag{4}$$

Nach Umformung der Konfigurationsentwicklung des n -ten kationischen Zustands (siehe Gleichung 3.5) in Beiträge der räumlichen Orbitale, ergibt ein Vergleich mit Gleichung 3 folgende nicht verschwindende Koeffizienten:

$$\begin{aligned}
 x_{\bar{i}} &= A_i \\
 x_{r\bar{i}j} &= \begin{cases} C_{rij} & \text{for } i > j \\ A_{rii} & \text{for } i = j \end{cases} \\
 x_{r\bar{i}\bar{j}} &= \begin{cases} D_{rij} & \text{for } i > j \\ -A_{rii} & \text{for } i = j \end{cases} \\
 x_{\bar{i}\bar{j}} &= B_{rij}
 \end{aligned} \tag{5}$$

Damit lässt sich Gleichung 3.7 in die Beiträge der Spineigenfunktionen α bzw. β separieren. Für die Matrixelemente der Lochdichte mit Spin α Beiträgen resultieren folgende Ausdrücke:

$$\begin{aligned}
 \Delta_{ij}(i > j) &= \sum_{r,k} x_{r[j\bar{k}]}^* x_{r[i\bar{k}]} \\
 &= \sum_r \left\{ \sum_{\substack{k \\ (k < j)}} C_{rjk}^* C_{rik} - \sum_{\substack{k \\ (i > k > j)}} D_{rkj}^* C_{rik} + \sum_{\substack{k \\ (k > i)}} D_{rkj}^* D_{rki} - D_{rij}^* A_{rii} + A_{rjj}^* C_{rij} \right\}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta_{ii} &= \sum_{r,k} |x_{r[i\bar{k}]}|^2 \\
&= \sum_r \left\{ \sum_{\substack{k \\ (k < i)}} |C_{rik}|^2 + \sum_{\substack{k \\ (k > i)}} |D_{rki}|^2 + |A_{rii}|^2 \right\}
\end{aligned} \tag{6}$$

$$\begin{aligned}
\Delta_{ri} &= - \sum_j x_{r[i\bar{j}]}^* x_{\bar{j}} \\
&= - \sum_{\substack{j \\ (j < i)}} C_{rij}^* A_j + \sum_{\substack{j \\ (j > i)}} D_{rji}^* A_j - A_{rii}^* A_i
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta_{rs} (r \geq s) &= - \sum_{i > j} \{ x_{r[i\bar{j}]}^* x_{sij} + x_{r[\bar{i}j]}^* x_{s\bar{i}j} \} - \sum_i x_{r[i\bar{i}]}^* x_{sii} \\
&= - \sum_{i > j} \{ C_{rij}^* C_{sij} + D_{rji}^* D_{sij} \} - \sum_i A_{rii}^* A_{sii}
\end{aligned}$$

Die entsprechenden Lochdichtebeiträge der Spin β Komponenten lauten:

$$\begin{aligned}
\Delta_{\bar{i}\bar{j}} (i > j) &= x_{\bar{j}}^* x_{\bar{i}} + \sum_{\substack{r,k \\ (k \neq i,j)}} \left\{ x_{r[\bar{j}k]}^* x_{r[\bar{i}k]} + x_{r[\bar{j}\bar{k}]}^* x_{r[\bar{i}\bar{k}]} \right\} + \sum_r \left\{ x_{r[\bar{j}i]}^* x_{r[\bar{i}i]} + x_{r[\bar{j}j]}^* x_{r[\bar{i}j]} \right\} \\
&= A_j^* A_i + \sum_r \left\{ \sum_{\substack{k \\ (k < j)}} D_{rjk}^* D_{rik} - \sum_{\substack{k \\ (i > k > j)}} C_{rkj}^* D_{rik} + \sum_{\substack{k \\ (k > i)}} C_{rkj}^* C_{rki} \right. \\
&\quad \left. + \sum_k B_{r[\bar{j}k]}^* B_{r[\bar{i}k]} + C_{rij}^* A_{rii} - A_{rjj}^* D_{rij} \right\}
\end{aligned} \tag{7}$$

$$\begin{aligned}
\Delta_{\bar{i}} &= |x_{\bar{i}}|^2 + \sum_{\substack{r,k \\ (k \neq i)}} \left\{ |x_{r[\bar{i}k]}|^2 + |x_{\bar{r}[\bar{i}k]}|^2 \right\} + \sum_r |x_{r[\bar{i}i]}|^2 \\
&= |A_i|^2 + \sum_r \left\{ \sum_{\substack{k \\ (k < i)}} |D_{rik}|^2 + \sum_{\substack{k \\ (k > i)}} |C_{rki}|^2 + \sum_k |B_{r[ik]}|^2 + |A_{rii}|^2 \right\} \\
\Delta_{\bar{r}\bar{i}} &= - \sum_j x_{\bar{r}[\bar{i}j]}^* x_j = - \sum_j B_{r[ij]}^* A_j \\
\Delta_{\bar{r}\bar{s}} &= - \sum_{i>j} x_{\bar{r}[\bar{i}j]}^* x_{\bar{s}[\bar{i}j]} = - \sum_{i>j} B_{rij}^* B_{sij}
\end{aligned}$$

