

Untersuchung der Quantendynamik von H₂O im resonanten Augerprozeß

Dissertation
Matthis Eroms
2012

INAUGURAL-DISSERTATION

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

vorgelegt von
Diplom-Physiker (Univ.) Matthis Eroms
aus Münster

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Dezember 2012

Untersuchung der Quantendynamik von H₂O im resonanten Augerprozeß

Gutachter: Prof. Dr. Hans-Dieter Meyer
Prof. Dr. Horst Köppel

Kurzfassung

Diese Arbeit untersucht den resonanten Augerprozeß in gasförmigem Wasser. In diesem Prozeß entsteht ein hochangeregter, kurzlebiger Zustand des Wassermoleküls, indem durch elektromagnetische Strahlung unterhalb der Rumpfionisationsschwelle von 540 eV ein Elektron aus dem Rumpforbital in ein unbesetztes Valenzorbital gehoben wird. Durch Autoionisation wird innerhalb einiger Femtosekunden das Rumpforbital wieder aufgefüllt und ein Augerelektron aus einem der drei äußeren Valenzorbitale ausgesendet. Aufgrund der elektronischen Übergänge entfaltet sich auch eine komplexe Kerndynamik auf einer vergleichbaren Zeitskala. Daher liegt der methodische Schwerpunkt dieser Arbeit in der Simulation der Kerndynamik im resonanten Augerprozeß. Das Hauptergebnis, das ausführlich präsentiert wird, ist das Spektrum der Augerelektronen, berechnet bei verschiedenen Anregungsbedingungen.

Die Bestimmung aller relevanten elektronischen Zustände und die quantenchemische Berechnung ihrer adiabatischen Potentialflächen für die Kernbewegung wurde im wesentlichen von Prof. Martin Jungen (Basel) durchgeführt, seine Vorgehensweise und die Ergebnisse werden in dieser Arbeit zusammengefaßt. Da die valenzionisierten Zustände vibronisch koppeln, wurden ihre Potentialflächen in gekoppelte diabatische Potentialflächen transformiert. Dies wird ausführlich dargestellt. Anhand simulierter Photoelektronenspektren wird die gute Qualität der berechneten kationischen Flächen und der Diabatisierung gezeigt.

Um mögliche Interferenzeffekte der Kerndynamik zu berücksichtigen, wurden Bewegungsgleichungen für die Kerne verwendet, die auf der zeitabhängigen Schrödingergleichung des Systems aus Wassermolekül und Strahlungsfeld beruhen. Diese Methodik kam bereits in vorangegangenen Arbeiten bei zweiatomigen Molekülen erfolgreich zum Einsatz, in dieser Arbeit wurde zum ersten Mal der resonante Augerprozeß in einem Molekül mit drei Freiheitsgraden der Kernbewegung simuliert. Die Lösung der Kernbewegungsgleichungen erfolgte mit der MCTDH-Methode (*multiconfiguration time-dependent Hartree*), deren Grundzüge in dieser Arbeit auch vorgestellt werden.

In der Diskussion der berechneten resonanten Augerspektren wird der Einfluß der Kerndynamik im rumpfangeregten Zustand auf die Schwingungsanregung im Kation aufgezeigt und auf die Möglichkeit zur Fragmentbildung im Molekül eingegangen. Bei genügender spektraler Auflösung können auch Effekte der vibronischen Kopplung im Spektrum identifiziert werden, wozu z. B. die Aufspaltung von spektralen Linien gezählt wird. Die Übereinstimmung der Ergebnisse mit experimentellen Spektren ist v. a. bei Verwendung der diabatischen Potentialflächen sehr gut.

Abstract

In this work, the resonant Auger process in gas-phase water is studied. Here, a short-lived electronic state of the water molecule is created by exciting an electron from the core orbital into an unoccupied valence orbital, if the radiation is tuned below the core ionization threshold of 540 eV. In an autoionization process, the core orbital is filled after a few femtoseconds and an Auger electron is emitted from one of the three outer valence orbitals. The electronic transitions induce highly complex nuclear dynamics on a similar timescale. Thus, the simulation of the nuclear dynamics during the resonant Auger process is the most important method of this study. The main result, which is presented extensively, is the resonant Auger spectrum which has been calculated assuming different conditions for the excitation process.

Prof. Martin Jungen (Basel) determined the relevant electronic states and carried out the quantum chemical calculation of the pertaining potential energy surfaces (PES) on which the nuclei move. His methods and the results are summed up in this work. As the valence ionized states are vibronically coupled, a transformation of their PES into coupled, diabatic PES was required. The diabatization is described in detail. A simulation of the photoelectron spectrum reveals the good quality of the calculated PES and the diabatization.

As interference effects may show up in the nuclear dynamics, the equations of motion of the nuclei are based on the time-dependent Schrödinger equation of the system of water molecule and electromagnetic field. This method had been devised and applied to diatomic molecules in previous work. In this work, however, the resonant Auger process has been studied for the first time in the case of nuclear motion in three degrees of freedom. The MCTDH-method (multiconfiguration time-dependent Hartree), the basic principles of which are outlined, too, was used to solve the nuclear equations of motion.

In the discussion of the calculated resonant Auger spectra, it is shown how nuclear dynamics in the core-excited state exerts influence on the vibrational excitation in the cation and how the molecule may dissociate. It is possible to identify effects of the vibronic coupling in the spectrum as well, e. g., a splitting in some of the spectral lines if the spectral resolution is high enough. Using the diabatic PES, the agreement between experimental spectra and theoretical results is in general very good.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Theoretische Grundlagen	5
1.1 Herleitung der quantenmechanischen Bewegungsgleichungen	6
1.1.1 Hamiltonoperator des Systems	6
1.1.2 Ansatz für die Molekülwellenfunktion	7
1.1.3 Bewegungsgleichungen der Kerne	9
1.2 Berechnung der adiabatischen Potentialflächen	13
1.2.1 Übersicht über die elektronischen Zustände	14
1.2.2 Koordinatenwahl für das Produktgitter	15
1.2.3 Anfangszustand des Moleküls	16
1.2.4 Quantenchemische Berechnung von Zwischen- und Endzustand .	16
1.3 Diabatisierung der kationischen Potentialflächen	22
1.3.1 Ursprung der vibronischen Kopplung	22
1.3.2 Einführung diabatischer Zustände	24
1.3.3 Diabatisierung der Zustände der konischen Durchschneidung . .	26
1.3.4 Diabatisierung der Zustände des Renner-Teller-Systems	31
1.3.5 Endgültige Form der Bewegungsgleichungen für die Kerne . . .	34
1.4 Grundlagen der MCTDH-Methode	39
1.4.1 Ansatz der Wellenfunktion	40
1.4.2 MCTDH-Bewegungsgleichungen	42
1.4.3 Erweiterung auf Systeme mit mehreren elektronischen Zuständen	44

1.4.4	Darstellung der potentiellen Energie durch Potfit	44
1.4.5	Anwendung von MCTDH zur Berechnung des resonanten Auger- spektrums	47
1.4.6	Berechnung von Eigenzuständen durch <i>improved relaxation</i> . . .	50
1.5	Methoden zur Analyse der Kernwellenfunktion	51
1.5.1	Flux-Methode	51
1.5.2	Überlappungsmethode	53
1.5.3	Expect-Methode	54
1.6	Berechnung von Absorptions- und Ionisationsspektren	55
2	Numerische Resultate für die Quantendynamik in H₂O	59
2.1	Photoionisation von H ₂ O	60
2.1.1	X-Band	62
2.1.2	A-Band	64
2.1.3	B-Band	70
2.1.4	Vergleich der MRCI- und CEPA-Potentialflächen	72
2.2	Kerndynamik im rumpfangeregten Zustand	74
2.2.1	Photoabsorptionsspektrum	74
2.2.2	Schwingungseigenzustände der rumpfangeregten Zustände . . .	77
2.2.3	Wellenpaketdynamik	80
2.3	Resonantes Augerspektrum von Wasser	83
2.3.1	Breitbandanregung	83
2.3.2	Variation der Pulsdauer	89
2.3.3	Schmalbandanregung	92
2.3.4	Verstimmung der Anregungsfrequenz	106
2.3.5	Fragmentierung	112
2.3.6	Effekte der vibronischen Kopplung	116
3	Diskussion und Zusammenfassung	125

Danksagungen	135
Literaturverzeichnis	137

Einleitung

Wird ein Rumpfelektron in einem Molekül durch elektromagnetische Strahlung in ein unbesetztes Orbital angeregt, entsteht ein kurzlebiger Zwischenzustand, der auf verschiedene Weise zerfallen kann. Eine Möglichkeit dafür ist Photoemission, bei der die überschüssige Energie wieder als Photon ausgesendet wird, nachdem das Rumpforbital aufgefüllt wurde [1].

Der Zwischenzustand kann jedoch auch strahlunglos zerfallen, indem ein Elektron das Loch im Rumpforbital schließt und ein weiteres als Augerelektron aus einem äußeren Valenzorbital mit hoher kinetischer Energie ausgesendet wird. Während in einem normalen Augerprozeß das Molekül zunächst rumpffionisiert wird und nach dem Augerzerfall einen doppelt ionisierten Endzustand annimmt, wird hier zunächst ein neutraler Zwischenzustand resonant angeregt, aus dem das Molekül in einen einfach geladenen kationischen Zustand übergeht. Dieser Vorgang wird als resonanter Augerprozeß bezeichnet [2].

Da die Lebensdauer des rumpfangeregten Zustands einige Femtosekunden beträgt und damit auf derselben Zeitskala liegt wie die Kerndynamik im Molekül [3], kann sich im Bild der Born-Oppenheimer-Näherung das Wellenpaket der Kerne bereits vor dem Augerzerfall auf der Potentialfläche des Zwischenzustands ausbreiten. Danach setzt sich die Kerndynamik auch im kationischen Endzustand des Moleküls fort.

Eine theoretische Beschreibung des resonanten Augerprozesses muß der Vielschichtigkeit von elektronischen Übergängen und der sich daraus entfaltenden Kerndynamik gerecht werden. Ausgehend von der zeitabhängigen Schrödingergleichung wurden in den Arbeiten [4, 5] gekoppelte Bewegungsgleichungen für die Kernbewegung hergeleitet, um den resonanten Augerprozeß zu simulieren und das Spektrum der Augerelektronen zu berechnen. Im Vergleich mit experimentellen Spektren konnten insbesondere Merkmale der rumpfangeregten Zustände, die ansonsten schwer direkt zu beobachten sind, anhand der Breite und Verteilung spektraler Linien festgestellt werden.

Bisher wurden auf dieser fundamentalen Ebene resonante Augerspektren einer Reihe

von zweiatomigen Molekülen wie HF, O₂ oder N₂ berechnet [4, 6–10] und dabei die Konkurrenz von Anregungs- und Zerfallsvorgängen aufgedeckt und zeitlich verfolgt [4]. In ähnlicher Weise wurde auch in der Arbeit [11] verfahren, um zu einer zeitabhängigen Beschreibung des resonanten Augerprozesses zu gelangen und die resonanten Augerspektren von O₂, N₂, HCl und CO zu berechnen [11–15].

Will man nun zu einem komplexeren, mehratomigen Molekül übergehen, ist die Beschäftigung mit dem Wassermolekül wegen seiner umfassenden Relevanz für zahlreiche biologische und chemische Vorgänge naheliegend. Auf Seiten experimenteller Forschergruppen bestand bereits großes Interesse am resonanten Augerprozeß in H₂O, wie die große Anzahl von Arbeiten belegt, in denen das resonante Augerspektrum von Wasser unter unterschiedlichen Anregungsbedingungen aufgenommen wurde [16–24]. Es zeigte sich dabei, daß das resonante Augerspektrum im Vergleich zum Spektrum nach Photoionisation, bei der dieselben kationischen Endzustände auftreten, insgesamt breiter und komplexer erscheint und die spektralen Linien weniger gut aufgelöst werden können.

In der Analyse der beim Zerfall emittierten Teilchen wurden neben den Augerelektronen zumeist auch Fragmente des H₂O-Moleküls detektiert und daher festgestellt, daß durch Rumpfanregung die Möglichkeit zur Dissoziation besteht [16, 18, 23, 25–31]. Bei der Untersuchung der Dispersion der spektralen Bänder und Linien mit der Anregungsenergie wurde teilweise nichtlineare Dispersion beobachtet [24] und die hohe Schwingungsanregung im Kation analysiert [22]. Ein weiterer Aspekt war die Winkelverteilung der Augerelektronen, die in [19] experimentell betrachtet wurde. Insgesamt wurden die Spektren experimentell im Laufe der Zeit mit zunehmender Auflösung gemessen. Während die ersten Spektren [24] keine deutliche Linienstruktur zeigten, wurden insbesondere durch die dopplerfreien Messungen in [20] und [17] hochaufgelöste Augerspektren aufgenommen.

Die theoretische Untersuchung des resonanten Augerprozesses in Wasser beschränkte sich bislang auf die Arbeit von Takahashi et al. [16], in der eine auf klassischer Dynamik beruhende Simulation des resonanten Augerspektrums von H₂O vorgenommen wurde. Daher sollte nun das quantenmechanische Bild zur Simulation des resonanten Augerprozesses herangezogen werden, um den vermuteten Interferenzeffekten der Kerndynamik gerecht zu werden und aus dem Vergleich mit dem Experiment zu einer schlüssigen Interpretation der komplexen Bänderstruktur zu gelangen. Auf diese Weise sollte vor allem noch größere Klarheit über die Rolle der Kerndynamik im Zwischenzustand gewonnen werden, indem die Abhängigkeit des resonanten Augerspektrums von der Anregungsenergie und Anregungsdauer untersucht wird.

Ein weiterer, wesentlicher Aspekt ist die Kopplung von Elektronen- und Kernbewegung im kationischen Endzustand. Aus Untersuchungen der Photoionisation war bereits bekannt, daß Effekte dieser vibronischen Kopplung zumindest in den hochaufgelösten Photoelektronenspektren deutlich zutage treten, beispielsweise in Form von Linienaufspaltungen [32]. Es stellte sich somit die Frage, inwieweit diese Effekte trotz der Verbreiterung der spektralen Linien auch im resonanten Augerspektrum festgestellt werden können.

Aus den genannten Fragestellungen folgte der Arbeitsplan, zunächst die notwendigen Potentialflächen der beteiligten elektronischen Zustände zu berechnen, die die wichtigsten Eingangsdaten für die numerische Simulation des resonanten Augerprozesses in Wasser sind. Diese Aufgabe wurde von Prof. Martin Jungen in Basel übernommen und bereits vor Beginn dieser Arbeit durchgeführt. Der Aufwand hierfür war wesentlich höher als bei den früher betrachteten zweiatomigen Molekülen, da nun keine Potentialkurven, sondern dreidimensionale Potentialflächen auftreten. Diese wurden an mehr als tausend Punkten in einem weiten Kernkoordinatenbereich berechnet, um auch die vermutete Dissoziation verfolgen zu können. Als Ergebnis lagen adiabatische, d. h. energetisch sortierte, Potentialflächen vor.

Diese Arbeit baut somit auf der oben angesprochenen theoretischen Beschreibung des resonanten Augerprozesses in [4, 5] auf und auf den bereits vorliegenden quantenchemisch berechneten Potentialflächen. Zudem konnte für die Lösung der gekoppelten Bewegungsgleichungen der Kerne auf die ausgereifte MCTDH-Methode (*multiconfiguration time-dependent Hartree* [33–39]) zurückgegriffen werden, die in Form eines umfangreichen Programmpakets zur Verfügung steht [40].

Eine wesentliche Aufgabe in dieser Arbeit bestand darin, die vibronische Kopplung im Kation zu berücksichtigen. Die Kopplungsterme divergieren im adiabatischen Bild [41], so daß es nicht sinnvoll erschien, diese quantenchemisch zu berechnen. Geeigneter ist stattdessen eine Diabatisierung der adiabatischen Potentialflächen, da diabatische Kopplungselemente wegen ihrer endlichen Größe die numerische Lösung der Kernbewegungsgleichungen nicht behindern.

Diese Arbeit gliedert sich wie folgt. In Kapitel 1 werden zunächst die Bewegungsgleichungen für die Kerne hergeleitet und die Berechnung der Potentialflächen aller relevanten elektronischen Zustände zusammengefaßt. Als zentraler Aspekt wird darauf die Diabatisierung der kationischen Potentialflächen behandelt. Der darauf folgende Abschnitt befaßt sich in erster Linie mit der MCTDH-Methode zur Lösung der Bewegungsgleichungen. Danach werden einige Methoden besprochen, mit der die numerischen Resultate für die Kerndynamik und das resonante Augerspektrum analysiert

wurden. Abschließend wird auch gezeigt, wie Photoabsorptions- und Photoelektronenspektren berechnet werden können. In Kapitel 2 werden die numerischen Resultate für die Quantendynamik im Wassermolekül vorgestellt. Zunächst wird separat auf die Kerndynamik im Kation nach Photoionisation und auf die Kerndynamik im rumpfanregten Zwischenzustand eingegangen. Ausführlich wird im folgenden das zentrale Ergebnis dieser Arbeit vorgestellt, das resonante Augerspektrum von Wasser. Berechnungen des Spektrums bei unterschiedlichen Parametern der Anregung werden dabei miteinander und mit dem Experiment verglichen. Im abschließenden Kapitel 3 werden die zuvor gezeigten Ergebnisse zusammengefaßt und diskutiert. Dabei werden die Effekte der Kerndynamik im Zwischenzustand und die Auswirkungen der vibronischen Kopplung ausführlich behandelt und gegeneinander abgewogen.

Kapitel 1

Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen für die Simulation des resonanten Augerprozesses im Wassermolekül dargestellt. Ausgangspunkt dafür ist der experimentelle Befund, der bereits in der Einleitung dargelegt wurde. Dieser besagt, daß das Wassermolekül durch Anregung mit hochenergetischer Strahlung in einen resonanten Zwischenzustand versetzt wird. Aus diesem gelangt es durch Augerzerfall in einen kationischen Endzustand, wobei ein Elektron ausgesendet wird.

Im Mittelpunkt der theoretischen Beschreibung steht der quantenmechanische Zustand des Moleküls. Er wird durch die Wellenfunktion $\Psi(t)$ beschrieben, die der zeitabhängigen Schrödingergleichung gehorcht. Sie lautet in atomaren Einheiten

$$i\frac{\partial}{\partial t}\Psi(t) = \hat{H}(t)\Psi(t). \quad (1.1)$$

Als erster Schritt zur ihrer Lösung wird der Hamiltonoperator $\hat{H}(t)$ aufgestellt, der die zeitliche Entwicklung des Molekülzustands festlegt. Als Auslöser der molekularen Dynamik ist das Strahlungsfeld ein Hauptbestandteil des Hamiltonoperators. Ein weiterer Bestandteil beschreibt kinetische und potentielle Energie des Moleküls.

Aus einem Ansatz für die Wellenfunktion $\Psi(t)$ werden daraufhin aus der Schrödingergleichung Bewegungsgleichungen für die Kerne hergeleitet. Auf diese Weise wird transparent, daß das Spektrum der ausgesendeten Elektronen wesentlich durch die Dynamik der Atomkerne beeinflusst ist.

Sie verläuft sowohl im Zwischenzustand als auch im Endzustand, wo zusätzlich vibronische Kopplungen wirken. Um diese in numerisch vorteilhafter Form in die Bewegungsgleichungen der Kerne zu integrieren, werden die adiabatischen Potentialflächen des

Kations diabatisiert.

Die Lösung der gekoppelten Bewegungsgleichungen und die Analyse der Resultate sind durch das MCTDH-Programmpaket [40] in effizienter Weise durchführbar.

1.1 Herleitung der quantenmechanischen Bewegungsgleichungen

Die quantenmechanischen Bewegungsgleichungen wurden bereits in der Arbeit [4] hergeleitet. In den folgenden drei Abschnitten wird diese Herleitung verwendet und auf den Fall des Wassermoleküls angepaßt.

1.1.1 Hamiltonoperator des Systems

Der Hamiltonoperator $\hat{H}(t)$ beschreibt die Wechselwirkung von Molekül und Strahlung in semiklassischer Näherung. Er ist aus zwei Anteilen zusammengesetzt:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}^{\text{mol}} + \hat{H}^{\text{rad}}. \quad (1.2)$$

Der Molekülhamiltonoperator \hat{H}^{mol} besteht aus den Operatoren der kinetischen Energien der Kerne (*nuclei*, n) und Elektronen (el) und den Coulombpotentialen $U_{\text{n,el}}$ dieser Teilchen:

$$\hat{H}^{\text{mol}} = \hat{T}_{\text{n}} + \hat{T}_{\text{el}} + U_{\text{n,el}}. \quad (1.3)$$

Von diesen Bestandteilen wird nur der Operator der kinetischen Energie der Kerne, \hat{T}_{n} , in Abschnitt 1.3.4 explizit angegeben. Die übrigen Terme des Operators \hat{H}^{mol} können zu einem elektronischen Hamiltonoperator zusammengefaßt werden (vgl. [41]):

$$\hat{H}_{\text{el}} = \hat{T}_{\text{el}} + U_{\text{n,el}}. \quad (1.4)$$

In Dipolnäherung lautet der Anteil \hat{H}^{rad} , der die Kopplung des Moleküls an das Strahlungsfeld beschreibt:

$$\hat{H}^{\text{rad}} = \hat{\mathbf{D}} \cdot \mathbf{E}(t). \quad (1.5)$$

In dem Skalarprodukt sind der Dipoloperator durch $\hat{\mathbf{D}}$ und das elektrische Feld durch $\mathbf{E}(t)$ gegeben. Die explizite Darstellung des Operators $\hat{\mathbf{D}}$ ist hier nicht von Bedeutung.

1.1.2 Ansatz für die Molekülwellenfunktion

Die Molekülwellenfunktion $\Psi(t)$ hängt sowohl von den Elektronen- als auch von den Kernkoordinaten ab. Die exakte Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung (1.1) ist deswegen außerhalb der Reichweite jeglicher numerischer Verfahren. Üblicherweise werden daher in der Born-Oppenheimer-Näherung [41] Kern- und Elektronenbewegung des Moleküls separiert, was die Komplexität des Problems erheblich reduziert. Wenn vibronische Kopplungen vorliegen, ist diese Näherung allerdings nicht mehr ohne weiteres anwendbar, wie in Abschnitt 1.3.1 ausführlich begründet wird.

Eine formale Separation von Kern- und Elektronenbewegung ist jedoch in der Born-Darstellung [41] der Wellenfunktion möglich. Dabei werden zunächst die Eigenfunktionen des elektronischen Hamiltonoperators \hat{H}_{el} bestimmt:

$$\hat{H}_{\text{el}}\phi_i(\vec{r}_{\text{el}}; \vec{r}_{\text{n}}) = V_i(\vec{r}_{\text{n}})\phi_i(\vec{r}_{\text{el}}; \vec{r}_{\text{n}}), \quad i \in \mathbb{N}. \quad (1.6)$$

Da die Lösung dieser Eigenwertgleichung bei festgehaltenen Kernen erfolgt, hängen die Eigenfunktionen ϕ_i nicht nur von den Elektronenkoordinaten \vec{r}_{el} ab, sondern auch parametrisch von den Kernkoordinaten \vec{r}_{n} . Für jedes i können die energetisch sortierten Eigenwerte $V_i(\vec{r}_{\text{n}})$ zu einer adiabatischen Potentialfläche zusammengesetzt werden und die zugehörigen Eigenfunktionen $\phi_i(\vec{r}_{\text{el}}; \vec{r}_{\text{n}})$ zu adiabatischen elektronischen Wellenfunktionen [42].

Die Born-Darstellung ist nun die Entwicklung der Molekülwellenfunktion $\Psi(t)$ in die vollständige adiabatische Basis $\{\phi_i\}$:

$$\Psi(\vec{r}_{\text{el}}, \vec{r}_{\text{n}}, t) = \sum_{i=1}^{\infty} \phi_i(\vec{r}_{\text{el}}; \vec{r}_{\text{n}})\psi_i(\vec{r}_{\text{n}}, t). \quad (1.7)$$

Die Entwicklungskoeffizienten $\psi_i(\vec{r}_{\text{n}}, t)$ geben die Besetzungen der adiabatischen Zustände $\phi_i(\vec{r}_{\text{el}}; \vec{r}_{\text{n}})$ an und können als Kernwellenfunktionen betrachtet werden [41]. Im folgenden werden zur Vereinfachung der Schreibweise die Elektronen- und Kernkoordinaten nicht mehr angegeben.

Der Ausdruck (1.7) ist exakt, solange die Summation nicht abgeschnitten, sondern über die vollständige Basis summiert wird [41]. Es liegt auf der Hand, daß nicht sämtliche elektronischen Zustände signifikant zur Molekülwellenfunktion beitragen. Um den in der Arbeit [4] gefundenen Ansatz für $\Psi(t)$ anschaulich zu begründen, wird in Abb. 1.1 der resonante Augerprozeß schematisch dargestellt.

Das Wassermolekül gelangt aus dem Anfangszustand in einen hochangeregten Zwi-

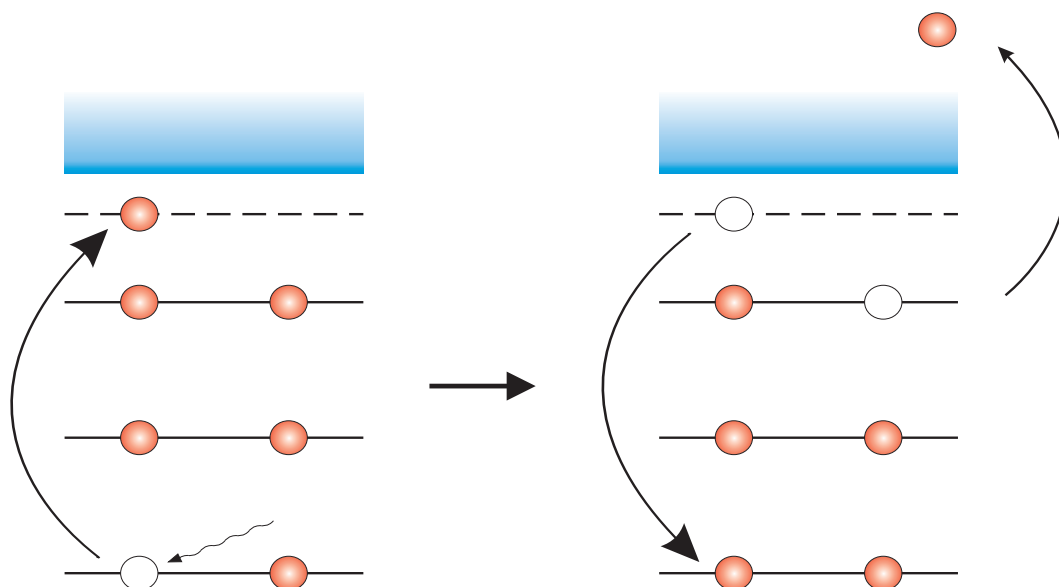


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der elektronischen Übergänge im Wassermolekül während des resonanten Augerprozesses. Links: Anregung aus dem elektronischen Grundzustand in einen rumpfangeregten Zwischenzustand. Dabei wird ein Rumpfelektron durch Absorption eines Photons in ein unbesetztes Valenz- oder Rydbergorbital befördert. Rechts: Der Zwischenzustand zerfällt in einen kationischen Endzustand, indem ein Valenzelektron als Augerelektron ausgesendet und das Rumpforbital wieder geschlossen wird.

schenzustand, indem durch Absorption eines Photons ein Elektron aus dem Rumpforbital des Moleküls in eines der unbesetzten Molekülorbitale angeregt wird (Abb. 1.1, links). Der Zwischenzustand zerfällt innerhalb weniger Femtosekunden in einen einfach geladenen kationischen Endzustand, indem das Rumpforbital wieder aufgefüllt und aus einem der äußeren Valenzorbitale ein Augerelektron ausgesendet wird (Abb. 1.1, rechts).

Diese schematische Betrachtung soll nicht suggerieren, daß bei einem Ensemble von Molekülen Anregungs- und Zerfallsprozeß auch als zwei zeitlich getrennte Schritte betrachtet werden können. Vielmehr ist davon auszugehen, daß sich diese beiden Prozesse wegen ihrer statistischen Natur überlappen. Anregung und Zerfall müssen daher als konkurrierende Prozesse beschrieben werden [4] und der resonante Augerprozeß wird als Einstufenprozeß behandelt (*one step model* [4, 5]). Außerdem zeigt das Schema den resonanten Augerprozeß lediglich in einem atomaren Bild. Entscheidend für das korrekte Verständnis des Prozesses ist jedoch, daß die Kerndynamik auf einer vergleichbaren Zeitskala abläuft wie die elektronischen Übergänge, wodurch sich im resonanten Augerspektrum auch Einflüsse des Zwischenzustands des Prozesses widerspiegeln [43].

Es folgt, daß sich das Molekül zu einem beliebigen Zeitpunkt t in einer Superposition des Anfangszustands (*initial state*, i), des zerfallenden Zwischenzustands (*decaying state*, d) und des kationischen Endzustands (*final state*, f) befindet:

$$\Psi(t) = \Psi_i(t) + \Psi_d(t) + \Psi_f(t). \quad (1.8)$$

Der Endzustand beinhaltet auch das ausgesendete Elektron, so daß die Teilchenzahl formal erhalten bleibt. Jeder dieser drei Molekülzustände separiert im Sinne der Entwicklung (1.7) in einen zeitunabhängigen Anteil, der den jeweiligen elektronischen Zustand widerspiegelt und einen zeitabhängigen Anteil für die Kerndynamik in diesem Zustand.

In Dirac-Schreibweise wird $\Psi(t)$ somit wie folgt angesetzt:

$$|\Psi(t)\rangle = |\phi_i\rangle|\psi_i(t)\rangle + |\phi_d\rangle|\psi_d(t)\rangle + \sum_{j=1}^3 \int_0^\infty |\tilde{\phi}_{f_j}(E)\rangle|\psi_{f_j}(E, t)\rangle dE. \quad (1.9)$$

Der Anfangszustand $\Psi_i(t)$ entspricht dem Produkt von adiabatischem elektronischen Grundzustand ϕ_i des Moleküls und Kernwellenfunktion $\psi_i(t)$. Für den Zwischenzustand $\Psi_d(t)$ wird angenommen, daß durch die Strahlung stets nur jeweils einer der möglichen rumpfangeregten Zustände besetzt wird. Dieser ist allerdings eine Resonanz und kein Eigenzustand von \hat{H}_{el} , wird aber dennoch als einzelne Wellenfunktion angesetzt.

Da in dieser Arbeit nur der Augerzerfall in die drei Koopmans-Zustände betrachtet wird, wie weiter unten in Abschnitt 1.2.1 diskutiert wird, ist der Endzustand $\Psi_f(t)$ des Moleküls aus drei kationischen Zuständen aufgebaut ($j = 1, 2, 3$). Der elektronische Zustand $\tilde{\phi}_{f_j}(E)$ wird daher angesetzt als antisymmetrisiertes Produkt einer kationischen Wellenfunktion ϕ_{f_j} und einer Wellenfunktion, die das emittierte Augerelektron mit Energie E beschreibt. Auf das Augerelektron kann ein beliebiger Anteil der Anregungsenergie übertragen werden. Daher erfolgt die Integration in Gl. (1.9) über einen kontinuierlichen Energiebereich. Es existiert folglich für den Augerzerfall ein Kontinuum von Endzuständen, die parametrisch von der Energie E abhängen.

1.1.3 Bewegungsgleichungen der Kerne

Da die Kernwellenfunktionen $\psi_{f_j}(E, t)$ des Endzustands als Gewichtsfunktionen angeben, wie stark die elektronischen Zustände $\tilde{\phi}_{f_j}(E)$ besetzt sind, ist das Skalarprodukt $\langle\psi_{f_j}(E, t)|\psi_{f_j}(E, t)\rangle$ proportional der Intensität der Augerelektronen mit Energie E .

Daher entspricht der Ausdruck

$$\sigma(E, t) = \sum_{j=1}^3 \langle \psi_{f_j}(E, t) | \psi_{f_j}(E, t) \rangle \quad (1.10)$$

dem resonanten Augerspektrum zum Zeitpunkt t nach Beginn der Anregung. Für hinreichend große Werte von t geht der Ausdruck (1.10) in die experimentell gemessene spektrale Intensität über. In den aus der Literatur bekannten Messungen wurde das Spektrum nicht zeitaufgelöst aufgenommen. Bei den simulierten Spektren wird jedoch im Abschnitt 2.3.5 auch die zeitliche Entwicklung der Intensität untersucht.

Um das Spektrum zu erhalten, müssen folglich die Kernwellenfunktionen im Endzustand berechnet werden. Daher werden nun Bewegungsgleichungen hergeleitet, um den Satz der Kernwellenfunktionen

$$\boldsymbol{\psi}(E, t) = (\psi_i(t), \psi_d(t), \psi_{f_1}(E, t), \psi_{f_2}(E, t), \psi_{f_3}(E, t))^T \quad (1.11)$$

zu bestimmen. Dazu wird zunächst der Ansatz (1.9) in die Schrödingergleichung (1.1) eingesetzt. Um die Bewegungsgleichung einer bestimmten Kernwellenfunktion $\psi(t)$ zu erhalten, wird die Schrödingergleichung danach von links mit der konjugiert komplexen elektronischen Wellenfunktion ϕ^* multipliziert und anschließend über die Elektronenkoordinaten integriert.

Dabei wird angenommen, daß nur Anfangs- und Zwischenzustand durch die resonant eingestellte Strahlung gekoppelt sind. Beiträge direkter Photoionisation werden daher vernachlässigt.

Dies führt am Beispiel des Zwischenzustands auf folgende Bewegungsgleichung für ψ_d :

$$\begin{aligned} i \frac{\partial}{\partial t} \psi_d &= \left(\langle \phi_d | \hat{T}_n | \phi_i \rangle + \langle \phi_d | \hat{H}_{el} | \phi_i \rangle \right) \psi_i + \\ &+ \left(\langle \phi_d | \hat{T}_n | \phi_d \rangle + \langle \phi_d | \hat{H}_{el} | \phi_d \rangle \right) \psi_d + \\ &+ \sum_{j=1}^3 \int_0^\infty \left(\langle \phi_d | \hat{T}_n | \tilde{\phi}_{f_j}(E) \rangle + \langle \phi_d | \hat{H}_{el} | \tilde{\phi}_{f_j}(E) \rangle \right) \psi_{f_j} dE + \\ &+ \langle \phi_d | \hat{\mathbf{D}} \cdot \mathbf{E}(t) | \phi_i \rangle \psi_i. \end{aligned} \quad (1.12)$$

Die Bewegungsgleichungen für die Kernwellenfunktionen ψ_i und ψ_{f_j} ergeben sich in analoger Weise.

Die Integration über die Elektronenkoordinaten führt zu Matrixelementen der im Ha-

Hamiltonoperator (1.2) enthaltenen Operatoren. Diese Matrixelemente sind im allgemeinen Operatoren, die noch auf die Kernkoordinaten wirken und koppeln unterschiedliche Kernwellenfunktionen oder treten als Diagonalterme auf, wie Gl. (1.12) zeigt. Im Rahmen des hier verwendeten Modells werden jedoch nicht alle auftretenden Matrixelemente berücksichtigt, wie im folgenden diskutiert wird.

Das Dipolmatrixelement ist durch den zeitabhängigen Operator

$$\hat{F}(t) = \langle \phi_d | \hat{\mathbf{D}} \cdot \mathbf{E}(t) | \phi_i \rangle =: \hat{F}g(t). \quad (1.13)$$

gegeben. Da sich in der Dipolnäherung die elektrische Feldstärke $\mathbf{E}(t)$ über die räumliche Ausdehnung des Moleküls nicht ändert, kann die Anregungsfunktion $g(t)$ vom zeitunabhängigen Operator \hat{F} separiert werden. Eine mögliche Wahl für die Anregungsfunktion wird in Gl. (1.70) angegeben. Der zu Gl. (1.13) adjungierte Operator $\langle \phi_i | \hat{\mathbf{D}} \cdot \mathbf{E}(t) | \phi_d \rangle$ tritt in der Bewegungsgleichung für ψ_i auf. Hier wird er jedoch in der Näherung eines schwachen äußeren Feldes nicht berücksichtigt (*weak-field*-Näherung). Bei Anregung durch einen Freie-Elektronen-Laser anstelle eines Synchrotrons könnten hingegen auch Feldstärken erreicht werden, die zu stimulierter Emission und Rabi-Oszillationen führen, vgl. [44, 45].

Besondere Beachtung verdienen die Matrixelemente des Operators der kinetischen Energie der Kerne. Wie in Abschnitt 1.3.1 näher erläutert wird, bewirken die Ableitungen nach den Kernkoordinaten im Operator \hat{T}_n vibronische Kopplungen, d. h. Kopplungen der Elektronen- und Kernbewegung, die für entartete elektronische Zustände divergieren. Vibronische Kopplungsterme mit Beteiligung des elektronischen Grundzustands ϕ_i werden in der Annahme vernachlässigt, daß dieser Zustand nur schwach von den Kernkoordinaten abhängt, zudem ist er energetisch weit von den übrigen elektronischen Zuständen entfernt. Ebenso ist die vibronische Kopplung an die elektronischen Zustände ϕ_d zumindest innerhalb der ersten beiden rumpfangeregten Zustände unbedeutend, wie in Abschnitt 1.2.4 ausgeführt wird.

Falls keine Kopplungen an anderen Zustände vorlägen, würden die Kernwellenfunktionen des Anfangs- und Zwischenzustands somit den Hamiltonoperatoren

$$\hat{H}_i = \hat{T}_n + V_i := \hat{T}_n + \langle \phi_i | \hat{H}_{el} | \phi_i \rangle \quad (1.14)$$

und

$$\hat{H}_d = \hat{T}_n + V_d := \hat{T}_n + \langle \phi_d | \hat{H}_{el} | \phi_d \rangle \quad (1.15)$$

gehören. Die Diagonalelemente von \hat{H}_{el} im Grundzustand bzw. im rumpfangeregten Zustand sind die adiabatischen Potentialflächen dieser Zustände, auf die im Abschnitt 1.2 ausführlich eingegangen wird.

Die vibronische Kopplung im Endzustand kann hingegen nicht außer acht gelassen werden. Um die Kerndynamik im Kation korrekt berechnen zu können, werden die adiabatischen Potentialflächen des Kations nach der im Abschnitt 1.3 besprochenen Methode diabatisiert. Vorläufig werden jedoch noch alle Matrixelemente des Hamiltonoperators $\hat{H}_{jj'}^{\text{mol}}$ bezüglich der adiabatischen Zustände $\phi_{f_j}, \phi_{f_j'}$ bewahrt. Am Ende von Abschnitt 1.3.5 werden sie durch die diabatischen Matrixelemente ersetzt, um zum endgültigen Ausdruck für die Bewegungsgleichungen zu gelangen.

Essentiell für das Modell des resonanten Augerprozesses ist die Kopplung von Zwischenzustand und Endzustand durch den elektronischen Hamiltonoperator \hat{H}_{el} . Das Matrixelement

$$\hat{\gamma}_{f_j}(E) = \langle \tilde{\phi}_{f_j}(E) | \hat{H}_{\text{el}} | \phi_{\text{d}} \rangle \quad (1.16)$$

koppelt die Kernwellenfunktionen von Zwischen- und Endzustand und beschreibt den Augerzerfall vom rumpfangeregten Zustand ϕ_{d} in das Kontinuum der elektronischen Zustände $\tilde{\phi}_{f_j}(E)$. Die Zeitentwicklung der Kernwellenfunktionen in den kationischen Zuständen hängt dadurch von der Kerndynamik im Zwischenzustand ab. Somit enthält das resonante Augerspektrum, das nach Gl. (1.10) durch das Skalarprodukt $\langle \psi_{f_j}(E, t) | \psi_{f_j}(E, t) \rangle$ gegeben ist, auch Informationen über den Verlauf der Kerndynamik im Zwischenzustand.

Die Kerndynamik im Zwischenzustand ist jedoch über den zu $\hat{\gamma}_{f_j}(E)$ adjungierten Operator $\langle \phi_{\text{d}} | \hat{H}_{\text{el}} | \tilde{\phi}_{f_j}(E) \rangle$ auch von der Entwicklung der Kernbewegung im Endzustand abhängig. In einer lokalen Näherung wird der effektive Hamiltonoperator

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{d}} = \hat{H}_{\text{d}} - i\hat{\Gamma}/2 \quad (1.17)$$

eingeführt, um den Zwischenzustand vom Endzustand zu entkoppeln. Seine Herleitung findet sich in [4]. Sie gilt bei großem Energieunterschied von Zwischen- und Endzustand, was im resonanten Augerprozeß von H_2O erfüllt ist.

Die Zerfallsbreite des resonanten Augerprozesses ist durch

$$\hat{\Gamma} = \sum_{j=1}^3 \hat{\Gamma}_{f_j} \quad (1.18)$$

als Summe der partiellen Zerfallsbreiten

$$\hat{\Gamma}_{f_j} = 2\pi\hat{\gamma}_{f_j}^\dagger\hat{\gamma}_{f_j} \quad (1.19)$$

gegeben, die das Kopplungselement von Gl. (1.16) beinhalten. Die Zerfallsbreite ist verknüpft mit der Lebensdauer des rumpfangeregten Zustands, da der Imaginärteil von $\hat{\mathcal{H}}_d$ zum Abklingen der Wellenfunktion $\psi_d(t)$ führt. Nach dem Ende des Anregungsprozesses nimmt dadurch die Besetzung des Zwischenzustands exponentiell ab, wie in Abschnitt 2.2.3 veranschaulicht wird.

Die Bewegungsgleichungen für die Kerne nehmen nun folgende Form an:

$$i\dot{\psi} = \hat{\mathbf{H}}(E, t)\psi. \quad (1.20)$$

Der Hamiltonoperator $\hat{\mathbf{H}}(E, t)$ ist in Matrixform durch

$$\hat{\mathbf{H}}(E, t) = \begin{pmatrix} \hat{H}_i & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hat{F}g(t) & \hat{\mathcal{H}}_d & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \hat{\gamma}_{f_1} & \hat{H}_{11}^{\text{mol}} + E & \hat{H}_{12}^{\text{mol}} & \hat{H}_{13}^{\text{mol}} \\ 0 & \hat{\gamma}_{f_2} & \hat{H}_{21}^{\text{mol}} & \hat{H}_{22}^{\text{mol}} + E & \hat{H}_{23}^{\text{mol}} \\ 0 & \hat{\gamma}_{f_3} & \hat{H}_{31}^{\text{mol}} & \hat{H}_{32}^{\text{mol}} & \hat{H}_{33}^{\text{mol}} + E \end{pmatrix} \quad (1.21)$$

gegeben. Die Operatoren $\hat{F}g(t)$, $\hat{\Gamma}$ und $\hat{\gamma}_{f_j}$ werden am Ende des Abschnitts 1.3.5 angegeben. Gleichung (1.20) hängt parametrisch von der kinetischen Energie E des Augerelektrons ab, wie an der Verschiebung der Diagonalelemente $\hat{H}_{jj}^{\text{mol}}$ zu erkennen ist. Um das resonante Augerspektrum zu berechnen, müssen die gekoppelten Bewegungsgleichungen der Kerne daher für jeden Wert von E aus dem Energiebereich des Spektrums gelöst werden.

Die wichtigsten Eingangsgrößen für die Simulation sind die Matrixelemente des Hamiltonoperators \hat{H}_{el} . Ihre Berechnung stellt das Thema des nächsten Abschnitts dar.

1.2 Berechnung der adiabatischen Potentialflächen

Um die Bewegungsgleichungen (1.20) für den konkreten Fall des Wassermoleküls lösen zu können, müssen die Hamiltonoperatoren \hat{H}_i , $\hat{\mathcal{H}}_d$ und $\hat{H}_{jj'}^{\text{mol}}$ berechnet werden, die in der Matrix (1.21) auftreten und die Zeitentwicklung der Kernwellenfunktionen ψ_i , ψ_d und ψ_f bestimmen.

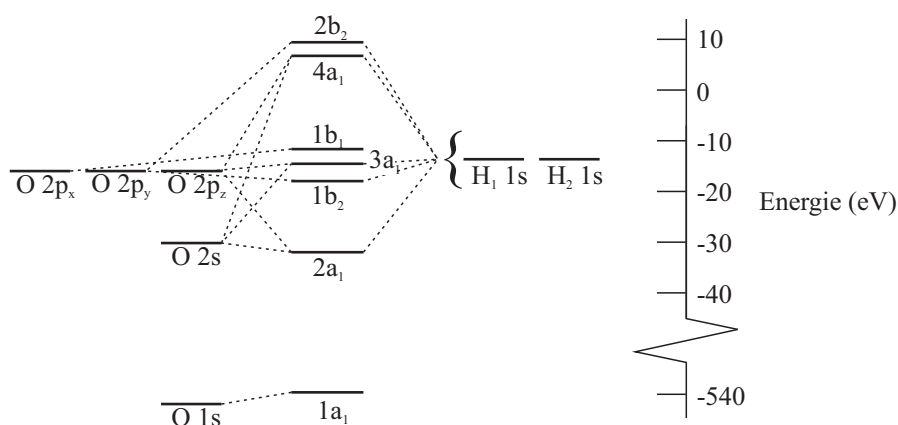


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der energetischen Lage der besetzten und unbesetzten Valenzorbitale von H_2O , nach [46]. Die Valenzorbitale von H_2O sind Linearkombinationen der atomaren Orbitale von Wasserstoff und Sauerstoff (hier durch gestrichelte Linien angedeutet). Das Rumpforbital $1a_1$ entspricht im wesentlichen dem Orbital $1s$ des Sauerstoffatoms. Die Valenzorbitale $4a_1$ und $2b_2$ sind im Grundzustand unbesetzt und können im resonanten Augerprozeß besetzt werden, aus den drei äußeren Orbitalen $1b_1$, $3a_1$ und $1b_2$ werden Augerelektronen emittiert. Ihre Bindungsenergien werden in Tab. 1.3 genauer angegeben.

Die Hamiltonoperatoren enthalten die kinetische Energie der Kerne, \hat{T}_n , die weiter unten in Abschnitt 1.3.4 im Zusammenhang mit der Diabatisierung diskutiert wird.

Es bleibt, die Matrixelemente von \hat{H}_{el} zu berechnen. Für diese Aufgabe werden zunächst die adiabatischen Potentialflächen aller relevanten elektronischen Zustände bestimmt. In einem zweiten Schritt werden die drei adiabatischen Potentialflächen des Kations diabatisiert.

1.2.1 Übersicht über die elektronischen Zustände

Den Anfangszustand im resonanten Augerprozeß von Wasser bildet der neutrale Grundzustand, dessen Elektronenkonfiguration $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2$ [46] lautet. Ausgehend von dieser Orbitalstruktur wird im folgenden erläutert, welche weiteren elektronischen Zustände im Verlauf des Prozesses erscheinen können. Ihre Eigenschaften wurden auch schon in der Arbeit [47] diskutiert.

Abbildung 1.2 stellt schematisch die Molekülorbitale von Wasser und ihre Energien dar. Neben den fünf besetzten Molekülorbitalen spielen noch zwei weitere antibindende Orbitale ($4a_1$ und $2b_2$) eine wichtige Rolle. Sie können ebenso wie die anderen fünf als Valenzorbitale bezeichnet werden, da auch sie Linearkombinationen der im Grundzustand besetzten Orbitale der O- und H-Atome sind (in der Grafik durch gestrichelte

Linien gekennzeichnet) [48].

Indem ein Elektron aus dem innersten Orbital $1a_1$ in eines dieser im Grundzustand unbesetzten Molekülorbitale befördert wird, entsteht ein rumpfangeregter Zustand. Diese Singulett-Zustände 1A_1 und 1B_2 sind diejenigen, die in dieser Arbeit hauptsächlich als Zwischenzustände herangezogen werden. Daneben gibt es weitere rumpfangeregte Zustände, die aus einem rumpfangerechten kationischen Zustand hervorgehen, wobei ein Elektron in einem der Rydbergorbitale von H_2O gebunden wird.

Als Endzustand kommen zwei verschiedene Klassen von kationischen Zuständen infrage, entsprechend dem *participator*- oder *spectator*-Zerfall des Zwischenzustands. Diese beiden Möglichkeiten bedeuten, daß das rumpfangeregte Elektron entweder am Zerfall teilnimmt oder aber in seinem neuen Orbital verbleibt. Im ersten Fall wird dadurch ein Koopmans-Ion gebildet, das sich vom neutralen Grundzustand nur durch die einfache Besetzung der Molekülorbitale $1b_2$, $3a_1$ oder $1b_1$ unterscheidet, im zweiten Fall bildet sich ein *shake-up*-Ion, wobei zwei Elektronen aus den äußeren Valenzorbitalen entfernt wurden. Eines dieser Elektronen füllt das Rumpforbital auf, das andere geht ins Kontinuum über. Das ursprünglich angeregte Elektron verbleibt somit als *spectator* in seinem neuen Orbital [2].

1.2.2 Koordinatenwahl für das Produktgitter

Wie bereits erwähnt, hängen die Potentialflächen der elektronischen Zustände von den Kernkoordinaten ab, da Gl. (1.6) stets für eine bestimmte, festgehaltene Kerngeometrie gelöst wird. Da die Kerndynamik nicht nur in der Nähe der Grundzustandsgeometrie, sondern z. B. auch dissoziativ erfolgen kann, ist ein weiter Bereich von Kerngeometrien bei der Lösung von Gl. (1.6) zu berücksichtigen.

Zunächst muß ein geeignetes Koordinatensystem für die Lösung der Kernbewegungsgleichungen (1.20) gewählt werden. Zur Beschreibung der Kernbewegung wurden hier Valenzkoordinaten ausgewählt, wobei die Koordinaten r_1 und r_2 die beiden O-H-Abstände bezeichnen und die Koordinate $\theta \in [0, \pi]$ dem Bindungswinkel des Wassermoleküls (\angle H-O-H) entspricht.

Praktische Gründe, die im Abschnitt 1.4.4 erläutert werden, erfordern, daß die Energiewerte der Potentialflächen auf einem Produktgitter vorliegen. Für jede Koordinate r_1 , r_2 oder θ wurden dafür zunächst einige Werte aus dem jeweiligen, physikalisch sinnvollen Koordinatenbereich ausgewählt. Diese Gitterpunkte mußten dabei nicht äquidistant gesetzt werden. Für jede Kombination dieser Koordinatenwerte wurde dann Gl. (1.6) gelöst.

Da die Kernwellenfunktionen im allgemeinen auf kleineren räumlichen Abständen variieren als die Potentialflächen, sind diese Gitterpunkte für die Simulation der Kerndynamik noch zu grob gesetzt. In den Abschnitten 1.4.4 und 1.4.5 wird beschrieben, wie die Potentialflächen zunächst in eine Produktform transformiert und anschließend auf ein engmaschiges Koordinatengitter numerisch interpoliert werden.

1.2.3 Anfangszustand des Moleküls

Für den Anfangszustand wurde angenommen, daß die Elektronenwellenfunktion ϕ_i gleich dem elektronischen Grundzustand ist. Das Matrixelement $V_i = \langle \phi_i | \hat{H}_{el} | \phi_i \rangle$ wurde nicht neu berechnet, sondern es wurde auf eine Potentialfläche zurückgegriffen, die in den Arbeiten [49, 50] spektroskopisch bestimmt wurde. Dort wurde ein analytischer Ausdruck für die potentielle Energie im elektronischen Grundzustand von H_2O an experimentelle Werte gefittet, die aus hochaufgelösten spektroskopischen Messungen stammen. Da dieser Fit Teil des MCTDH-Programmpakets ist, können die Energiewerte dieser Potentialfläche unproblematisch auf jedem gewünschten Produktgitter ausgewertet werden.

Die Standardabweichung der gefitteten Rotations- und Schwingungsenergien im Vergleich zu den experimentellen Daten ist dabei niedriger als $1 \text{ cm}^{-1} = 0,124 \text{ meV}$ [49]. Aufgrund dieser hohen Präzision kann auch die Kernwellenfunktion ψ_i als Schwingungsgrundzustand des Wassermoleküls und damit der Anfangszustand der Kernbewegung im resonanten Augerprozeß genau bestimmt werden. Die numerische Berechnung von Schwingungseigenzuständen mit der MCTDH-Methode wird in Abschnitt 1.4.6 behandelt.

1.2.4 Quantenchemische Berechnung von Zwischen- und Endzustand

Die adiabatischen Potentialflächen von Zwischen- und Endzustand wurden von Martin Jungen quantenchemisch berechnet. Seine Vorgehensweise wurde von ihm in [47] ausführlich beschrieben, daher werden im folgenden nur die wesentlichen Ergebnisse vorgestellt und die Diskussion der Potentialflächen aus der genannten Arbeit hier kurz zusammengefaßt.

Zur Berechnung der Potentialflächen der rumpfangeregten elektronischen Zustände kam eine MRCI (*multi-reference configuration interaction*) Methode zum Einsatz. Insgesamt wurden sechs Potentialflächen für den Zwischenzustand des resonanten Auger-

prozesses bereitgestellt, vier davon gehören zur Symmetrie A' der Symmetriegruppe C_s und zwei zur Symmetrie A'' .

Tabelle 1.1: Gitterpunkte der Koordinaten r_1 , r_2 , θ für die quantenchemische Berechnung der Potentialflächen der rumpfangeregten Zustände. Bei den eingeklammerten Werten wurden die Energien durch Extrapolation bestimmt.

Koordinate	Gitterpunkte									
r_1, r_2 (in a_0)	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2	2,6	3,0	3,4
	3,8	4,2	4,6	5,0	5,8	6,6	(7,4)	(8,2)	(10,0)	
θ (in Grad)	0	15	20	30	45	60	75	90	105	120
	135	150	165	180						

Tabelle 1.1 gibt das verwendete Produktgitter wieder. Der Maximalwert für den O-H-Abstand in den quantenchemischen Berechnungen beträgt $6,6 a_0$. Dieser erwies sich als zu gering, um dissoziative Kernbewegungen zu verfolgen. Daher wurden die rumpfangeregten Potentialflächen noch bis zu einem O-H-Abstand von $10,0 a_0$ extrapoliert (Werte in Klammern).

Abb. 1.3 verschafft einen Überblick über den Verlauf der Potentialflächen der rumpfangeregten Zustände. Aus Abb. 1.3(a) geht hervor, daß diese im Vergleich zur Potentialfläche des Grundzustands in geringerem Ausmaß von Winkelveränderungen abhängen. Somit sollten durch den Übergang vom Grundzustand in den Zwischenzustand Biegeschwingungen angeregt werden können. Gemäß Abb. 1.3(b) ist der erste rumpfangeregte Zustand, 1A_1 , offensichtlich dissoziativ, während die höheren Zustände gebunden erscheinen.

Tabelle 1.2: Vertikale Energien und Dissoziationsgrenzen von rumpfangeregtem H_2O .

