Elektronenkoinzidenzmessungen an kleinen Molekülen mit hoher Energieauflösung

von
Dipl.-Phys. Oliver Kugeler
aus Jülich

Von der Fakultät II (Mathematik und Naturwissenschaften)
der Technischen Universität Berlin
zur Verleihung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
vorgelegte Dissertation

Berlin 2003
D 83 2003

Tag der mündlichen Prüfung: 3.12.03

Vorsitzender: Prof. Dr. M. Dähne

1. Berichter: Prof. Dr. P. Zimmermann

2. Berichter: Prof. A.M. Bradshaw, PhD (FHI)

Danksagung

Professor Alexander Bradshaw danke ich für die Betreuung von Seiten des Fritz-Haber-Instituts und des Max-Planck-Instituts für Plasmaphysik in Garching. Seine Organisation des Doktorandenkolloquiums ermöglichte mir auch direkte Einblicke – über den Tellerrand hinaus – in Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Plasmaphysik.
Ich danke Professor Peter Zimmermann für die Betreuung und Begutachtung dieser Arbeit von Seiten seines Instituts für Atomare Physik an der Technischen Universität Berlin.
Dr. Uwe Hergenhahn danke ich für die direkte Betreuung, seine allgegenwärtige Hilfestellung in allen Phasen dieser Arbeit.
Bei Dr. Georg Prümper bedanke ich mich für seine unschätzbare Hilfe bei der Realisierung des Elektronen-Ionen Koinzidenz Experiments.
Bei Professor Uwe Becker bedanke ich mich für viele Anregungen und Ideen, die in diese Arbeit eingeflossen sind.
Weiterhin möchte ich mich bei allen Kollegen aus der AG Hergenhahn und AG Becker für die angenehme und motivierende Arbeitsatmosphäre bedanken, insbesondere: Dr. Jens Viefhaus, Dr. Andy Rüdel, Toralf Lischke, Simon Marburger, Dr. Emma Rennie, Rainer Hentges, Dr. Oliver Geßner, Dr. Björn Zimmermann, Daniel Rolles und Dr. Slobodan Cvejanovic.
Weiterhin aus der (ehemaligen) Abteilung Oberflächenphysik erwähnen möchte ich Dr. Martin Polcik und Dr. Ralf Terborg.
Mein Dank gilt auch Henrik Haak für die Hilfe bei der Anfertigung von technischen Zeichnungen und allen Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt des FHI, insbesondere Herrn Tesky, für die Anfertigung aller Komponenten.
Besonderer Dank gilt meinen Eltern, denen ich die Arbeit an dieser Stelle widmen möchte.

Kurzfassung

Gegenstand dieser Arbeit ist die Durchführung von energetisch hochaufgelösten Koinzidenzexperimenten an gasförmigen Molekülen nach deren Ionisation mit Synchrotronstrahlung. Zu diesem Zweck wurde eine neue Apparatur aufgebaut. Diese bestand aus einem energiedispersiven, hemisphärischen Elektronenanalysator, der um die Möglichkeit der Zeitmessung jedes einzelnen Ereignisses erweitert worden war. Außerdem wurden Flugzeitspektrometer zur Messung von Elektronen angefertigt und ein winkelauflösendes Ionenflugzeitspektrometer für den koinzidenten Betrieb mit dieser Apparatur umgerüstet.
Durch Kombination des zeitauflösenden Analysators mit den Flugzeitspektrometern konnten erstmals reine Photo–Augerelektronen Koinzidenzen am N_2O Molekül gemessen werden. Es wurden die individuellen Beiträge der K-Schalen Ionisierung der chemisch verschobenen Stickstoffatome zum Augerspektrum des N_2O im zweifach geladenen Endzustand separiert.
Mit der Verbindung von Analysator und Ionenmassenspektrometer konnte der resonante Augerzerfall des O_2 Moleküls nach Anregung der σ^* Resonanz in Koinzidenz mit dem ionischen Fragment beobachtet werden. Bei diesem Prozess konkurrieren molekulare Dissoziation und resonante Augerelektronenemission, und es kommt bei bestimmten Linien zu einer richtungsabhängigen Dopplerverschiebung der kinetischen Elektronenenergien. Durch die koinzidente Messung von Augerelektron und geladenem Ionenfragment konnte das Bild von der Doppleraufspaltung als Resultat einer Aufhebung der Kohärenz der Elektronenwellenfunktion (Lokalisierung) durch den Impulsübertrag des Kerns bestätigt werden. Weiterhin wurde erstmalig die Streuung eines Photoelektrons an den dissoziierenden Fragmenten sowie ein Ladungstransfer zwischen diesen beobachtet.

Abstract

Subject of this thesis is the performance of energetically highly resolved coincidence experiments on gaseous molecules after their ionization with synchrotron radiation. Fur this purpose a new apparatus has been set up. This apparatus consisted of an energy-dispersive, hemispherical electron analyzer, which was enhanced with respect to the possibility to measure the time-of-flight of each electron individually. Additionally, for the coincidence measurements, electron time-of-flight spectrometers have been newly built up and an angle resolving ion-mass-spectrometer has been adapted to harmonize with the apparatus. After combining this apparatus with drift-tube type time-of-flight spectrometers, pure photo–Auger-electron coincidences were measured on the N_2O molecule for the first time. Thus, it became possible, to separate the individual contributions from K-shell ionization of the chemically shifted nitrogen atoms to the Auger spectrum of N_2O.

In combination with the ion-spectrometer, the resonant Auger decay of the O_2 molecule after excitation of the σ^* resonance could be observed in coincidence with the respective ionic fragment. In this process, molecular dissociation and resonant Auger decay occur on the same time-scale, which results in an angle-dependent Doppler shift of the kinetic electron energies. By coincident measurement of the Auger electron and the positively charged ion-fragment, the understanding of the Doppler-splitting as a result of core-momentum-transfer induced destruction of coherence or localization in the electron wave function could be confirmed. Furthermore, for the first time, the scattering of a photoelectron on the dissociating fragments and a charge transfer between those fragments could be observed.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **9**

2 Experimentelle Arbeiten **13**

2.1 Die Synchrotronstrahlungsquelle 13

2.2 Experimentierkammer 19

2.3 Der dispersive Detektor 21

2.4 Die zeitauflösende Anode 23

2.5 Die Elektronen-Flugzeitdetektoren 27

2.6 Elektron-Elektron Koinzidenzmessungen 32

2.7 Das Ionenspektrometer 35

2.8 Elektron-Ion Koinzidenzmessungen 37

2.9 Magnetfeldabschirmung 38

2.10 Mess- und Auswertungssoftware 42

2.11 Vakuumerzeugung 42

3 Theoretische Betrachtungen **45**

3.1 Auflösungseigenschaften eines hemisphärischen Analysators 45

3.1.1 Ortsauflösung 45

3.1.2 Zeitauflösung 52

4 Verifikation der Zeitauflösung 55

4.1 Experimentelle Bestimmung der Zeitauflösung 55

4.2 Diskussion 60

5 Photo-Augerelektronen Koinzidenzen an Distickstoffoxid 63

5.1 Grundlagen 63

5.1.1 Struktur des Distickstoffoxids 63

5.1.2 Innerschalen Anregung von molekularem Stickstoff 64

5.2 Nicht-koinzidente Messungen 66

5.2.1 Innerschalen Anregung 66

5.2.2 Schwingungsstruktur 66

5.2.3 Zerfall des Innerschalen Lochs 70

5.3 Koinzidente Messung von Photo- und Augerelektron 73

5.4 Diskussion 77

6 Elektron-Ion Koinzidenzen bei Dissoziation des Sauerstoffmoleküls 81

6.1 Grundlagen 81

6.2 Koinzidente Messung 85

7 Zusammenfassung und Ausblick 101

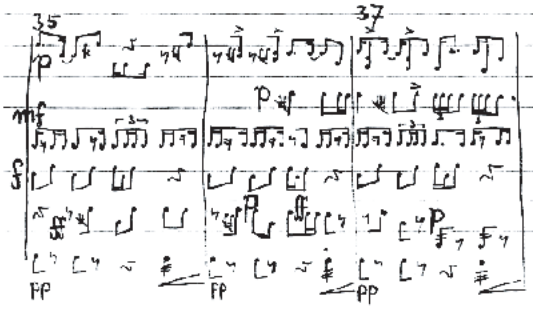
8 Anhang 105

8.1 Einfaches Kompensationsverfahren 105

8.2 Orbitale des Distickstoffoxids 106

Kapitel 1

Einleitung



Edgar Varèse: Ionisation (1933)

Durch Wechselwirkung von Licht mit Atomen, Molekülen oder Festkörpern können Elektronen aus ihren gebundenen Zuständen gelöst werden. Die physikalische Grundlage ist der Photoeffekt, der 1887 von Hertz und Hallwachs experimentell gefunden [1, 2] und 1905 von Einstein korrekt interpretiert wurde [3]. Die Theorie des Photoeffekts besagt, dass sich die gemessene kinetische Energie des emittierten Elektrons aus der Energie des anregenden Lichts und der am gebundenen Elektron geleisteten Ionisationsenergie zusammensetzt:

$$\mathbf{E_{kin} = h\nu - E_I}$$

An dieser Gleichung seien einige allgemeine Grundlagen dieser Arbeit erläutert:
$\mathbf{E_I}$ – Das Modell – Die Kenntnis dieser Größe ist in vielen Bereichen der Physik, der Chemie und der Materialwissenschaften von zentraler Bedeutung. Sie beschreibt technisch unmittelbar relevante Phänomene, wie molekulare Bindungsenergien, Bandstrukturen in Halbleitermaterialien, Kristallgitterkonstanten, die chemische Verschiebung oder die Oberflächenbeschaffenheit eines Festkörpers. Ihre experimentell und theoretisch immer bessere Charakterisierung ist bis heute Aufgabe der Grundlagenforschung. Untersuchungen an gasförmigen Atomen und kleinen Molekülen dienen dabei als Modellsysteme um kompliziertere Beobachtungen aus der Oberflächenphysik und bei chemischen Reaktionen zu verstehen. Von besonderem Interesse neben der Photoionisation sind auch bei ausreichender Energie nachfolgende Sekundärprozesse, z.B. Auger-Zerfall, sowie die Photodissoziation von Molekülen. Das Studium solcher Prozesse ist von grundlegender Bedeutung für das Verständnis von Elektronenkorellationen in Atomen und Molekülen sowie der durch Ionisation in Molekülen in Gang gesetzten nuklearen Dynamik. Dabei stößt die Forschung auf

immer komplexere Phänomene, die gelöst werden müssen. Theoretische Modelle gehen von der Schrödinger-Gleichung $\mathbf{H\Psi} = \mathrm{E_n}\mathbf{\Psi}$ aus, die die Energien der Elektronen im Atomverbund als Lösungen $\mathrm{E_n}$ zum Hamilton-Operator $\mathbf{H}$ in einer geeigneten Basis $\mathbf{\Psi}$ beschreibt. Sie ist allerdings nur für Spezialfälle wie das Wasserstoffatom analytisch lösbar und erfordert ansonsten Näherungen. So führt ein Separationsansatz mit Einteilchenwellenfunktionen auf die Hartree-Fock Gleichungen, die numerisch mit der SCF (self-consistent field) Methode gelöst werden können. Eine weitere Näherung, das Koopmans Theorem [4], postuliert Relaxationseffekte der verbleibenden Elektronen im Atomverbund als vernachlässigbar, so dass gilt $\mathrm{E_I} = \mathrm{E_n}$. Die experimentelle Bestimmung der Ionisationsenergie erfolgt über die Messung der kinetischen Energie des Elektrons.

$\mathbf{E_{kin}}$ – Die Messung – In der Elektronenspektroskopie werden freie Elektronen energie-, orts- oder winkelaufgelöst gemessen. Es wurden die unterschiedlichsten Methoden entwickelt, um Elektronenverteilungen unter jeweils besonderen Aspekten zu bestimmen, um nur einige zu nennen: ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), SEM (scanning electron microscopy), LEED (low electron energy diffraction), EELS (electron energy loss spectroscopy). Die Methoden des energieaufgelösten Elektronennachweises, um die es in dieser Arbeit geht, lassen sich in zwei Kategorien unterteilen:

- Beim *dispersiven* Nachweis werden die Flugbahnen freier Elektronen in äußeren elektrischen oder magnetischen Feldern aufgefächert. Im Detektor werden Elektronen dann örtlich getrennt oder unter stetiger Veränderung der äußeren Felder ausgezählt. Aus den Feldstärken und der Detektorgeometrie lassen sich die Energien der nachgewiesenen Elektronen ableiten. Mit dieser Methode können eine hohe Energieauflösung von weniger als 5 meV erreicht werden.

- Beim *zeitempfindlichen* Nachweis werden die Flugzeiten der einzelnen Elektronen entlang einer definierten Strecke gemessen. In Flugzeitspektrometern, oder TOFs (für Time-Of-Flight detectors) ist die Energie bis auf geometrie- und potentialbedingte Korrekturen (Kap. 2.13) umgekehrt proportional zum Quadrat der Flugzeit. Die Energieauflösung von TOFs ist im allgemeinen geringer als die von dispersiven Spektrometern.

In gasförmigen Proben entsteht bei der Photoionisation immer ein positiv geladenes Ion oder mehrere ionische Fragmente. Aufgrund der Impulserhaltung enthält das Ion die gleiche Information wie das Elektron und kann alternativ gemessen werden. Dies geschieht infolge der hohen Ionenmasse und der verglichen mit dem Elektron

wesentlich größeren Flugzeit üblicherweise mit Ionen-Flugzeitspektrometern.
Zwei wesentliche Faktoren beschränken die Effizienz von elektronenspektroskopischen Verfahren: Zum einen lässt sich die kinetische Energie der Elektronen nicht beliebig scharf bestimmen, man erhält eine apparative Verbreiterung der Spektren, zum anderen weist jede Lichtquelle eine energetische Unschärfe auf, die sich dem Spektrum überlagert. Das gemessene Energiespektrum ist eine Faltung des wahren Energiespektrums mit diesen zwei Größen.

hν – Die Anregung – Synchrotronstrahlung aus dem Speicherring von BESSY II diente bei allen Experimenten in dieser Arbeit als anregendes Licht. Auf ihre Erzeugung und die besonderen Eigenschaften wird in Kap. 2.1 näher eingegangen. Die Notwendigkeit ihrer Verwendung ergibt sich aus folgenden Gesichtspunkten:

- S. kann gut monochromatisiert werden, was die Qualität von Spektren verbessert.
- S. weist eine hohe Brillanz (abgestrahlte Leistung pro Raumwinkel pro Quellfläche) auf, was hohe Ereigniszahlen gewährleistet.
- Die Energie der S. lässt sich frei durchstimmen (im Gegensatz zu früher verwendeten Röntgen-Quellen).
- Im Vergleich mit Laserstrahlung erreicht S. höhere Photonenenergien, mit denen sich auch die für diese Arbeit wichtigen kernnahen Innerschalenelektronen anregen lassen.
- S. ist linear oder zirkular polarisiert
- Im Gegensatz zur Stoßanregung mit Elektronen oder Ionen (bei der streng genommen ein virtuelles Photon ausgetauscht wird) wird das Photon bei Anregung mit S. vernichtet, was den physikalischen Sachverhalt erheblich vereinfacht.
- S. besitzt eine periodische Zeitstruktur

Nun werden bei einer Vielzahl von Photoionisationsprozessen nicht nur ein einzelnes, sondern zwei oder mehrere Elektronen emittiert. Beispielsweise regt bei der *Photo-Doppelionisation* ein Photon ausreichender Energie zwei Elektronen aus ihren Schalen ins Kontinuum an. Bei der strahlungslosen *Augeremission* wird zunächst ein stark gebundenes Elektron einer energetisch tief liegenden Schale emittiert, worauf das entstandene Loch mit einem Elektron aus einer höheren Schale gefüllt wird, das die überschüssige Energie an ein drittes Elektron überträgt, welches ebenfalls emittiert wird. Um ein besseres Verständnis solcher Phänomene zu erlangen, ist es notwendig,

die Elektronen oder Ionen in mehreren Detektoren in *Koinzidenz* zueinander nachzuweisen. Dabei muss sichergestellt sein, dass zwei nachgewiesene geladene Teilchen aus dem selben Anregungsereignis stammen. Konventionelle energiedispersive Spektrometer können das nicht leisten, da sie über die Elektronenintensität integrieren und die Zeitinformation der einzelnen Ereignisse verloren geht. Zum koinzidenten Nachweis von Ereignissen ist die Flugzeitspektroskopie die Methode der Wahl, da hier ohnehin Zeiten gemessen werden und die Messungen von zwei Spektrometern nur synchronisiert werden müssen. Koinzidente Ereignisse können dann durch statistische Verfahren aus der Gesamtheit aller Ereignisse ermittelt werden. Im Bereich niedriger kinetischer Elektronenenergien (bis ca. 100 eV) reicht die Verwendung zweier oder mehrerer TOFs aus [5]. Ist dagegen eines der Elektronen schneller, so kann dessen Spektrum nicht mit ausreichender Energieauflösung oder nur mit geringer Nachweiswahrscheinlichkeit gemessen werden.

Aus diesem Mangel an experimentellen Möglichkeiten blieb eine Reihe interessanter Fragestellungen bislang ungeklärt. Um zum Beispiel zu untersuchen, wie sich das KVV Augerspektrum eines Moleküls mit mehreren Zentren gleicher Kernladungszahl aus den Beiträgen der einzelnen, chemisch verschobenen Kernorbitale zusammensetzt, ist es notwendig, das schnelle Augerelektron in hoher Auflösung und in Koinzidenz mit dem Photoelektron nachzuweisen. Ein solches Experiment wurde am N_2O Molekül durchgeführt und ist in Kap. 5 beschrieben. Es könnte auch die Dynamik des einfach ionisierten Zustands zwischen Photoionisation und Auger-Zerfall, und dessen Entwicklung als molekulares Wellenpaket beobachtet werden.

Auch die Elektron-Ion Koinzidenzspektroskopie beschränkte sich bislang vornehmlich auf niederenergetische Elektronen. Um beispielsweise den Augerzerfall des dissoziierenden O_2 Moleküls zu beobachten, ist wiederum eine hohe Energieauflösung im Elektronenkanal bei hoher kinetischer Energie erforderlich, s. Kap. 6.

Eine Apparatur, die diese Anforderungen erfüllt, wurde im Rahmen dieser Arbeit durch den Einbau einer zeitauflösenden Delayline Anode, beschrieben in Kap. 2.4, in einen hemisphärischen Elektronenanalysator, s. Kap. 2.3 realisiert. Sie wurde sowohl für die Messung der Koinzidenz eines Elektrons mit einem anderen Elektron, wie in Kap. 2.6 beschrieben, als auch für Elektron, Ion Koinzidenzmessungen, s. Kap. 2.8 verwendet.

Im so modifizierten Spektrometer spielt neben der Energieauflösung auch die Zeitauflösung, bzw. die zeitliche Fokussierung der Elektronentrajektorien eine Rolle. Die dort auftretenden Flugzeitverbreiterungen werden analytisch in Kap. 3.1 hergeleitet. Durch Messung aus der Literatur oder durch frühere eigene Messungen wohlbekannter Spektren mit dem neuen Detektor konnten diese Flugzeitverbreiterungen auch experimentell bestimmt werden, s. Kap. 4.

Kapitel 2

Experimentelle Arbeiten

Im folgenden werden die verschiedenen experimentellen Aufbauten, die in wesentlichen Teilen aus Neuentwicklungen bestehen, beschrieben. Außerdem wird in kurzer Form auf die Funktionsweise einer Synchrotronstrahlungsquelle eingegangen.

2.1 Die Synchrotronstrahlungsquelle

Synchrotronstrahlung entsteht bei der Beschleunigung relativistischer, geladener Teilchen, insbesondere Elektronen – es handelt sich bei ihr um die aus dem Inertialsystem des Elektrons ins Laborsystem lorentztransformierte elektrische Dipolstrahlung [6]. Infolge der Lorentztransformation ist die Synchrotronstrahlung energetisch stark blauverschoben und in der Bewegungsrichtung des Elektrons gebündelt, s. Bild 2.1, mit dem halben Öffnungswinkel

$$\theta = 1/\gamma \quad \text{wobei } \gamma = 1/\sqrt{1 - v^2/c^2} = E_{kin}/E_0.$$

Die gezielte Anwendung der Synchrotronstrahlung für Experimente erfolgte zunächst parasitär an den Ablenkmagneten der Speicherringe großer Teilchenbeschleuniger (Quellen der ersten Generation), später dann in allein diesem Zweck dienenden Einrichtungen, in denen die Qualität der Strahlung durch sog. *insertion devices* noch verbessert wurde (Quellen der zweiten und dritten Generation). Der Grundriss einer Synchrotronstrahlungsquelle der dritten Generation, wie BESSY II[1] ist in Bild 2.2 dargestellt. In BESSY II werden Elektronen in einer 70 keV Kathode erzeugt, in einem Mikrotron auf 50 MeV vorbeschleunigt und schließlich im eigentlichen Synchrotron bis

[1] BESSY GmbH, Albert-Einstein-Str. 15, 12489 Berlin-Adlershof

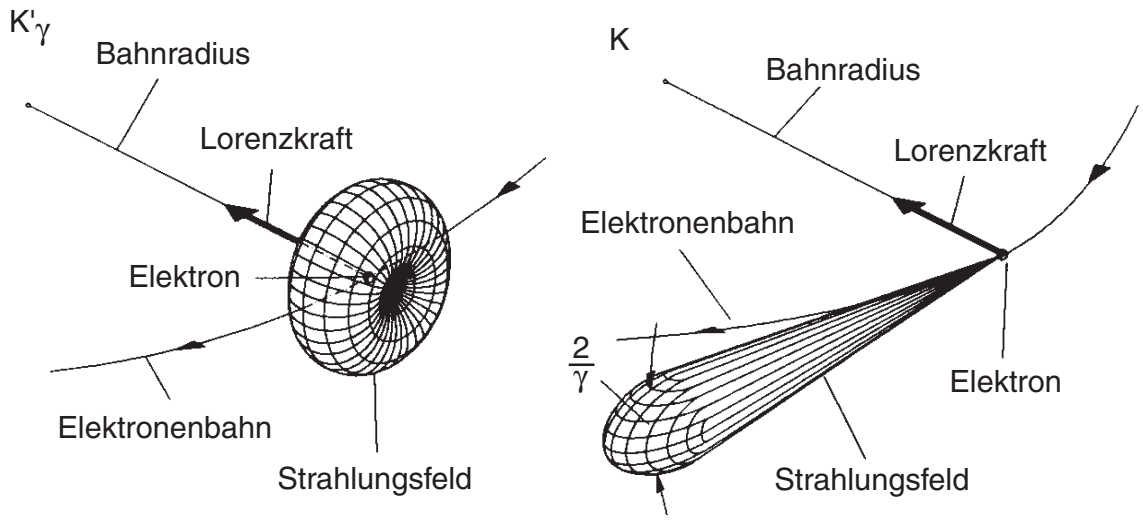


Abbildung 2.1: Dipolstrahlung im Ruhesystem des Elektrons K'γ und im Laborsystem K. Das torusförmige Strahlungsfeld des Dipols verzerrt sich durch Lorentztransformation in der Bewegungsrichtung des Elektrons zu einer Keule mit dem halben Öffnungswinkel $1/\gamma$.

auf 1,7 GeV kinetische Energie gebracht. Mit $\gamma_{\mathrm{BESSY}} = 3327$ entspricht das nahezu der Lichtgeschwindigkeit. Bei einer *Injektion* werden Elektronen in den Speicherring geleitet und dort in einer periodischen Anordnung aus Dipol-, Quadrupol- und Sextupolmagneten (dem *lattice*) auf einer geschlossenen Bahn gehalten, wobei Ströme bis zu 250 mA aufgebaut werden. Die Dipolmagnete sorgen via Lorentzkraft für den gekrümmten Teil der Bahn, während letztere beiden der transversalen und chromatischen Fokussierung der Trajektorien dienen. Der große Durchmesser des Speicherrings erklärt sich dadurch, dass zwischen den Ablenkmagneten viel Platz für lange, lineare insertion devices, den *Wigglern* oder *Undulatoren*, in denen die Synchrotronstrahlung ausgekoppelt wird, benötigt wird.

