

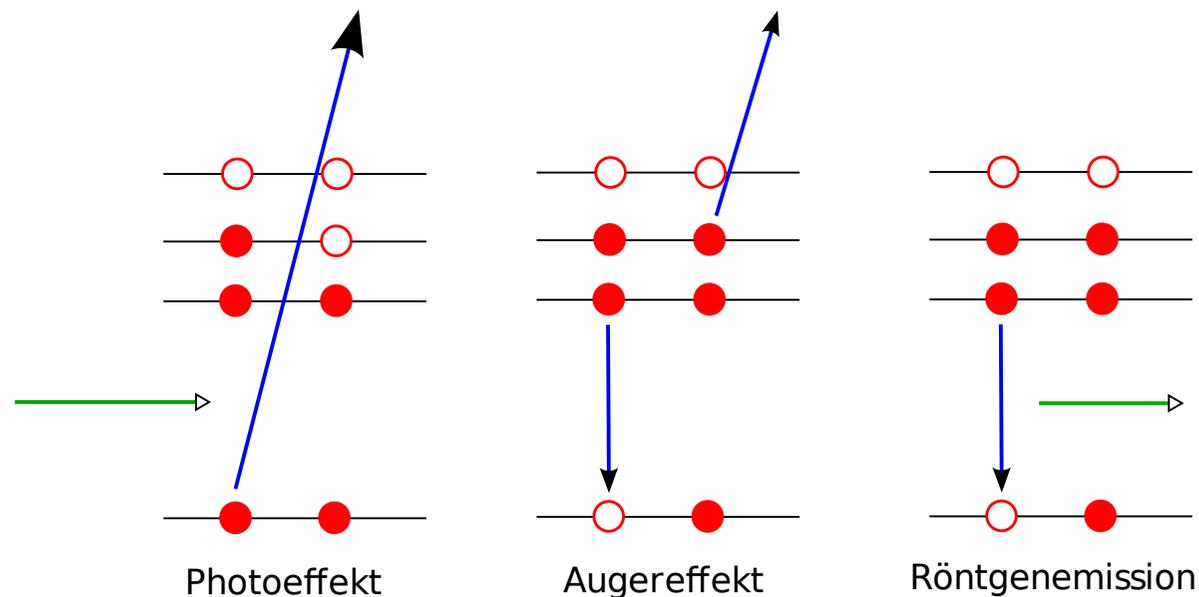
Theorie der Photoionisation

Photoionisation

Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie

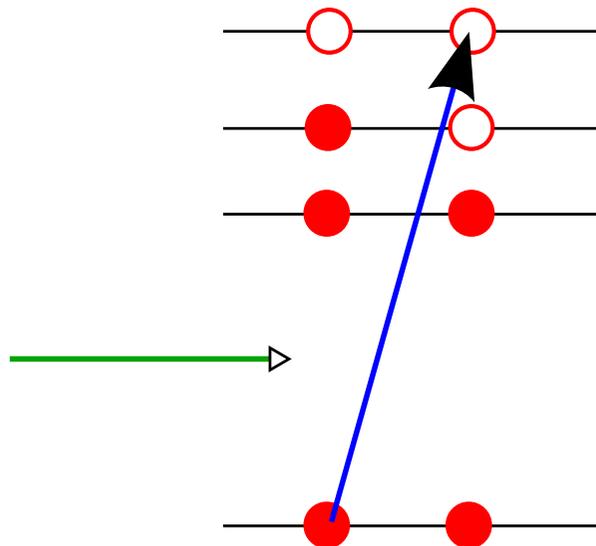
Prozesse

- Photoeffekt (primär) $A + \hbar\omega \rightarrow A^+ + e^-$
- Auger Effekt (sekundär) $A^* \rightarrow A^+ + e^-$
- Röntgenemission (sekundär) $A^* \rightarrow A + \hbar\omega$



Photoionisation – XAS

- XAS – X-ray Absorption-, Röntgenabsorption-Spektroskopie
- Anregung eines Elektrons aus einem Rumpfniveau in **unbesetzte** Zustände
- XAS liefert somit Aussagen über die unbesetzten Zustände

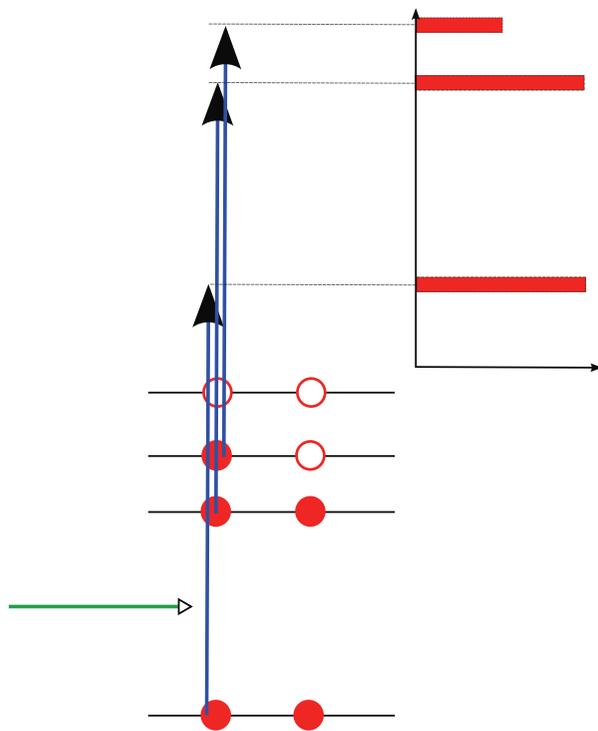


- Anregungsenergie $\hbar\omega$ muß der Energiedifferenz der Zustände entsprechen
- Durchstimmen der Photonenenergie ist erforderlich

- NEXAFS (XANES): Near Edge X-ray absorption fine structure: Anregung im Bereich von Absorptionskanten
- EXAFS: Extended X-ray absorption fine structure: Anregung *weit* oberhalb von Kanten

Photoionisation – PES

- PES – Photoelectron Spectroscopy
- Anregung eines Elektrons aus einem **besetzten** Zustand
- Messung der kinetischen Energie des Elektrons