Fragmente	Energie (eV) ^{a)}	Anzahl der ${}^1A'$ -Zustände	Anzahl der ${}^1A''$ -Zustände
O (1P_u) + 2 H (2S)	+2,72	2	1
O (3P_u) + 2 H (2S)	0,00	2	1
H_2O (1B_1) vertikal	-0,13		1
H_2O (1B_2) vertikal	-1,10	1	
O (1P) + H_2 (${}^1\Sigma_g^+$)	-2,02	2	1
H_2O (1A_1) vertikal	-2,89	1	
OH (${}^2\Sigma^+$) + H (2S)	-5,18	1	

^{a)} In Bezug auf die separierten Fragmente.

Tabelle 1.2 (übernommen aus [47]) gibt vertikale Anregungsenergien und Dissoziationsgrenzen der rumpfangeregten Fragmente wieder. Die Energiewerte wurden hierfür mit der CEPA-Methode (*coupled electron pair approach*) berechnet. Der erste Zustand kann

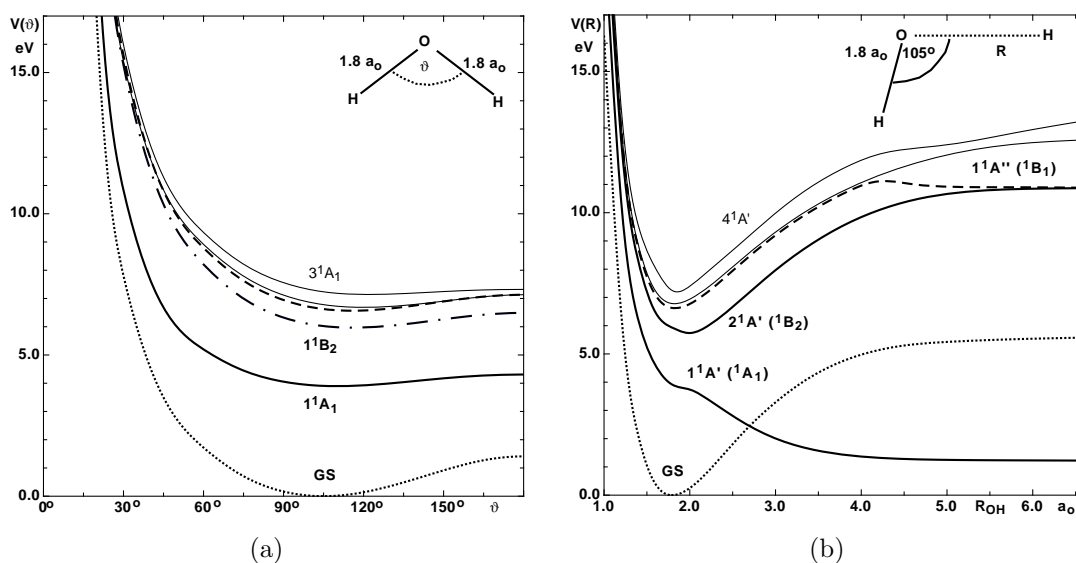


Abbildung 1.3: Schnitt durch die Potentialflächen von fünf rumpfangeregten Zuständen und dem Grundzustand (GS), übernommen aus [47]. Die Energien sind relativ zum Minimum der GS-Kurve, die Potentialflächen der rumpfangeregten Zustände wurden um 530 eV nach unten verschoben. In (a) wird der Bindungswinkel θ variiert, in (b) einer der O-H-Abstände. In (b) wurden die Zustände mit den Symmetriebezeichnungen der Symmetriegruppe C_s versehen. Im Zwischenzustand 1A_1 (fette Linie) ist Dissoziation zu erwarten, während die übrigen gebunden erscheinen. In dieser Arbeit wird außerdem der Zwischenzustand 1B_2 betrachtet (links strichpunktiert, rechts fett). Die höher liegenden Zustände, z. B. 1B_1 (gestrichelt) sind energetisch relativ eng benachbart, was vibronische Kopplung erwarten läßt.

demnach in die Fragmente $H + OH$ dissoziieren, für die Zustände 1B_2 und 1B_1 wäre Dissoziation zu H_2 plus rumpfangeregtem Sauerstoff möglich. Jedoch sind diese beiden Zustände lediglich prädissoziativ, da ihre Potentialflächen jeweils ein lokales Minimum nahe der Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustands besitzen (vgl. Abb. 1.3(b)). Da im Zustand 1B_2 der O-H-Gleichgewichtsabstand größer erscheint als im Grundzustand, ist hier nach der Rumpfanregung auch das Auftreten von Streckschwingung zu erwarten. Die Potentialfläche des Zustands 1B_1 verläuft hingegen nahezu parallel zur Potentialfläche des Grundzustands, so daß die Schwingungsanregung gering ausfallen dürfte. Diese Vorhersagen der Kernbewegung im Zwischenzustand anhand der Abbn. 1.3(a) und 1.3(b) sind natürlich unter der Einschränkung zu verstehen, daß hier lediglich zwei Schnitte durch die Potentialflächen bei einer ausgewählten Kerngeometrie präsentiert wurden. Genaueren Aufschluß über das Ausmaß an Schwingungsanregung vermittelt die Berechnung des Photoabsorptionsspektrums von Wasser im Anregungsbereich der diskutierten Zustände (d. h. bei Anregungsenergien von ca. 534 eV) sowie die Untersuchung der Schwingungseigenfunktionen der Zustände 1B_2 und 1B_1 . Dies geschieht

1.2. Berechnung der adiabatischen Potentialflächen

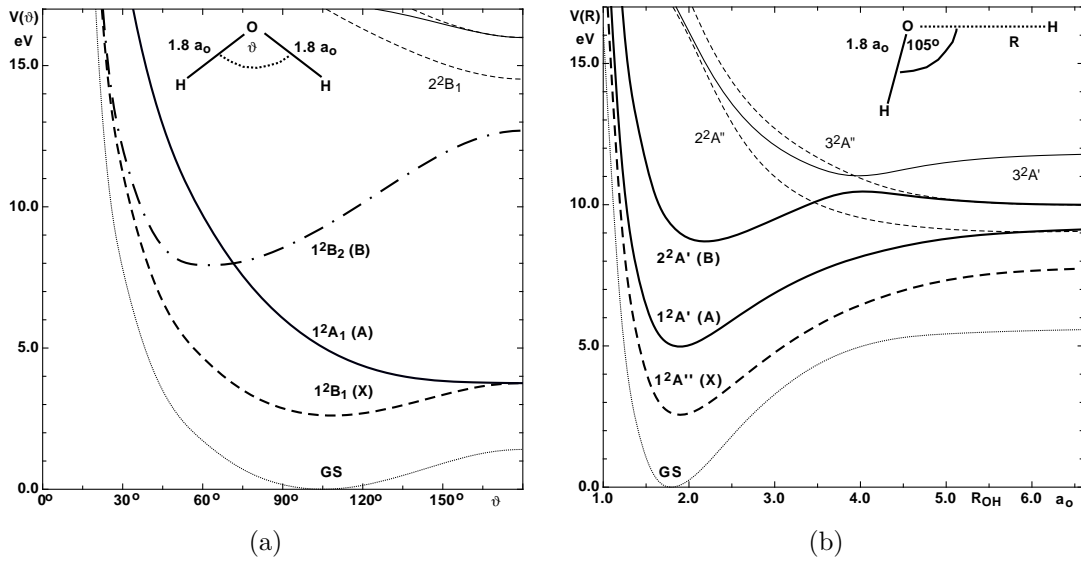


Abbildung 1.4: Schnitt durch die Potentialflächen von sechs der gerechneten kationischen Zustände und dem Grundzustand (GS), übernommen aus [47]. Die drei Koopmans-Zustände X, A und B sind fett dargestellt, die *shake-up*-Zustände in normaler Linienstärke. Die Energien sind relativ zum Minimum der GS-Kurve, die Potentialflächen der kationischen Zustände wurden um 10 eV nach unten verschoben. In (a) wird der Bindungswinkel θ variiert, in (b) einer der O-H-Abstände. In (b) wurden die Zustände mit den Symmetriebezeichnungen der Symmetriegruppe C_s versehen. Bei 180° sind die Zustände X und A entartet, bei ca. 75° die Zustände A und B. Diese Entartungen beeinflussen durch vibronische Kopplungen die Kerndynamik im Kation.

ausführlich in Abschnitt 2.2.

Von den rumpfangeregten Zuständen werden in dieser Arbeit hauptsächlich die beiden Valenzzustände 1A_1 und 1B_2 als Zwischenzustand im resonanten Augerprozeß verwendet. Ihr energetischer Abstand erscheint zu groß, um vibronische Kopplungen zu erwarten. Wie Abb. 1.3 zeigt, sind die Rydbergzustände jedoch energetisch eng benachbart, so daß für diese Zustände keine adiabatische Näherung zu verwenden ist. Daher wurde der Zustand 1B_1 lediglich bei der Simulation des Photoabsorptionsspektrums verwendet.

Für die Berechnung der adiabatischen Potentialflächen der kationischen Zustände wurde zunächst auch dieselbe MRCI-Methode wie bei den rumpfangeregten Zuständen herangezogen. Das verwendete Produktgitter wurde bereits in Tabelle 1.1 angegeben und die Potentialflächen wurden nach Abschluß der quantenchemischen Rechnungen wiederum bis zum O-H-Abstand $10,0 a_0$ extrapoliert. Insgesamt wurden 12 Zustände dokumentiert (je sechs in der Symmetrie A' bzw. A'').

Abb. 1.4 gibt den Verlauf der Potentialflächen von sechs kationischen Zuständen wieder.

Die ersten beiden Zustände ($X \ ^2B_1$ und $A \ ^2A_1$) sind bei linearer Anordnung entartete Komponenten eines $^2\Pi_u$ -Zustands (vgl. Abb. 1.4(a)), die Zustände $A \ ^2A_1$ und $B \ ^2B_2$ entarten im gewählten Schnitt bei ca. 75° . Dieser Punkt ist Teil eines Saums von konischen Durchschneidungen, der vollständig in C_{2v} -Symmetrie liegt. Die Konsequenzen dieser Entartungen werden in Abschnitt 1.3.1 näher erläutert.

Die kationischen Potentialflächen der Zustände $A \ ^2A_1$ und $B \ ^2B_2$ lassen im Vergleich zum Grundzustand erheblich unterschiedliche Gleichgewichtswinkel erwarten. In der Kerndynamik sollten nach Ionisation daher verstärkt Biegeschwingungen auftreten. Die Gleichgewichtsabstände ändern sich bei allen Koopmans-Ionen weniger drastisch, wie Abb. 1.4(b) zeigt. Lediglich im Zustand $B \ ^2B_2$ ist ein größerer O-H-Abstand als im Grundzustand zu erwarten. Die Potentialfläche des $X \ ^2B_1$ -Zustands ist dem Grundzustand relativ ähnlich, was bei Photoionisation zu einer geringen Anzahl von Schwingungslinien führen dürfte. Im Detail wird die Schwingungsanregung nach Photoionisation im Abschnitt 2.1 behandelt.

Die adiabatischen Potentialflächen der *shake-up*-Ionen liegen energetisch erheblich dichter als diejenigen der Koopmans-Ionen. Auch sind beide Klassen von Zuständen zumeist deutlich voneinander separiert, außer bei größeren O-H-Abständen. Daher wurden in dieser Arbeit nur die Koopmans-Ionen als Endzustand des resonanten Augerprozesses in Betracht gezogen, also nur der *participator*-Zerfall des Zwischenzustands berücksichtigt.

Tabelle 1.3: Vertikale Energien und Dissoziationsgrenzen von H_2O^+ . Die Grundzustandsenergie von H_2O liegt bei 0,0 eV.

Fragmente	Energie (eV)	Anzahl der $^2A'$ Zustände	Anzahl der $^2A''$ Zustände
$O \ (^1D_g) + H_2^+ \ (^2\Sigma_g^+)$	22,50	3	2
$O^+ \ (^2D_u) + H_2 \ (^1\Sigma_g^+)$	21,93	2	3
$OH^+ \ (^3\Pi) + H \ (^2S)$	21,57	1	1
$O \ (^3P_g) + H_2^+ \ (^2\Sigma_g^+)$	20,54	1	2
$OH^+ \ (^1\Delta) + H \ (^2S)$	20,24	1	1
$OH \ (^2\Pi) + H^+$	18,71	1	1
$H_2O^+ \ (^2B_2)$ vertikal [51]	18,53	1	
$OH^+ \ (^3\Sigma^-) + H \ (^2S)$	18,05		1
$H_2O^+ \ (^2A_1)$ vertikal [51]	14,75	1	
$H_2O^+ \ (^2B_1)$ vertikal [51]	12,62		1

Tabelle 1.3 (übernommen aus [47]) gibt vertikale Anregungsenergien und Dissoziationsgrenzen des Kations wieder. Dissoziation nach $H+OH$ verläuft ausschließlich in Koopmans-Zuständen, während bei Dissoziation nach $H_2 + O$ Koopmans- und

shake-up-Zustände mischen.

Die Kerndynamik im Wassermolekül wurde zunächst mit Hilfe der Koopmans-Zustände aus diesem Satz von Potentialflächen simuliert (vgl. die Resultate in [47] und [52]). Energetische Fehler in den Potentialflächen wirken sich entscheidend auf die Genauigkeit der kerndynamischen Berechnungen aus. Im Gegensatz zur spektroskopisch bestimmten Potentialfläche des Grundzustands sind die Anregungsenergien der Kernschwingungen in den quantenchemisch berechneten Zuständen höchstens auf einige meV genau reproduzierbar. Es zeigte sich durch die Simulation von Spektren (vgl. Abschnitte 2.1.3 und 2.2.1), daß die Ionisationsenergien oder Absorptionsmaxima der berechneten Zustände in der Größenordnung einiger hundert meV von experimentellen Meßdaten abweichen.

Um einige spektroskopische Details zu größerer Zufriedenheit wiedergeben zu können, wurden die Potentialflächen der rumpfangeregten und kationischen Zustände erneut berechnet, wobei das MCCEPA Programm von Fink und Staemmler [53] verwendet wurde. Die Ergebnisse dieser Berechnungen wurden bereits in [54] vorgestellt.

Das Produktgitter wurde für die zweite Methode modifiziert, siehe Tabelle 1.4. Es

Tabelle 1.4: Gitterpunkte der Koordinaten r_1 , r_2 , θ für die quantenchemische Berechnung der Potentialflächen mit der CEPA-Methode.

Koordinate	Gitterpunkte									
r_1, r_2 (in a_0)	1,1	1,25	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2	2,6	3,0	3,4
	3,8	4,2	4,6	5,0	5,6	6,3	7,3	8,6	10,8	
θ (in Grad)	0	10	20	30	40	50	60	67,5	75	82,5
	90	100	110	120	135	150	160	170	180	

reicht zu größeren O-H-Abständen als zuvor (bis 10,8 a_0) und deckt den Bereich um die konische Durchschneidung der Zustände A 2A_1 und B 2B_2 mit mehr Winkelwerten ab. Es zeigte sich, daß diese präzisere Methode die Ergebnisse für die kationischen Potentialflächen signifikant verbesserte, wie anhand berechneter Photoelektronenspektren in Abschnitt 2.1.4 gezeigt wird (siehe auch [54]). Bei den rumpfangeregten Zuständen überzeugte diese Methode hingegen nicht vollständig, es schien, daß CEPA für höhere Zustände nicht ausreichend zuverlässig arbeitete.

1.3 Diabatisierung der kationischen Potentialflächen

Im vorangegangenen Abschnitt wurden die adiabatischen Potentialflächen der elektronischen Zustände diskutiert, die für die Simulation des resonanten Augerprozesses in Wasser relevant sind.

Als Endzustand des Prozesses treten die drei Koopmans-Zustände des Kations auf, die aus der Ionisation eines der drei äußeren Valenzorbitale des H₂O-Moleküls resultieren. Es handelt sich dabei um den kationischen Grundzustand X ²B₁ und die beiden angeregten kationischen Zustände A ²A₁ und B ²B₂.

Bei bestimmten Kerngeometrien entarten die adiabatischen Potentialflächen der Koopmans-Zustände X und A bzw. A und B, wie Abb. 1.4(a) zeigte. Je geringer der energetische Abstand der Potentialflächen wird, desto stärker werden die adiabatischen Zustände vibronisch gekoppelt, wie im folgenden begründet wird. Durch eine Diabatisierung können diese Kopplungsterme, die in der Matrix der kinetischen Energie der Kerne erscheinen, durch potentialartige Kopplungen ersetzt werden, die für die Lösung der Kernbewegungsgleichungen (1.20) aus numerischen Gründen günstiger sind.

1.3.1 Ursprung der vibronischen Kopplung

Um den Ursprung der vibronischen Kopplung aufzuzeigen, wird an die Born-Darstellung $\Psi(t) = \sum_{j=1}^{\infty} \phi_j \psi_j(t)$ der Molekülwellenfunktion $\Psi(t)$ erinnert, die bereits in Gl. (1.7) eingeführt wurde. Die Basis dieser Entwicklung bilden die Eigenfunktionen des elektronischen Hamiltonoperators \hat{H}_{el} , die adiabatischen elektronischen Zustände ϕ_j , wobei die Entwicklungskoeffizienten $\psi_j(t)$, die die Zeitabhängigkeit der Molekülwellenfunktion tragen, als Kernwellenfunktionen angesehen werden können.

Einsetzen der Born-Darstellung in die zeitabhängige Schrödingergleichung (1.1) führt zu folgenden Bewegungsgleichungen für die Kernwellenfunktionen $\psi_j(t)$, wenn über die Elektronenkoordinaten integriert wird [41]:

$$i \frac{\partial \psi_j}{\partial t} = [\hat{T}_n + V_j] \psi_j - \sum_i A_{ji} \psi_i. \quad (1.22)$$

Diese Gleichung kann auch in der kompakten Matrixschreibweise

$$i\dot{\boldsymbol{\psi}} = \hat{\mathbf{H}}\boldsymbol{\psi}, \quad (1.23)$$

ähnlich Gl. (1.20) formuliert werden. Der vektorielle Ausdruck $\boldsymbol{\psi}$ umfaßt dabei alle Kernwellenfunktionen $\psi_j, j = 0, \dots, \infty$. In Gl. (1.22) bezeichnet V_j die adiabatische Potentialfläche, die zum adiabatischen elektronischen Zustand ϕ_j gehört.

Der Operator \hat{T}_n der kinetischen Energie der Kerne wirkt auch auf die Funktionen ϕ_j , da sie parametrisch von den Kernkoordinaten abhängen. Die Darstellung der Matrix der kinetischen Energie in der adiabatischen Basis ist somit nicht diagonal, sondern es erscheinen dort Kopplungen der adiabatischen elektronischen Zustände, die auf die Ableitungen der Funktionen ϕ_j nach den Kernkoordinaten zurückgehen. Dies ist der Ursprung der vibronischen Kopplung, der Kopplung zwischen Schwingungsbewegung (Vibration) und Elektronenbewegung, die im nichtadiabatischen Kopplungsvektor

$$A_{ji} = \delta_{ji}\hat{T}_n - \langle \phi_j | \hat{T}_n | \phi_i \rangle \quad (1.24)$$

ihre formale Entsprechung findet [41].

Wird der Kopplungsvektor vernachlässigt, gelangt man zur adiabatischen Näherung, die in der Annahme besteht, daß sich die Kerne auf einer einzigen Potentialfläche bewegen. In diesem Fall nimmt die Bewegungsgleichung (1.22) die kompakte Form

$$i\frac{\partial\psi_j}{\partial t} = [\hat{T}_n + V_j]\psi_j \quad (1.25)$$

an [41].

Um den Ausdruck Gl. (1.24) weiter auszuwerten, wird der Operator \hat{T}_n vorerst in skalierten rechtwinkligen Kernkoordinaten ausgedrückt [41]:

$$\hat{T}_n = -\frac{1}{2M}\nabla^2. \quad (1.26)$$

Weiter unten wird der Operator \hat{T}_n in den tatsächlich verwendeten Valenzkoordinaten formuliert. Der Nablaoperator, ∇ , umfaßt die partiellen Ableitungen nach den Kernkoordinaten und die Größe der Masse M ergibt sich aus der gewählten Skalierung.

Mit Hilfe dieses Ausdrucks für den Operator \hat{T}_n kann der nichtadiabatische Kopplungsvektor auf die Form

$$A_{ji} = \frac{1}{2M} (2\langle \phi_j | \nabla | \phi_i \rangle \nabla + \langle \phi_j | \nabla^2 | \phi_i \rangle) \quad (1.27)$$

gebracht werden [41]. Er wird im wesentlichen durch seinen Anteil $A_{ij} = \langle \phi_i | \nabla | \phi_j \rangle$, die Gradientenkopplung, bestimmt [55]. Sie kann in den Ausdruck

$$A_{ij} = \frac{\langle \phi_i | [\nabla, \hat{H}_{\text{el}}] | \phi_j \rangle}{V_j - V_i}, i \neq j, \quad (1.28)$$

ähnlich dem Hellmann-Feynman-Theorem [55] umgeformt werden. Für entartete Potentialflächen, $V_i = V_j$, ist dieser Ausdruck nicht definiert und divergiert in der Nähe der Entartung.

Aus diesen Gründen ist die adiabatische Näherung in der Nähe der konischen Durchschneidung der Zustände A 2A_1 und B 2B_2 und der Entartung der Zustände X 2B_1 und A 2A_1 bei linearen Kerngeometrien des H_2O^+ -Moleküls nicht mehr anwendbar.

1.3.2 Einführung diabatischer Zustände

Um die vibronische Kopplung im Kation zu berücksichtigen und die Bewegungsgleichungen für die Kerne, Gl. (1.20), vollständig zu bestimmen, könnten prinzipiell auch die nichtadiabatischen Kopplungsterme quantenchemisch berechnet werden. Der numerische Aufwand hierfür wäre jedoch vergleichbar der Berechnung der adiabatischen Potentialflächen, da die Kopplung A_{ji} für einen weiten Bereich an Kernkoordinaten zu berechnen wäre. Zudem müssten die Divergenzen der Kopplungsterme A_{ij} bei den Entartungen regularisiert werden, bevor die Kernbewegungsgleichungen numerisch gelöst werden könnten.

Ein Ausweg liegt darin, anstatt der adiabatischen elektronischen Zustände eine Basis zu verwenden, in der die Kopplungsterme in der Matrix der kinetischen Energie der Kerne verschwinden oder sich zumindest auf einen vernachlässigbaren Ausdruck beschränken. Diese Eigenschaften definieren eine diabatische Basis, die mit der adiabatischen durch eine unitäre Transformation \mathbf{S} verknüpft ist [55].

Eine vollständige Diabatisierung existiert jedoch nur für ein System von zwei Zuständen, die nicht an andere Zustände koppeln, wie in [55] begründet wird. Im vorliegenden Fall von drei gekoppelten Zuständen ist es angemessener, von einer Quasi-Diabatisierung zu sprechen, die z. B. in den Arbeiten [55, 56] vorgestellt wurde. Hier wird jedoch weiter der Einfachheit halber von Diabatisierung oder diabatischen Zuständen die Rede sein.

Besonders einfach durchzuführen ist eine Diabatisierung, die nur auf der Kenntnis der adiabatischen Potentialflächen beruht. Dazu gehört das Konzept der Regularisie-

rung [56], bei der der singuläre Anteil der Kopplungsterme entfernt wird. Bei Vernachlässigung des verbleibenden Kopplungsanteils, der remanenten Kopplung (*residual coupling terms*, [57]), wird der Hamiltonoperator \hat{H} durch die Regularisierung auf die Form

$$\mathbf{S}\hat{H}\mathbf{S}^\dagger = \hat{T}_n\mathbf{1} + \mathbf{D} \quad (1.29)$$

gebracht, in der die Matrix der kinetischen Energie Diagonalform annimmt. Dagegen weist die diabatische Potentialmatrix \mathbf{D} Kopplungsterme auf [56]. Die diabatischen Kopplungen sind jedoch lokale, endliche Größen, im Gegensatz zu den divergierenden Matrixelementen der kinetischen Energie bei Verwendung der adiabatischen Basis.

Die Diabatisierung der kationischen Zustände erfolgt ausgehend von der adiabatischen Potentialmatrix

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} V_X & 0 & 0 \\ 0 & V_A & 0 \\ 0 & 0 & V_B \end{pmatrix}. \quad (1.30)$$

Die diabatische Matrix \mathbf{D} wird wegen ihrer Hermitizität neben ihren drei Diagonalelementen durch drei Kopplungsterme festgelegt. Diese sechs Matrixelemente hängen von nur drei adiabatischen Matrixelementen ab, was eine eindeutige Bestimmung der diabatischen Matrix erschwert. Zur Vereinfachung wird daher die Diabatisierung in zwei Schritten durchgeführt, d. h., die Transformation \mathbf{S} ist die Verknüpfung zweier einzelner Diabatisierungen, $\mathbf{S} = \mathbf{S}_2 \circ \mathbf{S}_1$. Dies ist gerechtfertigt, da jeweils nur zwei Zustände gleichzeitig miteinander entarten und somit nur jeweils zwei Zustände vibronisch koppeln. Zudem existieren für Zwei-Zustands-Systeme bereits erprobte Verfahren der Diabatisierung wie die bereits angesprochene Regularisierung, die auf diesen Fall angewendet werden können. Das hier verwendete Verfahren wurde bereits in den Arbeiten [52] und [54] vorgestellt und wird im folgenden ebenfalls ausführlich dargelegt.

Die erste Transformation, \mathbf{S}_1 , wirkt nur auf die beiden Zustände ϕ_A und ϕ_B , die die konische Durchschneidung bilden und führt zu dem Zwischenergebnis

$$\mathbf{D}_1 = \mathbf{S}_1\mathbf{V}\mathbf{S}_1^\dagger = \begin{pmatrix} V_X & 0 & 0 \\ 0 & D_{11} & D_{12} \\ 0 & D_{12} & D_{22} \end{pmatrix}. \quad (1.31)$$

Die adiabatische Potentialfläche V_X bleibt unberührt und die beiden Potentialflächen V_A und V_B gehen in die zwei diabatischen Potentialflächen D_{11} und D_{22} sowie das Kopplungselement D_{12} über.

Dabei werden die Diagonalelemente ohne Beschränkung der Allgemeinheit so benannt, daß die Potentialfläche D_{11} bei $\theta = 180^\circ$ mit der Potentialfläche V_X entartet ist.

Die zweite Transformation, \mathbf{S}_2 , behandelt die Renner-Teller-Kopplung der Potentialflächen V_X und V_A . Sie läßt die diabatische Potentialfläche D_{22} unberührt und führt zum Endergebnis

$$\mathbf{D} = \mathbf{S}_2 \mathbf{D}_1 \mathbf{S}_2^\dagger \quad (1.32)$$

der diabatischen Potentialmatrix.

1.3.3 Diabatisierung der Zustände der konischen Durchschneidung

Die beiden Potentialflächen V_A und V_B des H_2O^+ -Kations entarten in gewinkelter Geometrie. Diese Form der Entartung ist eine konische Durchschneidung, da die lokale Topologie der Potentialflächen am Punkt der Entartung einem Doppelkegel entspricht [42].

Zur genaueren Beschreibung werden zwei zueinander komplementäre Koordinatenräume eingeführt (vgl. [41], [42]): Im Verzweigungsraum (*branching space*), auch g-h-Ebene genannt, wird die Entartung in linearer Ordnung in den Kernkoordinaten aufgehoben, in seinem orthogonalen Komplement, dem Durchschneidungsraum (*intersection space*), höchstens in quadratischer Ordnung. Da der Verzweigungsraum durch zwei Vektoren aufgespannt wird (Gradientenkopplungsvektor $\vec{\delta}$ und linearer Kopplungsvektor $\vec{\lambda}$) ist der Durchschneidungsraum der konischen Durchschneidung im Kation eindimensional: Von den drei inneren Freiheitsgraden der Kernbewegung werden zwei Freiheitsgrade für den Verzweigungsraum abgezogen, so daß der Durchschneidungsraum eine Hyperlinie bildet. Die konische Durchschneidung im Kation ist somit kein einzelner, isolierter Punkt, sondern formt einen Saum von Durchschneidungen [41].

Im vorliegenden Fall handelt es sich um eine zufällige, symmetrie-erlaubte konische Durchschneidung [58], da die beiden beteiligten Zustände im symmetrischen Unter-raum, d. h. für $r_1 = r_2$, entarten. Dort gehören sie den Symmetrien A_1 bzw. B_2 der Symmetriegruppe C_{2v} an, während sie für $r_1 \neq r_2$ beide der A' -Symmetrie der Symmetriegruppe C_s angehören (siehe auch Abb. 1.4).

Die Transformation \mathbf{S}_1 wird nicht explizit angegeben. Es wird stattdessen im folgenden nur das System der zwei Zustände A und B betrachtet. Die diabatische Matrix $\mathbf{D}_{A,B}$

dieses Teilsystems wird in der Form

$$\mathbf{D}_{A,B} = \begin{pmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{12} & D_{22} \end{pmatrix} \quad (1.33)$$

angesetzt und ihre Matrixelemente sollen durch die adiabatischen Potentialflächen V_A und V_B ausgedrückt werden. Bezeichne $\mathbf{S}_{A,B}$ die Transformation für die Diabatisierung dieses Teilsystems, kann die adiabatische Potentialmatrix formal durch die Diagonalisierung

$$\mathbf{S}_{A,B}^\dagger \mathbf{D}_{A,B} \mathbf{S}_{A,B} = \mathbf{V}_{A,B} = \begin{pmatrix} V_A & 0 \\ 0 & V_B \end{pmatrix} \quad (1.34)$$

der diabatischen Potentialmatrix ausgedrückt werden, die adiabatischen Potentialflächen sind also die Eigenwerte der Matrix $\mathbf{D}_{A,B}$ [57].

Die Eigenwerte von $\mathbf{D}_{A,B}$ sind analytisch bestimmbar:

$$V_{B/A} = \frac{1}{2}(D_{11} + D_{22}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(D_{11} - D_{22})^2 + 4D_{12}^2}. \quad (1.35)$$

Aus diesem Gleichungssystem gehen die Elemente der diabatischen Potentialmatrix $\mathbf{D}_{A,B}$ noch nicht eindeutig hervor. Dazu werden weiter unten physikalisch begründete Einschränkungen getroffen, die v. a. auf Symmetrieüberlegungen beruhen. Dabei ist es vorteilhaft, anstelle der Valenzkoordinaten symmetrieangepaßte Koordinaten zu verwenden, die z. B. wie in [59] definiert werden können. Die totalsymmetrischen Koordinaten q_g sind durch den Satz der Koordinaten

$$q_g = \left\{ r_g = \frac{r_1 + r_2}{2}, \theta \right\} \quad (1.36)$$

gegeben und die nichtsymmetrische Koordinate q_u durch

$$q_u = r_u = r_2 - r_1. \quad (1.37)$$

Die Rücktransformation in Valenzkoordinaten erfolgt gemäß

$$r_1 = r_g - \frac{r_u}{2}, \quad (1.38)$$

$$r_2 = r_g + \frac{r_u}{2}. \quad (1.39)$$

Zur Vereinfachung der Notation werden zunächst folgende Summen und Differenzen

der adiabatischen und diabatischen Potentialflächen definiert:

$$\Delta V = V_B - V_A, \quad (1.40)$$

$$\Delta D = D_{22} - D_{11}, \quad (1.41)$$

$$\Sigma = \frac{1}{2}(V_A + V_B). \quad (1.42)$$

Mit Hilfe von Gl. (1.35) folgt daraus

$$(\Delta V)^2 = (\Delta D)^2 + 4D_{12}^2, \quad (1.43)$$

$$\Sigma = \frac{1}{2}(D_{11} + D_{22}). \quad (1.44)$$

Daher können die Matrizen $\mathbf{D}_{A,B}$ und $\mathbf{V}_{A,B}$ auch wie folgt geschrieben werden:

$$\mathbf{D}_{A,B} = \Sigma \cdot \mathbf{1} + \begin{pmatrix} -\frac{\Delta D}{2} & D_{12} \\ D_{12} & +\frac{\Delta D}{2} \end{pmatrix}, \quad (1.45)$$

$$\mathbf{V}_{A,B} = \Sigma \cdot \mathbf{1} + \begin{pmatrix} -\frac{\Delta V}{2} & 0 \\ 0 & +\frac{\Delta V}{2} \end{pmatrix}. \quad (1.46)$$

An dieser Stelle können zwei Annahmen getroffen werden, aus denen sich die diabatischen Potentialflächen eindeutig bestimmen lassen. In der Nähe der konischen Durchschneidung entspricht die diabatische Kopplung D_{12} dem linearen Kopplungsvektor $\vec{\lambda}$ [41]. Dieser enthält nur Komponenten bezüglich der nicht totalsymmetrischen Koordinate q_u , da die Zustände ϕ_A und ϕ_B im Durchschneidungsraum unterschiedliche Symmetrien aufweisen. Außerdem wird die Entartung dieser Zustände in Richtung von $\vec{\lambda}$ in linearer Ordnung aufgehoben. Daher kann D_{12} als punktsymmetrisch in Abhängigkeit der nicht totalsymmetrischen Koordinate angenommen werden [55] und wird durch den Ausdruck

$$D_{12}(q_g, q_u) = q_u \cdot d(q_g, q_u) \text{ mit } d(q_g, q_u) \geq 0 \quad (1.47)$$

angesetzt. Im symmetrischen Unterraum, $q_u = 0$, verschwindet somit die Kopplung D_{12} . Außerdem ist das Vorzeichen der Kopplung so festgelegt, daß es stets dem Vorzeichen von q_u entspricht. In der Nähe der konischen Durchschneidung ist dies eine gute Näherung, weiter entfernt ist wiederum die vibronische Kopplung unerheblich.

Weiterhin wird die Tatsache ausgenutzt, daß sich in der Nähe der konischen Durchschneidung die Differenz der Diagonalelemente ΔD wie der Gradientenkopplungsvektor verhält [41]. Dieser enthält nur Komponenten bezüglich der totalsymmetrischen Koor-

dinate q_g . Die zweite Annahme ist somit, daß die Diagonalelemente der diabatischen Matrix nicht von q_u abhängen:

$$\Delta D(q_g, q_u) = \Delta D(q_g, q_u = 0). \quad (1.48)$$

Aus den beiden Annahmen, Gln. (1.47) und (1.48), folgt mit Hilfe von Gl. (1.43):

$$(\Delta D)^2 = (\Delta V_0)^2, \quad (1.49)$$

$$4D_{12}^2 = (\Delta V)^2 - (\Delta V_0)^2, \quad (1.50)$$

wobei

$$\Delta V_0 := \Delta V(q_g, q_u = 0) \quad (1.51)$$

den Abstand der adiabatischen Potentialflächen im symmetrischen Unterraum bezeichnet. Daraus folgt:

$$\Delta D = \pm \Delta V_0, \quad (1.52)$$

$$D_{12} = q_u \sqrt{\frac{(\Delta V)^2 - (\Delta V_0)^2}{4q_u^2}}. \quad (1.53)$$

Somit ist die diabatische Matrix $\mathbf{D}_{A,B}$ durch

$$\mathbf{D}_{A,B} = \Sigma \cdot \mathbf{1} + \begin{pmatrix} \pm \frac{\Delta V_0}{2} & q_u \sqrt{\frac{(\Delta V)^2 - (\Delta V_0)^2}{4q_u^2}} \\ q_u \sqrt{\frac{(\Delta V)^2 - (\Delta V_0)^2}{4q_u^2}} & \mp \frac{\Delta V_0}{2} \end{pmatrix} \quad (1.54)$$

gegeben. Das Vorzeichen im spurfreien Anteil der Matrix $\mathbf{D}_{A,B}$ ist noch unbestimmt. Wie Abb. 1.4(a) zeigte, wechselt die Symmetrie der adiabatischen Zustände im symmetrischen Unterraum an der konischen Durchschneidung von A_1 nach B_2 . Diese Koordinatenabhängigkeit im Symmetrieverhalten trägt zu den Singularitäten in den Matrixelementen der kinetischen Energie bei. Für die Regularisierung ist daher zu fordern, daß die diabatischen Zustände jeweils ihre Symmetrie beibehalten. Der Abstand ΔV_0 ist somit die vorzeichenbehaftete Differenz der Energien der beiden energetisch tiefsten Zustände der Symmetrien A_1 bzw. B_2 .

Für kleine Werte von $|q_u|$ ist die zweite Annahme, Gl. (1.48), für gewöhnlich erfüllt und die Singularität in der Kopplung A_{ji} verschwindet. Für große Werte von $|q_u|$ kann auch der Fall $(\Delta V)^2 < (\Delta V_0)^2$ eintreten. Da das Kopplungselement in Gl. (1.54) somit

imaginär wäre, wird in diesem Fall die Kopplung gleich Null gesetzt und ΔV_0 durch ΔV ersetzt.

Abschließend seien noch einige Details der Diabatisierung erwähnt, die bei ihrer konkreten Durchführung relevant werden.

Der erste Schritt besteht darin, die beiden adiabatischen Potentialflächen V_A und V_B und die Differenz ΔV_0 korrekt zu bestimmen. Anfangs liegen alle kationischen Potentialflächen energetisch sortiert vor und sind mit den Symmetriebezeichnungen der Symmetriegruppe C_s versehen. Im nicht totalsymmetrischen Unterraum spielt die Zuordnung der Potentialwerte auf die beiden Potentialflächen V_A und V_B keine Rolle, da dort in die Berechnung der diabatischen Matrix stets nur Summen oder quadratische Differenzen der Potentialwerte eingehen. Die Potentialwerte der niedrigsten adiabatischen Potentialfläche $1^2A'$ werden im nicht totalsymmetrischen Unterraum der Potentialfläche V_A zugeordnet und die Potentialwerte der energetisch nächsthöheren Potentialfläche $2^2A'$ werden der Potentialfläche V_B zugeordnet.

Im symmetrischen Unterraum, $q_u = 0$, unterscheiden sich die Symmetrien der beiden adiabatischen Zustände. Hier besitzen die adiabatischen Potentialflächen entweder die Symmetrie A_1 oder B_2 (wenn die Kerne nicht linear angeordnet sind). An den meisten Punkten des symmetrischen Unterraums sind dies wiederum die beiden energetisch niedrigsten Potentialflächen. Hier jedoch ist die Reihenfolge entscheidend: Es wird stets A_1 von B_2 abgezogen, um ein konsistentes Vorzeichenverhalten von ΔV_0 zu erzielen.

Ein weiterer Schritt besteht darin, die Differenz ΔV_0 noch auf ein feineres Gitter als das Gitter der quantenchemischen Rechnungen zu interpolieren, um die Differenz an allen Punkten des symmetrischen Raums zur Verfügung zu haben. Ein Beispiel: Der Punkt $(r_1 = 1,8 \text{ a}_0; r_2 = 2,0 \text{ a}_0; \theta = 40^\circ)$ in Valenzkoordinaten entspricht dem Punkt $(q_g = 1,9 \text{ a}_0, 40^\circ; q_u = 0,2 \text{ a}_0)$ in symmetrieangepaßten Koordinaten. Daher muß ΔV_0 auch am Punkt $(r_1 = 1,9 \text{ a}_0; r_2 = 1,9 \text{ a}_0; \theta = 40^\circ)$ in Valenzkoordinaten vorliegen, weswegen ΔV_0 noch auf ein äquidistantes Gitter mit Schrittweite $0,1 \text{ a}_0$ interpoliert werden muß. Die Interpolation geschieht mit Hilfe des Programms `chnpot`, das in Abschnitt 1.4.5 beschrieben wird.

Die hier geschilderte Form der Diabatisierung verläuft ähnlich der in [57] behandelten Regularisierung, vereinfacht jedoch insbesondere den Ausdruck für das diabatische Kopplungselement.

1.3.4 Diabatisierung der Zustände des Renner-Teller-Systems

Der lineare ${}^2\Pi_u$ -Zustand des Kations ist zweifach entartet. Wie Abb. 1.4(a) zeigte, spaltet er durch Biegeschwingung in die beiden Zustände ϕ_X und ϕ_A auf, die daher miteinander vibronisch koppeln. Sie sind im symmetrischen Unterraum die energetisch niedrigsten Zustände der Symmetrie B_1 bzw. A_1 , während sie im nichtsymmetrischen Unterraum die ersten Zustände der Symmetrie A'' bzw. A' sind.

Die Entartung wird hier in quadratischer Ordnung in den Kernkoordinaten aufgehoben [60] und die Anregungsenergien der Biegeschwingung in den beiden Zuständen ϕ_X und ϕ_A werden verschoben. Diese Auswirkung vibronischer Kopplung ist als Renner-Teller-Effekt bekannt [61, 62].

Auch in diesem Fall soll durch eine Diabatisierung der beiden entarteten Zustände die Matrix der kinetischen Energie diagonalisiert werden. Die Vorgehensweise hierzu folgt im wesentlichen den Darlegungen in [63].

Zunächst muß nun der Operator \hat{T}_n der kinetischen Energie der Kerne explizit angegeben werden. Er kann in üblicher Weise aus dem klassischen Ausdruck durch Quantisierung der generalisierten Impulse hergeleitet werden. Der klassische Ausdruck für die kinetische Energie hängt zum einen vom gewählten Bezugssystem, zum anderen von den verwendeten Koordinaten ab. Hier wurden Valenzkoordinaten gewählt, um die Bindungslängen und Winkel im körperfesten System zu beschreiben. Dieses ist mit dem Schwerpunktsystem durch drei Eulerwinkel verbunden, wobei hier nur der Winkel φ von Bedeutung ist, der Drehungen um die körperfeste z -Achse beschreibt, die parallel zum O-H-Abstand r_2 gewählt wurde.

Unter diesen Voraussetzungen findet man folgenden Ausdruck für den Operator \hat{T}_n (vgl. die ausführliche Herleitung in [64]):

$$\begin{aligned} \hat{T}_n = & \frac{\hat{p}_1^2}{2\mu_1} + \frac{\hat{p}_2^2}{2\mu_2} + \frac{\hat{j}^2}{2\mu_1 r_1^2} + \frac{\hat{j}^2}{2\mu_2 r_2^2} + \frac{\hat{p}_1 \hat{p}_2 \cos \theta}{m_O} - \frac{\hat{p}_1 \hat{p}_\theta}{m_O r_2} - \frac{\hat{p}_2 \hat{p}_\theta}{m_O r_1} - \frac{\cos \theta \hat{j}^2 + \hat{j}^2 \cos \theta}{2m_O r_1 r_2} + \\ & + \frac{\hat{j}^2 - 2\hat{j}_z^2}{2\mu_2 r_2^2} + \hat{j}_y \frac{\sin \theta}{m_O r_2} \hat{p}_1 - \frac{\sin \theta}{2m_O r_1 r_2} (\hat{j}_x \hat{j}_z + \hat{j}_z \hat{j}_x) - \frac{1}{2\mu_2 r_2^2} (\hat{j}_+ \hat{j}_- + \hat{j}_- \hat{j}_+) + \\ & + \frac{1}{4m_O r_1 r_2} (\cos \theta \hat{j}_+ \hat{j}_- + \hat{j}_+ \hat{j}_- \cos \theta + \cos \theta \hat{j}_- \hat{j}_+ + \hat{j}_- \hat{j}_+ \cos \theta). \end{aligned} \quad (1.55)$$

Die reduzierten Massen sind durch $\mu_1 = \mu_2 = \frac{m_O m_H}{m_O + m_H}$ gegeben, die Atommassen durch m_O (Masse des Isotops ${}^{16}\text{O}$) und m_H (Masse des Isotops ${}^1\text{H}$).

Die Impulsoperatoren sind im körperfesten Bezugssystem wie folgt definiert:

$$\hat{p}_{1,2} = -i \frac{\partial}{\partial r_{1,2}}, \quad (1.56)$$

$$\hat{p}_\theta = -i \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta, \quad (1.57)$$

$$\hat{j}^2 = -\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}, \quad (1.58)$$

$$\hat{j}_\pm = \pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (1.59)$$

Der Operator $\vec{\hat{J}}$ des gesamten Kerndrehimpulses lautet $\vec{\hat{J}} = (\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z)^T$, seine Komponenten sind die Projektionen von $\vec{\hat{J}}$ auf die Achsen des körperfesten Bezugssystems. Die Leiteroperatoren \hat{J}_\pm sind, wie üblich, durch $\hat{J}_\pm = \hat{J}_x \pm i \hat{J}_y$ gegeben. Die explizite Form dieser Kerndrehimpulsoperatoren wird in [64] und [65] diskutiert, ist hier aber nicht von Bedeutung.

Im nächsten Schritt wird durch eine Impulsdarstellung des Azimuts φ [64] die partielle Ableitung $-i\partial/\partial\varphi$ durch den Drehimpulseigenwert k ersetzt [63, 66]. Somit nimmt Gl. (1.58) die Form

$$\hat{j}^2 = -\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{k^2}{\sin^2 \theta} \quad (1.60)$$

an. Im körperfesten Bezugssystem ist k die Projektion des gesamten Kerndrehimpulses auf die körperfeste z -Achse und die Operatoren \hat{j}_\pm bewirken nun eine Verschiebung $k \rightarrow k \pm 1$, deren Ursprung in der Coriolis-Kopplung liegt [63]. Um die Zustände zu entkoppeln, wird im folgenden die Coriolis-Kopplung außer acht gelassen. Dies geschieht im Rahmen der CS-Näherung [63] (*centrifugal sudden* oder *coupled states*), was k in eine gute Quantenzahl verwandelt. Neben der Coriolis-Kopplung wird auch der Zentrifugalterm $(\hat{J}^2 - 2\hat{J}_z^2)/2\mu_2 r_2^2$ vernachlässigt, da der Kerndrehimpuls als gering betrachtet wird.

Diese Vereinfachungen führen zu einem Ausdruck für \hat{T}_n , der nur aus den ersten acht Termen von Gl. (1.55) besteht. Er ist formal identisch zum Ausdruck von \hat{T}_n bei $\vec{\hat{J}} = 0$, abgesehen vom Operator \hat{j}^2 , der den Term in k^2 enthält (siehe Gl. (1.60)):

$$\hat{T}_n(k) = \frac{\hat{p}_1^2}{2\mu_1} + \frac{\hat{p}_2^2}{2\mu_2} + \frac{\hat{j}^2}{2\mu_1 r_1^2} + \frac{\hat{j}^2}{2\mu_2 r_2^2} + \frac{\hat{p}_1 \hat{p}_2 \cos \theta}{m_O} - \frac{\hat{p}_1 \hat{p}_\theta}{m_O r_2} - \frac{\hat{p}_2 \hat{p}_\theta}{m_O r_1} - \frac{\cos \theta \hat{j}^2 + \hat{j}^2 \cos \theta}{2m_O r_1 r_2}. \quad (1.61)$$

Die parametrische Abhängigkeit von k wird in diesem Ausdruck explizit angegeben, um ihn vom exakten Ausdruck (1.55) zu unterscheiden und die Entkopplung in k zu verdeutlichen.

Der Renner-Teller-Effekt koppelt jedoch Kern- und Elektronendrehimpulse (\hat{J}_z bzw. \hat{L}_z) [67] und lediglich die Projektion

$$\hat{J}_z^{\text{mol}} = \hat{J}_z + \hat{L}_z \quad (1.62)$$

des Gesamtdrehimpulses $\vec{\hat{J}}^{\text{mol}}$ des Moleküls auf die körperfeste z -Achse ist erhalten. Der Eigenwert von \hat{J}_z^{mol} wird K genannt. Wie üblich (siehe z. B. [32]) werden die Symbole $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi$ verwendet, um die Zustände mit $K = 0, 1, 2, 3$ zu bezeichnen.

Der Renner-Teller-Effekt verschiebt die Schwingungsenergien durch den Term $k^2/\sin^2\theta$ in \hat{j}^2 , der nur in der Nähe linearer Kerngeometrien wesentliche Beiträge liefert, da nur dort $1/\sin^2\theta$ groß wird. In linearer Geometrie sind die Zustände ϕ_X und ϕ_A entartet, dort gilt die Beziehung $\hat{L}_z\phi_{A,X} = \pm i\phi_{X,A}$, die folgende Wahl für die diabatischen Zustände des Renner-Teller-Systems nahelegt:

$$\phi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_A \pm i\phi_X). \quad (1.63)$$

Die Eigenwertgleichung

$$\hat{L}_z\phi_{\pm} = \pm\phi_{\pm} \quad (1.64)$$

gilt nur bei linearer Konfiguration. Da der Renner-Teller-Effekt jedoch nur für nahezu lineare Konfigurationen erheblich ist, wird angenommen [63], daß die Beziehung (1.64) überall gilt.

Die diabatischen Zustände ϕ_{\pm} besitzen deswegen verschiedene Werte von k , wie aus Gl. (1.62) folgt:

$$k = \hat{J}_z^{\text{mol}} - \hat{L}_z = K \mp 1. \quad (1.65)$$

Die Simulationen bestehen aus separaten Rechnungen für je einen Wert von K . Dabei wird der Eigenwert K über einen kleinen Bereich variiert (maximal bis einschließlich $K = 5$). Im allgemeinen kann K als Projektion auch negative Werte annehmen. Da der Operator \hat{T}_n jedoch nur über den k^2 -Term in \hat{j}^2 von K abhängt, genügt es, nur nichtnegative Werte von K zu berücksichtigen und jede Rechnung mit $K > 0$ doppelt zu gewichten.

Bei Anregung der Biegeschwingung weist die Kernwellenfunktion in Abhängigkeit von θ Knoten auf. Die Zahl der Knoten im Winkelbereich $\theta \in [0, 2\pi]$ entspricht der Schwingungsquantenzahl ν_2 der Biegeschwingung. Aus dieser Schwingung resultiert der Kerndrehimpuls des Moleküls, dessen Projektion auf die körperfeste z -Achse oben mit dem Parameter k gleichgesetzt wurde. Als Projektionsquantenzahl nimmt k in Abhängigkeit von ν_2 die Werte

$$k = \nu_2, \nu_2 - 2, \dots, -\nu_2 \quad (1.66)$$

an [68]. Gerade Werte von ν_2 führen somit zu geraden Werten von k und damit wegen der Beziehung $k = K \pm 1$ zu ungeraden Werten der Projektion des Gesamtdrehimpulses K und umgekehrt. Um alle Anregungen der Biegeschwingung im A-Zustand und die zugeordneten spektralen Linien im resonanten Augerspektrum oder im Photoelektronenspektrum theoretisch zu reproduzieren, muß der Parameter K in der Simulation daher zumindest die beiden Werte 0 und 1 annehmen. Beim Wert $K = 0$ tritt kein Renner-Teller-Effekt auf, da dann $k = \pm 1$ ist und wegen $k^2 = 1$ die Verschiebung der Schwingungslinien unabhängig vom diabatischen Zustand ϕ_{\pm} ist.

Damit ist die Diabatisierung des Renner-Teller-Systems abgeschlossen und Gl. (1.63) zufolge nimmt die zweite unitäre Transformation \mathbf{S}_2 folgende Form an:

$$\mathbf{S}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} i & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \\ -i & 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (1.67)$$

Nun ist auch das Endergebnis für die diabatische Potentialmatrix bekannt, die durch

$$\mathbf{D} = \mathbf{S}_2 \mathbf{D}_1 \mathbf{S}_2^\dagger = \begin{pmatrix} \frac{D_{11}+V_X}{2} & \frac{D_{12}}{\sqrt{2}} & \frac{D_{11}-V_X}{2} \\ \frac{D_{12}}{\sqrt{2}} & D_{22} & \frac{D_{12}}{\sqrt{2}} \\ \frac{D_{11}-V_X}{2} & \frac{D_{12}}{\sqrt{2}} & \frac{D_{11}+V_X}{2} \end{pmatrix} \quad (1.68)$$

gegeben ist.

1.3.5 Endgültige Form der Bewegungsgleichungen für die Kerne

Nachdem die kationischen Zustände diabatisiert wurden, kann die endgültige Form der Matrix (1.21) angegeben werden, die die Entwicklung der Kernbewegung im resonanten

Augerprozeß bestimmt:

$$\hat{\mathbf{H}}(E, t) = \begin{pmatrix} \hat{H}_i & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hat{F}g(t) & \hat{\mathcal{H}}_d & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \hat{\gamma}_{f_1} & \hat{T}_n(K-1) + \frac{D_{11+V_X}}{2} + E & \frac{D_{12}}{\sqrt{2}} & \frac{D_{11-V_X}}{2} \\ 0 & \hat{\gamma}_{f_2} & \frac{D_{12}}{\sqrt{2}} & \hat{T}_n(K) + D_{22} + E & \frac{D_{12}}{\sqrt{2}} \\ 0 & \hat{\gamma}_{f_3} & \frac{D_{11-V_X}}{2} & \frac{D_{12}}{\sqrt{2}} & \hat{T}_n(K+1) + \frac{D_{11+V_X}}{2} + E \end{pmatrix}. \quad (1.69)$$

In den kationischen Zuständen nimmt der Parameter k , von dem der Operator der kinetischen Energie $\hat{T}_n(k)$ abhängt, unterschiedliche Werte an: Im Zustand ϕ_+ wird der Wert $k = K - 1$ eingesetzt und der Wert $k = K + 1$ ist für den Zustand ϕ_- reserviert. Im Fall des dritten kationischen Zustands (D_{22}) erhält der Kerndrehimpuls den Wert $k = K$.

Um den Übergang des Moleküls in die Zustände ϕ_{\pm} bzw. D_{22} des Kations zu simulieren, müssen daher, nachdem K festgelegt wurde, in einer Simulation drei Kernwellenfunktionen $\psi_i(k)$ mit den Werten $k = K - 1, K, K + 1$ für den Anfangszustand verwendet werden. Da der Operator $\hat{T}_n(k)$ in Anfangs- und Zwischenzustand diagonal in k ist, bleibt der Anfangswert von k bis zum Übergang ins Kation erhalten. Dort kann die Kernwellenfunktion $\psi_f(E)$ wegen der diabatischen Kopplungsterme auch den Wert von k ändern.

Die Propagation wird beendet, sobald sich die Besetzung $\langle \psi_f(E, t) | \psi_f(E, t) \rangle$ des Endzustands nicht mehr ändert. Die daraus resultierenden Spektren werden mit Faktoren gewichtet, die der Boltzmannverteilung der k -abhängigen Anfangszustände entsprechen. Dabei wird davon ausgegangen, daß im Experiment die gasförmige Probe höchstens bei Raumtemperatur vorliegt. In diesem Fall ist die Schwingungsanregung des Anfangszustands vernachlässigbar und ψ_i durch den Schwingungsgrundzustand von H_2O gegeben. In Tab. 1.5 sind die Anregungsenergien der verwendeten Kernwellenfunktionen $\psi_i(k)$ sowie Gewichtungsfaktoren für $T = 50$ K und $T = 300$ K aufgeführt.

Die Energie E des Augerelektrons ist der wichtigste Parameter für die Simulation. Um eine gute Auflösung des resonanten Augerspektrums zu erzielen, wurde die Energie in Schritten von 50 meV erhöht, lediglich für einige höher aufgelöste Spektren betrug das Inkrement 10 meV.