Insertion devices

Insertion devices bestehen aus einer Anzahl N von Dipolmagneten alternierenden Vorzeichens, die ein periodisches Magnetfeld zwischen ihren Polen erzeugen, s. Bild 2.3. Die Ringelektronen durchlaufen dieses Feld und beschreiben im mitbewegten System Kγ eine 8-förmige Bahn, die im Laborsystem einer mäanderförmigen Bahn entspricht. Ist λ_{U} die feste Periode der Magnetpaare (Größenordnung 50-125 mm) und B_0 die Am-

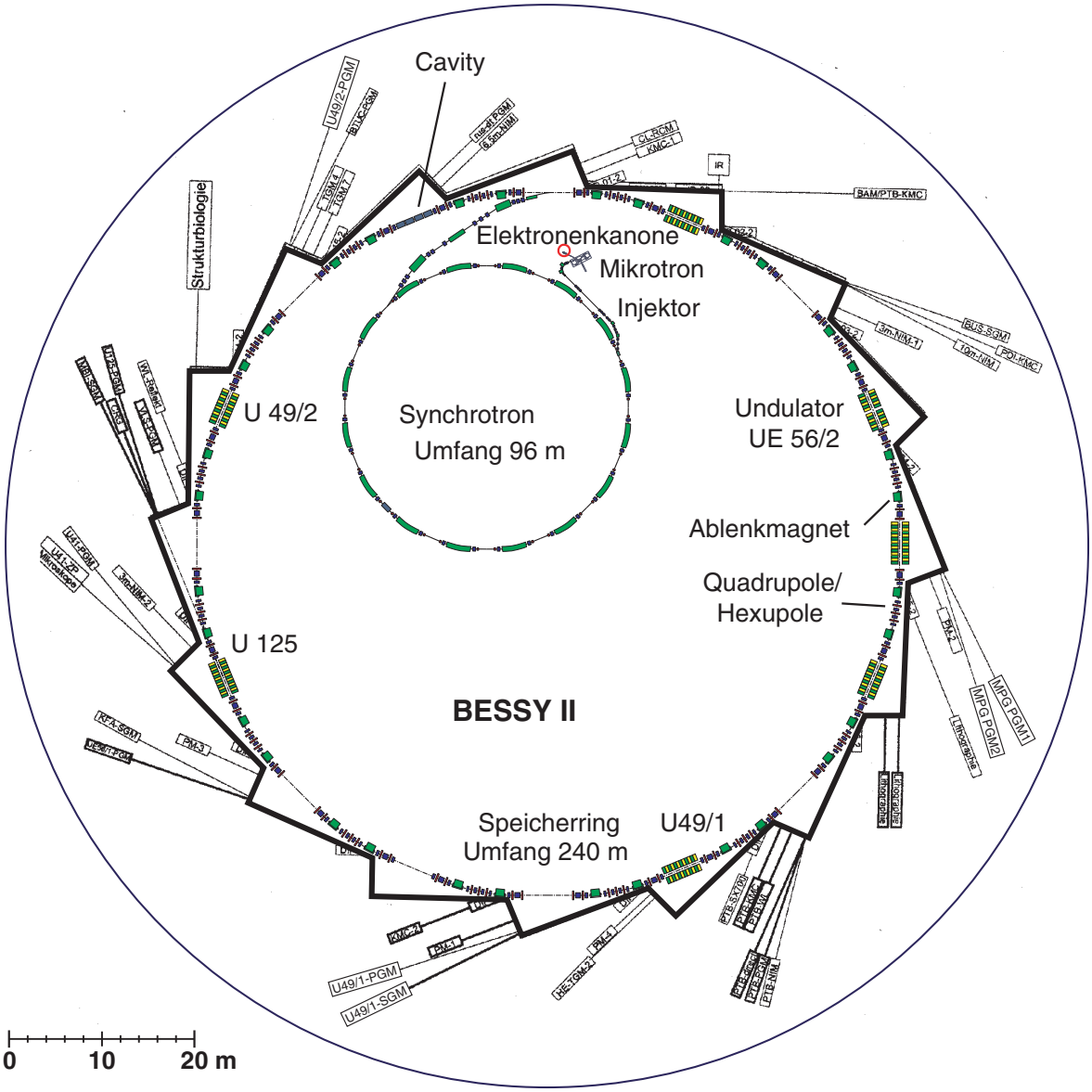


Abbildung 2.2: Grundriss einer Synchrotronstrahlungsquelle der 3. Generation, hier Bessy II. Die Strahlung wird im Speicherring in sog. *insertion devices* erzeugt. Die in dieser Arbeit verwendeten Strahlrohre und Undulatoren sind gesondert markiert.

plitude des resultierenden Magnetfelds, dann hat diese Bahn die maximale Steigung

$$\Theta_W = K/\gamma \text{ mit } K = \lambda_U e B_0/(2\pi m_e c). \tag{2.1}$$

Die Größe K ist eine charakteristische Größe für insertion devices und wird als der K-Parameter bezeichnet. In den Umkehrpunkten der Elektronenbahnen sind die Synchrotronstrahlungskegel genau nach vorne gerichtet und überlagern sich. Beim Wiggler

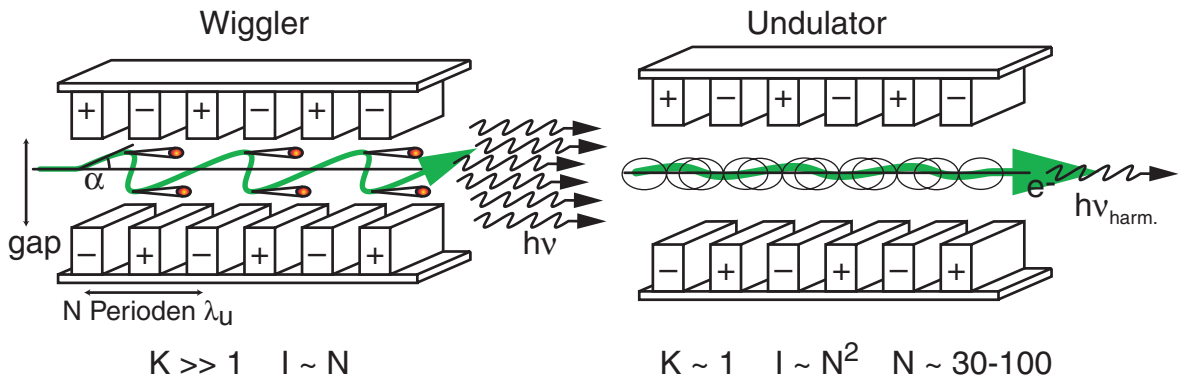


Abbildung 2.3: In *insertion devices* sind eine Vielzahl von Dipolmagneten periodisch aneinandergereiht. Die Strahlungskegel der beschleunigten Elektronen können sich additiv (Wiggler) oder sogar harmonisch (Undulator) überlagern. Die so erzeugte Synchrotronstrahlung ist linear polarisiert, der E-Feldvektor zeigt in die Horizontale. Durch Verwendung zusätzlicher Polschuhe in geeigneter Anordnung lässt sich der E-Vektor um die Ausbreitungsrichtung drehen oder auch zirkular oder elliptisch polarisiertes Licht erzeugen.

ergibt sich die Strahlung als Summe der Intensitäten aller nach vorne gerichteter Strahlungskegel, das Energiespektrum ähnelt dem eines einzelnen Dipolmagneten, aber die Lichtintensität ist proportional zur Anzahl der Dipolmagnete, im Wesentlichen also N-fach gegenüber der eines einzelnen Ablenkmagneten erhöht. In Undulatoren dagegen stiegt die Lichtintensität sogar mit dem Quadrat von N. Dort sind die Trajektorien so flach, dass die Elektronen immer innerhalb des Öffnungswinkels $1/\gamma$ ihres Strahlungskegels bleiben und somit auch die von der Longitudinalbeschleunigungskomponente der Elektronenbewegung herrührende Dipolstrahlung zur vorwärtsgerichteten Synchrotronstrahlung beiträgt. In transversaler Richtung wird die Elektronenbewegung nicht-relativistisch [7], die Dipolcharakteristik dieser Bewegungskomponente hat wieder die klassische Torusform, s. Bild 2.1 und besitzt somit eine Komponente in Vorwärtsrichtung. Die Überlagerung der transversalen und longitudinalen Beiträge kann auch als N-malige periodische Störung der Potentialflächen der Strahlungskeulen betrachtet werden. Die Wellenlänge dieser Störung im mitbewegten System beträgt $\lambda_U(1 + K^2/2)/(2\gamma)$; sie ist gerade die Wellenlänge der resultierenden, ausgesandten Strahlung. Man spricht auch von der „1. Harmonischen“. Nach Rücktransformation der Wellenlänge ins Laborsystem führt sie zu einer Photonenenergie von

$$h\nu = hc \cdot 2\gamma^2/(\lambda_U(1 + K^2/2)).$$

Die Bandbreite der Harmonischen verhält sich wie 1/N. Ihre Energie lässt sich über den vertikalen Abstand zwischen den Polschuhen der Dipolmagnete, das *gap*, variieren. Im Gegensatz zum Wiggler oder Dipolmagneten bewirkt eine Vergrößerung des B-Feldes (durch Verkleinerung des gaps) eine Verschiebung der Harmonischen zu kleineren Energien.
Wiggler und Undulator sind prinzipiell gleich aufgebaut. Das Kriterium für die Wirkungsweise eines insertion devices wird durch den K-Parameter aus Formel 2.1 formuliert: Bei $K<1$ liegt ein Undulator vor, bei $K\gg1$ ein Wiggler. Für Werte von K im Übergangsbereich tauchen weitere ungeradzahlige (und mit weitaus geringerer Intensität auch geradzahlige) Vielfache der 1. Harmonischen im Energiespektrum auf, die sich aus einer harmonischen Entwicklung der 8-förmigen Elektronenbahnen im mitbewegten System ergeben.
Es sei angemerkt, dass beim Undulator zwar die Strahlungskegel jedes einzelnen Elektrons korelliert sind, die Elektronen untereinander aber nicht. Undulatorstrahlung ist also nicht kohärent. Erst in einer Strahlungsquelle der 4. Generation, dem X-FEL (*X-ray Freie Elektronen Laser*), sind die Elektronen in Phase, was eine weitere Vervielfachung von Intensität und Brillanz bewirkt.

Zeitstruktur der Synchrotronstrahlung

Die Elektronen verlieren durch die Abstrahlung Energie. Um dies zu kompensieren ist ein Hohlraumresonator (die *cavity*) in den Ring integriert, in dem sie bei jedem Umlauf durch ein hochfrequentes, elektrisches Feld beschleunigt werden. Die Pulsform ist nach Wideröe (1930) so gewählt, dass Elektronen umso stärker beschleunigt werden, je später sie am Resonator eintreffen. Dadurch werden sie wieder auf ihre Sollenergie von 1.7 GeV gebracht. Dieser Vorgang geht mit einer Fokussierung energetisch stabiler Elektronenpositionen in longitudinaler Richtung (im mitbewegten System) einher, so dass jeder Puls des Resonators einen eng auf ca. 18 ps [8] begrenzten Bereich erzeugt, in dem die Ringelektronen ihre Energie beibehalten. Dieser Bereich wird *Bunch* genannt. Der Resonator ist mit 500 MHz getaktet, also gibt es alle 2 ns einen solchen Bunch. Die Umlaufzeit der Elektronen beträgt bei einem Ringumfang von 240 m und Lichtgeschwindigkeit der Elektronen 800 ns – die *Bunchstruktur* setzt sich also aus 400 äquidistanten Elektronenpaketen zusammen, die mit Lichtgeschwindigkeit den Ringumfang durchlaufen. Die Synchrotronstrahlung weist die gleiche Zeitstruktur wie die Elektronenpakete auf, ist also gepulst. Man unterscheidet zwei Betriebsmodi: Der normale *Multibunch* Betrieb ist optimiert im Hinblick auf Brillanz und Photonenfluss. Hier werden aus Stabilitätsgründen allerdings nur ca. 300 aufeinanderfolgende Bunche mit Elektronen gefüllt. Beim alternativen (und nur selten angebotenen) *Singlebunch*

Betrieb wird nur ein einzelner, durch modifizierte Resonatorpulsform auf ca. 50-200 ps verbreiterter Puls benutzt und mit sehr vielen Elektronen gefüllt (10-20 mA). Dieser Modus dient in erster Linie flugzeitspektroskopischen Experimenten, da hier die vollen 800 ns für den gemessenen Prozess zur Verfügung stehen. Nachteile des Singlebunch sind neben der kleinen Photonenzahl auch eine niedrigere Lebensdauer des Ringstroms und eine verringerte Brillanz der Synchrotronstrahlung.

Strahlrohre

Hinter den insertion devices sind lange Strahlrohre tangential an den Ring angeschlossen. Während die Ringelektronen mit einem Ablenkmagneten auf ihre Ringbahn zurückgebracht werden, gelangt die Synchrotronstrahlung geradeaus in das Strahlrohr und trifft noch auf diverse optische Elemente, bevor sie dem Nutzer zur Verfügung steht, s. Bild 2.4. Herzstück des Strahlrohrs ist der *Monochromator* – ein optisches

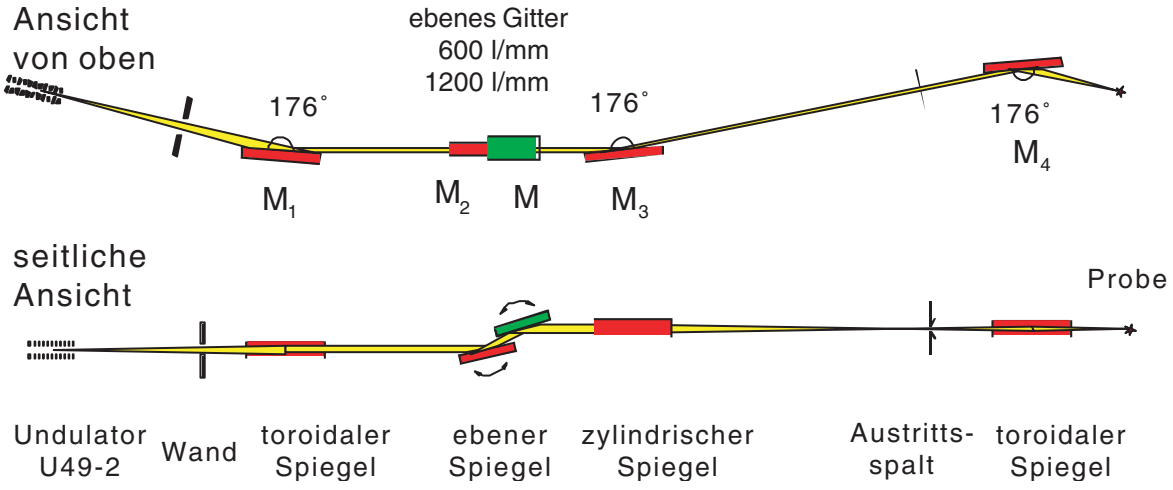


Abbildung 2.4: Das Strahlrohr U49/2-PGM1 – aus dem Undulator kommend trifft die Strahlung auf ein ebenes Gitter und wird dort monochromatisiert.

Gitter, an dem eine der Harmonischen selektiert und monochromatisiert wird. Das Gitter kann planar (Planar Grating Monochromator) oder sphärisch (Spherical Grating Monochromator) sein. Mit einem Austrittsspalt (beim PGM) oder einer Kombination aus Ein- und Austrittsspalt (beim SGM) wird die Strahlung fokussiert und durch Ausblenden der seitlichen Anteile zusätzlich monchromatisiert. Der Fokuspunkt liegt hinter dem Austrittsflansch des Strahlrohrs, so dass der Nutzer seine Apparatur darauf ausrichten kann. Die Photonenenergien bei BESSY II liegen je nach Undulator

zwischen 50 und 1200 Elektronenvolt bei einem Auflösungsvermögen E/ΔE von typischerweise 2000 bis 14000. Je nach Strahlrohr kommen noch Flüsse von $10^9 - 10^{12}$ Photonen/s am Experiment an. Alle Messungen wurden an Strahlrohren von BESSY II durchgeführt. Solche Messungen finden in Strahlzeiten von gewöhnlich zwei bis drei Wochen statt, die im voraus für eins der Strahlrohre beantragt werden. Unmittelbar vor einer Strahlzeit muss das Experiment unter großem Zeitdruck aufgebaut und justiert werden, wobei insbesondere die Ausrichtung des Wechselwirkungszentrums der Kammer auf den Synchrotronstrahl kritisch ist. Nach der Messung wird alles wieder abgebaut, um dem nächsten Nutzer Platz zu schaffen. Tabelle 2.1 zeigt eine Übersicht aller Strahlzeiten bei denen im Rahmen dieser Doktorarbeit gemessen wurde.

2.2 Experimentierkammer

Als Basis für die Koinzidenzexperimente wurde eine kugelförmige Vakuumkammer[2] gefertigt, s. Bild 2.5. Das Wechselwirkungszentrum der Synchrotronstrahlung mit dem

Abbildung 2.5: Experimentierkammer:

Gastarget befindet sich im Kugelmittelpunkt. Auf der Kugeloberfläche sind über 200

[2]PINK GmbH, Am Kessler 6, DE-97877 Wertheim

Jahr	KW	Strahlrohr	Messungen	Experimentatoren
1999	*14,15*	*NSLS, X1B*		*UH,ER,AR*
2000	*11,12*	*U49/1-SGM*	*hi-res XPS N_2, Furan, Benzol, Ethan*	*UH,ER,AR*
2000	*24,25*	*UE56/2-PGM2*	*CDAD Butanol, N_2 valence*	*UH,ER,AR,FBe*
2000	*33-35*	*UE56/2-PGM1*	*CDAD Campher*	*UH,ER,AR,TL*
2000	*45*	*UE56/2-PGM1*	*XPS Furan*	*UH,ER,AR*
2001	20,21	U49/1-SGM	ToF-SES coinc.; hires XPS N_2O	UH,ER,BO,JV
2001	*24,30,31*	*UE56/2-PGM1*	*CDAD Campher, Carvone*	*UH,ER,AR,TL, IP,MF*
2001	33,34	U49/1-SGM (SB)	Charakterisierung der Anode	UH,SM
2001	*50,51*	*U125/1-PGM*	*Ne-Cluster*	*UH,SM*
2002	*19,20*	*U125/1-PGM*	*Ne-Cluster*	*UH,SM*
2002	27,28	U49/2-PGM1 (SB)	short TOF-SES coinc. CO, Ar	UH,SM
2002	32,33	UE56/2-PGM2	Ar, short TOF-SES coinc. N_2O	UH,SM
2002	50,51	U49/2 (SB)	O_2 – Doppler	UH,SM,GP,DR,FBu
2003	*3,4*	*U125/1-PGM*	*Ne-Cluster*	*UH,SM*
2003	*31,32*	*U125/2-SGM*	*Ne-Cluster*	*UH,SM*

Tabelle 2.1: Strahlzeiten: Die nicht-kursiv gedruckten Einträge waren relevant für den Inhalt dieser Arbeit. Die Initialen der Experimentatoren stehen für Uwe Hergenhahn (UH), Andy Rüdel (AR), Emma Rennie (ER), Simon Marburger (SM), Georg Prümper (GP), Toralf Lischke (TL), Francisco Bernal (FBe), Bernhard Obst (BO), Jens Viefhaus (JV), Daniel Rolles (DR), Florian Burmeister (FBu), Ivan Powis (IP) und Manfred Fink (MF). (SB) steht für Single-bunch.

CF35-Flansche jeweils 325 mm vom Wechselwirkungszentrum entfernt eingelassen. Um eine optimale Flächenausnutzung zu erzielen wurden alle CF35 Flansche als Hexagone konzipiert – entsprechende Blindflansche wurden ebenfalls gefertigt. Jeder dieser Flansche kann mit einem Flugzeitspektrometer bestückt werden, so dass praktisch der gesamte Raumwinkel 4π für Elektronenflugzeitmessungen zu Verfügung steht. Sie erwiesen sich aber auch ohne die Verwendung von Flugzeitspektrometern für die Aufnahme von Komponenten wie Strahlmonitoren, Magnetfeldsonden oder Sichtfenstern

als überaus praktisch. Infolge der Fertigung der Kammer als Frästeil und damit verbundenen Oberflächenbeschaffenheit der inneren Wände konnte sie auf Anhieb ohne Ausheizen auf Drücke unter 10^{-9} mbar evakuiert werden. Um Restmagnetfelder in der Kammer zu unterdrücken wurde sie aus unmagnetischem 1.4429 Stahl gefertigt.
Zur Aufnahme des energiedispersiven Detektors ist in der Dipolebene unter dem magischen Winkel von 54,7° zur Horizontalen ein CF200-Flansch vorgesehen. Die Kugelkammer ist auf einem Gestell aus modularen Bauteilen[3] montiert, das sich in allen Richtungen verschieben und verdrehen lässt, um den Kugelmittelpunkt auf den Synchrotronstrahl auszurichten. Durch die modulare Bauweise lassen sich auch nachträglich leicht Änderungen am Versuchsstand durchführen.

2.3 Der dispersive Detektor

Zur Messung der kinetischen Energie der Elektronen wurde ein hemisphärischer Elektronenanalysator Scienta ES200[4] verwendet, vgl.[9–12]. Ein solcher Detektor besteht aus drei funktionell unterschiedlichen Teilen: der *Linsensektion*, der *Analysatorsektion* und der *Detektionssektion*, s. Bild 2.6. In der Analysatorsektion findet die eigentliche dispersive Auffächerung der Elektronentrajektorien statt. Sie ist durch zwei konzentrische Hemisphären realisiert, die auf unterschiedliche elektrische Potentiale gelegt werden und ein Zentralfeld erzeugen. Dadurch bewegen sich die Elektronen auf Keplerbahnen um den Mittelpunkt, s. Kap. 3.1. Durch geeignete Wahl der Potentiale kann eine Trajektorienschar selektiert werden, die am gegenüberliegenden Ende der Hemisphären ankommt. Diese Schar entspricht dem simultan messbaren Elektronenenergiebereich, alle übrigen Elektronen mit anderen kinetischen Energien werden von den Detektorwänden absorbiert. Die der zentralen Trajektorie entsprechende Energie wird auch die *Passenergie* E_P genannt.
Die Linsensektion ist dem Analysator vorgeschaltet. In ihr werden die Elektronen mit zylinderförmigen oder konischen Elektroden so vorbeschleunigt oder retardiert, dass die kinetische Energie derjenigen Elektronen, die gemessen werden sollen, beim Eintritt in die Hemisphäre gerade die Passenergie ist. Zusätzlich werden alle Elektronen innerhalb eines *Akzeptanzwinkels* um die Linsenachse auf den *Eintrittspalt* zu den Hemisphären fokussiert, so dass dort ein elektronenoptisch reelles Bild des Wechselwirkungszentrums entsteht. Durch geeignete Wahl des Eintrittspalts lässt sich der Akzeptanzwinkel der Hemisphäre für die Elektronen einstellen und somit die Auflösung auf Kosten der Intensität erhöhen und umgekehrt. Auf diesen Punkt wird in Kapitel 3.1

[3] item Industrietechnik und Maschinenbau GmbH, Gewerbestraße 15, D-01683 Nossen
[4] Gammadata, P.O. Box 15120, SE-750 15 UPPSALA

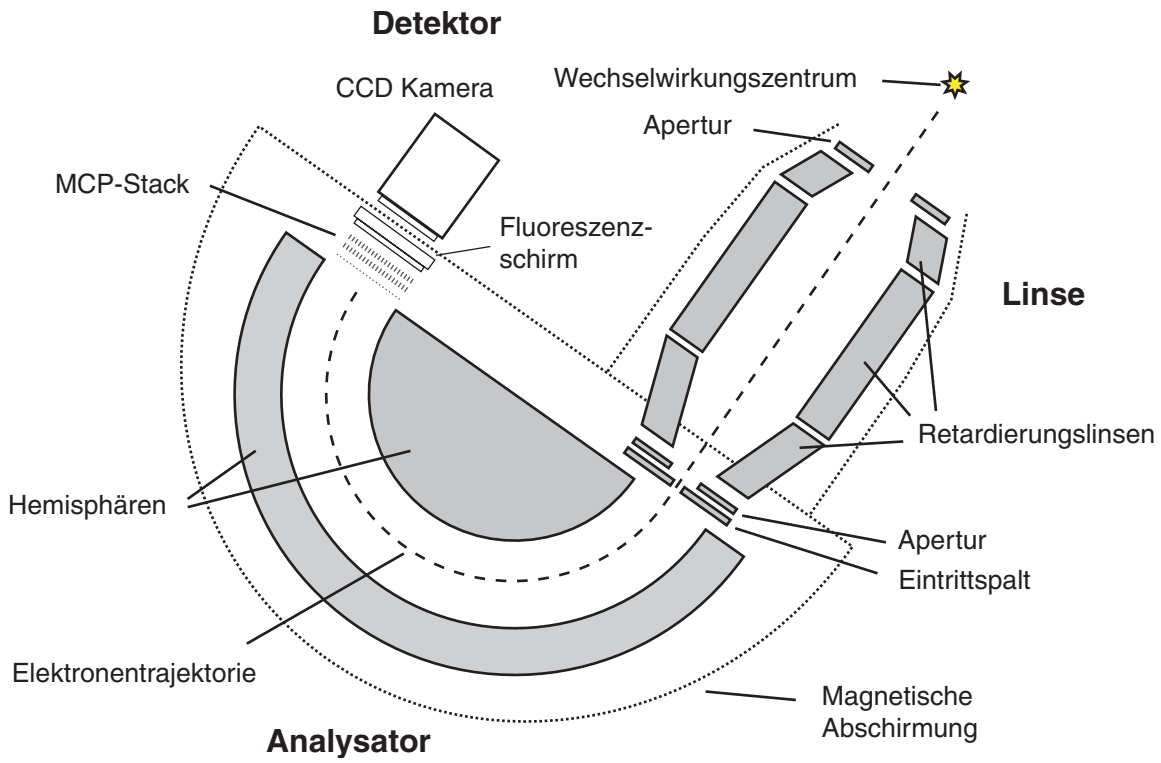


Abbildung 2.6: Schematischer Querschnitt des hemisphärischen Elektronenanalysators Scienta ES200. Elektronen aus dem Wechselwirkungszentrum treten zunächst in die Linse und werden dort retardiert. Im Analysator werden ihre Trajektorien energetisch aufgefächert. Im Detektor werden die Elektronen ortsaufgelöst nachgewiesen.

noch genauer eingegangen. Nach Durchlaufen der Hemisphären sind die Elektronen am gegenüberliegenden Ende nur noch in Richtung der Synchrotronstrahlung fokussiert. Senkrecht dazu hat eine energetische Auffächerung stattgefunden, das heißt jede Ortskoordinate in dieser Richtung entspricht einer bestimmten Elektronenenergie. An dieser Stelle findet der Elektronennachweis statt. Die Elektronen treffen zunächst auf einen Vielkanal-Elektronenvervielfacher. Dieser besteht aus sog. *micro channel plates* oder *MCPs*. MCPs sind dünne, leitend beschichtete Glasplatten (hier von 50 mm Durchmesser und 1 mm Dicke) mit einer Vielzahl von kapillaren Durchgangslöchern. Durch Anlegen einer positiven Hochspannung zwischen Rück- und Vorderseite des MCP wird eine Situation erzeugt, bei der ein einzelnes Elektron, das durch die Vorderseite in eine der Kapillaren trifft, eine Lawine von vielen tausend Elektronen auslösen kann. Durch Aneinanderreihen von MCPs kann dieser Effekt potenziert werden. In der kommerziellen Version des Analysators trifft eine solche Elektronenlawine auf einen transparenten Fluoreszenzschirm unmittelbar hinter dem MCP-Stack. Die Elektronenwolke jedes Er-

eignisses löst dort einen Lichtblitz aus, der mit einer CCD Kamera ausgelesen und von einem Messrechner verarbeitet wird.
Die Aufnahme eines Energiespektrums kann auf unterschiedliche Arten geschehen: Bei Messungen im *scanning* Modus wird bei konstanter Analysator-Passenergie die Retardierungsspannung kontinuierlich verringert. Das Spektrum ergibt sich dann als geeignete Aufsummierung der zu jeder Retardierungsspannung gemessenen Ereigniszahl am Detektor. Im *fixed* Modus werden alle Detektorspannungen konstant gehalten werden und das Spektrum ergibt sich unmittelbar aus der Histogrammisierung des mit der CCD-Kamera aufgenommenen Bildes. Die Breite eines so aufgenommenen Spektrums is beschränkt auf 10% der Passenergie. Dieser Wert ergibt sich aus dem Verhältnis von MCP-Durchmesser zu Hemisphärenradius, s. Kap 3.1. Eine dritte denkbare Möglichkeit des Verfahrens der Passenergie ist im SES200 nicht vorgesehen, da die *Passenergie* eng mit der Energieauflösung zusammenhängt und diese während einer Messung konstant gehalten werden soll.

