

## MO 41: Electronic and Radiofrequency Spectroscopy

Zeit: Mittwoch 11:30–12:30

Raum: 6B

MO 41.1 Mi 11:30 6B

**Rotationsaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie von 1s-angeregtem Stickstoff** — MICHAEL MEYER<sup>1</sup>, JÜRGEN PLENGE<sup>2</sup>, ROMAN FLESCHE<sup>2</sup>, ANDREAS WIRSING<sup>2</sup> und ECKART RÜHL<sup>2</sup> — <sup>1</sup>LIXAM, Centre Universitaire Paris-Sud, Bâtiment 350, F-91405 Orsay — <sup>2</sup>Physikalische und Theoretische Chemie, Institut für Chemie und Biochemie, Freie Universität Berlin, Takustr. 3, 14195 Berlin

Photoionisation und Autoionisation von Molekülen führen zu einer Verteilung der Überschussenergie zwischen dem Photoion und dem austretenden Elektron und damit zu einer Veränderung der Besetzung rotatorischer Niveaus. Bisher liegen kaum Untersuchungen zur rotatorischen Energieverteilung bei resonanten Auger-Prozessen vor, die bei der Rumpfniveauanregung von Molekülen auftreten. Durch UV/VIS-Spektroskopie kann im Gegensatz zur Augerelektronenspektroskopie die rotatorische Verteilung elektronisch angeregter Kationen, die durch den resonanten Auger-Zerfall innerschalenangeregter Molekülzustände auftreten, präzise gemessen werden. Wir präsentieren erstmals rotationsaufgelöste UV/VIS-Spektren molekularer Stickstoff-Ionen ( $N_2^+$  B $\rightarrow$ X-Übergang), die durch den resonanten Auger-Zerfall des innerschalenangeregten  $1s^{-1}2p_{\pi^*}$  ( $^1\Pi$ )-Zustandes ( $E=400.88$  eV) gebildet werden. Die rotatorische Struktur unterscheidet sich stark von derjenigen, die bei direkter Photoionisation aus der Valenzschale erhalten wird. Dies erlaubt es, Rückschlüsse auf den Mechanismus des resonanten Auger-Zerfalls zu ziehen.

MO 41.2 Mi 11:45 6B

**Energieaufgelöste koinzidente Messung von Photo- und Augerelektron nach Innerschalenionisation bei CO, CF<sub>4</sub> und O<sub>2</sub>** — VOLKER ULRICH, SILKO BARTH, SANJEEV JOSHI, TORALF LISCHKE und UWE HERGENHAHN — Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, EURATOM Association, Boltzmannstr. 2, 85748 Garching

Mit schmalbandiger Synchrotronstrahlung wurde der normale Augerzerfall in gasförmigen Molekülen untersucht. Nach Ionisation des C1s, O1s bzw. F1s Elektrons konnte dessen Energie in selbstgebauten Flugzeitspektrometern gemessen werden. Das gleichzeitig emittierte Augerelektron wurde in einem hemisphärischen Detektor registriert und seinem entsprechenden Photoelektron zugeordnet. Als Resultat erhält man eine Koinzidenzkarte, in der die Augerenergie gegen die (ggfs. vibrationsaufgelöste) Photoelektronenenergie aufgetragen wird. Daraus lassen sich quantitativ die Franck-Condon-Faktoren vom einfach ionisierten Zwischenzustand zu den zweifach geladenen Endzuständen bestimmen sowie, falls vorhanden, die Vibrationsenergien des jeweiligen Endzustandes. Im CO stimmen die Franck-Condon-Faktoren mit den auf einfachem Niveau berechneten Werten qualitativ überein, allerdings mit Abweichungen von der Theorie in der Vibrationsenergie des B-Zustandes. Diese Messung ist eine experimentelle Bestätigung von bisher nur theoretisch beschriebenen Potenzialkurven des CO<sup>2+</sup>.

Die Potentialkurve des Zwischenzustandes von CF<sub>4</sub><sup>+</sup> verläuft, im Gegensatz zu CO, dissoziativ. Mit koinzidenten Messungen kann nun festgestellt werden, ob die Präparation des Zwischenzustandes einen Einfluss auf die Population der Endzustände hat oder nicht.