Tabelle 1.5: Anregungsenergien E_k des Schwingungsgrundzustands $\psi_i(k)$ des neutralen H_2O -Moleküls und Boltzmannfaktoren $W(E_k, T)$ zur Gewichtung der Spektren bei den Temperaturen $T = 50 \text{ K}$ und $T = 300 \text{ K}$. Erstere sind vernachlässigbar ab $k = 3$.

k	E_k/meV	$W(E_k, 50\text{K})$	$W(E_k, 300\text{K})$
0	0	1,0000	1,0000
1	5	0,3135	0,8187
2	21	0,0077	0,4317
3	49	–	0,1409
4	83	–	0,0362
5	130	–	0,0055
6	186	–	0,0006

Für die Anregungsfunktion $g(t)$ wurde die Form

$$g(t) = \exp(-i\omega_0 t) \sin^2\left(\frac{\pi t}{t_P}\right) \Theta(t) \Theta(t_P - t) \quad (1.70)$$

gewählt. Hier wurde die Drehwellen-Näherung (*rotating wave approximation*) benutzt, da die Anregungsfrequenz ω_0 stets in der Nähe der Resonanz des Zwischenzustands liegt. Die Pulsdauer ist durch t_P gegeben und die Thetafunktionen $\Theta(t)$ und $\Theta(t_P - t)$ schalten den Puls an und aus. Die Wahl für die Einhüllende der Oszillationen fiel auf die Sinus-Quadrat-Funktion $\sin^2\left(\frac{\pi t}{t_P}\right)$, da sie den Vorteil eines kompakten Trägers hat. Eine Gaußfunktion, die oftmals für die Pulsform herangezogen wird, fällt hingegen nicht auf Null ab. Sie müßte am Beginn und Ende des Pulses abgeschnitten werden, was numerische Komplikationen hervorrufen würde.

Im Zusammenhang mit der Anregungsfunktion ist auch ihre Fouriertransformierte $\tilde{g}(\omega)$ von Interesse:

$$\tilde{g}(\omega) = \exp\left(i \frac{\omega - \omega_0}{2} t_P\right) \sin\left(\frac{\omega - \omega_0}{2} t_P\right) \frac{4\pi^2}{[2\pi - (\omega - \omega_0)t_P][2\pi + (\omega - \omega_0)t_P] (\omega - \omega_0)}. \quad (1.71)$$

Der erste Faktor in diesem Ausdruck ist ein unbedeutender Phasenfaktor. Er tritt auf, da die Anregungsfunktion nicht symmetrisch um $t = 0$ liegt. Von Bedeutung ist die Halbwertsbreite der Anregungsfunktion im Energieraum. Die volle Halbwertsbreite (FWHM) von $\tilde{g}(\omega)$ beträgt $\Delta_\omega = 8,27 \text{ eV fs } t_P^{-1}$.

In Abb. 1.5 ist die Funktion $\tilde{g}(\omega)$ gezeigt. Als Anregungsenergie wurde die Energie der ersten Rumpfanregung gewählt, $\hbar\omega_0 = 534,05 \text{ eV}$. Die Pulsdauer $t_P = 80 \text{ fs}$ entspricht der Halbwertsbreite $\Delta_\omega = 0,103 \text{ eV}$, die als horizontale Linie eingezeichnet ist.

Die Operatoren \hat{F} , \hat{I} und $\hat{\gamma}_{f_j}$ sind noch zu konkretisieren. Im allgemeinen hängen

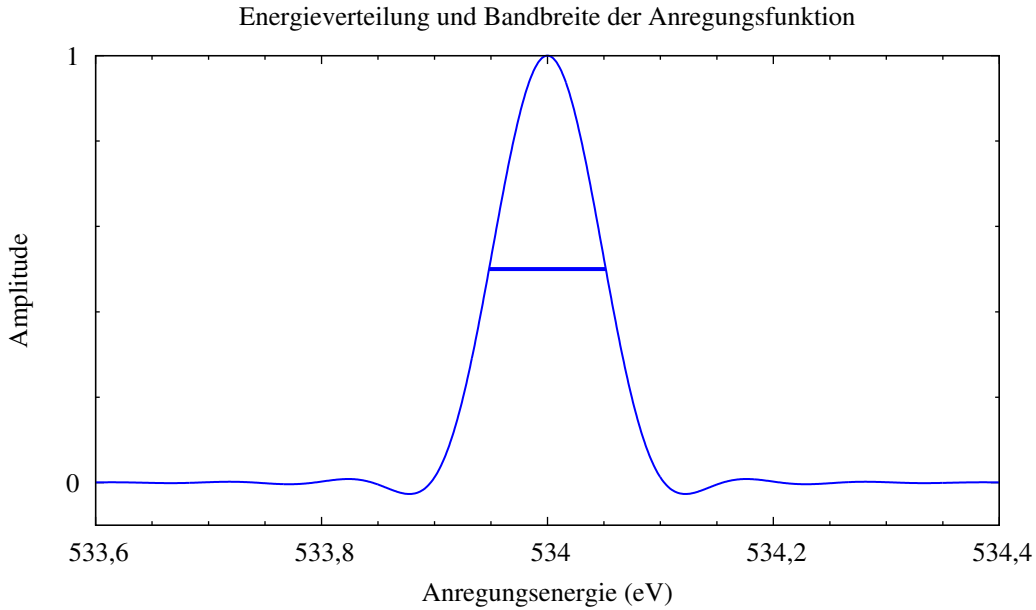


Abbildung 1.5: Fouriertransformierte der Anregungsfunktion $g(t)$ ohne den Phasenfaktor in Gl. (1.71). Die Anregungsenergie beträgt $\hbar\omega_0 = 534,05$ eV und die Pulsdauer $t_P = 80$ fs. Die Halbwertsbreite $\Delta_\omega = 0,103$ eV ist durch den horizontalen Strich gekennzeichnet.

sie von den Kernkoordinaten ab und müßten quantenchemisch berechnet werden. Da der Übergang vom Anfangs- in den Zwischenzustand in einem Bereich stattfindet, der durch die Ausdehnung der Kernwellenfunktion ψ_i gegeben ist, kann im Rahmen der Condon-Näherung der Operator \hat{F} als konstant angenommen werden. Der Zahlenwert ist dabei nicht wichtig, da nicht die absolute Intensität des Spektrums berechnet werden soll. Auch für den Operator $\hat{\gamma}_f$ wird von der Koordinatenabhängigkeit abgesehen. Er wird in den Bewegungsgleichungen (1.69) durch eine für alle diabatischen Zustände gleiche Konstante γ_f ersetzt und so festgelegt, daß die Norm der Kernwellenfunktion des Endzustands in der Größenordnung von 1 ist. Dies ist eine gröbere Näherung als die Condon-Näherung, freilich wäre die explizite Auswertung dieses Matrixelements eine zu umfangreiche numerische Aufgabe.

Im Rahmen dieser Näherung wird auch der Operator \hat{T} durch eine Konstante ersetzt. Da dieser die Dauer des Zerfallsprozesses bestimmt, ist hier ein korrekter Zahlenwert wichtig. Ausgehend von experimentellen Daten und der Berechnung des Absorptionsspektrums von Wasser, siehe Abschnitt 2.2.1, wurde der Wert $\Gamma = 150$ meV gewählt,

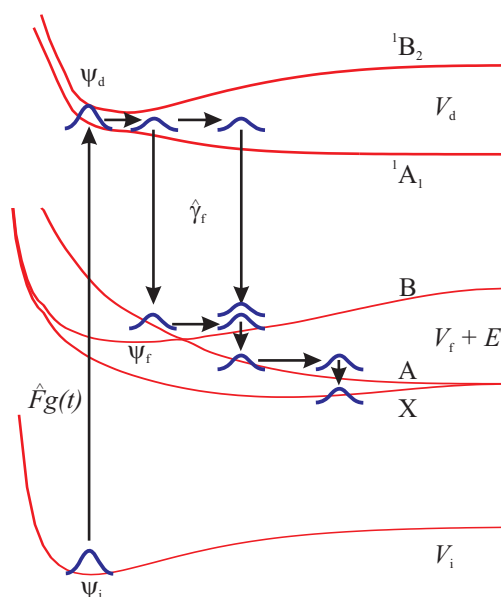


Abbildung 1.6: Schematische Darstellung der Kerndynamik im Wassermolekül während des resonanten Augerprozesses, die im Text ausführlich erläutert wird. Die Wellenfunktion ψ_f entwickelt sich in komplexer Weise auf den Potentialflächen des Endzustands V_f , da der Zerfall aus dem rumpfangeregten Zustand zeitlich ausgedehnt ist und vibronische Kopplungen existieren.

was einer Lebensdauer des rumpfangeregten Zustands von 4,39 fs entspricht.

Um diesen Abschnitt abzuschließen, wird in Abb. 1.6 der Verlauf der Kernbewegungen während des resonanten Augerprozesses schematisch dargestellt. Dies dient insbesondere dazu, die Rolle der Kerndynamik im Prozeß herauszustellen, während zu Beginn dieses Kapitels im Schema von Abb. 1.1 nur die elektronischen Übergänge gezeigt wurden.

Die Kernwellenfunktion des Anfangszustands, ψ_i , wird durch die Anregungsfunktion $\hat{F}g(t)$ von der Potentialfläche V_i auf die Potentialfläche V_d eines der rumpfangeregten Zustände 1A_1 oder 1B_2 verschoben. Dabei sei nochmals betont, daß die resonante Anregung des Zwischenzustands kein instantaner Vorgang ist, sondern sich über einen ausgedehnten Zeitraum erstrecken kann. Auf die Anregung hin bewegen sich die Kerne im Zwischenzustand gemäß der Kernwellenfunktion ψ_d , die sich bis zum Abklingen der Anregungsfunktion auf der Potentialfläche V_d aufbauen kann (durch die Pfeile angedeutet).

Die Zeitentwicklung von ψ_d verläuft nichttrivial, da sie im allgemeinen keinen Eigenzu-

stand des Hamiltonoperators \hat{H}_d darstellt. Wie durch die Skizze angedeutet, kann sich ψ_d auch zu größeren Kernabständen hin bewegen. Der Augerzerfall findet aufgrund des Kopplungselements $\hat{\gamma}_f$ statt, das die Kernwellenfunktion ψ_f des Endzustands an ψ_d koppelt. Auch dieser Vorgang ist nicht instantan, sondern verläuft in einem Zeitraum, der von der Lebensdauer $1/\Gamma$ des Zwischenzustands abhängt. Während dieser Zeitspanne erreichen fortwährend Beiträge der Kernwellenfunktion im Zwischenzustand den Endzustand und bauen dort die Amplitude $\psi_f(E)$ der Kernbewegung im Kation auf. Wie aus den Bewegungsgleichungen (1.69) hervorgeht, sind die Potentialflächen V_f des kationischen Endzustands um die kinetische Energie E des Augerelektrons verschoben. Durch die vibronische Kopplung im Endzustand im Bereich der Entartungen verteilt sich die Amplitude der Kernbewegung auf die kationischen Zustände X, A und B. Nach einer gewissen Zeitspanne erreicht die Norm der Kernwellenfunktion $\psi_f(E)$, die proportional zur spektralen Intensität der Augerelektronen bei der Energie E ist, einen konstanten Wert.

1.4 Grundlagen der MCTDH-Methode

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die Bewegungsgleichungen für die Simulation der Kerndynamik während des resonanten Augerprozesses hergeleitet. Mit der Kenntnis der Potentialflächen, insbesondere der diabatischen Potentialmatrix, stehen auch alle Eingangsdaten zur Verfügung. Im nun folgenden Abschnitt wird die Methodik bei der numerischen Lösung der gekoppelten Gleichungen (1.20) diskutiert.

Dafür sei zunächst darin erinnert, daß im Wassermolekül drei Freiheitsgrade für die Kernbewegung zur Verfügung stehen, nachdem die Translations- und Rotationsfreiheitsgrade absepariert wurden. In den verwendeten Valenzkoordinaten r_1 , r_2 und θ lassen sich die drei Schwingungsmoden der Kerne – symmetrische und asymmetrische Streckschwingung und Biegeschwingung – gut beschreiben. Bei niedriger Schwingungsanregung ist die Korrelation zwischen den drei Koordinaten somit gering. Im resonanten Augerprozeß kann es jedoch auch zu hoher Schwingungsanregung – bis zu mehreren Elektronenvolt – kommen, wenn der Augerzerfall vom dissoziativen Zwischenzustand 1A_1 erfolgt. Dies wird in Abschnitt 2.3 aus dem Vergleich experimenteller und theoretischer Spektren deutlich. In diesem Fall können auch mehrere Schwingungsmoden gleichzeitig stark angeregt sein und die drei Valenzkoordinaten korrelieren erheblich miteinander. Die Genauigkeit der Simulation des resonanten Augerprozesses hängt daher wesentlich davon ab, inwieweit diese Korrelationen bei der numerischen Lösung der Bewegungsgleichungen berücksichtigt werden können. Bei alledem spielt auch die Effizi-

enz des Lösungsverfahrens eine wichtige Rolle, da eine große Anzahl von Rechnungen für ein Spektrum durchgeführt werden muß.

1.4.1 Ansatz der Wellenfunktion

Zur Vorbereitung der Überlegungen in diesem Abschnitt soll die Notation zunächst etwas allgemeiner gehalten sein als bisher. Daher bezeichne die Funktion

$$\psi = \psi(q_1, \dots, q_f, t) \quad (1.72)$$

die quantenmechanische Wellenfunktion eines Systems von unterscheidbaren Atomkernen, deren Bewegungen in f Freiheitsgraden durch die Koordinaten q_1, \dots, q_f beschrieben werden.

Der Hamiltonoperator \hat{H} bedingt die zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion, die der zeitabhängigen Schrödingergleichung $i\dot{\psi} = \hat{H}\psi$ gehorcht.

Für eine numerisch exakte Lösung dieser Gleichung liegt es nahe, die Wellenfunktion ψ in eine endliche Basis zu entwickeln, die aus Produkten eindimensionaler, zeitunabhängiger Funktionen besteht, die auch als primitive Basisfunktionen bezeichnet werden:

$$\psi(q_1, \dots, q_f, t) = \sum_{j_1=1}^{N_1} \cdots \sum_{j_f=1}^{N_f} C_{j_1 \dots j_f}(t) \prod_{\kappa=1}^f \chi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(q_\kappa). \quad (1.73)$$

Für jeden Freiheitsgrad κ kann eine individuelle Summationsgrenze N_κ gewählt werden, bis zu der die primitiven Basisfunktionen $\chi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(q_\kappa)$ zur Entwicklung der Wellenfunktion beitragen. Im Rahmen dieser sogenannten Standardmethode [37] wären die Bewegungsgleichungen (1.20) des resonanten Augerprozesses im Wassermolekül mit seinen drei Freiheitsgraden durchaus noch lösbar [36]. Jedoch ist zu bedenken, daß die Bewegungsgleichungen für jeden Wert der Energie E des Augerelektrons separat gelöst werden müssen. Darüber hinaus erhöht sich die Anzahl der zu lösenden Gleichungen noch zusätzlich durch die Variation des Parameters K aufgrund des Renner-Teller-Effekts. Dieser numerische Aufwand muß allein für die Berechnung eines einzigen resonanten Augerspektrums betrieben werden. Über die Abhängigkeit des Spektrums von den Parametern der Anregungsfunktion $g(t)$, d. h. Pulsdauer t_P und Frequenz ω_0 , ergibt sich ein umfangreicher, physikalisch sinnvoller Bereich von experimentellen Bedingungen, was auf die Berechnung einer größeren Anzahl von Spektren hinausläuft. Diese Aufgabe ist mit der Standardmethode nicht mehr in angemessener Zeit zu bewältigen.

Eine wesentlich effizientere Herangehensweise an die Lösung der zeitabhängigen

Schrödingergleichung stellt die MCTDH-Methode (*multiconfiguration time-dependent Hartree*) dar [33–39]. Ihre Leistungsfähigkeit beruht darauf, daß die Wellenfunktion ψ nicht direkt in die primitive Basis aus zeitunabhängigen Funktionen entwickelt wird wie in der Standardmethode. Stattdessen sind die Basisfunktionen selbst zeitabhängig und werden variationell bestimmt. Erst diese sogenannten Einteilchenfunktionen werden in die primitive Basis entwickelt. Dadurch wird die Wellenfunktion ψ in MCTDH in der Form

$$\psi(q_1, \dots, q_f, t) = \sum_{j_1=1}^{n_1} \cdots \sum_{j_f=1}^{n_f} A_{j_1 \dots j_f}(t) \prod_{\kappa=1}^f \varphi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(q_\kappa, t) \quad (1.74)$$

$$= \sum_J A_J \Phi_J \quad (1.75)$$

dargestellt. Gleichung (1.75) definiert implizit den Multiindex $J = (j_1 \cdots j_f)$, den A -Vektor A_J und die Konfiguration Φ_J [39].

Es ist entscheidend für die Effizienz von MCTDH, daß die Anzahl n_κ der Einteilchenfunktionen $\varphi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(q_\kappa, t)$ deutlich geringer gewählt werden kann als in der Standardmethode [37]. Diese bildet den Grenzfall $n_\kappa = N_\kappa$ der MCTDH-Darstellung, so daß auch eine numerisch exakte Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung mit Hilfe von MCTDH möglich ist. Indem jeweils nur wenige Einteilchenfunktionen verwendet werden, sind jedoch auch rasche Berechnungen für qualitative Überblicke möglich.

Bezeichne n die mittlere Anzahl von Einteilchenfunktionen bei MCTDH und N die mittlere Anzahl von primitiven Basisfunktionen, kann der numerische Effizienzgewinn von MCTDH im Vergleich zur Standardmethode durch den Quotienten $(N/n)^f$ ausgedrückt werden [39]. Durch die Verkleinerung der Grundzahl der Exponentiation in der MCTDH-Methode gewinnt man eine wesentliche Steigerung der Effizienz gegenüber der Standardmethode. Dies ermöglicht es, auch die Quantendynamik größerer Moleküle (z. B. Pyrazin, $C_4H_4N_2$, mit 24 Moden [69] oder das Zundel-Kation $H_5O_2^+$ mit 15 Moden [70]) zu untersuchen.

Konvergierte Rechnungen erfordern im allgemeinen für jeden Freiheitsgrad eine Anzahl von Einteilchenfunktionen, die etwa eine Größenordnung unter der Anzahl N_κ der primitiven Basisfunktionen liegt. Um die optimale Anzahl der Einteilchenfunktionen zu ermitteln, ist eine gewisse Testphase notwendig, wobei zum einen die Konvergenz der im Mittelpunkt des Interesses stehenden physikalischen Größe (z. B. das Spektrum $\sigma(E, t)$) verfolgt wird. Zum anderen läßt sich auch quantifizieren, wie viele Einteilchenfunktionen für eine genaue Darstellung der Wellenfunktion benötigt werden, wie weiter unten erläutert wird.

Erst die Entwicklung der Einteilchenfunktionen

$$\varphi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(q_\kappa, t) = \sum_{i_\kappa=1}^{N_\kappa} c_{i_\kappa j_\kappa}^{(\kappa)}(t) \chi_{i_\kappa}^{(\kappa)}(q_\kappa) \quad (1.76)$$

in die primitive Basis, vgl. [39], erfordert die volle Basisgröße N_κ . Als primitive Basis werden in MCTDH zumeist Funktionen einer diskreten Variablendarstellung (*discrete variable representation*, DVR) gewählt. Einige häufig eingesetzte DVR-Funktionen werden in [37] besprochen. In dieser Darstellung ist die Matrix der potentiellen Energie diagonal, was die Auswertung von Matrixelementen bei der Lösung der weiter unten angegebenen Bewegungsgleichungen erheblich beschleunigt.

Die Auswahl der DVR-Funktionen und die Festlegung der Basisgrößen N_κ sind grundlegend für jede MCTDH-Rechnung. Um die Ergebnisse verschiedener MCTDH-Rechnungen miteinander vergleichen zu können, müssen sie in derselben primitiven Basis erfolgen. Dies ist ein wichtiger Aspekt bei der Berechnung des resonanten Augerspektrums, das aus zahlreichen Einzelpropagationen besteht.

Bei der Festlegung der Basis ist es vorteilhaft, wenn bereits Vorkenntnisse oder ein gewisser Einblick in das zu untersuchende System bestehen. Es sind etwa die Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators als DVR besser geeignet, gebundene Kernbewegungen zu beschreiben anstatt dissoziierende. Günstig wirkt sich bei der Testphase des primitiven Gitters aus, das dafür weniger Einteilchenfunktionen als bei konvergier-ten Rechnungen benutzt werden können, da sich im allgemeinen eine zu kleine Basis der Einteilchenfunktionen nicht so nachteilig auf die Genauigkeit einer Rechnung auswirkt wie eine zu kleine primitive Basis.

1.4.2 MCTDH-Bewegungsgleichungen

Sowohl der Koeffizientenvektor A_j als auch die Einteilchenfunktionen sind zeitabhängig und durch die Darstellung der Wellenfunktion (1.74) nicht wohldefiniert. Mit einer linearen Transformation kann ein Satz von Einteilchenfunktionen in einen anderen überführt werden, zusammen mit der inversen Transformation auf den Koeffizientenvektor angewendet ergibt dies eine äquivalente Form der Wellenfunktion.

Daher sind zusätzliche Einschränkungen an die Zeitentwicklung der Einteilchenfunktionen erforderlich, um zu eindeutigen Bewegungsgleichungen zu gelangen. Beispielsweise

ist folgende Wahl möglich [37]:

$$\langle \varphi_j^{(\kappa)}(q_\kappa, 0) | \varphi_l^{(\kappa)}(q_\kappa, 0) \rangle = \delta_{jl}, \quad (1.77)$$

$$\langle \varphi_j^{(\kappa)}(q_\kappa, t) | \dot{\varphi}_l^{(\kappa)}(q_\kappa, t) \rangle = 0. \quad (1.78)$$

Wie in [37] genauer ausgeführt wird, können auch andere Einschränkungen gewählt werden. Sie alle haben gemeinsam, daß die Orthogonalität der Einteilchenfunktionen erhalten bleibt und die Bewegungsgleichungen eindeutig sind. Die numerische Effizienz läßt sich jedoch durch die Wahl der Einschränkungen beeinflussen.

Die MCTDH-Bewegungsgleichungen erhält man durch Einsetzen des Ansatzes (1.74) in das Dirac-Frenkel-Variationsprinzip [37]

$$\langle \delta\psi | \hat{H} - i\partial_t | \psi \rangle = 0. \quad (1.79)$$

Daraus erhält man durch Variation der Koeffizienten und der Einteilchenfunktionen die MCTDH-Bewegungsgleichungen [37]:

$$i\dot{A}_J = \sum_L \langle \Phi_J | H | \Phi_L \rangle A_L, \quad (1.80)$$

$$i\dot{\varphi}_j^{(\kappa)} = (1 - P^{(\kappa)}) \sum_{k,l} (\rho^{(\kappa)})_{jk}^{-1} \langle H \rangle_{kl}^{(\kappa)} \varphi_l^{(\kappa)}. \quad (1.81)$$

In Gl. (1.81) wurden mehrere Operatoren eingeführt. Der MCTDH-Projektor,

$$P^{(\kappa)} = \sum_{j=1}^{n_\kappa} |\varphi_j^{(\kappa)}\rangle \langle \varphi_j^{(\kappa)}|, \quad (1.82)$$

bildet auf den Raum der Einteilchenfunktionen des Freiheitsgrads κ ab und das *mean-field* Matrixelement $\langle H \rangle_{kl}^{(\kappa)}$ ist durch

$$\langle H \rangle_{kl}^{(\kappa)} = \langle \psi_k^{(\kappa)} | H | \psi_l^{(\kappa)} \rangle \quad (1.83)$$

gegeben. Darin bezeichnet $\psi_k^{(\kappa)}$ die Ein-Loch-Funktion, die aus der Wellenfunktion ψ durch Integration über die Einteilchenfunktion $\varphi_k^{(\kappa)}$ hervorgeht:

$$\psi_k^{(\kappa)} = \langle \varphi_k^{(\kappa)} | \psi \rangle. \quad (1.84)$$

Die Ein-Loch-Funktionen dienen dazu, die Dichtematrix ρ durch ihre Matrixelemente

$$\rho_{jk}^{(\kappa)} = \langle \psi_j^{(\kappa)} | \psi_k^{(\kappa)} \rangle \quad (1.85)$$

zu definieren.

1.4.3 Erweiterung auf Systeme mit mehreren elektronischen Zuständen

Die Darstellung (1.74) der Wellenfunktion ψ bezieht sich auf Systeme in nur einem elektronischen Zustand, wo sich die Kerne auf einer einzigen Potentialfläche bewegen. Um auch die Kerndynamik in mehreren, gekoppelten elektronischen Zuständen mit MCTDH behandeln zu können, wird die gesamte Wellenfunktion ψ des Systems in den Satz der auftretenden elektronischen Zustände $\{|\alpha\rangle\}$ entwickelt [37]:

$$|\psi\rangle = \sum_{\alpha=1}^{\sigma} \psi^{(\alpha)} |\alpha\rangle. \quad (1.86)$$

In dieser *multi-set*-Formulierung wird jede der Kernwellenfunktionen $\psi^{(\alpha)}$ in MCTDH-Form (1.74) entwickelt, wobei in jedem elektronischen Zustand jeweils ein eigener Satz von Einteilchenfunktionen gewählt wird. Dadurch wird berücksichtigt, daß die Kernbewegungen in den verschiedenen elektronischen Zuständen durchaus unterschiedlich stark korreliert sein können. Beispielsweise entwickelt sich die Wellenfunktion $\psi_i(t)$, die in Gl. (1.9) eingeführt wurde, zeitlich trivial, da sie einen Eigenzustand von \hat{H}_i darstellt. Dieser kann bereits mit 2-3 Einteilchenfunktionen für jeden Freiheitsgrad dargestellt werden. Im Gegensatz dazu werden für den repulsiven Zwischenzustand 1A_1 bereits 16 bzw. 14 Einteilchenfunktionen für die Freiheitsgrade $r_{1,2}$ bzw. θ benötigt.

Verläuft die Kernbewegung in jedem der elektronischen Zustände jedoch in ähnlicher Weise korreliert, kann auch auf die *single-set*-Formulierung zurückgegriffen werden, in der derselbe Satz von Einteilchenfunktionen für alle elektronischen Zustände festgelegt wird. Im Fall annähernd parallel verlaufender Potentialflächen kann die numerische Effizienz größer sein als bei Verwendung des *multi-set*-Formalismus.

1.4.4 Darstellung der potentiellen Energie durch Potfit

Die MCTDH-Bewegungsgleichungen (1.80, 1.81) enthalten die Matrixelemente $\langle \Phi_J | H | \Phi_L \rangle$ und die *mean-fields* $\langle H \rangle_{kl}^{(\kappa)}$, die zu jedem Zeitpunkt der Integration ausge-

wertet werden müssen. Um die Leistungsfähigkeit der MCTDH-Methode auszunutzen, ist es von großem Vorteil, wenn der Hamiltonoperator in Produktform

$$\hat{H} = \sum_{r=1}^s c_r \prod_{\kappa=1}^f h_r^{(\kappa)}, \quad (1.87)$$

vorliegt, da dadurch nurmehr eindimensionale Integrale zu bewältigen sind [38].

Der Operator der kinetischen Energie läßt sich für gewöhnlich in dieser Form darstellen, während die potentielle Energie $V(q_1, \dots, q_f)$ erst in die vorteilhafte Produktform übergeführt werden muß. Dazu dient der Potfit-Algorithmus [71, 72], der im folgenden beschrieben wird.

Wegen der Verwendung eines DVR genügt die Kenntnis der potentiellen Energie auf den Gitterpunkten des primitiven Gitters,

$$V(q_1, \dots, q_f) \rightarrow V(q_{i_1}^{(1)}, \dots, q_{i_f}^{(f)}) \equiv V_{i_1 \dots i_f}, \quad (1.88)$$

wobei $q_{i_\kappa}^{(\kappa)}$ den Gitterpunkt i_κ des primitiven Gitters des Freiheitsgrads κ bezeichnet ($1 \leq i_\kappa \leq N_\kappa$). Aus diesem Grund war es auch notwendig, die Potentialflächen auf einem Produktgitter zu berechnen.

Dies erlaubt es, die positiv semi-definite Potentialdichtematrix $\rho_V^{(\kappa)}$ einzuführen, deren Matrixelemente durch

$$\rho_{V, k k'}^{(\kappa)} = \sum_{i_1=1}^{N_1} \cdots \sum_{i_{\kappa-1}=1}^{N_{\kappa-1}} \sum_{i_{\kappa+1}=1}^{N_{\kappa+1}} \cdots \sum_{i_f=1}^{N_f} V_{i_1 \dots i_{\kappa-1}, k, i_{\kappa+1} \dots i_f} V_{i_1 \dots i_{\kappa-1}, k', i_{\kappa+1} \dots i_f} \quad (1.89)$$

gegeben sind. Durch Diagonalisierung dieser Matrix erhält man als Eigenvektoren die natürlichen Potentiale $v_j^{(\kappa)}$ mit Komponenten $v_{ij}^{(\kappa)}$ und als ihre Eigenwerte die natürlichen Potentialbesetzungen $\lambda_j^{(\kappa)}$ [72].

Daraus läßt sich die genäherte Darstellung der potentiellen Energie

$$V^{\text{app}}(q_1, \dots, q_f) = \sum_{j_1=1}^{m_1} \cdots \sum_{j_f=1}^{m_f} C_{j_1 \dots j_f} v_{j_1}^{(1)} \cdots v_{j_f}^{(f)} \quad (1.90)$$

als Entwicklung in die Einteilchenpotentiale $v_{j_\kappa}^{(\kappa)}$ gewinnen. Die Entwicklungskoeffizi-

enten $C_{j_1 \dots j_f}$ werden durch die Überlappung

$$C_{j_1 \dots j_f} = \sum_{i_1=1}^{N_1} \dots \sum_{i_f=1}^{N_f} v_{i_1 j_1}^{(1)} \dots v_{i_f j_f}^{(f)} V_{i_1 \dots i_f} \quad (1.91)$$

der natürlichen Potentiale mit der exakten potentiellen Energie bestimmt. Im Grenzfall $m_\kappa = N_\kappa$ für alle Freiheitsgrade stimmt der genäherte Ausdruck V^{app} auf den Gitterpunkten mit dem exakten Wert der potentiellen Energie V überein [72].

Die Entwicklung (1.90) minimiert mit hoher Genauigkeit den \mathcal{L}^2 -Fehler, der durch die quadrierte Differenz

$$\Delta^2 = \sum_{i_1=1}^{N_1} \dots \sum_{i_f=1}^{N_f} \left(V_{i_1 \dots i_f} - V_{i_1 \dots i_f}^{\text{app}} \right) \quad (1.92)$$

von genäherter und exakter potentieller Energie auf den Gitterpunkten gegeben ist [72].

Für die Optimierung der Näherung können auch Gewichtsfunktionen zuhulfe genommen werden, die die Auswahl für die Kerndynamik physikalisch relevanter Koordinaten- oder Energiebereiche ermöglichen. Das Potential wird bei der Einführung nicht-separabler Gewichte iterativ bestimmt. Die Gewichtungen werden ausführlicher in [72] beschrieben.

Die Darstellung (1.90) erfüllt die gewünschte Produktform, was die Auswertung der Matrixelemente in den Bewegungsgleichungen erheblich beschleunigt.

Die Entwicklung des Potentials in die Einteilchenpotentiale $v_{j_\kappa}^{(\kappa)}$ wird vor dem Beginn der MCTDH-Berechnung durchgeführt und abgespeichert. Dies geschieht mit Hilfe des Programms `potfit`, das im MCTDH-Programmpaket enthalten ist. Zudem kann durch die Begrenzung der Produktentwicklung auf einen Wert $m_\kappa < N_\kappa$ die potentielle Energie kompakter dargestellt werden, was Speicherplatz spart. Die Entwicklungsordnung m_κ ist, ähnlich der Anzahl der Einteilchenfunktionen, so zu wählen, daß einerseits das Potential hinreichend genau wiedergegeben wird und andererseits der numerische Aufwand der Integration niedrig gehalten wird. Er skaliert linear mit $\prod_{\kappa=1}^f m_\kappa$, der Größe des Konfigurationsraums [39]. Wenn $m_\kappa = N_\kappa$ gewählt wird, wird die potentielle Energie auf den Gitterpunkten exakt durch `potfit` dargestellt. Zur Abschätzung der notwendigen Anzahl m_κ der natürlichen Potentiale wird die natürliche Potentialbesetzung herangezogen, deren Stärke der Relevanz des zugehörigen natürlichen Potentials

für die Entwicklung (1.90) entspricht. Der \mathcal{L}^2 -Fehler kann nach oben durch

$$\Delta^2 \leq \sum_{\kappa=1}^f \sum_{j=m_{\kappa}+1}^{N_{\kappa}} \lambda_j^{(\kappa)} \quad (1.93)$$

abgeschätzt werden [39], also über die Summe der vernachlässigten natürlichen Potentialbesetzungen.

1.4.5 Anwendung von MCTDH zur Berechnung des resonanten Augerspektrums

Voranehend wurde eine allgemeine Übersicht über die Möglichkeiten von MCTDH gegeben. Diese wird in diesem und den folgenden Abschnitten noch in einigen anwendungsbezogenen Aspekten vertieft.

Wie bereits angesprochen, werden die Einteilchenfunktionen in zeitunabhängige Funktionen einer DVR-Basis entwickelt. Der Vorteil einer solchen Basis ist die Diagonalform der potentiellen Energie in dieser Darstellung. Die Wahl der DVR-Funktionen hängt von der Kerndynamik ab, die in dem jeweiligen Freiheitsgrad abläuft. Für Freiheitsgrade, in denen hauptsächlich Schwingungen stattfinden, bieten sich v. a. die Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators an. Diese könnten hier auch für die Freiheitsgrade $r_{1,2}$ und eventuell auch für θ eingesetzt werden. Da allerdings auch dissoziative Bewegung zu erwarten ist, stellen die Eigenfunktionen des Teilchens im Kasten die günstigere Wahl für die Koordinaten der OH-Abstände $r_{1,2}$ dar. Für den Winkel θ wird ebenfalls eine eigene Wahl der primitiven Basis getroffen. Für Simulationen, bei denen der Renner-Teller-Effekt nicht berücksichtigt wird, kommt ein Legendre-DVR zum Einsatz. Hier basieren die DVR-Funktionen auf den Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators (1.60), somit ist diese primitive Basis insbesondere für Freiheitsgrade geeignet, die Bindungswinkeln entsprechen [37].

Aufwendiger gestaltet sich die Implementierung des Renner-Teller-Effekts in die primitive Basis. Der Operator der kinetischen Energie ist hierbei abhängig von der Projektion k des Kerndrehimpulses auf die körperfeste z -Achse. Die Projektion erscheint als zusätzlicher Freiheitsgrad und nimmt die drei Werte $k = K - 1, K, K + 1$ an.

Als erster Schritt werden die Freiheitsgrade θ und k zu einer kombinierten Mode vereint. Im allgemeinen ist Modenkombination hilfreich, um die numerische Effizienz zu vergrößern [39]. Hier dient sie jedoch dazu, den Drehimpuls k zu berücksichtigen. Als primitive Basis für den Freiheitsgrad θ kommt das sogenannte KLeg-DVR [66] zum

Einsatz, in dem der singuläre Term $k^2/\sin^2\theta$ des Operators \hat{j}^2 regularisiert wird. Für den Freiheitsgrad k muß dann zwingend das sogenannte K-DVR eingesetzt werden, dessen primitive Gitterpunkte den drei möglichen Werten von k entsprechen.

Wie bereits in Abschnitt 1.4.3 angesprochen wurde, erscheinen die elektronischen Zustände des Systems als zusätzlicher Freiheitsgrad. Bei einer Berechnung des resonanten Augerspektrums treten insgesamt 5 elektronische Zustände auf (Grundzustand, rumpfangeregter Zustand und die drei kationischen Zustände ϕ_X , ϕ_A und ϕ_B), wenn für die Kerndynamik im Kation die adiabatische Näherung gewählt wird. In einer Berechnung mittels der diabatischen Potentialmatrix werden hingegen durch die Verwendung des KLeg-DVR die drei gekoppelten kationischen Zustände effektiv nurmehr durch einen einzigen elektronischen Zustand dargestellt. Insgesamt verbleiben somit drei elektronische Zustände für die Darstellung des Gesamtsystems im *multi-set*-Formalismus von MCTDH. Die Rolle der Indizierung der drei kationischen Zustände übernimmt dann der Freiheitsgrad k . Wie bereits nach Gl. (1.69) angesprochen, entsprechen die beiden Werte $k = K \pm 1$ dem Renner-Teller-gekoppelten System und der Wert $k = K$ dient der Kennzeichnung des diabatischen Zustands D_{22} .

Nach der Auswahl der DVR-Funktionen für die primitive Basis ist zu überlegen, welche räumliche Ausdehnung die primitiven Gitter besitzen und wie dicht die primitiven Gitterpunkte liegen sollen. Hier ist zunächst hervorzuheben, daß zum einen diese Wahl für jeden elektronischen Zustand dieselbe sein muß (für die primitive Basis existiert kein *multi-set*-Formalismus wie bei der Basis der Einteilchenfunktionen), zum anderen sollte die Wahl auch für alle Lösungen der Bewegungsgleichungen (1.69) zu den verschiedenen Energien E beibehalten werden, da z. B. Überlappungsintegrale von Kernwellenfunktionen nur ausgewertet werden können, wenn die Berechnungen in derselben primitiven Basis erfolgten. Die Wahl der primitiven Basis sollte somit in einem frühen Stadium der Implementierung erfolgen und danach beibehalten werden.

Die nötige Ausdehnung der Gitter für r_1 und r_2 hängt davon ab, wie die Kernbewegung verläuft. Während im Grundzustand die Kernwellenfunktion ψ_1 den Bereich bis etwa $r_{1,2} = 3,0 a_0$ nicht verläßt, ist in den übrigen Zuständen auch Dissoziation möglich. Nachdem die MRCI-Potentialflächen dieser Zustände zunächst bis zu einem O-H-Abstand von $6,6 a_0$ berechnet wurden, wurden sie daher nach einem Test noch bis $10,0 a_0$ erweitert. Die benötigte Anzahl der primitiven Gitterpunkte entspricht der Anzahl der DVR-Funktionen der jeweiligen primitiven Basis und läßt sich mit der zu erwartenden Impulsverteilung in Verbindung setzen. Je höher der maximale Impuls p_{\max} der Kernbewegung in einem der drei Freiheitsgrade ist, desto dichter sind die primitiven Gitterpunkte zu setzen. Für ein äquidistantes Gitter mit dem Abstand der

Gitterpunkte Δx gilt $p_{\max} = \pi/\Delta x$. Durch eine Testrechnung kann festgestellt werden, ob die Kernbewegung korrekt in der primitiven Basis dargestellt wird. Dazu wird die Besetzung der Basisfunktionen und der Gitterpunkte untersucht, um daraufhin, falls notwendig, Änderungen an der Dimensionierung der primitiven Basis vorzunehmen. Dieser Teil der Implementierung ist somit in gewissem Ausmaß iterativ.

Größere Flexibilität besteht bei der Festlegung der Basis der Einteilchenfunktionen. Zum einen können im *multi-set*-Formalismus unterschiedliche Basisgrößen für die einzelnen elektronischen Zustände gewählt werden, zum anderen kann die Anzahl der Einteilchenfunktionen je nach Größe der Energie E verschieden gewählt werden: Mit zunehmender Energie des Augerelektrons verbleibt weniger Energie im Kation, so daß die Kernbewegung weniger korreliert verläuft und die Anzahl der benötigten Einteilchenfunktionen geht zurück.

Auch bei der Bestimmung der Basisgröße der Einteilchenfunktionen ist ein iteratives Vorgehen nicht zu vermeiden. Um die Basisgröße zu überprüfen, sind die Eigenwerte und Eigenvektoren der Dichtematrix ρ hilfreich, die natürlichen Besetzungen und die natürlichen Orbitale. Letztere spannen denselben Raum auf wie die Einteilchenfunktionen. Daher können die natürlichen Besetzungen der Orbitale herangezogen werden, um die benötigte Anzahl an Einteilchenfunktionen eines Freiheitsgrades abzuschätzen. Natürliche Besetzungen, die geringer als 10^{-3} ausfallen, haben sich im allgemeinen als ausreichend für die Konvergenz der Spektren erwiesen. Schwächer besetzte Orbitale tragen dann nicht mehr erheblich zur Darstellung der Wellenfunktion bei und die Anzahl der Einteilchenfunktionen kann entsprechend reduziert werden. An diesem Punkt wird die Analogie zwischen der MCTDH-Entwicklung der Wellenfunktion, Gl. (1.74), und der Potentialentwicklung durch Potfit, Gl. (1.90), greifbar, die zu ähnlichen Vorgehensweisen bei der Optimierung der jeweiligen Entwicklung durch Anpassung der Anzahl der Einteilchenfunktionen bzw. natürlichen Potentialbesetzungen führt.

Um die Potentialflächen in eine für MCTDH geeignete Form zu bringen, diene zunächst der Potfit-Algorithmus, der bereits im vorangegangenen Abschnitt diskutiert wurde. Während die Potentialfläche des Grundzustands direkt auf einem beliebigen primitiven Gitter ausgewertet werden kann, da sie als Fit vorliegt, stehen die übrigen Potentialflächen nach der Transformation mit dem Programm potfit zunächst nur auf dem Gitter der quantenchemischen Berechnungen zur Verfügung. Die natürlichen Potentiale, die gemäß der Entwicklung in Gl. (1.90) zur genäherten Darstellung der potentiellen Energie dienen, werden durch Splines interpoliert. Dafür wird das Programm chnpot eingesetzt, das Teil des MCTDH-Programmpakets ist.

Um die MCTDH-Bewegungsgleichungen (1.80) numerisch zu integrieren, wird von der

constant mean-field-Methode (CMF) Gebrauch gemacht. Dabei wird ausgenutzt, daß im allgemeinen die Matrixelemente $\langle \Phi_J | H | \Phi_L \rangle$ und das Produkt $(\rho^{(\kappa)})_{jk}^{-1} \langle H \rangle_{kl}^{(\kappa)}$ in den MCTDH-Bewegungsgleichungen auf einer längeren Zeitskala variieren als der A -Vektor und die Einteilchenfunktionen. Daher können, kurz gesagt, die langsamer veränderlichen Größen für eine gewisse Zeitspanne festgehalten werden, während die MCTDH-Bewegungsgleichungen integriert werden, wie in [38] im Detail begründet ist. Zur Effizienzsteigerung trägt die CMF-Methode auch dadurch bei, daß die Bewegungsgleichungen zum Teil entkoppeln und verschiedene Integratoren für die Propagation des A -Vektors bzw. der Einteilchenfunktionen eingesetzt werden können, z. B. ein SIL- (*short iterative Lanczos*, [37]) bzw. ein Runge-Kutta-Integrator.

1.4.6 Berechnung von Eigenzuständen durch *improved relaxation*

Neben der Hauptaufgabe, die Bewegungsgleichungen für den resonanten Augerprozeß zu lösen, diente die MCTDH-Methode auch zur Berechnung von Schwingungseigenzuständen der Kernbewegung auf den am Prozeß beteiligten Potentialflächen.

Zum einen wird die Kernwellenfunktion $\psi_i(t)$ für den Anfangszustand des resonanten Augerprozesses benötigt, der Schwingungsgrundzustand des H₂O-Moleküls. Zum anderen werden die Schwingungseigenzustände in Zwischen- und Endzustand benötigt, um die Kernwellenfunktionen $\psi_d(t)$ und $\psi_f(t)$ auf Schwingungsanregung hin zu analysieren, wie im Abschnitt 1.5.2 gezeigt wird.

Die Berechnung der Schwingungseigenzustände geschieht mit der *improved relaxation*-Methode [36, 73], deren Bewegungsgleichungen aus dem Variationsprinzip der zeitunabhängigen Quantenmechanik hergeleitet werden. Hier wird ebenfalls die CMF-Methode ausgenutzt, um die Propagation von A -Vektor und Einteilchenfunktionen zu entkoppeln: Während der A -Vektor durch die Diagonalisierung

$$\sum_L \langle \Phi_J | H | \Phi_L \rangle A_L = \epsilon A_J \quad (1.94)$$

des Hamiltonoperators aufgefunden wird (ϵ ist die Eigenenergie), werden die Einteilchenfunktionen durch Propagation in negativ imaginärer Zeit, $\tau = -it$, bestimmt:

$$\dot{\varphi}_j^{(\kappa)} = (1 - P^{(\kappa)}) \sum_{k,l} (\rho^{(\kappa)})_{jk}^{-1} \langle H \rangle_{kl}^{(\kappa)} \varphi_l^{(\kappa)}. \quad (1.95)$$

Hier ist die Zeitableitung als $\dot{\varphi} = \partial\varphi/\partial\tau$ zu verstehen [38].

Die Gleichungen werden iterativ gelöst, bis Konvergenz erreicht ist. Bei den Rechnungen in der *improved relaxation*-Methode ist die Anzahl der Einteilchenfunktionen von größerer Bedeutung für die Konvergenz als bei normaler Propagation. Diese konvergiert auch bei kleinem Konfigurationsraum, wenngleich das Ergebnis nicht unbedingt sehr genau ist [39]. Eine Relaxation hingegen erfordert insbesondere bei großer Zustandsdichte, also für gewöhnlich bei hochangeregten Eigenzuständen, eine größere Anzahl an Einteilchenfunktionen zur Konvergenz.

Vor allem im Bereich der Endzustände ist man an einer großen Anzahl von Schwingungseigenzuständen und Eigenenergien interessiert. Dazu ist es hilfreich, daß in derselben Rechnung mehrere Eigenzustände gleichzeitig relaxiert werden können. Um diese zu indizieren, wird ein zusätzlicher elektronischer Freiheitsgrad eingeführt, wobei der *single-set*-Formalismus verwendet wird. Die im System vorhandenen elektronischen Zustände, z. B. die gekoppelten Zustände des Kations, können weiterhin im *multi-set*-Formalismus behandelt werden. Wegen der angesprochenen Problematik der Konvergenz können jedoch nicht alle Schwingungseigenzustände des Kations berechnet werden, die im resonanten Augerprozeß angeregt werden können. Im Renner-Teller-System gelang es, ca. 200 Eigenzustände bis etwa 2,5 eV Anregungsenergie oberhalb des Grundzustands von H_2O^+ zu berechnen. Im Fall des kationischen Zustands B war keine konvergierte Berechnung von Schwingungseigenzuständen durchführbar, wenn die diabatische Potentialmatrix verwendet wurde. Näherungsweise wurde stattdessen allein die obere diabatische Potentialfläche D_{22} benutzt. Dadurch wurden dennoch aussagekräftige Resultate erzielt, wie z. B. in Abschnitt 2.1.3 zu sehen ist.

1.5 Methoden zur Analyse der Kernwellenfunktion

Zum Abschluß dieses Kapitels stehen Methoden zur Analyse der Kernwellenfunktionen im Mittelpunkt. Mit Hilfe dieser Methoden wird im folgenden Kapitel die Kerndynamik im resonanten Augerprozeß untersucht. Am Ende dieses Abschnitts wird auch dargestellt, wie Absorptions- und Ionisationsspektren berechnet werden können, die einen zusätzlichen Einblick in die Kerndynamik nach der Rumpfanregung oder nach der Ionisation des Grundzustands bieten.

1.5.1 Flux-Methode

Die Kernbewegung im ersten rumpfangeregten Zustand $^1\text{A}_1$ verläuft dissoziativ, wie in Abschnitt 2.2.3 gezeigt wird. Auch der Verlauf der Potentialfläche dieses Zustands, vgl.

Abb. 1.3(b), deutete bereits auf Dissoziation hin, bei der sich die Kernwellenfunktion ψ_d in Richtung großer O-H-Abstände ausbreitet. Daraus erwachsen numerische Komplikationen, da am letzten Gitterpunkt (bei $r_1 = r_2 = 10,8 a_0$) die Kernwellenfunktion ungewollt reflektiert wird. Durch Interferenz der reflektierten und dissoziierenden Anteile würde die Kerndynamik im rumpfangeregten Zustand verfälscht werden. Falls der Augerzerfall erst stattfindet, wenn die Dissoziation des Moleküls bereits weit fortgeschritten ist, wirkt sich diese Verfälschung über die Kopplung $\hat{\gamma}_f(E)$ auch auf die Kernwellenfunktion im Endzustand und damit auf das resonante Augerspektrum aus.

Ein Ausweg aus dieser Problematik liegt in der Verwendung komplex absorbierender Potentiale (*complex absorbing potentials*, CAP), die zu den Diagonalelementen der Matrix (1.69) hinzugefügt werden und die dissoziierenden Anteile der Kernwellenfunktionen in Zwischen- und Endzustand so weit vernichten, daß keine unerwünschte Reflexion am Ende des primitiven Gitters stattfinden kann.

Allgemein ausgedrückt [37], gehorcht die Kernwellenfunktion dann dem Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + C, \quad (1.96)$$

wobei für \hat{H}_0 der effektive Hamiltonoperator $\hat{\mathcal{H}}_d$ des Zwischenzustands oder ein Diagonalelement von $\hat{T}_n(k) + \mathbf{D}$, dem regularisierten Hamiltonoperator des Endzustands, eingesetzt wird.

Da die O-H-Abstände durch die Valenzkoordinaten r_1 und r_2 ausgedrückt werden, ist die Formulierung des CAP in folgender Weise möglich:

$$C = \sum_{\alpha=1}^2 C_\alpha := \sum_{\alpha=1}^2 [-i\eta \Theta(r_\alpha - r_0) (r_\alpha - r_0)^p]. \quad (1.97)$$

Das CAP wirkt somit auf die beiden Freiheitsgrade r_1 und r_2 ab dem Gitterpunkt $r_{1,2} = r_0$, wo es durch die Stufenfunktion $\Theta(r_\alpha - r_0)$ eingeschaltet wird. Der Stärkeparameter η , die Länge des CAP, gegeben durch den Startpunkt r_0 , und die Ordnung p müssen vorab sorgfältig bestimmt werden, um einerseits zu erreichen, daß das Wellenpaket vollständig absorbiert wird, bevor es das Ende des Gitters erreicht. Andererseits kann das CAP selbst ungewünschte Reflexionen hervorrufen, wenn der Wert des Stärkeparameters zu hoch ist. Hier wurden die Werte $\eta = 0,02115$ au, $r_0 = 8,8 a_0$ und $p = 3$ verwendet. Eine ausführliche Darstellung der CAP-Eigenschaften und eine Diskussion der Optimierung der Parameter findet sich in [74] und [75].

Erreicht die Kernwellenfunktion des Endzustands den Bereich des CAP, ändert sich

ihre Norm (vgl. [37]) nur aufgrund des CAP gemäß

$$\frac{d}{dt}|\psi_f(t)|^2 = -2 \sum_{\alpha=1}^2 \langle \psi_f(t) | iC_\alpha | \psi_f(t) \rangle. \quad (1.98)$$

Der Ausdruck auf der rechten Seite ist wegen der Definition (1.97) stets kleiner oder gleich Null, folglich nimmt die Besetzung $|\psi_f(t)|^2$ ab.

Durch die teilweise Vernichtung der Kernwellenfunktion im Endzustand wird auch die Intensität des resonanten Augerspektrums ungewünscht verringert. Um den absorbierten Anteil und damit die vollständige Besetzung des Endzustands zum Zeitpunkt t zu ermitteln, wird Gl. (1.98) über die Zeit integriert [36]. Die Definition des resonanten Augerspektrums, Gl. (1.10), wird dann durch

$$\sigma(E, t) = \langle \psi_f(E, t) | \psi_f(E, t) \rangle + 2 \int_0^t dt' \sum_{\alpha=1}^2 \langle \psi_f(t') | iC_\alpha | \psi_f(t') \rangle \quad (1.99)$$

ersetzt. Mit Hilfe des Programms flux aus dem MCTDH-Programmpaket wird das Integral in dieser Gleichung ausgewertet und die spektrale Intensität ergänzt.

Das CAP besitzt nicht nur den Vorteil, unerwünschte Reflexionen zu verhindern, sondern ermöglicht es auch, den dissoziierenden Anteil der Kerndynamik zu identifizieren. Diese Möglichkeit wird in Abschnitt 2.3.5 eingesetzt, um die Zerfallbänder des OH-Fragments im resonanten Augerspektrum von Wasser aufzufinden.

1.5.2 Überlappungsmethode

In der bereits besprochenen *improved relaxation*-Methode wurden Schwingungseigenfunktionen $\psi_{(\nu_1, \nu_2, \nu_3)}$ der Kernbewegung berechnet, um die Schwingungsanregung des Zwischen- und Endzustands zu untersuchen. Die Quantenzahlen ν_1 , ν_2 und ν_3 bezeichnen dabei die Anregung der drei Moden (symmetrische Streckschwingung, Biegeschwingung und asymmetrische Streckschwingung) des H₂O-Moleküls. Um die Eigenfunktionen korrekt zu bezeichnen, werden sie mittels Darstellungen ihrer reduzierten Dichte in der (r_1, θ) - und (r_1, r_2) -Ebene auf die Zahl der Schwingungsknoten hin untersucht. In Abb. 1.7 sind zwei beispielhafte Darstellungen von Schwingungseigenfunktionen gezeigt, nämlich die Funktion $\psi_{(2,1,0)}$ im Zwischenzustand 1B_2 und die Funktion $\psi_{(0,6,0)}$ im A-Zustand des Kations bei $K = 1$. In beiden Fällen wurde die reduzierte Dichte in der (r_1, θ) -Ebene dargestellt.

Bei der Überlappungsmethode wird das quantenmechanische Überlappungsintegral

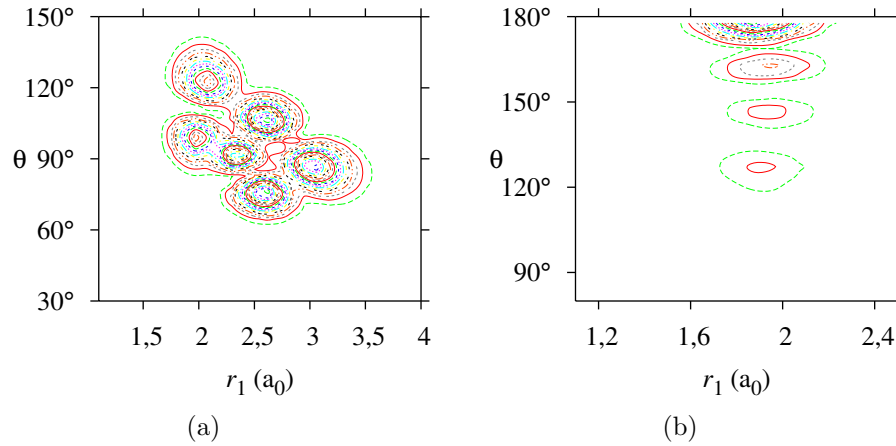


Abbildung 1.7: Darstellungen der reduzierten Dichte von zwei Schwingungseigenzuständen, es wurde jeweils über die Freiheitsgrade r_2 und k integriert. (a) Angeregter Zustand $(2,1,0)$ der symmetrischen Streck- und Biegeschwingung im Zwischenzustand 1B_2 . (b) Angeregter Zustand $(0,6,0)$ der Biegeschwingung im kationischen A-Zustand. Um in (b) die Knoten zu zählen, muß der Winkelbereich bis 360° betrachtet werden. Man beachte, daß die in (a) und (b) jeweils gewählten Koordinatenbereiche unterschiedlich sind.