2.4 Die zeitauflösende Anode

Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, ist es für Koinzidenzmessungen notwendig, jedes Ereignis einzeln zu erfassen. Die Originalanode mit Fluoreszenzschirm ist dafür nicht geeignet, denn die Repititionsrate, bzw. Auslesefrequenz der CCD-Kamera beträgt nur 50 Hz, was einer Zeitungenauigkeit von 20 ms entspricht und viele Größenordnungen unter der benötigten Genauigkeit liegt (dazu mehr in Kapitel 4). Aus diesem Grund wurde die gesamte Detektorsektion durch eine zeitauflösende Delayline-Anode[5], vgl.[13], ersetzt, s. Bild 2.7. Bei diesem Detektortyp wird wie beim Originaldetektor zunächst ein Elektronenereignis mit einem MCP-Stack in eine Ladungswolke umgewandelt. Der Nachweis der Elektronenlawine erfolgt aber nicht optisch, sondern elektronisch über eine hinter den MCPs gespannte Lecherleitung. Diese besteht aus zwei parallelen Drähten, die auf leicht unterschiedlichen Hochspannungspotenzialen liegen. Die Elektronenlawine löst einen negativen Spannungspuls aus, der sich entlang des Lecherleiters in beide Richtungen ausbreitet. An den Leiterenden werden beide Pulse ausgekoppelt und jeweils in ein Normsignal umgewandelt, das von der Messelektronik verwertet wird. Um Ereignisse von der gesamten Fläche des MCPs zu registrieren ist der Lecherleiter auf einen Keramikhalter gewickelt, so dass hinter dem MCP parallele, äquidistante Teilstücke aufgereiht sind. Aus dem Laufzeitunterschied der Spannungspulse auf dem Lecherleiter lässt sich die Position der Entstehung zurück schließen. Dabei reicht es in erster Näherung aus, zu bestimmen, aus welcher Windung der Puls kam. Auf diese

[5]Roentdek Handels GmbH, Im Vogelshaag 8, D-65779 Kelkheim

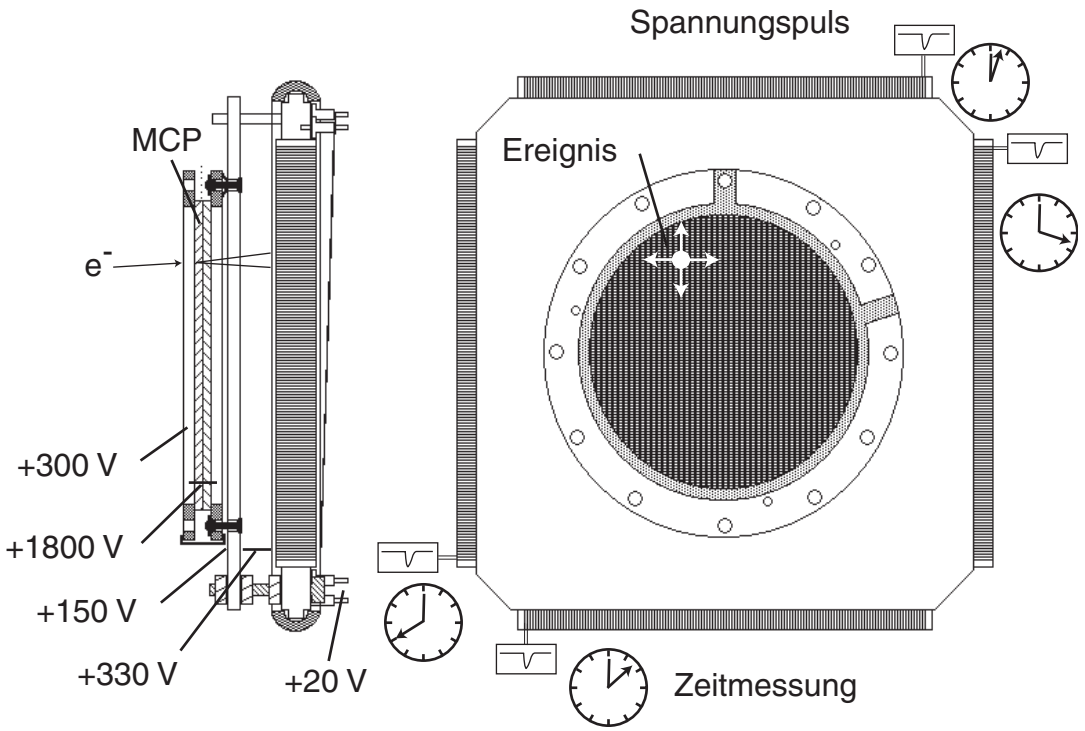


Abbildung 2.7: Delayline-Anode – schematischer Aufbau. Ein Elektron erzeugt am MCP-Stack eine Elektronenlawine, die auf ein Raster aus zwei Lecherleitungen trifft und dort vier Spannungspulse erzeugt, die zu den Leitungsenden wandern und gemssen werden.

Weise ergibt sich eine Ortskoordinate des Ereignisses. Eine zweite (etwas größere) Lecherleitungswicklung umschließt erstere und ist senkrecht zu ihr orientiert. Sie liefert die zweite Ortskoordinate. Die auf diese Weise generierten Signale dienen als Stoppsignale einer Zeitmessung. Das Startsignal kann entweder vom MCP-Stack direkt abgenommen werden oder es kann das Bunchmarker-Signal des Synchrotrons verwendet werden, das in einer festen Phasenbeziehung zum Ereignis im Wechselwirkungszentrum des Experiments steht, s. Bild 2.8. Die Summe der Laufzeiten ist konstant und durch die Gesamtlänge des Lecherleiters gegeben. An dem Histogramm des Summensignals lässt sich die Signalqualität erkennen und falls notwendig optimieren. Die Anode ist auf ein CF150 Rohrstück montiert, s. Bild 2.9, so dass sie reproduzierbar unmittelbar hinter den Hemisphären platziert werden kann. Ihre azimuthale Orientierung wurde so gewählt, dass die eine Wicklung parallel, die andere senkrecht zur energiedispersiven Richtung des Analysators war. Dadurch ergibt sich die kinetische Energie allein aus der Information der einen Wicklung und der Entstehungsort des Elektrons entlang des Synchrotronstrahls allein aus der anderen. Die Anode wird mit einer Vor-

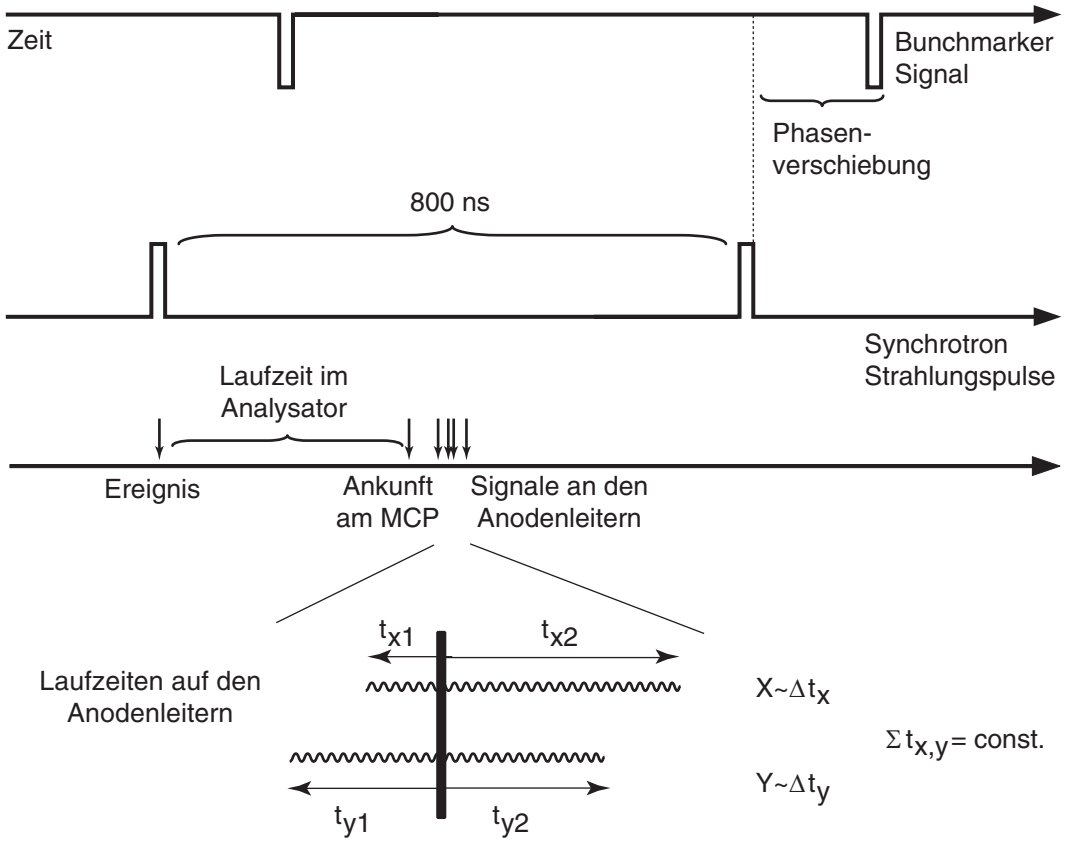


Abbildung 2.8: Messprinzip der Delayline-Anode – das Bunchmarkersignal steht in fester Phasenbeziehung zum Ereignis im Wechselwirkungszentrum. Ein dort erzeugtes Elektron durchläuft den Analysator und gelangt zu den MCPs der Anode. Der dort erzeugte Puls durchläuft die Wicklungen der Delayline, wobei die Differenz der Ankunftszeiten an den jeweiligen Enden einer Koordinate auf der Anode entspricht und die Summe der Ankunftszeiten konstant ist.

beschleunigungsspannung von ca. 300 V, der MCP-Spannung von ca. 1800 V, einer Fokussierungsspannung von ca. 150 V an der Halterung, einer Nachbeschleunigung auf die Anodendrähte von ca. 330 V und einer Differenzspannung von 20 V auf dem Lecherleiter betrieben, s. Bild 2.7. Da die Austrittsebene der Elektronen aus der Hemisphäre auf erhöhtem, variablen Potential liegt, nämlich auf kinetischer Energie der Elektronen plus Passenergie, müssen die Versorgungsspannungen der Anode in Referenz zu den Analysatorspannungen angelegt werden. Andernfalls würde jede eingestellte Elektronenenergie mit einer anderen resultierenden Nachbeschleunigungsspannung gemessen werden, was die Transmissionscharakteristik des Analysators verschlechtert.
Die Hochspannungsquellen des SES200 arbeiten nach dem Sperrwandler Prinzip, was

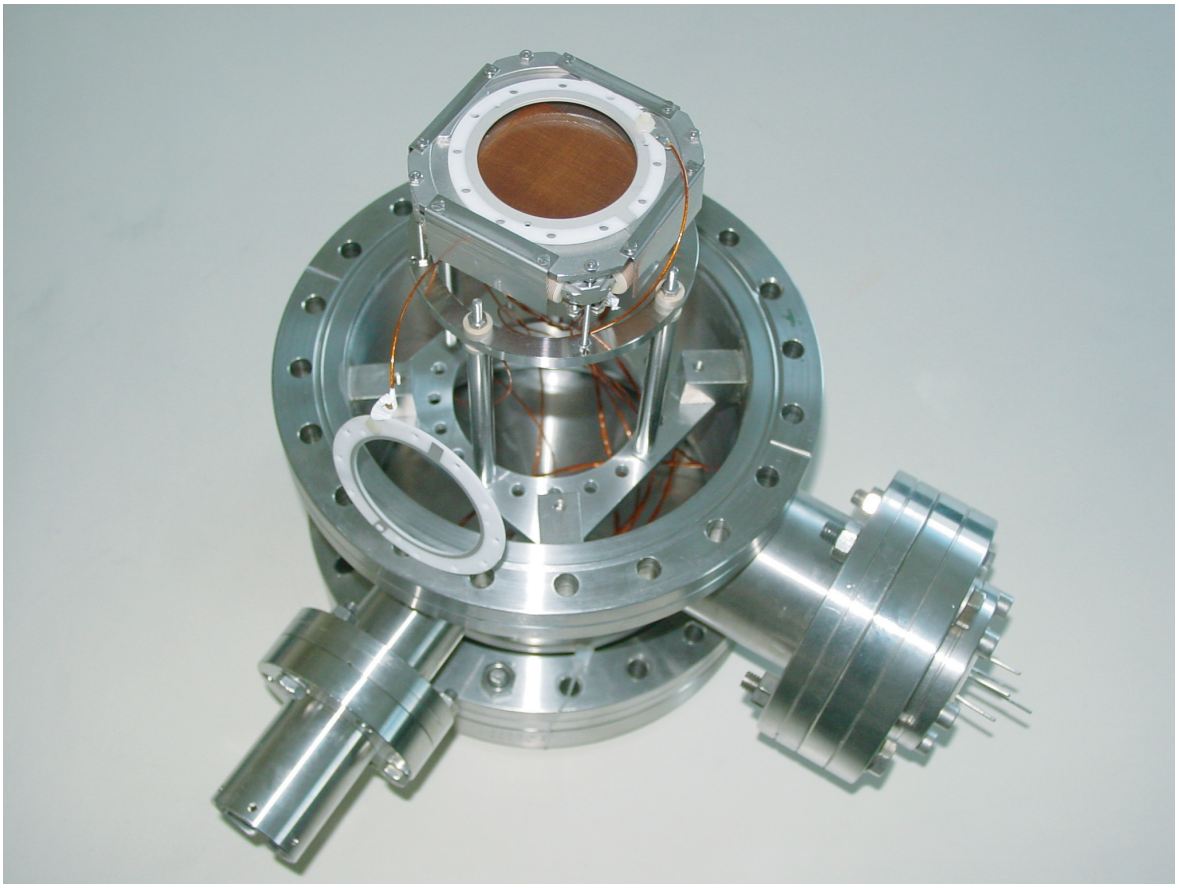


Abbildung 2.9: Die Delayline-Anode – sie ist so in ein CF150 Rohrstück montiert, dass sie im eingebauten Zustand unmittelbar über dem Austrittsnetz der Hemisphären liegt. Für das Photo sind die MCPs ausgebaut worden und es ist das Raster der Anodendrähte zu erkennen. Die MCPs werden im Betrieb zwischen den beiden Keramikringen fixiert. Die Spannungsversorgung erfolgt über den Vielfachdurchgangsflansch links, rechts ist eine Druckmessröhre angebracht.

bedeutet, dass den eingestellten Spannungen ein Störsignal mit der Frequenz der pulsweitenmodulierten Steuerspannung von 40 kHz überlagert ist. Diese Störung wird weitgehend, aber nicht vollständig durch Tiefpassfilter an den Ausgängen kompensiert und spielt für den Elektronennachweis mit CCD-Kamera keine Rolle. Bei der Delayline-Anode dagegen liegt sie auch auf den Signalleitungen. Deshalb wurde zur Versorgung der Detektorsektion eine eigens dafür entwickelte Hochspannungsquelle, iseg MHp 30 205s[6], mit galvanisch getrenntem Ausgang verwendet, die dieses Problem nicht hatte. Der negative Ausgang wurde auf das Retardierungspotential des Detek-

[6]iseg Spezialelektronik GmbH, Bautzner Landstr. 23, 01454 Rossendorf

tors gelegt und mit dem positiven Ausgang über eine Widerstandskaskade verbunden, an der die einzelnen Versorgungsspannungen für die Anode abgegriffen wurden. Die Kombination von Anode und Analysator wurde in einer Strahlzeit im Mai 2001 im Singlebunchbetrieb in Betrieb genommen und charakterisiert.

2.5 Die Elektronen-Flugzeitdetektoren

In Flugzeitdetektoren, kurz TOFs werden die Flugzeiten der Elektronen auf einer definierten Flugstrecke gemessen. Typische mit TOFs messbare Elektronenenergien liegen zwischen ca. 1 eV und 100 eV. Die Elektronen brauchen für diese Flugstrecke zwischen ca. 500 ns und 50 ns. Alle in den Winkelbereich des Spektrometers emittierten Elektronen können unabhängig von ihrer Energie simultan gemessen werden. Allerdings wird die Energieauflösung zu höheren kinetischen Energien hin sehr niedrig, da die Flugzeit quadratisch mit der Energie fällt, während die Zeitauflösung konstant bleibt. Um Elektronen höherer kinetischer Energie zu messen, werden entlang der Flugstrecke Retardierungspotentiale angelegt, durch die die Elektronen abgebremst werden. Diese Potentiale verringern jedoch im allgemeinen die Transmissionseigenschaften von Elektronen-TOFs.
Die in dieser Arbeit verwendeten Flugzeitdetektoren wurden, da sie den Maßvorgaben der Kugelkammer genügen mussten und mit dem dispersiven Analysator harmonisieren sollten, neu konzipiert. Die Flugstrecke ist durch die Abmessungen der Kugelkammer vorgegeben und beträgt 300 mm. Die TOFs bestehen aus zwei isolierten, abgeschirmten Retardierungsröhren, die sich auf beliebiges elektrisches Potential legen lassen. Jede der Röhren ist in eine zweite, etwas größere Röhre isoliert eingebettet. Die äußeren Röhren werden auf Massepotential gelegt – sie dienen der elektrischen Abschirmung. Das vordere Röhrenpaar ist konisch zulaufend, da es möglichst nah am Wechselwirkungszentrum liegen sollte. Zur besseren Justierbarkeit des Spektrometers ist die konische Linse in die im Wechselwirkungszentrum fixierte Gaszelle integriert. Dadurch kann die Gaszelle zusammen mit den Flugzeitspektrometern mithilfe von Justierlasern auf das Wechselwirkungszentrum ausgerichtet werden, s. Bild 2.10. Die hintere Linse, s. Bild 2.11, ist zusammen mit der MCP-Halterung und Signalauskopplung, s. Bild 2.12, auf einem hexagonalen CF-35 Flansch befestigt und wird von außen aufgesteckt, wobei für den elektrischen Kontakt nur noch ein Kabel verbunden werden muss. Die Versorgungsspannung für die MCPs wurde von einer iseg NHQ 235M Präzisionshochspannungsquelle geliefert. In den Flugzeitspektrometern werden die Elektronen aufgrund des elektrostatischen Linseneffekts von Potentialdifferenzen auf bewegte Ladungen abgebremst und gelangen so verzögert zum MCP. Die Abbremsung findet im Wesentlichen zwischen

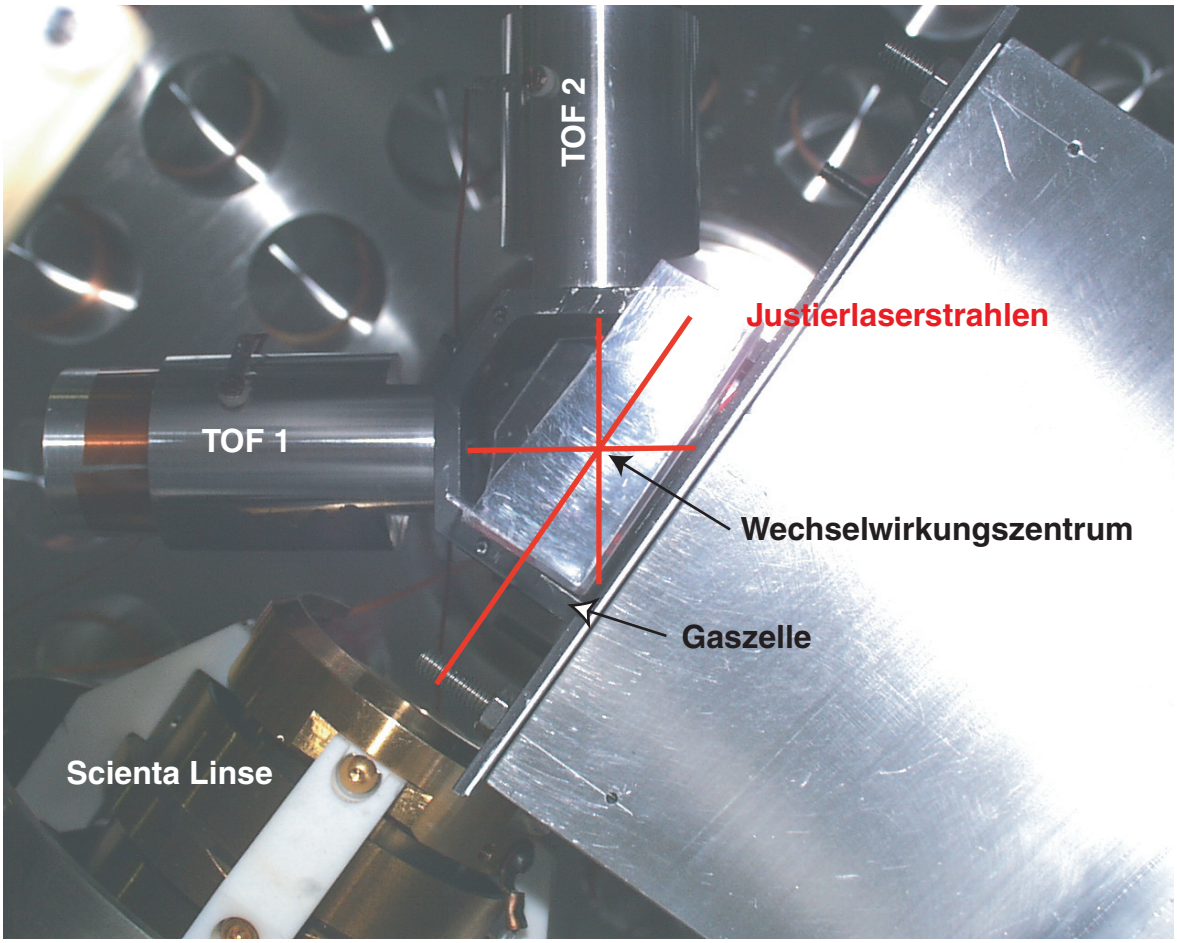


Abbildung 2.10: Justierung der Flugzeitspektrometer: Die vordere Retardierungssektion der TOFs ist an der Gaszelle fixiert. Mit Justierlasern, die an den Anschlussflanschen der TOFs und hinter der Linse des SES200 befestigt wurden konnten die eingesehenen Wechselwirkungszentren aufeinander und auf den Synchrotronstrahl, der hier senkrecht von unterhalb der Bildebene kommt, ausgerichtet werden. Die Gaszelle ist auf die Expansionskammer einer Clusterquelle aufgesetzt, die in die Kugelkammer integriert ist.