$$E_{kin} = \hbar\omega - E_{bind}$$

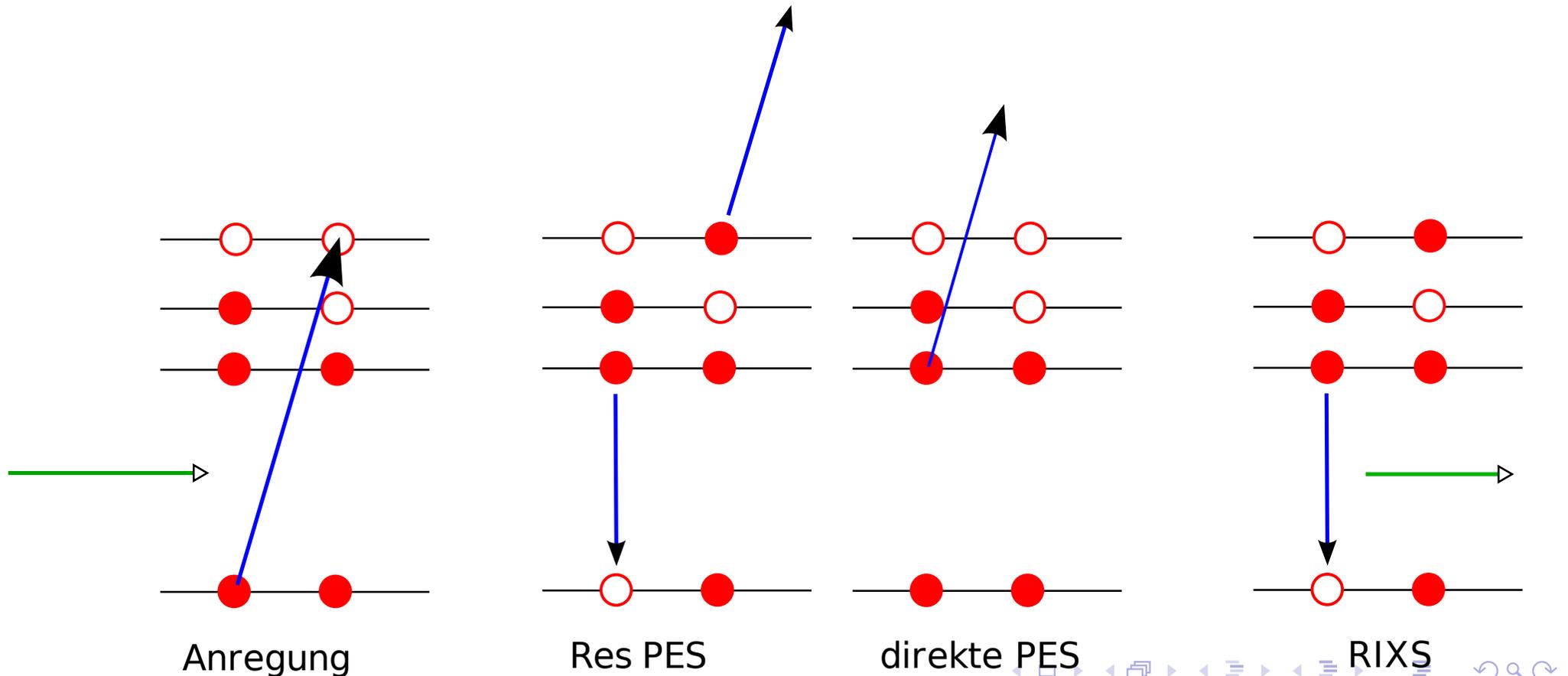
- Abbildung der elektronischen Zustandsdichte DOS des Systems (Atom, Molekül, Festkörper)
- UPS und XPS: Ultraviolet PES und X-ray PES
UPS mit $\hbar\omega < 100\text{eV}$, XPS mit $\hbar\omega > 100\text{eV}$
- ARPES – Angular Resolved PES -
Winkelaufgelöste

Photoionisation – XES

- XES – X-ray emission spectroscopy - Röntgenfluoreszenzspektroskopie
- Anregung eines Elektrons aus einem besetzten Zustand, Auffüllen des Rumpflochs durch ein Elektron und Nachweis des dabei emittierten Photons
- Ähnlicher Prozeß, wie der Auger Prozeß, bei dem jedoch kein Elektron emittiert wird
- Liefert wie PES Informationen über die besetzten Zustände, jedoch ist der Endzustand des Prozesses neutral und nicht wie im Fall der PES geladen
- Im weichen Röntgenbereich hat die Röntgenemission nur eine Wahrscheinlichkeit von 0.1-1% gegenüber der Photoelektronenemission

Photoionisation – Resonante Methoden

- Resonante Anregung eines Rumpfelektrons in einen unbesetzten Zustand und nachfolgende Emission eines Elektrons oder Photons
- Großer Anregungswirkungsquerschnitt in Resonanzen



NEXAFS

= Near Edge X-ray Absorption Fine Structure

Spektroskopie der unbesetzten
Zustände

→ elektronisch Struktur

Elementspezifisch chemische Sonde

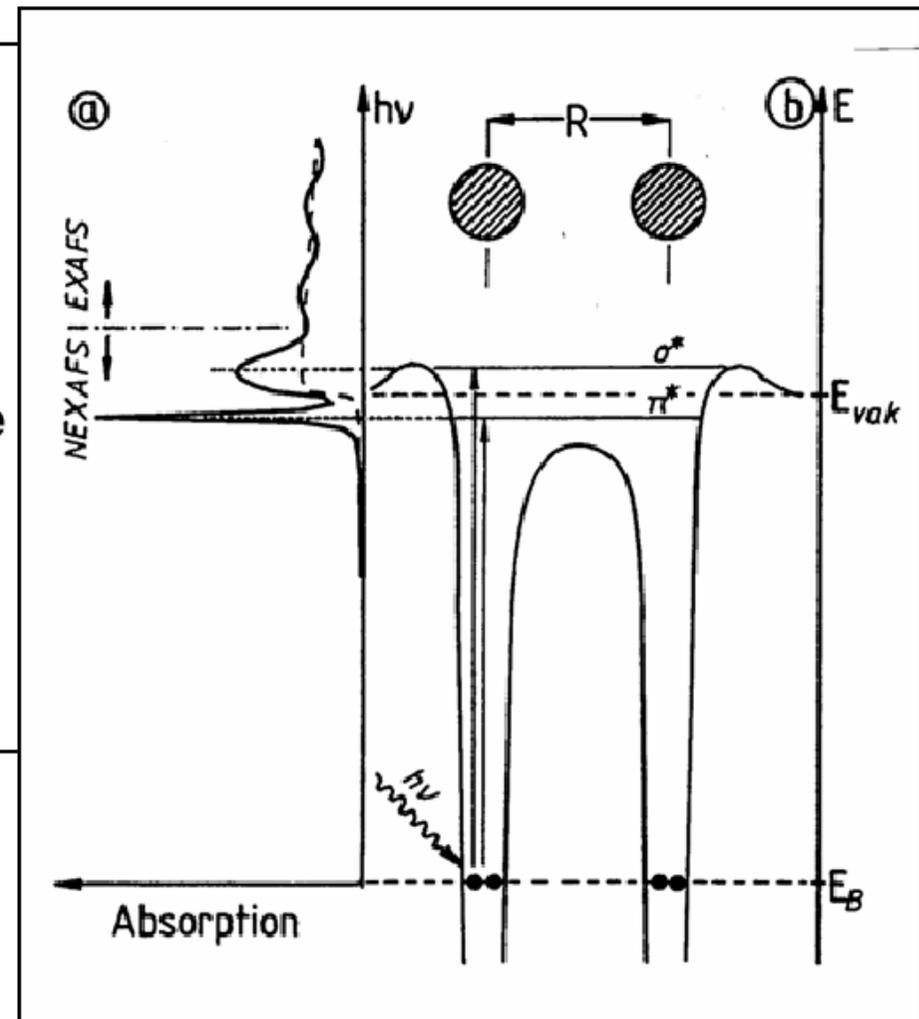
→ lokale Binding

Polarisationsabhängigkeit

→ Molekülorientierung

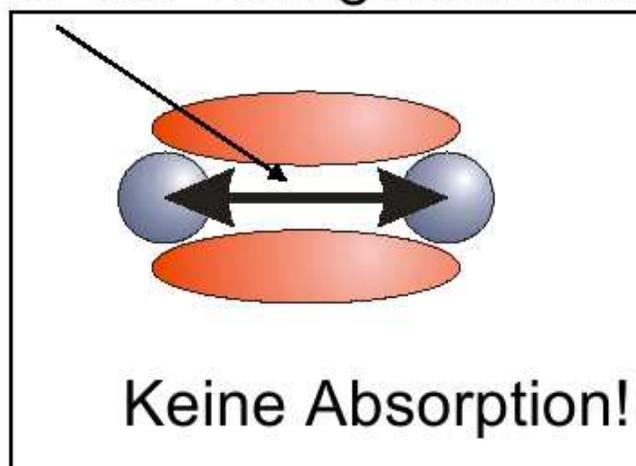
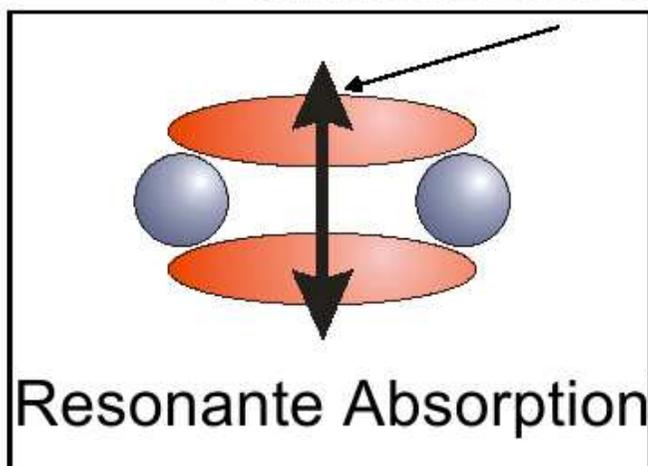
$$W_{if} = |\langle f | \vec{e} \cdot \hat{p} | i \rangle|^2 \cdot \rho(f)$$