$|\langle \psi_{(\nu_1, \nu_2, \nu_3)} | \psi(t) \rangle|^2$ berechnet, deren Wert den Anteil des Schwingungseigenzustands (ν_1, ν_2, ν_3) an der Kernwellenfunktion $\psi(t)$ quantifiziert.

1.5.3 Expect-Methode

Durch die Diabatisierung mischen die elektronischen Zustände des Renner-Teller-Systems für $K > 0$, wie die diabatischen Zustände anzeigen:

$$\phi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_A \pm i\phi_X). \quad (1.100)$$

Ebenso werden auch die zugehörigen Kernwellenfunktionen $\psi_{X,A}$ transformiert, da die Gesamtwellenfunktion unabhängig von der Darstellung (diabatisch oder adiabatisch) sein muß:

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} i & 1 \\ -i & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_X \\ \psi_A \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \psi_A + i\psi_X \\ \psi_A - i\psi_X \end{pmatrix}. \quad (1.101)$$

Bei der Analyse der Kerndynamik im Kation ist von Interesse, wie stark die beiden Zustände mischen, z. B. abhängig von der Energie E des Augerelektrons oder bei der Untersuchung der Schwingungseigenfunktionen des Renner-Teller-Systems. Dazu

können die beiden Besetzungswahrscheinlichkeiten p_X und p_A eingeführt werden:

$$p_{X,A} = |\psi_{X,A}|^2. \quad (1.102)$$

Diese Größen entsprechen der Wahrscheinlichkeit, die Kernwellenfunktion im elektronischen Zustand ϕ_X oder ϕ_A anzutreffen. Um die Mischung der Zustände zu bestimmen, wird der Erwartungswert des Operators σ_1 , der durch den Ausdruck

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.103)$$

gegeben ist, mit den diabatisierten Kernwellenfunktionen ausgewertet:

$$\langle \sigma_1 \rangle = |\psi_A|^2 - |\psi_X|^2 = p_A - p_X. \quad (1.104)$$

Daraus und aus der Beziehung $p_A + p_X = 1$ folgen die Wahrscheinlichkeiten:

$$p_X = \frac{1 - \langle \sigma_1 \rangle}{2}, \quad (1.105)$$

$$p_A = \frac{1 + \langle \sigma_1 \rangle}{2}. \quad (1.106)$$

Die Auswertung des Erwartungswerts und damit die Analyse der Kerndynamik ist unproblematisch, da ein entsprechendes Analyseprogramm bereits im MCTDH-Programmpaket implementiert sind. Hierbei handelt es sich um das Programm `expect`, was namensgebend für diese Analysemethode ist.

1.6 Berechnung von Absorptions- und Ionisationspektren

Zur genaueren Untersuchung der Kerndynamik im Wassermolekül wurde auch das Photoabsorptionsspektrum im Bereich der Rumpfanregungsenergien und das Photoelektronenspektrum nach Ionisation der drei äußeren Valenzorbitale berechnet. Aus dem Vergleich der berechneten Spektren mit experimentellen Ergebnissen wird in den Abschnitten 2.1 und 2.2 u. a. die Genauigkeit der quantenchemisch berechneten Potentialflächen abgeschätzt.

Im allgemeinen geben derartige Spektren Auskunft über die Anregungsmöglichkeiten eines bestimmten Systems bei der Anregungsenergie E_0 . Wie in [76] gezeigt wird, ist

der Ausgangspunkt dafür die Entwicklung

$$\psi(t) = \sum_j a_j \psi_j \exp(-iE_j t) \quad (1.107)$$

einer gegebenen Kernwellenfunktion $\psi(t)$ in die Eigenzustände ψ_j (mit Eigenenergien E_j). Da in dieser Arbeit atomare Einheiten gewählt werden, weicht die Notation von der in [76] ab. Als Spektrum $S(E_0)$ wird dort der Ausdruck

$$S(E_0) = \sum_j |a_j|^2 \delta(E_0 - E_j) \quad (1.108)$$

bezeichnet und gezeigt, daß es auch als Fouriertransformierte der Autokorrelationsfunktion

$$c(t) = \langle \psi(0) | \psi(t) \rangle \quad (1.109)$$

der Wellenfunktion $\psi(t)$ ausgedrückt werden kann.

Die Zeitentwicklung von $\psi(t)$ gehorcht der Schrödingergleichung

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi(t) = \hat{H} \psi(t), \quad (1.110)$$

wobei \hat{H} den Hamiltonoperator des Systems bezeichnet. Als Anfangszustand wird hier stets $\psi(0) = \psi_i$ gewählt, d. h. die Kernwellenfunktion im Anfangszustand des resonanten Augerprozesses. Ihre Eigenenergie wird im folgenden mit E_i bezeichnet, es wird jedoch daran erinnert, daß diese noch von k abhängt (vgl. Tab. 1.5).

Das Spektrum kann in der Form

$$S(E_0) \propto 2E_0 \int_0^\infty \text{Re}(c(t) e^{i(E_0 + E_i)t}) dt \quad (1.111)$$

angegeben werden, wie in [37] für hermiteschen Hamiltonoperator begründet wird. Die numerische Propagation der Wellenfunktion ist nur über eine endliche Zeitspanne möglich und wird zum Zeitpunkt $t = t_F$ beendet. Diese Beschränkung entspricht der Multiplikation der Autokorrelationsfunktion mit der Stufenfunktion $h(t) = \Theta(1 - |t|/t_F)$ [38]. Die Fouriertransformation dieses Produkts ist äquivalent zur Faltung des exakten Spektrums mit der Fouriertransformierten der Stufenfunktion, die durch

$$\tilde{h}(\omega) = 2 \sin(\omega t_F) / \omega \quad (1.112)$$

gegeben ist [37]. Spektren, die auf diese Weise berechnet werden, besitzen stark os-

zillierende und auch negative Beiträge (Gibbs'sches Phänomen). Um sie so weit wie möglich zu unterdrücken, bieten sich weitere Filterfunktionen an, die die Funktion $c(t)$ für $t \rightarrow t_F$ weich gegen Null gehen lassen. Im MCTDH-Programmpaket sind dafür die Funktionen

$$h_k(t) = \cos^k \left(\frac{\pi t}{2t_F} \right) \Theta(1 - |t|/t_F), \quad k = 0, 1, 2, \quad (1.113)$$

bereits implementiert.

Um die Rechenzeit zu vermindern, kann noch die Beziehung

$$c(t) = \langle \psi^*(t/2) | \psi(t/2) \rangle \quad (1.114)$$

ausgenutzt werden, die im Fall eines reellen, symmetrischen Hamiltonoperators gilt [37]. Die Integrationsgrenze wird somit effektiv verdoppelt. Dies bleibt auch gültig, wenn der Hamiltonoperator ein CAP enthält, da das Vorzeichen des CAP für negative Zeiten umgekehrt werden muß, um die Wellenfunktion auch für $t \rightarrow -\infty$ zu absorbieren [37].

Um experimentell dokumentierte Linienbreiten des Spektrums zu simulieren, kann der Integrand in Gl. (1.111) noch mit dem Faktor

$$f_l(t) = e^{-(t/\tau)^l} \quad (1.115)$$

multipliziert werden, der einer zusätzlichen Faltung des Spektrums mit einer Lorentzkurve ($l = 1$) oder Gaußkurve ($l = 2$) entspricht.

Für das Photoabsorptionsspektrum wird der Operator $\hat{H} = \hat{H}_d$ gemäß Gl. (1.15) eingesetzt. Als potentielle Energie tritt dabei die Potentialfläche eines der rumpfangeregten Zustände auf. Um die endliche Lebensdauer dieser Zustände zu berücksichtigen, wird der Faktor $f_1(t)$ gewählt und die Zeitkonstante der Lorentzkurve nimmt den Wert $\tau = 2/\Gamma$ an. Auf diese Weise kann die Lebensdauer in einfacher Weise durch Vergleich mit dem Experiment bestimmt werden. Bei endlicher Lebensdauer entfällt auch die Problematik der endlichen Integrationsgrenze in Gl. (1.111) und es genügt die Filterfunktion $h_0(t)$.

Im Fall des Photoelektronenspektrums propagiert $\psi(t)$ auf den gekoppelten Potentialflächen des Kations. Daher wird $\hat{H} = \hat{T}_n(k) + \mathbf{D}$ gewählt. Zur Berechnung des Photoelektronenspektrums wurde stets die Filterfunktion $h_2(t) = \cos^2(\pi t/2t_F) \Theta(1 - |t|/t_F)$ verwendet. Es wurde angenommen, daß die spektralen Linien gaußförmig sind. Daher wurde das Photoelektronenspektrum mit dem Faktor $f_2(t)$ multipliziert. Die verwendeten Zeitkonstanten werden in Abschnitt 2.1 angegeben, desgleichen die gewählten Werte von t_F .

Kapitel 2

Numerische Resultate für die Quantendynamik in H₂O

Mit Hilfe der vorangehend behandelten theoretischen Grundlagen wurde die Kerndynamik im Wassermolekül numerisch berechnet, um den resonanten Augerprozeß in Wasser auf fundamentaler Ebene zu untersuchen. In diesem Kapitel werden die Resultate der Berechnungen vorgestellt und im folgenden Kapitel zusammenfassend diskutiert.

Während bei Photoionisation das Molekül direkt von seinem Grundzustand in einen der kationischen Endzustände übergeführt wird, wird beim resonanten Augerprozeß zunächst durch Rumpfanregung ein Zwischenzustand gebildet, der anschließend in dieselben kationischen Endzustände zerfällt. Da bereits nach der Rumpfanregung Kerndynamik einsetzt, wird die Kerndynamik im Kation von der Auswahl des Zwischenzustands beeinflusst.

Vor diesem Hintergrund bietet es sich an, die Kerndynamik im Kation zunächst isoliert zu behandeln, indem auf Photoionisation eingegangen wird. In Abschnitt 2.1 wird daher anhand von numerischen Berechnungen die Bänder- und Linienstruktur des Photoelektronenspektrums erläutert. Dabei tritt zutage, in welchem Ausmaß die Kerndynamik durch die vibronischen Kopplungen im Kation beeinflusst ist.

Anschließend steht in Abschnitt 2.2 die Kerndynamik in den Zwischenzuständen im Vordergrund. Ausgehend vom Photoabsorptionsspektrum werden mögliche Schwingungsanregungen in den rumpfangeregten Zuständen und die zeitliche Entwicklung der Kernwellenpakete auf den Potentialflächen dieser Zustände veranschaulicht.

Diese separate Behandlung der Kerndynamik im Zwischenzustand und im Kation geht der Präsentation des resonanten Augerspektrums von Wasser in Abschnitt 2.3 voraus,

das bei verschiedenen Anregungsenergien und Pulsdauern simuliert wurde.

2.1 Photoionisation von H_2O

Durch Anregung mit hinreichender Energie kann ein Elektron aus einem der äußeren Valenzorbitale des Wassermoleküls entfernt werden. Dabei findet ein direkter Übergang vom elektronischen Grundzustand in einen kationischen Endzustand statt.

Die Berechnung des Photoelektronenspektrums gestaltet sich in einfacher Weise. Wie in Abschnitt 1.6 dargestellt, propagiert die als Anfangszustand der Kernbewegung gewählte Kernwellenfunktion ψ_i auf den Potentialflächen des Kations. Als Propagationsdauer wurde im allgemeinen die Zeit $t_F = 1000$ fs gewählt, um hohe spektrale Auflösung zu erreichen.

Für das Photoelektronenspektrum liegen schon seit geraumer Zeit experimentelle Ergebnisse hoher Genauigkeit vor [32,51,77–82]. In diesen Arbeiten wurde im wesentlichen über die angesprochene Emission von Elektronen aus den drei äußeren Valenzorbitalen berichtet. Auf theoretischem Gebiet wurden die kationischen Potentialflächen und insbesondere die konische Durchschneidung der Zustände A und B untersucht [83–87].

Über die Ergebnisse der oben erläuterten quantendynamischen Simulation des Photoelektronenspektrums auf Grundlage der diabatisierten Potentialflächen wurde in der Arbeit [52] berichtet. Im Vergleich der Ergebnisse der Simulation mit den hochaufgelösten experimentellen Spektren wird die Genauigkeit der kationischen Potentialflächen bestimmt, die sich z. B. in der Wiedergabe der Bänderpositionen und der Linieneabstände widerspiegelt. Der zentrale Gesichtspunkt liegt in der Diskussion der vibronischen Kopplungen im Kation. In den Abschnitten 1.2.4 und 1.3.1 wurde dargelegt, daß im Kation die adiabatische Näherung wegen der Entartungen der Potentialflächen nicht mehr anwendbar ist. Man erwartet daher, daß theoretisches und experimentelles Photoelektronenspektrum signifikant voneinander abweichen, wenn die Simulation auf dem Hamiltonoperator der adiabatischen Näherung beruht, der als potentielle Energie eine der drei adiabatischen Potentialflächen V_X , V_A oder V_B beinhaltet.

Alternativ erfolgt die Simulation mit Hilfe der diabatischen Potentialmatrix, Gl. (1.68), was eine numerisch unproblematische Berücksichtigung vibronischer Kopplungen in den Bewegungsgleichungen ermöglicht, wie in Abschnitt 1.3 diskutiert wurde. Die Berechnung des Photoelektronenspektrums dient somit insbesondere als Test der diabatischen Potentialflächen.

In Abb. 2.1 werden die theoretischen Resultate für das Photoelektronenspektrum auf

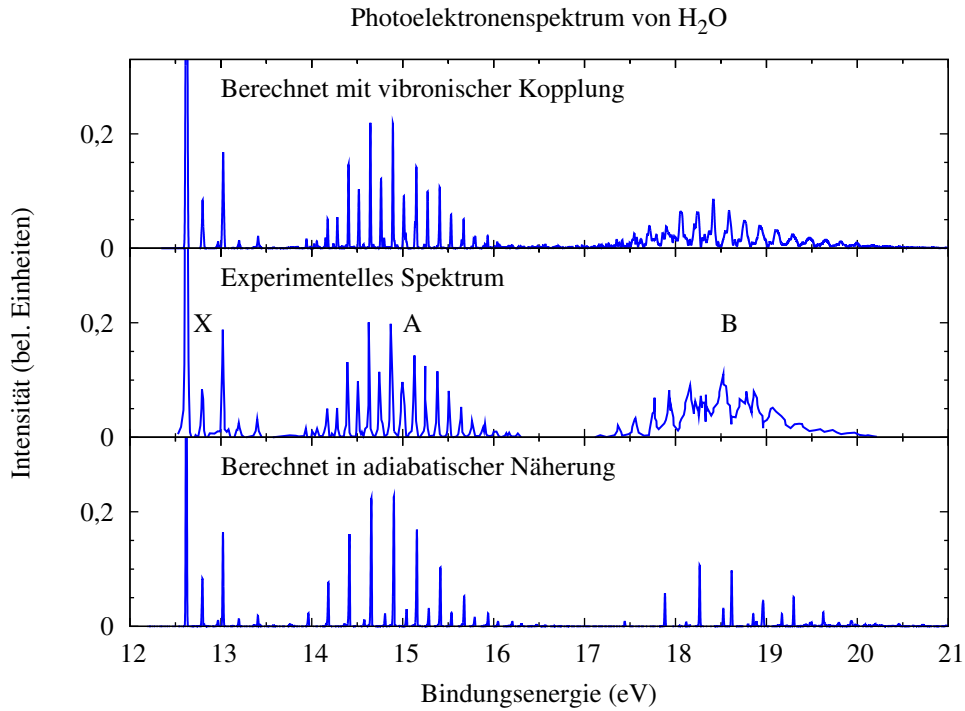


Abbildung 2.1: Theoretische Photoelektronenspektren von H₂O im Vergleich mit dem Experiment [32]. Die Spektren sind auf den ersten Peak bei 12,6 eV Bindungsenergie normiert, der nicht in voller Höhe gezeigt wird. Die Bindungsenergie ist durch die Differenz von Anregungsenergie und kinetischer Energie des Photoelektrons gegeben. Durch die Berücksichtigung vibronischer Kopplungen wird das Experiment gut reproduziert, während die adiabatische Näherung im A- und B-Band nicht zu korrekten Ergebnissen führt.

Basis der beiden geschilderten Ansätze mit dem Experiment [32] verglichen.

Das Photoelektronenspektrum besteht aus drei Bändern (X, A und B), die der Emission von Elektronen aus den Orbitalen $1b_1$, $3a_1$ und $1b_2$ zugeordnet werden können, wie der Vergleich der energetischen Positionen der Bänder mit den vertikalen Ionisationsenergien aus Tab. 1.3 ergibt. Die Bindungsenergie E_B , nach der die Spektren aufgetragen sind, ist durch die Beziehung $E_B = E_0 - E$ gegeben, wobei E_0 die Anregungsenergie und E hier die kinetische Energie des Photoelektrons bezeichnet.

Da im Experiment eine Rotationstemperatur von 50 K angenommen wurde, genügt es, in der Simulation Werte des Drehimpulsparameters k bis einschließlich $k = 2$ zu verwenden. Die separat gerechneten Spektren wurden mit den entsprechenden Boltzmannfaktoren gewichtet, wie schon bei der Herleitung der Bewegungsgleichungen in Abschnitt 1.3.5 erläutert wurde.

Das in der adiabatischen Näherung berechnete Spektrum ist die Summe der drei einzelnen Spektren, die mit den adiabatischen Potentialflächen V_X , V_A und V_B berechnet wurden.

Im Rahmen der Condon-Näherung wurden die Dipolmatrixelemente konstant angenommen und können durch Vergleich mit dem Experiment nachträglich angepaßt werden. Das Spektrum der Potentialfläche V_B wurde daher doppelt gewichtet, um die Übereinstimmung mit dem Experiment zu verbessern. Bei den Rechnungen auf Basis der diabatischen Potentialmatrix wurde in analoger Weise das Spektrum zum Startwert $k = K$ (Beginn der Propagation auf der oberen diabatischen Potentialfläche D_{22}), doppelt gewichtet.

Da im Experiment eine spektrale Auflösung von 11 meV angegeben wurde, wurden die simulierten Spektren mit der Gaußfunktion in Gl. (1.115) gefaltet, deren Zeitkonstante auf $\tau = 200$ fs gesetzt wurde.

Im X-Band stimmen beide theoretischen Spektren gut mit dem Experiment überein. Ausgehend von der gezeigten Simulation ist anzunehmen, daß sich die Renner-Teller-Kopplung von X- und A-Zustand erst bei höheren Bindungsenergien auswirkt. Hier würde die adiabatische Näherung und die Verwendung eines einzigen Anfangszustands genügen. In Abb. 2.3 wird jedoch auch ein rotationsaufgelöstes Spektrum gezeigt, für das mehrere Anfangszustände und der Operator der kinetischen Energie der Kerne $\hat{T}_n(k)$ benutzt werden mußten, um das Experiment gut zu reproduzieren.

Im A-Band treten im Spektrum der adiabatischen Näherung nur etwa halb so viele Linien auf wie im Experiment zu beobachten sind. Das mit den diabatischen Potentialflächen berechnete Spektrum simuliert hingegen das experimentelle Spektrum korrekt.

Im B-Band weichen die beiden theoretischen Spektren am deutlichsten voneinander ab. Wiederum sind die diabatischen Potentialflächen besser geeignet für die Simulation des Spektrums, während die Vernachlässigung der vibronischen Kopplung zu einer scharf ausgeprägten, artifiziell erscheinenden Linienstruktur im B-Band führt.

Im folgenden werden die einzelnen Bänder im Detail untersucht.

2.1.1 X-Band

Der Verlauf der Potentialfläche des X-Zustands ließ auf geringe Schwingungsanregung schließen, vgl. Abschnitt 1.2.4. In der Tat tritt nur die erste Linie des X-Bandes intensiv auf, während die übrigen Linien relativ schwach erscheinen.

In Abb. 2.2 sind die spektralen Linien mit Bezeichnungen der Schwingungseigen-

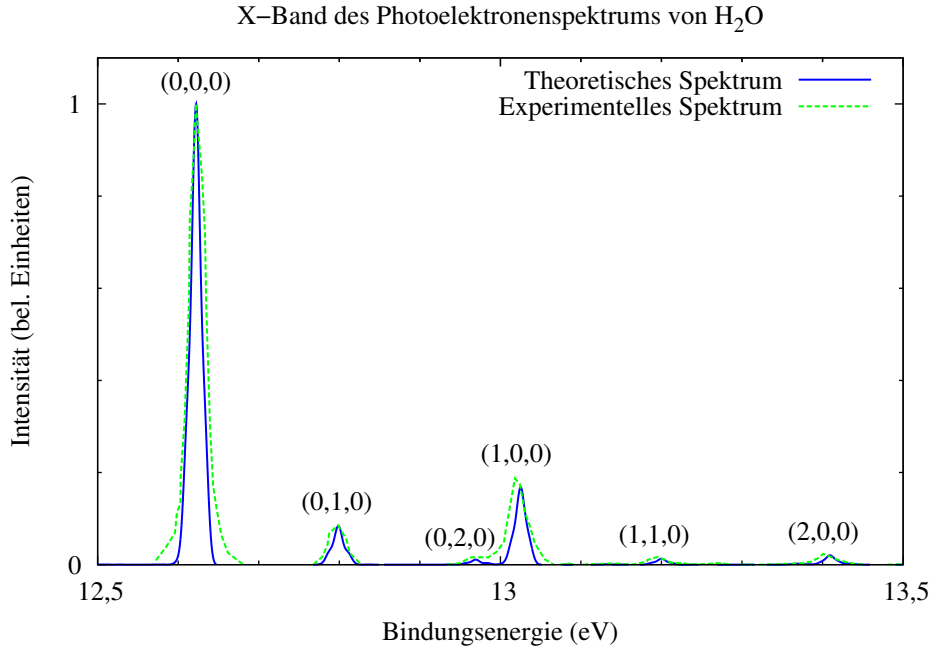


Abbildung 2.2: Simulation des X-Bandes des Photoelektronenspektrums von H₂O mit der diabatischen Potentialmatrix im Vergleich mit dem Experiment [32]. Die Schwingungsanregung (vgl. Tab. 2.1) ist insgesamt niedrig aufgrund der hohen Ähnlichkeit der Potentialflächen von Grundzustand und X-Zustand.

zustände versehen. Dazu wurden die energetischen Positionen der Linien mit den Schwingungseigenenergien verglichen, die in der *improved relaxation*-Methode (siehe Abschnitt 1.4.6) berechnet worden waren. Die zugehörigen Schwingungseigenfunktionen wurden, wie in Abschnitt 1.5.2 geschildert, den Eigenzuständen (ν_1, ν_2, ν_3) zugeordnet. Bei entarteten Zuständen wurde die Überlappungsmethode herangezogen, um zu entscheiden, welcher Zustand hauptsächlich beiträgt.

Tabelle 2.1 gibt theoretische und experimentelle Intensitäten der Linien im X-Band wieder. Es tritt nur schwache Anregung der symmetrischen Streckschwingung und der Biegeschwingung auf.

Die Anregungsenergien für die symmetrische Streckschwingung sind im X-Band in etwa doppelt so hoch wie für die Biegeschwingung. Die theoretischen Werte für die erste Anregungsenergie dieser beiden Moden liegen bei $E_1 = 0,403$ eV und $E_2 = 0,177$ eV. Im Vergleich dazu gibt [32] dafür die Werte $E_1 = (0,398 \pm 0,004)$ eV und $E_2 = (0,175 \pm 0,004)$ eV an. Die geringe Abweichung zum Experiment spricht für eine hohe Genauigkeit der Potentialfläche V_X .

Während im erwähnten Experiment [32] das Photoelektronenspektrum rotationskalt

Tabelle 2.1: Bindungsenergien (E_B) und Intensitäten der Linien im X-Band des Photoelektronenspektrums von H₂O. Intensitäten sind normalisiert auf die Linie des Eigenzustands (0,0,0).

Eigenzustand	Theorie		Experiment [32]	
	E_B (eV)	Intensität	E_B (eV)	Intensität
(0,0,0)	12,622	1,000	12,622	1,000
(0,1,0)	12,799	0,083	12,797	0,089
(0,2,0)	12,969	0,010	12,966	0,010
(1,0,0)	13,025	0,168	13,020	0,193
(1,1,0)	13,200	0,013	13,192	0,016
(1,2,0)	13,369	0,002	13,358	0,003
(2,0,0)	13,409	0,020	13,401	0,023

aufgenommen wurde, wurden in der Arbeit [77] die Ergebnisse einer rotationsaufgelösten Messung des Photoelektronenspektrums im Bereich des X- und A-Bandes vorgestellt. Diese Messung erfolgte bei Raumtemperatur. Für die Simulation des X-Bandes dieses Spektrums wurden daher Werte von k bis einschließlich $k = 6$ verwendet. Da die experimentelle Auflösung mit 2 meV angegeben wurde, wurde die Zeitkonstante der Gaußfunktion auf $\tau = 1000$ fs gesetzt.

Wie Abb. 2.3 zeigt, wird auf diese Weise die experimentell gemessene Rotationsstruktur recht gut reproduziert. Wegen der Näherungen bei der Herleitung des Operators der kinetischen Energie der Kerne $\hat{T}_n(k)$ gemäß Gl. (1.61) können nicht sämtliche spektroskopisch bekannten Rotationseigenzustände (vgl. [49, 50]) des neutralen Grundzustands reproduziert werden. Daher erfaßt die Simulation auch nicht alle erlaubten Rotationsübergänge zum kationischen X-Zustand. Vermutlich resultieren daraus die klar gegeneinander abgegrenzten Linien des simulierten Spektrums, während experimentell eine etwas verbreiterte Linienstruktur gemessen wurde.

2.1.2 A-Band

In Abb. 2.4 ist das zweite Band des Photoelektronenspektrums von H₂O dargestellt. In Abschnitt 1.2.4 wurde aufgrund des Verlaufs der Potentialflächen argumentiert, daß beim direkten Übergang des Moleküls vom Grundzustand in den kationischen A-Zustand die Biegeschwingung stark angeregt wird. In der Tat besitzt der Schwingungsgrundzustand (0,0,0) des A-Zustands den Bindungswinkel $\theta = 180^\circ$ und den O-H-Abstand $r_{1,2} = 1,97 a_0$. Beim Übergang in die lineare Konfiguration durch Photoionisation des Grundzustands ist daher hohe Anregung der Biegeschwingung möglich. Ein Vergleich der energetischen Positionen der Linien des A-Bandes mit den Schwin-

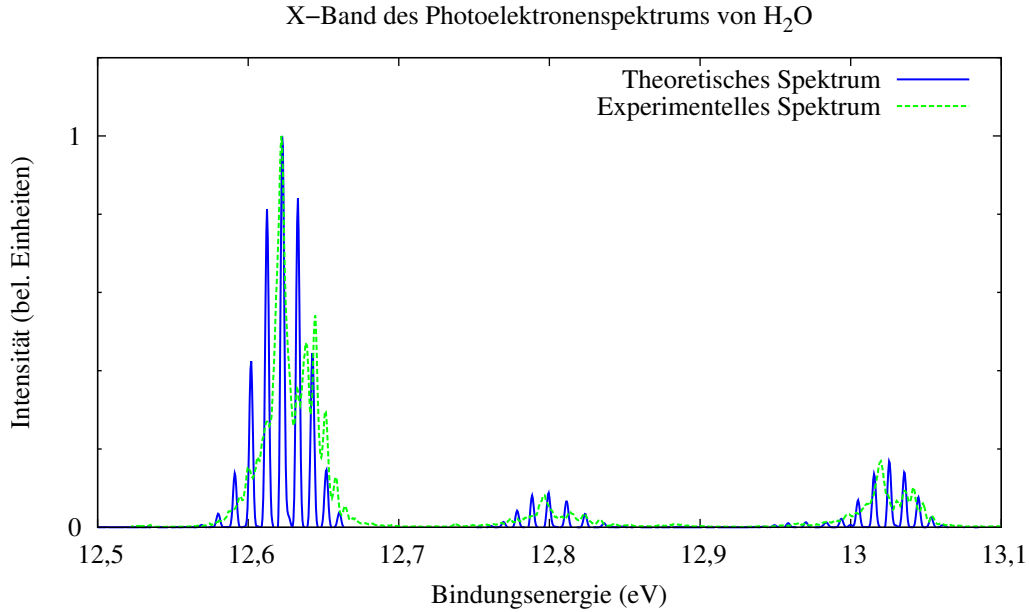


Abbildung 2.3: Simulation des X-Bandes des Photoelektronenspektrums von H₂O mit der diabatischen Potentialmatrix im Vergleich mit dem Experiment [77]. Im Experiment wird die Rotationsstruktur aufgelöst. Die Simulation gibt diese nur teilweise wieder, da wegen der Näherungen bei der Herleitung des Operators der kinetischen Energie der Kerne nicht alle erlaubten Rotationsübergänge auftreten.

gungseigenzuständen des Renner-Teller-gekoppelten Systems bestätigt diese Vermutung, da die intensivsten Linien zur Progression $(0, \nu_2, 0)$ gehören. Sie sind in der Abbildung mit dem Wert von ν_2 beschriftet. Außerdem treten mit sehr schwacher Intensität auch Linien der Progression $(1, \nu_2, 0)$ auf, da sich der O-H-Abstand im Vergleich zum neutralen Grundzustand geringfügig ändert.

Die alternierenden Intensitäten der gerade bzw. ungerade nummerierten Linien gehen auf doppelte Gewichtung der Simulation für $K = 1$ zurück, da K auch negative Werte annehmen kann (vgl. Abschnitt 1.3.4).

Die Bindungsenergien und Intensitäten der wichtigsten Schwingungseigenzustände sind getrennt nach dem Wert von K in Tab. 2.2 aufgeführt. Die experimentellen Werte entstammen [32]. Dort ist die Numerierung der Linien um den Wert 2 verschoben, die intensivste Linie wurde mit $(0, 8, 0)$ bezeichnet, wohl, weil die niedrige Intensität der schwach angeregten Schwingungseigenzustände zu Beginn des Bandes die Zuordnung im Experiment erschwert. In der Arbeit [77] wurde diese Abweichung bereits erkannt und korrigiert. Die theoretischen Bindungsenergien wurden, außer bei den hochangeregten Zuständen, nicht den simulierten Spektren, sondern den Berechnungen der Schwingungseigenzustände entnommen. Die theoretischen Intensitäten ergeben sich aus den

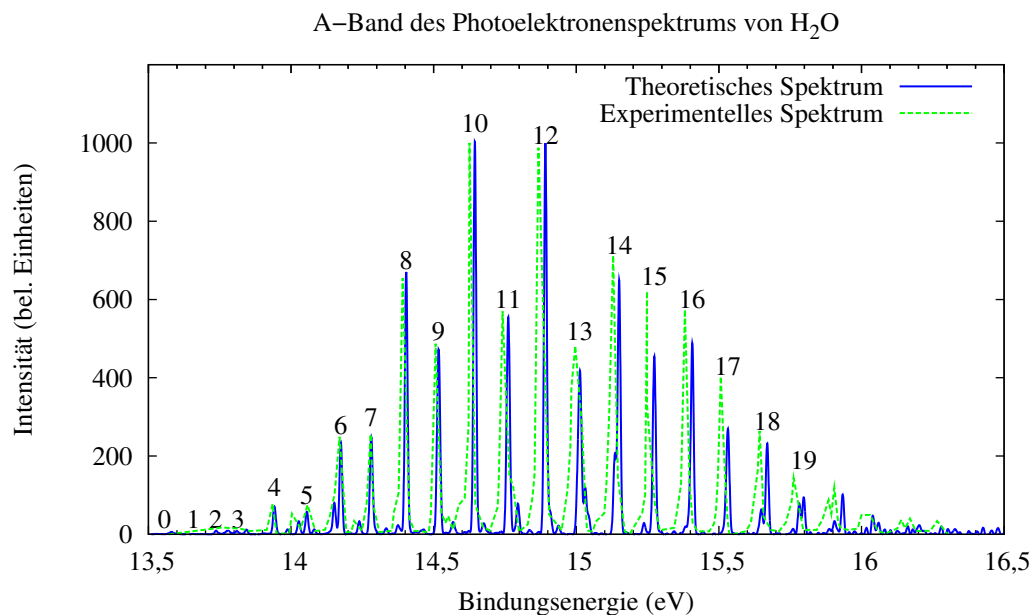


Abbildung 2.4: Simulation des A-Bandes des Photoelektronenspektrums von H_2O mit der diabatischen Potentialmatrix im Vergleich mit dem Experiment [32]. Es tritt vor allem Anregung der Biegeschwingung auf. Die Linien sind mit dem Wert der Schwingungsquantenzahl ν_2 beschriftet. Die Intensität der Linie (0,10,0) wurde auf 1000 normiert.

separaten, gewichteten Spektren zu den verschiedenen Werten von K .

Der Wert der Wahrscheinlichkeit p_A in der fünften Spalte entspricht dem Anteil des adiabatischen A-Zustands und wurde mit der Expect-Methode (vgl. Abschnitt 1.5.3) berechnet. Nur bei den Eigenzuständen zum Wert $K = 0$ (Σ) ist stets $p_A = 100\%$, da in diesem Fall die Renner-Teller-Kopplung verschwindet. Bei den übrigen Werten von K weicht p_A teils beträchtlich von 100 % ab. Die zugehörigen Schwingungseigenzustände sind daher Mischzustände.

Tabelle 2.2: Bindungsenergien (E_B , in eV) und relative Intensitäten der Linien im A-Band des Photoelektronenspektrums von Wasser. Die Werte für die Eigenzustände $(1, \nu_2, 0)$ wurden experimentell nicht K -aufgelöst analysiert. Die Intensitäten beziehen sich auf das Maximum in Experiment und Theorie, das jeweils den Wert 1000 erhielt. Die Wahrscheinlichkeit p_A (in %) drückt die Mischung der Zustände X und A aus und wurde mit der Expect-Methode berechnet. Ein Strich (–) zeigt an, wo keine experimentellen Daten vorlagen oder wo wegen fehlender Schwingungseigenzustände die Wahrscheinlichkeit p_A nicht berechnet werden konnte.

Eigenzustand	K	E_B	Theorie		Exp. [32]	
			Intensität	p_A	E_B	Intensität
(0,0,0)	Π	13,5565	0	22	–	–
(0,1,0)	Σ	13,6530	0	100	–	–
(0,2,0)	Π	13,7363	9	77	–	–
(0,3,0)	Δ	13,8093	5	72	–	–
	Σ	13,8428	12	100	13,8417	11
(0,4,0)	Φ	13,8805	0	75	–	–
	Π	13,9417	71	80	13,9388	69
(1,0,0)	Π	13,9495	0	19	–	–
(0,5,0)	Δ	14,0271	13	70	14,0455	25
	Σ	14,0551	58	100	14,0507	51
(1,1,0)	Σ	14,0581	0	100	–	–
(0,6,0)	Φ	14,1079	1	69	14,1410	71
	Π	14,1758	234	70	14,1637	244
(1,2,0)	Π	14,1364	0	71	14,0633	25
(1,3,0)	Δ	14,2072	1	73	14,1731	20
	Σ	14,2445	2	100		
(0,7,0)	Δ	14,2814	100	54	14,2643	113
	Σ	14,2849	162	100	14,2744	222
(1,4,0)	Π	14,3359	15	46	14,2856	22
(0,8,0)	Φ	14,3850	2	49	14,3652	68
	Π	14,4039	670	91	14,3908	671

Tabelle 2.2 (Fortsetzung)

Eigenzustand	K	E_B	Theorie		Exp. [32]	
			Intensität	p_A	E_B	Intensität
(1,5,0)	Δ	14,4186	7	57	14,4032	33
	Σ	14,4540	7	100		
(0,9,0)	Δ	14,5145	245	83	14,5025	406
	Σ	14,5197	248	100	15,5114	216
(1,6,0)	Π	14,5670	31	73	14,5217	42
(0,10,0)	Φ	14,6158	7	79	14,6022	78
	Π	14,6449	1000	93	14,6398	1000
(1,7,0)	Δ	14,6716	12	61	14,6519	36
	Σ	14,6768	18	100		
(0,11,0)	Δ	14,7588	314	86	14,7420	474
	Σ	14,7640	338	100	14,7540	387
(1,8,0)	Π	14,7952	77	90	14,7771	121
(0,12,0)	Φ	14,8631	7	78	14,8470	77
	Π	14,8919	993	90	14,8749	986
(1,9,0)	Δ	14,9021	28	83	14,8905	134
	Σ	14,9089	34	100		
(0,13,0)	Δ	15,0091	222	64	14,9862	286
	Σ	15,0148	292	100	15,0010	426
(1,10,0)	Φ	14,9995	1	77	15,0154	271
	Π	15,0313	117	–		
(0,14,0)	Φ	15,1131	4	–	15,1130	198
	Π	15,1508	596	–	15,1303	693
(1,11,0)	Δ	15,1423	31	–	15,1400	132
	Σ	15,1498	43	–		
(0,15,0)	Δ	15,2748	174	–	15,2380	31
	Σ	15,2718	197	–	15,2544	613
(1,12,0)	Φ	15,2413	1	–	15,2679	85
	Π	15,2748	109	–		
(1,13,0)	Δ	15,3808	15	–	15,3942	85
	Σ	15,3968	39	–		
(0,16,0)	Φ	15,3913	4	–	15,3643	79
	Π	15,4068	468	–	15,3840	554
(1,14,0)	Π	15,5278	103	–	15,5214	55

Tabelle 2.2 (Fortsetzung)

Eigenzustand	K	E_B	Theorie		Exp. [32]	
			Intensität	p_A	E_B	Intensität
(0,17,0)	Δ	15,5338	107	–	15,4980	76
	Σ	15,5328	104	–	15,5101	371
(1,15,0)	Δ	15,6498	28	–	15,6522	36
	Σ	15,6493	27	–		
(0,18,0)	Φ	15,6513	233	–	15,6256	136
	Π	15,6698	233	–	15,6437	243
(1,16,0)	Π	15,7818	68	–	15,7838	20
(0,19,0)	Δ	15,7973	48	–	15,7575	121
	Σ	15,8068	47	–	15,7720	119

Die Intensitäten stimmen bei den Eigenzuständen zu $K = \Sigma$ und $K = \Pi$ im ganzen gut mit dem Experiment überein. Bei den übrigen Eigenzuständen beobachtet man teils erhebliche Abweichungen zwischen Theorie und Experiment. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß im Experiment die Intensität der höheren K -Zustände durch einen Fit ermittelt wurde [32] und in der Theorie die Boltzmannfaktoren zur Gewichtung verwendet wurden.

Aus der Tabelle ergibt sich als mittlere Anregungsenergie der Biegeschwingung aus der Differenz der Bindungsenergien der Eigenzustände $(0, \nu_2, 0)\Sigma$ und $(0, \nu_2 - 1, 0)\Pi$ der Wert 116,7 meV (experimentell 120,3 meV). Für die symmetrische Streckschwingung ergibt sich 388 meV (experimentell 379 meV), wenn die Bindungsenergien der Eigenzustände $(1, \nu_2, 0)\Pi$ und $(0, \nu_2, 0)\Pi$ subtrahiert und gemittelt werden.

Durch den Renner-Teller-Effekt sind die Schwingungseigenzustände $(0, \nu_2, 0)$, abhängig vom Wert der Drehimpulsprojektion K gegeneinander aufgespalten. Zu jedem geraden Wert von ν_2 gehören dabei die ungeraden Werte von K (hier $K = 1$ und $K = 3$ bzw. Π und Φ) und umgekehrt (hier $K = 0$ und $K = 2$ bzw. Σ und Δ). Da in der adiabatischen Rechnung der Kerndrehimpuls stets den Wert $k = 0$ annimmt, wird dort nur eine Progression von Linien reproduziert, wie Abb. 2.1 zeigte.

Der Mittelwert der $\Sigma - \Delta$ -Aufspaltung, gemittelt über die Eigenzustände $(0, 3, 0)$ - $(0, 19, 0)$, beträgt 9,6 meV (experimentell 11,8 meV). Für die $\Pi - \Phi$ -Aufspaltung der Eigenzustände $(0, 6, 0)$ - $(0, 18, 0)$ ist der Mittelwert 35,0 meV (experimentell 24,0 meV).

Der Wert der Renner-Teller-Aufspaltung geht mit zunehmender Schwingungsanregung zurück, da der Term $k^2/\sin^2 \theta$ nur für annähernd lineare Kernkonfigurationen und damit

nur für schwächer angeregte Schwingungseigenzustände einen wesentlichen Beitrag zur kinetischen Energie der Kerne liefert.

Die Potentialfläche des kationischen A-Zustands führt somit zu Abweichungen der Bindungsenergien zwischen Theorie und Experiment in der Größenordnung von 10 meV. Für die Simulation des resonanten Augerspektrums, das experimentell nicht mit einer ebenso großen Auflösung aufgenommen wurde wie das Photoelektronenspektrum, ist die Genauigkeit der Potentialfläche V_A daher ausreichend und die Renner-Teller-Kopplung wird durch die Diabatisierung gut beschrieben.

2.1.3 B-Band

Das B-Band des Photoelektronenspektrums erscheint im Experiment weniger klar gegliedert als das X- oder das A-Band. Das gleiche gilt auch für das Spektrum, das mit den diabatischen Potentialflächen berechnet wurde. Im Spektrum, das in der adiabatischen Näherung berechnet wurde, zeigt sich jedoch im B-Band eine deutlich ausgeprägte Linienstruktur, vgl. Abb. 2.1.

In der diabatischen Rechnung wird das B-Band durch den Startwert $k = K$ simuliert, da dadurch die Propagation auf der oberen diabatischen Potentialfläche D_{22} beginnt. Wegen einsetzender Dissoziation des Kernwellenpakets wurde ein CAP (vgl. Abschnitt 1.5.1) eingesetzt, um unerwünschte Reflexionen am Ende des numerischen Gitters zu verhindern.

Um die Übereinstimmung mit dem Experiment zu verbessern, wurde das simulierte Spektrum um 0,3 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben und doppelt gewichtet. Bei energetisch ausreichend separierten Potentialflächen ist die Verschiebung eines simulierten Bandes unproblematisch und entspricht der Verschiebung der Potentialflächen vor Beginn der Rechnung. Wegen der konischen Durchschneidung der Zustände A und B ist von einer Verschiebung der Potentialflächen auch der Durchschneidungssaum und das Ausmaß der vibronischen Kopplung betroffen. Da allerdings bei der Rechnung mit dem Startwert $k = K$ keine spektrale Intensität im Bereich des A-Bandes auftritt, ist die nachträgliche Verschiebung vertretbar. Dazu kommt, daß die Form des B-Bandes nicht sehr stark von der diabatischen Kopplung D_{12} beeinflusst wird, wie Abb. 2.5 zeigt.

Dort ist das in der adiabatischen Näherung und das mit der vollen diabatischen Potentialmatrix simulierte B-Band dargestellt, zusammen mit dem experimentellen Spektrum und dem Spektrum, das nur mittels der diabatischen Potentialfläche D_{22} berechnet wurde, die für große Winkel im wesentlichen der adiabatischen Potentialfläche V_B

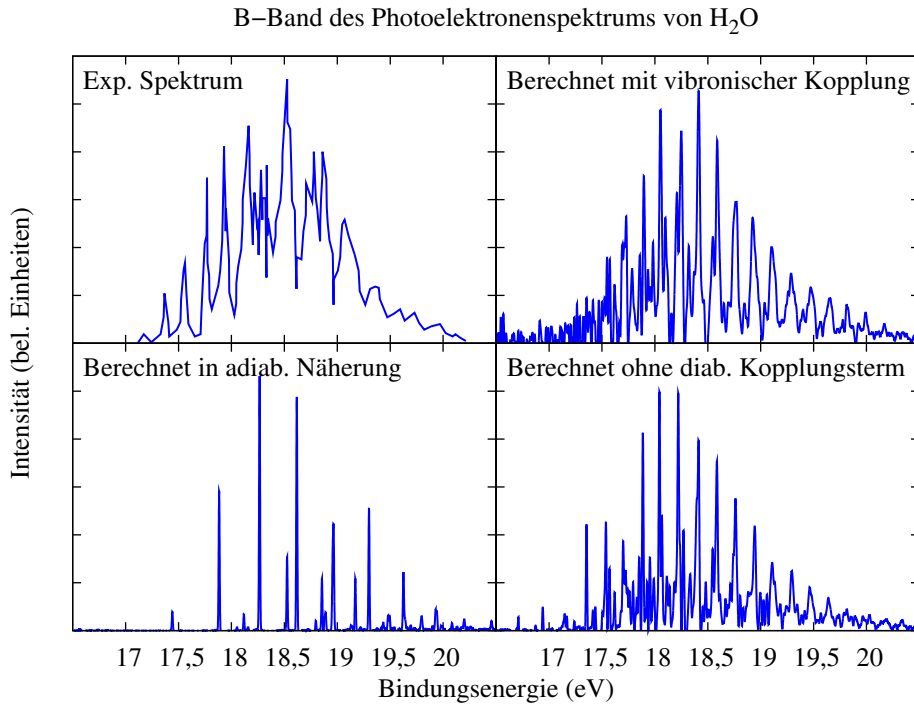


Abbildung 2.5: Simulationen des B-Bandes des Photoelektronenspektrums von H₂O im Vergleich mit dem Experiment [32]. Die artifizielle Struktur tritt nur in dem Spektrum auf, daß in der adiabatischen Näherung mit der Potentialfläche V_B simuliert wurde. Entscheidend für eine verbesserte Simulation ist die Verwendung der diabatischen Potentialfläche D_{22} (unten rechts ohne diabatische Kopplung, oben rechts in der vollständigen diabatischen Potentialmatrix).

entspricht.

Nur im adiabatisch simulierten Spektrum tritt die artifizielle Schwingungsstruktur auf, während in den beiden anderen Simulationen die Schwingungsstruktur qualitativ eher dem experimentellen Befund entspricht.

Um diese mit der Überlappungsmethode näher zu untersuchen, müßten die Schwingungseigenzustände der gekoppelten diabatischen Matrix (1.68) im Bereich der Bindungsenergien des B-Bandes vorliegen. Da in diesem Energiebereich allerdings auch die hochangeregten Schwingungseigenzustände des Renner-Teller-Systems liegen, konvergierte die Berechnung wegen der hohen Zustandsdichte nicht. Für eine genäherte Analyse des Spektrums wurden stattdessen die Schwingungseigenzustände der diabatischen Potentialfläche D_{22} herangezogen, die sich problemlos bis zu einer Bindungsenergie von 18,86 eV berechnen ließen.

Der Schwingungsgrundzustand (0,0,0) liegt bei der Bindungsenergie 16,57 eV (darin ist die Verschiebung des B-Bandes bereits berücksichtigt). Experimentell ist die Be-

stimmung dieser Bindungsenergie schwierig, da ähnlich wie im A-Band die spektrale Intensität am Anfang des B-Bandes sehr schwach ist. Die experimentellen Werte liegen bei höheren Werten, nämlich 17,203 eV [78], 17,183 eV [81], 17,189 eV [82] und 17,22 eV [51].

Bessere Übereinstimmung besteht bei der Geometrie des Kations im B-Zustand. Der Schwingungsgrundzustand der diabatischen Potentialfläche D_{22} besitzt den O-H-Abstand $r_{1,2} = 2,19 a_0$ und den Bindungswinkel $\theta = 55,5^\circ$. Experimentell wurden $r_{1,2} = 2,15 a_0$ und $\theta = 54,98^\circ$ [32] gefunden. Wie der Verlauf der kationischen Potentialflächen vermuten läßt, der in Abb. 1.4 gezeigt wurde, ist die diabatische Potentialfläche D_{22} besser dazu geeignet, die Grundzustandsgeometrie und Anregungsenergien im B-Band zu reproduzieren als die adiabatische Potentialfläche V_B . Bei den beiden tieferen Zuständen X und A konnte hierfür in guter Näherung auch die jeweilige adiabatische Potentialfläche verwendet werden.

Die im Vergleich zum neutralen Grundzustand stark unterschiedliche Kerngeometrie erklärt die hohe Schwingungsanregung im B-Band. Aus einer Analyse der Kernwellenfunktion nach der Propagation auf der diabatischen Potentialfläche D_{22} geht hervor, daß insbesondere die Biegeschwingung und die symmetrische Streckschwingung angeregt werden. In den experimentellen Arbeiten war dies ebenfalls bereits vermutet worden [32, 51, 78]. Die Anregungsenergie der Biegeschwingung (Differenz der Bindungsenergien der Eigenzustände (0,1,0) und (0,0,0)) beträgt $E_2 = 139$ meV und die Anregungsenergie der symmetrischen Streckschwingung (Differenz der Bindungsenergien der Eigenzustände (1,0,0) und (0,0,0)) beträgt $E_1 = 294$ meV. Dies weicht erheblich von experimentell gefundenen Werten ab, z. B. $E_2 = 190$ meV und $E_1 = 360$ meV [78]. Allerdings ist die empirische Auswertung der Spektren wegen der hohen Liniendichte schwierig.

Während die energetisch tieferen Potentialflächen V_X und V_A zu einer guten Übereinstimmung mit spektroskopischen Daten führen, ist die Qualität der Potentialfläche V_B somit schwerer abzuschätzen. Die erhebliche Verbesserung der Erscheinung der spektralen Intensität im B-Band bei Verwendung der diabatischen Potentialmatrix spricht jedoch für eine angemessene Wiedergabe der Effekte der vibronischen Kopplung.

2.1.4 Vergleich der MRCI- und CEPA-Potentialflächen

Zum Abschluß werden in diesem Abschnitt anhand des Photoelektronenspektrums von Wasser die kationischen Potentialflächen aus der MRCI- und CEPA-Methode verglichen. Die bisher gezeigten Spektren basieren auf der CEPA-Methode, mit der die Po-

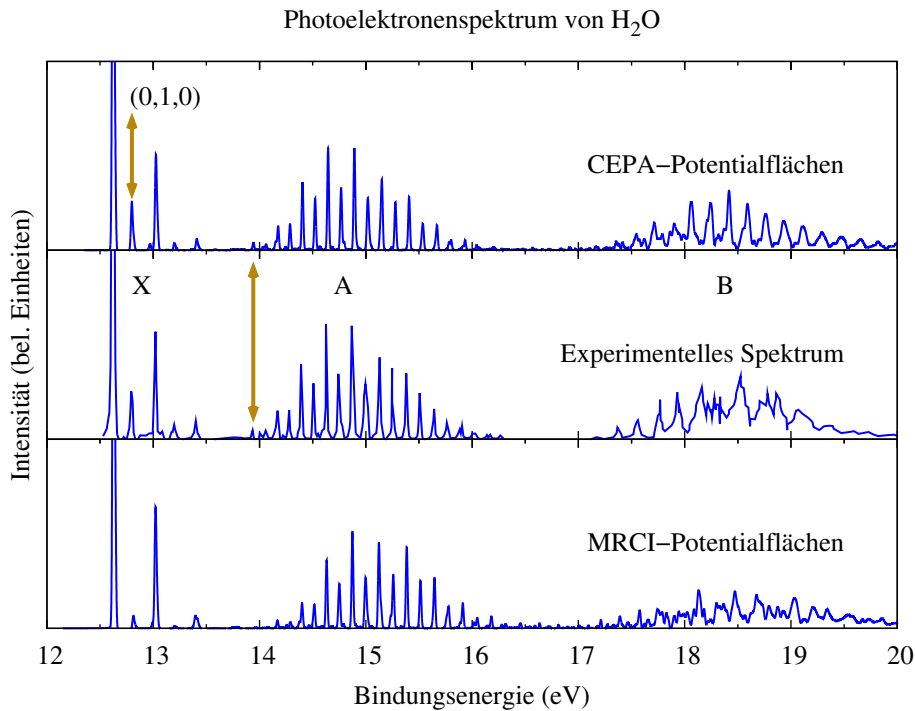


Abbildung 2.6: Simuliertes und experimentelles [32] Photoelektronenspektrum von H₂O. In beiden Simulationen wurde die vibronische Kopplung berücksichtigt. Die Genauigkeit der numerischen Ergebnisse verbessert sich, wenn die Potentialflächen aus der CEPA-Methode verwendet werden. Dies zeigt sich v. a. in der Intensität der (0,1,0)-Linie im X-Band und in der energetischen Position des A-Bandes (beides durch Pfeile markiert).

tentialflächen erneut berechnet wurden.

Abbildung 2.6 zeigt das experimentelle Spektrum im Vergleich mit zwei theoretischen Spektren, für deren Simulation diabatisierte Potentialflächen, basierend auf je einer der beiden genannten quantenchemischen Methoden, eingesetzt wurden.

Bei der Verwendung der Potentialflächen aus der CEPA-Methode verbessert sich die Übereinstimmung mit dem Experiment, wie an der markierten Linie des Eigenzustands (0,1,0) zu erkennen ist. Hier wird die Intensität durch die CEPA-Potentialfläche korrekt simuliert. Auch die energetische Lage des A-Bandes entspricht fast exakt dem Experiment. Im B-Band ist ein Unterschied zwischen den beiden simulierten Spektren schwerer auszumachen. Wie oben erwähnt, wich die simulierte energetische Position des B-Bandes um 0,3 eV vom Experiment ab. Die gleiche Abweichung existiert auch

bei Verwendung der MRCI-Potentialflächen.

Damit ist die Diskussion der Kerndynamik nach Photoionisation abgeschlossen. Aus dem Vergleich der simulierten Spektren mit dem Experiment ergab sich, daß vibronische Kopplungen die kationische Kerndynamik wesentlich beeinflussen. Im resonanten Augerprozeß sind zusätzliche Effekte durch die Anregung des Zwischenzustands zu erwarten. Durch die Kerndynamik im rumpfangeregten Zustand können sich die diskutierten Charakteristika der einzelnen Bänder verändern, insbesondere das Ausmaß der Schwingungsanregung und die Verteilung der spektralen Intensität.

Um die Diskussion des resonanten Augerspektrums weiter vorzubereiten, steht daher im nächsten Abschnitt die Kerndynamik im rumpfangeregten Zustand im Mittelpunkt.

2.2 Kerndynamik im rumpfangeregten Zustand

Die Lebensdauer des rumpfangeregten Zustands beträgt etwa 4 fs. Auf einer vergleichbaren Zeitskala verlaufen auch die Kernbewegungen im Wassermolekül, da die Anregungsenergien der drei Schwingungsmoden in derselben Größenordnung liegen wie die Zerfallsbreite $\Gamma = 150$ meV. Daher kann sich bereits in der Zeitspanne von der Anregung des Zwischenzustands bis zu seinem Zerfall wegen der veränderten molekularen Kräfteverhältnisse Kerndynamik entwickeln. Sichtbar wird diese z. B. im Erscheinungsbild des Photoabsorptionsspektrums.

2.2.1 Photoabsorptionsspektrum

Das Photoabsorptionsspektrum von Wasser zeigt im Energiebereich von ca. 533 eV bis 540 eV die Möglichkeit zur Rumpfanregung an. Da die Absorption der Strahlung zur Aussendung von Teilchen aus der Probe führt, wird das Photoabsorptionsspektrum experimentell zumeist über die Ionenausbeute gemessen, die von der Anregungsenergie abhängig ist. Dafür liegen zahlreiche experimentelle Resultate vor [19, 22, 27, 28, 30, 88]. Mit Hilfe der Potentialflächen der rumpfangeregten Zustände ist auch eine numerische Berechnung des Photoabsorptionsspektrums möglich, wie in Abschnitt 1.6 dargestellt. Über diese Ergebnisse wurde bereits in der Arbeit [47] berichtet.