Gaszelle und erster Sektion und zwischen den beiden Sektionen statt. Die Spannung an der hinteren Sektion ist das Retardierungpotential E_{ret}, da dieses den am MCP ankommenden Elektronen zwangsläufig fehlt. Die Elektronen bewegen sich mit der retardierten Geschwindigkeit, ihre Flugzeit wird $T \sim 1/\sqrt{E_0}$, wobei $E_0 = E_{kin} - E_{ret}$. Mit der Ableitung $\Delta T/\Delta E_0 \approx dT/dE_0 \sim E_0^{-3/2}$ folgt, dass einem festen Zeitintervall ΔT, vorgegeben durch die Zeitauflösung der Messung, zu niedrigen Energien E_0 hin immer kleinere Energieintervalle ΔE_0 gehören, die Energieauflösung also immer besser wird.

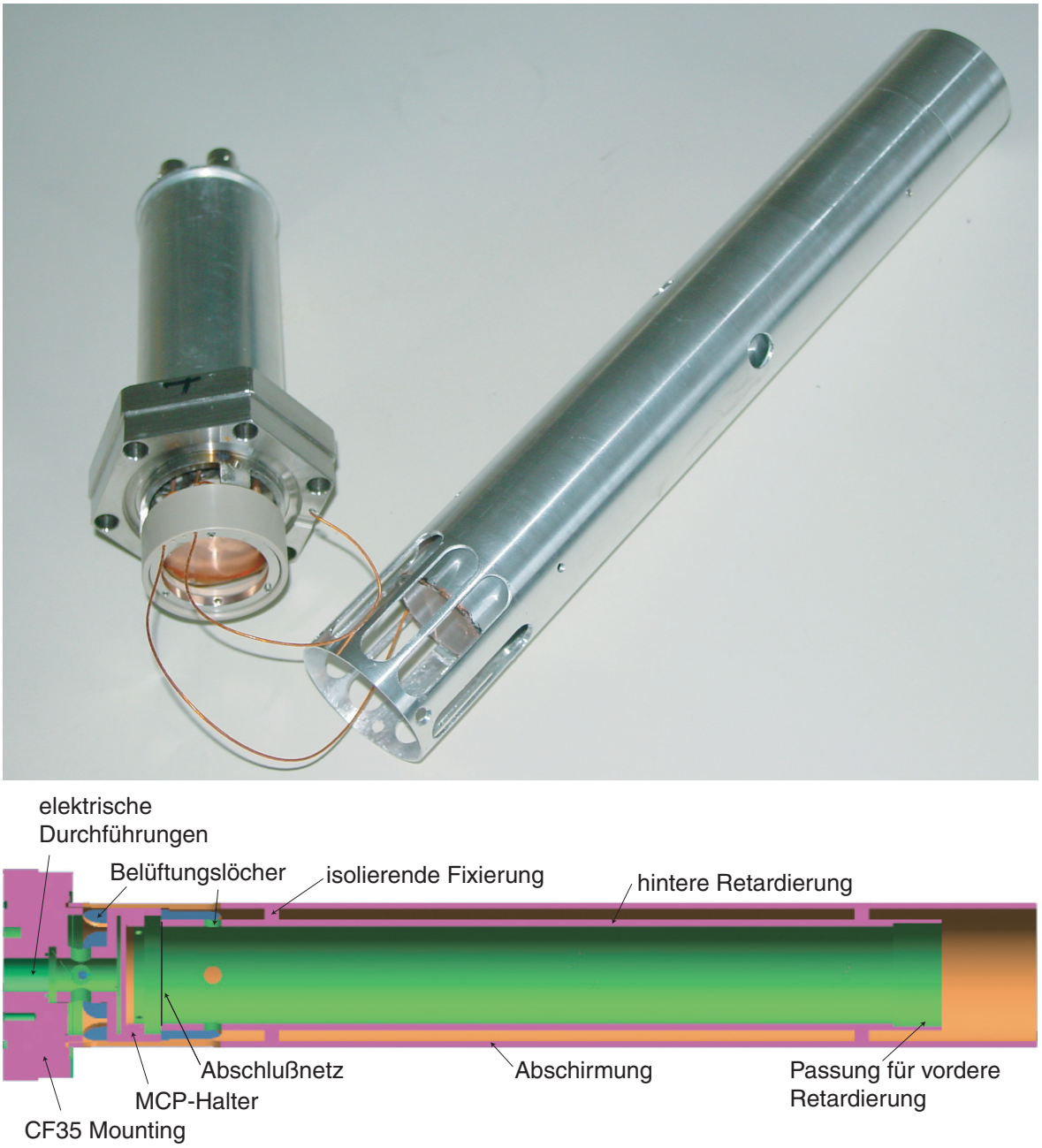


Abbildung 2.11: Darstellung der hinteren TOF-Sektion

Neben einer Verbesserung der Energieauflösung führt die Retardierung allerdings auch zu einer Veränderung der Transmissionseigenschaften des TOFs. Zur Optimierung des Designs wurden numerische Simulationen mit der Software Sim Ion[7] durchgeführt. Da-

[7]Scientific Instrument Services, 1027 Old York Rd., Ringoes, NJ 08551, USA

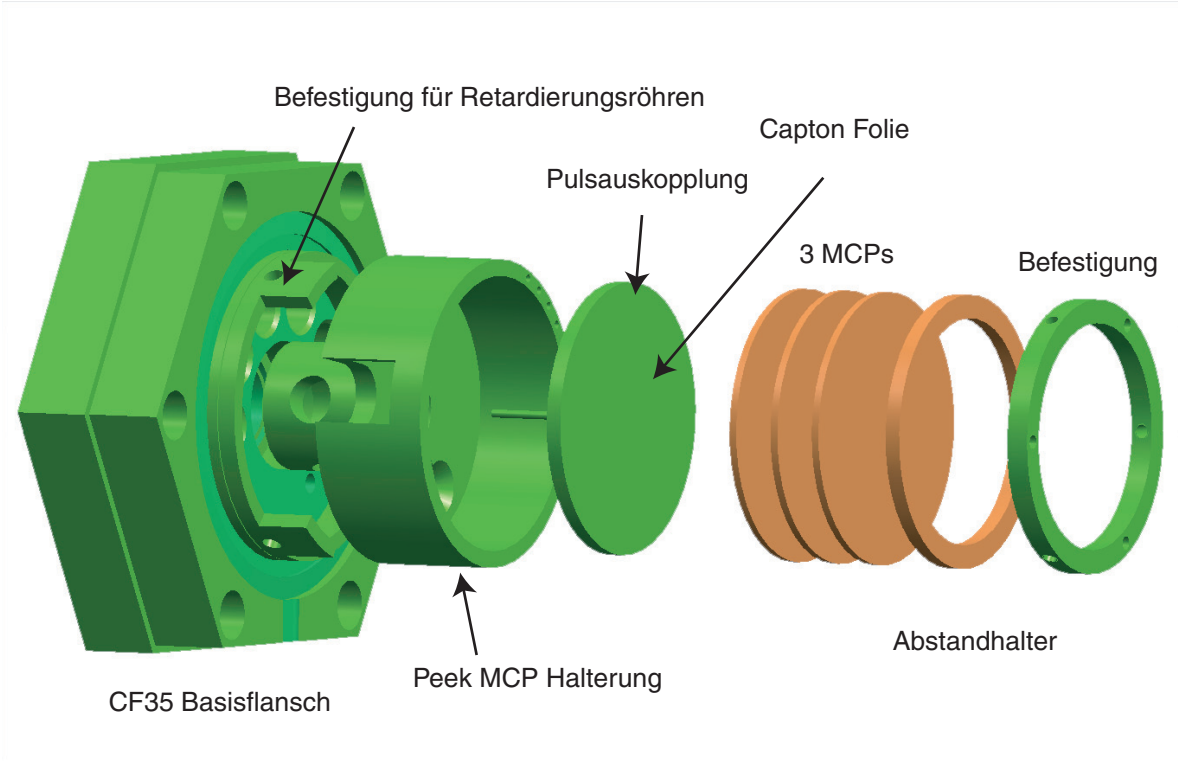


Abbildung 2.12: MCP-Halterung – Ein hexagonaler CF35 Flansch wurde mit sechs Hochspannungsdurchführungen und einer zentrischen Signaldurchführung versehen. In einer Nut im Flansch ist ein Kragen angebracht, der zur Befestigung der hinteren Retardierungsröhre dient. Signalauskopplung und die MCPs sind in einem Formkörper aus Peek untergebracht, dieser wird am Flansch befestigt. Die Hochspannungsversorgung der MCPs geschieht über kupferbeschichtete Kaptonfolien, die durch die seitliche Nut in der Peek Halterung mit den Durchführungen verbunden werden. In die vordere Kaptonfolie ist für die Elektronen ein 28 mm großes Loch geschnitten. Die hintere Kaptonfolie ist beidseitig beschichtet, wobei an ihrer Vorderseite die positive Hochspannung anliegt und die Rückseite über ein Kupferblech mit der Signaldurchführung verbunden ist. Ein Ereignis auf den MCPs löst eine Elektronenlawine aus, die zu einem kurzzeitigen Abfall der Betriebsspannung führt. Die Kaptonfolie wirkt wie ein Kondensator in einem Hochpassfilter, der nur den hochfrequenten Anteil dieses Spannungsabfalls durchlässt. Das so erzeugte Signal ist das Zeitsignal der TOFs.

bei war, anders als bei der sonst üblichen Spektrometergeometrie zu beachten, dass sich das eingesehene Wechselwirkungsvolumen des dispersiven Detektors in Strahlrichtung über ca. 14mm erstreckt, während es für zylindersymmetrische Flugzeitdetektoren

punktförmig ist. Dem wurde dadurch Rechnung getragen, dass die TOFs mit einem breiten Eintrittspalt versehen und ihre Transmission mit dieser Vorgabe optimiert wurde. Die Transmissionskurve des optimierten Spektrometers ist parametriesiert mit dem seitlichen Abstand einer Trajektorie von der Achse in Bild 2.13 dargestellt.

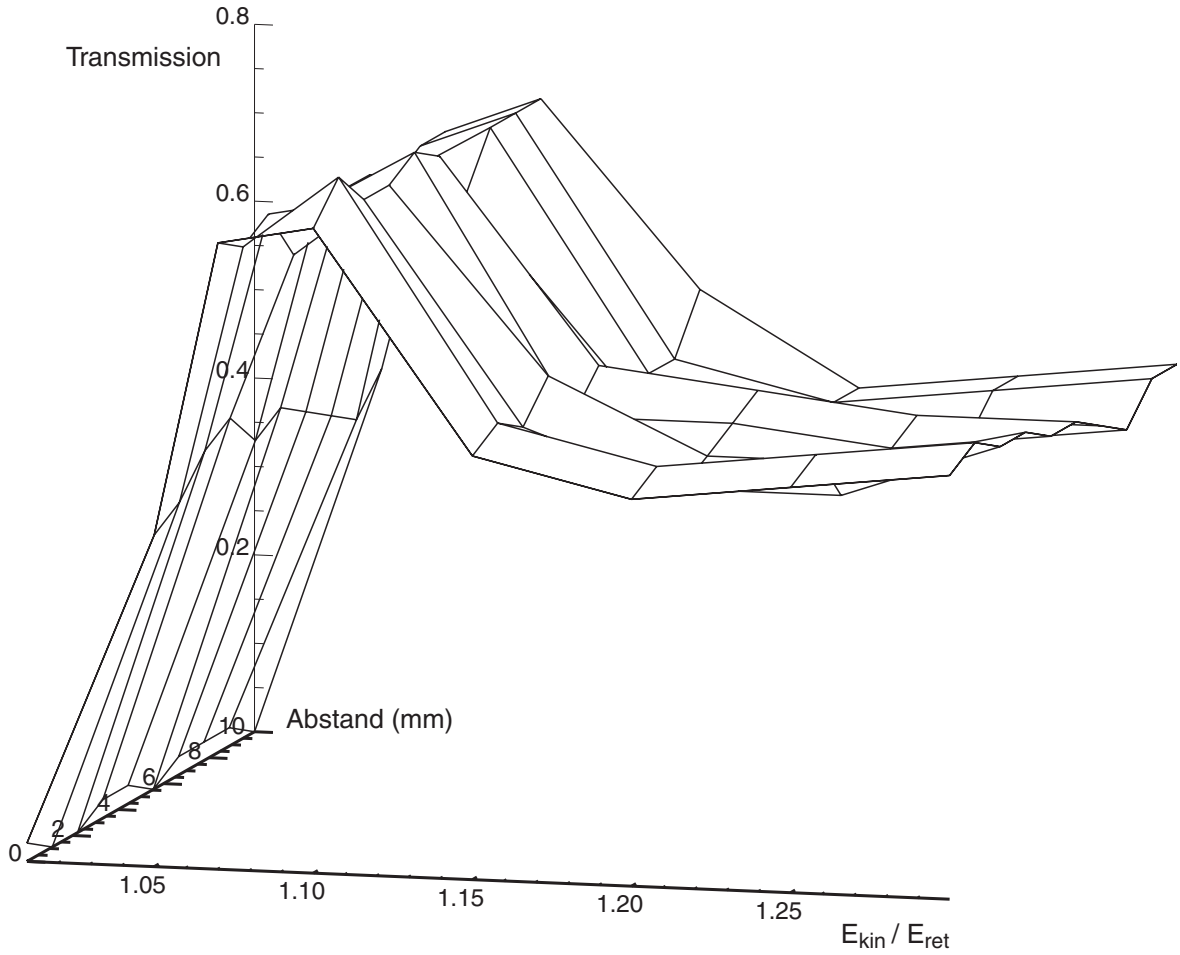


Abbildung 2.13: Simulation des optimierten TOF-Spektrometers: Dargestellt ist die Transmission gegen das Retardierungsverhältnis und den Abstand vom Wechselwirkungszentrum, in dem ein Elektron in das TOF eintritt. Zur Simulation wurden azimuthale und polare Akzeptanzwinkel von -2.6° bis +2.6° Grad erlaubt; insgesamt wurden 4000 Trajektorien berechnet.

2.6 Elektron-Elektron Koinzidenzmessungen

Der Takt der Synchrotronstrahlung bestimmt bis auf eine konstante Verschiebung den Zeitpunkt der Emission eines Elektrons und markiert den Anfangspunkt der Zeitmessung, während der Endpunkt durch den Elektronennachweis gegeben ist. (Der Anfangspunkt ist anders nicht zugänglich, da das Elektron durch den Nachweis verloren geht.) Diese Methode funktioniert zunächst nur, wenn zum einen die Zeitdauer zwischen zwei Lichtpulsen größer ist als die Flugzeit des Elektrons, und zum anderen maximal ein Elektron pro Puls erzeugt wird. Diese Situation ist bei BESSY in einem besonderen Betriebsmodus, dem *Single-Bunch* gegeben (Kap. 2.1). Elektron-Elektron Koinzidenzen mit Flugzeitspektrometern funktionieren nur in diesem Modus. Nun hat der Single-Bunch Modus den Nachteil einer geringen Lichtintensität und wird deswegen in einer Vielnutzereinrichtung wie einer Synchrotronstrahlungsquelle nur selten angeboten. Die Verwendung eines zeit- und energieauflösenden Spektrometers in Kombination mit einem Flugzeitspektrometer erlaubt die Messung von Koinzidenzen auch im normalen *Multi-Bunch* Modus. Dazu wird die Ankunftszeit des dispersiv gemessenen Elektrons als Startreferenz für die Flugzeitmessung des zweiten Elektrons verwendet. Im Multi-Bunch Betrieb liegt der Abstand zweier Lichtblitze bei nur 2 ns, d.h. die Flugzeitspektren der von *einem* Puls erzeugten Photo- und Auger-Elektronen überlappen mit den vom *nächsten* Puls erzeugten Spektren. Dieses Problem kann erst für koinzident in hemisphärischem Analysator und einem Flugzeitanalysator nachgewiesene Elektronenpaare wieder aufgehoben werden, denn im hemisphärischen Analysator werden nur Elektronen einer Energie = einer Flugzeit nachgewiesen. Die auf die Ankunftszeit dieses Elektrons bezogene Ankunftszeit des Elektrons im Flugzeitanalysator ist daher wieder ein Maß für die kinetische Energie.

Für die Elektron-Elektron Koinzidenzmessungen wurden zwei TOF-Spektrometer angefertigt. Beide wurden in der Dipolebene eingebaut, das eine in Richtung der linearen Polarisationsrichtung, das andere senkrecht dazu. Der hemisphärische Analysator stand ebenfalls in der Dipolebene und unter dem magischen Winkel von 54,7° zur Horizontalen, s. Bild 2.14. Die benötigte Elektronik ist schematisch in Bild 2.15 dargestellt. Die wichtigste Komponente der Apparatur ist das TDC-Modul[8], mit dem die Zeitdifferenzen zwischen einem Startpuls und vier separaten Stopppulsen gemessen werden. Es kommuniziert mit dem Rechner über eine PCI Karte. Das Modul besteht aus zwei acam[9] F1 Chips, die abwechselnd angesteuert werden. Dadurch wird eine Totzeit vermieden. Die Zeitauflösung beträgt 60 ps, was ungefähr der Breite der Elektronenpakete im Speicherring entspricht. Für der Charakterisierung der Anode wurde eine TDC8ISA

[8] GPTA mbH, www.gpta.de

[9] acam-Messelectronic GmbH, Am Hasenbiel 27, 76297 Stutensee-Blankenloch

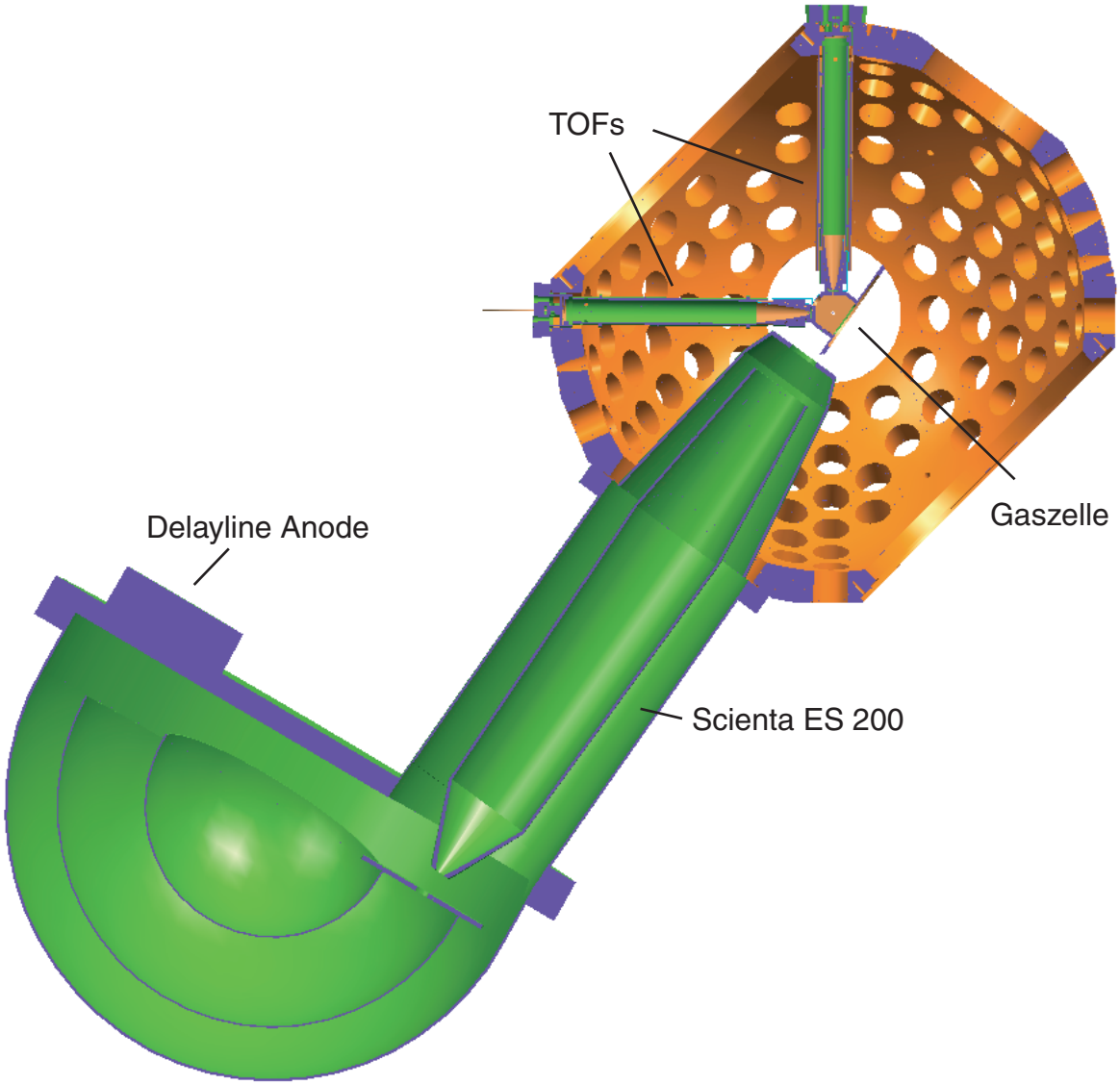


Abbildung 2.14: Experimentelle Anordnung für die Elektron-Elektron Koinzidenzmessungen. Die Synchrotronstrahlung kommt senkrecht aus der Papierebene im Zentrum der Gaszelle. Alle Detektoren befinden sich in der Dipolebene, der hemisphärische Detektor steht unter 54,7° zur Polarisationsrichtung des Lichts, die Flugzeitdetektoren jeweils parallel und senkrecht dazu. Die Gaszelle sitzt auf einer Expansionskammer (nicht eingezeichnet).