„Fermi's goldene Regel“

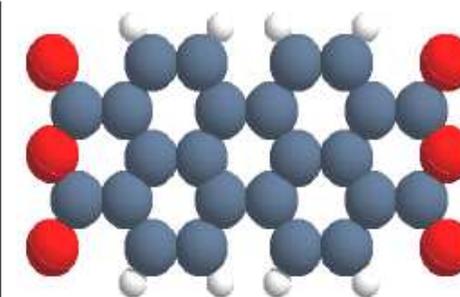
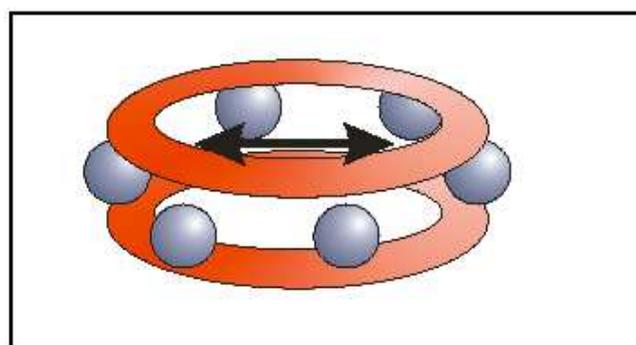
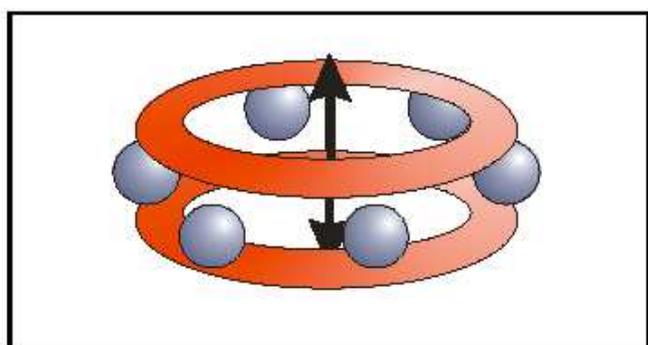


Polarisation

Polarisationsvektor der Röntgenstrahlung

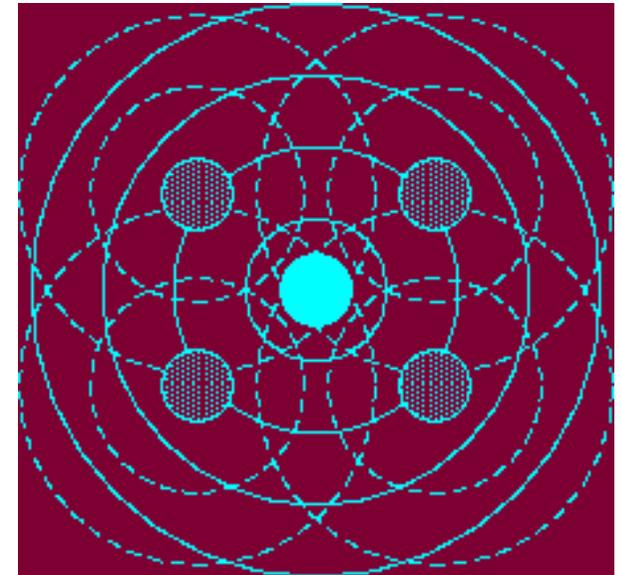
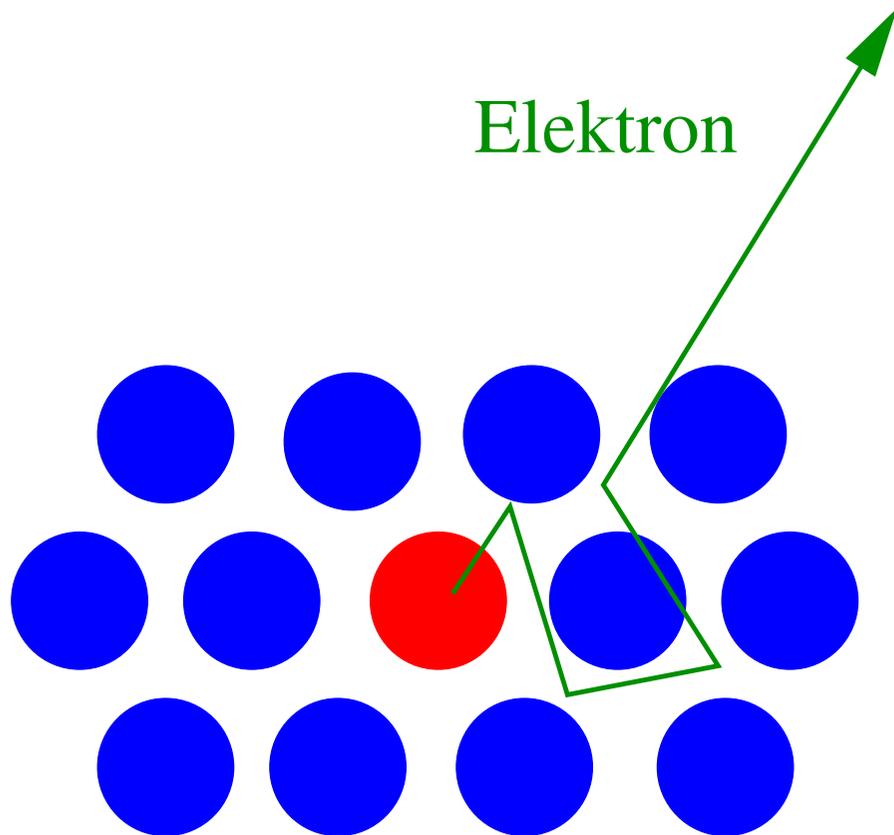


$C1s \rightarrow \pi^*$



PTCDA (392 amu)
perylene-tetracarboxylicacid
-dianhydride

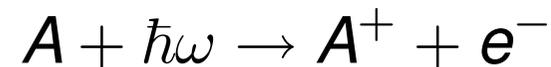
EXAFS



- Vielfachstreuung eines Elektrons an den benachbarten Atomen in einem Festkörper oder Molekül
- Streuung hängt ab von der Geometrie des Materials

Theorie der Photoionisation

- Einführung in die Theorie der Photoionisation eines freien Atoms
- Photoeffekt



- Partieller Wirkungsquerschnitt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{4\pi^2\alpha}{\omega} |\mathcal{T}_{0f}|^2 \cdot \rho(f) \cdot \delta(E_f - E_0 - \hbar\omega)$$

mit dem Übergangsmatrixelement zwischen dem Grundzustand $|0\rangle$ und dem Endzustand $|f\rangle$

$$\mathcal{T}_{0f} = \langle f | e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \vec{\epsilon} \cdot \vec{p} | 0 \rangle$$