Nach Definition von

$$A'_{r\{ij\}} = \begin{cases} A'_{rij} & \text{for } i > j \\ 0 & \text{for } i = j \\ A'_{rji} & \text{for } i < j \end{cases} \quad (8)$$

ergeben sich die gesuchten Ausdrücke für die spinfreien Matrixelemente der Lochdichtematrix entsprechend

$$\begin{aligned}
\Delta_{ij}(i > j) &= A_j^* A_i + \sum_{r,k} \left\{ A'_{r\{jk\}}{}^* A'_{r\{ik\}} + A''_{r\{jk\}}{}^* A''_{r\{ik\}} \right\} + \sqrt{2} \sum_r \left\{ A'_{rij}{}^* A_{rii} + A_{rjj}^* A'_{rij} \right\} \\
\Delta_{ii} &= |A_i|^2 + \sum_{r,k} \left\{ |A'_{r\{ik\}}|^2 + |A''_{r\{ik\}}|^2 \right\} + 2 \sum_r |A_{rii}|^2 \\
&\hspace{15em} (9)
\end{aligned}$$

$$\Delta_{ri} = -A_{rii}^* A_i - \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_j \left(A'_{r\{ij\}}{}^* - \sqrt{3} A''_{r\{ij\}}{}^* \right) A_j$$

$$\Delta_{rs} = - \sum_{i>j} \left\{ A'_{rij}{}^* A'_{sij} + A''_{rij}{}^* A''_{sij} \right\} - \sum_i A_{rii}^* A_{sii}$$

Literaturverzeichnis

- [1] D. W. Turner, L. Baker, A. D. Baker and C. R. Bundle, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley, London (1970).
- [2] J. Berkowitz, *Photoabsorption, Photoionization, and Photoelectron Spectroscopy*, Academic Press, New York (1979).
- [3] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy*, Springer, Berlin (1998).
- [4] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Macmillan, New York (1982).
- [5] L. S. Cederbaum, W. Domcke, J. Schirmer, and W. von Niessen, *Adv. Chem. Phys.* **65**, 115 (1986).
- [6] T. Koopmans, *Physica* **1**, 104 (1933).
- [7] M. Thompson, M. D. Baker, A. Christie, and J. F. Tyson, *Auger Electron Spectroscopy*, Wiley, New York (1985).
- [8] L. V. Azaroff, *X-Ray Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York (1974).
- [9] E. E. Koch (ed.), *Handbook of Synchrotron Radiation, Vol. 1*, North-Holland, Amsterdam (1983).
- [10] L. S. Cederbaum, in *The Encyclopedia of Computational Chemistry*, edited by P. v. R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. A. Kollman, H. F. Schaefer, III, and P. R. Schreiner, Wiley, Chichester (1998).
- [11] H.-G. Weikert, H.-D. Meyer, L. S. Cederbaum, and F. Tarantelli, *J. Chem. Phys.* **104**, 7122 (1996).
- [12] A. Golod, M. Deleuze, and L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **110**, 6014 (1999).
- [13] H. Haberland (Editor), *Clusters of atoms and molecules I*, Springer, Berlin (1994).
- [14] A. W. Castleman, Jr. and K. H. Bowen, Jr., *J. Phys. Chem.* **100**, 12911 (1996).
- [15] J. Michl (ed.), *van der Waals Molecules II*, *Chem. Rev.* **94** (1994).
- [16] J. Michl (ed.), *van der Waals Molecules III*, *Chem. Rev.* **100** (2000).
- [17] L. S. Cederbaum, J. Zobeley, and F. Tarantelli, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4778 (1997).
- [18] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84**, 457 (1927).
- [19] A. L. Fetter, and J. D. Walecka, *Quantum Theory of Many-Particle Systems*, International Series in Pure and Applied Physics, edited by Leonard I. Schiff, McGraw-Hill, New York (1971).
- [20] J. Schirmer, *Phys. Rev. A* **43**, 4647 (1991).
- [21] F. Mertins and J. Schirmer, *Phys. Rev. A* **53**, 2140 (1996).
- [22] J. Schirmer, *Phys. Rev. A* **26**, 2395 (1982).
- [23] J. Schirmer, L. S. Cederbaum, and O. Walter, *Phys. Rev. A* **28**, 1237 (1983).