Karte verwendet. Diese Karte basiert auf einem LeCroy MTD133B Chip [10], hat acht Kanäle für Stoppsignale, die bis zu viermal je Messzyklus ausgelesen werden können,

[10] LeCroy Corporation, 700 Chestnut Ridge Road, Chestnut Ridge, NY 10977-6499, USA

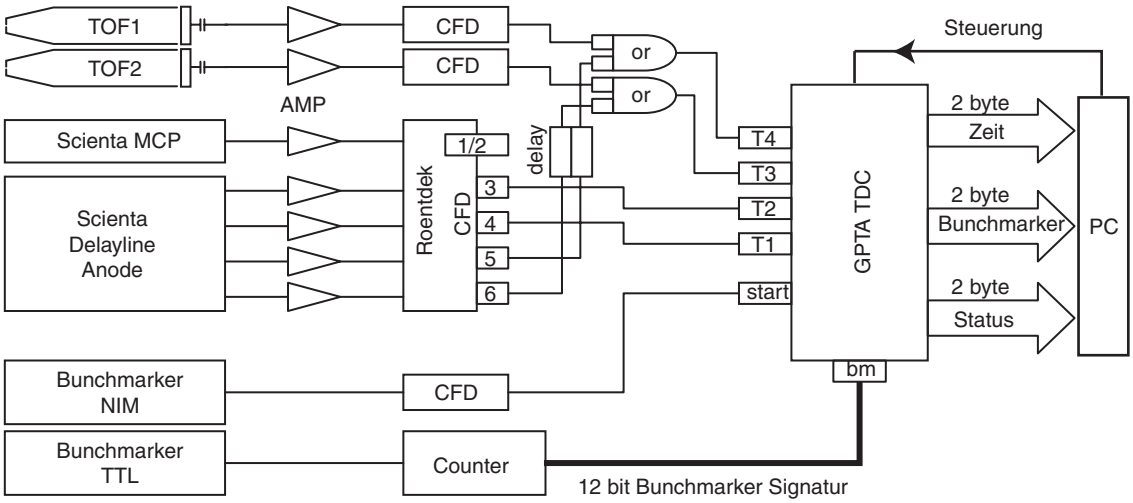


Abbildung 2.15: Schematischer Messaufbau im Single-bunch Modus: Die beiden Signale an den MCPs der TOFs werden verstärkt und über CFDs an zwei logische Oder-Schaltungen gesendet. Der zweite Eingang der Oder-Schaltung wird zeitverzögert mit den Signalen der nicht-dispersiven Detektorrichtung versorgt. Das resultierende Signal geht weiter an das TDC-Modul. Die beiden Anodensignale der dispersiven Richtung werden separat auf die übrigen zwei Kanäle des TDC-Moduls geschickt. Im Multibunch Modus wird auf die nicht-dispersive Richtung des Detektors verzichtet, da die Information des Anoden MCP-Signals zusätzlich notwendig ist. Deshalb werden die zeitverzögert veroderten Signale der dispersiven Richtung (3/4), das MCP-Signal (2) und die beiden TOF Signale auf je einen Kanal des TDC-Moduls gelegt. Eine Messung wird vom Bunchmarker gestartet. Ein Stoppsignal auf einem der vier Kanäle liefert einen Messwert, der als 2 byte integer in Vielfachen der TDC-Zeitauflösung in einen FIFO-Buffer geschrieben wird. Zusätzlich zum Zeitwert wird eine vom Bunchmarker getriggerte Bitsignatur und ein Statuswert mit jeweils 2 byte Breite registriert. Der Bunchmarker triggert außerdem einen Counter, der eine individuelle 12-bit Signatur generiert, die vom TDC während der Zeitmessung eingelesen wird. Die insgesamt 6 byte an Daten pro Messung werden über eine PCI Karte an einen PC geleitet, der seinerseits den Messvorgang steuert.

ihre Zeitauflösung beträgt 500 ps.
Als Startsignal dient der von der HF-cavity des Speicherrings gelieferte Bunchmarker Puls, die Stoppsignale werden von den Spektrometern erbracht. Signale, die vom Auftreffen eines Elektrons auf der Vorderseite der MCPs in den Flugzeitdetektoren herrühren, werden auf deren Rückseite kapazitiv ausgekoppelt und zunächst durch

einen Verstärker[11] geschickt. Von dort gelangen sie in einen *Constant Fraction Discriminator*[12], in dem eine amplitudenunabhängige Zeitinformation extrahiert und als Normpuls zur Verfügung gestellt wird. Mit den Signalen auf den Lecherleitungen der Delayline wird ähnlich verfahren, mit dem Unterschied, dass die Auskopplung außerhalb des Vakuums unmittelbar an den Spannungsversorgungen stattfindet. Da das verwendete TDC Modul nur vier Kanäle hat, ist es nicht möglich, alle relevanten Signale auf individuellen Kanälen aufzunehmen. Da die Kanäle jedoch während eines Messzyklus mehrere Ereignisse aufnehmen können (Multihitfähigkeit), besteht die Möglichkeit durch geeignete elektronische Verzögerungen mehrere Signale aus verschiedenen Ereignissen über eine elektronische ODER-Schaltung[13] auf einem Kanal unterzubringen. Auf diese Art wird in der Single-bunch Konfiguration mit den Signalen der nicht-dispersiven Richtung und den TOF-Signalen verfahren. In der Multi-bunch Konfiguration wird auf die nicht-dispersive Richtung verzichtet und die beiden Signale der dispersiven Richtung gegeneinander verzögert auf einen Kanal gelegt. Ein weiterer Kanal erfasst das Anoden MCP Signal und die restlichen beiden stehen für die Signale der Flugzeitspektrometer zur Verfügung. Das TDC Modul wird über die Zeitsignale hinaus mit einer 12 bit breiten Counter Signatur beliefert, welche von einer im Elektroniklabor des FHI gefertigten Uhr generiert wird. Das Bunchmarkersignal von der Cavity des Speicherrings dient dabei als Trigger. So erhält jeder gemessene Zeitwert eine Zuordnung zu einem bestimmten Strahlungszyklus. Auf diese Weise können hinterher bei der Auswertung die gemessenen Signale den Ereignissen zugeordnet werden. Die Schnittstelle zum Messrechner erhält somit pro Ereignis 6 byte an Information, die sich aus 2 byte für den gemessenen Zeitwert, 2 byte für den Wert des Bunchmarkers und 2 byte an Statusinformationen der Messkarte zusammensetzt.

2.7 Das Ionenspektrometer

Für die Ionenspektren wurde ein 4π ortsauflösendes Ionenflugzeitspektrometer verwendet [14]. Es besteht aus drei Elektroden, dem *Pusher*, dem *Extraktor* und der *Driftröhre*, s. Bild 2.16. Der Pusher befindet sich jenseits des Wechselwirkungszentrums und kann mit positiven, rechteckigen Spannungspulsen versorgt werden, wodurch die positiv geladenen Ionen aus dem Wechselwirkungszentrum in das Spektrometer hinein beschleunigt werden. Der Extraktor ist diesseits des Wechselwirkungszentrums 11.5 mm vor dem Pusher fixiert und liegt permanent auf Massepotential. Er dient der räumlichen Ho-

[11] EG&G Ortec, FTA 810 octal fast timing amplifier
[12] EG&G Ortec, CF 4000 quad 100 MHz CFD
[13] EG&G Ortec, Logic FAN IN/FAN OUT

mogenisierung des durch die Spannungspulse erzeugten elektrischen Feldes. Die so beschleunigten Ionen treten 5 mm vom extractor entfernt in eine 75 mm lange Driftröhre, auf sie durch Anlegen einer ebenfalls gepulsten, negativen Spannung retardiert werden können. Am Ende der Driftröhre werden die Ionen mit Microchannelplates (MCPs) detektiert. Die MCPs haben einen aktiven Durchmesser von 45 mm und sind als Z-stack, das heißt mit paarweise 180° Versatz zueinander angeordnet. Gemessen wird erstens die Zeit seit der Auslösung des Abzugspulses am Pusher, zweitens die Position jedes Ereignisses durch Nachweis des kapazitiv ausgekoppelten MCP-Pulses in einem Arrangement aus jeweils 64 hinter den MCPs in x- und y-Richtung angeordneten Drähten. Aus Orts- und Zeitinformation lassen sich Anfangsenergie und Impuls des Ions rekonstruieren. Dabei wird von der *axial recoil approximation* ausgegangen, die besagt, dass eine Rotation des Moleküls gegenüber der Dissoziation vernachlässigt werden kann.

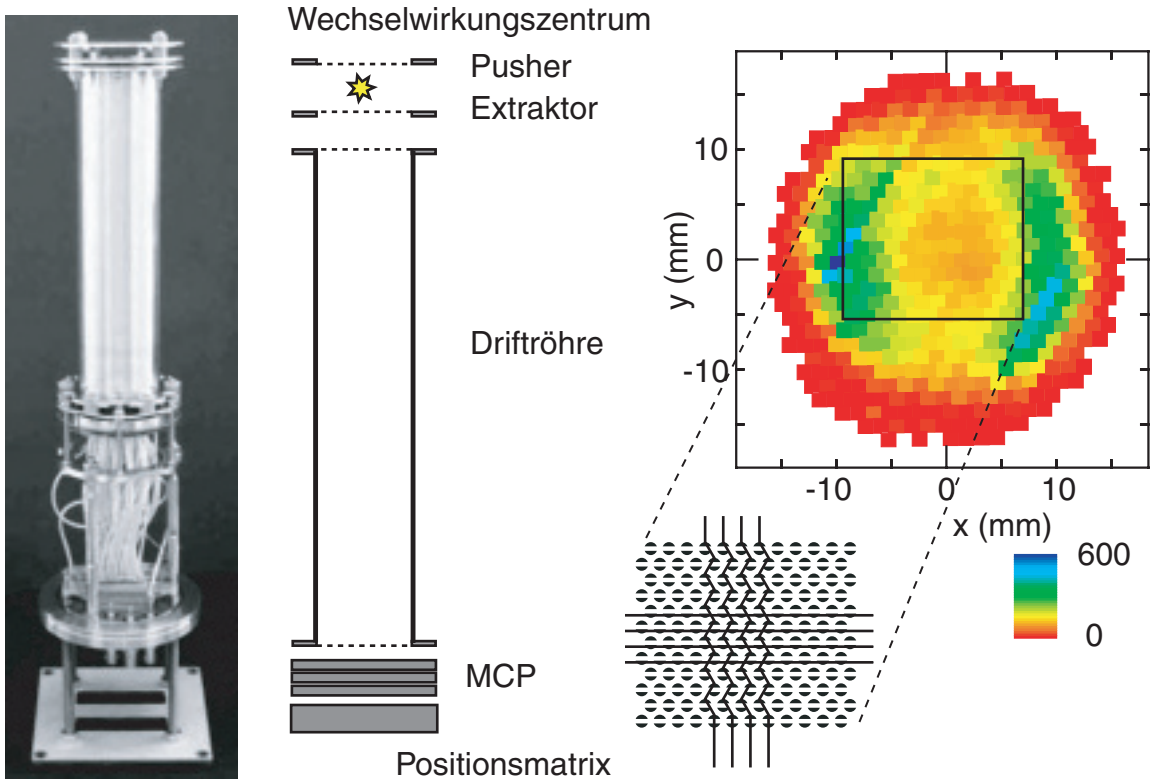


Abbildung 2.16: Das Ionenspektrometer, die Positionsmatrix hinter den MCPs und typisches damit gewonnenes Auftreffpattern.

2.8 Elektron-Ion Koinzidenzmessungen

Für die Elektron-Ionkoinzidenzmessungen wurde das Ionenspektrometer stirnseitig zum dispersiven Elektronenanalysator platziert, s. Bild 2.17. Damit standen beide Detektoren in der Dipolebene und unter 54,7° zum E-Feldvektor der linear polarisierten Synchrotronstrahlung. Um einen Durchgriff der Spannungen an der Driftröhre in die Linse des Elektronenspektrometers zu vermeiden, wurde diese genau wie die

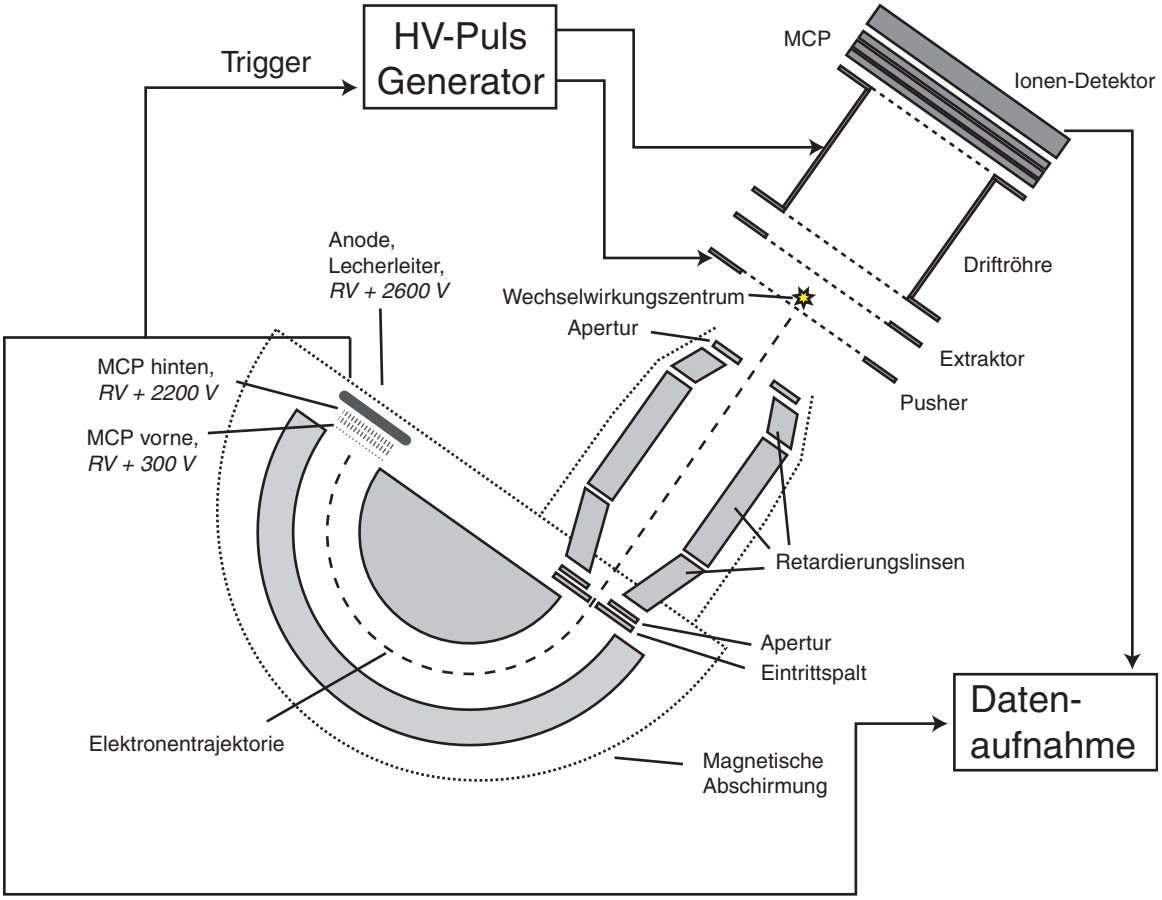


Abbildung 2.17: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Messung von Elektron-Ion Koinzidenzen. Der hemisphärische Analysator ist in der Dipolebene und unter dem magischen Winkel von 54,7° zur linear polarisierten Strahlung angebracht. (Der Vektor der Lichtausbreitung weist hier in die Papierebene hinein.) Stirnseitig gegenüber ist das Ionenflugzeitspektrometer angebracht. Nach Detektion eines Elektrons wird an den Elektroden um das Wechselwirkungszentrum ein Extraktionspuls angelegt, der die Ionen in den Ionendetektor beschleunigt. Dort werden sie retardiert und zeit- und ortsabhängig nachgewiesen.

Pusher Elektrode gepulst betrieben. Die Spannungswerte an den Elektroden wurden so gewählt, dass sie der Wiley-McLaren Bedingung [15] entsprachen und betrugen ca. -460 V am Pusher und -680 V an der Driftröhre. In Bild 2.18 ist die Messelektronik schematisch dargestellt. Durch sie wird das Timing von Elektronen- und Ionenmessung geregelt. Ein Ereignis im Wechselwirkungszentrum geht einher mit dem Signal (a) des Lichts, das allerdings experimentell nicht zugänglich ist. Stattdessen wird der Bunchmarker Puls (b) verwendet, der in einer festen Phasenbeziehung zum Lichtpuls und damit dem Ereignis steht. Der Bunchmarkerpuls wird geeignet verzögert, dann wird jeder zweite Puls ausgeblendet. Mit dem Restsignal (c) wird die Elektronenzeitmessung im 4 Kanal TDC-Modul gestartet. Als Stoppsignale für die Elektronenzeiten dienen die vier Kanäle der Delayline-Anode (d,e). Aus ihnen kann durch Differenzbildung die Position des Elektrons auf dem Detektor und somit die kinetische Elektronenenergie gewonnen werden. Wird kein Stoppsignal registriert, ist also kein Elektron gemessen worden, so wiederholt sich dieser Vorgang im nächsten Zyklus. Ist dagegen ein Elektronenereignis festgestellt worden, so wird dieser Zyklus unterbrochen und die Ionenmessung gestartet. Ein Signal aus den veroderten Pulsen der Delayline-Anode, das genau solch ein gültiges Ereignis repräsentiert, bewirkt zweierlei: Zum einen wird die Elektronenmessung durch Rückkopplung des negierten, verbreiterten Pulses auf die Diskriminatoren der Elektronenkanäle für 10 µs unterdrückt (f), zum anderen wird das verbreiterte Signal mit dem verzögerten Bunchmarkersignal verundet, wodurch die eigentliche Ionenmessung gestartet wird (g). Dazu wird zunächst der Hochspannungspulsgenerator des Ionenspektrometers getriggert, wodurch alle Ionen auf den Detektor beschleunigt werden. Gleichzeitig wird im 1-Kanal Ionen-TDC die Zeitmessung gestartet und der Positionspuffer des Ionenspektrometers aktiviert. Das MCP Signal im Ionendetektor markiert das Ende der Zeitmessung eines Ions und triggert die Positionsbestimmung. Insgesamt 4 Ionen pro Zyklus können auf diese Weise nachgewiesen werden. Die beiden TDC-Module werden zusätzlich mit einer 20 bit breiten Zeitmarkierung versorgt, die über den Bunchmarker getriggert wird und benachbarte Ereignisse mit einer individuellen Signatur versieht.

2.9 Magnetfeldabschirmung

Der SES-200 Analysator ist zwischen den Linsen und der Kammeraußenwand mit µ-Metall ausgekleidet, welches den Bereich der Elektronentrajektorien weitgehend von äußeren Magnetfeldern, z.B. dem Erdmagnetfeld abschirmt. Einzig das etwa 10 cm lange Stück zwischen Wechselwirkungszentrum und Linseneintrittsöffnung ist dem äußeren Magnetfeld ausgesetzt. Wie sich experimentell, aber auch durch Abschätzung der Lor-

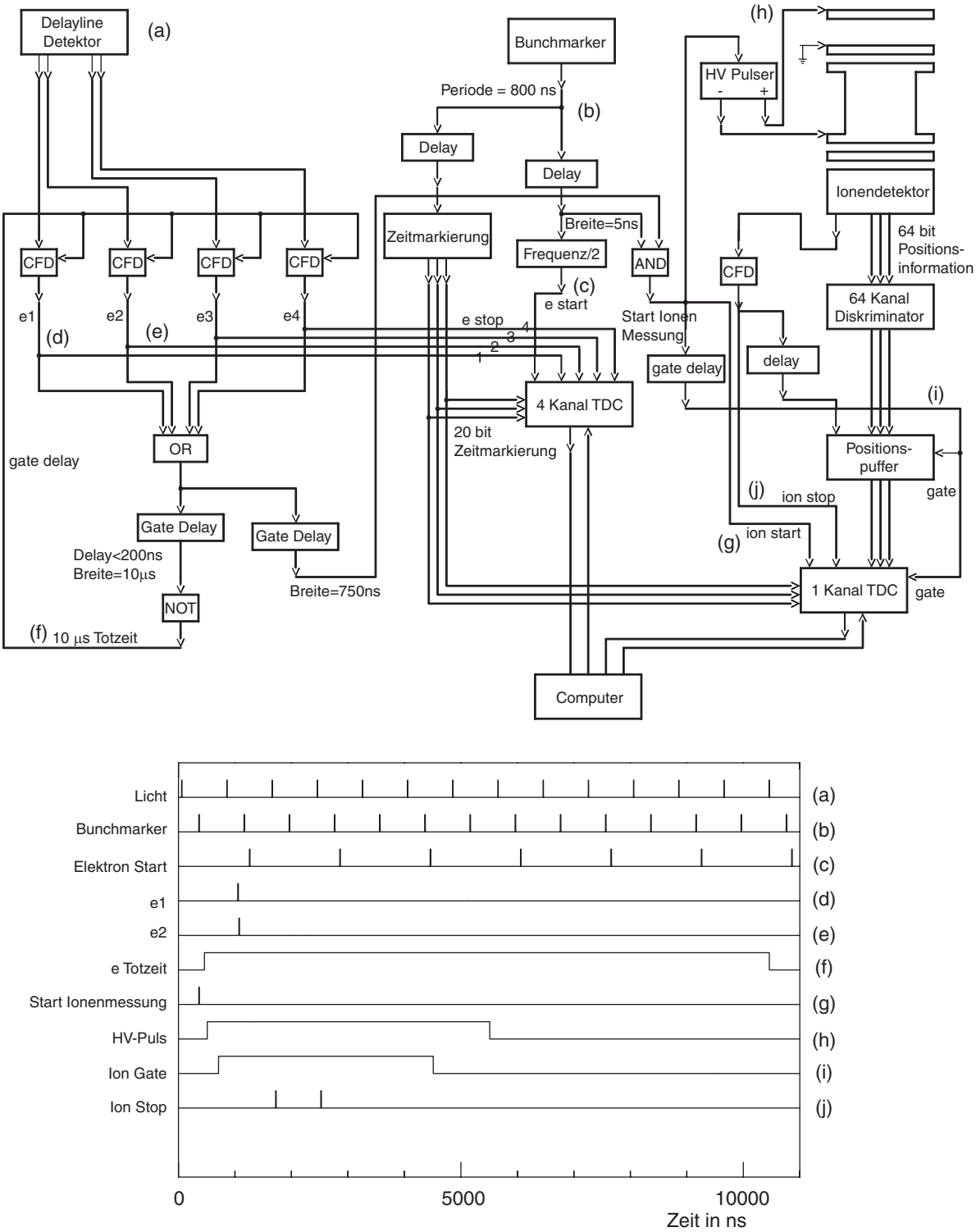


Abbildung 2.18: Schematischer Aufbau der Elektron-Ion Koinzidenzmessungen (oben) und Signale an charakteristischen Punkten. Zur Erläuterung, s. Text

entzkräfte herausgestellt hat, s. Bild 2.19 links, ist in diesem Bereich der Einfluss schon relativ kleiner Felder auf die Transmission und die energetische Kalibration des Detektors erheblich. Die Verwendung von μ-Metall auch für diesen Bereich schied infolge

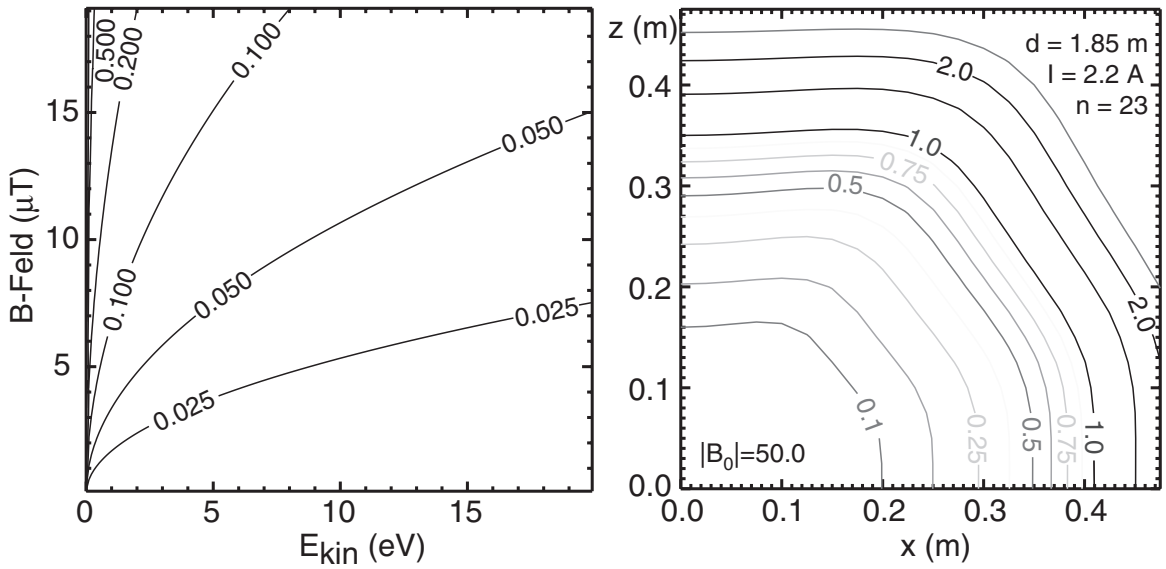


Abbildung 2.19: links: Seitliche Ablenkung eines Elektrons auf der unabgeschirmten Flugstrecke zwischen Wechselwirkungszentrum und Linse (100 mm), rechts: Berechnete Abschirmung des Erdmagnetfelds durch ein Helmholtzspulenpaar in axialer Richtung. Nur im Zentrum ist die Kompensation vollständig. Die Isolinien bestimmen den Betrag des Feldes in Prozent des äußeren Feldes.