Theorie der Photoionisation

- Diese Matrixelement kann in eine Reihe entwickelt werden

$$\begin{aligned} \mathcal{T}_{0f} &= \omega \langle f|z|0\rangle \\ &+ \frac{i\omega^2\alpha}{2} \langle f|xz|0\rangle \\ &- \frac{\omega\alpha}{2} \langle f|L_y|0\rangle + \dots \end{aligned}$$

- Operatoren

\mathcal{E}_1 = z elektrische Dipolstrahlung

\mathcal{E}_2 = xz elektrische Quadrupolstrahlung

\mathcal{M}_1 = L_y magnetische Dipolstrahlung

- Wirkungsquerschnitt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto |\langle f|\mathcal{E}_1|0\rangle|^2 + |\langle f|\mathcal{E}_2|0\rangle|^2 + \langle f|\mathcal{E}_1 \cdot \mathcal{E}_2|0\rangle \langle f|\mathcal{E}_2 \cdot \mathcal{E}_1|0\rangle^* + \dots$$

Drei Parameter Model

- Ionisation eines Elektrons mit Drehimpuls $\hbar l$ im Rahmen der Dipolnäherung
- Auswahlregeln Dipolstrahlung
 - $\Delta l = \pm 1$
- Damit gibt es drei Parameter
 - 1 Dipolmatrixelement $d_{l-1} = \langle \epsilon l - 1 | z | n l \rangle$
 - 2 Dipolmatrixelement $d_{l+1} = \langle \epsilon l + 1 | z | n l \rangle$
 - 3 Phasedifferenz zwischen den auslaufenden Elektronenwellen

$$\delta = \delta_{l+1} - \delta_{l-1}$$
- Was folgt darauß für den differentiellen Wirkungsquerschnitt ?

Drei Parameter Model

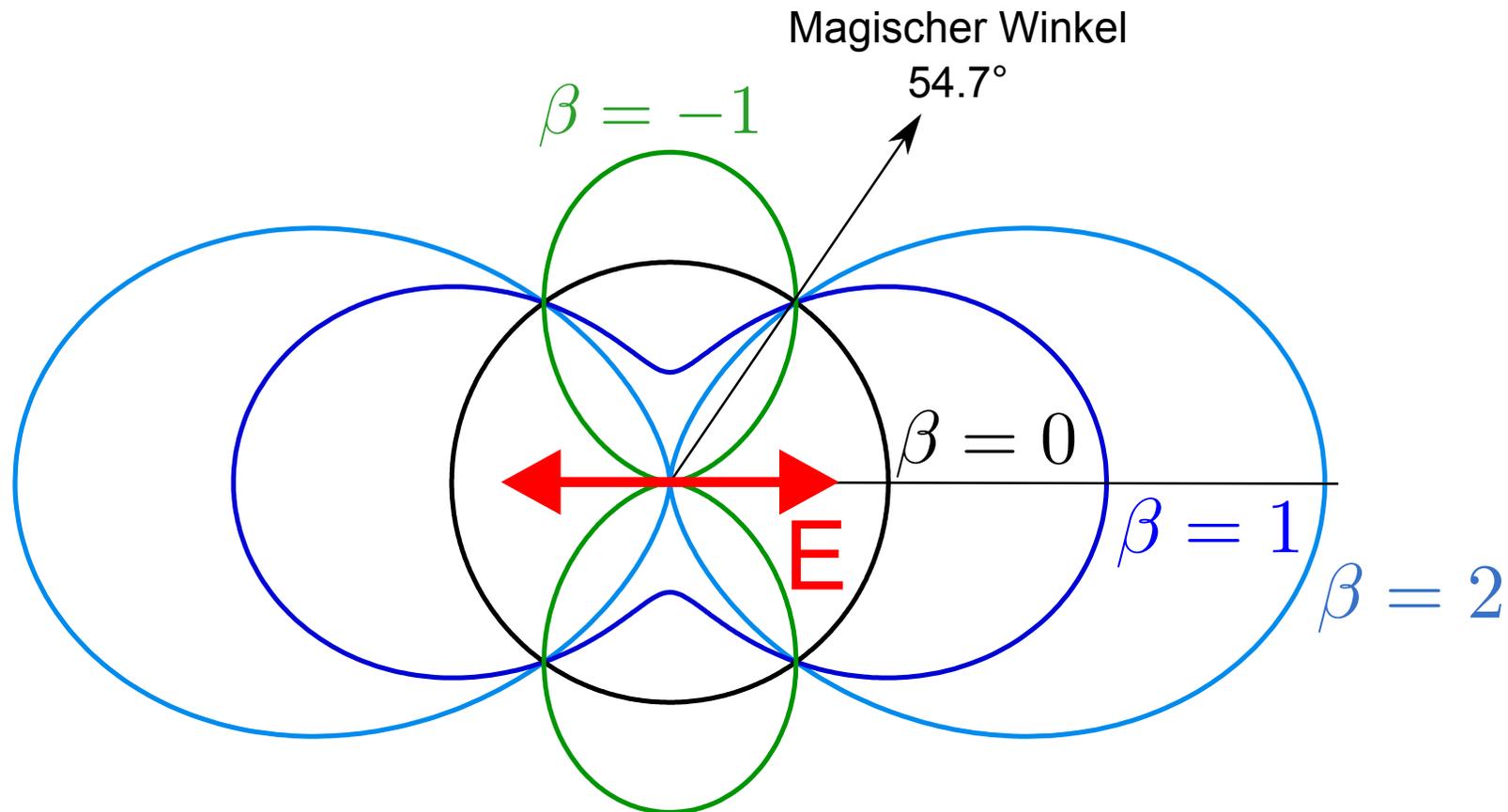
- Winkelverteilung der Photoemission

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma_{iso}}{4\pi} (1 + \beta P_2(\cos \theta)) = \frac{\sigma_{iso}}{4\pi} \left(1 - \frac{\beta}{2} (1 - 3 \cos^2 \theta) \right)$$

- Winkelverteilungsparameter β
- In einem einfachen Modell, in dem man LS Kopplung annimmt gilt die Cooper-Zare Formel

$$\beta = \frac{l(l-1)d_{l-1}^2 + (l+1)(l+2)d_{l+1}^2 - 6l(l+1)d_{l-1}d_{l+1} \cos \delta}{(2l+1)[ld_{l-1}^2 + (l+1)d_{l+1}^2]}$$

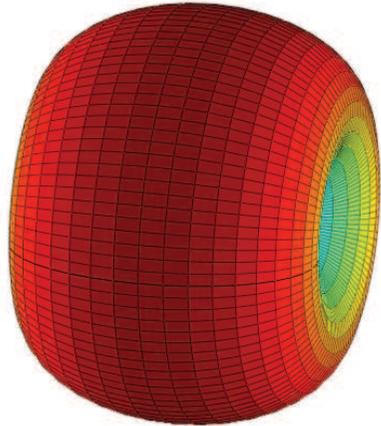
Winkelverteilung in der Photoionisation



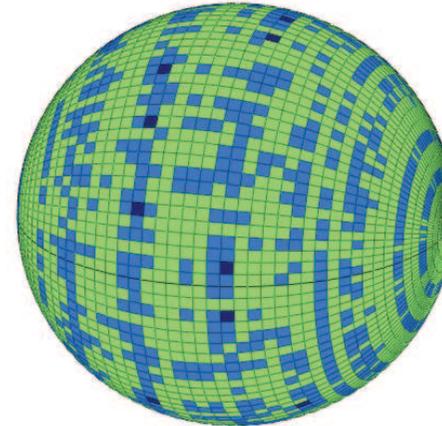
- E Polarisationsrichtung der anregenden Strahlung