- [24] J. Schirmer and A. Barth, *Z. Phys. A* **317**, 267 (1984).
- [25] A. Tarantelli and L. S. Cederbaum, *Phys. Rev. A* **39**, 1656 (1989).
- [26] R. D. Mattuck, *A Guide to Feynman Diagrams in the Many-Body Problem, 2nd edition*, McGraw-Hill, New York (1976).
- [27] J. Schirmer, A. B. Trofimov, and G. Stelter, *J. Chem. Phys.* **109**, 4734 (1998).
- [28] A. Tarantelli and L. S. Cederbaum, *Phys. Rev. A* **39**, 1639 (1989).
- [29] A. Tarantelli and L. S. Cederbaum, *Phys. Rev. A* **46**, 81 (1992).
- [30] A. B. Trofimov, G. Stelter, and J. Schirmer, *J. Chem. Phys.* **111**, 9982 (1999).
- [31] F. J. Dyson, *Phys. Rev.* **75**, 486 (1949).
- [32] L. S. Cederbaum, W. Domcke, J. Schirmer, W. von Niessen, G. H. F. Diercksen, and W. P. Kraemer, *J. Chem. Phys.* **69**, 1591 (1978).
- [33] L. S. Cederbaum and W. Domcke, *Adv. Chem. Phys.* **36**, 205 (1977).
- [34] J. Schirmer and G. Angonoa, *J. Chem. Phys.* **91**, 1754 (1989).
- [35] E. R. Davidson, *J. Comp. Phys.* **17**, 87 (1975).
- [36] C. Lanczos, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **45**, 255 (1950).
- [37] F. Tarantelli, A. Sgamellotti, and L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **94**, 523 (1991).
- [38] G. H. Golub and C. F. van Loan, *Matrix Computations, 2nd edition*, John Hopkins University Press, Baltimore (1989).
- [39] B. N. Parlett, *The Symmetric Eigenvalue Problem*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs (1980).
- [40] J. K. Cullum and R. A. Willoughby, *Lanczos Algorithms for Large Symmetric Eigenvalue Computations*, Birkhäuser, Boston (1985).
- [41] H.-D. Meyer and S. Pal, *J. Chem. Phys.* **91**, 6195 (1989).
- [42] D. Neuhauser, *J. Chem. Phys.* **93**, 2611 (1990).
- [43] T. P. Grozdanov, V. A. Mandelshtam, and H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.* **103**, 7990 (1995).
- [44] V. A. Mandelshtam, T. P. Grozdanov, and H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.* **103**, 10074 (1995).
- [45] R. Chen and H. Guo, *J. Chem. Phys.* **105**, 1311 (1996).
- [46] R. Santra, J. Breidbach, J. Zobeley, and L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **112**, 9243 (2000).
- [47] *GAMESS-UK* is a package of ab-initio programs written by M. F. Guest, J. H. van Lenthe, J. Kendrick, K. Schoffel, and P. Sherwood, with contributions from R. D. Amos, R. J. Buenker, H. J. J. van Dam, M. Dupuis, N. C. Handy, I. H. Hillier, P. J. Knowles, V. Bonacic-Koutecky, W. von Niessen, R. J. Harrison, A. P. Rendell, V. R. Saunders, A. J. Stone, D. J. Tozer, and A. H. de Vries. The package is derived from the original *GAMESS* code due to M. Dupuis, D. Spangler and J. Wendoloski, NRCC Software Catalog, Vol 1, Program No. QC01 (1980).
- [48] Basis sets were obtained from the *Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set Database*, Version 5/22/02, as developed and distributed by the Molecular Science Computing Facility, Environmental and Molecular Sciences Laboratory which is part of the Pacific Northwest Laboratory, P.O. Box 999, Richland, Washington 99352, USA, and funded by the U.S. Department of Energy. The Pacific Northwest Laboratory is a multi-program laboratory operated by Battelle Memorial Institute for the U.S. Department of Energy under contract DE-AC06-76RLO 1830. Contact David Feller or Karen Schuchardt for further information.

- [49] H.-G. Weikert, *Einteilchen–Greensfunktion: Numerik und Anwendungen*, Dissertation, Universität Heidelberg (1993).
- [50] A. Golod, *Zum Zusammenbruch des Quasiteilchenbildes in $(H_2)_n$ - und C_nH_{2n+2} -Ketten; eine vorläufige Studie mit einem Band–Lanczos–Greensfunktionsalgorithmus*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg (1997).
- [51] F. O. Gottfried, *Entwicklung, Implementierung und Anwendung eines direkten Algorithmus zur Berechnung der Zweiteilchen–Greensfunktion*, Dissertation, Universität Heidelberg (1996).
- [52] T. Åberg, *Phys. Rev. A* **2**, 1726 (1970).
- [53] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [54] R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr., and R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **96**, 6796 (1992).
- [55] G. Angonoa, O. Walter, and J. Schirmer, *J. Chem. Phys.* **87**, 6789 (1987).
- [56] O. L. Polyansky, P. Jensen, and J. Tennyson, *J. Chem. Phys.* **101**, 7651 (1994).
- [57] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L. O. Werme, R. Manne, and Y. Baer, *ESCA– Applied to Free Molecules*, North–Holland, Amsterdam (1969).
- [58] H. Winick (ed.), *Synchrotron Radiation Sources*, World Scientific, Singapore (1994).
- [59] J. Andruszkow et al., *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3825 (2000).
- [60] G. Materlik and T. Tschentscher (eds.), *DESY Report TESLA FEL 2001–05*, DESY, Hamburg (2001).
- [61] H. Köppel, W. Domcke, and L. S. Cederbaum, *Adv. Chem. Phys.* **57**, 59 (1984).
- [62] F. Tarantelli, L. S. Cederbaum, and A. Sgamellotti, *J. Electr. Spectr. Relat. Phen.* **76**, 47 (1995).
- [63] F. Tarantelli and L. S. Cederbaum, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 649 (1993).
- [64] F. O. Gottfried, L. S. Cederbaum, and F. Tarantelli, *Phys. Rev. A* **53**, 2118 (1996).
- [65] T. D. Thomas, C. Miron, K. Wiesner, P. Morin, T. X. Carroll, and L. J. Saethre, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 223001 (2002).
- [66] C. Buth, R. Santra, and L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **119**, 10575 (2003).
- [67] J. Zobeley, L. S. Cederbaum, and F. Tarantelli, *J. Chem. Phys.* **108**, 9737 (1998).
- [68] J. Zobeley, L. S. Cederbaum, and F. Tarantelli, *J. Phys. Chem.* **103**, 11145 (1999).
- [69] R. Santra, L. S. Cederbaum, and H.-D. Meyer, *Chem. Phys. Lett.* **303**, 413 (1999).
- [70] R. Santra, J. Zobeley, L. S. Cederbaum, and F. Tarantelli, *J. Electr. Spectr. Relat. Phen.* **114–116**, 41 (2001).
- [71] Z. Bačić and R. E. Miller, *J. Phys. Chem.* **100**, 12945 (1996).
- [72] R. S. Berry, *Chem. Rev.* **93**, 2379 (1993).
- [73] J. Kim and K. S. Kim, *J. Chem. Phys.* **109**, 5886 (1998).
- [74] M. Losada and S. Leutwyler, *J. Chem. Phys.* **117**, 2003 (2002).
- [75] H. M. Lee, S. B. Suh, J. Y. Lee, P. Tarakeshwar, and K. S. Kim, *J. Chem. Phys.* **112**, 9759 (2000).
- [76] D. M. Upadhyay, M. K. Shukla, and P. C. Mishra, *Int. J. Quantum Chem.* **81**, 90 (2001).
- [77] R. Ludwig, *Angew. Chem.* **113**, 1856 (2001).
- [78] P. Wernet, D. Nordlund, U. Bergmann, M. Cavalleri, M. Odellius, H. Ogasawara, L. Å. Näslund, T. K. Hirsch, L. Ojamäe, P. Glatzel, L. G. M. Pettersson, and A. Nilsson, *Science* **304**, 995 (2004).