der Konzeption des Aufbaus für die Benutzung mit mehreren Flugzeitdetektoren aus, weshalb als Alternative nur die Anfertigung von Helmholtzspulen blieb. Es wurden drei Paare gebaut, die senkrecht zueinander und zentrisch zum Kugelmittelpunkt standen. Um ein möglichst großes und homogenes Volumen des kompensierten Bereichs zu erhalten war eine runde Spulenform gewählt worden, die der wesentlich einfacher zu realisierenden quadratischen Form oder gar einer losen Kabelwicklung überlegen ist, s. Bild 2.19 rechts. Die Helmholtz-Bedingung (Abstand der Spulen = Radius) und die Abmessungen von Kammer und Gestell gaben beim Entwurf der Spulen enge Grenzen für realisierbare Durchmesser vor. Diese betrugen schließlich 1,10 m für das horizontale Paar, 1,75 m für das Paar senkrecht zur Lichtausbreitungsrichtung und 1,85 m für das seitlich vertikal stehende Paar. Die Spulen sind in Bild 2.20 im eingebauten Zustand zu sehen. Jede hat 23 Wicklungen. Nach der Formel für das Feld im Zentrum der Spulen

$$\vec{B_c} = (\frac{4}{5})^{3/2} \frac{N \mu_0 I}{R} \vec{e_z}$$

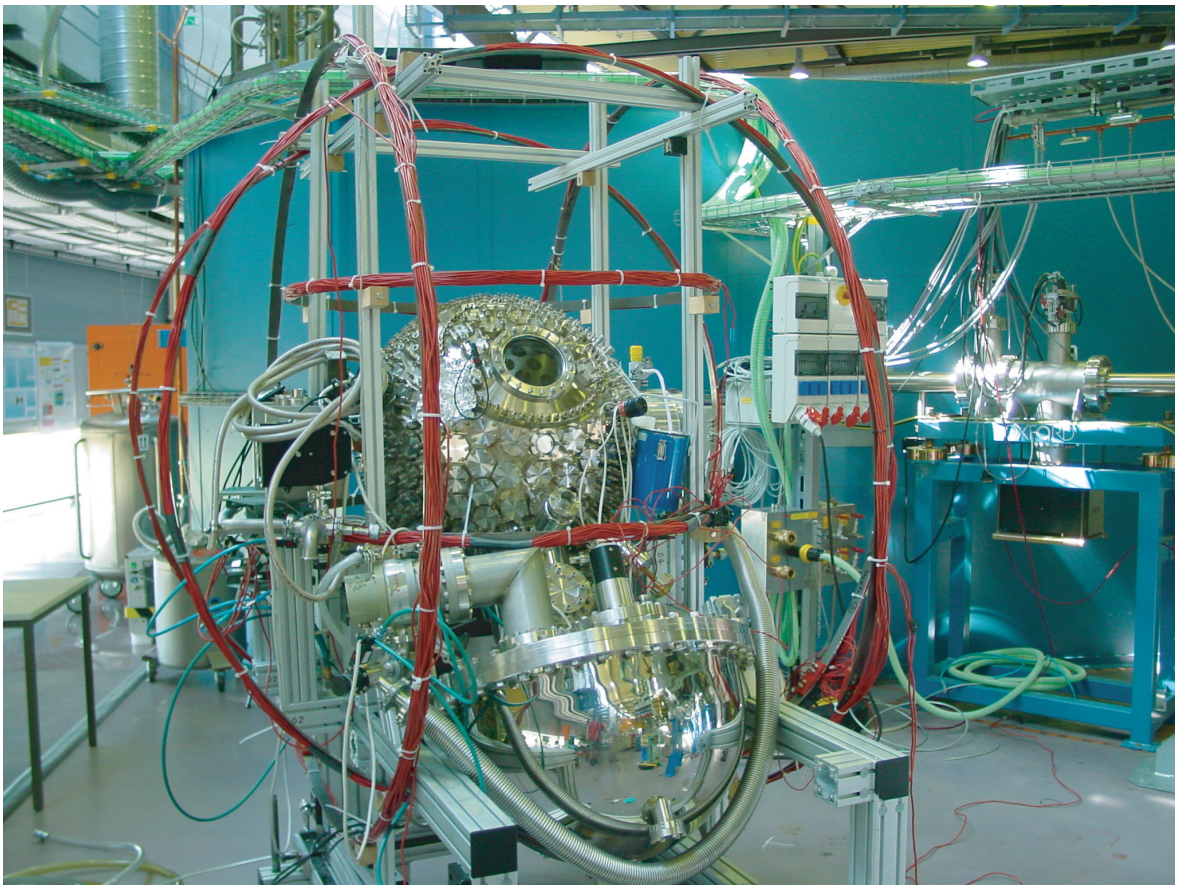


Abbildung 2.20: Kugelkammer, Detektor und Helmholtzspulen

ist dann der zur Kompensation des Erdmagnetfelds von ca. 50 μT benötigte Strom auf maximal 2 A begrenzt. Um eine möglichst stabile und runde Spulenform zu erhalten, wurden die Kabel auf einen Rahmen aus rund gebogenen Federstahlblechen gewickelt, der an vier Punkten an einem Gerüst aus item Profilen befestigt werden konnten. Da auf eine dynamische Kompensation verzichtet wurde, spielte die Hysterese dieser Bleche keine Rolle. Zwei der Spulen hatten integrierte Multipinstecker, durch die sie geöffnet und bei Bedarf, wie etwa einem Transport, vom Aufbau entfernt werden konnten. Den Spulenstrom liefern drei Niederspannungsnetzgeräte fug NTN 140-65 [14]. Sie wurden in der Strombegrenzung betrieben und können ein Gleichstrom von 0-2 A bei einer Spannung von 0-65 V liefern.
Die Kompensation erfolgt am fertig aufgebauten Experiment vor der Evakuierung. So werden Verzerrungen des Erdmagnetfeldes durch die experimentelle Peripherie, wie etwa 19" Racks oder die Vorpumpen in die Kompensation einbezogen. Dies funktio-

[14] fug Elektronik GmbH, Florianstr. 2, 83024 Rosenheim

niert, da am Ort des Wechselwirkungszentrums das von den Spulen erzeugte Feld durch Störfelder genauso beeinflusst wird, wie das zu kompensierende Erdmagnetfeld selbst. Das resultierende Magnetfeld im Wechselwirkungzentrum wird mit einer dort platzierten Förstersonde bestimmt und durch geeignetes Anpassen der Ströme in den drei Helmholtzspulenpaaren minimiert. Auf diese Weise lässt sich das Restmagnetfeld bei konservativer Abschätzung auf maximal 2% des Erdfeldes reduzieren. Ein einfaches Verfahren zur Kompensation ist im Anhang 8.1 beschrieben.

2.10 Mess- und Auswertungssoftware

Als Messsoftware für die Anodencharakterisierung und die Elektron-Elektron Koinzidenzen wurde das Programm COBOLD[15] verwendet, mit dem sich die Delayline-Anode auslesen lässt und die Daten in einer binären Liste abspeichern lassen. Das Programm verfügt über Treiber für die TDC8ISA Karte. Für die später verwendete acam-Karte wurden in der Programmiersprache C Treiber DLLs zur Steuerung der Messung, zum Auslesen des FIFO-Buffers und zum Speichern der anfallenden Daten auf Festplatte programmiert. Zur Auswertung der Daten wird die Software IDL[16] verwendet. Zur besseren Handhabung der großen anfallenden Datenmengen wurden spezialisierte DLLs in C entwickelt und in die IDL-Software integriert.

2.11 Vakuumerzeugung

An der Kugelkammer war stirnseitig zum Synchrotronlicht eine Varian[17] Turbopumpe V 1000-HT angebracht. Eine weitere Pfeiffer[18] TPU170 Pumpe mit TCP300 Controller befand sich an der Hemisphäre des Analysators. Die Expansionskammer, die aus Kompatibilitätsgründen mit andersartigen Experimenten in die Kammer integriert wurde, ist mit zwei Pfeiffer TPU240 mit TCP121 Controller ausgestattet. Unmittelbar hinter der Delayline-Anode befand sich eine Leybold[19] Turbovac 360 mit Turbotronik 140/360 VH Controller. Da der Gasdurchsatz der Turbopumpen limitiert ist, muss zunächst durch zusätzliche Pumpen ein Vorvakuum in der Kammer erzeugt werden. Dafür wurden insgesamt vier ölfreie Scrollpumpen der Typen Varian 600DS, Varian

[15] Roentdek Handels GmbH
[16] Research Systems, http://www.rsinc.com
[17] Varian vacuum products
[18] Pfeiffer Vacuum GmbH
[19] Leybold Vakuum GmbH

300DS, Varian Triscroll 300 und Edwards χDS 10 verwendet, die den Turbopumpen vorgeschaltet sind. Jeder Ast des Vorvakuums war mit einem Pirani Ion Gauge ausgestattet, das mit einem Varian Multigauge ausgelesen wurde. Das Messprinzip beruht auf der thermischen Leitfähigkeit und ermöglicht die Bestimmung von 10^{-3} mbar bis Atmosphärendruck. Sind nach Einschalten der Vorpumpen Drücke um 10^{-1} mbar erreicht, so können die Turbopumpen hochgefahren werden. Die Drücke im Hochvakuum werden mit Messröhren bestimmt, in denen das Restgas durch Elektronenstoß ionisiert und der Ionenstrom an einem Filament auf negativem Potential gemessen wird. Eine UHV Messröhre befand sich an der Linse des Analysators, ein Pirani Ion Gauge an der Hemisphäre und ein Atmion wide range manometer in der Expansionskammer. In der Nähe der Delayline-Anode war eine eigene UHV Druckmessröhre angebracht, mit der bei Bedarf der Druck im Bereich der MCPs bestimmt werden konnte. Diese kann allerdings nur bei ausgeschalteten MCP-Spannungen betrieben werden.
Bei den Elektron-Elektron Koinzidenzmessungen wurde die Expansionskammer als „Gaszelle“ verwendet. Dies bietet den Vorteil, dass der wahre Gasdruck an der Position des Wechselwirkungszentrums unmittelbar zugänglich ist. Normalerweise ist eine Gaszelle sehr klein und der Druck in ihr kann nur über den sehr viel niedrigeren Kammerdruck abgeschätzt werden. Der Nachteil ist natürlich ein hoher Gasverbrauch. Bei den Elektron-Ion Koinzidenzexperimenten wurde eine Gasnadel verwendet, die leicht handhabbar hat, wodurch sich allerdings ein höherer Restgasdruck in der Kammer ausbildet.
Das Probengas wurde über ein Druckreduziersystem in die Kammer gelassen. Mithilfe von Nadelventilen lassen sich im Wechselwirkungszentrum definierte Drücke des Probengases herstellen. Diese liegen üblicherweise zwischen 10^{-7} und 10^{-5} mbar. Zum Evakuieren der Gasleitungen wurde eine Ilmvac Membranpumpe verwendet. Damit unter Gaslast möglichst wenig vom Probengas in den Speicherring diffundiert, muss das Druckgefälle von 10^{-9} mbar im Strahlrohr bis typischerweise 10^{-5}-10^{-7} mbar in der Kugelkammer künstlich aufrecht erhalten werden. Dies geschieht in einer zwischen Kammer und Strahlrohr eingebauten differentiellen Pumpstufe. Sie besteht aus zwei separat mit Varian Turbo V 300-HT gepumpten Sektionen, die miteinander und mit der Kammer über lange, dünne Kapillaren verbunden sind. Die Kapillaren sind koaxial zum Strahl angeordnet, so dass das Licht hindurchtreten kann, während der Großteil des Probengases abgepumpt wird, bevor es in das Strahlrohr gelangen kann. Die Gasmoleküle verhalten sich bei den Betriebsdrücken molekular, das heißt sie führen hauptsächlich Stöße mit den Wänden und kaum noch untereinander aus. Dadurch wird die Topologie der Wände für den Druck relevant und nur die wenigsten Moleküle fliegen gerade durch die Kapillare. Zwischen Kammer und der Pumpstufe befindet sich

ein VAT[20] Doppelventil, mit dem das Vakuum in der Pumpstufe auch bei belüfteter Kammer aufrecht erhalten werden kann. Zur Bestimmung des Drucks in jedem Kammersegment sind eine Bayard-Alpert- und eine UHV Messröhre vorgesehen. Am Ende jeder Beamline ist ebenfalls ein Doppelventil angebracht. Als Sicherheitsmechanismus ist vor jeder Turbopumpe ein Druckluftventil angebracht, das per Interlock vom Pumpencontroller aufgehalten wird und bei Versagen der Pumpe oder bei Stromausfall schließt und das Vakuum aufrecht erhält. Außerdem sind die Doppelventile, sowie das Ventil zum Gaseinlass und die Hochspannungsversorgungen der Detektoren per Interlock mit dem Kammerdruck verbunden – sie schließen sofort, wenn dieser einen kritischen Wert überschreitet. Kritische Werte liegen in der Größenordnung von $10^{-4} - 10^{-5}$ mbar, oberhalb dieser Werte könnten die MCPs beschädigt werden und zuviel Gas in das Strahlrohr diffundieren.
Für alle Hochvakuum-Flanschverbindungen wurde der CF Standard verwendet, meist mit Kupferdichtringen, für das Vorvakuum der KF Standard und für die Gasleitungen VCR und Swagelok.
Um die Kammer zu belüften werden alle Ventile vor den Turbopumpen geschlossen, die Pumpen ausgeschaltet und über den Belüftungsport der Turbo V 1000-HT Stickstoff in die Kammer gelassen.

[20] VAT Deutschland GmbH, Bretonischer Ring 7, D-85630 - Grasbrunn

Kapitel 3

Theoretische Betrachtungen

3.1 Auflösungseigenschaften eines hemisphärischen Analysators

In diesem Kapitel soll die Zeitauflösung des hemisphärischen Analysators berechnet und damit die prizipielle Eignung eines hemisphärischen Analysators für Flugzeitmessungen bei gleichzeitiger Energiemessung nachgewiesen werden, vgl. [16]. Eine Eignung ist nicht selbstverständlich, da die Zeitauflösung – genau wie die Energieauflösung – durch eine nicht kompensierbare Divergenz der Trajektorien gleicher Energien aber unterschiedlicher Eintrittswinkel begrenzt wird und man eine endliche Winkelakzeptanz benötigt um ausreichende Ereignisraten zu erfassen. Die Berechnung soll vollständig analytisch (zu numerischen Lösungen vgl. [17]) geschehen. Der Weg führt über die Lösung der Bewegungsgleichungen der Trajektorien und somit zunächst über die Orts- und Energieauflösung. Die in diesem Kapitel errechneten Zahlenwerte liegen dem in Kapitel 4 angestellten Vergleich mit der experimentellen Charakterisierung zugrunde.

3.1.1 Ortsauflösung

Zur Berechnung des Potentialverlaufs zwischen den Hemisphären gehen wir von der ersten Maxwell Gleichung aus

$$\nabla \vec{\mathcal{E}} = \frac{\varrho}{\varepsilon_0}$$

Aufgrund der sphärischen Symmetrie des Potentials lassen sich die resultierenden Felder auch durch eine Spiegelladung Q' im Ursprung beschreiben. Die integrale Form der

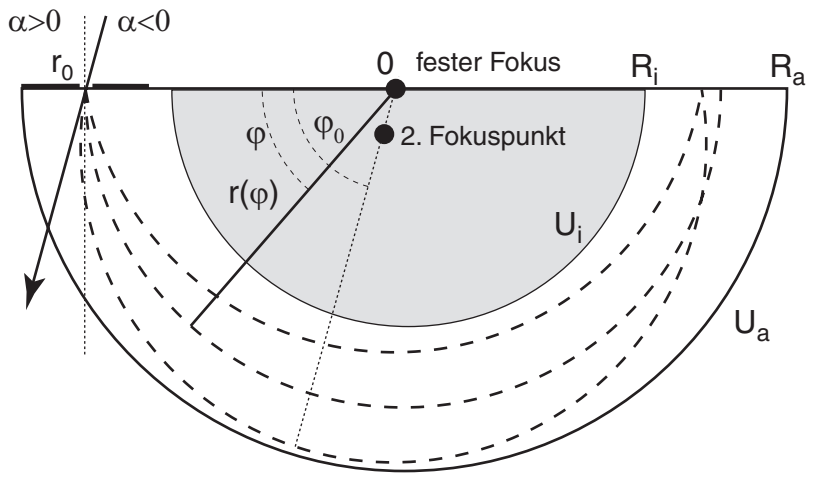


Abbildung 3.1: Schematischer Querschnitt durch den Detektor. An den beiden Hemisphären mit Radius R_i und R_a liegen die Spannungen U_i und U_a. Die Elektronen treten unter dem Winkel α in die Hemisphären ein und bewegen sich auf ellipsenförmigen Bahnen, deren einer Brennpunkt im Kugelmittelpunkt liegt, zur gegenüberliegenden Seite. Die Lage des zweiten Brennpunkts ist durch die Phase φ_0 und die Exzentrizität gegeben, welche für jeden Eintrittswinkel α verschieden sind.

Maxwell Gleichung lautet dann

$$\iiint\limits_V \nabla\vec{\mathcal{E}} \cdot d^3r = \frac{1}{\varepsilon_0} \iiint\limits_V \varrho dV = \frac{Q'}{\varepsilon_0}$$

Dieser Ausdruck wird mit Hilfe des Gaußschen Integralsatzes und für Kugelflächen zu

$$= \iint\limits_O \vec{\mathcal{E}} d\vec{O} = \mathcal{E}(r) \cdot 4\pi r^2$$

woraus für den Betrag des radialsymmetrischen elektrischen Feldes folgt

$$\mathcal{E}(r) = \frac{Q'}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{r^2}$$

mit $\mathcal{E} = -\nabla\phi$ ergibt sich für das elektrische Potential

$$\phi(r) = \frac{Q'}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{r} + C$$

Zur Bestimmung der Größen Q' und C setzen wir unter Verwendung der Bezeichnungen aus Bild 3.1 als Randbedingungen die Potentiale auf den Kugelschalen

$$\phi(R_i) = -e \cdot U_i \text{ und } \phi(R_a) = -e \cdot U_a$$

und erhalten für die Parameter des Potentials

$$Q' = -4\pi\varepsilon_0 e \frac{(U_i - U_a) R_i R_a}{R_a - R_i}$$

$$C = -e \frac{U_a\, R_a \; - \; U_i\, R_i}{R_a - R_i}$$

und

$$\phi(r) = -\frac{k}{r} + C$$

mit

$$k = e \frac{(U_i - U_a)\, R_i\, R_a}{R_a - R_i}$$

Die Bewegungsgleichung für Elektronen in diesem Potential ergibt sich aus der Energieerhaltung $E_{kin} + \phi = const.$ Schieben wir den konstanten Teil des Potentials in die Gesamtenergie, dann ergibt sich

$$\frac{1}{2} m \dot{\vec{r}}^2 - \frac{k}{r} = E$$

oder in Zylinderkoordinaten (oBdA)

$$\frac{1}{2}(\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2) - \frac{k}{mr} = \frac{E}{m} \tag{3.1}$$

Es gilt Drehimpulserhaltung

$$L = m\dot{\varphi} r^2 = m\omega r^2 = const. \tag{3.2}$$

Für den Betrag des Drehimpulses am Eintrittspalt erhalten wir in Abhängigkeit vom Eintrittswinkel α

$$L(\alpha)\Big|_{\varphi=0} = m v_0 r_0 = r_0 \sqrt{2mE_0} \cdot \cos\alpha$$

Hier ist E_0 die kinetische Energie des Elektrons beim Eintritt in die Hemisphäre. Die Zeitableitung der Bahngleichung in Zylinderkoordinaten

$$\dot{r} = \frac{dr}{dt} = \frac{dr}{d\varphi} \cdot \dot{\varphi} = \frac{dr}{d\varphi} \cdot \frac{L}{mr^2}$$

in die Energieerhaltung 3.1 eingesetzt, ergibt

$$(\frac{dr}{d\varphi})^2 (\frac{L}{mr^2})^2 + \frac{L^2}{m^2 r^2} - \frac{2k}{mr} = \frac{2E}{m}$$

oder umgeformt die Differentialgleichung

$$\frac{dr}{d\varphi} = \frac{mr^2}{L} \sqrt{\frac{2E}{m} + \frac{2k}{mr} - \frac{L^2}{m^2 r^2}}$$

Wir setzen $u = k/L - L/(mr)$, $du/dr = L/(mr^2)$, $u^2 = k^2/L^2 - 2k/(mr) + L^2/(mr)^2$ und $\beta^2 = 2E/m + k^2/L^2$ mit $L > 0$ und erhalten

$$\frac{dr}{d\varphi} = \frac{dr}{du}\sqrt{\beta^2 - u^2} \text{ oder } d\varphi = \frac{du}{\sqrt{\beta^2 - u^2}}$$

Die allgemeine Lösung dieser Differentialgleichung lautet

$$\varphi = \arccos\frac{u}{\beta} + \varphi_0 \text{ oder } u = \beta\cos(\varphi - \varphi_0) = \frac{k}{L} - \frac{L}{mr}$$

Es folgt für die Form einer Trajektorie

$$r(\varphi) = \frac{L^2/(mk)}{1 - \beta L/k \cdot \cos(\varphi - \varphi_0)} = \frac{p}{1 - \epsilon \cdot \cos(\varphi - \varphi_0)} \tag{3.3}$$

Diese Gleichung beschreibt allgemein einen Kegelschnitt mit dem *Parameter*

$$p = \frac{L^2}{mk} \text{ und der } \textit{Exzentrizität } \epsilon = \frac{\beta L}{k} = \sqrt{1 + \frac{2EL^2}{mk^2}}$$

Mit der Randbedingung

$$r_0 = r\Big|_{\varphi=0} = \frac{p(\alpha)}{1 - \epsilon(\alpha) \cdot \cos(-\varphi_0)}$$

folgt für die Phase einer Trajektorie

$$\varphi_0 = \pm\arccos\left(\frac{1 - p(\alpha)/r_0}{\epsilon(\alpha)}\right) \tag{3.4}$$

Das Vorzeichen der Phase φ_0 ergibt sich aus der Winkelableitung der Trajektorie am Ort der Eintrittsblenden $\varphi = 0$

$$\frac{dr}{d\varphi}\Big|_{\varphi=0} = -\frac{p \cdot \epsilon \cdot \sin(\varphi - \varphi_0)}{(1 - \epsilon \cdot \cos(\varphi - \varphi_0))^2}\Big|_{\varphi=0} = \frac{p \cdot \epsilon \cdot \sin(\varphi_0)}{(1 - \epsilon \cdot \cos(\varphi_0))^2}$$

Dieser Ausdruck hat das Vorzeichenverhalten des Sinus. Für positive Eintrittswinkel α ist also die negative Lösung der Phase aus Gleichung 3.4 zu nehmen und umgekehrt. Damit ergeben sich die Variablen für die Trajektorien aus Formel 3.3 in Abhängigkeit von Eintrittswinkel α zunächst zu

$$\varphi_0(\alpha) = -\arccos\left(\frac{1 - p(\alpha)/r_0}{\epsilon(\alpha)}\right) \cdot \mathrm{sign}(\alpha)$$

$$\epsilon(\alpha) = \sqrt{1 - 4r_0^2\cos^2(\alpha) \cdot E_0(k/r_0 - E_0)/k^2)} \tag{3.5}$$

$$p(\alpha) = \frac{L^2}{mk} = 2 \cdot E_0 \frac{r_0^2}{k} \cos^2 \alpha$$

Für Werte von ϵ zwischen 0 und 1 sind die Trajektorien Kepler-Ellipsen, deren einer Brennpunkt im Mittelpunkt der Hemisphären liegt, s. Bild 3.2. Die große Halbachse ist gegenüber der Halbkugelebene um den Phasenwinkel φ_0 verdreht. Der Sonderfall einer kreisförmigen Bahn mit $\epsilon = 0$ ist die Definition der Passenergie. Er tritt gerade dann ein, wenn ein Elektron mit $E_0 = E_p$ und $\alpha = 0$ durch die Hemisphäre läuft. Aus Gleichung 3.5 folgt für die Passenergie

$$E_p = \frac{k}{2r_0}$$

Führt man schließlich noch einen Ablenkparameter ξ für das Verhältnis von kinetischer Energie zu Passenergie ein, $\xi = E_0/E_p$, so vereinfachen sich die Parameter der Trajektorien als Funktionen von α und ξ zu

$$\varphi_0(\alpha, \xi) = -\arccos\left(\frac{1 - \xi\cos^2(\alpha)}{\sqrt{1 + \xi(\xi - 2)\cos^2(\alpha)}}\right) \mathrm{sign}(\alpha) \tag{3.6}$$

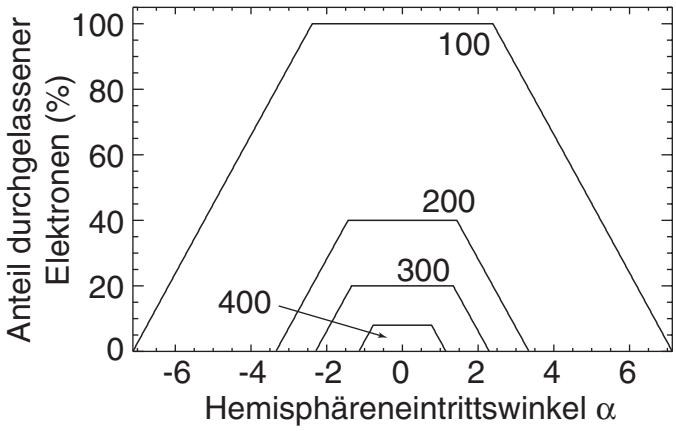
$$\epsilon(\alpha, \xi) = \sqrt{1 + \xi(\xi - 2)\cos^2(\alpha)} \tag{3.7}$$

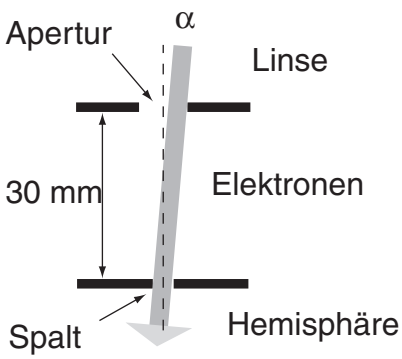
$$p(\alpha, \xi) = r_0 \xi \cos^2(\alpha) \tag{3.8}$$

Zu Elektronen einer bestimmten kinetischen Energie gehört eine mit dem Eintrittswinkel α parametrisierte Schar von Ellipsen unterschiedlicher Phase φ_0 und Exzentrizität ϵ. Diese treffen an unterschiedlichen Orten am Detektor auf. Für die Funktion des Analysators heißt das: Je kleiner der maximale Akzeptanzwinkel gewählt wird, desto weniger Elektronen werden zwar vom Detektor gesehen, desto besser wird aber auch die Energieauflösung.
Die Auftreffpositionen am anderen Ende der Hemisphären ergeben sich durch Einsetzen der Gleichungen 3.6, 3.7 und 3.8 in 3.3 zu

$$r_\pi(\alpha, \xi) = \frac{r_0 \xi \cos^2 \alpha}{2 - \xi \cos^2 \alpha}.$$

$r_\pi(\alpha, \xi)$ ist durch den Durchmesser des MCPs von 40 mm begrenzt. Setzt man für $r_\pi(\alpha, \xi)$ jeweils $r_0 - 20\ mm$ und $r_0 + 20\ mm$ als Grenzen nutzbarer Auftreffpositionen ein, so ergibt sich für ξ ein Wertebereich von ca. 0.95 bis 1.05. Das heißt: Mit dem Detektor kann ein Energiebereich von $\pm 5\%$ um die Passenergie simultan gemessen werden. Die Menge der durchgelassenen Elektronen einer Energie wird durch die Passenergie nicht beeinflusst. Lediglich der eingesehene Energiebereich ändert sich. Der zweite Parameter in den Gleichungen, der Eintrittswinkel oder eingesehene Akzeptanzwinkel α kann im SES200 durch eine Spalt-Apertur Kombination gewählt werden, s. Tabelle 3.1.