Winkelverteilung in der Photoionisation

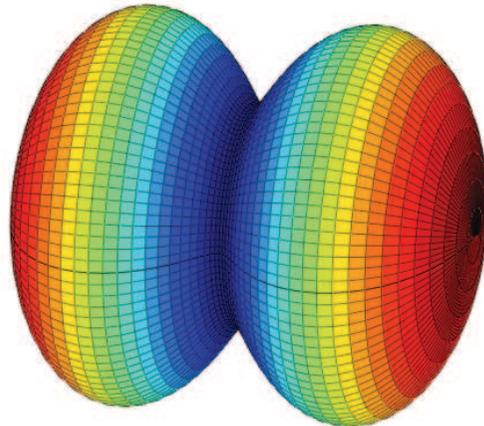
$$\beta = -1$$



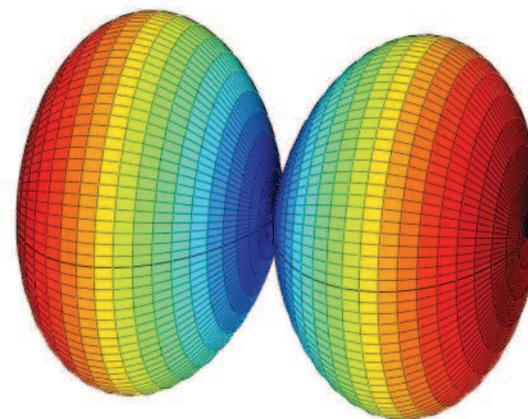
$$\beta = 0$$



$$\beta = +1$$



$$\beta = +2$$



Satelliten

- Welche Auswirkungen hat die Erzeugung eines Rumpflochs auf die anderen Elektronen ?
- Berücksichtigung der Elektron-Elektron Wechselwirkung
Coulomboperator

$$\langle \Psi_1 | \frac{1}{r_{ik}} | \Psi_2 \rangle$$

- Grenzfälle

Frozen-Core: Die Wellenfunktionen ändern sich nicht durch das Rumpfloch

Adiabatische Näherung: Die Wellenfunktionen relaxieren vollständig

Satelliten

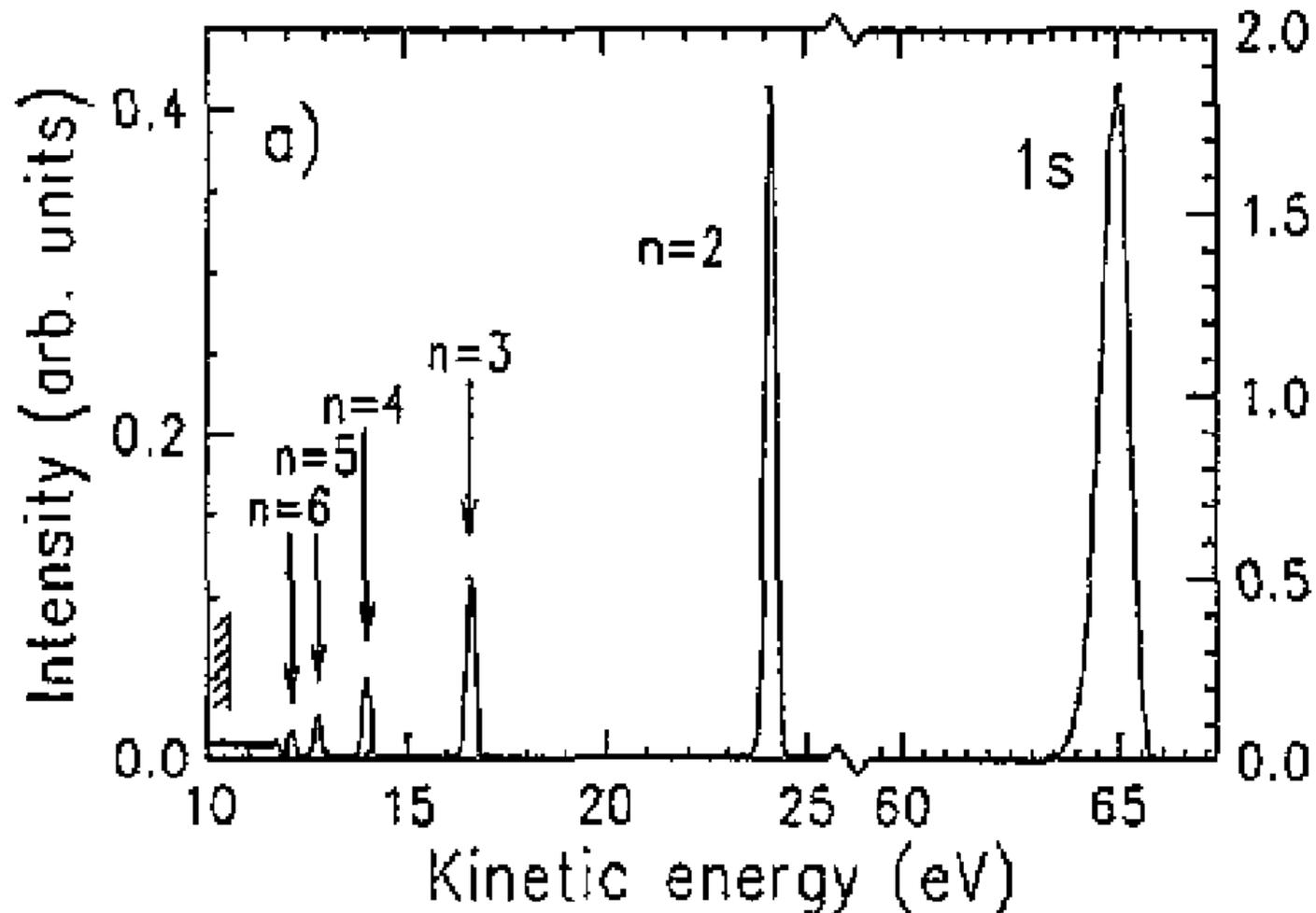
- Beschreibung eines Vielelektronensystems durch Einelektronenfunktionen ist nur eine Näherung
- Beispiel Helium Grundzustand

$$|\Psi_0\rangle = a_1|1s^2\rangle + a_2|1s2s\rangle + a_3|2s^2\rangle + a_4|2p^2\rangle + \dots$$

Beschreibung der “exakten” Lösung $|\Psi_0\rangle$ durch eine Summe von Konfigurationen aus Einelektronenwellenfunktionen Configuration Interaction CI

Photoionisationssatelliten I

- Photoelektronenspektrum von Helium
Wehlitz et al., J.Phys.B **26**, L783 (1993)
- Beobachtung von *Satelliten* im Spektrum