Als Anfangswellenfunktion der Kernbewegung dient dabei, wie auch im Fall der Photoionisation, der Schwingungsgrundzustand des H₂O-Moleküls. Die Kernwellenfunktion

entwickelt sich im rumpfangeregten Zustand zeitlich gemäß dem effektiven Hamiltonoperator $\hat{\mathcal{H}}_d = \hat{H}_d - i\hat{\Gamma}/2$, der den Zerfall in die Endzustände in der lokalen Näherung berücksichtigt, vgl. Abschnitt 1.1.3. Wegen des Imaginärteils $\hat{\Gamma}/2$ nimmt die Norm der Kernwellenfunktion im angeregten Zustand exponentiell ab und ist nach ca. 20 fs zu 99 % abgeklungen. Deswegen kann die Propagation rascher beendet werden als bei den Spektren der langlebigen kationischen Zustände, die in Abschnitt 2.1 gezeigt wurden. Die Propagation des Wellenpakets findet auf den Potentialflächen der rumpfangeregten Zustände 1A_1 , 1B_2 und 1B_1 statt, die in Abschnitt 1.2.4 vorgestellt wurden. Sie entsprechen resonanter Anregung eines Elektrons aus dem Rumpforbital, das mit dem 1s Orbital des Sauerstoffatoms praktisch identisch ist, in eines der unbesetzten Orbitale $4a_1$, $2b_2$ oder $2b_1$.

Eine Analyse der zugehörigen Potentialflächen ergab, daß in den ersten beiden rumpfangeregten Zuständen keine vibronischen Kopplungen zu erwarten sind. Der dritte Zustand (1B_1) koppelt an höher angeregte Zustände, so daß er im allgemeinen nicht in der adiabatischen Näherung behandelt werden kann. Um zu einem qualitativen Bild zu gelangen, wurden für die Simulation des Photoabsorptionsspektrums dennoch die adiabatischen Potentialflächen der drei genannten Zwischenzustände verwendet, während für die Simulation des resonanten Augerspektrums nur die ersten beiden Zustände (1A_1 und 1B_2) verwendet wurden.

In Abb. 2.7 werden experimentelles [28] und theoretisches Absorptionsspektrum verglichen. Die hohe Übereinstimmung mit dem Experiment spricht für eine hohe Qualität der Potentialflächen der rumpfangeregten Zustände und erlaubt eine Analyse der experimentell beobachteten Absorption.

Der breite Peak bei 534 eV ist dem ersten rumpfangeregten Zustand (1A_1) zugeordnet, der dissoziativ ist [28, 30, 88]. Daher erscheint das Spektrum in diesem Bereich völlig strukturlos. Der zweite Peak entspricht Anregung des Zustands 1B_2 , der zumindest bei Anregungsenergien um 536 eV gebunden ist, vgl. [28]. Die Struktur in diesem Teil des Spektrums weist auf die Anregung von Schwingungseigenzuständen des Zustands 1B_2 hin, die weiter unten diskutiert werden. Der Peak des dritten Zustands (1B_1) bei 537,1 eV ist schmaler als die vorherigen. Da die Potentialfläche dieses Zustands ähnlich der des Grundzustands verläuft, werden kaum Schwingungen angeregt. Lediglich die Schulter bei 537,25 eV kann der Anregung von Biegeschwingung zugeordnet werden, wie sich aus einer Analyse der Kernwellenfunktion mit der Überlappungsmethode ergab. Auch bereits in der experimentellen Arbeit [29] wurde diese Struktur auf die Anregung der Biegeschwingung zurückgeführt.

Die spektrale Intensität oberhalb von 537,5 eV wurde hier nicht simuliert. Daran sind

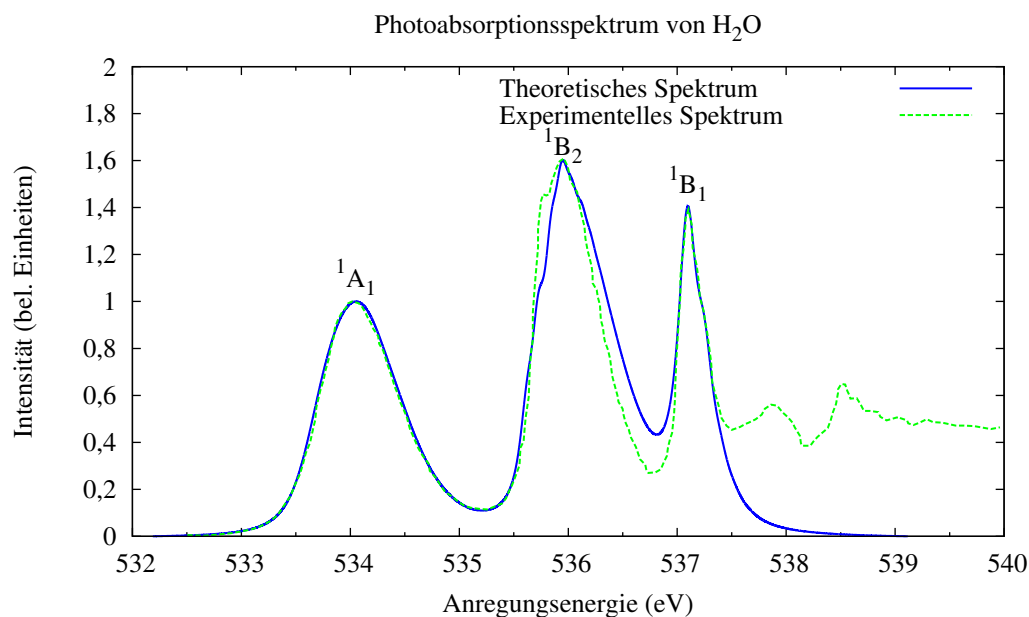


Abbildung 2.7: Vergleich zwischen dem berechneten und dem experimentellen [28] Photoabsorptionsspektrum von H₂O im Bereich der Anregungsenergien der Zwischenzustände ¹A₁, ¹B₂ und ¹B₁. Die Intensitäten beider Spektren wurden auf das Maximum bei 534 eV normiert. Die experimentelle Kurve entspricht der gemessenen Ionenausbeute. Für die Berechnung des Spektrums wurde die Kernwellenfunktion des Grundzustands von H₂O auf den adiabatischen Potentialflächen der Zwischenzustände propagiert. Die Zeitentwicklung gehorcht dem Hamiltonoperator $\hat{\mathcal{H}}_d$, der von der Lebensdauer der rumpfangeregten Zustände abhängig ist.

Rydbergzustände beteiligt, die wegen ihrer vermutlich stark ausgeprägten vibronischen Kopplungen nicht betrachtet wurden.

Die Spektren der drei Zustände wurden zuerst separat berechnet. Vor ihrer Summierung wurden die Peakpositionen dem Experiment angepaßt, da der energetische Abstand der Potentialflächen zueinander nur auf einige Zehntel eV genau ist. Die drei Maxima des Spektrums liegen im Experiment bei den Werten 534,05 eV, 535,95 eV und 537,1 eV. Die Potentialflächen der Zustände ¹B₂ und ¹B₁ wurden um 0,18 eV zu niedrigeren Energien bzw. um 0,06 eV zu höheren Energien verschoben, um das Spektrum an diese Maxima anzupassen.

Die einzelnen Spektren wurden gewichtet aufsummiert, da in der Condon-Näherung die Dipolmatrixelemente nicht von den Kernkoordinaten abhängen und als konstant angenommen werden. Aus dem Vergleich mit dem experimentellen Spektrum wurden Dipolstärken gewonnen, die sich wie $|\hat{F}_{1A_1}|^2 : |\hat{F}_{1B_2}|^2 : |\hat{F}_{1B_1}|^2 = 1 : 1,41 : 0,58$ verhalten. In [89] wurden optische Oszillatorstärken berechnet, die den Dipolstärken proportional

sind. Für die drei Zwischenzustände ergeben sich dort die Verhältnisse $1 : 1,57 : 0,71$, während die Berechnungen von Jungen $1 : 1,85 : 0,56$ ergaben [47]. Dazu muß angemerkt werden, daß die relativen Peakhöhen in den verschiedenen veröffentlichten experimentellen Spektren voneinander abweichen, so daß durch den Vergleich mit dem Experiment keine präzise Aussage über die relativen Dipolstärken getroffen werden kann.

Die Berechnung des Photoabsorptionsspektrums diente außerdem dazu, den Wert der Zerfallsbreite Γ zu bestimmen, indem die drei einzelnen Spektren mit Lorentzkurven gemäß Gl. (1.115) gefaltet wurden. Die Zeitkonstante τ der Lorentzkurve ist mit der Zerfallsbreite über die Beziehung $\tau = 2/\Gamma$ (in atomaren Einheiten) verknüpft. Aus der Variation von τ und Vergleich mit dem Experiment ergab sich für die Zustände 1A_1 und 1B_2 der Wert $\Gamma = 150$ meV, der auch mit früheren Resultaten übereinstimmt [19, 90]. Für den Zustand 1B_1 wurde mit dem Wert $\Gamma = 200$ meV eine größere Zerfallsbreite bestimmt. Diese Werte entsprechen Lebensdauern $1/\Gamma$ von 4,39 fs bzw. 3,29 fs, nach denen die Besetzung des jeweiligen rumpfangeregten Zustands auf $1/e$ abgeklungen ist.

2.2.2 Schwingungseigenzustände der rumpfangeregten Zustände

Um das Photoabsorptionsspektrum eingehender zu untersuchen, bietet es sich an, versuchsweise eine unendliche Lebensdauer der rumpfangeregten Zustände anzunehmen und die Zerfallsbreite auf Null zu setzen. Dies ist zwar nicht experimentell realisierbar, doch treten dadurch die Absorptionslinien klar in Erscheinung, die in der Realität durch die kurze Lebensdauer verbreitert sind. Diese können zudem mit den Schwingungseigenzuständen in Verbindung gesetzt werden, die in der *improved relaxation*-Methode (vgl. Abschnitt 1.4.6) berechnet wurden.

Abb. 2.8 zeigt das nicht verbreiterte Photoabsorptionsspektrum von H_2O im Vergleich mit dem Spektrum mit endlichem Wert von Γ . Der erste Zustand, der dissoziativ ist, erscheint nach wie vor strukturlos. Es konnten auch keine diskreten Schwingungseigenzustände gefunden werden. In den Zuständen 1B_2 und 1B_1 werden hingegen einige Absorptionslinien sichtbar. Im Zustand 1B_1 tritt nur Biegeschwingung auf, wie bereits in [29] vermutet wurde. Im Zustand 1B_2 entsprechen die intensivsten Linien der Anregung der symmetrischen Streckschwingung, bei den übrigen Linien ist auch Biegeschwingung beteiligt. Asymmetrische Streckschwingung tritt dort nicht auf.

In Tab. 2.3 werden die Absorptionslinien des Zustands 1B_2 mit Hilfe der Schwingungseigenenergien dieses Zustands genauer aufgeschlüsselt. Aus dem Vergleich geht hervor,

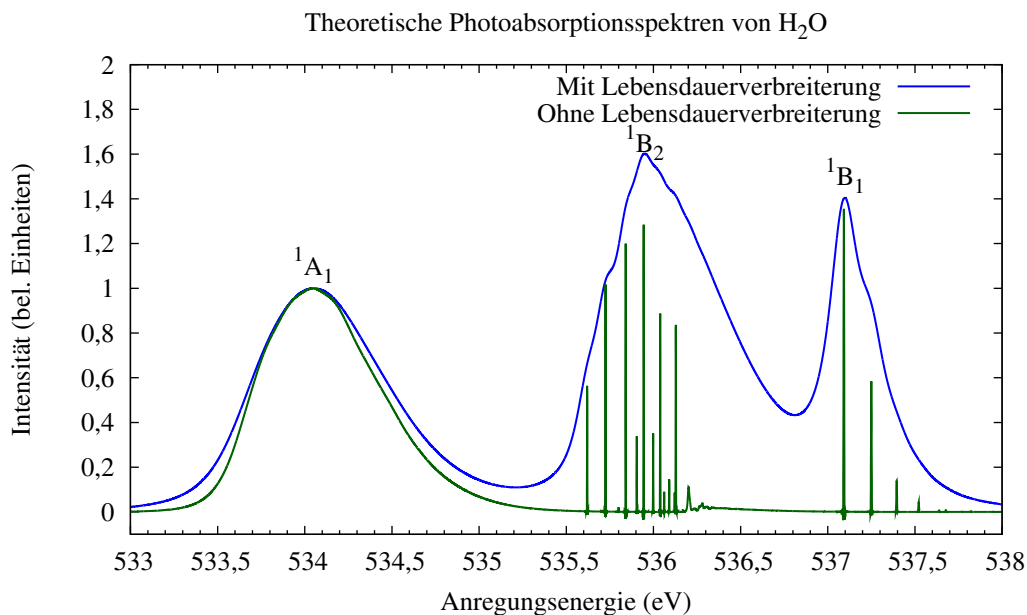


Abbildung 2.8: Vergleich zwischen theoretischen Photoabsorptionsspektren von H_2O mit und ohne Lebensdauererweiterung. Im unverbreiterten Spektrum treten die Absorptionslinien des zweiten und dritten Zustands klar in Erscheinung. Sie werden im Text mit Schwingungseigenzuständen in Verbindung gesetzt. Der erste Zustand besitzt weiterhin ein strukturloses Spektrum, da seine Potentialfläche repulsiv ist.

daß am Absorptionsmaximum der Eigenzustand $(3,0,0)$ angeregt wird. Nur Schwingungseigenfunktionen im Energiebereich bis zum Eigenzustand $(5,0,0)$ überlappen wesentlich mit der Kernwellenfunktion, die im Zustand ${}^1\text{B}_2$ propagiert. Die Absorptionslinie bei 536,20 eV konnte daher keinem Eigenzustand mehr zugeordnet werden. Oberhalb dieser Anregungsenergie erhält die Kernbewegung dissoziativen Charakter, wie auch an der breiteren Erscheinungsform des Spektrums in diesem Bereich erkennbar ist. Auch in der Arbeit [28] wurde angesprochen, daß höher angeregte Schwingungseigenzustände dissoziativ sein können. Tabelle 1.2 zufolge, geht die Dissoziation dabei nach $\text{H}_2 + \text{O}$.

Aus Tab. 2.3 ergibt sich für die Anregungsenergie der Streckschwingung der Wert $E_1 = 110$ meV und für die Anregungsenergie der Biegeschwingung $E_2 = 180$ meV. In der experimentellen Arbeit [28] wurde das Photoabsorptionsspektrum des Zwischenzustands ${}^1\text{B}_2$ durch einen empirischen Fit analysiert. Dabei wurden die Anregungsenergien $E_1 = 215$ meV und $E_2 = 114$ meV gefunden, d. h., die Energierelationen der beiden Schwingungseigenzustände kehren sich nahezu um. Die Anregungsenergie 535,74 eV entspricht in diesem Fit dem Eigenzustand $(0,0,0)$, die Anregungsenergien 535,95 eV und 536,08 eV den Eigenzuständen $(1,0,0)$ und $(2,0,0)$. Somit wurde auch

Tabelle 2.3: Intensitäten der Absorptionslinien und Anregungsenergien ($\hbar\omega_0$) der Schwingungseigenzustände des Zwischenzustands 1B_2 im unverbreiterten Photoabsorptionsspektrum ($\Gamma = 0$) von H_2O . Intensitäten sind normalisiert zum Absorptionsmaximum des Zwischenzustands 1A_1 . Die Progression $(\nu_1, 0, 0)$ tritt am intensivsten auf, ihre Werte sind grau hinterlegt.

Eigenzustand	$\hbar\omega_0$ (eV)	Intensität
(0,0,0)	535,62	0,564
(1,0,0)	535,73	1,017
(0,1,0)	535,80	0,021
(2,0,0)	535,84	1,200
(1,1,0)	535,90	0,338
(3,0,0)	535,94	1,284
(2,1,0)	536,00	0,352
(4,0,0)	536,04	0,887
(1,2,0)	536,06	0,090
(3,1,0)	536,09	0,146
(2,2,0)	536,12	0,086
(5,0,0)	536,13	0,864
–	536,20	0,112

in der experimentellen Arbeit davon ausgegangen, daß hauptsächlich die Streckschwingung erscheint.

Da die Zerfallsbreite $\Gamma = 150$ meV mit dem energetischen Abstand der Absorptionslinien vergleichbar ist, kann auch durch eine längere Pulsdauer bei der Anregung kein Schwingungseigenzustand ausschließlich besetzt werden.

Um dies zu veranschaulichen, ist in Abb. 2.9 das Photoabsorptionsspektrum von H_2O zusammen mit den Werten der Überlappungsintegrale der diskutierten Schwingungseigenfunktionen mit der im Zwischenzustand 1B_2 propagierenden Kernwellenfunktion gezeigt. Diese wurde durch Anregung aus dem Grundzustand mittels eines Pulses mit Pulsdauer $t_P = 80$ fs erzeugt, wobei die Anregungsenergien 535,74 eV, 535,95 eV und 535,12 eV gewählt wurden. Im Gegensatz zur Vorgehensweise bei der Berechnung des Photoabsorptionsspektrums wurde somit der Anregungsvorgang wie beim resonanten Augerprozeß simuliert.

Es zeigt sich, daß jeweils die Schwingungseigenfunktion mit der entsprechenden Anregungsenergie (vgl. Tab. 2.3) am stärksten zur Kernbewegung beiträgt. Es werden jedoch auch weitere Eigenzustände in vergleichbarer Stärke angeregt. Man beobachtet somit auch bei schmalbandiger Anregung lediglich die Tendenz zur Besetzung unterschiedlicher Schwingungseigenzustände bei Variation der Anregungsenergie.

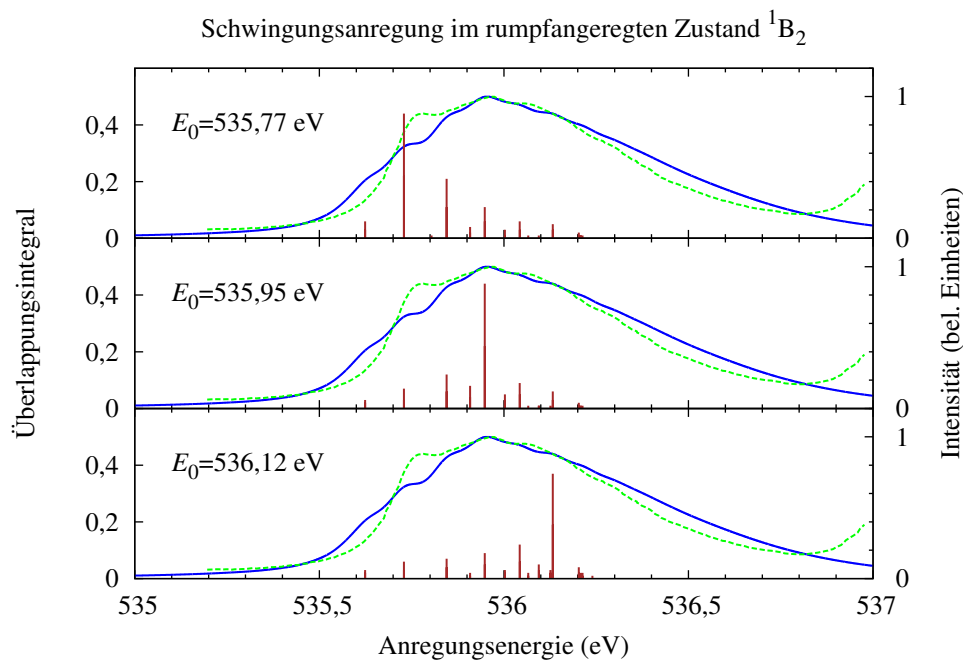


Abbildung 2.9: Berechnetes (blaue, durchgezogene Linie) und experimentelles ([28], grüne, gestrichelte Linie) Photoabsorptionsspektrum von H₂O im Bereich der Resonanz des Zwischenzustands 1B_2 . Die vertikalen Linien zeigen Überlappungen der Schwingungseigenfunktionen (vgl. Tab. 2.3) dieses Zwischenzustands mit der Kernwellenfunktion im Zwischenzustand, wenn dieser durch einen Puls mit der Pulsdauer 80 fs angeregt wird. In Abhängigkeit von der Anregungsenergie werden unterschiedliche Schwingungseigenzustände vorwiegend, aber aufgrund der endlichen Lebensdauer nicht ausschließlich, angeregt.

2.2.3 Wellenpaketdynamik

Während für das Photoabsorptionsspektrum experimentelle Resultate zum Vergleich vorlagen, ist der zeitliche Verlauf der Kernwellenfunktion nur der theoretischen Untersuchung durch die Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung zugänglich.

Gleichung (1.21) zufolge wird die Kernwellenfunktion $\psi_d(t)$ im Zwischenzustand durch die Anregungsfunktion $g(t)$ erzeugt. In Abb. 2.10 ist die Besetzung $|\psi_d(t)|^2$ am Beispiel des Zwischenzustands 1B_2 illustriert. Bei sehr kurzer Pulsdauer nimmt die Besetzung des rumpfangeregten Zustands schnell zu und fällt daraufhin exponentiell ab. Dies entspricht dem Fall der Breitbandanregung. Schmalbandige Anregung ergibt sich aus längeren Pulsdauern, wobei die zeitliche Entwicklung der Besetzung der Einhüllenden des Pulses immer ähnlicher wird.

Die Kernwellenfunktion kann sich während der Lebensdauer des rumpfangeregten Zu-

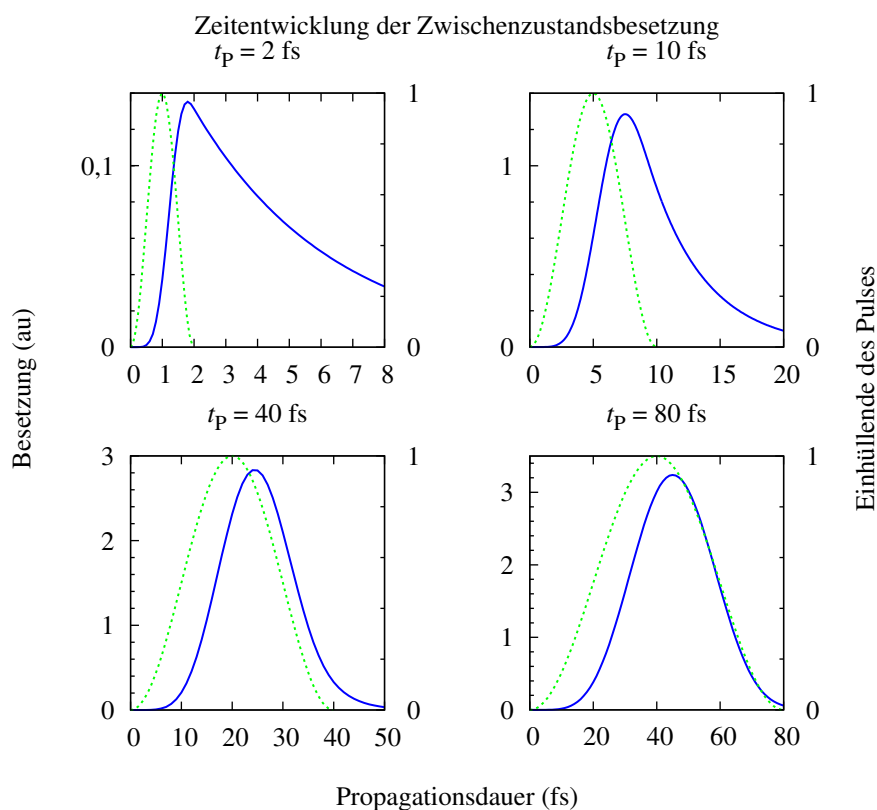


Abbildung 2.10: Besetzung des Zwischenzustands 1B_2 ($|\psi_d(t)|^2$, blaue, durchgezogene Linien) bei Anregung mit unterschiedlichen Pulsdauern in Abhängigkeit von der Propagationsdauer. Bei sehr kurzer Pulsdauer (Breitbandanregung) fällt die Besetzung nahezu exponentiell ab, da die Lebensdauer des rumpfangeregten Zustands etwa 4 fs beträgt. Wird die Pulsdauer vergrößert, werden die Besetzungskurven der Einhüllenden des Pulses (grüne, gestrichelte Linien) immer ähnlicher.

stands auf dessen Potentialfläche ausbreiten. Der Verlauf der Potentialkurven in Abb. 1.3 legt unterschiedliche Ausbreitungsweise der Kernwellenpakete in den Zuständen 1A_1 und 1B_2 nahe. Der tiefere, repulsive Zustand kann zur Dissoziation des H_2O Moleküls führen, während der zweite Zustand vorwiegend gebunden sein sollte.

Beide Vermutungen wurden bereits anhand des Photoabsorptionsspektrums bestätigt. Die unterschiedlichen Verhaltensweisen der Kernbewegung werden auch in den Abbn. 2.11 und 2.12 veranschaulicht. In beiden Abbildungen ist die reduzierte Dichte der Kernwellenfunktion in Abhängigkeit des O-H-Abstands r_2 über einen Zeitraum von wenigen Femtosekunden aufgetragen. Die Kerndynamik setzt auf die Anregung hin in der Nähe der Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustands ein. Wegen des Augerzerfalls

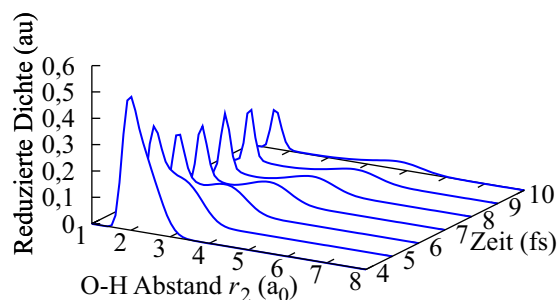
Entwicklung des Wellenpakets im Zwischenzustand 1A_1


Abbildung 2.11: Zeitentwicklung der reduzierten Dichte $|\psi_d(r_2)|^2$ der Kernwellenfunktion im rumpfangeregten Zustand 1A_1 zwischen 4 fs und 10 fs nach Breitbandanregung. Dissoziation des Moleküls aufgrund der Repulsivität dieses Zustands setzt nach etwa 6 fs ein.

klingt die Wellenpaketdichte im Laufe der Zeit ab, wie bereits aus Abb. 2.10 ersichtlich wurde.

Der Zwischenzustand 1A_1 wurde in diesem Beispiel mit Breitbandanregung besetzt. Es fällt auf, daß sich das Kernwellenpaket zuerst verbreitert und sich dann aufspaltet. Ein Teil verbleibt in der Franck-Condon-Zone, während sich ein anderer Teil in Richtung größerer O-H-Abstände bewegt.

Im Zwischenzustand 1B_2 , der hier schmalbandig angeregt wurde, besteht eine ausgeprägte Abhängigkeit der Kerndynamik von der Wahl der Anregungsfrequenz und der Pulsdauer, verglichen mit dem tieferen Zustand. Bei Anregung um das Absorptionsmaximum dieses Zustands (vgl. Abb. 2.9) bleibt das Wellenpaket gebunden. Im Fall höherer Anregungsenergien oder bei Breitbandanregung ist auch Prädissoziation möglich, wie aus dem Vergleich der Photoabsorptionsspektren in Abb. 2.8 deutlich wurde.

Damit ist die Behandlung der Kerndynamik im Zwischenzustand abgeschlossen. Die Möglichkeit der Dissoziation des Moleküls bei Anregung des Zwischenzustands 1A_1 und die Besetzung verschiedener Schwingungeigenzustände des Zwischenzustands 1B_2 abhängig von der genauen Wahl der Anregungsenergie sind wesentliche Erkenntnisse, die in den folgenden Kapiteln Anknüpfungspunkte für die Auswahl der Parameter bei der Simulation des resonanten Augerspektrums und seiner Interpretation bilden werden.

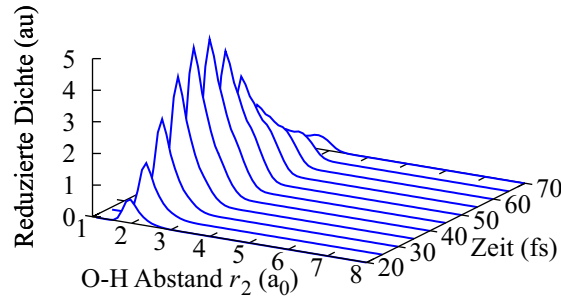
Entwicklung des Wellenpakets im Zwischenzustand 1B_2


Abbildung 2.12: Zeitentwicklung der reduzierten Dichte $|\psi_d(r_2)|^2$ der Kernwellenfunktion im rumpfangeregten Zustand 1B_2 zwischen 20 fs und 70 fs bei Schmalbandanregung mit einer Pulsdauer von $t_P = 80$ fs. Im Gegensatz zur Kernbewegung im Zwischenzustand 1A_1 (Abb. 2.11) findet die Kerndynamik hier nur nahe der Franck-Condon-Zone bei $r_{1,2} = 1,8 a_0$ statt.

2.3 Resonantes Augerspektrum von Wasser

In diesem Abschnitt werden die simulierten resonanten Augerspektren von H_2O vorgestellt und mit dem Experiment verglichen. Es wird stets einer der rumpfangeregten Zustände 1A_1 oder 1B_2 als Zwischenzustand festgelegt und der Zerfall erfolgt in die kationischen Endzustände, die in Abschnitt 2.1 diskutiert wurden.

Im Mittelpunkt der Untersuchung steht zum einen die Abhängigkeit der spektralen Intensität von dem Verlauf des Anregungsprozesses, insbesondere die Auswirkung einer Variation der Pulsdauer oder der Anregungsenergie. Zum anderen gilt das Interesse den Effekten der vibronischen Kopplung im Kation. Daher wurden die meisten Simulationen sowohl in der adiabatischen Näherung als auch mit Berücksichtigung der vibronischen Kopplungen erstellt, um entsprechende Vergleiche vornehmen zu können.

2.3.1 Breitbandanregung

Die Pulsdauer t_P , die ein Parameter der Anregungsfunktion $g(t)$ in Gl. (1.70) ist, legt die Halbwertsbreite der Energieverteilung der Anregung über die Formel $\Delta_\omega = 8,27 \text{ eV fs } t_P^{-1}$ fest. Die in den experimentellen Arbeiten dokumentierten Halbwertsbreiten können somit durch Variation der Pulsdauer simuliert werden. Den Grenzfalle zu kürzeren Pulsdauern hin bildet instantane Anregung, die einer deltaförmigen Anregungsfunktion entspricht. Aus der Fouriertransformation ergibt sich somit eine unendlich breite Energieverteilung der Anregung.

Wie bei der Berechnung des Photoabsorptionsspektrums wird auch bei der Simulation des resonanten Augerspektrums im Fall der Breitbandanregung die Anregungsfunktion nicht explizit in die Bewegungsgleichungen der Kerne aufgenommen. Die Simulation des resonanten Augerprozesses beginnt stattdessen direkt vom Zwischenzustand aus. In diesem Fall ist der Zerfall in die Endzustände zum Zeitpunkt $t_F = 30$ fs abgeschlossen.

Die Breitbandanregung würde im Prinzip alle rumpfangeregten Zustände erfassen und es müßten alle Zwischenzustände in den Matrixhamiltonoperator (1.69) aufgenommen werden. Die Absicht in diesem Abschnitt der Untersuchung ist es jedoch, in bequemer Weise alle Schwingungseigenzustände (gebundene oder ungebundene) eines der beiden Zwischenzustände 1A_1 oder 1B_2 kohärent anzuregen, um einen ersten, qualitativen Überblick auf das resonante Augerspektrum zu bekommen.

In dem Experiment, mit dem die Simulationen in diesem Abschnitt verglichen werden, beträgt die Halbwertsbreite der Anregung 0,21 eV [24]. Obwohl dies keiner echten Breitbandanregung entspricht, wurde dieses Experiment ausgewählt, da es die größte aus der Literatur bekannte Halbwertsbreite aufweist.

Für die Simulationen wurden die adiabatischen Potentialflächen aus der MRCI-Methode verwendet. Die vibronische Kopplung wird in diesem Abschnitt somit nicht berücksichtigt. In Abschnitt 2.3.6 wird zum Vergleich auch ein resonantes Augerspektrum nach Breitbandanregung gezeigt, das mit der diabatischen Potentialmatrix berechnet wurde.

Abbildung 2.13 zeigt das resonante Augerspektrum von Wasser nach Breitbandanregung des Zwischenzustands 1A_1 zusammen mit dem experimentellen Spektrum, aufgetragen nach der kinetischen Energie E des Augerelektrons. Zur simulierten Kurve wurde für den oberen Teil der Abbildung das experimentelle, parabelförmige Hintergrundsignal addiert.

Das simulierte resonante Augerspektrum $\sigma(E)$, Gl. (1.10), ist die Summe aus den Beiträgen σ_X , σ_A und σ_B des Augerzerfalls in die drei Endzustände und hängt damit von der Besetzung der Endzustände ab. Diese ist wiederum abhängig von den Operatoren $\hat{\gamma}_{f_j}$, Gl. (1.16), die die Kopplung von Zwischen- und Endzustand darstellen. In den Simulationen wurden diese Operatoren als koordinatenunabhängig angesehen und durch einen für alle Endzustände gleichen Zahlenwert ersetzt.

Der Vorteil der adiabatischen Näherung liegt darin, daß die einzelnen spektralen Beiträge im Nachhinein unterschiedlich gewichtet werden können, um durch Anpassung an das Experiment die Verhältnisse der Beträge dieser Operatoren relativ zueinander abschätzen zu können. Diese Beträge sind proportional den partiellen Zerfallsbreiten

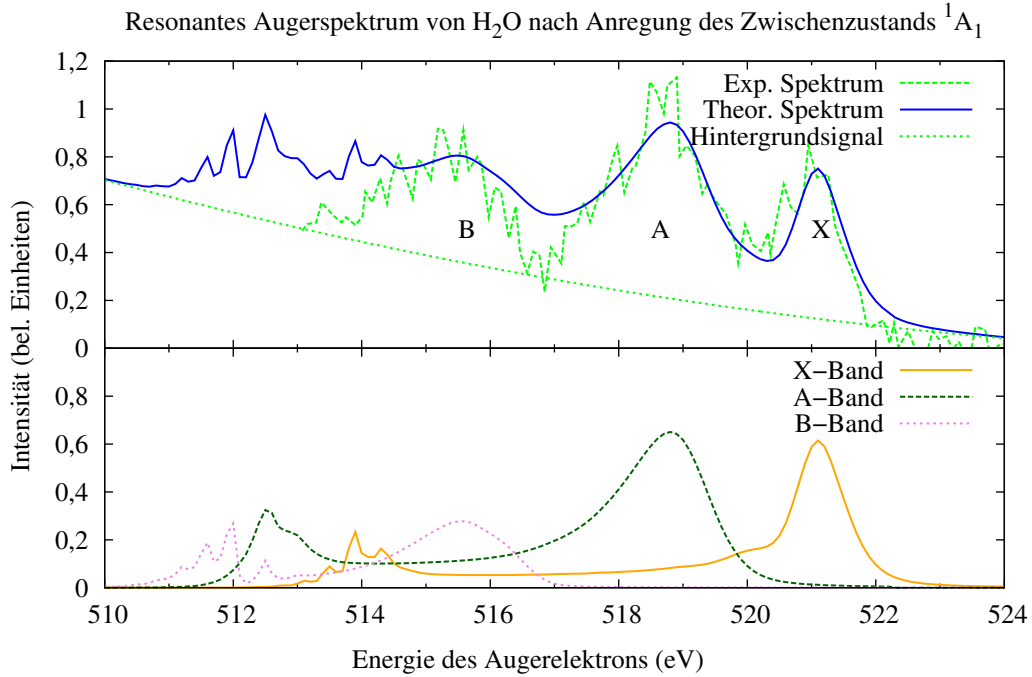


Abbildung 2.13: Experimentelles [24] und in der adiabatischen Näherung simuliertes resonantes Augerspektrum von Wasser nach Anregung des Zwischenzustands ¹A₁. Während im Experiment eine Halbwertsbreite von 0,21 eV angegeben wurde, erfolgte in der Simulation Breitbandanregung. Die separat berechneten Bänder X, A und B überlappen sich stark, wie im unteren Teil gezeigt ist.

\hat{I}_{f_j} , Gl. (1.19). Auf diese Weise wurden die Verhältnisse $\hat{I}_X : \hat{I}_A : \hat{I}_B = 1 : 1,57 : 0,63$ für den Zerfall aus dem Zwischenzustand ¹A₁ ermittelt.

Die drei Maxima der experimentellen Kurve können aufgrund der gemessenen Energien der Augerelektronen den drei kationischen Endzuständen X, A und B zugeordnet werden. Ihre spektralen Bänder erscheinen dabei sowohl im Experiment als auch in der Simulation relativ breit. Die simulierten Bänder überlappen einander auch, wie im unteren Teil der Abbildung gezeigt ist. Im Gegensatz dazu waren die Bänder im Photoelektronenspektrum in Abb. 2.1 energetisch getrennt.

Aus dem Vergleich von Experiment und Theorie ergibt sich ein weiterer Aspekt, die energetische Lage des B-Bandes. Wie bereits in Abschnitt 1.2.4 angesprochen, können die Ionisationsenergien nur auf einige hundert meV genau berechnet werden. Zur Verbesserung der Übereinstimmung mit dem Experiment wurde das B-Band um 0,4 eV zu höheren Energien verschoben. Das A-Band mußte nicht verschoben werden. Im Rahmen der adiabatischen Näherung ist die Verschiebung der Bänder unproblematisch, da dort die adiabatischen Zustände voneinander unabhängig sind. Bei Berücksichtigung

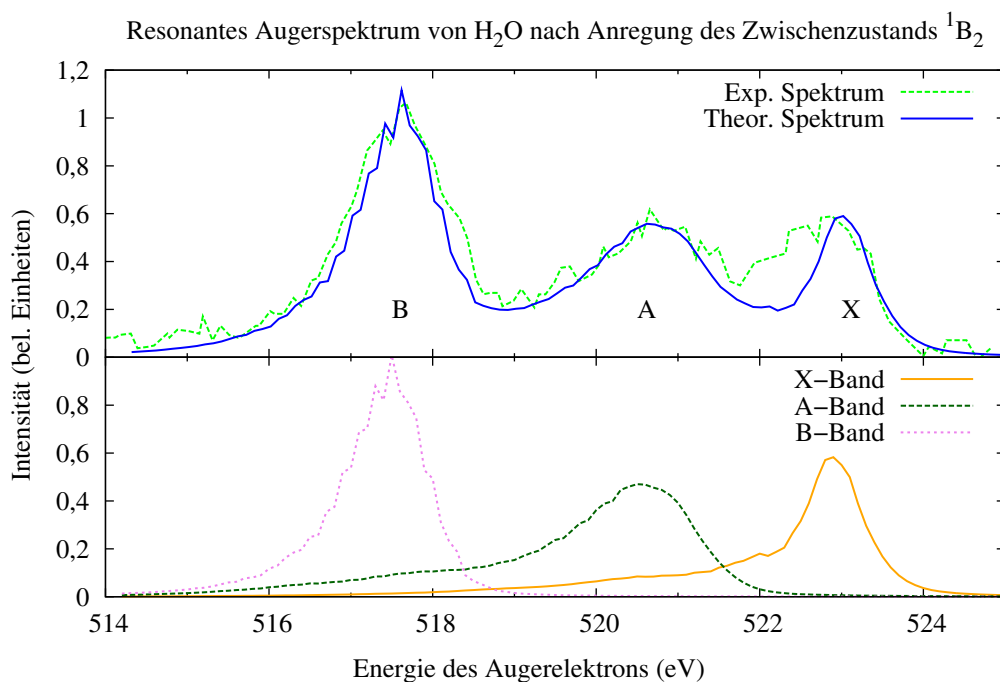


Abbildung 2.14: Experimentelles [24] und in der adiabatischen Näherung simuliertes resonantes Augerspektrum von Wasser nach Anregung des Zwischenzustands ¹B₂. Während im Experiment eine Halbwertsbreite von 0,21 eV angegeben wurde, erfolgte in der Simulation Breitbandanregung. Die separat berechneten Bänder X, A und B überlappen sich stark, wie im unteren Teil gezeigt ist, sind aber weniger ausgedehnt als in Abb. 2.13 zu erkennen war.

vibronischer Kopplung ist demgegenüber zu bedenken, daß sich durch die Verschiebung der Potentialflächen auch der Saum der konischen Durchschneidung verschiebt und damit der Bereich, wo vibronische Kopplungen eine Rolle spielen.

Während das theoretische Spektrum im Bereich hoher Werte von E keine Struktur aufweist, die auf Schwingungsanregung hindeutet, ist im experimentellen Spektrum zumindest eine schwache Linienstruktur zu beobachten. Bei der verwendeten Bandbreite sollten die spektralen Linien sogar deutlicher ausgeprägt sein, wie im folgenden Abschnitt 2.3.2 gezeigt wird. Möglicherweise ist das experimentelle Spektrum zusätzlich noch durch die Auflösung des Spektrometers verbreitert.

Im Gegensatz zum Experiment reicht das simulierte Spektrum auch in den Bereich unterhalb von 513 eV Energie des Augerelektrons hinein. Dort ist, im Gegensatz zum Bereich höherer Energien, eine mögliche Schwingungsstruktur erkennbar. Diese wird in Abschnitt 2.3.5 mit dem Augerzerfall nach Dissoziation des H₂O-Moleküls in Verbindung gebracht.

Im Gegensatz zum repulsiven Zwischenzustand 1A_1 ist der Zwischenzustand 1B_2 vorwiegend gebunden. Bei Breitbandanregung besteht jedoch auch hier die Möglichkeit zur Dissoziation, so daß sich im Erscheinungsbild des resonanten Augerspektrums keine wesentlichen Änderungen ergeben sollten.

In Abb. 2.14 ist das resonante Augerspektrum von Wasser nach Breitbandanregung des Zwischenzustands 1B_2 gezeigt. Die Anregungsenergie im Experiment [24] betrug 535,58 eV. Somit wurde etwa 0,4 eV unterhalb des Absorptionsmaximums dieses Zwischenzustands angeregt (vgl. Abb. 2.7). Aus dem Vergleich mit dem experimentellen Spektrum wurden die Verhältnisse $\hat{\Gamma}_X : \hat{\Gamma}_A : \hat{\Gamma}_B = 1 : 1,3 : 1,4$ der partiellen Zerfallsbreiten ermittelt.

Auch hier erscheint das simulierte Spektrum strukturlos, außer im Bereich des B-Bandes. Die drei Bänder überlappen sich wiederum, jedoch ist die energetische Ausdehnung niedriger als bei Anregung des Zwischenzustands 1A_1 und die Linienstruktur bei niedrigen Energien des Augerelektrons fehlt hier völlig.

Da die beiden gezeigten Spektren nach Breitbandanregung nur wenige Unterschiede aufweisen, wurde die Kerndynamik im Kation mit Hilfe der Überlappungsmethode analysiert. Dabei wurden nur die Kernwellenfunktionen $\psi_{X,A}(E, t_F)$ der Endzustände X und A mit Schwingungseigenzuständen der adiabatischen Potentialflächen V_X bzw. V_A verglichen. Der dritte Zustand wurde in diese Analyse nicht einbezogen. Bei der Untersuchung der Kerndynamik im Kation hatte sich gezeigt, daß die adiabatische Potentialfläche V_B nicht für eine auch nur näherungsweise Analyse der Schwingungsanregung geeignet ist.

Abbildungen 2.15 und 2.16 zeigen das X- bzw. A-Band nach Augerzerfall aus dem Zwischenzustand 1A_1 zusammen mit dem quantenmechanischen Überlappungsintegral $|\langle \psi_{(\nu_1, \nu_2, \nu_3)} | \psi_{X,A}(E, t_F) \rangle|^2$. Dabei wurden nur diejenigen Eigenfunktionen berücksichtigt, deren Überlappung stärker als 0,1 ausfällt. Im X-Band treten hauptsächlich die Eigenzustände der Progression $(\nu_1, 0, 0)$ auf, während im A-Band vor allem die Biegeschwingung angeregt wird. Diese Anregungen wurden bereits im Photoelektronenspektrum beobachtet. Allerdings tragen im X-Band auch höher angeregte Schwingungseigenfunktionen bei $(\nu_1 > 2)$.

Dieselbe Analyse wurde auch für den Augerzerfall aus dem Zwischenzustand 1B_2 durchgeführt und ergab im A-Band keine Unterschiede. Im X-Band werden auch Schwingungseigenzustände der Progression $(\nu_1, 0, 1)$ angeregt, d. h., nach Anregung des Zwischenzustands 1B_2 verläuft die Schwingungsbewegung im Kation auch mit asymmetrischen Anteilen.

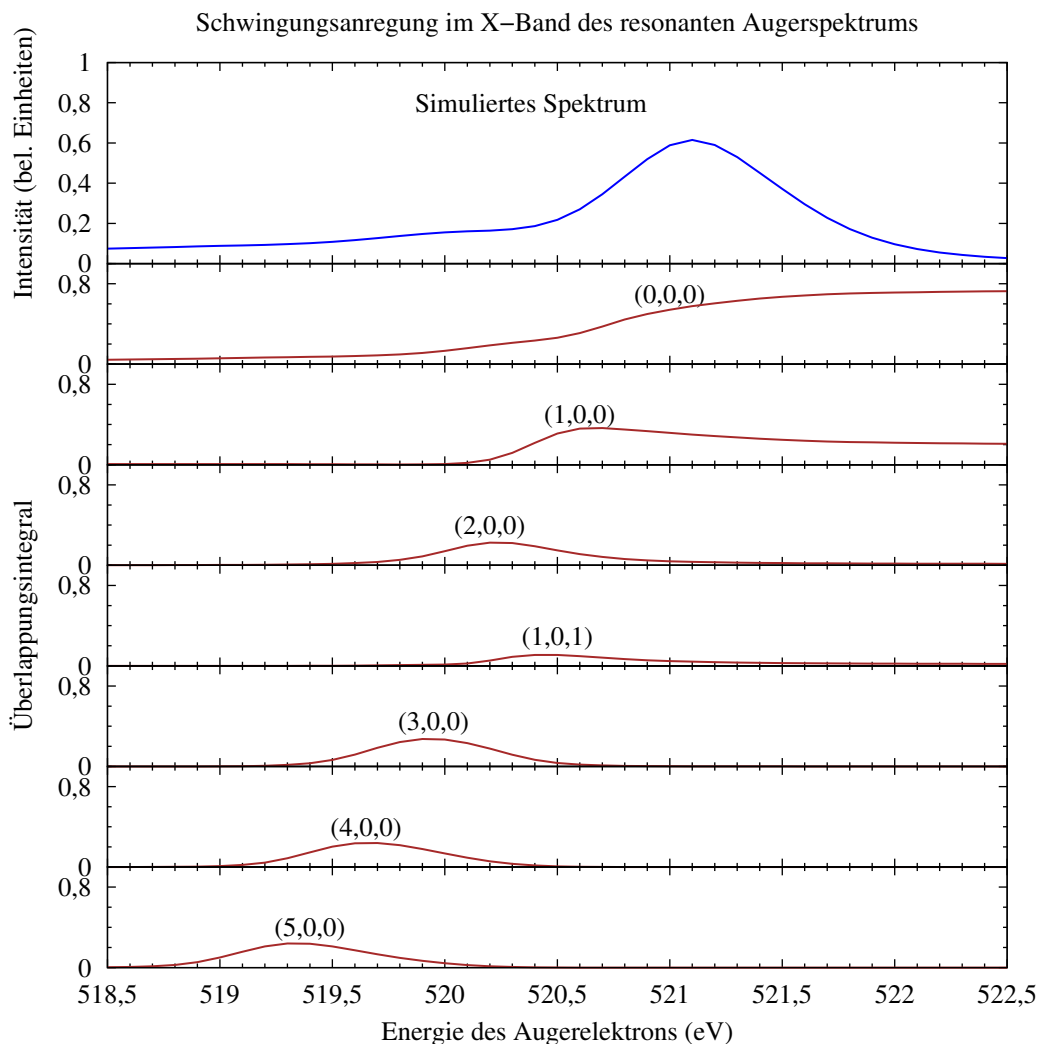


Abbildung 2.15: Simulation des X-Bandes des resonanten Augerspektrums von Wasser nach Breitbandanregung des Zwischenzustands 1A_1 (oben). Zusätzlich werden Überlappungen der Kernwellenfunktion $\psi_X(E, t_F)$ mit Schwingungseigenfunktionen des X-Zustands gezeigt. Hauptsächlich werden die Zustände $(\nu_1, 0, 0)$ der symmetrischen Streckschwingung angeregt.

Im ganzen sind somit die Unterschiede in der Kerndynamik im Kation gering nach Breitbandanregung der beiden Zwischenzustände 1A_1 bzw. 1B_2 . Die Bänder zeigten auch kaum Linienstruktur. Im Gegensatz dazu ist bei schmalbandiger Anregung zu erwarten, daß ähnlich wie im Photoelektronenspektrum (vgl. Abb. 2.1) Linien in den einzelnen Bändern auftreten werden.

Bevor in Abschnitt 2.3.3 eine ausführliche Schwingungsanalyse im Fall der Schmalbandanregung erfolgt, steht im folgenden im Vordergrund, wie sich Variation der Pulsdauer bei der Anregung im resonanten Augerspektrum von Wasser auswirken kann.

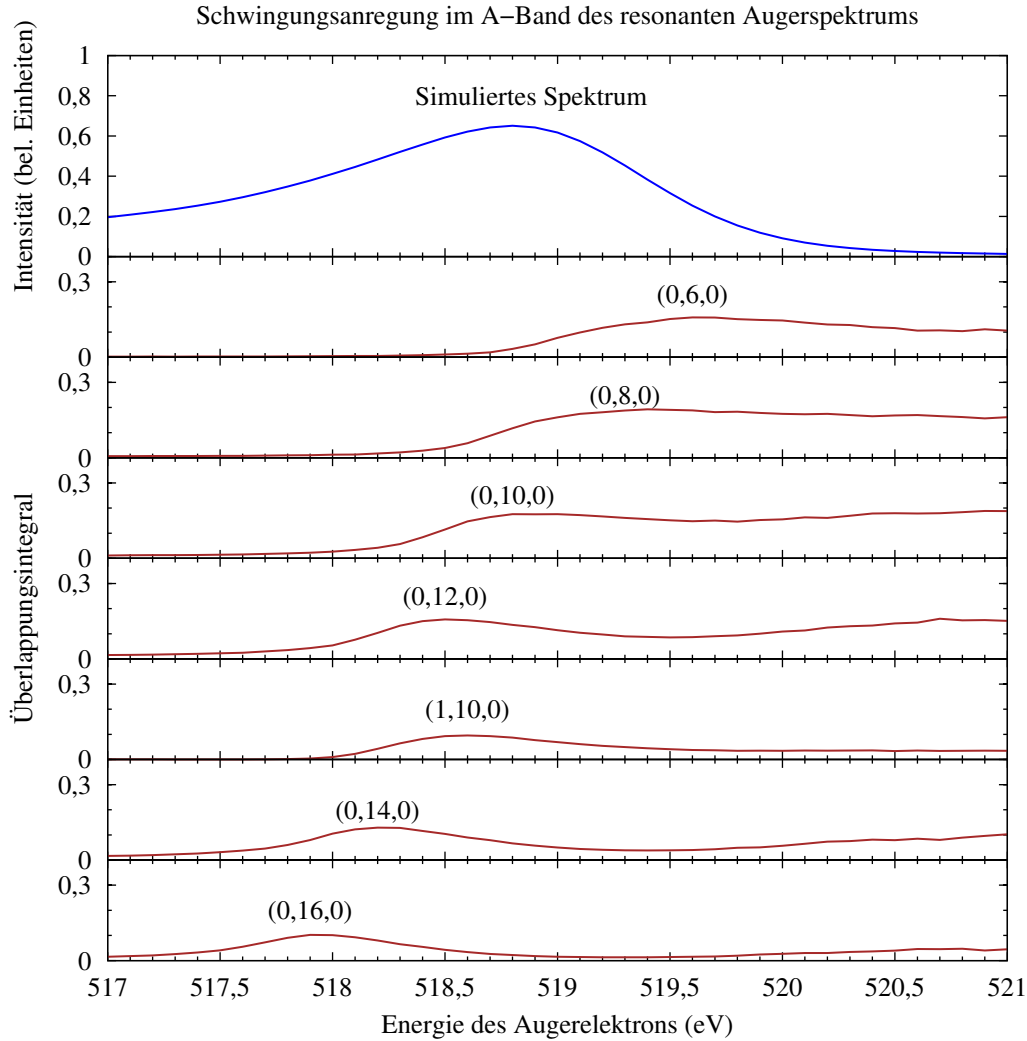


Abbildung 2.16: Simulation des A-Bandes des resonanten Augerspektrums von Wasser nach Breitbandanregung des Zwischenzustands 1A_1 (oben). Zusätzlich werden Überlappungen der Kernwellenfunktion $\psi_A(E, t_F)$ mit Schwingungseigenfunktionen des A-Zustands gezeigt. Hauptsächlich werden die Zustände $(0, \nu_2, 0)$ der Biegeschwingung angeregt.

2.3.2 Variation der Pulsdauer

Bei den in diesen Abschnitt diskutierten Simulationen wurde die Anregungsfunktion $g(t)$ in die Bewegungsgleichungen der Kerne aufgenommen und die Pulsdauer t_P variiert. Auf diese Weise wird am Beispiel des X-Bandes gezeigt, wie sich im resonanten Augerspektrum die Schwingungsstruktur mit zunehmender Pulsdauer und damit schmalerer Breite der Energieverteilung der Photonen herausbildet.