Spalt	Apertur	Blende	α_{HWFM}	Intensität	α_{HWHM}	Fläche
„100“	5.0 mm	2.5 mm	2.4°	100 %	4.8°	100 %
„200“	2.5 mm	1.0 mm	1.4°	40 %	2.4°	20 %
„300“	1.9 mm	0.5 mm	1.3°	20 %	1.8°	7.6 %
„400“	1.0 mm	0.2 mm	0.7°	10 %	0.9°	1.6 %

Tabelle 3.1: Die Mimik am Eintrittsort in die Hemisphäre des SES200 besteht aus einer Blende im Fokus des Wechselwirkungszentrums und einer 30 mm davor plazierten Apertur. Sie begrenzt sowohl den eingesehenen Raumwinkel als auch die Anzahl der durchgelassenen Elektronen. Vier austauschbare Spalt-Aperturkombinationen „100“ bis „400“ stehen zur Verfügung. Als effektiver Eintrittswinkel kann der *half width full maximum* (HWFM)-Winkel, bei dem noch sämtliche Elektronen, die unter diesem Winkel die Apertur durchqueren auch durch den Spalt kommen, oder der *half width half maximum* (HWHM)-Winkel, wo dieses noch für 50% der Elektronen zutrifft, definiert werden. Die zugehörigen erwarteten Elektronenintensitäten sind normiert auf den „100“er Spalt aufgelistet.

Eine Ausnahme bildet der Fall sehr hoher Vorbeschleunigungen in der Linsensektion, dort ist eine geringe Auffächerung der Trajektorien der begrenzende Faktor für den Eintrittswinkel. Die Spalt-Apertur Kombination begrenzt mit dem Eintrittswinkel auch die Intensität der Elektronen. Die kinetische Energie, die man aus einer ortsauflösenden Messung am Austrittspunkt der Hemisphären erhält ist gegeben durch

$$E_\pi(r,\alpha) = \frac{2r}{(r_0 + r)\cos^2\alpha} \cdot E_{pass}$$

Es fällt auf, dass die Abhängigkeit in α symmetrisch ist, also mit $+\alpha$ und $-\alpha$ in die Hemisphäre tretende Elektronen über verschiedene Trajektorien auf die gleichen Positionen am MCP gelenkt werden.

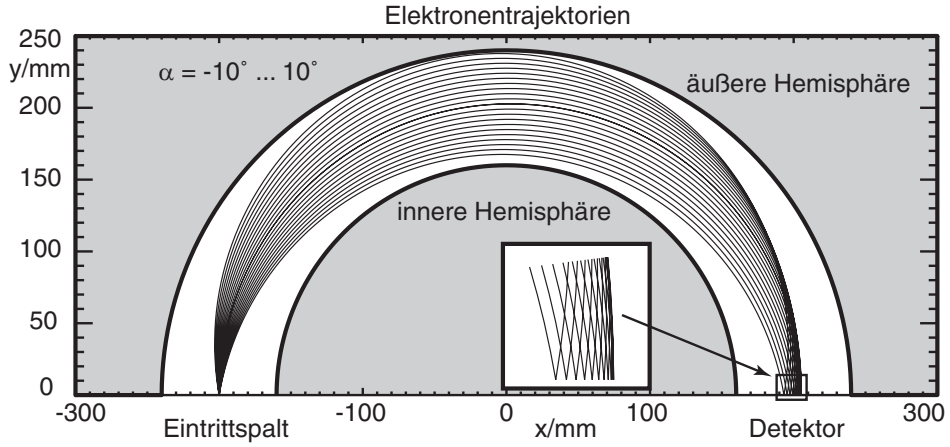


Abbildung 3.2: Gerechnete Elektronentrajektorien für E_p=75 eV, E_0=76 eV und α von $-10°$ bis $10°$ in $1°$-Schritten. Die Trajektorie mit der größten Spannweite hat einen Eintrittswinkel von 0°. Alle anderen Trajektorien enden weiter innen. Der Winkelbereich ist hier übertrieben - in der Praxis wird er durch die Eintrittsmimik auf einen Bereich von $-1.8°$ bis $+1.8°$ begrenzt, wodurch die weiter innen ankommenden Elektronen ausgeblendet werden. Die Bahnen sind Kepler-Ellipsen mit einem Brennpunkt im Mittelpunkt der Hemisphären.

	Hemisphärenspannung			Spalt-Apertur Kombination			
E_P (eV)	U_a (V)	U_i (V)	Flugzeit	„100“	„200“	„300“	„400“
2	-1.0	0.7	749.1 ns	158.9 ns	79.8 ns	59.9 ns	30.0 ns
5	-2.5	1.7	473.8 ns	100.5 ns	50.4 ns	37.9 ns	18.9 ns
10	-5.0	3.3	335.0 ns	71.0 ns	35.6 ns	26.8 ns	13.4 ns
20	-10.0	6.7	236.9 ns	50.2 ns	25.2 ns	18.9 ns	9.5 ns
40	-20.0	13.3	167.5 ns	35.5 ns	17.8 ns	13.4 ns	6.7 ns
75	-37.5	25.0	122.3 ns	25.9 ns	13.0 ns	9.8 ns	4.9 ns
150	-75.0	50.0	86.5 ns	18.3 ns	9.2 ns	6.9 ns	3.5 ns
300	-150.0	100.0	61.2 ns	13.0 ns	6.5 ns	4.9 ns	2.4 ns
500	-250.0	166.7	47.4 ns	10.0 ns	5.0 ns	3.8 ns	1.9 ns
1000	-500.0	333.3	33.5 ns	7.1 ns	3.6 ns	2.7 ns	1.3 ns

Tabelle 3.2: Flugzeiten der zentralen Elektronentrajektorie durch die Hemisphäre bei den verfügbaren Passenergien. Die Abmessungen der Hemisphären betragen 240 mm für den Radius der großen Hemisphäre, 160 mm für den Radius der kleinen, 200 mm für den Radius der zentralen Trajektorie.

3.1.2 Zeitauflösung

Zur Bestimmung der zeitlichen Länge jeder Trajektorie formen wir den Ausdruck 3.2 um zu

$$dt = d\varphi \frac{mr^2}{L}$$

und integrieren über eine halbe Umdrehung, von 0 bis π

$$\begin{aligned} T(\alpha) &= \frac{m}{L}\int_0^\pi r(\varphi,\alpha)^2 d\varphi = \frac{L^3}{mk^2}\int_0^\pi \frac{d\varphi}{(1-\epsilon\cdot\cos(\varphi-\varphi_0))^2} \\ &= \frac{L^3}{m\,k^2}\left(\frac{2\arctan(\sqrt{\frac{1+\epsilon}{1-\epsilon}}\,\tan(\frac{\varphi-\varphi_0}{2}))}{(1-\epsilon^2)^{\frac{3}{2}}} + \frac{\epsilon\,\sin(\varphi-\varphi_0)}{(1-\epsilon^2)\,(1-\epsilon\,\cos(\varphi-\varphi_0))}\right)\Bigg|_0^\pi \end{aligned} \tag{3.9}$$

Für den Fall dass die Singularität der Tangensfunktion in die Integrationsgrenzen fällt muss dieser Ausdruck stückweise integriert werden. Dies tritt bei $\varphi_0 < 0$, bzw. $\alpha > 0$ auf, und führt nach Grenzwertbildung um die Stelle $\varphi = \pi - \varphi_0$ dazu, dass die Zeit einer halben Umlaufperiode zum Integral zu addieren ist. Nach einigen Umformungen ergibt sich für die Flugzeit eines Elektrons in der Hemisphäre

$$\begin{aligned} T(\varphi_0,\epsilon) = \frac{L^3}{m\,k^2}\Bigg[&\frac{\arctan\big((1+\epsilon)^{1/2}(1-\epsilon)^{-1/2}\cot(\varphi_0/2)\big)}{(1-\epsilon^2)^{3/2}} \\ &+\frac{\arctan\big((1+\epsilon)^{1/2}(1-\epsilon)^{-1/2}\tan(\varphi_0/2)\big)}{(1-\epsilon^2)^{3/2}} \\ &+\frac{\epsilon\sin\varphi_0}{(1-\epsilon^2)(1-\epsilon^2\cos^2\varphi_0)}\Bigg] + T'(\varphi_0,\epsilon) \end{aligned} \tag{3.10}$$

wobei

$$T'(\varphi_0,\epsilon) = \frac{2\pi L^3}{m\,k^2}\,(1-\epsilon^2)^{-3/2} \quad \text{für } \varphi_0 < 0 \quad \text{und } T'(\varphi_0) = 0 \quad \text{für } \varphi_0 \geq 0. \tag{3.11}$$

Gerechnete Flugzeiten sind für die Passenergie 75 eV in Bild 3.3 dargestellt. Die Unschärfe der Flugzeit ist die maximale Laufzeitdifferenz aller Trajektorien innerhalb des eingesehenen Akzeptanzwinkels α. Da die Flugzeit im Gegensatz zum Auftreffpunkt nicht symmetrisch im Eintrittswinkel ist gilt hier $\Delta T = T(-\alpha) - T(\alpha)$

$$\begin{aligned} = \frac{r_0\sqrt{m}}{\sqrt{2E_p}(2-\xi)^{3/2}}\Bigg(&\arctan\left(\frac{1+\sqrt{1+\xi(2-\xi)\cos^2\alpha}}{\sqrt{\xi(2-\xi)\cos^2\alpha}}\cot\big(\frac{1}{2}\arccos(\frac{1-\xi\cos^2\alpha}{1-\xi(2-\xi)\cos^2\alpha})\big)\right) \\ &+\arctan\left(\frac{1+\sqrt{1+\xi(2-\xi)\cos^2\alpha}}{\sqrt{\xi(2-\xi)\cos^2\alpha}}\tan\big(\frac{1}{2}\arccos(\frac{1-\xi\cos^2\alpha}{1-\xi(2-\xi)\cos^2\alpha})\big)\right) \\ &+\frac{\sin 2\alpha}{\cos\alpha}\frac{\sqrt{2\xi}\sqrt{1-\xi(2-\xi)\cos^2\alpha}}{\sqrt{2-\xi-\xi\cos 2\alpha}} + \pi\Bigg) \end{aligned}$$

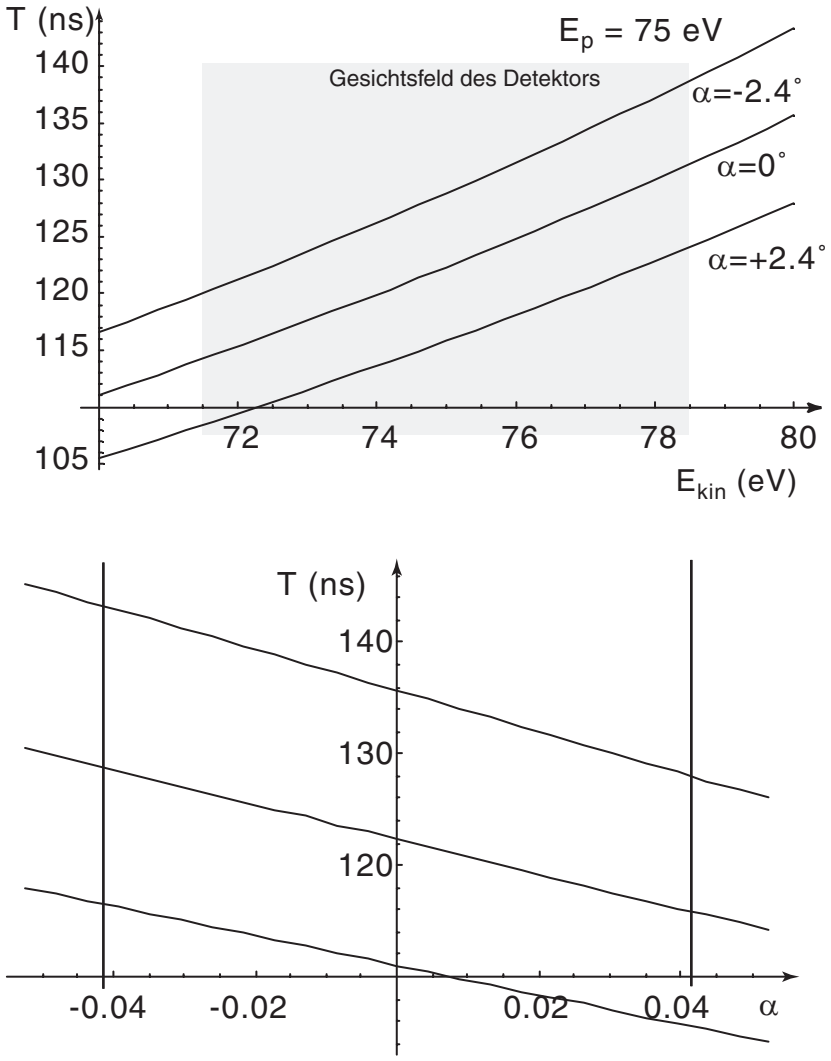


Abbildung 3.3: Flugzeit in Abhängigkeit vom Eintrittswinkel α

Im Scienta ES200 werden Messungen immer bei konstanter Passenergie durchgeführt. Dazu steht ein diskreter Satz von Passenergien zur Verfügung, der mit den zughörigen Hemisphärenspannungen und den jeweiligen Flugzeiten auf der zentralen Trajektorie, die wichtig für das Timing von Koinzidenzexperimenten sind, in Tabelle 3.2 dargestellt ist. Weiterhin sind die errechneten Flugzeitverbreiterungen für die vier Eintrittspalteinstellungen angegeben.

Kapitel 4

Verifikation der Zeitauflösung

4.1 Experimentelle Bestimmung der Zeitauflösung

Die Delayline-Anode wurde erstmalig im Mai 2001 am U49/1-SGM Strahlrohr bei BESSY II in Betrieb genommen. Dort wurden zunächst vergleichende Messungen zur Originalanode vorgenommen. Weiterhin wurde die in Kapitel 3.1 dargestellte, theoretisch ermittelte Flugzeitverbreiterung experimentell verifiziert.
Ein typisches Spektrum ist in Bild 4.1 dargestellt. Es zeigt die Argon LMM-Auger Serie, [18, 19]. Die Ortsauflösung der Anode ist hier hauptsächlich durch die Zeitauflösung des verwendeten TDC-Moduls limitiert, die nur 500 ps betrug. Die größtmögliche Laufzeit eines Pulses auf den Lecherleitern beträgt 30 ns. Dadurch ist das Bild der Anode, das in jeder Richtung ungefähr 40mm misst, in 120 TDC Kanäle unterteilt und es ergibt sich eine Ortsauflösung von ungefähr 330 µm. Demgegenüber stehen mit schnelleren TDC Modulen experimentell demonstrierte Auflösungen dieser Anode von weniger als 100 µm, [13]. Ein ähnliches Bild hätte auch mit dem originalen Auslesesystem erhalten werden können. Die Ortsauflösung ist dort durch die Anzahl der Pixel in der CCD Kamera gegeben und beträgt ebenfalls 100 µm. Erst unlängst wurde gezeigt, dass das kamerabasierte Verhalten hinsichtlich der Signalintensität für Zählraten größer 2 Hz/pixel sorgfältig korrigiert werden muss, [20]. Bei geeigneten Betriebsbedingungen kann diese Nichtlinearität des Detektors durch die Verwendung einer Delayline-Anode umgangen werden. Der Datenfluss dieses Systems ist zum einen durch die Konversions- und Auslesezeit des TDC Moduls, zum anderen durch die Laufzeit eines Signals über die Lecherleiter begrenzt, der maximale Datenfluss durch den größeren der beiden Werte. In diesem Fall war die Datenrate durch das TDC-Modul auf ca. 20000 Ereignisse/s begrenzt. Für einen idealen TDC könnten bis zu 1M Ereignisse/s erreicht werden. Ein

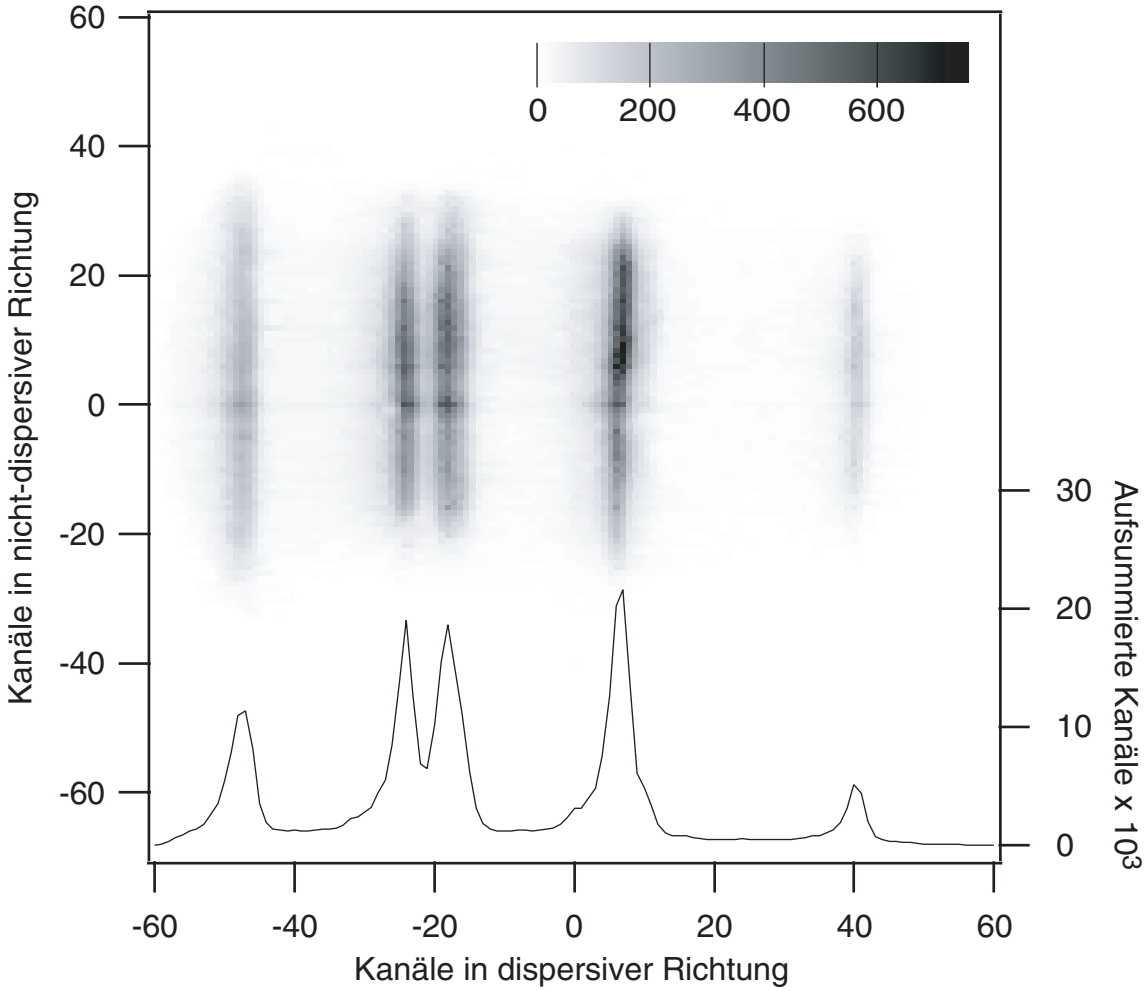


Abbildung 4.1: Zweidimensionales Histogramm der Ereignisse auf der Anode: Das Spektrum zeigt die Argon LMM Auger Serie, aufgenommen bei 75 eV Passenergie und der kleinstmöglichen Eintrittsblende. 500000 Ereignisse waren aufgenommen worden, von denen 100000 als Doppelcounts oder elektronisches Rauschen identfiziert und entfernt wurden. Aufsummieren der Kanäle in der nicht-dispersiven Richtung liefert das untere Spektrum, das man mit der herkömmlichen Anode erhalten würde.

Vergleich beider Detektortypen in einem Photoemissionsmikroskop wurde von Oelsner *et al.* angestellt [21]

In Bild 4.2 sind Ergebnisse für die Flugzeitverbreiterung zwischen inneren und äußeren Trajektorien für eine bestimmte kinetischen Energie dargestellt.

Es wird deutlich, dass die gemessenen Werte gut mit den theoretisch allein für den Einfluss der Hemisphäre ermittelten übereinstimmen. Deshalb kann geschlussfolgert werden, dass die Verbreiterung hauptsächlich durch die unterschiedlichen Trajektorien

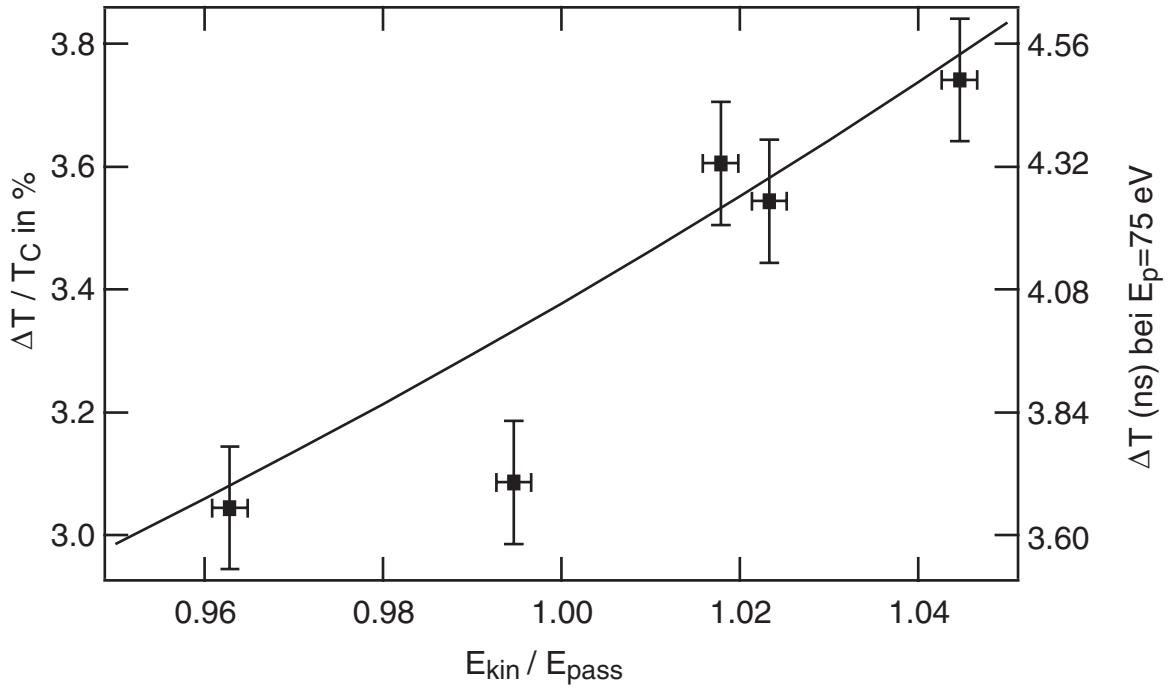


Abbildung 4.2: Berechnung der Flugzeitverbreiterung für einen hemisphärischen Analysator beliebiger Größe. Auf der x-Achse sind die kinetischen Energien in der Elektronen an der Eintrittsblende normiert auf die Passenergie dargestellt. Die Breite entspricht dem durch die MCP Dimensionen bedingten gleichzeitig messbaren Bereich von (in unserem Fall) $\pm 5\%$ der Passenergie. Die y-Achse bezeichnet die Flugzeitdifferenz zwischen Elektronen, die unter den Winkeln $+0.76°$ und -0.76° in die Hemisphäre eintreten, normiert auf die gesamt Umlaufzeit für ein Elektron. Die Winkel entsprechen dem kleinstmöglichen Eintrittsspalt bei unserem Detektor, die Normierung dient dazu, den Parameter des Hemisphärenradius zu eliminieren und eine allgemein gültige Kurve zu erhalten. Die eingezeichneten Punkte sind experimentell ermittelte Werte. Sie wurden aus einem Argon LMM Augerspektrum, das bei 75eV Passenergie aufgenommen wurde extrahiert.

in der Hemisphäre verursacht wird und etwa Verbreiterungen in der Linsensektion oder auf den Lecherleitungen nur eine untergeordnete Rolle spielen.
Allerdings ist die Ortsauflösung der Anode nicht der einzige Faktor, der zur Energieauflösung beiträgt. Die ultimative Auflösung ist eher limitiert durch mangelhafte magnetische Abschirmung des Wechselwirkungszentrums oder durch einen Durchgriff des Beschleunigungspotentials in die Hemisphären. Es wurde auch ein Anstieg der Nachweiseffizienz beobachtet. Da dieser jedoch von weitgehend unzugänglichen Faktoren abhängt, kann er nicht mit Sicherheit auf die Detektionsmethode zurückgeführt

werden. Die Energieauflösung des neuen Detektor-Setups wurde mit den wohlbekannten Argon 3p Photoelektronenlinien bei sehr hoher Photonenenergieauflösung gemessen, Bild 4.3. Die Werte sind, bis auf den Wert bei der niedrigsten Passenergie von 5 eV vergleichbar mit denen vom alten Aufbau. Bei 5 eV wurde nur ein Wert mit der Delayline-Anode aufgenommen, aber er erscheint leicht überhöht gegenüber ultimativen Auflösungswerten die in Synchrotronstrahlungsexperimenten erzielt werden.