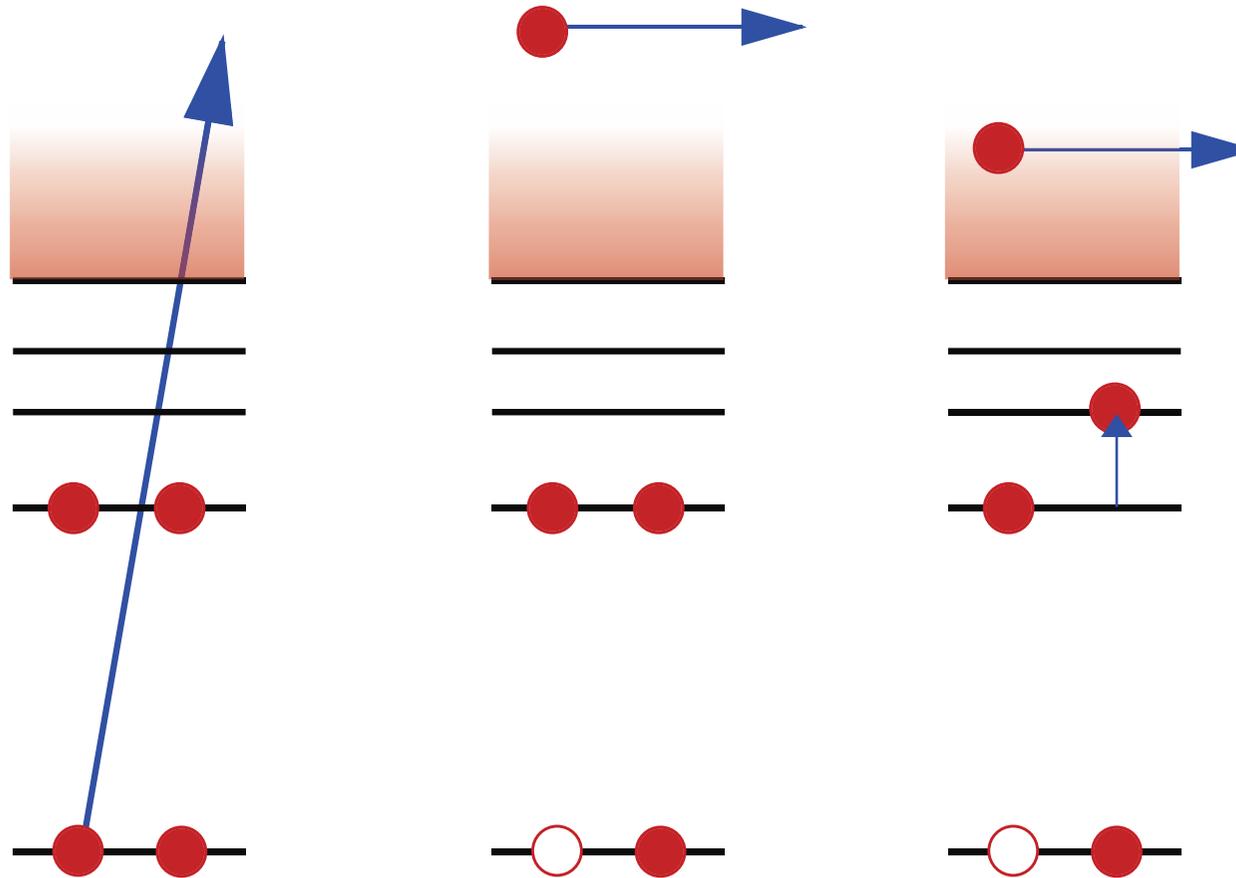
Photoionisationssatelliten II

- Grundzustand $a|\phi_1\phi_2\rangle + b|\phi_1\phi_3\rangle$
- Endzustand $|\psi_1\psi_\epsilon\rangle$
- Dipolanregung

$$\begin{aligned}\langle 1|er|0\rangle &= \langle \psi_1\psi_\epsilon|er|a\phi_1 + b\phi_2\rangle \\ &= a\langle \psi_1|\phi_1\rangle\langle \psi_\epsilon|er|\phi_2\rangle + b\langle \psi_1|\phi_1\rangle\langle \psi_\epsilon|er|\phi_3\rangle\end{aligned}$$

- Satelliten durch CI im Grundzustand (GSCI)
- CI kann in allen möglichen Zuständen auftreten:
Zwischenzustand (ISCI – Intermediate State CI) Endzustand
(FISCI – Final Ionic State CI)
- Photoelektronenspektren liefern Daten über die Elektron-Elektron Wechselwirkung (Korrelationen)

Photoionisationssatelliten III



- Shake-Up Prozeß: Auslaufendes Photoelektron regt ein Valenzelektron in eine höhere Schale an
- Shake-Off: Ein zweites Elektron wird ionisiert

Shape-Up im Helium

- Grundzustand $|1s1s\rangle$
Endzustand $|1s\epsilon p\rangle$
- i.A. ist $|1s\rangle \neq |1s\rangle$ und somit $\langle 1s|1s\rangle < 1$, $\langle 1s|ns\rangle > 0$ für $n > 1$
- Die Satelliten folgen damit aus einer Monopolanregung

$$\begin{aligned}\langle 1s1s|er|1s\epsilon p\rangle &= \langle 1s|er|\epsilon p\rangle \cdot \langle 1s|1s\rangle \\ &= \langle 1s|er|\epsilon p\rangle \cdot \langle 1s|1s\rangle + \sum_n \langle 1s|er|\epsilon p\rangle \cdot \langle 1s|ns\rangle\end{aligned}$$

- Die Intensität der Satelliten folgt hier aus der Nichtorthogonalität der Wellenfunktionen im Grund- und Endzustand

Der Auger Prozeß

- Wie zerfällt ein Atom, bei dem ein Rumpfelektron angeregt worden ist ?

Option 1 Röntgenfluoreszenz

$$A^* \rightarrow A + \hbar\omega$$

Beschreibung durch das Dipolmatrixelement $\langle f | er | 0 \rangle$

Option 2 Auger Prozeß: Energie des Elektrons wird auf ein zweites Elektron übertragen

$$A^* \rightarrow A + e^-$$

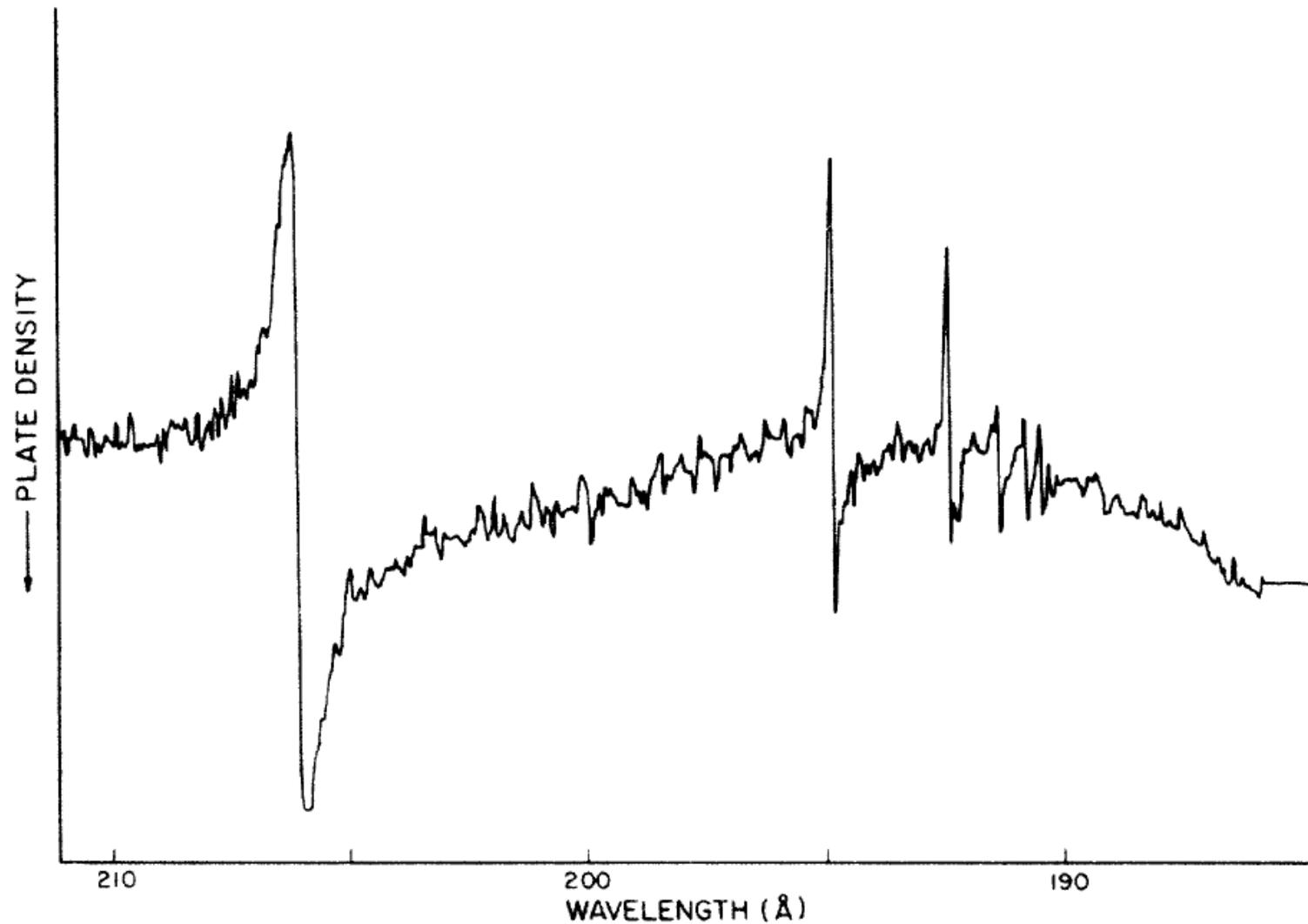
Beschreibung durch den Coulomboperator $\langle ab | \frac{1}{r_{ik}} | cd \rangle$