Abbildung 2.17 stellt resonante Augerspektren für Pulsdauern von $t_P = 1$ fs bis

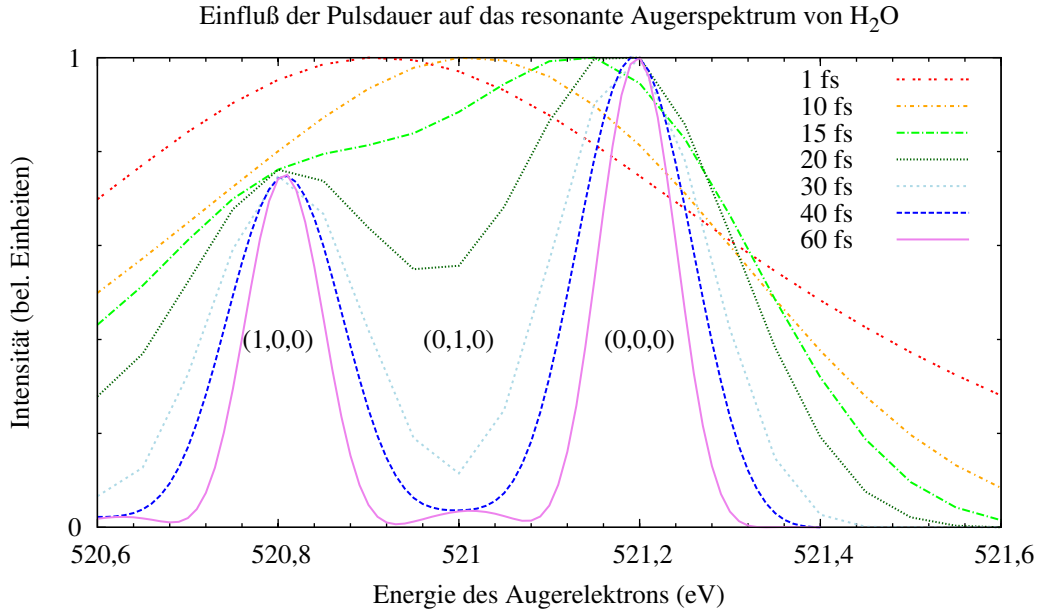


Abbildung 2.17: Resonante Augerspektren von H₂O nach Anregung des Zwischenzustands 1A_1 bei Pulsdauern von $t_P = 1$ fs bis $t_P = 60$ fs (normiert auf das Maximum der Intensität). Der Energiebereich entspricht dem Zerfall in den kationischen X-Zustand. Mit zunehmender Pulsdauer tritt die Schwingungsstruktur deutlich hervor. Bei $t_P = 60$ fs und $E = 521$ eV wird zudem die Linie sichtbar, die der Anregung des Eigenzustands $(0,1,0)$ entspricht.

$t_P = 60$ fs dar. Für die Simulationen wurden die diabatisierten Potentialflächen aus der MRCI-Methode verwendet. Als Zwischenzustand wurde der Zustand 1A_1 eingesetzt. Das Spektrum zur Pulsdauer $t_P = 1$ fs entspricht nahezu dem Grenzfall der Breitbandanregung, der in Abb. 2.13 gezeigt wurde. Ab einer Pulsdauer von $t_P = 15$ fs tritt Schwingungsstruktur auf. Bei $t_P = 20$ fs sind die Linien im X-Band zu erkennen, die der Anregung der symmetrischen Streckschwingung im Kation entsprechen und bei $t_P = 60$ fs erscheint bei $E = 521$ eV eine Linie, die der Anregung des Eigenzustands $(0,1,0)$ entspricht.

In den Spektren zu den Pulsdauern $t_P \geq 30$ fs wird deutlich, daß die Halbwertsbreite der spektralen Linien mit zunehmender Pulsdauer abnimmt. Dieser Effekt ist eine Auswirkung der Auger-Raman-Bedingungen (*Auger resonant Raman conditions*, [1]), unter denen die Halbwertsbreite der Anregung kleiner ist als die Zerfallbreite Γ .

Abbildung 2.18 zeigt die Halbwertsbreite Δ_E der ersten Linie des X-Bandes bei $E = 521,2$ eV in Abhängigkeit von der Halbwertsbreite Δ_ω der Energieverteilung der Anregungsfunktion, die durch Gl. (1.71) gegeben ist. Es wurden Pulsdauern zwischen $t_P = 30$ fs und $t_P = 320$ fs verwendet, was Halbwertsbreiten zwischen 0,276 eV und

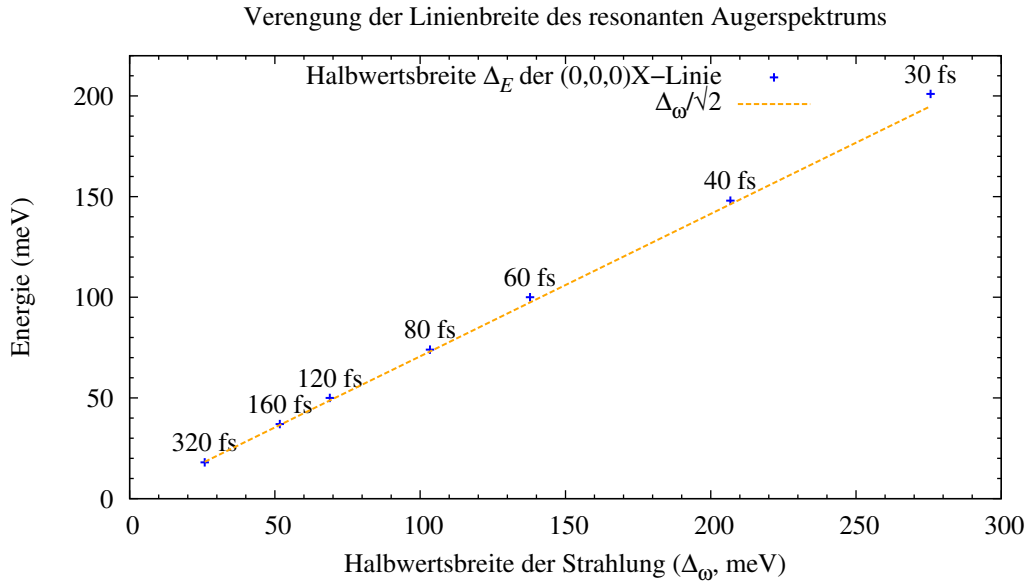


Abbildung 2.18: Halbwertsbreite (FWHM) Δ_E im resonanten Augerspektrum von H_2O in Abhängigkeit der Halbwertsbreite Δ_ω der anregenden Strahlung. Die Halbwertsbreite verhält sich in sehr guter Näherung wie $\Delta_E = \Delta_\omega/\sqrt{2}$. Es wurde dazu die Linie bei $E = 521,2$ eV nach Anregung des Zwischenzustands 1A_1 ausgewählt. Die jeweiligen Pulsdauern sind an den Meßpunkten vermerkt.

0,0258 eV entspricht. Die Halbwertsbreiten können in sehr guter Näherung durch eine Gerade mit der Steigung $1/\sqrt{2}$ ausgedrückt werden. Die Beziehung $\Delta_E = \Delta_\omega/\sqrt{2}$ ist auch aus der Literatur bekannt (vgl. [2,91]) und beschreibt den Grenzfall für Halbwertsbreiten der Anregung, die wesentlich kleiner sind als die Lebensdauererbreiterung.

Der Einfluß schmalbandiger Anregung wird nicht nur in der Verengung der Linien deutlich, sondern zeigt sich auch darin, welche Eigenzustände bei der Schwingungsanregung im Kation auftreten.

In Abb. 2.19 ist das Überlappungsintegral des ersten angeregten Zustands (0,1,0) mit der Kernwellenfunktion $\psi_X(E, t_F)$ in Abhängigkeit von der Energie des Augerelektrons E und der Pulsdauer gezeigt. Bei Breitbandanregung tritt dieser Eigenzustand kaum in Erscheinung. Erst ab $t_P = 30$ fs wird ihr Anteil an der Kernbewegung deutlich. Bei $t_P = 40$ fs ist der Wert des Überlappungsintegrals bei $E = 521$ eV nahezu 1. Im Spektrum konnte diese Linie jedoch erst bei $t_P = 60$ fs identifiziert werden (siehe Abb. 2.17).

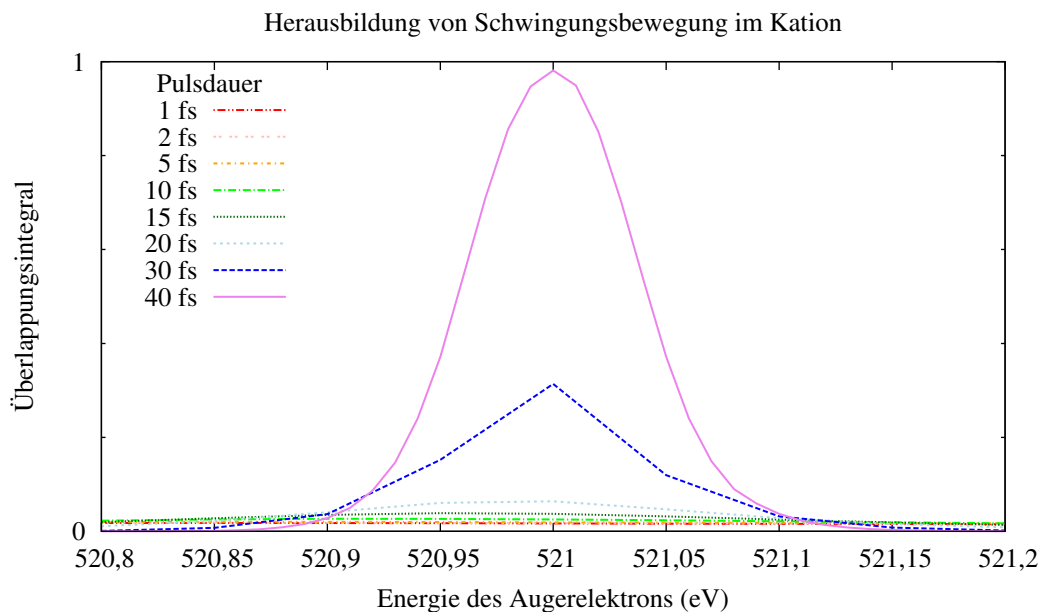


Abbildung 2.19: Überlappungsintegral des Eigenzustands (0,1,0) mit der Kernwellenfunktion $\psi_X(E, t_F)$ bei verschiedenen Pulsdauern. Erst ab $t_P = 30$ fs trägt die Biegeschwingung deutlich zur Kernbewegung bei.

2.3.3 Schmalbandanregung

Die Simulation der Spektren nach Breitbandanregung und die Variation der Pulsdauer vermittelten bereits einen Einblick in das resonante Augerspektrum von Wasser. Im folgenden werden Simulationen von experimentellen Spektren nach schmalbandiger Anregung gezeigt. Pulsdauer, Anregungsenergie und - im Fall von Simulationen in der adiabatischen Näherung - die Gewichtung der partiellen Zerfallsbreiten wurden jeweils im Vergleich mit dem Experiment optimiert.

Die simulierten Spektren werden auf die Schwingungsanregung im Kation hin analysiert und auch in den folgenden Abschnitten für Untersuchungen weiterer Aspekte des resonanten Augerprozesses in Wasser herangezogen. Insbesondere im Abschnitt über die Effekte der vibronischen Kopplung am Ende dieses Abschnitts werden die nun präsentierten Simulationen wieder aufgegriffen.

Polarisationsabhängig gemessene Spektren

Resonante Augerspektren mit einer Halbwertsbreite der spektralen Linien von 0,14 eV wurden im Experiment [19] aufgenommen. Um zu einer vergleichbaren spektralen Auflösung zu gelangen, wurde für die Simulationen die Pulsdauer $t_P = 40$ fs gewählt,

was einer Halbwertsbreite der Anregung von 0,207 eV entspricht (siehe Abb. 2.18). Der Augerzerfall ist in der Simulation zur Zeit $t_F = 60$ fs abgeschlossen. Die Simulationen wurden mit Berücksichtigung der vibronischen Kopplung und auch in der adiabatischen Näherung durchgeführt.

Da das Experiment bei Raumtemperatur durchgeführt wurde [92], wären bei Berücksichtigung der vibronischen Kopplung aufgrund der Boltzmannfaktoren Werte des Parameters K bis einschließlich $K = 5$ zu berücksichtigen. Um den numerischen Aufwand zu begrenzen, wurden jedoch nur die beiden Werte $K = 0$ und $K = 1$ verwendet. Dadurch ist es möglich, im A-Band die Linien der Biegeschwingungsanregung mit geraden und ungeraden Werten von ν_2 zu reproduzieren, wie in Abschnitt 1.3.4 begründet wurde. Mit Testrechnungen wurde überprüft, daß sich die Genauigkeit der Simulation durch Berücksichtigung von Zuständen mit höherem Drehimpuls nicht verbessert. Dabei zeigte sich auch, daß die spektrale Intensität im B-Band nicht wesentlich vom Wert des Parameters K abhängt. Deswegen wurde für die Simulation des B-Bandes nur eine Rechnung mit dem Startwert $k = 0$ durchgeführt.

Im Experiment wurden verschiedene Anregungsenergien gewählt, um den Augerzerfall aus den beiden Zwischenzuständen 1A_1 und 1B_2 zu studieren. Dabei wurden die Wassermoleküle in der Gasphase mit linear polarisiertem Licht angeregt. Die emittierten Augerelektronen wurden in der Polarisationsenebene detektiert, sowohl in Polarisationsrichtung als auch senkrecht dazu.

Die Polarisation der einfallenden Strahlung könnte auch in den Bewegungsgleichungen (1.20) der numerischen Simulation berücksichtigt werden. Da in den hier verwendeten Näherungen jedoch das Dipolkopplungselement \hat{F} und die Kopplungen $\hat{\gamma}$ koordinatenunabhängig sind und die Elektronenemission richtungsunabhängig simuliert wird, sind die theoretischen Ergebnisse als gemittelt über die Polarisationsrichtungen und integriert über den gesamten Raumwinkel zu verstehen. In den adiabatischen Simulationen können die partiellen Zerfallsbreiten bei der Summierung der separat berechneten Bänder abhängig von der Polarisationsrichtung gewählt werden, um die Polarisationsabhängigkeit näherungsweise zu simulieren. Alle durch Vergleich mit dem Experiment gewonnenen Gewichtungen der partiellen Zerfallsbreiten sind in Tab. 2.4 festgehalten.

Tabelle 2.4: Verhältnisse der partiellen Zerfallsbreiten ($\hat{I}_X : \hat{I}_A : \hat{I}_B$) für horizontale und vertikale Polarisation nach Anregung der Zwischenzustände 1A_1 bzw. 1B_2 . Aus [47].

	1A_1	1B_2
Horizontale Polarisation	1 : 2, 23 : 0, 60	1 : 1, 00 : 1, 17
Vertikale Polarisation	1 : 1, 16 : 0, 91	1 : 1, 21 : 1, 32

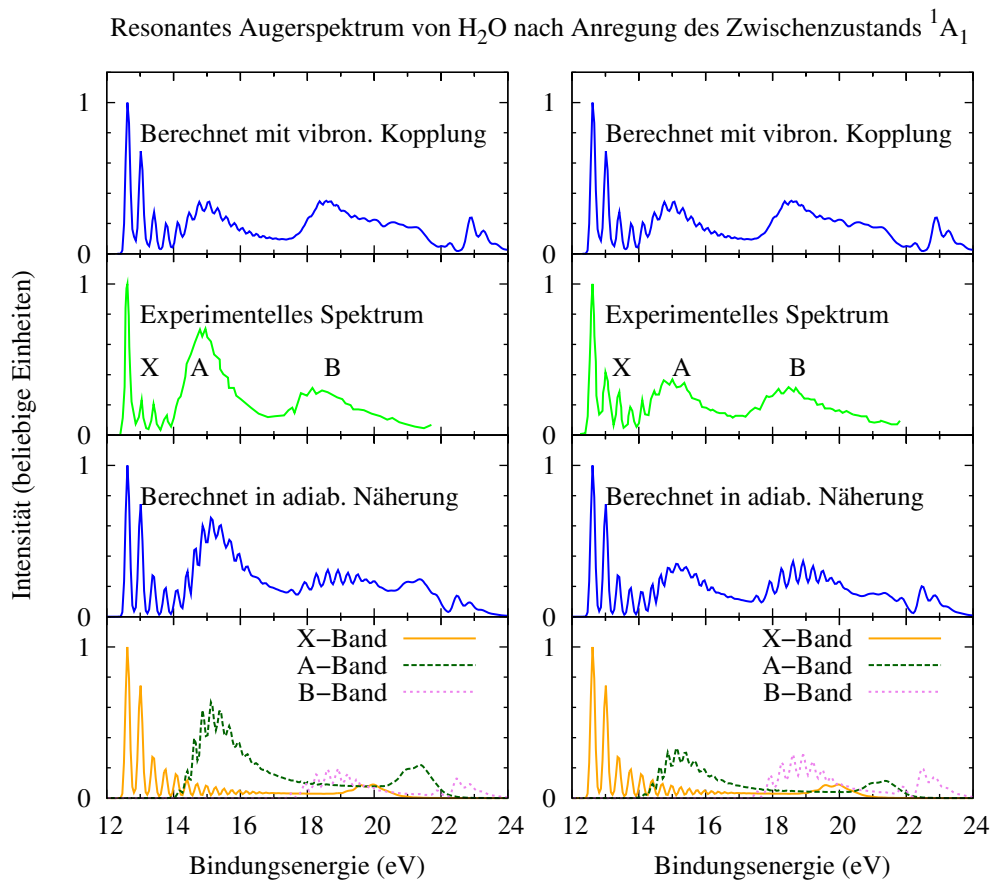


Abbildung 2.20: Simulierte und experimentelle [19] resonante Augerspektren von H₂O (Anregung des Zwischenzustands ¹A₁) in Abhängigkeit der Bindungsenergie $E_B = \hbar\omega_0 - E$ des Augerelektrons. Die Pulsdauer der Anregung beträgt $t_P = 40$ fs. Links: parallel zur Polarisationsrichtung gemessen, rechts: senkrecht dazu. Im unteren Teil sind die adiabatischen Bänder separat gezeigt, die einander stark überlappen. Die berechneten Spektren weichen insbesondere im B-Band stark voneinander ab. Ohne vibronische Kopplung erscheint dort eine artifizielle Schwingungsstruktur. Durch die diabatischen Flächen wird die Übereinstimmung mit dem Experiment deutlich verbessert.

Abbildung 2.20 zeigt die simulierten resonanten Augerspektren nach Anregung des Zwischenzustands ¹A₁ bei der Anregungsenergie $\hbar\omega_0 = 534,18$ eV im Vergleich mit dem Experiment. Für die Rechnung in der adiabatischen Näherung wurden die Potentialflächen aus der MRCI-Methode verwendet, ansonsten die diabatisierten Potentialflächen aus der CEPA-Methode. Verschiedene Testrechnungen hatten gezeigt, daß es bei den resonanten Augerspektren nicht sehr auf die zugrundeliegende quantenchemische Methode ankommt, im Gegensatz zum Photoelektronenspektrum. Daher werden hier und auch in den folgenden Abschnitten die simulierten resonanten Augerspek-

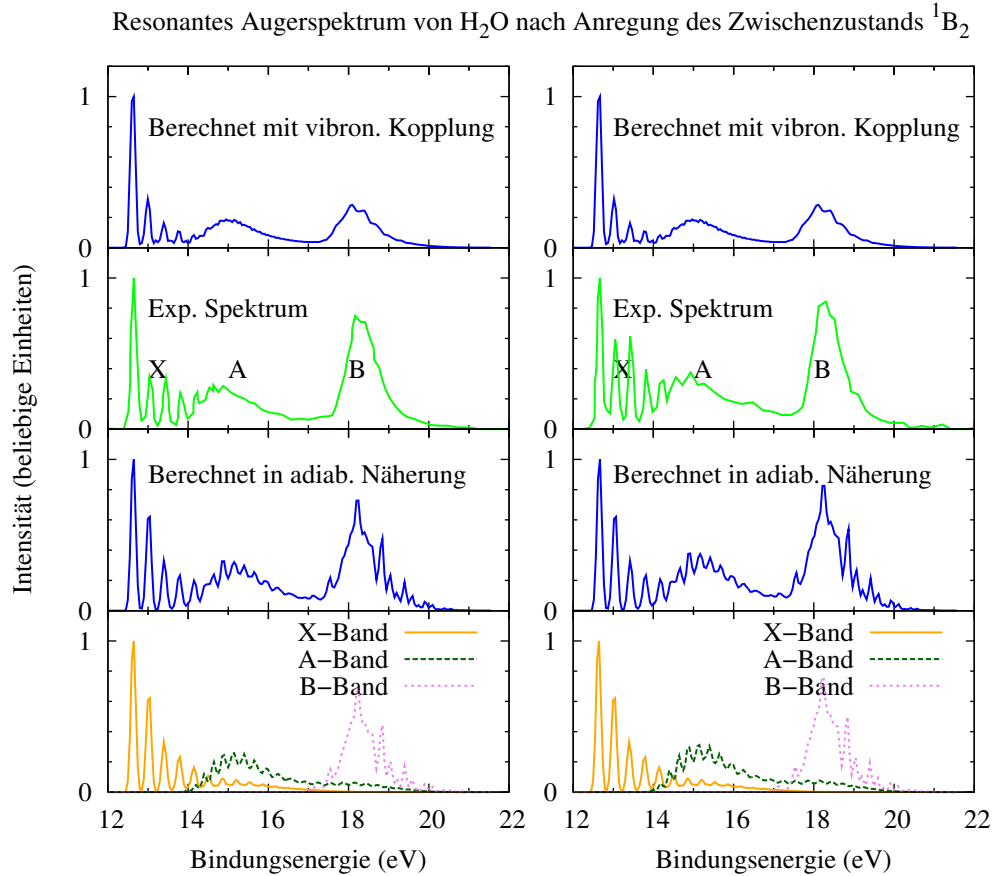


Abbildung 2.21: Simulierte und experimentelle [19] resonante Augerspektren von H₂O (Anregung des Zwischenzustands ¹B₂) in Abhängigkeit der Bindungsenergie $E_B = \hbar\omega_0 - E$ des Augerelektrons. Die Pulsdauer der Anregung beträgt $t_P = 40$ fs. Links: parallel zur Polarisationsrichtung gemessen, rechts: senkrecht dazu. Im unteren Teil sind die adiabatischen Bänder separat gezeigt, die einander stark überlappen. Die simulierten Spektren weichen im B-Band stark voneinander ab. Ohne vibronische Kopplung erscheint dort eine artifizielle Schwingungsstruktur. Durch die diabatischen Flächen wird die Übereinstimmung mit dem Experiment deutlich verbessert. Auch das A-Band wird dadurch besser reproduziert.

tren auch dann miteinander verglichen, wenn sie auf unterschiedlichen Methoden, d. h. MRCI oder CEPA, beruhen.

Im Gegensatz zu den vorangehend gezeigten resonanten Augerspektren werden die Ergebnisse nun nach der Bindungsenergie $E_B = \hbar\omega_0 - E$ des Augerelektrons aufgetragen. Dies erleichtert den Vergleich mit dem Photoelektronenspektrum.

In Abb. 2.21 sind die simulierten resonanten Augerspektren nach Anregung des Zwischenzustands ¹B₂ bei der Anregungsenergie $\hbar\omega_0 = 535,95$ eV im Vergleich mit dem

Experiment gezeigt. Diese Simulationen basieren ausschließlich auf den Potentialflächen aus der MRCI-Methode.

Im ganzen stimmen die simulierten Spektren mit dem Experiment gut überein. Im X-Band ist der zweite Peak bei etwa 13 eV in den simulierten Spektren nach Anregung des Zwischenzustands 1A_1 intensiver ausgeprägt als im Experiment. Als mögliche Fehlerquellen in der Simulation kommen insbesondere die Potentialflächen des X-Zustands und des Zwischenzustands in Betracht. Da im Photoelektronenspektrum, vgl. Abb. 2.1, die Intensitätsverteilung im X-Band sehr gut reproduziert wurde, ist anzunehmen, daß die kationische Potentialfläche hinreichend genau ist. Möglicherweise tritt durch den Verlauf der Potentialfläche des rumpfangeregten Zustands der Übergang in den Schwingungseigenzustand (1,0,0) stärker auf als im Experiment beobachtet wird. Die relativen Peakhöhen hängen jedoch auch von der Anregungsenergie ab, wie in Abschnitt 2.3.4 gezeigt wird. Dies erlaubt den Schluß, daß im Experiment der rumpfangeregte Zustand nicht exakt resonant angeregt wurde, sondern bei einer um 0,1-0,2 eV tieferen Anregungsenergie.

Im A-Band ist die Qualität der Simulation mit vibronischer Kopplung höher als die der Simulation in der adiabatischen Näherung, insbesondere im Fall der Anregung des Zwischenzustands 1B_2 , allerdings kann die Renner-Teller-Aufspaltung der Linien der Biegeschwingung wegen der Linienbreite der Spektren nicht beobachtet werden.

Bei Verwendung der adiabatischen Näherung ist im B-Band eine Linienstruktur zu beobachten, die im Vergleich mit dem Experiment artifiziell erscheint. Durch die Berücksichtigung der vibronischen Kopplungen können jedoch Simulation und Experiment gut in Einklang gebracht werden.

Wie bereits im Spektrum nach Breitbandanregung des Zwischenzustands 1A_1 (Abb. 2.13) tritt bei hohen Bindungsenergien ein weiteres Band mit Linienstruktur auf. Das Erscheinungsbild dieses zusätzlichen Bandes, das bei Anregung des Zwischenzustands 1B_2 nicht zu beobachten ist, hängt offensichtlich nicht von der Dauer der Anregung ab. Das experimentelle Spektrum reicht leider nicht in den betreffenden Energiebereich hinein, so daß ein Vergleich nicht möglich ist. In Abschnitt 2.3.5 wird dieses spektrale Band jedoch weitergehend diskutiert und mit einem anderen Experiment verglichen.

Im jeweils unteren Teil der beiden Abbildungen sind die drei in der adiabatischen Näherung berechneten Teilspektren σ_X , σ_A und σ_B separat gezeigt. Sie sind energetisch über bis zu 9 eV Bindungsenergie ausgedehnt und überlappen sich, wobei die Ausdehnung nach Anregung des repulsiven Zwischenzustands am größten ist. Im Vergleich mit den Spektren nach Breitbandanregung erstrecken sie sich jedoch über eine etwas geringere

Energiedistanz und erscheinen konzentrierter. Inwieweit dies mit der Schwingungsanregung im Kation zusammenhängt, ist allein anhand des Spektrums nicht zu klären, sondern wird wiederum mit der Überlappungsmethode analysiert.

Diese Analyse beschränkt sich aus den bereits erwähnten Gründen auf das X- und A-Band. Es werden die in der adiabatischen Näherung gerechneten Spektren herangezogen, da bei der Analyse nicht die Effekte vibronischer Kopplung im Mittelpunkt stehen - eine solche Analyse findet sich in Abschnitt 2.3.6 -, sondern die Abhängigkeit der Schwingungsanregung von der Auswahl des Zwischenzustands.

Tabelle 2.5: Beiträge der wichtigsten Schwingungseigenzustände zur Kernbewegung im adiabatischen Zustand X im resonanten Augerspektrum von H₂O nach Schmalbandanregung ($t_P = 40$ fs) der Zwischenzustände 1A_1 bzw. 1B_2 . Festgehalten sind die Bindungsenergien (E_B), an denen die Überlappungsintegrale maximal sind und der jeweilige Wert des Maximums.

Eigenzustand	1A_1		1B_2	
	E_B (eV)	Überlappung	E_B (eV)	Überlappung
(0,0,0)	12,62	1,000	12,62	1,000
(0,1,0)	12,82	0,888	12,82	0,663
(1,0,0)	13,07	0,991	13,07	0,982
(1,1,0)	13,22	0,900	13,22	0,078
(1,2,0)	13,27	0,015	13,22	0,129
(2,0,0)	13,32	0,658	13,22	0,588
(1,0,1)	13,52	0,384	13,47	0,701
(1,3,0)	13,57	0,078	13,57	0,137
(2,1,0)	13,57	0,460	13,57	0,391
(1,1,1)	13,57	0,098	13,57	0,322
(2,2,0)	13,67	0,084	13,67	0,109
(3,0,0)	13,72	0,778	13,67	0,157
(2,0,1)	13,82	0,155	13,82	0,871
(2,3,0)	13,92	0,017	13,92	0,100
(3,1,0)	13,92	0,420	13,92	0,071
(1,3,1)	13,92	0,017	13,92	0,121
(2,1,1)	13,97	0,126	13,97	0,541
(4,0,0)	14,07	0,784	14,02	0,114

Tabelle 2.5 (Fortsetzung)

Eigenzustand	¹ A ₁		¹ B ₂	
	E_B (eV)	Überlappung	E_B (eV)	Überlappung
(3,2,0)	14,17	0,156	14,02	0,008
(2,2,1)	14,22	0,010	14,07	0,156
(3,0,1)	14,22	0,177	14,07	0,382
(2,0,2)	14,27	0,087	14,17	0,526
(3,3,0)	14,27	0,239	14,32	0,006
(2,3,1)	14,27	0,020	14,32	0,312
(3,1,1)	14,27	0,084	14,27	0,194
(2,1,2)	14,27	0,071	14,32	0,380
(5,0,0)	14,37	0,833	14,32	0,023
(3,0,2)	14,47	0,023	14,42	0,180
(4,0,1)	14,57	0,159	14,52	0,412

Tabelle 2.6: Beiträge der wichtigsten Schwingungseigenzustände zur Kernbewegung im adiabatischen Zustand A im resonanten Augerspektrum von H₂O nach Schmalbandanregung ($t_P = 40$ fs) der Zwischenzustände ¹A₁ bzw. ¹B₂. Festgehalten sind die Bindungsenergien (E_B), an denen die Überlappungsintegrale maximal sind und der jeweilige Wert des Maximums.

Eigenzustand	¹ A ₁		¹ B ₂	
	E_B (eV)	Überlappung	E_B (eV)	Überlappung
(0,0,0)	13,87	0,410	13,77	0,993
(0,2,0)	13,97	0,993	13,97	0,999
(0,4,0)	14,17	0,995	14,17	0,991
(0,6,0)	14,42	0,939	14,37	0,959
(1,4,0)	14,52	0,238	14,52	0,311
(0,8,0)	14,67	0,906	14,62	0,912
(1,6,0)	14,77	0,505	14,77	0,472
(0,10,0)	14,92	0,834	14,87	0,855
(1,8,0)	15,02	0,646	14,97	0,636
(0,12,0)	15,12	0,726	15,12	0,750
(1,10,0)	15,27	0,694	15,22	0,661

Tabelle 2.6 (Fortsetzung)

Eigenzustand	1A_1		1B_2	
	E_B (eV)	Überlappung	E_B (eV)	Überlappung
(0,14,0)	15,42	0,578	15,37	0,556
(2,8,0)	15,42	0,218	15,37	0,242
(1,8,1)	15,42	0,025	15,42	0,104
(1,12,0)	15,52	0,605	15,52	0,573
(2,10,0)	15,62	0,241	15,62	0,260
(0,16,0)	15,67	0,500	15,62	0,414
(1,10,1)	15,62	0,046	15,62	0,167
(3,8,0)	15,77	0,207	15,72	0,103
(1,14,0)	15,77	0,464	15,72	0,349
(2,8,1)	15,77	0,020	15,77	0,313
(2,12,0)	15,87	0,340	15,82	0,247
(1,12,1)	15,87	0,061	15,87	0,217
(0,18,0)	15,92	0,350	15,92	0,266
(3,10,0)	15,97	0,194	15,92	0,101

In den Tabellen 2.5 und 2.6 sind die Ergebnisse der Analyse zusammengefaßt. Wie schon zuvor, wurden nur diejenigen Eigenfunktionen berücksichtigt, deren Überlappung in mindestens einem der Spektren stärker als 0,1 ausfällt.

Zur besseren Veranschaulichung der Ergebnisse zeigt Abb. 2.22 im oberen Teil die simulierten Spektren im X-Band nach Anregung der Zwischenzustände 1A_1 bzw. 1B_2 . In den darauffolgenden Teilen sind die Werte der Überlappungsintegrale der Kernwellenfunktionen im Kation am Ende des Zerfallsprozesses mit den Schwingungseigenzuständen der Progressionen $(\nu_1, 0, 0)$ bzw. $(\nu_1, 0, 1)$ aufgetragen (jeweils im Bereich $\nu_1 + \nu_3 = 2 \dots 5$). In der Tabelle finden sich jeweils die Maxima der Überlappungswerte dieser Eigenzustände.

Nach Anregung des Zwischenzustands 1A_1 überwiegen die Schwingungseigenzustände der Progression $(\nu_1, 0, 0)$ und nach Anregung des Zwischenzustands 1B_2 die der Progression $(\nu_1, 0, 1)$. Ähnliches war bereits im Fall der Breitbandanregung gefunden worden. Nach Schmalbandanregung sind die Überlappungskurven jedoch erheblich schärfer ausgeprägt. Dabei erscheinen einige, z. B. beim Eigenzustand $(2, 0, 0)$, stark asymmetrisch. Im allgemeinen erreichen sie höhere Überlappungswerte, wie aus dem Vergleich mit Abb. 2.15 hervorgeht. Zudem treten nun wesentlich mehr Schwingungseigenzustände auf, wie z. B. die Anregung der Biegeschwingung. Es wird an Abb. 2.19 erinnert, wo

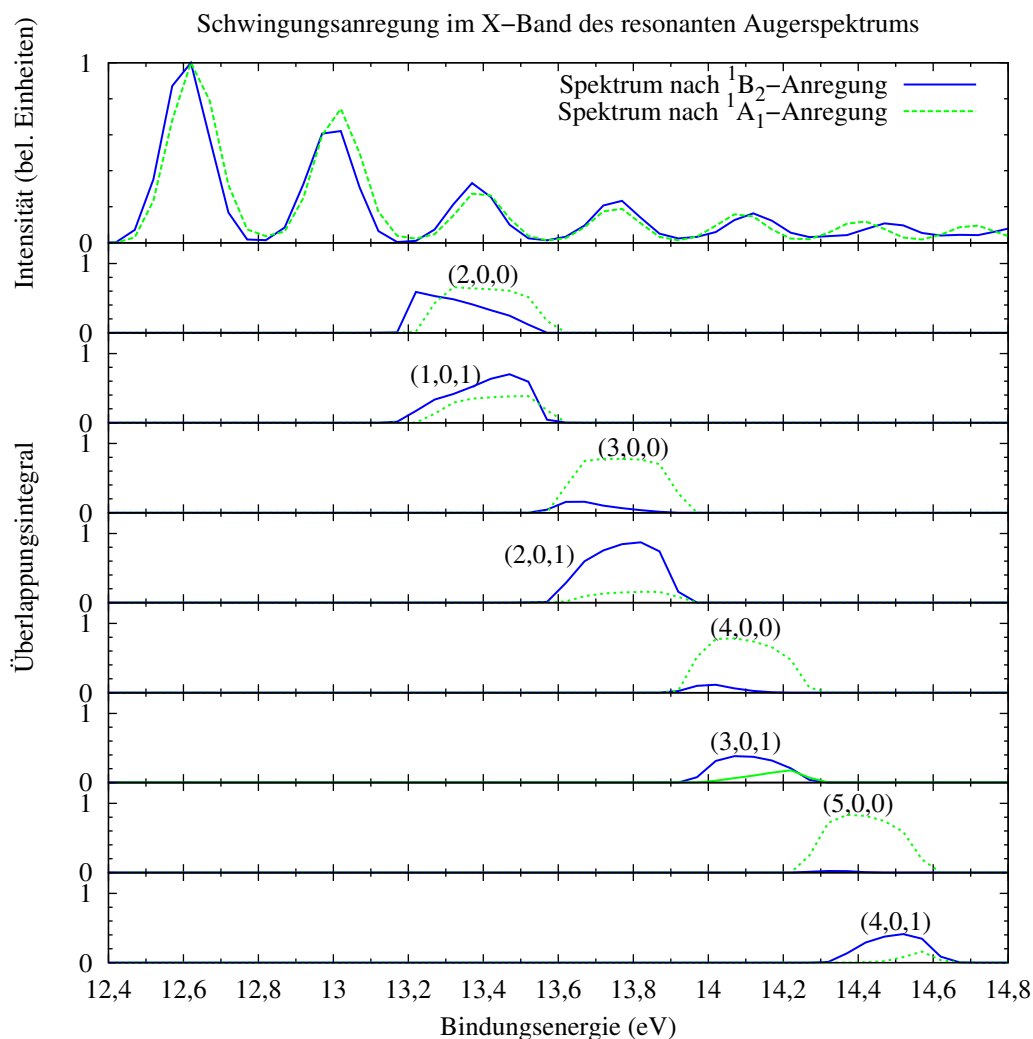


Abbildung 2.22: Simulation des X-Bandes des resonanten Augerspektrums von Wasser nach Anregung mit Pulsdauer $t_P = 40$ fs (oben). Die Kurven im unteren Teil zeigen den Wert des Überlappungsintegrals der Kernwellenfunktion nach dem Zerfall vom Zwischenzustand 1A_1 (grüne, gestrichelte Kurven) bzw. 1B_2 (blaue, durchgezogene Kurven) mit Schwingungseigenfunktionen des X-Zustands an. Die ersten beiden Peaks bei 12,6 eV und 13,0 eV wurden nicht in die Analyse einbezogen, da sich dort noch keine wesentlichen Abweichungen in der Schwingungsanregung ergeben. Nach Zerfall vom Zwischenzustand 1B_2 überwiegt die Anregung der Eigenzustände $(\nu_1, 0, 1)$, die asymmetrischen Anteil besitzen.

die Zunahme des Beitrags des Eigenzustands $(0, 1, 0)$ mit der Pulsdauer gezeigt wurde.

In der Kernbewegung im kationischen A-Zustand ist die Schwingungsanregung weitgehend unabhängig von der Wahl des Zwischenzustands. Es wird hauptsächlich die Progression $(0, \nu_2, 0)$ angeregt, daneben treten auch die Progressionen $(1, \nu_2, 0)$ und $(2, \nu_2, 0)$

auf. Die asymmetrische Progression $(1, \nu_2, 1)$ tritt wie im X-Band stärker nach Anregung des Zwischenzustands 1B_2 auf.

Dopplerfrei gemessene Spektren

Um die experimentelle Auflösung der spektralen Linien zu erhöhen, wurde eine Reihe von resonanten Augerspektren ohne Dopplerverbreiterung durch die thermische Bewegung der Moleküle aufgenommen [17, 20]. Dabei wurde der Zwischenzustand 1B_2 mit den Anregungsenergien 535,77 eV, 535,95 eV und 536,12 eV angeregt. Die experimentelle Linienbreite des Spektrums liegt bei etwa 0,1 eV, so daß für die Simulation die Pulsdauer $t_P = 80$ fs gewählt wurde.

In diesem Abschnitt wird nur die Simulation des Spektrums vorgestellt, das nach Anregung am Absorptionsmaximum bei 535,95 eV aufgenommen wurde. Simulationen des B-Bandes bei Verwendung aller genannten Anregungsenergien sind weiter unten in Abschnitt 2.3.4 zu finden. Die Simulation wurde mit der diabatischen Potentialmatrix (basierend auf den CEPA-Flächen) und in der adiabatischen Näherung (basierend auf den MRCI-Flächen) durchgeführt.

Außerdem wurde in diesem Experiment der Zwischenzustand 1A_1 am Absorptionsmaximum angeregt. Die Simulation des zugehörigen resonanten Augerspektrums erfolgte lediglich in der adiabatischen Näherung, basierend auf den MRCI-Flächen.

Die Abbildungen 2.23 und 2.24 zeigen die Ergebnisse der Simulationen im Vergleich mit dem Experiment. Die relativen Stärken der partiellen Zerfallsbreiten des in der adiabatischen Näherung gerechneten Spektrums sind im Fall der Anregung des Zwischenzustands 1A_1 gewichtet wie $\hat{\Gamma}_X : \hat{\Gamma}_A : \hat{\Gamma}_B = 1 : 1 : 1$, es mußte also keine Anpassung vorgenommen werden. Bei der Anregung des Zwischenzustands 1B_2 wurde die Gewichtung $\hat{\Gamma}_X : \hat{\Gamma}_A : \hat{\Gamma}_B = 1 : 0,5 : 1$ verwendet.

Während die Übereinstimmung aller simulierten Spektren im X-Band mit dem Experiment gut ist, können die Ergebnisse der Simulation in der adiabatischen Näherung im A-Band keinesfalls mehr überzeugen. Wegen der geringeren Linienbreite als bei den Spektren im vorangegangenen Abschnitt fällt deutlich auf, daß in der adiabatischen Näherung nur die Progression $(0, \nu_2, 0)$ mit geraden Werten von ν_2 simuliert werden konnte. Die weitere Diskussion des Renner-Teller-Effekts am Beispiel des A-Bandes nach Anregung des Zwischenzustands 1B_2 findet sich in Abschnitt 2.3.6.

Wegen der hohen spektralen Auflösung tritt die künstliche Schwingungsstruktur im B-Band bei der Simulation ohne vibronische Kopplung noch stärker hervor. Nur die Berechnung auf Basis der diabatischen Potentialmatrix führt zu einer korrekten Wie-

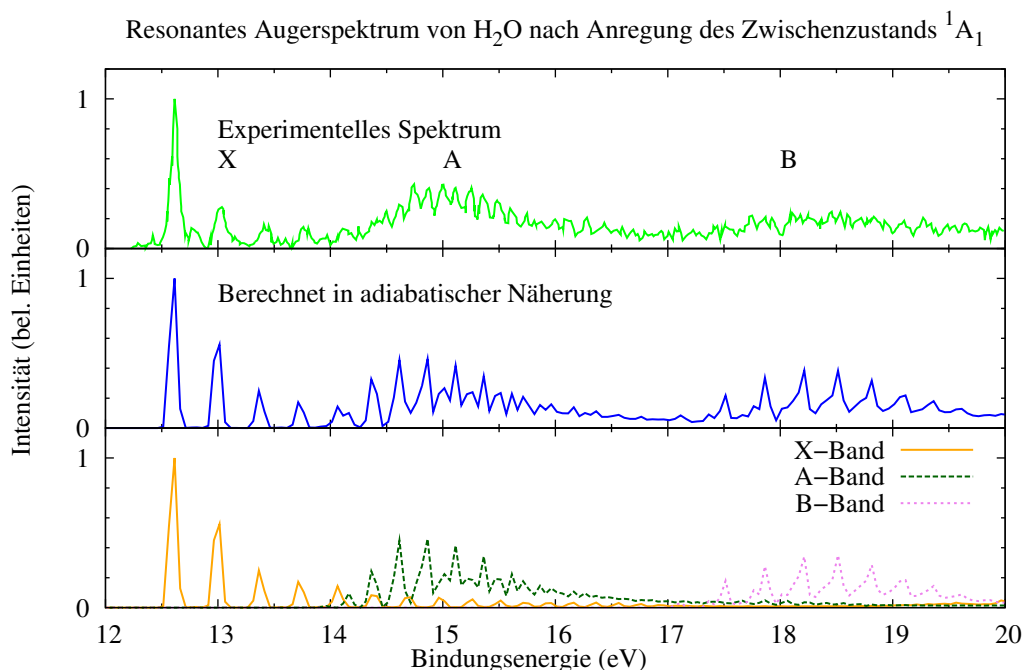


Abbildung 2.23: Simulierte und experimentelle [17] resonante Augerspektren von H₂O (Anregung des Zwischenzustands ¹A₁) in Abhängigkeit der Bindungsenergie des Augerelektrons. Die Pulsdauer der Anregung beträgt $t_P = 80$ fs. Im unteren Teil sind die adiabatischen Bänder separat gezeigt. Hier wurde nur in der adiabatischen Näherung gerechnet. Im A-Band wird daher nur die Hälfte der Linien reproduziert und das B-Band weist eine artifizielle Linienstruktur auf.

dergabe des B-Bandes, wie Abb. 2.24 zeigt.

Alle adiabatisch berechneten Bänder σ_X , σ_A und σ_B , die in den unteren Teilen der beiden Abbildungen separat gezeigt sind, überlappen einander. Die energetischen Ausdehnungen der Bänder entsprechen in etwa denjenigen der Spektren zur Pulsdauer $t_P = 40$ fs.

In den Tabellen 2.7 und 2.8 ist die Schwingungsanregung im X- und A-Band aufgelistet, um Unterschiede bei der Auswahl des Zwischenzustands aufzuzeigen. Wie schon in Abschnitt 2.3.3 geschehen, wurden bei der Verwendung der Überlappungsmethode die in der adiabatischen Näherung gerechneten Spektren herangezogen und nur die Eigenzustände berücksichtigt, deren Überlappung in mindestens einem der Spektren größer als 0,1 ist.

Es fällt auf, daß sich die Anzahl der Schwingungseigenzustände gegenüber dem Fall der Pulsdauer $t_P = 40$ fs in beiden Bändern vergrößert hat. Insbesondere kann die Biegeschwingung im X-Band bei Anregung des Zwischenzustands ¹A₁ viel höher angeregt

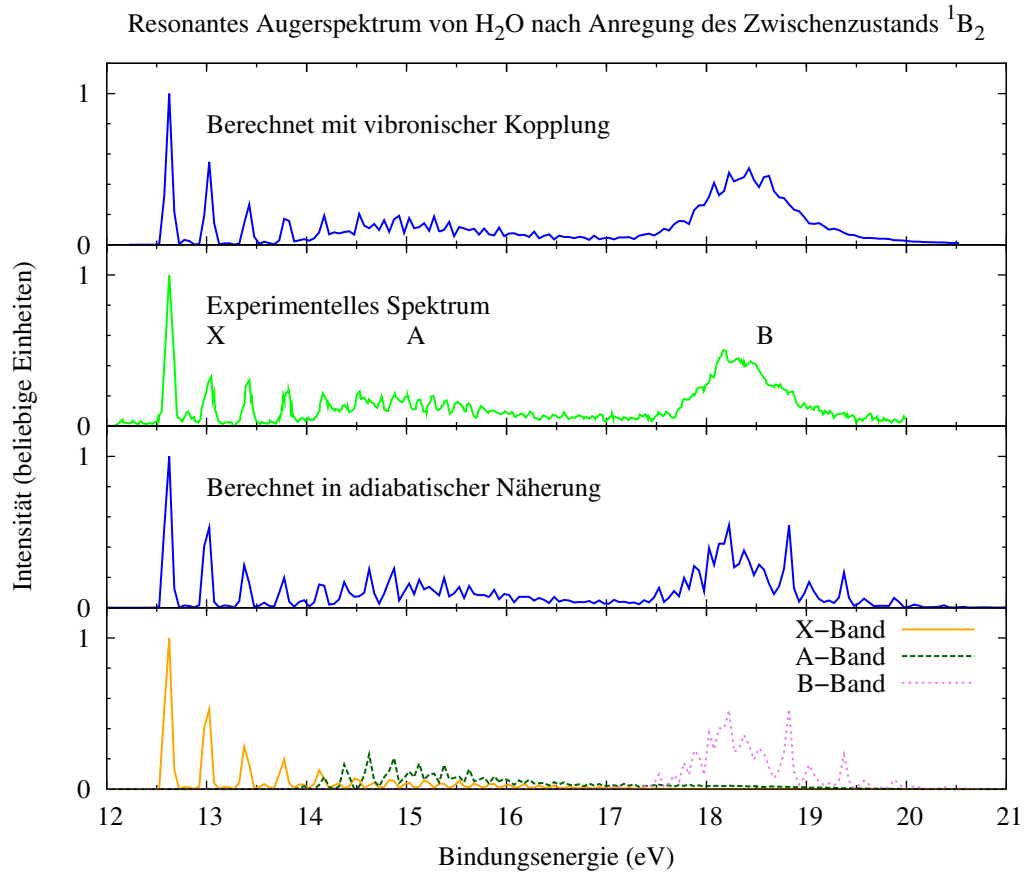


Abbildung 2.24: Simulierte und experimentelle [17] resonante Augerspektren von H₂O (Anregung des Zwischenzustands ¹B₂) in Abhängigkeit der Bindungsenergie des Augerelektrons. Die Pulsdauer der Anregung beträgt $t_P = 80$ fs. Im unteren Teil sind die adiabatischen Bänder separat gezeigt. Die Halbwertsbreite der Anregung ist halb so groß wie in Abb. 2.21, was die Schwingungsauflösung vergrößert. Effekte der vibronischen Kopplung sind stärker ausgeprägt, wie im B-Band zu sehen ist und in der korrekten Wiedergabe aller Linien des A-Bandes.

werden. Asymmetrische Streckenschwingung tritt wiederum bevorzugt nach Anregung des Zwischenzustands ¹B₂ auf. Im A-Band treten nun auch Eigenzustände der Progression $(4, \nu_2, 0)$ auf, bevorzugt nach Anregung des Zwischenzustands ¹A₁.

Tabelle 2.7: Beiträge der wichtigsten Schwingungseigenzustände zur Kernbewegung im adiabatischen Zustand X im resonanten Augerspektrum von H₂O nach Schmalbandanregung ($t_P = 80$ fs) der Zwischenzustände 1A_1 bzw. 1B_2 . Festgehalten sind die Bindungsenergien (E_B), an denen die Überlappungsintegrale maximal sind und der jeweilige Wert des Maximums.

Eigenzustand	1A_1		1B_2	
	E_B (eV)	Überlappung	E_B (eV)	Überlappung
(0,0,0)	12,57	1,000	12,57	1,000
(0,1,0)	12,82	0,990	12,77	0,997
(0,2,0)	13,12	0,028	12,92	0,121
(1,0,0)	12,97	1,000	13,07	0,999
(0,3,0)	13,12	0,336	13,12	0,016
(1,1,0)	13,17	0,727	13,22	0,994
(0,4,0)	13,27	0,353	13,27	0,077
(1,2,0)	13,27	0,016	13,32	0,264
(2,0,0)	13,32	0,877	13,32	0,584
(1,0,1)	13,47	0,731	13,47	0,871
(0,5,0)	13,47	0,115	13,47	0,014
(1,3,0)	13,52	0,562	13,52	0,236
(2,1,0)	13,62	0,515	13,52	0,432
(1,1,1)	13,62	0,297	13,62	0,853
(1,4,0)	13,62	0,020	13,67	0,146
(2,2,0)	13,67	0,086	13,67	0,420
(3,0,0)	13,67	0,905	13,67	0,345
(1,2,1)	13,82	0,026	13,72	0,142
(2,0,1)	13,82	0,526	13,82	0,964
(2,3,0)	13,87	0,219	13,87	0,308
(3,1,0)	13,92	0,479	13,87	0,205
(1,3,1)	13,92	0,153	13,87	0,222
(2,1,1)	13,97	0,691	13,97	0,921
(2,4,0)	14,57	0,006	14,02	0,123
(4,0,0)	14,02	0,865	14,02	0,431
(3,2,0)	14,12	0,233	14,07	0,044

Tabelle 2.7 (Fortsetzung)

Eigenzustand	1A_1		1B_2	
	E_B (eV)	Überlappung	E_B (eV)	Überlappung
(2,2,1)	14,17	0,019	14,07	0,286
(3,0,1)	14,17	0,408	14,12	0,377
(2,0,2)	14,17	0,487	14,17	0,656
(4,1,0)	14,22	0,279	14,22	0,135
(3,3,0)	14,22	0,405	14,22	0,015
(2,3,1)	14,27	0,129	14,27	0,434
(3,1,1)	14,27	0,269	14,27	0,266
(2,1,2)	14,32	0,046	14,37	0,642
(5,0,0)	14,37	0,887	14,37	0,073
(4,2,0)	14,47	0,134	14,42	0,025
(2,4,1)	14,47	0,008	14,42	0,289
(3,0,2)	14,47	0,042	14,42	0,318
(3,2,1)	14,47	0,317	14,42	0,119
(4,0,1)	14,52	0,363	14,52	0,478

Tabelle 2.8: Beiträge der wichtigsten Schwingungeigenzustände zur Kernbewegung im adiabatischen Zustand A im resonanten Augerspektrum von H_2O nach Schmalbandanregung ($t_P = 80$ fs) der Zwischenzustände 1A_1 bzw. 1B_2 . Festgehalten sind die Bindungsenergien (E_B), an denen die Überlappungsintegrale maximal sind und der jeweilige Wert des Maximums.

Eigenzustand	1A_1		1B_2	
	E_B (eV)	Überlappung	E_B (eV)	Überlappung
(0,0,0)	13,82	0,998	13,77	0,999
(0,2,0)	13,97	1,000	13,97	1,000
(0,4,0)	14,12	0,999	14,12	0,999
(1,0,0)	14,27	0,034	14,27	0,231
(1,2,0)	14,32	0,166	14,27	0,192
(0,6,0)	14,42	0,978	14,42	0,992
(1,4,0)	14,52	0,987	14,52	0,981
(0,8,0)	14,67	0,994	14,67	0,998

Tabelle 2.8 (Fortsetzung)

Eigenzustand	¹ A ₁		¹ B ₂	
	E_B (eV)	Überlappung	E_B (eV)	Überlappung
(2,2,0)	14,72	0,155	14,72	0,027
(1,6,0)	14,77	0,938	14,77	0,955
(0,10,0)	14,87	0,995	14,87	0,996
(2,4,0)	14,92	0,252	14,92	0,160
(1,8,0)	15,02	0,981	15,02	0,990
(0,12,0)	15,07	0,868	15,12	0,890
(2,6,0)	15,17	0,244	15,17	0,254
(1,6,1)	15,17	0,067	15,17	0,130
(1,10,0)	15,22	0,958	15,27	0,985
(3,4,0)	15,32	0,236	15,32	0,034
(0,14,0)	15,37	0,612	15,32	0,582
(2,8,0)	15,42	0,384	15,37	0,362
(1,8,1)	15,42	0,065	15,42	0,327
(1,12,0)	15,47	0,788	15,47	0,915
(2,6,1)	15,52	0,017	15,57	0,238
(2,10,0)	15,57	0,536	15,57	0,502
(0,16,0)	15,62	0,483	15,67	0,378
(1,10,1)	15,62	0,068	15,67	0,394
(4,4,0)	15,67	0,222	15,67	0,001
(3,8,0)	15,72	0,445	15,72	0,237
(1,14,0)	15,77	0,605	15,72	0,491
(2,8,1)	15,77	0,013	15,72	0,491
(4,6,0)	15,82	0,172	15,82	0,080
(2,12,0)	15,82	0,655	15,82	0,080
(1,12,1)	15,87	0,085	15,87	0,385
(0,18,0)	15,92	0,383	15,92	0,349
(1,6,3)	15,92	0,033	15,92	0,130
(3,10,0)	15,97	0,488	15,97	0,185

2.3.4 Verstimmung der Anregungsfrequenz

Im vorangegangenen Abschnitt wurden Simulationen von resonanten Augerspektren vorgestellt, bei denen jeweils einer der beiden Zwischenzustände ¹A₁ und ¹B₂ am jewei-

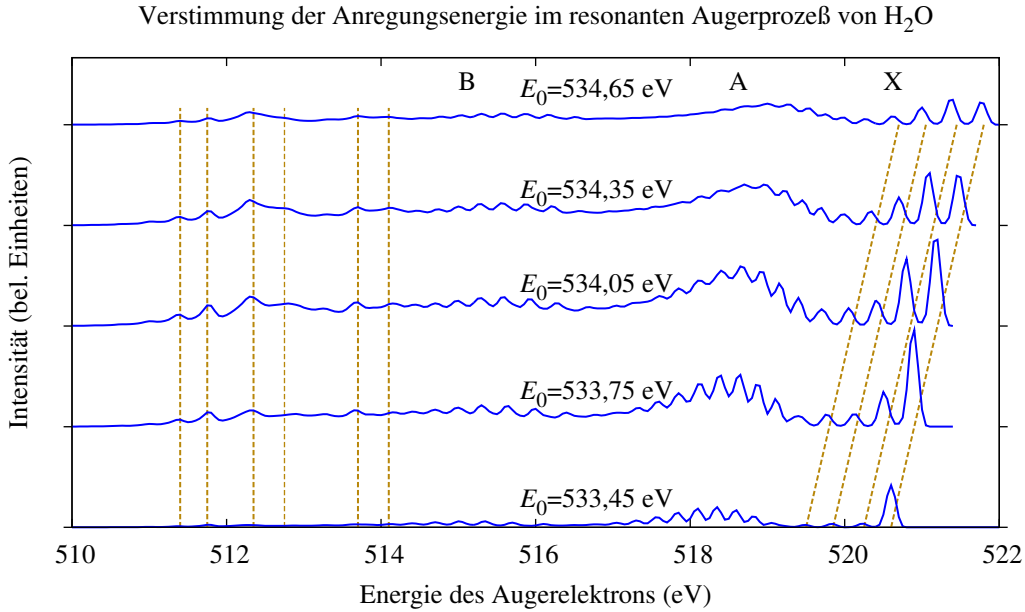


Abbildung 2.25: Resonante Augerspektren von H₂O bei Variation der Anregungsenergie E_0 um das Absorptionsmaximum des Zwischenzustands 1A_1 , gerechnet in der adiabatischen Näherung. Die Dispersion einiger spektraler Linien mit E_0 ist durch braune, gestrichelte Linien gekennzeichnet. Im X-Band zeigt sich lineare Dispersion mit der Anregungsenergie, zwischen 511 eV und 514 eV existieren Linien die nicht dispergieren. Dies wird in Abschnitt 2.3.5 durch den Augerzerfall im Fragment OH erklärt.

ligen Absorptionsmaximum angeregt wurde. Im folgenden wird untersucht, wie sich die Verstimmung der Anregungsenergie E_0 um das Absorptionsmaximum des jeweiligen Zwischenzustands auf das resonante Augerspektrum auswirkt.