- [79] J. D. Smith, C. D. Cappa, K. R. Wilson, B. M. Messer, R. C. Cohen, and R. J. Saykally, *Science* **306**, 851 (2004).
- [80] K. Pfeilsticker, A. Lotter, C. Peters, and H. Bösch, *Science* **300**, 2078 (2003).
- [81] M. E. Dunn, E. K. Pokon, and G. C. Shields, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 2647 (2004).
- [82] V. Vaida, H. G. Kjaergaard, and K. J. Feierabend, *Int. Rev. Phys. Chem.* **22**, 203 (2003).
- [83] G. Scoles (ed.), *Atomic and Molecular Beam Methods, Vol.1*, Oxford University Press, Oxford (1988).
- [84] U. Buck, X. Gu, R. Krohne, M. Holein, C. Lauenstein, H. Linnartz, and A. Rudolph, *Z. Phys. D.* **20**, 177 (1991).
- [85] R. N. Barnett and U. Landman, *J. Phys. Chem.* **99**, 17305 (1995).
- [86] R. N. Barnett and U. Landman, *J. Phys. Chem. A* **101**, 164 (1997).
- [87] S. Tomoda and K. Kimura, *Chem. Phys.* **82**, 215 (1983).
- [88] H. Shiromaru, H. Shinohara, N. Washida, H.-S. Yoo, and K. Kimura, *Chem. Phys. Lett.* **141**, 7 (1987).
- [89] Y. N. Novakovskaya and N. F. Stepanov, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 3285 (1999).
- [90] P. P. Radi, P. Beaud, D. Franzke, H.-M. Frey, T. Gerber, B. Mischler, and A.-P. Tzannis, *J. Chem. Phys.* **111**, 512 (1999).
- [91] O. Björneholm, F. Federmann, S. Kakar, and T. Möller, *J. Chem. Phys.* **111**, 546 (1999).
- [92] C.-M. Liegener and R. Chen, *J. Chem. Phys.* **88**, 2618 (1988).
- [93] E. Honegger and S. Leutwyler, *J. Chem. Phys.* **88**, 2582 (1988).
- [94] K. S. Kim, B. J. Mhin, U.-S. Choi, and K. Lee, *J. Chem. Phys.* **97**, 6649 (1992).
- [95] S. J. Chakravorty and E. R. Davidson, *J. Phys. Chem.* **97**, 6373 (1993).
- [96] S. Scheiner, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **45**, 23 (1994).
- [97] W. Klopper, J. G. C. M. van Duijneveldt-van de Rijdt, and F. B. van Duijneveldt, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 2227 (2000).
- [98] P.-O. Åstrand, K. Ruud, K. V. Mikkelsen, and T. Helgaker, *J. Phys. Chem. A* **102**, 7686 (1998).
- [99] S. Tomoda, Y. Achiba, and K. Kimura, *Chem. Phys. Lett.* **87**, 197 (1982).
- [100] I. M. B. Nielsen, E. T. Seidl, and C. L. Janssen, *J. Chem. Phys.* **110**, 9435 (1999).
- [101] D. W. Michael, C. E. Dykstra, and J. M. Lisy, *J. Chem. Phys.* **81**, 5998 (1984).
- [102] S. C. Racine and E. R. Davidson, *J. Phys. Chem.* **97**, 6367 (1993).
- [103] A. Karpfen, A. Beyer, and P. Schuster, *Chem. Phys. Lett.* **102**, 289 (1983).
- [104] S.-Y. Liu, D. W. Michael, C. E. Dykstra, and J. M. Lisy, *J. Chem. Phys.* **84**, 5032 (1986).
- [105] C. Maerker, P. von R. Schleyer, K. R. Liedl, T.-K. Ha, M. Quack, and M. A. Suhm, *J. Comp. Chem.* **18**, 1695 (1997).
- [106] L. Rincón, R. Almeida, D. García-Aldea, and H. Diez y Riega, *J. Chem. Phys.* **114**, 5552 (2001).
- [107] T. R. Dyke, B. J. Howard, and W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **56**, 2442 (1972).
- [108] M. Quack and M. A. Suhm, *Theor. Chim. Acta* **93**, 61 (1996).
- [109] K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York (1979).
- [110] K. Kaufmann, W. Baumeister, and M. Jungen, *J. Phys. B* **22**, 2223 (1989).