Zweiteilchenoperator

Auswahlregeln des Coulomboperators: $\Delta S = 0, \Delta L = 0$

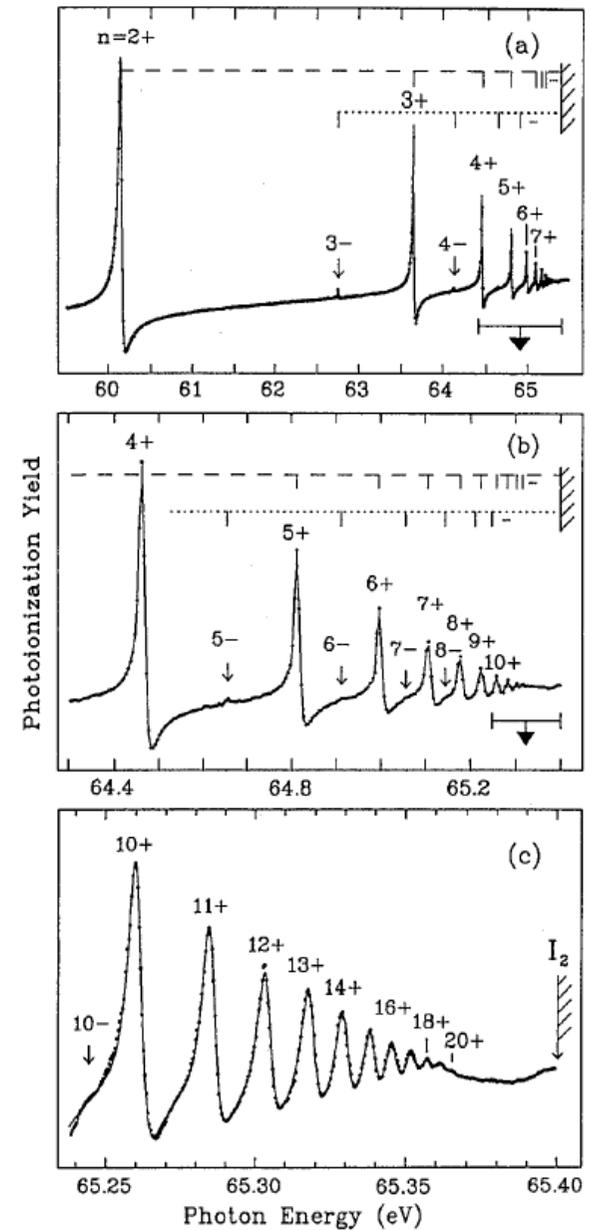
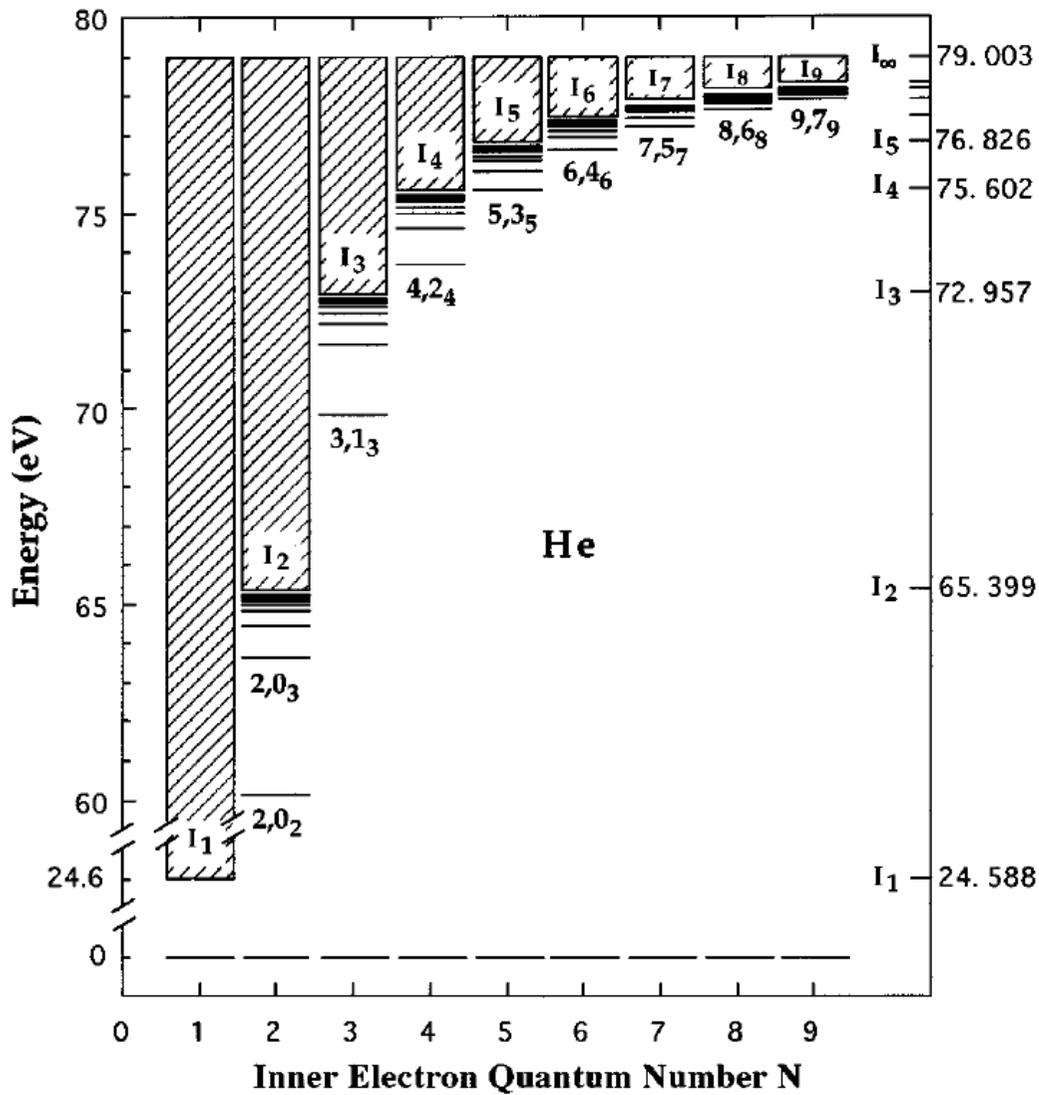
Parität bleibt erhalten