Anregung des Zwischenzustands 1A_1

Im Zwischenzustand 1A_1 existieren keine gebundenen Schwingungseigenzustände, deren Anregung durch Verstimmung der Anregungsfrequenz verändert werden könnte. Der Zerfallsprozeß und damit die spektrale Intensität hängen jedoch über die effektive Lebensdauer τ des Zwischenzustands von der Verstimmung ab. Dabei wird der Zusammenhang

$$\tau = 1/\sqrt{\Omega^2 + \Gamma^2} \quad (2.1)$$

angenommen [2], wobei Ω die Verstimmung der Anregungsenergie bezeichnet. Daher wurde die Anregungsenergie gleichmäßig durchgestimmt und in Schritten von 0,3 eV von 533,45 eV auf einschließlich 534,65 eV erhöht, um die Auswirkung der Verstimmung zu untersuchen. In diesem Beispiel ist somit $\Omega = -0,6 \text{ eV} \dots +0,6 \text{ eV}$.

Die Simulationen wurden in der adiabatischen Näherung basierend auf den MRCI-Potentialflächen durchgeführt, in der Annahme, daß damit qualitativ korrekte Ergebnisse für die Untersuchung von Verstimmungseffekten möglich sind. Die Gewichtung der partiellen Zerfallsbreiten ist dieselbe wie für horizontale Polarisation in Tab. 2.4. Experimentelle Spektren lagen nicht in ausreichender Auflösung zum Vergleich vor, außer für den Fall resonanter Anregung, der bereits in Abb. 2.20 gezeigt wurde.

Abbildung 2.25 zeigt die simulierten resonanten Augerspektren. Bei der niedrigsten Anregungsenergie (Kurve ganz unten) ähnelt die Intensitätsverteilung des resonanten Augerspektrums dem Photoelektronenspektrum (vgl. Abb. 2.1). Wegen $\Omega = -0,6$ eV beträgt die effektive Lebensdauer nur mehr etwa $\tau = 1$ fs. Dadurch findet der Augerzerfall statt, bevor nennenswerte Kerndynamik im Zwischenzustand ablaufen kann. Die Kernwellenfunktion ψ_d im Zwischenzustand unterscheidet sich daher beim Augerzerfall kaum von der Anfangswellenfunktion ψ_i , so daß der Übergang in den Endzustand in ähnlicher Weise erfolgt wie bei direkter Photoionisation aus dem Grundzustand.

Bei der stärksten Verstimmung, $\Omega = +0,6$ eV (Kurve ganz oben), beträgt die effektive Lebensdauer ebenfalls nur etwa 1 fs. Die Intensitätsverteilung im Spektrum ähnelt jedoch nicht dem Photoelektronenspektrum, sondern zeigt eine höhere Schwingungsanregung als das Spektrum für $\Omega = -0,6$ eV. Durch die höhere Anregungsenergie kann sich das Wellenpaket trotz der kurzen effektiven Lebensdauer auch zu größeren O-H-Abständen hin bewegen. Dies erhöht die Wahrscheinlichkeit der Besetzung angeregter Schwingungseigenzustände im Kation, wie bereits bei einer Verstimmung von $\Omega = +0,3$ eV zu beobachten ist. Hier ist der zweite Peak, der dem Eigenzustand (1,0,0) entspricht, intensiver als der erste. Diese Abhängigkeit der relativen Peakhöhen von der Anregungsenergie erklärt möglicherweise die beobachtete Abweichung vom Experiment in Abb. 2.20. Dort fiel beim zweiten Peak eine deutliche Abweichung in der Intensität der simulierten und experimentellen Spektren auf. Im Spektrum für $\Omega = -0,3$ eV entsprechen die relativen Peakhöhen in etwa den experimentell gemessenen (vgl. Abb. 2.20). Es liegt daher der Schluß nahe, daß im Experiment die Anregungsenergie etwas unterhalb der Resonanz lag.

Während die relative Stärke des zweiten Peaks mit der Anregungsenergie zunimmt, beobachtet man im gesamten Spektrum eine Abnahme der absoluten spektralen Intensität bei starker Verstimmung. Dies ist in Einklang mit dem Verlauf des Photoabsorptionsspektrums (Abb. 2.7). Bei $\Omega = \pm 0,6$ eV ist dort die Absorption nur etwa halb so groß wie am Absorptionsmaximum.

Neben der Veränderung der Schwingungsanregung ist auch die Dispersion der spektralen Linien mit der Anregungsenergie von Interesse. Der Energieerhaltungssatz wird in

der Form

$$E = E_0 - E_B \quad (2.2)$$

ausgedrückt, wobei E_B die Bindungsenergie des Augerelektrons bezeichnet. Im Bereich dieser Raman-Stokes-Dispersion [2] hängt die kinetische Energie E des Augerelektrons linear von der Anregungsenergie E_0 ab.

Diese lineare Dispersion ist im X-Band durch Linien gekennzeichnet und besonders klar zu erkennen, da die spektralen Linien der Progression $(\nu_1, 0, 0)$ bei der gewählten Pulsdauer $t_P = 40$ fs gut aufgelöst sind und sich dieses Band nur teilweise mit den anderen beiden überlappt.

In den anderen beiden Bändern ist die Dispersion der Linien schwerer zu erkennen. A- und B-Band scheinen nicht linear zu dispergieren, da sich die Maxima zu niedrigeren kinetischen Energien hin verschieben. Weiter unten bei Abb. 2.27 wird dies genauer untersucht.

Wie in der Abbildung durch hinzugefügte Linien angezeigt ist, beobachtet man keine Dispersion bei den Linien in dem Band um $E = 512$ eV, das in Abschnitt 2.3.5 eingehend behandelt wird.

Anregung des Zwischenzustands 1B_2

Der Zwischenzustand 1B_2 besitzt, im Gegensatz zum energetisch niedrigeren Zustand 1A_1 , gebundene Schwingungseigenzustände. Durch Verstimmung der Anregungsenergie kann die relative Besetzung dieser Zustände verändert werden, wenn es auch wegen der kurzen Lebensdauer des Zwischenzustands nicht möglich ist, einen Eigenzustand exklusiv anzuregen (siehe Abb. 2.9).

In Abschnitt 2.2.1 wurde gezeigt, daß im experimentellen Photoabsorptionsspektrum bei den Anregungsenergien 535,73 eV und 535,94 eV Absorptionsmaxima der Eigenzustände $(1, 0, 0)$ bzw. $(3, 0, 0)$ existieren. In den Simulationen wurden die Energien 535,74 eV und 535,95 eV verwendet, die in der experimentellen Arbeit [28] angegeben wurden, außerdem die Anregungsenergie 535,63 eV, in deren Nähe das Absorptionsmaximum des Eigenzustands $(0, 0, 0)$ liegt. Ferner wurde die Anregungsenergie 536,23 eV verwendet, in deren Nähe im unverbreiterten Absorptionsspektrum (vgl. Abb. 2.8) die letzte Absorptionslinie vor dem kontinuierlichen Teil des Spektrums auftritt, der sich zu höheren Anregungsenergien anschließt.

Wiederum wurde für die Simulation die adiabatische Näherung verwendet und die Gewichtungsfaktoren der partiellen Zerfallsbreiten für horizontale Polarisation aus Tab.

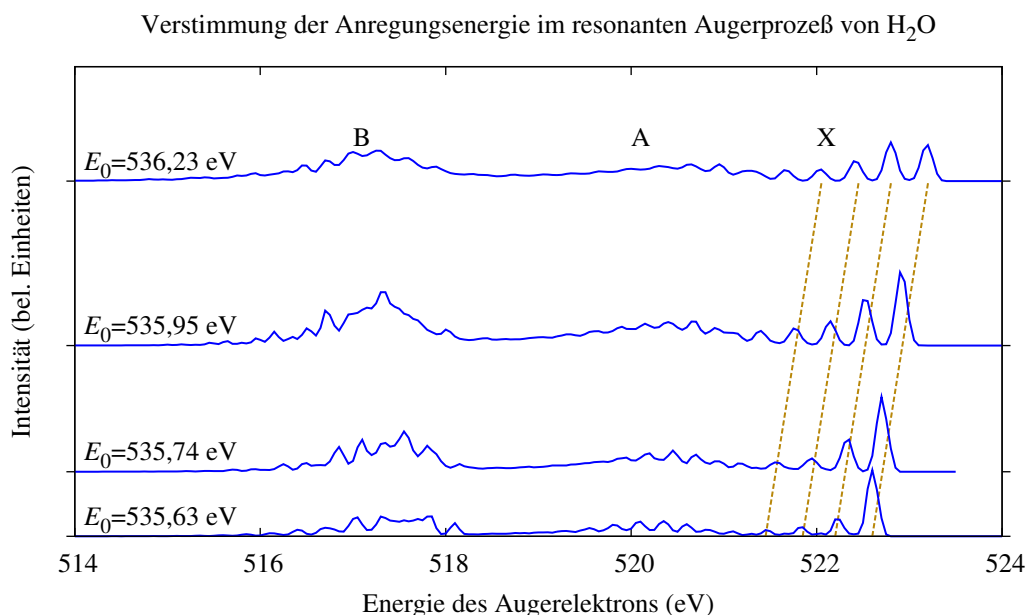


Abbildung 2.26: Resonante Augerspektren von H₂O bei verschiedenen Anregungsenergien E_0 in der Nähe des Absorptionsmaximums des Zwischenzustands 1B_2 , gerechnet in der adiabatischen Näherung. Die lineare Dispersion einiger spektraler Linien im X-Band mit E_0 ist durch braune, gestrichelte Linien gekennzeichnet. Die Dispersion im B-Band wird in Abb. 2.27 genauer untersucht.

2.4 eingesetzt. Die Potentialflächen entstammen der MRCI-Methode. In den resonanten Augerspektren in Abb. 2.26 treten im X-Band dieselben Effekte auf wie bei Anregung des Zwischenzustands 1A_1 : Die spektralen Linien dispergieren linear mit der Anregungsfrequenz und die relativen Peakhöhen im X-Band verändern sich in vergleichbarer Weise.

Beim Vergleich der Abbn. 2.25 und 2.26 wird deutlich, daß bei Anregung des Zwischenzustands 1B_2 die Intensität des B-Bandes erheblich stärker ist als bei Anregung des Zwischenzustands 1A_1 . Diese Unterschiede sind auf das Matrixelement $\hat{\gamma}_f$ (siehe Gl. (1.16)) zurückzuführen, das die Kopplung von Zwischen- und Endzustand beschreibt, aber hier nicht berechnet wurde. Lediglich durch eine nachträgliche Gewichtung der einzelnen in der adiabatischen Näherung berechneten Spektren σ_X , σ_A und σ_B wurden die unterschiedlichen relativen Besetzungen der Endzustände berücksichtigt.

Die Form des B-Bandes ändert sich erheblich mit der Anregungsenergie. Um diese Abhängigkeit genauer zu untersuchen, wurde das B-Band erneut berechnet, diesmal mit den diabatischen Potentialflächen, da im B-Band die Effekte vibronischer Kopplung am deutlichsten hervortreten (siehe Abb. 2.21). Um die spektrale Auflösung zu erhöhen, wurde die Pulsdauer $t_p = 80$ fs verwendet. Da ebenfalls hochaufgelöste experimentelle

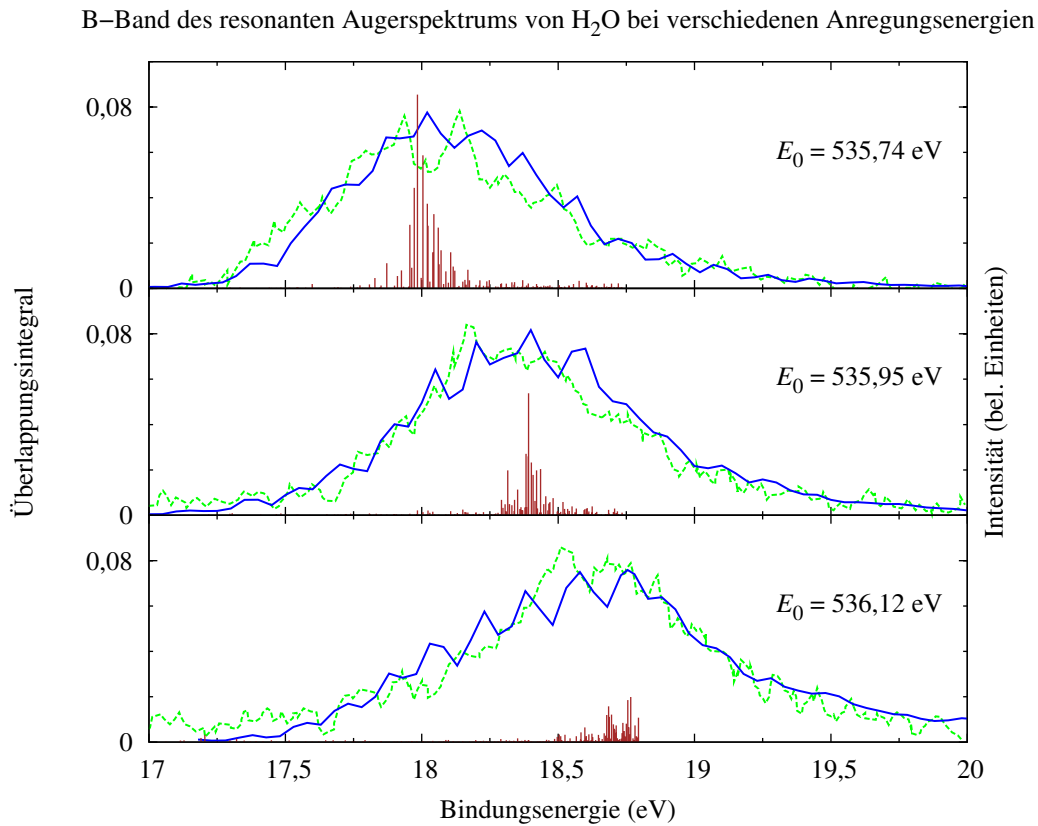


Abbildung 2.27: Simulierte (blaue, durchgezogene Linien) und experimentelle [17] (grüne, gestrichelte Linien) resonante Augerspektren von H_2O bei verschiedenen Anregungsenergien um das Absorptionsmaximum des Zwischenzustands $^1\text{B}_2$. Die braunen, vertikalen Linien bezeichnen die Überlappung der kationischen Kernwellenfunktion am jeweiligen Maximum des Spektrums mit den Schwingungseigenfunktionen der diabatischen Potentialfläche D_{22} .

Spektren vorlagen [17], wurden die im Experiment verwendeten Anregungsenergien 535,77 eV, 535,95 eV und 536,12 eV in den Simulationen eingesetzt.

Abbildung 2.27 zeigt die drei experimentellen und theoretischen resonanten Augerspektren von H_2O . Im Gegensatz zu den in der adiabatischen Näherung berechneten Spektren ist die Schwingungsstruktur hier schwach ausgeprägt, ähnlich wie der Vergleich in Abb. 2.21 zeigt.

Bei zunehmender Anregungsenergie wird das spektrale Maximum zu höheren Bindungsenergien hin verschoben. Dies deutet auf die Anregung höherer Schwingungseigenzustände im Kation hin. Wie bereits bei der Untersuchung des Photoelektronenspektrums können zur Analyse des B-Bandes nur die Schwingungseigenzustände der

diabatischen Potentialfläche D_{22} herangezogen werden, da für die gekoppelten diabatischen Potentialflächen keine Eigenzustände im Energiebereich des B-Bandes berechnet werden konnten.

Aus jedem Spektrum in Abb. 2.27 wurde für die Überlappung mit den Schwingungseigenzuständen die Kernwellenfunktion $\psi_f(E)$ bei derjenigen Energie E ausgewählt, wo die spektrale Intensität maximal ist. In Bindungsenergien umgerechnet liegen die Maxima bei 18,02 eV, 18,40 eV und 18,76 eV.

Die Werte der Überlappungsintegrale $|\langle \psi_{(\nu_1, \nu_2, \nu_3)} | \psi_f(E, t_F) \rangle|^2$ werden in der Abbildung mit senkrechten Linien wiedergegeben. In jedem Spektrum ist zu beobachten, daß die Überlappungswerte um die Position des größten Peaks gebündelt sind. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Analyse des X- und A-Bandes sind die Überlappungswerte dabei relativ niedrig, dafür tragen wesentlich mehr Schwingungseigenzustände zur Kernbewegung bei.

Diese Verschiebung zu höher angeregten Schwingungseigenzuständen im Endzustand des resonanten Augerprozesses spiegelt die Charakteristika der Kernbewegung im Zwischenzustand wider. In Abb. 2.9 war gezeigt worden, welche Schwingungseigenzustände im Zwischenzustand 1B_2 bei den drei genannten Anregungsenergien besetzt werden. Man beobachtete eine umso höhere mittlere Schwingungsanregung im Zwischenzustand je höher der Wert der Anregungsenergie war.

2.3.5 Fragmentierung

In den resonanten Augerspektren nach Anregung des Zwischenzustands 1A_1 war im Bereich hoher Bindungsenergien ein Band zu beobachten, das bereits bei Breitbandanregung eine Linienstruktur zeigt. Da dieser Zwischenzustand repulsiv ist, dissoziiert das Molekül rasch in die Fragmente OH + H (vgl. Abb. 2.11 und Tab 1.2). Der Augerzerfall kann wegen seiner statistischen Natur auch erst dann stattfinden, wenn die Dissoziation bereits weit fortgeschritten ist. Das rumpfangeregte OH-Molekül geht in diesem Fall in einen der elektronischen Zustände von OH⁺ über, die als Fragmentationsgrenzen in den hier verwendeten kationischen Potentialflächen von H₂O⁺ enthalten sind (siehe dazu Tab. 1.3).

Aufgrund der in dieser Tabelle genannten Energien kann das erwähnte Band dem Augerzerfall im Fragment OH zugeordnet werden. Im folgenden werden Möglichkeiten aufgezeigt, dieses Fragmentband in Simulation oder Experiment zu identifizieren.

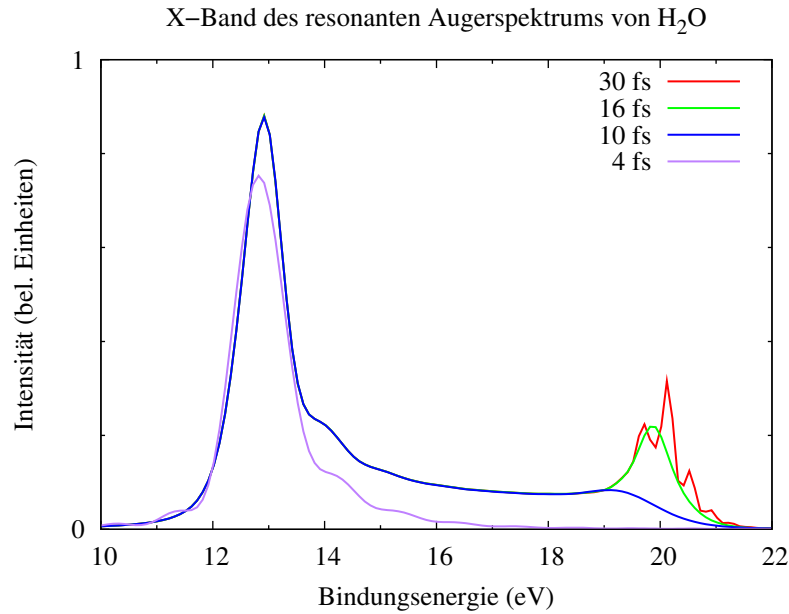


Abbildung 2.28: Zeitentwicklung des X-Bandes des resonanten Augerspektrums von H₂O nach Breitbandanregung des Zwischenzustands 1A_1 . Während der spektrale Anteil bei niedrigen Bindungsenergien bereits nach 10 fs voll entwickelt ist, dauert die Entwicklung des Fragmentbandes bei hohen Bindungsenergien bis 30 fs fort.

Zeitentwicklung des Spektrums

Da die Simulation des resonanten Augerspektrums im zeitabhängigen Bild erfolgt, kann die zeitliche Entwicklung des Spektrums $\sigma(E, t)$ verfolgt werden. Am Beispiel des X-Bandes nach Breitbandanregung ist dies in Abb. 2.28 dargestellt.

Im Bereich niedriger Bindungsenergien des Augerelektrons ist das Spektrum bereits nach 10 fs voll entwickelt. Die Entwicklung im Bereich hoher Bindungsenergien nimmt weitere 20 fs in Anspruch. Diese Zeitskalen spiegeln die Kerndynamik im angeregten Zustand wider. Aus Abb. 2.11 ist bekannt, daß die Kernwellenfunktion im Zwischenzustand 1A_1 nach etwa 6 fs dissoziativen Charakter entwickelt. Die spektralen Anteile, deren Entwicklung sich verzögert, lassen sich daher der Fragmentbildung zuordnen.

Experimentell ist die Zeitentwicklung des resonanten Augerspektrums schwer zugänglich. In [4] wurde ein *pump-probe*-Experiment vorgeschlagen, bei dem der Zwischenzustand durch einen zum Anregungspuls zeitversetzten Puls entvölkert und der Übergang in den Endzustand verhindert würde. Für den resonanten Augerprozeß in Wasser sind jedoch keine derartigen Messungen durchgeführt worden.

Variation der Anregungsenergie

Einfacher durchführbar ist die Identifikation der aus dem Zerfall im Fragment resultierenden Bänder, indem die Anregungsenergie um das Absorptionsmaximum des Zwischenzustands variiert wird. In Abb. 2.25 war zu beobachten, daß im Bereich höherer kinetischer Energien die spektralen Linien linear mit der Anregungsenergie dispergieren (Raman-Stokes-Dispersion).

Wenn der Augerzerfall jedoch im Fragment stattfindet, kann die Energiedifferenz bei Verstimmung der Anregungsenergie von der Fragmentbewegung aufgenommen werden, so daß die kinetische Energie des Augerelektrons konstant bleibt. Dies wurde experimentell in [23] gefunden, wo insbesondere der Augerzerfall in die *spectator*-Zustände des Kations untersucht wurde. Dort traten unterhalb von $E = 512$ eV nicht dispergierende Anteile im Spektrum auf, die als Fragmentlinien interpretiert wurden.

In Abbildung 2.25 liegt ebenfalls bei niedrigeren kinetischen Energien ein Bereich, in dem die spektralen Linien an derselben Position verbleiben, wenn die Anregungsenergie variiert wird. Da bei Breitbandanregung die Lage der Bänder von der Anregungsenergie unabhängig ist, tritt das Fragmentband im Breitbandspektrum an derselben energetischen Position auf wie im Schmalbandspektrum, vgl. dazu Abb. 2.13 und 2.25. Durch Vergleich der Schmalband- und Breitbandspektren ist das Fragmentband folglich ebenfalls identifizierbar.

Analyse des Quantenflusses

Allerdings überlappen sich die Fragment- und Molekülbänder, da die Schwingungsanregung im gebundenen Kation sehr hoch ist, wie z. B. in Abb. 2.20 gezeigt ist. Um das Fragmentband in der Simulation eindeutig von den Bändern des Augerzerfalls im intakten Molekül abzugrenzen, ist die Verwendung des CAP hilfreich (vgl. Abschnitt 1.5.1). Durch das komplex absorbierende Potential wird die Kernwellenfunktion vernichtet, sobald der O-H-Abstand größer als $r_{1,2} = 8,0 a_0$ ist. Der in das CAP strömende Quantenfluß kann gemäß den Formeln in den Gln. (1.98) und (1.99) berechnet werden und gibt den dissoziierenden Anteil der Kerndynamik wieder. Abbildung 2.29 zeigt das mit der diabatischen Potentialmatrix gerechnete resonante Augerspektrum aus Abb. 2.20, wobei zusätzlich der Molekül- und Fragmentanteil dargestellt sind, indem der vom CAP nicht absorbierte Anteil der Endzustandsbesetzung (vorwiegend bei tieferen Bindungsenergien) und der absorbierte Anteil separat abgebildet sind. Die Schwingungsstruktur des Fragmentbandes deutet darauf hin, daß sowohl im rumpfangeregten OH-Molekül als auch im OH⁺-Ion angeregte Schwingungseigenzustände besetzt sind,

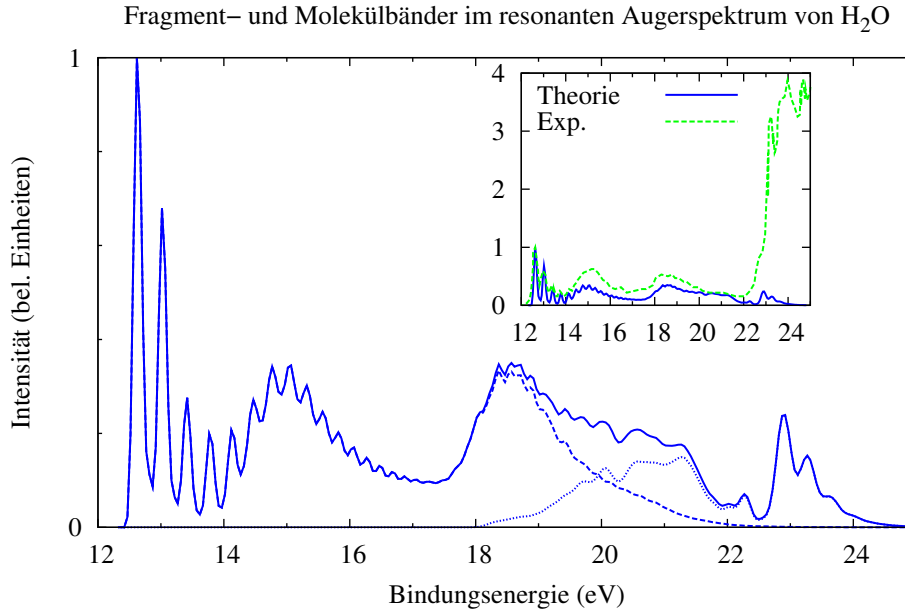


Abbildung 2.29: Simuliertes resonantes Augerspektrum von H₂O nach Anregung des Zwischenzustands 1A_1 . Durch Analyse des ins CAP fließenden Quantenflusses kann der Fragmentanteil (gepunktete Linie) vom Molekülanteil (gestrichelte Linie) des Spektrums unterschieden werden. Im Inset ist das experimentelle Spektrum aus [23] gezeigt.

wie bereits in [23] angenommen wurde.

Das simulierte Spektrum ist zusammen mit dem experimentellen Spektrum aus [23] im Inset gezeigt. Das Fragmentband des simulierten Spektrums liegt in dem Bereich, in dem experimentell der Beitrag des *spectator*-Zerfalls gemessen wurde. Dieser Beitrag ist wesentlich größer als der des *participator*-Zerfalls, der in dieser Arbeit simuliert wurde. Ein direkter Vergleich von simuliertem Fragmentband und Experiment ist daher in dieser Arbeit nicht möglich.

Abschließend wird daran erinnert, daß insbesondere nach Breitbandanregung auch im Zwischenzustand 1B_2 die Möglichkeit zur Dissoziation des H₂O-Moleküls besteht. Aus Tabelle 1.2 ging hervor, daß dieser Zustand nach H₂ + O dissoziieren kann. Der dissoziierende Anteil von ψ_d ist allerdings geringer als im Fall des Zwischenzustands 1A_1 - ein CAP mußte nicht eingesetzt werden -, weswegen sich die Dissoziation des Moleküls im resonanten Augerspektrum nur geringfügig niederschlägt. Es wird wohl auch deswegen kein ausgeprägtes Fragmentband beobachtet, da die drei kationischen Zustände X, A und B keine gebundenen H₂-Zustände aufweisen.

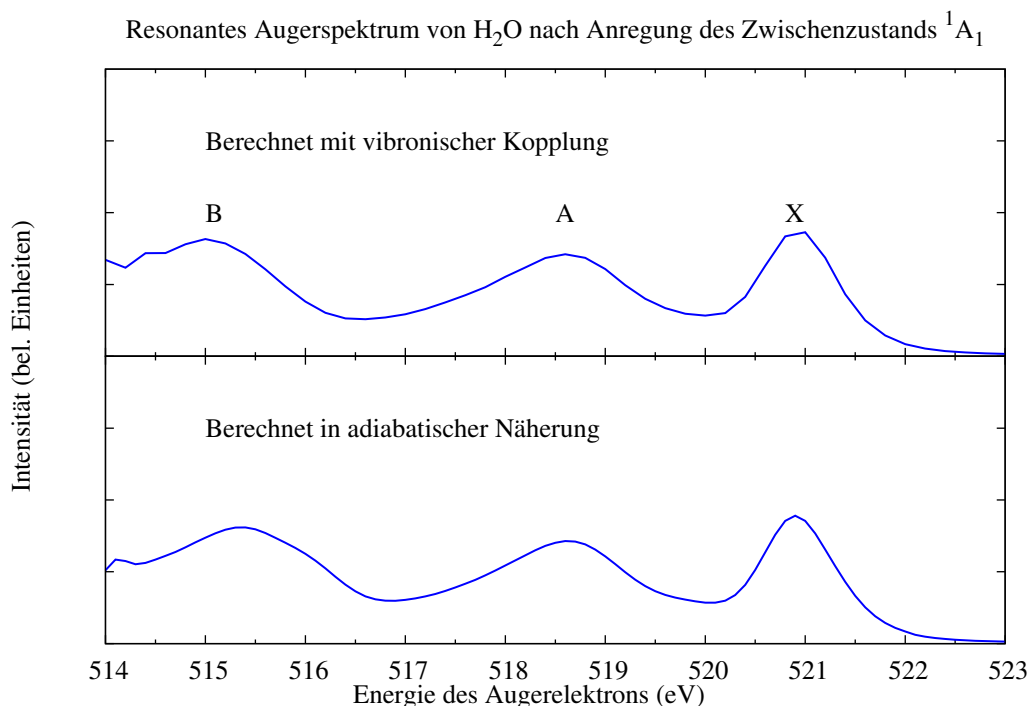


Abbildung 2.30: Simuliertes resonantes Augerspektrum von H₂O nach Breitbandanregung des Zwischenzustands ¹A₁. Vibronische Kopplungseffekte sind hier nicht festzustellen.

2.3.6 Effekte der vibronischen Kopplung

In den vorangegangenen Abschnitten wurden verschiedene resonante Augerspektren vorgestellt, die in der adiabatischen Näherung, d. h. ohne Berücksichtigung der vibronischen Kopplung, simuliert worden waren.

Abbildung 2.30 zeigt einen Vergleich resonanter Augerspektren mit und ohne Berücksichtigung der vibronischen Kopplung nach Breitbandanregung des Zwischenzustands ¹A₁. Es sind keine wesentlichen Unterschiede zwischen beiden Methoden festzustellen, so daß davon ausgegangen werden kann, daß die Effekte vibronischer Kopplung auf der Ebene der Bänderpositionen keine Rolle spielen.

Allerdings zeigten bereits die entsprechenden Vergleiche anhand des Photoelektronenspektrums (Abb. 2.1), daß nur durch die Verwendung der diabatischen Potentialmatrix (1.68) die Kerndynamik im Kation korrekt simuliert werden kann. Desgleichen erschien die Qualität der mit den diabatisierten Potentialflächen simulierten resonanten Augerspektren höher. Um die Auswirkungen der vibronischen Kopplung auf das resonante Augerspektrum von H₂O eingehender zu untersuchen, werden in den nun folgenden Abschnitten die einzelnen Bänder separat behandelt. Es werden nurmehr Schmalband-

spektren zur Diskussion herangezogen, da diese eine gut aufgelöste Linienstruktur besitzen.

X-Band

Der Vergleich der Spektren mit und ohne Berücksichtigung der vibronischen Kopplung (z. B. in Abb. 2.20) zeigt, daß im X-Band der resonanten Augerspektren keine Effekte der vibronischen Kopplung beobachtbar sind. Dies kann durch die geringe Anregung der Biegeschwingung im X-Zustand erklärt werden. Bei größerer Anregung als hier zu beobachten ist, würde die Renner-Teller-Kopplung an den A-Zustand zu einer Verschiebung der Schwingungslinien führen. Hohe Schwingungsanregung besteht jedoch nur in der symmetrischen Streckeschwingung, deren Kopplung an den A-Zustand vernachlässigbar ist. Die *K*-Struktur des X-Bandes, die im Photoelektronenspektrum in Abb. 2.3 beobachtbar war, ist hier nicht festzustellen. Diese Struktur wird im resonanten Augerspektrum durch die wesentlich höhere Linienbreite überdeckt.

A-Band

Im A-Band des Photoelektronenspektrums von H₂O konnte im Experiment wegen der hohen spektralen Auflösung die Renner-Teller-Aufspaltung der Linien der Biegeschwingung festgestellt werden. In Abschnitt 2.1.2 wurde die $\Sigma - \Delta$ -Aufspaltung mit 9,6 meV angegeben und die $\Pi - \Phi$ -Aufspaltung mit 35 meV.

Wendet man sich dem resonanten Augerspektrum zu, konnte in den Spektren zur Pulsdauer $t_p = 40$ fs die Renner-Teller-Aufspaltung nicht beobachtet werden, wenngleich die Simulation mit Berücksichtigung der vibronischen Kopplung genauer erschien, wie etwa in Abb. 2.20. Dies liegt an der Variation des Parameters *K* für den Gesamtdrehimpuls, wodurch die Linien der Biegeschwingung sowohl mit geraden als auch ungeraden Quantenzahlen ν_2 simuliert werden können.

Insbesondere bei größerer spektraler Auflösung und Anregung des Zwischenzustands ¹B₂ ließ sich die Simulation des resonanten Augerspektrums basierend auf den diabatisierten Potentialflächen sehr gut mit dem experimentellen Spektrum vergleichen, vgl. Abb. 2.24.

Um die Genauigkeit der Simulation zu erhöhen, wurde ein kleiner Ausschnitt aus dem A-Band, gezeigt in Abb. 2.31, erneut berechnet. Dabei wurden nun auch höhere Werte von *K* berücksichtigt (bis $K = 3$). Für eine bessere spektrale Auflösung wurde die kinetische Energie des Augerelektrons, die ein Parameter in den Bewegungsgleichungen

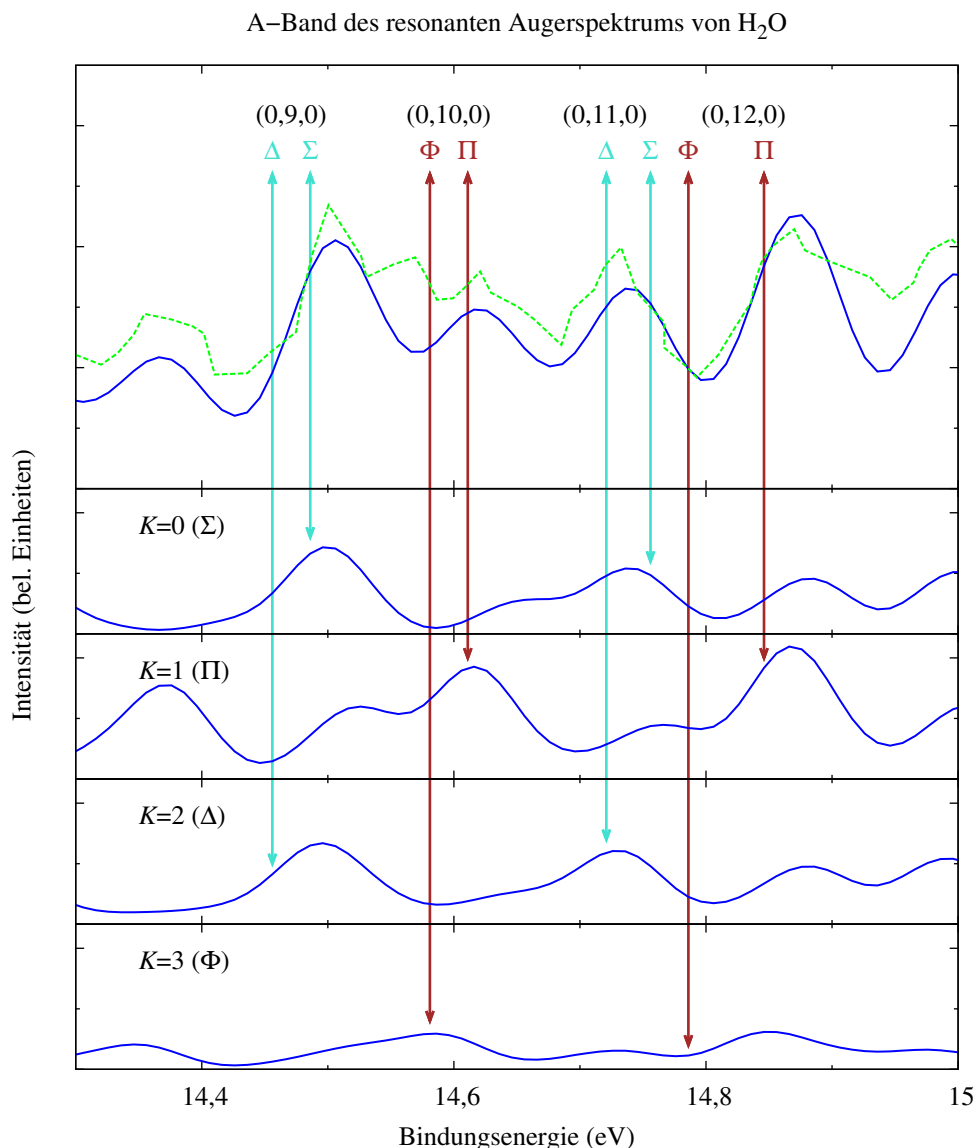


Abbildung 2.31: A-Band des resonanten Augerspektrums von H₂O nach Anregung des Zwischenzustands ¹B₂. Im oberen Teil sind experimentelles [17] (grüne, gestrichelte Linie) und simuliertes Spektrum (blaue, durchgezogene Linie) zusammen dargestellt, letzteres ist die gewichtete Summe der vier separat gezeigten Spektren. Es können sowohl die Linien der Biegeschwingung mit geraden und ungeraden Schwingungsquantenzahlen als auch die Renner-Teller-Aufspaltung (Σ - Δ und Π - Φ) dieser Schwingungseigenzustände beobachtet werden. Die Ermittlung der Pfeilpositionen ist im Text erläutert.

der Kerne ist, in Schritten von 10 meV anstatt wie bisher um 50 meV erhöht.

Für die Abbildung wurde das simulierte Spektrum energetisch um 30 meV zu nied-

rigeren Bindungsenergien verschoben, was die Übereinstimmung mit dem Experiment verbesserte. Wie bereits erwähnt, liegt die Genauigkeit der energetischen Positionen der Potentialflächen im Bereich einiger Zehntel eV, so daß die Verschiebung - auch bei Berücksichtigung der vibronischen Kopplung - gerechtfertigt erscheint.

Die Linien der gerade und ungerade numerierten Schwingungseigenzustände können unschwer identifiziert werden. Da sich das A-Band zum Teil mit dem X-Band überlappt, das ebenfalls eine Linienstruktur besitzt (siehe Abb. 2.24 unten) entsprechen die Peaks in den Spektren nicht immer exakt den Eigenzuständen $(0, \nu_2, 0)$. Sie könnten auch auf die Schwingungsanregung im X-Zustand zurückzuführen sein oder auf die Eigenzustände $(1, \nu_2, 0)$ des A-Zustands. Daher wurden die Zustandsbezeichnungen mit Hilfe der Überlappungsmethode vorgenommen.

In Tab. 2.9 sind die beteiligten Schwingungseigenzustände des A-Bandes im Energiebereich von Abb. 2.31 vermerkt. Dabei wurden die unverschobenen Energiewerte verwendet, um die Positionen der Maxima besser mit den Werten aus Tab. 2.2 vergleichen zu können, der Analyse des Photoelektronenspektrums. Die letztgenannten Werte wurden stets dem kleineren Wert von k zugeordnet, da wegen der niedrigeren Temperatur bei der Messung des Photoelektronenspektrums der spektrale Beitrag des jeweils größeren Werts von k vernachlässigbar ist (siehe dazu die Boltzmannfaktoren in Tab. 1.5).

Da für jeden Wert von K wegen des Zusammenhangs $k = K \pm 1$ zwei Werte von k existieren, mit denen je ein Spektrum berechnet wird, gibt es auch (außer bei $K=0$) zwei Energiewerte für jeden Wert von K . Für die Zustandsbezeichnung in Abb. 2.31 wurde stets der Mittelwert der Energien verwendet.

Vergleicht man die energetische Lage der Eigenzustände $(0, \nu_2, 0)$ in der Abb. 2.31 mit den entsprechenden aus dem Photoelektronenspektrum, so ergeben sich geringe Abweichungen voneinander. Diese Energieunterschiede in der Größenordnung von etwa 20 meV lassen sich im resonanten Augerspektrum auf eine geringe Dissipation der Anregungsenergie durch die Kernbewegung im rumpfangeregten Zustand zurückführen. Obwohl die Strahlung auf das Absorptionsmaximum des Zwischenzustands 1B_2 eingestellt ist und sehr schmalbandig ist, besteht auch noch eine gewisse Wahrscheinlichkeit zur Anregung in das Dissoziationskontinuum. Da durch die Dissoziation ein Teil der Anregungsenergie in die Relativbewegung der Fragmente übergeht, wird die kinetische Energie des Augerelektrons gegenüber dem Zerfall aus dem intakten Molekül verschoben, was in der Summe zu der beobachteten Energiedifferenz führen kann.

Tabelle 2.9: Beiträge der wichtigsten Schwingungseigenzustände zur Kernbewegung im resonanten Augerspektrum von H₂O nach Schmalbandanregung ($t_P = 80$ fs) des Zwischenzustands ¹B₂. Der Energiebereich ist derselbe wie in Abb. 2.31. Festgehalten sind die Bindungsenergien (E_B), an denen die Überlappungsintegrale maximal sind und der jeweilige Wert des Maximums. Zusätzlich wurden zum Vergleich in die letzten Spalte die Bindungsenergien aus Tab. 2.2 übertragen.

Eigenzustand	K	k	E_B (eV)	Überlappung	E_B (eV) aus Tab. 2.2
(0,7,0)	Σ	± 1	14,28	0,917	14,28
		1	14,29	0,672	14,28
	Δ	3	14,27	0,599	–
(0,8,0)	Π	0	14,43	0,964	14,40
		2	14,41	0,970	–
	Φ	2	14,42	0,726	14,39
		4	14,36	0,775	–
(1,5,0)	Σ	± 1	14,43	0,873	14,45
		1	14,40	0,190	14,42
	Δ	3	14,36	0,179	–
(0,9,0)	Σ	± 1	14,51	0,723	14,52
		1	14,50	0,795	14,51
	Δ	3	14,46	0,805	–
(1,6,0)	Π	0	14,58	0,333	14,57
		2	14,55	0,321	–
	Φ	2	14,46	0,504	–
		4	14,40	0,442	–
(0,10,0)	Π	0	14,65	0,953	14,64
		2	14,62	0,956	–
	Φ	2	14,64	0,925	14,62
		4	14,57	0,927	–
(1,7,0)	Σ	± 1	14,65	0,803	14,68
		1	14,67	0,448	14,67
	Δ	3	14,63	0,492	–

Eigenzustand	K	k	E_B (eV)	Überlappung	E_B (eV) aus Tab. 2.2
(0,11,0)	Σ	± 1	14,78	0,972	14,76
	Δ	1	14,77	0,899	14,76
		3	14,72	0,907	–
(1,8,0)	Π	0	14,80	0,945	14,80
		2	14,77	0,938	–
	Φ	2	14,78	0,683	–
		4	14,72	0,701	–
(0,12,0)	Π	0	14,88	0,721	14,89
		2	14,86	0,719	–
	Φ	2	14,84	0,832	14,86
		4	14,78	0,839	–
(1,9,0)	Σ	± 1	14,93	0,692	14,91
	Δ	1	14,89	0,621	14,90
		3	14,85	0,627	–
(0,13,0)	Σ	± 1	14,99	0,889	15,01
	Δ	1	15,00	0,665	15,01
		3	14,96	0,641	–

B-Band

Am markantesten weichen die simulierten Spektren voneinander im B-Band ab. Im adiabatischen Spektrum erscheint eine ausgeprägte Schwingungsstruktur, wohingegen im diabatischen Spektrum das B-Band eher breit und unstrukturiert erscheint, in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Dieser Effekt wurde bereits bei der Diskussion des Photoelektronenspektrums diskutiert. Als entscheidender Schritt hatte sich herausgestellt, für die Simulation des B-Bandes die diabatischen Diagonalelemente D_{11} und D_{22} anstatt der adiabatischen Potentialflächen zu verwenden, auch ohne das diabatische Kopplungselement D_{12} . Die adiabatischen und diabatischen Potentialflächen unterscheiden sich in ihrer Form signifikant im Bereich der Gleichgewichtsgeometrie des B-Zustands. Dies bedingt weitreichende Unterschiede in den möglichen Schwingungsanregungen des B-Zustands, die sich auf die spektrale Intensität auswirken. In Abb. 2.5 wurde dies bereits veranschaulicht.

Durch das Kopplungselement wird zusätzlich ein Besetzungsaustausch zwischen den diabatischen Zuständen D_{11} und D_{22} bewirkt, wie durch Abb. 2.32 veranschaulicht wird. Die Abbildung zeigt die Besetzungen der beiden diabatischen Zustände bei einer

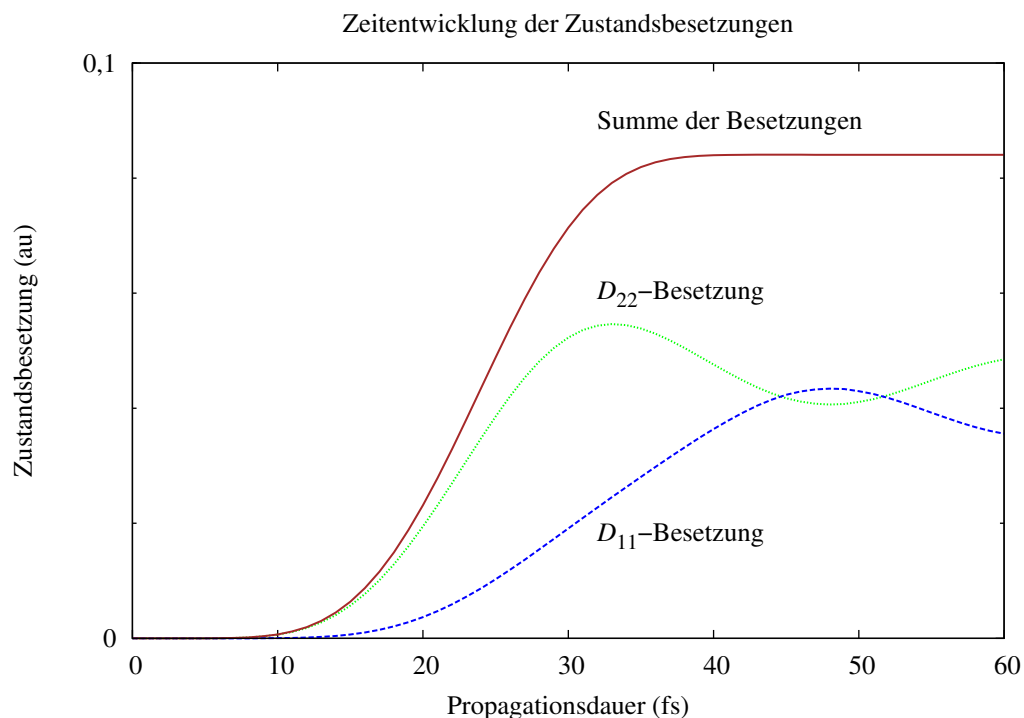


Abbildung 2.32: Besetzungen der diabatischen Zustände D_{11} und D_{22} bei einer Energie des Augerelektrons von $E = 515,10$ eV. Die Summe der beiden Beiträge verläuft ab 40 fs konstant, während ein interner Besetzungsaustausch bis 60 fs und darüberhinaus stattfindet. Dieses Verhalten ist verknüpft mit der Form und Lage der beteiligten Potentialflächen, vgl. Abb. 2.33.

Energie des Augerelektrons von $E = 515,10$ eV. Diese Energie entspricht der Bindungsenergie von 18,7 eV, bei der im B-Band ein Peak auftritt, vgl. Abb. 2.20. Zu Beginn ist nur der Zustand D_{22} merklich besetzt. Nach etwa 8 fs wird auch der Zustand D_{11} besetzt. Im oberen Zustand ist das Maximum bei etwa 30 fs erreicht und Oszillationen in den Besetzungen beginnen. Die Summe der beiden Beiträge bleibt jedoch ab 40 fs konstant, da der Augerzerfall dann weitestgehend abgeklungen ist.

Ein Blick auf die beteiligten Potentialflächen ist lohnenswert. In Abb. 2.33 sind sie im Schnitt bei $r_1 = 1,8 a_0$ und $\theta = 105^\circ$ gezeigt. Die kationischen Potentialkurven wurden um die Energie des Augerelektrons von $E = 515,10$ eV verschoben. Diese Verschiebung ist in der Matrix (1.69) enthalten.

Der Zerfall findet zunächst vorzugsweise in den D_{22} -Zustand statt, da sich die Kurven des rumpfangeregten Zustands und des D_{22} -Zustands bei etwa $2,0 a_0$ berühren. Erst wenn sich die Kernwellenfunktion im Zwischenzustand bis etwa $3,0 a_0$ ausgebreitet hat, kann der Zerfall auch mit stärkerem Anteil in den D_{11} -Zustand erfolgen. Zusätzlich sind

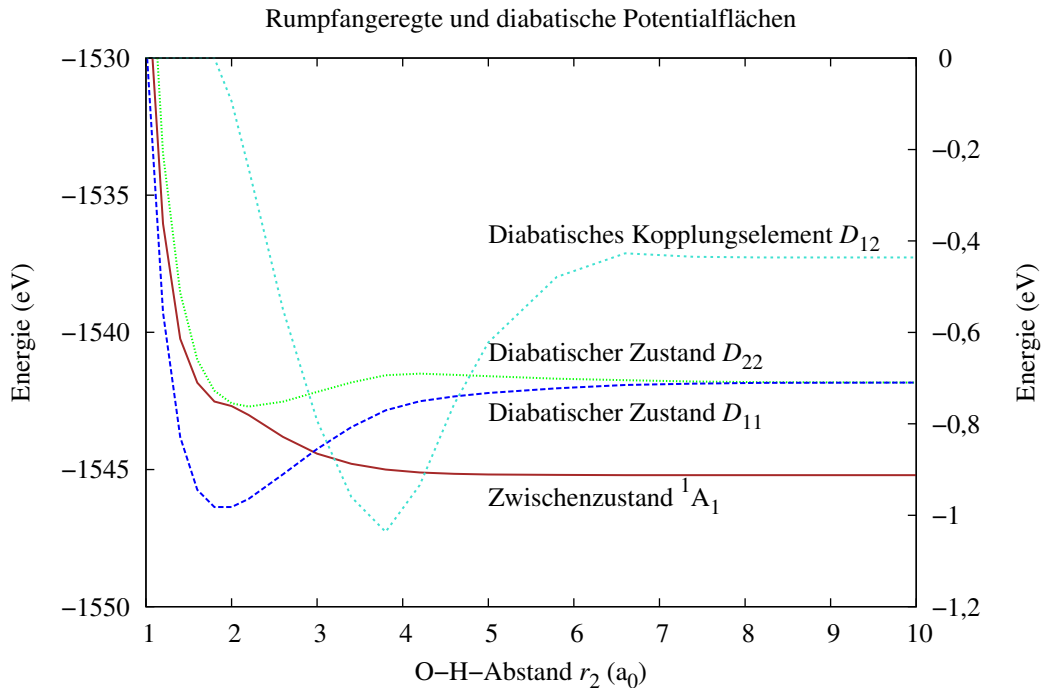


Abbildung 2.33: Schnitt durch die diabatischen und rumpfangeregten Potentialflächen bei dem O-H-Abstand von $r_1 = 1,8 a_0$ und dem Bindungswinkel $\theta = 105^\circ$. Die Kurven der diabatischen Zustände D_{11} und D_{22} sind um die Elektronenenergie von $515,10 eV$ verschoben, die im Text erwähnt wurde. Die rechte Energieskala bezieht sich nur auf das diabatische Kopplungselement D_{12} . Zunächst berührt die Kurve des rumpfangeregten Zustands die Kurve des D_{22} -Zustands bei $2,0 a_0$ und schneidet bei etwa $3,0 a_0$ die Kurve des D_{11} -Zustands. Die zugehörigen Besetzungen der diabatischen Zustände sind in Abb. 2.32 gezeigt.

die beiden diabatischen Zustände auch durch das Kopplungselement D_{12} gekoppelt, das in Abb. 2.33 ebenfalls dargestellt ist und dessen Energien an der rechten Ordinate abzulesen sind. Die Kopplung bewirkt die Oszillationen der Besetzung, die in Abb. 2.32 zu erkennen sind. Dies verringert die Stabilisation der Anregung von Schwingungseigenzuständen und damit den Aufbau einer stabilen spektralen Linie. Insgesamt geht somit durch die diabatische Kopplung die Schwingungsstruktur im B-Band weiter zurück.