- [111] C. Rovira, P. Constans, M.-H. Whangbo, and J. J. Novoa, *Int. J. Quantum Chem.* **52**, 177 (1994).
- [112] R. M. Minikis and J. H. Jensen, *Int. J. Quantum Chem.* **76**, 341 (2000).
- [113] V. F. Weisskopf and E. P. Wigner, *Z. Phys.* **63**, 54 (1930).
- [114] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, *Quantenmechanik, 2. Auflage*, Walter de Gruyter, Berlin (1999).
- [115] R. Santra, *Non-Hermitian Many-Particle Theory for Investigating Electronic Decay of Valence Holes in Clusters*, Dissertation, Universität Heidelberg (2001).
- [116] R. Santra and L. S. Cederbaum, *Phys. Rep.* **368**, 1 (2002).
- [117] R. Thissen, P. Lablanquie, R. I. Hall, M. Ukai, and K. Ito, *Eur. Phys. J. D* **4**, 335 (1998).
- [118] U. Hergenhahn, A. Kolmakov, O. Löffken, M. Riedler, A. R. B. de Castro, and T. Möller, *HASYLAB Annual Report* (1999).
- [119] U. Hergenhahn, A. Kolmakov, M. Riedler, A. R. B. de Castro, O. Löffken, and T. Möller, *Chem. Phys. Lett.* **351**, 235 (2002).
- [120] T. Förster, *Annal. Phys.* **6**, 55 (1948).
- [121] T. Renger, V. May, and O. Kühn, *Phys. Rep.* **343**, 137 (2001).
- [122] F. M. Penning, *Naturwissenschaften* **40**, 818 (1927).
- [123] W. H. Miller and H. Morgner, *J. Chem. Phys.* **67**, 4923 (1977).
- [124] P. E. Siska, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 337 (1993).
- [125] K. Ohno, H. Mutoh, and Y. Harada, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4555 (1983).
- [126] R. Santra and L. S. Cederbaum, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 153401 (2003).
- [127] G. Handke, F. Tarantelli, A. Tarantelli, and L. S. Cederbaum, *J. Electr. Spectr. Relat. Phen.* **75**, 109 (1995).
- [128] G. Handke, F. Tarantelli, A. Sgamellotti, and L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **104**, 9531 (1996).
- [129] R. Santra, J. Zobeley, and L. S. Cederbaum, *Phys. Rev. B* **64**, 245104 (2001).
- [130] R. Santra, J. Zobeley, L. S. Cederbaum, and N. Moiseyev, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4490 (2000).
- [131] N. Moiseyev, R. Santra, J. Zobeley, and L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **114**, 7351 (2001).
- [132] J. Zobeley, R. Santra, and L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **115**, 5076 (2001).
- [133] J. Zobeley and L. S. Cederbaum, to be published.
- [134] N. Moiseyev, *Physics Reports*, **302**, 211 (1998).
- [135] U. V. Riss and H.-D. Meyer, *J. Phys. B* **26**, 4503 (1993).
- [136] T. Sommerfeld, U. V. Riss, H.-D. Meyer, L. S. Cederbaum, B. Engels, and H. U. Suter, *J. Phys. B* **31**, 4107 (1998).
- [137] P. W. Langhoff, in *Electron-Molecule and Photon-Molecule Collisions*, edited by T. Rescigno, V. McKoy, and B. Schneider, Plenum, New York (1979).
- [138] A. U. Hazi, in *Electron-Molecule and Photon-Molecule Collisions*, edited by T. Rescigno, V. McKoy, and B. Schneider, Plenum, New York (1979).
- [139] V. Carravetta and H. Ågren, *Phys. Rev. A* **35**, 1022 (1987).
- [140] T. N. Rescigno, C. F. Bender, B. V. McKoy, and P. W. Langhoff, *J. Chem. Phys.* **68**, 970 (1978).
- [141] H. Ågren, *J. Chem. Phys.* **75**, 1267 (1981).