MO 41.3 Mi 12:00 6B

**Shaperesonanzen als stehende Photoelektronen-Wellen in kleinen Molekülen** — B. LANGER<sup>1</sup>, B. ZIMMERMANN<sup>2</sup>, O. GESSNER<sup>3</sup>, D. ROLLES<sup>3,4</sup>, R. HENTGES<sup>7</sup>, J. VIEFHAUS<sup>5</sup>, V. MCKOY<sup>6</sup> und U. BECKER<sup>7</sup> — <sup>1</sup>Freie Universität Berlin — <sup>2</sup>LSU — <sup>3</sup>LBNL — <sup>4</sup>WMU — <sup>5</sup>DESY — <sup>6</sup>Caltech — <sup>7</sup>FHI

Shaperesonanzen bei der Photoionisation kleiner Moleküle sind ein seit vielen Jahren intensiv untersuchtes Phänomen. Insbesondere für die K-Schalenphotoionisation dieser Moleküle konnte ein interessanter linearer Zusammenhang zwischen der Bindungslänge und der Lage der Shaperesonanz oberhalb der diesbezüglichen Ionisationsgrenze gezeigt werden, der bisher weitgehend qualitativ abgeleitet und dessen Proportionalitätskonstante semiempirisch bestimmt wurde. Wir zeigen an Hand von im Molekülachsensystem richtungsaufgelösten Photoelektronenspektren, dass dieser Zusammenhang analytisch hergeleitet werden kann. Es handelt sich bei diesen Shaperesonanzen nicht um niederenergetische Ausläufer der EXAFS Oszillationen bei höheren kinetischen Energien, sondern um stehende Wellen bei  $\lambda = 2R$  und  $4R$ , je nachdem ob die Photoelektronenwelle in das dichtere Medium bzgl. der innermolekularen Elektronendichte eintritt, oder aber aus ihm austritt. Insbesondere die prominente Shaperesonanz bei  $\lambda = 4R$  führt zu einem analytischen Zusammenhang zwischen  $R$  und der kinetischen Energie des Photoelektrons auf dem Maximum der Shaperesonanz, der mit den semiempirischen Werten sehr gut übereinstimmt. Die Implikationen dieses Modells für die phasenfreie Abstandsbestimmung von Bindungslängen kleiner Moleküle werden diskutiert.

MO 41.4 Mi 12:15 6B

**Die Radiospektren von 1,2,3- und 1,2,4-Tricyanobenzol** — JENS-UWE GRABOW<sup>1</sup>, MICHAEL ROSEMEYER<sup>1</sup>, ALBERTO LESSARI<sup>2</sup>, HENNING HOPF<sup>3</sup> und ROBERT J. McMAHON<sup>4</sup> — <sup>1</sup>Gottfried-Wilhelm-Leibniz-Universität Hannover, Institut für Physikalische Chemie, Callinstraße 3A, 30167 Hannover, Germany — <sup>2</sup>Universidad de Valladolid, Departamento Química Física y Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Prado de la Magdalena, s/n, 47005 Valladolid, Spain — <sup>3</sup>Technische Universität Braunschweig, Institut für Organische Chemie, Hagenring 30, 38106 Braunschweig, Germany — <sup>4</sup>University of Wisconsin, Department of Chemistry, 1101 University Avenue, Madison, WI 53706, USA

Aromatische Kohlenwasserstoffe und deren polyzyklische Vertreter (PAH) werden als die häufigsten interstellaren Moleküle vermutet. Unter den über 140 nachgewiesenen Spezies befindet sich jedoch neben dem IR-spektroskopisch aufgefundenen Benzol selbst kein weiterer Aromat. Möglicherweise weil PAHs nur ein kleines Dipolmoment - die Voraussetzung für einen radioastronomischen Nachweis - besitzen.

Tricyanobenzole bieten einen neuen Ansatz zum Nachweis von Aromaten: Durch Kondensation von Cyanoacetylen - im interstellaren Medium verbreitet - gebildet, besitzen sie ein beachtliches Dipolmoment.

Mit dem dem "Coaxially Oriented Beam-Resonator Arrangement Fourier-Transform Microwave (COBRA-FTMW)" Spektrometer in Hannover gelang mit der Aufklärung der zuvor unbekannt und durch dreifache Kernquadrupolkopplung komplexen Radiospektren die Voraussetzung für eine radioastronomische Suche.