Photoabsorption von Heliumatomen



Madden und Codling, Phys.Rev.Lett. **10**, 516 (1963)

Das Helium Atom



Fano Theory

- “Merkwürdige” Linienform
- Theorie von U. Fano
Ein diskreter Eigenzustand eines Atoms $|i\rangle$ ist in ein Kontinuum von freien Elektronen Zuständen $|\epsilon\rangle$ eingebettet
- Wenn die Eigenzustände wechselwirken können (gleiche Quantenzahlen), muß der Zustand als Linearkombination dargestellt werden

$$|f_\epsilon\rangle = a_\epsilon|i\rangle + \int b_{\epsilon,\epsilon'}|\epsilon'\rangle d\epsilon'$$

Fano Theory

- Ansatz führt zu der Fano-Formel für den Wirkungsquerschnitt

$$\sigma(\eta) \propto \frac{(q + \eta)^2}{1 + \eta^2}$$

mit

$$q = \frac{d_{dis}}{\pi d_{cont} V_\epsilon} \quad \text{und} \quad \eta = \frac{\hbar\omega - E}{\pi |V_\epsilon|^2}$$

und

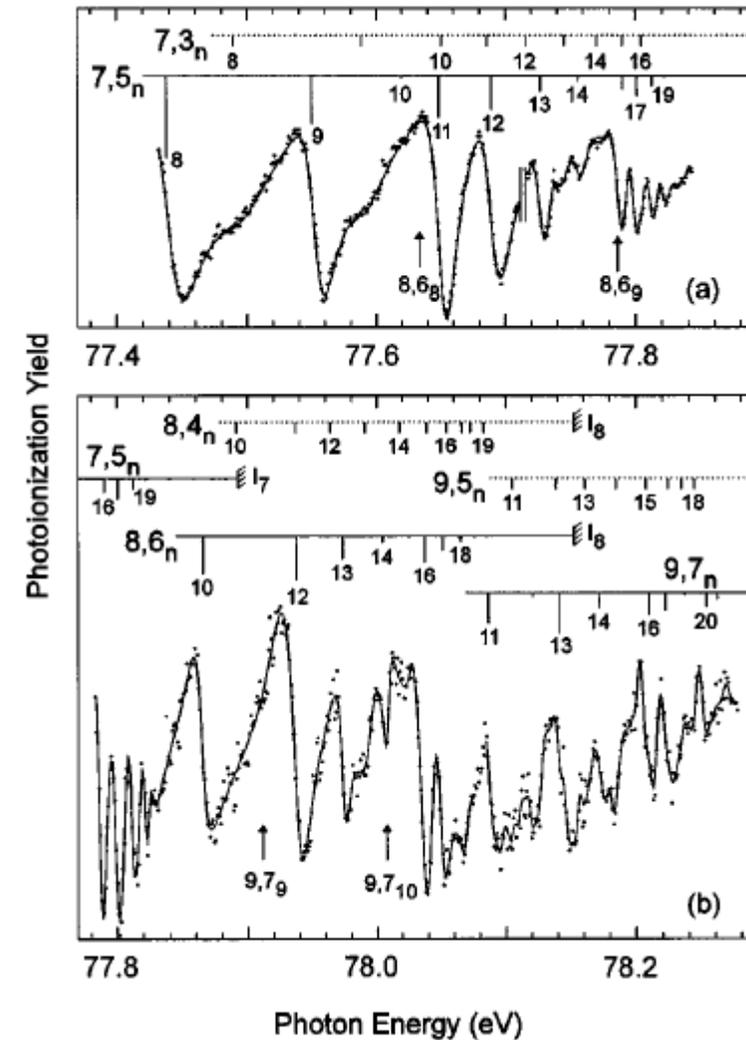
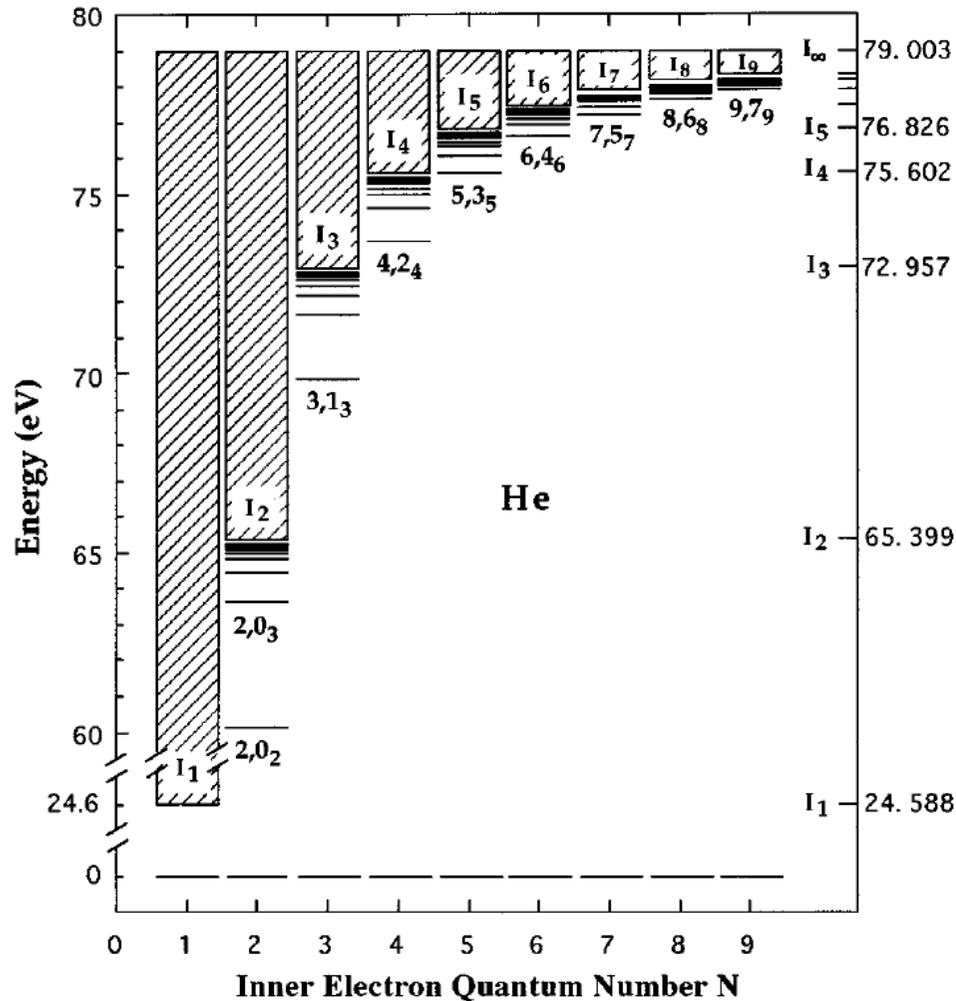
$$d_{dis} = \langle i | \mathbf{x} | 0 \rangle$$

$$d_{cont} = \langle \epsilon | \mathbf{x} | 0 \rangle$$

$$V_\epsilon = \langle \epsilon | \mathcal{H}_{Coul} | i \rangle = \langle \epsilon | \frac{1}{r_{ik}} | i \rangle$$

- Linienform entsteht durch einen quantenmechanischen Interferenzeffekt

Das Helium Atom



- Übergang in ein chaotisches System – Quanten Chaos