- [142] T. van Mourik, A. K. Wilson, and T. H. Dunning, Jr., *Mol. Phys.* **96**, 529 (1999).
- [143] J. Mášik, J. Urban, P. Mach, and I. Hubač, *Int. J. Quantum Chem.* **63**, 333 (1997).
- [144] S. Scheit, L. S. Cederbaum, and H.-D. Meyer, *J. Chem. Phys.* **118**, 2092 (2003).
- [145] S. Scheit, V. Averbukh, H.-D. Meyer, N. Moiseyev, R. Santra, T. Sommerfeld, J. Zobeley, and L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **121**, 8393 (2004).
- [146] T. Jahnke, A. Czasch, M. S. Schöffler, S. Schössler, A. Knapp, M. Kász, J. Titze, C. Wimmer, K. Kreidi, R. E. Grisenti, A. Staudte, O. Jagutzki, U. Hergenhahn, H. Schmidt-Böcking, and R. Dörner, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 163401 (2004).
- [147] F. Federmann, O. Björneholm, A. Beutler, and T. Möller, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1549 (1994).
- [148] M. R. Hoare, *Adv. Chem. Phys.* **40**, 49 (1979).
- [149] D. J. Wales and J. P. K. Doye, *J. Phys. Chem. A* **101**, 5111 (1997).
- [150] D. G. Henshaw, *Phys. Rev.* **111**, 1470 (1958).
- [151] F. Y. Naumkin and D. J. Wales, *Mol. Phys.* **93**, 633 (1998).
- [152] F. A. Gianturco and F. Sebastianelli, *Eur. Phys. J. D* **10**, 399 (2000).
- [153] A. Goldberg, I. Last, and T. F. George, *J. Chem. Phys.* **100**, 8277 (1994).
- [154] N. G. Gotts, P. G. Lethbridge, and A. J. Stace, *J. Chem. Phys.* **96**, 408 (1992).
- [155] G. Öhrwall, M. Tchapyguine, M. Lundwall, R. Feifel, H. Bergersen, T. Rander, A. Lindblad, J. Schulz, S. Peredkov, S. Barth, S. Marburger, U. Hergenhahn, S. Svensson, and O. Björneholm, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 173401 (2004).
- [156] S. M. Cybulski and R. R. Toczyłowski, *J. Chem. Phys.* **111**, 10520 (1999).
- [157] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **72**, 650 (1980).
- [158] A. D. McLean and G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **72**, 5639 (1980).
- [159] H. Kossmann, B. Krässig, V. Schmidt, and J. E. Hansen, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1620 (1987).
- [160] W. Koch and G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **203**, 205 (1993).
- [161] Z. Chen, I. Ben-Itzhak, C. D. Lin, W. Koch, G. Frenking, I. Gertner, and B. Rosner, *Phys. Rev. A* **49**, 3472 (1994).
- [162] C. Cachoncinlle, J. M. Pouvesle, G. Durand, and F. Spiegelmann, *J. Chem. Phys.* **96**, 6085 (1992).
- [163] K. C. Kulander and J. S. Dahler, *J. Phys. B* **8**, 460 (1975).
- [164] K. C. Kulander and J. S. Dahler, *J. Phys. B* **8**, 2679 (1975).
- [165] R. W. Randall, A. J. Cliffe, B. J. Howard, and A. R. W. McKellar, *Mol. Phys.* **79**, 1113 (1993).
- [166] K. A. Walker, T. Ogata, W. Jäger, M. C. L. Gerry, and I. Ozier, *J. Chem. Phys.* **106**, 7519 (1997).
- [167] A. R. W. McKellar and M. C. Chan, *Mol. Phys.* **93**, 253 (1998).
- [168] S. Antonova, A. P. Tsakotellis, A. Lin, and G. C. McBane, *J. Chem. Phys.* **110**, 11742 (1999).
- [169] R. Moszynski, T. Korona, P. E. S. Wormer, and A. van der Avoird, *J. Phys. Chem. A* **101**, 4690 (1997).
- [170] V. Subramanian, K. Chitra, D. Sivanesan, R. Amutha, and S. Sankar, *Chem. Phys. Lett.* **307**, 493 (1999).
- [171] G. C. McBane and S. M. Cybulski, *J. Chem. Phys.* **110**, 11734 (1999).
- [172] P. A. Hamilton, A. N. Hughes, and K. D. Sales, *J. Chem. Phys.* **99**, 436 (1993).
- [173] J. Mähnert, H. Baumgärtel, and K.-M. Weitzel, *J. Chem. Phys.* **107**, 6667 (1997).