Fragmentband

Für die Simulation des Fragmentbandes im resonanten Augerspektrum von Wasser genügt die adiabatische Näherung, wie aus Abb. 2.34 hervorgeht. Der Zwischenzustand 1A_1 wurde dabei bei einer Pulsdauer von $t_P = 40 fs$ angeregt. Gezeigt ist in

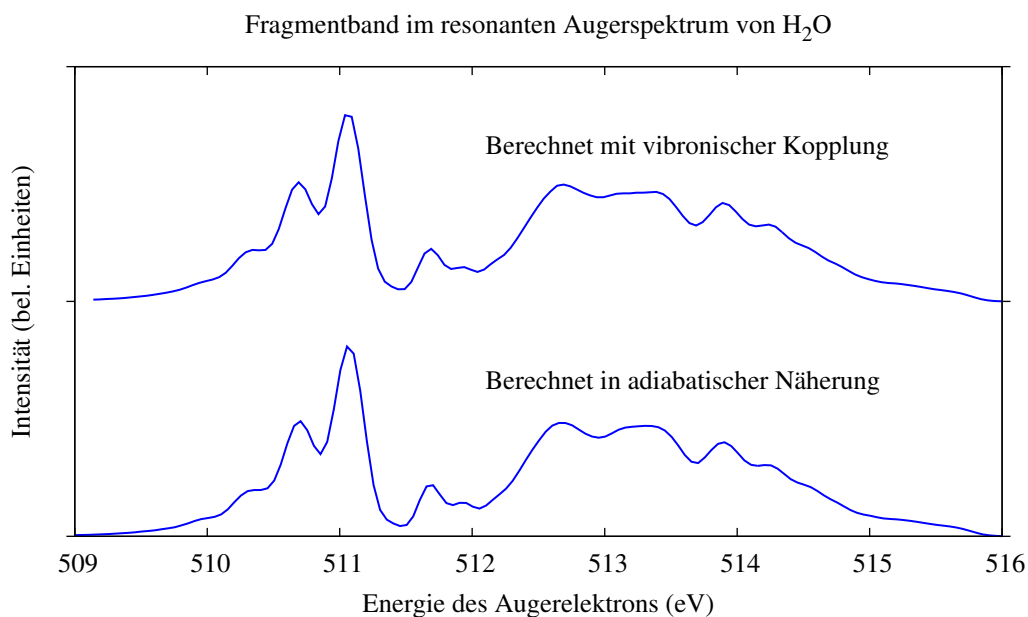


Abbildung 2.34: Simulierte resonante Augerspektren von H₂O nach Anregung des Zwischenzustands 1A_1 bei einer Pulsdauer von $t_P = 40$ fs. Gezeigt ist der Energiebereich, in dem vor allem Augerzerfall nach Dissoziation des Moleküls stattfindet. Da die Spektren sehr gut übereinstimmen, scheinen hier vibronische Kopplungseffekte unbedeutend zu sein.

der Abbildung nur der Quantenfluß ins CAP, durch den das Fragmentband gemäß der Erläuterung in Abschnitt 2.3.5 identifiziert werden kann. Ein Vergleich mit dem Experiment ist in diesem spektralen Bereich leider nicht möglich, siehe Abb. 2.29.

Der Vergleich der beiden simulierten Spektren miteinander zeigt keine wesentlichen Unterschiede. Eine mögliche Erklärung für die Übereinstimmung der Spektren mit und ohne Berücksichtigung vibronischer Kopplungen könnte darin liegen, daß der Augerzerfall nach Dissoziation im zweiatomigen OH-Fragment stattfindet. Im allgemeinen treten vibronische Kopplungen in zweiatomigen Molekülen mit geringerer Wahrscheinlichkeit auf als bei mehratomigen Molekülen, da bei nur einer Kernkoordinate die Bedingungen für Entartungen elektronischer Zustände schwer zu erfüllen sind [41].

Die Vorstellung der numerischen Resultate für die Quantendynamik in H₂O ist damit abgeschlossen. Nachdem zunächst gezeigt wurde, wie die Kerndynamik nach Photoionisation verläuft, stand daraufhin die Kerndynamik in den rumpfangeregten Zuständen im Mittelpunkt. Beides geschah, um die Präsentation des wichtigsten Ergebnisses vorzubereiten, das resonante Augerspektrum von H₂O. Die gezeigten Resultate bilden die Grundlage für die Diskussion, die sich im folgenden Kapitel anschließt.

Kapitel 3

Diskussion und Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde der resonante Augerprozeß im Wassermolekül theoretisch untersucht. Bereits in der Einleitung wurde dargelegt, daß der Kerndynamik im Molekül die entscheidene Rolle bei der Untersuchung und für das Verständnis des gesamten Prozesses zukommt. Die Bewegungen der Atomkerne begleiten auf ähnlicher Zeitskala die Rumpfanregung des Moleküls und den Zerfall in den stabilen kationischen Endzustand. Daher wird die Energie der Augerelektronen von dem Verlauf der Kerndynamik wesentlich beeinflußt und im resonanten Augerspektrum spiegeln sich sowohl die Kerndynamik im rumpfangeregten Zwischenzustand als auch die Kerndynamik des kationischen Endzustands wider. Experimentell wird eine kompliziert erscheinende Linienstruktur im resonanten Augerspektrum beobachtet, deren theoretische Aufklärung ein wesentliches Ziel dieser Arbeit war.

Diese Arbeit baut entscheidend auf zwei Vorarbeiten auf. Erstens erfordern die erwähnten Bedingungen eine Beschreibung des resonanten Augerprozesses auf fundamentaler Ebene, die möglichen Interferenzeffekten Rechnung trägt. Daher mußten quantenmechanische Bewegungsgleichungen für die Kerne aufgestellt werden. Dafür wurden in dieser Arbeit im wesentlichen die Ergebnisse aus [4] verwendet, in der Simulationen des resonanten Augerprozesses in N_2 und O_2 durchgeführt wurden und der Zusammenhang zwischen der Kerndynamik und der Konkurrenz von Rumpfanregung und Augerzerfall bereits klar aufgedeckt und interpretiert wurde. Auf dem Gebiet der Modellbildung lagen somit bereits alle nötigen Erkenntnisse vor.

Größere Komplexität in der Simulation der Kerndynamik in dieser Arbeit resultiert daraus, daß im Wassermolekül drei Freiheitsgrade für die Kernbewegung existieren. Im Gegensatz dazu verlief bei den in der Einleitung erwähnten quantendynamischen Simulationen die Kerndynamik in nur einem Freiheitsgrad, da dort nur zweiatomige

Moleküle betrachtet wurden.

Bildlich gesprochen, bewegen sich die Kerne auf den Potentialflächen der verschiedenen elektronischen Zustände. Während zuvor eindimensionale und dadurch anschaulichere Potentialkurven genügten, die unter Umständen auch als Modellpotentiale, wie z. B. Morsepotentiale, angesetzt werden konnten, mußten nun dreidimensionale Potentialflächen bereitgestellt werden. Für diese Arbeit wurden die ersten beiden rumpfangerregten Zustände von H_2O ($^1\text{A}_1$ und $^1\text{B}_2$) benötigt, außerdem die drei energetisch niedrigsten kationischen Koopmans-Zustände X $^2\text{B}_1$, A $^2\text{A}_1$ und B $^2\text{B}_2$. Zu diesem Zweck wurden als zweite Vorarbeit von Martin Jungen umfangreiche quantenchemische Rechnungen durchgeführt, um diese Potentialflächen über einen weiten Koordinatenbereich zu generieren. Die Potentialfläche des Grundzustands wurde der Literatur entnommen.

Er verwendete für die quantenchemischen Berechnungen zunächst eine MRCI-Methode (*multi-reference configuration interaction*) und danach CEPA (*coupled electron pair approach*). Letzteres führte bei den Potentialflächen des Kations zu genaueren Ergebnissen als der Einsatz von MRCI, während die Qualität der Potentialflächen der rumpfangerregten Zustände wegen Konvergenzschwierigkeiten der CEPA-Methode nicht verbessert werden konnte, daher wurden hier weiterhin die MRCI-Potentialflächen verwendet.

Die quantenchemischen Vorarbeiten waren bereits vor Beginn dieser Arbeit begonnen worden und wurden auch noch während der Anfertigung dieser Arbeit fortgesetzt. Somit flossen in die erneute Berechnung der Potentialflächen mit CEPA bereits gewonnene Erkenntnisse über die Kerndynamik im Wassermolekül mit ein, was die Testphase der Potentialflächen erleichterte. Die erneute Berechnung des Photoelektronenspektrums von H_2O mittels der CEPA-Potentialflächen erforderte nur einen relativ geringen zusätzlichen Zeitaufwand, daher wurden hier ausschließlich die neuen Ergebnisse präsentiert. Die Simulationen des resonanten Augerspektrums, die bereits mit den MRCI-Potentialflächen durchgeführt worden waren, wurden hingegen nur teilweise wiederholt. Dies lag zum einen daran, daß diese Berechnungen einen relativ hohen Zeitaufwand erforderten, zum anderen wirkten sich die Unterschiede in den zwei verschiedenen Sätzen von Potentialflächen nicht wesentlich auf das resonante Augerspektrum aus. Daher wurden in Abschnitt 2.3 die simulierten resonanten Augerspektren auch dann miteinander verglichen, wenn sie auf unterschiedlichen quantenchemischen Methoden beruhen.

Zusammenfassend wird festgestellt, daß schon für ein scheinbar einfaches Molekül wie H_2O die Beschaffung der notwendigen quantenchemischen Eingangsdaten eine umfangreiche und komplexe Aufgabe darstellt. Größere Moleküle erfordern möglicherweise des-

wegen Einschränkungen bei der Koordinatenauswahl, um die Zahl der zu berechnenden Energiewerte im Rahmen der numerischen Möglichkeiten zu halten.

Zur Lösung der gekoppelten Bewegungsgleichungen der Kerne mußte eine geeignete numerische Methode gewählt werden. Einerseits wird von ihr hohe Genauigkeit verlangt, da beträchtliche Korrelationen zwischen den drei Freiheitsgraden der Kernbewegung erwartet wurden, andererseits ist eine hohe Effizienz erforderlich, da für ein einzelnes Spektrum mehrere hundert separate Rechnungen durchzuführen sind. Diese Anforderungen erfüllt MCTDH (*multiconfiguration time-dependent Hartree*) bestens, das hier in Heidelberg in den letzten zwei Jahrzehnten konzipiert, entwickelt und zur Reife gebracht wurde. Im MCTDH-Programmpaket sind Anwendungen zur Analyse der numerischen Ergebnisse bereits enthalten, so daß die gewonnenen numerischen Daten problemlos auf vielfältige Weise ausgewertet werden konnten.

Ein umfangreicher und zeitlich aufwendiger Arbeitsschritt war erforderlich, um die vibronische Kopplung der drei kationischen Zustände in die Bewegungsgleichungen der Kerne zu integrieren. Dazu diente eine Diabatisierung der kationischen Potentialflächen, die in Abschnitt 1.3 ausführlich dargestellt wurde. Die drei kationischen Zustände wurden nicht in einem Schritt diabatisiert, sondern es wurden zunächst die zwei Zustände der konischen Durchschneidung (A und B) diabatisiert und darauf die zwei Zustände des Renner-Teller-Systems (X und A). Anhand des Photoelektronenspektrums, das in Abschnitt 2.1 präsentiert wurde, zeigte sich, daß die so gewonnene diabatische Potentialmatrix für eine korrekte Simulation der Kerndynamik im Kation geeignet ist. Die Diabatisierung und numerische Resultate für das Photoelektronenspektrum waren auch Gegenstand der Arbeit [52]. Insbesondere wurde dabei deutlich, daß ohne Berücksichtigung der vibronischen Kopplung das simulierte Photoelektronenspektrum nur wenig mit dem experimentellen Spektrum übereinstimmt.

Die Diabatisierung erfolgte, nachdem erste Resultate für das resonante Augerspektrum in der Veröffentlichung [47] präsentiert worden waren. Diese beruhen noch auf der adiabatischen Näherung, also der Vernachlässigung vibronischer Kopplung, da dort der Fokus vor allem auf einem allgemeinen Verständnis der Zerfallsdynamik im Wassermolekül lag. In der Arbeit [54] wurde dann insbesondere auf die Effekte vibronischer Kopplung im resonanten Augerspektrum von H_2O und die Neuberechnung der kationischen Potentialflächen mit CEPA eingegangen.

Somit werden die Resultate der numerischen Berechnungen, die in Kapitel 2 vorgestellt wurden, nun hinsichtlich der beiden folgenden, wesentlichen Aspekte diskutiert. Zum einen wird auf die Einflüsse der Kerndynamik im rumpfangeregten Zustand, dem Zwischenzustand des resonanten Augerprozesses, eingegangen, zum anderen wird die

Auswirkung der vibronischen Kopplung der kationischen Zustände im resonanten Augerspektrum erörtert. Wie zu Beginn von Kapitel 2 erwähnt, treten nach Photoionisation des Grundzustands dieselben kationischen Endzustände auf wie im resonanten Augerprozeß. Grund- und Endzustand des Photoionisationsprozesses sind folglich dieselben wie im resonanten Augerprozeß, daher kann das Photoelektronenspektrum zum Vergleich herangezogen werden, um Einflüsse des Zwischenzustands auf das resonante Augerspektrum zu verdeutlichen.

Der Vergleich der Abb. 2.1 mit den Abbn. 2.20 oder 2.21 zeigt, daß die Linienbreite und Bänderausdehnung im resonanten Augerspektrum größer ist als bei direktem Übergang aus dem Grund- in den Endzustand im Photoelektronenspektrum. Die Bänderausdehnung ist dabei am größten, wenn der repulsive Zwischenzustand 1A_1 angeregt wurde. Bereits in der Arbeit [20] wurde die stärkere Schwingungsanregung im X- und B-Band im Vergleich zum Photoelektronenspektrum beobachtet, in der Arbeit [19] wurde daneben v. a. die hohe Anregung der symmetrischen Streckschwingung im X-Band erwähnt, die sich auch in der Simulation zeigt und dort genauer über die Überlappungsmethode untersucht wurde, bei der die Kernwellenfunktionen mit Schwingungseigenfunktionen quantenmechanisch überlappt werden (vgl. Abschnitt 1.5.2). Qualitativ ist dies in den genannten Abbildungen jeweils im unteren Bereich zu sehen, wo die einzelnen Bänder separat gezeigt sind. Linien der Biegeschwingung im X-Band wurden in [19] ebenfalls festgestellt. In der Simulation traten diese Linien erst hervor, wenn eine Pulsdauer von $t_P \geq 60$ fs gewählt wurde, während für die Abbn. 2.20 und 2.21 die Pulsdauer $t_P = 40$ fs betrug, um eine vergleichbare spektrale Linienbreite wie im Experiment zu erzielen. Im A-Band wurde die Linienstruktur experimentell im wesentlichen auf die Anregung der Biegeschwingung im Kation zurückgeführt [17]. Dies wurde durch die Simulation bestätigt, außerdem konnten durch die Analyse der Kernwellenfunktion im Endzustand auch die schwächeren Anteile der Anregung der Streckschwingung aufgefunden werden. Im B-Band wurde experimentell eine stark gemischte Modenanregung gefunden [17, 22]. Auch in dieser Arbeit ergab die Analyse der Schwingungsanregung, daß im B-Band symmetrische Streckschwingung und Biegeschwingung gemischt sind.

In Abschnitt 2.3.2 wurde die Abhängigkeit der Linienbreite des resonanten Augerspektrums untersucht. In Einklang mit der Literatur (vgl. [2, 91]) ergab sich, daß oberhalb einer gewissen Pulsdauer die Linienbreite unabhängig von der Zerfallsbreite des Zwischenzustands ist. Mit genügend langen Pulsen ließe sich somit theoretisch eine ähnliche Auflösung wie im Photoelektronenspektrum erreichen. Allerdings ist im Experiment die Linienbreite des resonanten Augerspektrums auch der Auflösungsfähigkeit des Spektrometers geschuldet, da die kinetische Energie eines Augerelektrons wesentlich höher

ist als die kinetische Energie eines Photoelektrons.

Die Überlappung der einzelnen Zerfallsbänder ist jedoch weitestgehend unabhängig von der Pulsdauer, sieht man vom Grenzfall der Breitbandanregung ab (vgl. Abbn. 2.13 und 2.14). Einflüsse der Kerndynamik im rumpfangeregten Zustand werden somit hauptsächlich über die Form und Ausdehnung der Bänder festgestellt.

Abhängig von der Anregungsenergie können unterschiedliche Zwischenzustände ausgewählt werden. Experimentell wurde bereits gefunden, daß der erste rumpfangeregte Zustand 1A_1 repulsiv ist (vgl. z. B. [23]), während im zweiten rumpfangeregten Zustand 1B_2 Schwingungseigenzustände existieren, die je nach der genauen Wahl der Anregungsenergie unterschiedlich stark besetzt werden können [28, 29]. Dies wurde durch die Simulation des Photoabsorptionsspektrums in Abschnitt 2.2 bestätigt und anhand der Wellenpakete im Zwischenzustand und der Überlappungsmethode veranschaulicht und quantifiziert. Wegen der endlichen Lebensdauer des rumpfangeregten Zustands kann jedoch keiner der Schwingungseigenzustände im Zustand 1B_2 ausschließlich besetzt werden.

In der experimentellen Arbeit [19] wurde die Erkenntnis gewonnen, daß nach Anregung des Zustands 1A_1 das A-Band hohe Intensität erhält, nach Anregung des Zustands 1B_2 jedoch in stärkerem Ausmaß das B-Band erscheint. In der in dieser Arbeit gewählten Beschreibung des resonanten Augerprozesses wurden diese Unterschiede mit dem Matrixelement $\hat{\gamma}_f$, Gl. (1.16), in Verbindung gebracht, das sowohl vom Zwischenzustand wie auch vom Endzustand abhängt, aber hier nicht explizit berechnet wurde. Stattdessen wurden die in der adiabatischen Näherung berechneten Spektren nachträglich aus dem Vergleich mit dem Experiment unterschiedlich gewichtet.

Eine weiterer Effekt, der auf die Auswahl des Zwischenzustands zurückzuführen ist, wurde in dieser Arbeit durch die Analyse der Kernwellenfunktion im Kation aufgedeckt. Nach Anregung des Zustands 1A_1 verläuft die Kernbewegung im X-Zustand des Kations bei den Maxima der Intensität im X-Band überwiegend in den Eigenzuständen $(\nu_1, 0, 0)$, während nach Anregung des Zustands 1B_2 bei den gleichen Bindungsenergien des Augerelektrons mit größerem Anteil die Eigenzustände $(\nu_1 - 1, 0, 1)$ auftreten, die Kerndynamik enthält in diesem Fall also auch asymmetrische Anteile. Im Spektrum selbst ließen sich diese Unterschiede jedoch nicht ausmachen, dies gelang nur mit Hilfe der Überlappungsmethode, siehe Abb. 2.22.

Weitere Effekte treten in den resonanten Augerspektren auf, wenn die Anregungsenergie verstimmt wird. Wie bereits in [24], wurde auch hier die Dispersion der Linien im resonanten Augerspektrum untersucht. In der genannten Arbeit wurde zum Teil nicht-

lineare Dispersion mit der Anregungsenergie festgestellt, während in der Simulation die Linien jedes Schwingungseigenzustands des H_2O^+ -Kations aufgrund der Energieerhaltung stets linear dispergieren. Da die spektrale Auflösung im genannten Experiment nicht so hoch war wie in der Simulation, ist die nichtlineare Dispersion wohl auf die Verschiebung der Einhüllenden der Linien, also eines gesamten Bandes, zurückzuführen.

In der Arbeit [22] wurde experimentell mit höherer spektraler Auflösung gemessen und das B-Band nach Anregung des Zwischenzustands $^1\text{B}_2$ mit berechneten Schwingungseigenzuständen untersucht. Dabei wurde eine Zunahme der Schwingungsanregung im Kation mit zunehmender Anregungsenergie festgestellt. In dieser Arbeit wurden diese resonanten Augerspektren mit Berücksichtigung der vibronischen Kopplung berechnet, vgl. Abb. 2.27, die Schwingungsanregung jedoch allein mit Hilfe der Eigenzustände der Potentialfläche D_{22} untersucht, da für das gekoppelte System keine Eigenzustände im Energiebereich des B-Bandes mehr berechnet werden konnten.

Wie in der experimentellen Arbeit wurde auch hier bei höheren Anregungsenergien eine Verschiebung des B-Bandes zu niedrigeren kinetischen Energien, d. h. höheren Bindungsenergien, festgestellt. Die Analyse der Kernbewegung zeigte, daß mit höheren Anregungsenergien am jeweiligen Maximum der spektralen Intensität auch die beteiligten Schwingungseigenzustände des Kations zu höheren Bindungsenergien verschoben sind, was die scheinbare nichtlineare Dispersion der Bänder erklären kann. Ebenfalls sind, wie oben bereits angedeutet, an der Kernwellenfunktion des Zwischenzustands tendenziell höher angeregte Eigenzustände beteiligt, wenn die Anregungsenergie erhöht wird. Die genannte Arbeit [22] interpretiert diese Beobachtungen als Beeinflußung der Kerndynamik im Kation über den Verlauf des resonanten Augerprozesses. In der Möglichkeit dieser Beeinflußung liegt der hauptsächliche Unterschied zur direkten Photoionisation, bei der über den Anregungsprozeß nur wenig Einfluß auf die Kernbewegung im Endzustand ausgeübt werden kann.

Eine weitere, fundamentale Auswirkung der Rumpfanregung auf die Kerndynamik im Wassermolekül zeigt sich in der Möglichkeit zur Dissoziation von H_2O . Diese wurde bereits breit in der Literatur diskutiert und experimentell bestätigt, wie in der Einleitung erwähnt wurde. Findet der Augerzerfall nach der Dissoziation in einem Fragment des Moleküls statt, kann im Spektrum ein entsprechendes Fragmentband auftreten. Um dieses aufzufinden, wurden in Abschnitt 2.3.5 verschiedene Methoden diskutiert. Im Experiment geschieht dies wohl am einfachsten durch Verstimmung der Anregungsenergie, da gezeigt wurde, daß die Linien des Fragmentbandes nicht mit der Anregungsenergie dispergieren [23]. In der Simulation kann auch die Kernwellenfunktion analysiert werden. Insbesondere wurde dabei der Anteil der Wellenfunktion ausgewertet, der vom

CAP absorbiert wurde, d. h., der Anteil, der sich zu großen O-H-Abständen ausgebreitet hatte. Dies ermöglicht eine separate Darstellung der Molekül- und Fragmentbänder, wie in Abb. 2.29 gezeigt wurde.

Experimentell wurde nach Anregung des Zwischenzustands 1A_1 v. a. Dissoziation nach $\text{OH} + \text{H}$ beobachtet [31]. Auch die quantenchemisch berechnete Potentialfläche dieses Zustands ermöglicht Dissoziation nach $\text{OH} + \text{H}$ und in der Simulation erschien ein deutliches Fragmentband bei hohen Bindungsenergien. Nach Anregung des Zustands 1B_2 trat in der Simulation kein Fragmentband auf, was auf die unterschiedlichen Dissoziationskanäle dieses Zwischenzustands (Dissoziation nach $\text{H}_2 + \text{O}$) und der Endzustände (Dissoziation nach $\text{OH}^+ + \text{H}$ bzw. $\text{OH} + \text{H}^+$), zurückgeführt wurde. Experimentell wurden im betreffenden Bereich von Anregungsenergien die Fragmente $\text{H}_2 + \text{O}$ festgestellt, vgl. z. B. [28]. Bezüglich der verwendeten Potentialflächen muß erwähnt werden, daß die in dieser Arbeit gewählten Valenzkoordinaten nicht optimal für die Beschreibung der Dissoziation nach $\text{H}_2 + \text{O}$ sind. Dafür wären Jacobi-Koordinaten geeigneter gewesen. Der größte Anteil des resonanten Augerspektrums geht jedoch auf den Augerzerfall im intakten Molekül zurück und für gebundene Kernbewegungen sind Valenzkoordinaten eine geeignete Wahl.

Nachdem die wesentlichen Auswirkungen der Rumpfanregung auf die Kerndynamik diskutiert wurden, geht es im folgenden um die Frage, inwieweit sich Effekte der vibronischen Kopplung im resonanten Augerspektrum von H_2O zeigen. Bei Breitbandanregung war die spektrale Intensität praktisch unabhängig davon, ob die vibronische Kopplung berücksichtigt wurde oder nicht. Auch im Fragmentband zeigten sich diesbezüglich keine Unterschiede. Eine Erklärung dafür wurde darin gesehen, daß der Augerzerfall in einem zweiatomigen Fragment stattfindet, wo vibronische Kopplungen weniger wahrscheinlich sind.

Nach Schmalbandanregung spielt die erreichte Linienbreite des Spektrums, die von der Pulsdauer abhängig ist, eine Rolle. Im B-Band wurde bereits bei der Pulsdauer $t_P = 40$ fs deutlich, daß in der adiabatischen Näherung das Spektrum eine artifizielle Linienstruktur aufweist. Diese geht zurück, wenn die diabatischen Potentialflächen verwendet werden und die Übereinstimmung mit dem Experiment verbessert sich erheblich, vgl. Abb. 2.20. Dies liegt vor allem daran, daß die diabatische Potentialfläche D_{22} im Gegensatz zur adiabatischen Potentialfläche V_B im Bereich der Grundzustandsgeometrie des B-Zustands korrekt verläuft, während die diabatische Kopplung aufgrund der konischen Durchschneidung der kationischen Zustände A und B nur einen sekundären Effekt auf das Spektrum hat, indem sie zu Oszillationen in der Besetzung der diabatischen Zustände führt. Dies wurde in Abb. 2.32 gezeigt. Ähnliche Effekte

wurden auch im Photoelektronenspektrum von H_2O beobachtet, siehe Abb. 2.5.

Der Renner-Teller-Effekt koppelt die kationischen Zustände X und A. In der adiabatischen Näherung werden nur die Linien im A-Band reproduziert, die zu den Eigenzuständen der Biegeschwingung mit gerader Quantenzahl ν_2 gehören. Die Linienverdopplung im A-Band, d. h. die Reproduktion aller Linien mit geraden und ungeraden Quantenzahlen ν_2 durch die Variation des Kerndrehimpulses, war im Photoelektronenspektrum (Abb. 2.1) deutlich zu erkennen, wenn die diabatische Potentialmatrix für die Simulation gewählt wurde. Im resonanten Augerspektrum ist eine längere Pulsdauer dafür erforderlich, z. B. $t_P = 80$ fs. Darüber hinaus führt der Renner-Teller-Effekt zu einer Linienaufspaltung im A-Band, die Linien die zum selben Schwingungseigenzustand gehören, sind abhängig vom Kerndrehimpuls gegeneinander verschoben. Da diese Renner-Teller-Aufspaltung kleiner ist als die Linienbreite des resonanten Augerspektrums, ist sie nur durch die Überlappungsmethode in den Kernwellenfunktionen des Kations zu detektieren, wie in Abschnitt 2.3.6 gezeigt wurde.

Während somit für eine korrekte Simulation des Photoelektronenspektrums die Berücksichtigung der vibronischen Kopplung unverzichtbar war, werden im resonanten Augerspektrum von H_2O die Effekte der vibronischen Kopplung erst dann sichtbar, wenn sich durch eine große Pulsdauer die spektrale Auflösung verbessert. Vor allem der Renner-Teller-Effekt kann nur mit Mühe beobachtet werden, da die Kerndynamik im rumpfangeregten Zustand zu einer Verbreiterung des Spektrums führt und sich die Zerfallsbänder stark überlappen. Daher kann auch die Rotationsstruktur im X-Band nicht beobachtet werden, die im Photoelektronenspektrum sichtbar ist, vgl. Abb. 2.3. Numerisch sind die Simulationen auf Basis der diabatischen Potentialflächen wesentlich aufwendiger als die Simulationen in der adiabatischen Näherung, da für einen Energiewert mehrere einzelne Rechnungen durchgeführt werden müssen, wobei der Kerndrehimpuls variiert wird.

In dieser Arbeit wurde die erste quantendynamische Untersuchung des resonanten Augerprozesses in H_2O durchgeführt, während die frühere Arbeit von Takahashi et al. [16] auf klassischer Dynamik beruhte und somit die zahlreichen quantenmechanischen Interferenzeffekte nicht berücksichtigte. Auch für andere Moleküle mit mehr als zwei Atomen lagen bislang keine vergleichbaren theoretischen Untersuchungen vor, so daß in dieser Arbeit zum ersten Mal die Kernbewegungen in mehreren Moden im resonanten Augerprozeß auf quantenmechanischer Ebene untersucht wurden.

Bei der Bewertung der Genauigkeit der hier präsentierten Ergebnisse wird an die verwendeten Näherungen erinnert, insbesondere bei den Matrixelementen für Anregung und Zerfall, \hat{F} und $\hat{\gamma}$, siehe Abschnitt 1.3.5. Diese wurden in dieser Arbeit durch Kon-

stanten ersetzt, obwohl sie eigentlich von den Kernkoordinaten abhängen. Für eine genauere Untersuchung der Dissoziation, die ja zu großen Kernabständen führt, wäre eine koordinatenabhängige Berechnung von $\hat{\gamma}$ eventuell geeigneter.

Die Simulation des resonanten Augerprozesses beruhte in dieser Arbeit auf einer zeitabhängigen Methode, d. h. der Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung. Dies ist allein deswegen erforderlich, da der Hamiltonoperator die Anregungsfunktion $g(t)$ erhält und daher zeitabhängig ist. Unabhängig davon liegt der Vorteil gegenüber zeitunabhängigen Methoden in größerer numerischer Effizienz bei der Berechnung des Spektrums [4] und zudem darin, daß man die zeitabhängigen Kernwellenfunktionen als Ergebnis der Berechnung erhält, was eine detaillierte und auch anschauliche Untersuchung des resonanten Augerprozesses ermöglicht. Insbesondere kann die Zeitentwicklung der Spektren verfolgt werden und die Kernwellenfunktionen können durch die Überlappungsmethode mit Schwingungseigenzuständen verglichen werden, um das Spektrum genauer aufzuschlüsseln.

Es sind weitere theoretische Untersuchungen auf diesem Gebiet denkbar. Bislang wurde der *spectator*-Zerfall ignoriert, der erst bei hohen Bindungsenergien zum Spektrum beiträgt (vgl. z. B. die experimentelle Arbeit [23]). Daran ist eine größere Anzahl von kationischen Zuständen beteiligt als im Fall des *participator*-Zerfalls, der in dieser Arbeit untersucht wurde. Die Potentialflächen dieser Zustände lassen hohe vibronische Kopplung vermuten, die möglicherweise eine umfangreichere Diabatisierung erfordert als die der Koopmans-Zustände, die hier durchgeführt wurde. Vibronische Kopplung existiert vermutlich auch bei einigen der höheren rumpfangeregten Zustände, die in dieser Arbeit nicht betrachtet wurden. Die Erfahrungen, die in dieser Arbeit mit der Diabatisierung gesammelt wurden, könnten in die Simulation des Augerzerfalls bei höheren Anregungsenergien einfließen. Leider liegen dafür zur Zeit nur wenige Meßdaten zum Vergleich vor. Experimentell untersucht wurden bereits Effekte der Deuterierung, z. B. in der Arbeit [23]. Methodisch genügt es dafür, in der Simulation die Kernmassen zu verändern und die Parameter der numerischen Berechnung, insbesondere die Basisgrößen, an die Kerndynamik anzupassen. Entsprechende Rechnungen werden zur Zeit durchgeführt.

Danksagungen

Mein Doktorvater, Prof. Dr. Hans-Dieter Meyer, hat es mir ermöglicht, mit dem resonanten Augerzerfall in Wasser ein vielschichtiges und hochinteressantes Thema zu bearbeiten. Für diese Chance und die sehr gute, konstruktive Betreuung möchte ich mich bei Dieter sehr herzlich bedanken.

Herrn Prof. Dr. Lorenz S. Cederbaum (Lenz) möchte ich dafür danken, daß er mich in seinen Arbeitskreis der Theoretischen Chemie freundlich aufgenommen hat. Vielen Dank geht an Lenz für sein anhaltendes Interesse an meinem Forschungsthema.

Für die langjährige Zusammenarbeit in unserem Projekt danke ich sehr Herrn Prof. Dr. Martin Jungen aus Basel.

Dr. Oriol Vendrell, jetzt in Hamburg, hat mir sehr geholfen, in dieses Thema und in die Verwendung von MCTDH einzusteigen, wofür ich ihm sehr danken möchte.

Herrn Prof. Dr. Horst Köppel sei gedankt für seine fachliche Unterstützung auf dem Gebiet der vibronischen Kopplung und die Bereitschaft, diese Arbeit zu begutachten.

In der ersten Phase meiner Arbeit wurde ich durch ein Stipendium der Max-Planck-Gesellschaft gefördert, im Rahmen der IMPRS-QD in Heidelberg. Ich bedanke mich sehr für diese Förderung und auch bei Dieter, der sich für mein Stipendium eingesetzt hat. Die IMPRS-QD organisierte fortlaufend interdisziplinäre Symposia, in denen ich Ergebnisse aus meiner Arbeit vorstellen durfte. Vielen Dank an die Koordinatoren und meine Mitstudenten in der IMPRS-QD für ihr Engagement. Der DFG gilt mein Dank für die Finanzierung meiner Doktorandenstelle in der zweiten Phase dieser Arbeit im Projekt „Kerndynamik im *resonant Auger* Prozeß von Wasser“.

Literaturverzeichnis

- [1] M. N. Piancastelli. Auger resonant Raman studies of atoms and molecules. *J. Electr. Spectr. Relat. Phen.*, 107:1–26, 2000.
- [2] F. Gel'mukhanov und H. Ågren. Resonant X-Ray Raman Scattering. *Phys. Rep.*, 312:87–330, 1999.
- [3] A. Föhlisch. Ultrafast charge transfer and nuclear dynamics studied with resonant X-ray spectroscopy. *Appl. Phys. A*, 85(4):351–359, 2006.
- [4] E. Pahl, H.-D. Meyer und L. S. Cederbaum. Competition between excitation and electronic decay of short-lived molecular states. *Z. Phys. D*, 38:215–232, 1996.
- [5] L. S. Cederbaum und F. Tarantelli. Nuclear dynamics of decaying states: A time-dependent formulation. *J. Chem. Phys.*, 98(12):9691–9706, 1993.
- [6] E. Pahl, J. Brand, L. S. Cederbaum und F. Tarantelli. Impact of narrow-band excitation on resonant decay spectra. *Phys. Rev. A*, 60(2):1079–1090, 1999.
- [7] E. Pahl, L. S. Cederbaum und F. Tarantelli. Resonant decay spectra for energetically unselective excitation exemplified by the broadband resonant Auger spectrum of HF. *Phys. Rev. A*, 60(2):1070–1078, 1999.
- [8] E. Pahl, L. S. Cederbaum, H.-D. Meyer und F. Tarantelli. Controlled Interplay between Decay and Fragmentation in Resonant Auger Processes. *Phys. Rev. Lett.*, 80(9):1865–68, 1998.
- [9] E. Pahl, H.-D. Meyer, L. S. Cederbaum und F. Tarantelli. Theory of wave packet dynamics: resonant Auger spectrum of HF. *J. Electr. Spectr. Relat. Phen.*, 93:17–30, 1998.
- [10] E. Pahl, H.-D. Meyer, D. Minelli, F. Tarantelli und L. S. Cederbaum. Adiabatic and nonadiabatic effects of nuclear dynamics in spectra of decaying states: Auger spectrum of HF. *J. Chem. Phys.*, 105(20):9175–9181, 1996.

- [11] Z. W. Gortel, R. Teshima und D. Menzel. Time-dependent theory of the Auger resonant Raman effect for diatomic molecules: Concepts and model calculations for N_2 and CO. *Phys. Rev. A*, 58(2):1225–1246, 1998.
- [12] R. Feifel, Y. Velkov, V. Carravetta, C. Angeli, R. Cimiraglia, P. Sałek, F. Gel'mukhanov, S. L. Sorensen, M. N. Piancastelli, A. De Fanis, K. Okada, M. Kitajima, T. Tanaka, H. Tanaka und K. Ueda. X-ray absorption and resonant Auger spectroscopy of O_2 in the vicinity of the $O\ 1s \rightarrow \sigma^*$ resonance: Experiment and theory. *J. Chem. Phys.*, 128(6):064304, 2008.
- [13] Z. W. Gortel, R. Teshima und D. Menzel. Auger resonant Raman effect for dissociative core-excited states: General treatment and application to the HCl case. *Phys. Rev. A*, 60(3):2159–2175, 1999.
- [14] C. Keller, M. Stichler, G. Comelli, F. Esch, S. Lizzit, Z. W. Gortel, W. Wurth, und D. Menzel. Nuclear dynamics during the $N\ 1s$ autoionization of physisorbed N_2 . *Phys. Rev. B*, 60(23):16143–16150, 1999.
- [15] Z. W. Gortel und D. Menzel. Probing the time-dependent decay of molecular core-excited states: The Auger resonant Raman effect for O_2 . *Phys. Rev. A*, 58(5):3699–3704, Nov 1998.
- [16] O. Takahashi, M. Odelius, D. Nordlund, A. Nilsson, H. Bluhm und L. G. M. Pettersson. Auger decay calculations with core-hole excited-state molecular-dynamics simulations of water. *J. Chem. Phys.*, 124(6):064307, 2006.
- [17] K. Ueda. Core Excitation and De-excitation Spectroscopies of Free Atoms and Molecules. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 75(3):032001, 2006.
- [18] M. N. Piancastelli, R. Sankari, S. Sorensen, A. De Fanis, H. Yoshida, M. Kitajima, H. Tanaka und K. Ueda. Resonant Auger decay of above-threshold core-excited H_2O . *Phys. Rev. A*, 71(1):010703(R), 2005.
- [19] I. Hjelte, L. Karlsson, S. Svensson, A. De Fanis, V. Carravetta, N. Saito, M. Kitajima, H. Tanaka, H. Yoshida, A. Hiraya, I. Koyano, K. Ueda und M. N. Piancastelli. Angular distribution of different vibrational components of the X and B states reached after resonant Auger decay of core-excited H_2O : Experiment and theory. *J. Chem. Phys.*, 122(8):084306, 2005.
- [20] A. De Fanis, Y. Tamenori, M. Kitajima, H. Tanaka und K. Ueda. Doppler-free resonant Raman Auger spectroscopy study on atoms and molecules. *J. Electr. Spectr. Relat. Phen.*, 137:271–276, 2004.

- [21] U. Hergenhahn, A. Rüdell, K. Maier, A. M. Bradshaw, R. F. Fink und A. T. Wen. The resonant Auger spectra of formic acid, acetaldehyde, acetic acid and methyl formate. *Chem. Phys.*, 289:57–67, 2003.
- [22] A. De Fanis, K. Nobusada, I. Hjelte, N. Saito, M. Kitajima, M. Okamoto, H. Tanaka, H. Yoshida, A. Hiraya, I. Koyano, M. N. Piancastelli und K. Ueda. Control of nuclear motion in the B 2b₂ ionic state of water via an Auger resonant Raman process. *J. Phys. B*, 35(1):L23–L29, 2002.
- [23] I. Hjelte, M. N. Piancastelli, R. F. Fink, O. Björneholm, M. Bäessler, R. Feifel, A. Giertz, H. Wang, K. Wiesner, A. Ausmees, C. Miron, S. L. Sorensen und S. Svensson. Evidence for ultra-fast dissociation of molecular water from resonant Auger spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 334:151–158, 2001.
- [24] M. N. Piancastelli, B. Kempgens, U. Hergenhahn, A. Kivimäki, K. Maier, A. Rüdell und A. M. Bradshaw. Nonlinear dispersion in resonant Auger decay of H₂O molecules. *Phys. Rev. A*, 59(2):1336–1340, 1999.
- [25] J. R. Harries, T. Gejo, K. Honma, M. Kuniwake, J. P. Sullivan, M. Lebech und Y. Azuma. Long-lived, highly excited neutral hydrogen atom production following oxygen 1s photoexcitation of gas-phase water molecules. *J. Phys. B*, 44(9):095101, 2011.
- [26] E. Melero García, A. Kivimäki, L. G. M. Pettersson, J. Álvarez Ruiz, M. Coreno, M. de Simone, R. Richter und K. C. Prince. Fluorescence Emission of Excited Hydrogen Atoms after Core Excitation of Water Vapor. *Phys. Rev. Lett.*, 96(6):063003, 2006.
- [27] W. C. Stolte, M. M. Sant’Anna, G. Öhrwall, I. Dominguez-Lopez, M. N. Piancastelli und D. W. Lindle. Photofragmentation dynamics of core-excited water by anion-yield spectroscopy. *Phys. Rev. A*, 68:022701, 2003.
- [28] A. Hiraya, K. Nobusada, M. Simon, K. Okada, T. Tokushima, Y. Senba, H. Yoshida, K. Kamimori, H. Okumura, Y. Shimizu, A.-L. Thomas, P. Millie, I. Koyano und K. Ueda. H₂⁺ formation from H₂O⁺ mediated by the core-excitation-induced nuclear motion in H₂O. *Phys. Rev. A*, 63(4):042705, 2001.
- [29] K. Okada, K. Ueda, T. Tokushima, Y. Senba, H. Yoshida, Y. Shimizu, M. Simon, H. Chiba, H. Okumura, Y. Tamenori, H. Ohashi, N. Saito, S. Nagaoka, I. H.

- Suzuki, E. Ishiguro, I. Koyano, T. Ibuki und A. Hiraya. High-resolution angle-resolved ion-yield measurements of H₂O and D₂O in the region of O 1s to Rydberg transitions. *Chem. Phys. Lett.*, 326:314–320, 2000.
- [30] A. Naves de Brito, R. Feifel, A. Mocellin, A. B. Machado, S. Sundin, I. Hjelte, S. L. Sorensen und O. Björneholm. Femtosecond dissociation dynamics of core-excited molecular water. *Chem. Phys. Lett.*, 309:377–385, 1999.
- [31] M. N. Piancastelli, A. Hempelmann, F. Heiser, O. Gessner, A. Rüdél und U. Becker. Resonant photofragmentation of water at the oxygen *K* edge by high-resolution ion-yield spectroscopy. *Phys. Rev. A*, 59(1):300–306, 1999.
- [32] J. E. Reutt, L. S. Wang, Y. T. Lee und D. A. Shirley. Molecular beam photoelectron spectroscopy and femtosecond intramolecular dynamics of H₂O⁺ and D₂O⁺. *J. Chem. Phys.*, 85(12):6928–6939, 1986.
- [33] H.-D. Meyer, U. Manthe und L. S. Cederbaum. The multi-configurational time-dependent Hartree approach. *Chem. Phys. Lett.*, 165(1):73–78, 1990.
- [34] U. Manthe, H.-D. Meyer und L. S. Cederbaum. Wave-packet dynamics within the multiconfiguration Hartree framework: General aspects and application to NOCl. *J. Chem. Phys.*, 97(5):3199–3213, 1992.
- [35] H.-D. Meyer. Multiconfiguration time-dependent Hartree method. In P. v. R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. A. Kollman, H. F. Schaefer III und P. R. Schreiner (Hrsg.), *The Encyclopedia of Computational Chemistry*, Band 5, Seiten 3011–3018, Chichester, 1998. John Wiley and Sons.
- [36] H.-D. Meyer und G. A. Worth. Quantum molecular dynamics: propagating wavepackets and density operators using the multiconfiguration time-dependent Hartree method. *Theor. Chem. Acc.*, 109:251–267, 2003.
- [37] M. H. Beck, A. Jäckle, G. A. Worth und H.-D. Meyer. The multiconfiguration time-dependent Hartree (MCTDH) method: a highly efficient algorithm for propagating wavepackets. *Phys. Rep*, 324:1–105, 2000.
- [38] H.-D. Meyer, F. Gatti und G. A. Worth (Hrsg.). *Multidimensional Quantum Dynamics: MCTDH Theory and Applications*. Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- [39] H.-D. Meyer. Studying molecular quantum dynamics with the multiconfiguration time-dependent Hartree method. *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 2:351–374, 2012.

- [40] G. A. Worth, M. H. Beck, A. Jäckle und H.-D. Meyer. The MCTDH Package, Version 8.2, (2000). H.-D. Meyer, Version 8.3 (2002), Version 8.4 (2007). Siehe <http://mctdh.uni-hd.de/>.
- [41] G. A. Worth und L. S. Cederbaum. Beyond Born-Oppenheimer: Molecular Dynamics Through a Conical Intersection. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 55:127–158, 2004.
- [42] D. R. Yarkony. Diabolical conical intersections. *Rev. Mod. Phys.*, 68(4):985–1013, 1996.
- [43] R. Feifel und M.N. Piancastelli. Core-level spectroscopy and dynamics of free molecules. *J. Electr. Spectr. Relat. Phen.*, 183:10 – 28, 2011.
- [44] N. Rohringer und R. Santra. Resonant Auger effect at high x-ray intensity. *Phys. Rev. A*, 77(5):053404, 2008.
- [45] J.-C. Liu, Y.-P. Sun, C.-K. Wang, H. Ågren und F. Gel'mukhanov. Auger effect in the presence of strong x-ray pulses. *Phys. Rev. A*, 81(4):043412, 2010.
- [46] I. N. Levine. *Quantum Chemistry*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1991.
- [47] M. Eroms, O. Vendrell, M. Jungen, H.-D. Meyer und L. S. Cederbaum. Nuclear dynamics during the resonant Auger decay of water molecules. *J. Chem. Phys.*, 130(15):154307, 2009. Reprinted with permission. Copyright 2009, American Institute of Physics.
- [48] S. Iwata. Valence type vacant orbitals for configuration interaction calculations. *Chem. Phys. Lett.*, 83(1):134–138, 1981.
- [49] O. L. Polyansky, P. Jensen und J. Tennyson. The potential energy surface of H_2^{16}O . *J. Chem. Phys.*, 105(15):6490–6497, 1996.
- [50] O. L. Polyansky, P. Jensen und J. Tennyson. A spectroscopically determined potential energy surface for the ground state of H_2^{16}O : A new level of accuracy. *J. Chem. Phys.*, 101(9):7651–7657, 1994.
- [51] C. R. Brundle und D. W. Turner. High resolution molecular photoelectron spectroscopy. II. Water and deuterium oxide. *Proc. Roy. Soc. A*, 307:27–36, 1968.
- [52] M. Eroms, M. Jungen und H.-D. Meyer. Nonadiabatic Nuclear Dynamics after Valence Ionization of H_2O . *J. Phys. Chem. A*, 114(36):9893–9901, 2010.

- [53] R. Fink und V. Staemmler. A multi-configuration reference CEPA method based on pair natural orbitals. *Theor. Chim. Acta*, 87:129–145, 1993.
- [54] M. Eroms, M. Jungen und H.-D. Meyer. Vibronic Coupling Effects in Resonant Auger Spectra of H₂O. *J. Phys. Chem. A*. Article ASAP <http://dx.doi.org/10.1021/jp304666k>.
- [55] A. Thiel und H. Köppel. Proposal and numerical test of a simple diabaticization scheme. *J. Chem. Phys.*, 110(19):9371–9383, 1999.
- [56] H. Köppel und B. Schubert. The concept of regularized diabatic states for a general conical intersection. *Mol. Phys.*, 104(5–7):1069–1079, 2006.
- [57] H. Köppel, J. Gronki und S. Mahapatra. Construction scheme for regularized diabatic states. *J. Chem. Phys.*, 115(6):2377–2388, 2001.
- [58] W. Domcke, D. R. Yarkony und H. Köppel (Hrsg.). *Conical Intersections: Electronic Structure, Dynamics & Spectroscopy*. World Scientific, o.O., 2004.
- [59] S. Mahapatra, H. Köppel, L. S. Cederbaum, P. Stampfuß und W. Wenzel. Non-adiabatic wave packet dynamics on the coupled $\tilde{X}^2A_1/\tilde{A}^2B_2$ electronic states of NO₂ based on new ab initio potential energy surfaces. *Chem. Phys.*, 259:211–226, 2000.
- [60] P. F. Bernath. *Spectra of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, New York, 2. Auflage, 2005.
- [61] R. Renner. Zur Theorie der Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernbewegung bei dreiatomigen, stabförmigen Molekülen. *Z. Phys. A*, 92(3):172–193, 1934.
- [62] W. Demtröder. *Molekülphysik: Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden*. Oldenbourg, München, 2003.
- [63] D. J. Haxton, T. N. Rescigno und C. W. McCurdy. Dissociative electron attachment to the H₂O molecule. II. Nuclear dynamics on coupled electronic surfaces within the local complex potential model. *Phys. Rev. A*, 75:012711, 2007.
- [64] F. Gatti, C. Iung und X. Chapuisat. Vector parametrization of the three-atom problem in quantum mechanics. II. Valence vectors. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 430:201–208, 1998.

-
- [65] F. Gatti und C. Iung. Exact and constrained kinetic energy operators for polyatomic molecules: The polyspherical approach. *Phys. Rep.*, 484:1–69, 2009.
- [66] S. Sukiasyan und H.-D. Meyer. On the Effect of Initial Rotation on Reactivity. A Multi-Configuration Time-Dependent Hartree (MCTDH) Wave Packet Propagation Study on the H+D₂ and D+H₂ Reactive Scattering Systems. *J. Phys. Chem. A*, 105:2604–2611, 2001.
- [67] C. Petrongolo. Nonadiabatic theory of triatomics: General formulation and application to Renner-Teller and conical intersection effects. *J. Chem. Phys.*, 89(3):1297–1308, 1988.
- [68] L. D. Landau und E. M. Lifschitz. *Quantenmechanik*. Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 9. Auflage, 2007.
- [69] A. Raab, G. A. Worth, H.-D. Meyer und L. S. Cederbaum. Molecular dynamics of pyrazine after excitation to the S_2 electronic state using a realistic 24-mode model Hamiltonian. *J. Chem. Phys.*, 110(2):936–946, 1999.
- [70] O. Vendrell, F. Gatti und H.-D. Meyer. Dynamics and Infrared Spectroscopy of the Protonated Water Dimer. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46:6918–6921, 2007.
- [71] A. Jäckle und H.-D. Meyer. Product representation of potential energy surfaces. *J. Chem. Phys.*, 104(20):7974–7984, 1996.
- [72] A. Jäckle und H.-D. Meyer. Product representation of potential energy surfaces II. *J. Chem. Phys.*, 109(10):3772–3779, 1998.
- [73] H.-D. Meyer, F. Le Quéré, C. Léonard und F. Gatti. Calculation and selective population of vibrational levels with the Multiconfiguration Time-Dependent Hartree (MCTDH) algorithm. *Chem. Phys.*, 329(1–3):179–192, 2006.
- [74] U. V. Riss und H.-D. Meyer. Calculation of resonance energies and widths using the complex absorbing potential method. *J. Phys. B*, 26:4503–4535, 1993.
- [75] U. V. Riss und H.-D. Meyer. Investigation on the reflection and transmission properties of complex absorbing potentials. *J. Chem. Phys.*, 105(4):1409–1419, 1996.
- [76] D. J. Tannor. *Introduction to quantum mechanics: a time-dependent perspective*. University Science Books, o.O., 2007.

- [77] M. S. Ford, K. Müller-Dethlefs, M. Kitajima, H. Tanaka, Y. Tamenori, A. De Fanis und K. Ueda. Rotational Analysis for the Doppler-Free Photoelectron Spectrum of Water Using the Spectator Model. *J. Phys. Chem. A*, 114(42):11133–11138, 2010.
- [78] S. Y. Truong, A. J. Yench, A. M. Juarez, S. J. Cavanagh, P. Bolognesi und G. C. King. Threshold photoelectron spectroscopy of H₂O and D₂O over the photon energy range 12-40 eV. *Chem. Phys.*, 355(2-3):183–193, 2009.
- [79] R. H. Page, R. J. Larkin, Y. R. Shen und Y. T. Lee. High-resolution photoionization spectrum of water molecules in a supersonic beam. *J. Chem. Phys.*, 88(4):2249–2263, 1988.
- [80] M. S. Banna, B. H. McQuaide, R. Malutzki und V. Schmidt. The photoelectron spectrum of water in the 30-140 eV photon energy range. *J. Chem. Phys.*, 84(9):4739–4744, 1986.
- [81] R. N. Dixon, G. Duxbury, J. W. Rabalais und L. Åsbrink. Ro-vibronic structure in the photoelectron spectra of H₂O, D₂O and HDO. *Mol. Phys.*, 31(2):423, 1976.
- [82] L. Karlsson, L. Mattsson, R. Jadrny, R. G. Albridge, S. Pinchas, T. Bergmark, und K. Siegbahn. Isotopic and vibronic coupling effects in the valence electron spectra of H₂¹⁶O, H₂¹⁸O, and D₂¹⁶O. *J. Chem. Phys.*, 62(12):4745–4752, 1975.
- [83] F. Schneider, F. Di Giacomo und F. A. Gianturco. The lower *C*_{2v} potential energy surfaces of the doublet states of H₂O⁺: A computational study. *J. Chem. Phys.*, 105(17):7560–7568, 1996.
- [84] M. Brommer, B. Weis, B. Follmeg, P. Rosmus, S. Carter, N. C. Handy, H.-J. Werner und P. J. Knowles. Theoretical spin-rovibronic ²A₁(*Π*_u) – ²B₁ spectrum of the H₂O⁺, HDO⁺, and D₂O⁺ cations. *J. Chem. Phys.*, 98(7):5222–5234, 1993.
- [85] B. Weis, S. Carter, P. Rosmus, H.-J. Werner und P. J. Knowles. A theoretical rotationally resolved infrared spectrum for H₂O⁺ (*X*²B₁). *J. Chem. Phys.*, 91(5):2818–2833, 1989.
- [86] D. Dehareng, X. Chapuisat, J.-C. Lorquet, C. Galloy und G. Raseev. Dynamical study of nonadiabatic unimolecular reactions: The conical intersection between the \tilde{B}^2B_2 and \tilde{A}^2A_1 states of H₂O⁺. *J. Chem. Phys.*, 78(3):1246–1264, 1983.
- [87] C. F. Jackels. An *ab initio* potential-energy surface study of several states of the water cation. *J. Chem. Phys.*, 72(9):4873–4884, 1980.

- [88] J. Schirmer, A. B. Trofimov, K. J. Randall, J. Feldhaus, A. M. Bradshaw, Y. Ma, C. T. Chen und F. Sette. *K*-shell excitation of the water, ammonia, and methane molecules using high-resolution photoabsorption spectroscopy. *Phys. Rev. A*, 47(2):1136–1147, 1993.
- [89] A. B. Rocha und C. E. Bielschowsky. Inner-shell excitations of the water molecule. *Chem. Phys.*, 243:9–15, 1999.
- [90] V. Carravetta und H. Ågren. Stieltjes imaging method for molecular Auger transition rates: Application to the Auger spectrum of water. *Phys. Rev. A*, 35(3):1022–1032, 1987.
- [91] R. Colle und S. Simonucci. Theoretical analysis of line shapes in resonant Auger electron spectra. *Mol. Phys.*, 92(3):409–419, 1997.
- [92] E. Shigemasa, T. Kaneyasu, T. Matsushita, Y. Tamenori und Y. Hikosaka. Doppler effect in fragment autoionization following core-to-Rydberg excitations of N₂. *New J. Phys.*, 12(6):063030, 2010.

Ich erkläre hiermit an Eides statt, daß ich die vorgelegte Dissertation selbst verfaßt und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

Ich erkläre hiermit an Eides statt, daß ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt beziehungsweise die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Matthis Eroms