- [174] P. Baltzer, M. Lundqvist, B. Wannberg, L. Karlsson, M. Larsson, M. A. Hayes, J. B. West, M. R. F. Siggel, A. C. Parr, and J. L. Dehmer, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **27**, 4915 (1994).
- [175] G. Öhrwall, S. Sundin, P. Baltzer, and J. Bozek, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32**, 463 (1999).
- [176] J. Schirmer, L. S. Cederbaum, W. Domcke, and W. von Niessen, *Chem. Phys.* **26**, 149 (1977).
- [177] P. W. Langhoff, S. R. Langhoff, T. N. Rescigno, J. Schirmer, L. S. Cederbaum, W. Domcke, and W. von Niessen, *Chem. Phys.* **58**, 71 (1981).
- [178] H. Ågren and R. Arneberg, *Phys. Scr.* **28**, 80 (1983).
- [179] M. Ehara and H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* **282**, 347 (1998).
- [180] M. A. Hayes and C. J. Noble, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **31**, 3609 (1998).
- [181] J. S. Muentzer, *J. Mol. Spectrosc.* **55**, 490 (1975).
- [182] A. M. Ferrari, P. Ugliengo, and E. Garrone, *J. Chem. Phys.* **105**, 4129 (1996).
- [183] H. W. Biester, M. J. Besnard, G. Dujardin, L. Hellner, E. E. Koch, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1277 (1987).
- [184] C. Brechignac, M. Broyer, Ph. Chauzac, G. Delacretaz, P. Labastie, and L. Wöste, *Chem. Phys. Lett.* **133**, 45 (1987).
- [185] S. Marburger, O. Kugeler, U. Hergenhahn, and T. Möller, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 203401 (2003).
- [186] S. Marburger, O. Kugler, and U. Hergenhahn, *BESSY-Highlights*, BESSY, Berlin (2003).
- [187] R. Dörner, V. Mergel, O. Jagutzki, L. Spielberger, J. Ullrich, R. Moshhammer, and H. Schmidt-Böcking, *Physics Reports* **330**, 95 (2000).
- [188] J. Zobeley, unpublished results.
- [189] I. B. Müller, J. Zobeley, and L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **117**, 1085 (2002).
- [190] J. Zobeley, R. Santra, and L. S. Cederbaum, unpublished manuscript (2001).
- [191] L. S. Cederbaum and J. Zobeley, *Chem. Phys. Lett.* **307**, 205 (1999).
- [192] J. Breidbach and L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **118**, 3983 (2003).
- [193] J. Jortner and M. Bixon (eds.), *Electron Transfer: From Isolated Molecules to Biomolecules*, *Adv. Chem. Phys.* **106, 107**, Wiley, New York (1999).
- [194] V. May and O. Kühn, *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim (2004).
- [195] J. Jortner and M. Ratner (eds.), *Molecular Electronics: Chemistry for the 21st Century*, Blackwell Scientific, Oxford (1997).
- [196] R. L. Carroll and C. B. Gorman, *Angew. Chem.* **114**, 4556 (2002).
- [197] R. E. Martin and F. Diederich, *Angew. Chem.* **111**, 1441 (1999).
- [198] A. J. Heeger, *Angew. Chem.* **113**, 2660 (2001).
- [199] E. W. Schlag, S. H. Lin, R. Weinkauff, and P. M. Rentzepis, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **95**, 1358 (1998).
- [200] R. K. Clayton, *Photosynthesis: Physical Mechanism and Chemical Pattern*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, U.K. (1980).
- [201] S. O. Kelley and J. K. Barton, *Science* **283**, 375 (1999).
- [202] T. Takada, K. Kawai, M. Fujitsuka, and T. Majima, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **101**, 14002 (2004).
- [203] S. Steenken, *Chem. Rev.* **89**, 503 (1989).
- [204] C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, R. C. Mucic, and J. J. Stofhoff, *Nature* **382**, 607 (1996).

- [205] R. Weinkauff, P. Schanen, D. Yang, S. Soukara, and E. W. Schlag, *J. Phys. Chem.* **99**, 11255 (1995).
- [206] R. Weinkauff, P. Schanen, A. Metsala, E. W. Schlag, M. Bürgle, and H. Kessler, *J. Phys. Chem.* **100**, 18567 (1996).
- [207] R. Weinkauff, E. W. Schlag, T. J. Martinez, and R. D. Levine, *J. Phys. Chem.* **101**, 7702 (1997).
- [208] F. Remaille, R. D. Levine, E. W. Schlag, and R. Weinkauff, *J. Phys. Chem. A* **103**, 10149 (1999).
- [209] F. C. Grozema, Y. A. Berlin, and L. D. A. Siebbeles, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 10903 (2000).
- [210] Y. A. Berlin, A. L. Burin, and M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 260 (2001).
- [211] M. Bixon, B. Giese, S. Wessely, T. Langenbacher, M. E. Michel-Beyerle, and J. Jortner, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **96**, 11713 (1999).
- [212] F. Remaille and R. D. Levine, *J. Chem. Phys.* **110**, 5089 (1999).
- [213] R. de Vivie-Riedle and K. Sundermann, *Appl. Phys. B* **71**, 285 (2000).
- [214] A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A* **104**, 5660 (2000).
- [215] H. Rabitz, R. de Vivie-Riedle, M. Motzkus, and K. Kompa, *Science* **288**, 824 (2000).
- [216] A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle, and G. Gerber, *Science* **282**, 919 (1998).
- [217] A. P. Scott and L. Radom, *Chem. Phys. Lett.* **200**, 15 (1992).
- [218] L. Farnell and L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 25 (1984).
- [219] R. D. Brown, P. D. Godfrey, M. J. Ball, S. Godfrey, D. McNaughton, M. Rodler, B. Kleibömer, and R. Champion, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 6534 (1986).
- [220] J. Zobeley, unpublished results.
- [221] R. Santra, J. Zobeley, and L. S. Cederbaum, *Chem. Phys. Lett.* **324**, 416 (2000).
- [222] J. Zobeley and L. S. Cederbaum, to be published.
- [223] H. Pulm, B. Marquardt, H.-J. Freund, R. Engelhardt, K. Seki, U. Karlsson, E. E. Koch, and W. von Niessen, *Chem. Phys.* **92**, 457 (1985).
- [224] D. M. Hirst, *Mol. Phys.* **82**, 359 (1994).
- [225] S. Petrie, *J. Phys. Chem.* **100**, 11581 (1996).
- [226] G. Winnewisser, A. G. Maki, and D. R. Johnson, *J. Mol. Spectrosc.* **39**, 149 (1971).
- [227] M. Wells and R. Lucchese, *Phys. Rev. A* **60**, 4519 (1999).
- [228] I. B. Müller, *Elektronischer Zerfall nach einer Valenzionisierung molekularer Anionen*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg (2001).

Publikationsliste

- /1/ L. S. Cederbaum, J. Zobeley und F. Tarantelli, *Giant intermolecular decay and fragmentation of clusters*, Phys. Rev. Lett. **79**, S. 4778–4781 (1997).
- /2/ J. Zobeley, L. S. Cederbaum und F. Tarantelli, *Highly excited electronic states of molecular clusters and their decay*, J. Chem. Phys. **108**, S. 9737–9750 (1998).
- /3/ L. S. Cederbaum und J. Zobeley, *Ultrafast charge migration by electron correlation*, Chem. Phys. Lett. **307**, S. 205–210 (1999).
- /4/ J. Zobeley, L. S. Cederbaum und F. Tarantelli, *Intermolecular Coulombic decay of molecular clusters: Identification of the decay mechanism using a new hole-population analysis*, J. Phys. Chem. **103**, S. 11145–11160 (1999).
- /5/ R. Santra, J. Breidbach, J. Zobeley und L. S. Cederbaum, *Parallel filter diagonalization: A novel method to resolve quantum states in dense spectral regions*, J. Chem. Phys. **112**, S. 9243–9252 (2000).
- /6/ R. Santra, J. Zobeley und L. S. Cederbaum, *Inner-valence ionization of molecular anions and ultrafast relaxation by electron emission*, Chem. Phys. Lett. **324**, S. 416–422 (2000).
- /7/ R. Santra, J. Zobeley, L. S. Cederbaum und N. Moiseyev, *Interatomic Coulombic decay in van der Waals clusters and impact of nuclear motion*, Phys. Rev. Lett. **85**, S. 4490–4493 (2000).
- /8/ R. Santra, J. Zobeley, L. S. Cederbaum und F. Tarantelli, *Intermolecular Coulombic decay of clusters* J. Electr. Spectr. Relat. Phen. **114–116**, S. 41–47 (2001).
- /9/ N. Moiseyev, R. Santra, J. Zobeley und L. S. Cederbaum, *Fingerprints of the nodal structure of autoionizing vibrational wavefunctions in clusters: Interatomic Coulombic decay in the Ne dimer*, J. Chem. Phys. **114**, S. 7351–7360 (2001).
- /10/ J. Zobeley, R. Santra und L. S. Cederbaum, *Electronic decay in weakly bound heteroclusters: Energy transfer versus electron transfer*, J. Chem. Phys., **115**, S. 5076–5088 (2001).
- /11/ R. Santra, J. Zobeley und L. S. Cederbaum, *Electronic decay of valence holes in clusters and condensed matter*, Physical Review B, **64**, 245104 (2001).
- /12/ J. Zobeley, R. Santra und L. S. Cederbaum, *Electronic wave packet dynamics in molecular chains: ultrafast charge migration and decay*, unveröffentlichtes Manuskript (2001).
- /13/ I. B. Müller, J. Zobeley und L. S. Cederbaum, *Comparison of electronic decay of valence ionized fluorinated carbanions and their acids*, J. Chem. Phys., **107**, S. 1085–1097 (2002).
- /14/ S. Scheit, R. Santra, J. Zobeley, H.-D. Meyer, N. Moiseyev, V. Averbukh, T. Sommerfeld und L. S. Cederbaum, *On the Interatomic Coulombic Decay in the Ne dimer*, J. Chem. Phys., **121**, S. 8393–8398 (2004).

Danksagungen

Herrn Prof. Dr. Lorenz S. Cederbaum danke ich für die interessante Themenstellung, die motivierende wissenschaftliche Betreuung, die freundschaftliche Atmosphäre und die gewährte Freiheit bei der Ausführung der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Francesco Tarantelli danke ich für die Hilfe in allen Fragen und Problemen im Zusammenhang mit den ADC–Greensfunktionsverfahren, sowie seine Gastfreundschaft bei meinen Aufenthalten an der Universität Perugia.

Meinem Kollegen, Herrn Dipl.–Phys. Robin Santra möchte ich an dieser Stelle besonders danken. Die intensive Zusammenarbeit am gemeinsamen Forschungsprojekt und die vielen anregenden Diskussionen haben mir viel Freude bereitet und wesentlich zur Erweiterung meines „chemischen“ Blickwinkels durch die Sichtweise eines Physikers geführt.

Herrn Prof. Dr. Jochen Schirmer danke ich für die Bereitschaft zur Übernahme des Zweitgutachtens.

In allen Computerfragen waren Herr Dipl.–Phys. Jörg Breidbach, Herr Dipl.–Phys. Rainer Schork und Herr Dipl.–Chem. Alexander Thiel stets hilfsbereite und kompetente Ansprechpartner.

Der Sekretärin unseres Arbeitskreises, Frau Eva Zanders, danke ich für ihre ständige Hilfsbereitschaft und Unterstützung bei der Abwicklung aller Verwaltungsangelegenheiten; ganz besonders auch bei der Beantragung der Verlängerung meiner Arbeitsverträge.

Mein Dank gilt auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des DFG–Projektes *Das Block–Lanczos Verfahren in der Vielteilchentheorie*.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises *Theoretische Chemie* möchte ich für die gute Arbeitatmosphäre danken, die mit zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, sowie meiner Frau Anita, die mich in allen Phasen der Durchführung der vorliegenden Dissertation immer bedingungslos unterstützt und auch in „Krisenzeiten“ ertragen haben. Ohne sie wäre die Fertigstellung der Arbeit in der vorliegenden Form nicht möglich gewesen.

- a) Ich erkläre hiermit, dass ich die vorgelegte Dissertation selbst verfasst und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.
- b) Ich erkläre hiermit, dass ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt bzw. die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Jürgen Zobeley