Bild 4.4 ist ein typisches Beispiel für ein Flugzeitspektrum. Hier wurden Argon 3p

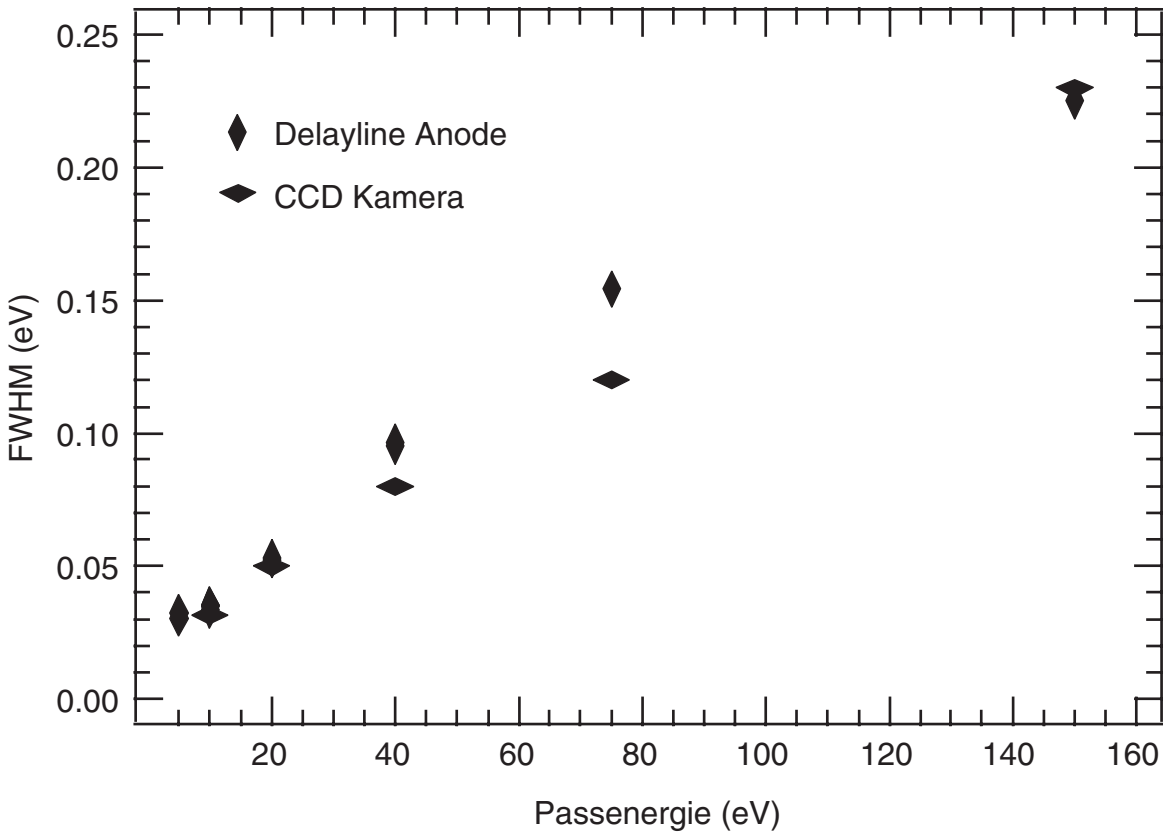


Abbildung 4.3: Vergleich der effektiven Energieauflösung zwischen Delayline-Anode und Anode mit CCD-Kamera – Die Daten wurden aus Argon 3p Spektren extrahiert, die bei verschiedenen Passenergien, aber ansonsten identischen Bedingungen aufgenommen worden waren. Dabei wurde der Literaturwert der Energieaufspaltung zwischen der Ar $3p_{1/2}$ under der Ar $3p_{3/2}$ Linie verwendet, um die mit der Delayline-Anode gemessenen Flugzeiten in Energiewerte umzuwandeln.

Elektronen bei 10 eV Passenergie gemessen. Die beiden Feinstrukturkomponenten, der Literaturwert ihres Abstands beträgt 178 meV, werden im Energiespektrum gut aufgelöst. Im Flugzeitspektrum überlappen jedoch die Beiträge beider Komponenten. Um

die Unsicherheiten aufgrund unterschiedlicher Anfangsenergien zu beseitigen wurde die Flugzeitverbreiterung für einen einzelnen Energiekanal extrahiert (die gefüllten Balken in Bild 4.4). Die Breite der Einkanalflugzeitverteilung, also die Breite des gefüllten

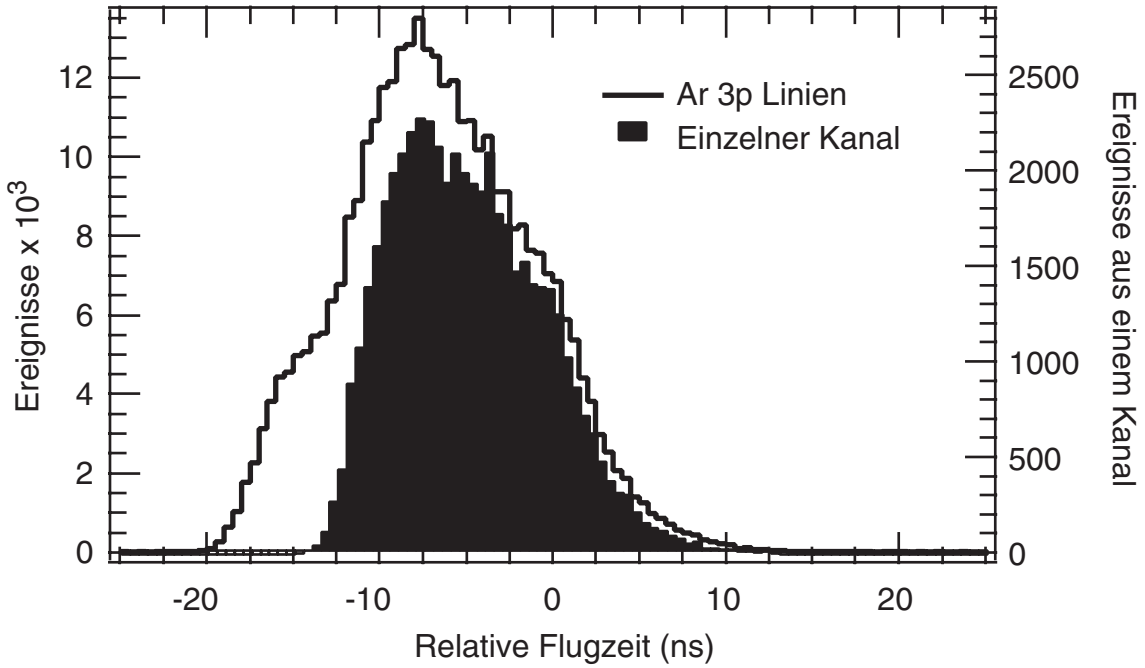


Abbildung 4.4: Ereignishistogramm eines bei 10 eV Passenergie gemessenen Argon 3p Linienpaars. Die $3p_{1/2}$ Linie ist als Flanke in der größeren $3p_{3/2}$ Linie sichtbar. Die gefüllten Linien stellen die Flugzeitverbreiterung eines einzelnen, aus dem Maximum der $3p_{3/2}$ Linie extrahierten Kanals dar.

Bereichs in Bild 4.4 ist systematisch in Bild 4.5 dargestellt. Man erkennt, wie die Flugzeitdifferenzen zu größeren Passenergien hin abnehmen. Wird ein größerer Eintrittspalt zwischen Linse und Hemisphären verwendet, wie es für die Passenergie von 75 eV gemacht wurde, ist eine signifkante Steigerung der Flugzeitverbreiterung zu beobachten. Es ergeben sich Werte von 3.5 ns für den kleinsten (200 μm), 5.3 ns beim zweitkleinsten (500 μm) und 6.5 ns beim größten Spalt (1000 μm).

Neben der Flugzeitverbreiterung, wie sie für die zentralen Trajektorien berechnet wurde, konnten auch Effekte für Elektronen, die nicht vom Zentrum des Wechselwirkungszentrums ausgehen, beobachtet werden. Wie aus Bild 4.6 ersichtlich, haben Elektronen, die außerhalb des Wechselwirkungszentrums erzeugt werden eine etwas erhöhte Laufzeit und eine leicht erhöhte Laufzeitunsicherheit. Dieser Effekt ist besonders groß bei kleinen Passenergien und rührt wahrscheinlich daher, dass die gekrümmte Form des Hemisphäreneintrittspaltes für die Energieauflösung optimiert wurde, was sich negativ

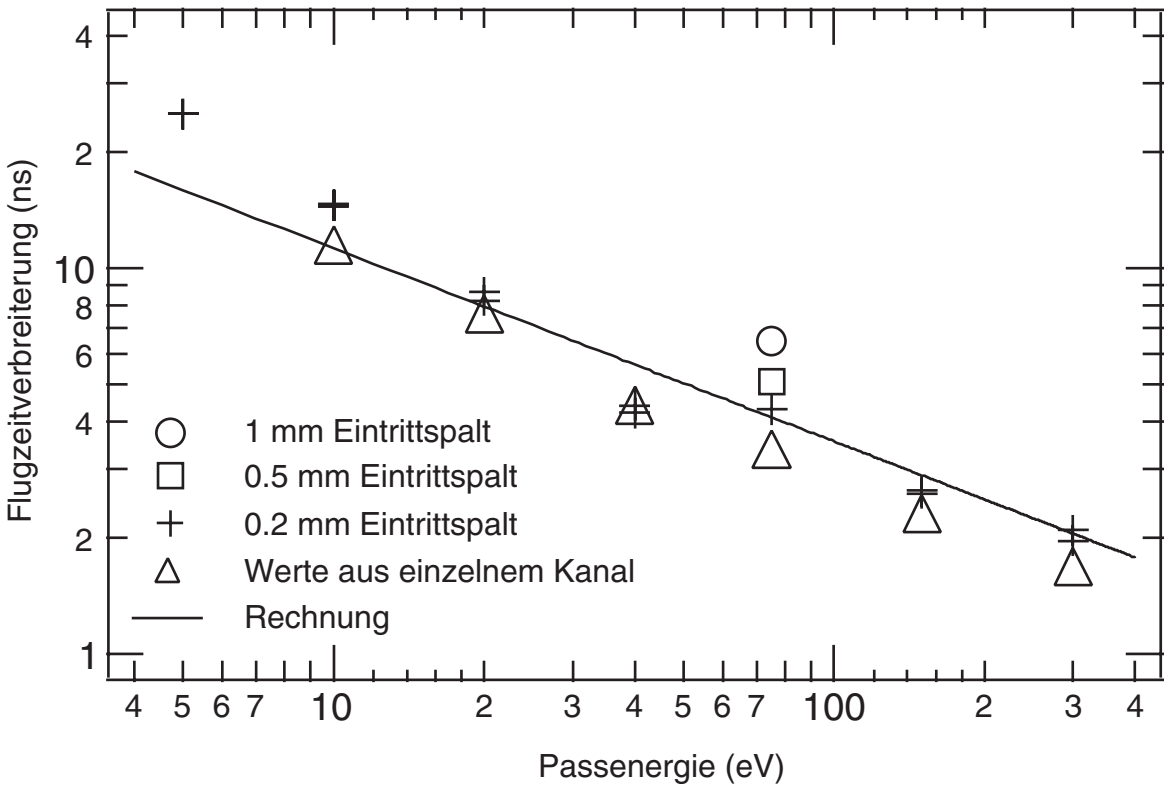


Abbildung 4.5: Flugzeitverbreiterung in einem hemisphärischen Analysator gegen die Elektronenenergie hinter der Linsensektion. Auf der linken y-Achse ist die Differenz der Ankunftszeiten von Elektronen, welche unter den Winkeln -0.76° und 0.76° in die Hemisphäre eintreten, normiert auf die Flugzeit der zentralen Trajektorie dargestellt. Durch die Normierung der kinetischen Energie auf Passenergie ist die Grafik gültig für Analysatoren beliebiger Größe und für beliebige Passenergien. Auf der rechten y-Achse ist die absolute Flugzeit in der Hemisphäre für eine Passenergie von 75 eV dargestellt. Die durchgezogene Linie ist ein Ergebnis der analytischen Rechnung.

auf die Zeitauflösung auswirkt. Dieser Effekt wird zu größeren Passenergien hin vernachlässigbar und spielt für die in dieser Arbeit verwendeten Passenergien keine Rolle.

4.2 Diskussion

Die Motivation zum Einbau einer zeitauflösenden Anode in einen hemisphärischen Analysator war die Durchführung von Elektron-Elektron Koinzidenzexperimenten. Die

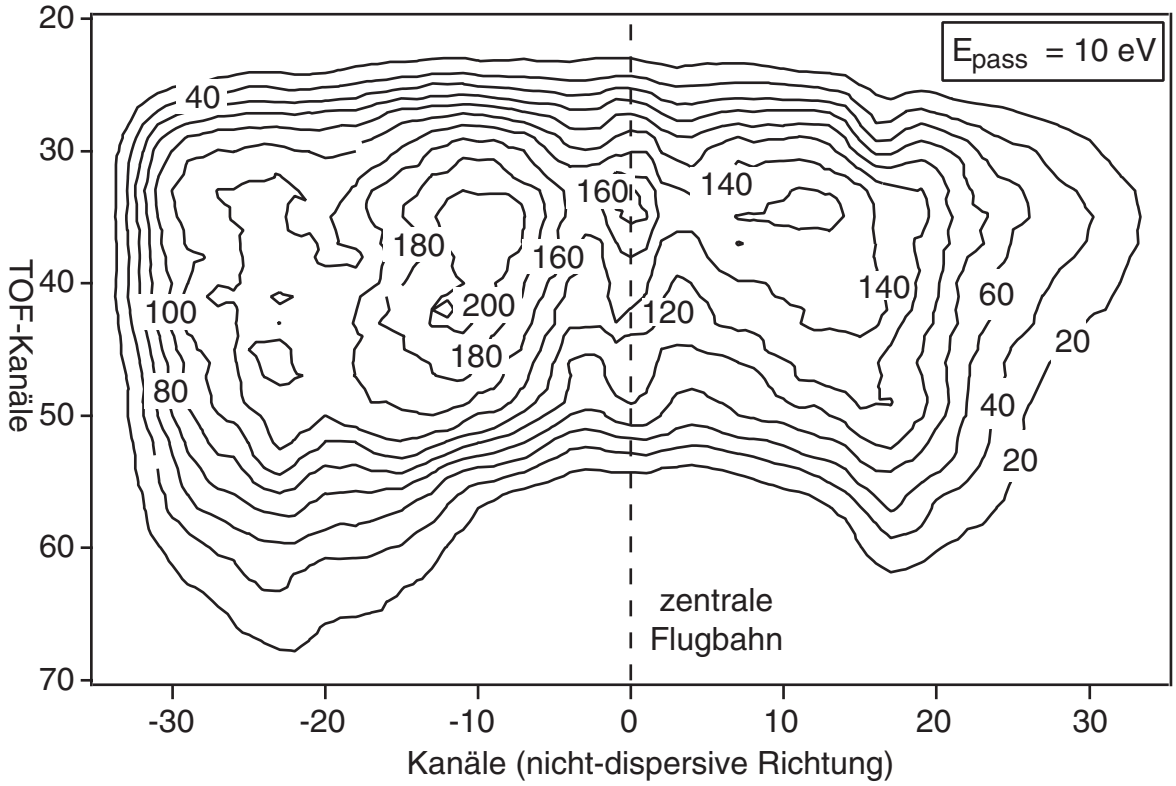


Abbildung 4.6: Flugzeitverteilung der Ar $3p_{3/2}$ Photoelektronenlinie bei $h\nu = 90$ eV (137.8 Å) und einer Passenergie von 10 eV. Elektronen, die den Detektor außerhalb der zentralen Trajektorie durchlaufen haben eine leicht erhöhte Flugzeit und Flugzeitunsicherheit. Dieser Effekt verschwindet bei größeren Passenergien. Bei niedrigen Passenergien weist die Zeitfokussierung eine zeitliche Abberation in der nicht-dispersiven Richtung auf. Je weiter entfernt von der zentralen Trajektorie die Elektronen durch die Hemisphäre laufen, desto länger brauchen sie. Außerdem ist die Flugzeitverbreiterung leicht erhöht. Dieser Effekt ist allerdings bei hohen Passenergien weniger ausgeprägt und fällt nicht mehr ins Gewicht.

Zeitauflösung ist noch nicht wichtig, wenn zwei dispersive Spektrometer zum Nachweis des Elektronenpaars verwendet werden. Erst wenn das dispersive Spektrometer mit Driftröhren *TOF-Spektrometern* gekoppelt wird beginnt sie, eine Rolle zu spielen. Sie hat dann entscheidenden Einfluss auf die energetische Auflösung des TOFs. Solange im Single-bunch Modus gemessen wird kann die Flugzeit im TOF auf den Bunchmarker bezogen werden. Nun funktioniert der Aufbau aber auch im Multi-bunch Modus, der gegenüber dem Single-bunch entscheidende Vorteile hat, nämlich höhere Intensität der Strahlung, eine zeitlich schärfere Bunchstruktur und nicht zuletzt höhere Verfügbar-

keit in den Sychrotroneinrichtungen. Während die Aufnahme eines nicht-koinzidenten TOF-Spektrums im Multibunch infolge der Überlappung der Ankunftszeiten der Signale von benachbarten Bunchen unmöglich wird, können diese Ankunftszeiten im koinzidenten Spektrum auf die Ankunftszeiten im dispersiven Spektrometer bezogen werden. Die Verwendung eines hemisphärischen Spektrometers, insbesondere des Scienta ES 200 für diese Art von Spektroskopie ist unter einigen Einschränkungen möglich: Aufgrund der Flugzeitverbreiterung in der Hemisphäre muss ein Kompromiss zwischen Energie- und Zeitauflösung gemacht werden, wodurch die niedrigen Passenergien unbrauchbar werden. Werte der Wahl für die Passenergie sind 75 eV oder 150 eV, bei denen Energieauflösungen von 100 meV und Flugzeitverbreiterungen von ca. 4 ns erzielt werden können. In einem Flugzeitspektrometer der Länge L und der Flugzeit T ist die Energieauflösung gegeben durch $\Delta E \approx 5.68 L^2 T^{-3} \Delta T$, wobei E die kinetische Energie der Elektronen nach Retardierung, gegeben in eV ist, L in mm und T in ns zu nehmen ist. Realistische Werte von E=5 eV, L=300 mm ergeben T=226 ns und eine Energieauflösung von ca. 180 meV. Dies ist ausreichend, um beispielsweise vibrationsaufgelöste Koinzidenzexperimente an einfachen Molekülen mit Synchrotronstrahlung im Multibunch Modus durchzuführen. Im Vergleich mit der Flugzeitunschärfe in der Hemisphäre sind andere Quellen für Flugzeitunsicherheiten erheblich kleiner: Die Länge der Trajektorien durch das TOF-Spektrometer variiert mit ΔL wodurch sich mit $\Delta T/T = \Delta L/L$ bei einer 300 mm langen Driftröhre und einem MCP Durchmesser von 34 mm eine Unsicherheit von weniger als 1/300 ergibt. Andere, noch kleinere Einflüsse treten sowohl im dispersiven Analysator als auch im TOF Spektrometer auf. So braucht zum Beispiel das Signal nach dem Auftreffen eines Elektrons auf dem MCP eine gewisse Zeit, bis es über die Oberfläche des MCP zu den Spannungsversorgungen gewandert ist. Diese Zeit ist natürlich verschieden für unterschiedliche Auftreffpunkte. Angenommen das Signal bewegt sich mit Lichtgeschwindigkeit würde das bei einem MCP Durchmesser von 50 mm eine Unschärfe von 166 ps ausmachen. Weitere zeitliche Unschärfen können mit 50 ps für die Vorverstärker und CFD und 50 ps für elektronisches Jitter im Bunchmarkersignal abgeschätzt werden. Im Multibunch Modus bei BESSY II sind grob drei viertel des Ringumfangs mit Elektronenpaketen zwei Nanosekunden zeitlichen Abstands gefüllt. Bei Passenergien von 300 eV und darüber wird die Flugzeitverbreiterung kleiner als der Bunchabstand. Dadurch wird es möglich, zwei benachbarte Bunche auseinanderzuhalten und die volle Zeitauflösung der Strahlungspulse von 20 ps stünde für Koinzidenzexperimente zur Verfügung. Interessante Experimente würde auch die Verwendung eines zweiten zeitauflösenden hemisphärischen Analysators in Koinzidenz ermöglichen. Mit einem derartigen Aufbau könnten zwei hochenergetische Elektronen, wie sie etwa beim Vegh-Macek [22] Effekt auftreten, in hoher Auflösung koinzident zueinander nachgewiesen werden.

Kapitel 5

Photo-Augerelektronen Koinzidenzen an Distickstoffoxid

5.1 Grundlagen

5.1.1 Struktur des Distickstoffoxids

Distickstoffoxid (N_2O, Lachgas, Stickoxydul) ist ein lineares Molekül, s. Bild 5.1, es besteht aus einem *zentralen* Stickstoffatom N_C das mit einem *terminalen* Stickstoffatom N_T und einem Sauerstoffatom verbunden ist. Um für die äußeren Atome abgeschlossene Valenzschalen mit jeweils vier Elektronenpaaren je Atom zu erzielen, ist zwischen N_C und N_T eine Dreifachbindung und zwischen N_C und O eine Doppelbindung notwendig. Da diese Bindungen auf fünf Valenzelektronenpaare beim N_C hinauslaufen würden, tritt der Mesomerieeffekt auf: Ein Elektronenpaar ist über das gesamte Molekül delokalisiert und an Doppel- und Dreifachbindung gleichermaßen beteiligt. Das Fehlen ungebundener Elektronenpaare am N_C ist der Grund für die lineare Form. Die Mesomerie äußert sich in der Ausprägung einer positiven Formalladung am N_C und führt

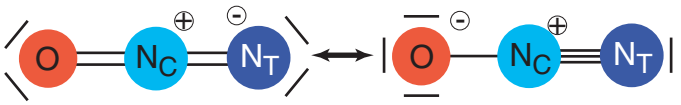


Abbildung 5.1: Chemische Struktur von N_2O. Ein überzähliges Elektron ist über den Mesomerieeffekt gleichermaßen an der Doppelbindung zum Sauerstoff und der Dreifachbindung zum Stickstoff beteiligt.

$C_{\infty v}$	E	$2C_{\infty}^{\Phi}$	...	$\infty\sigma_v$
Σ^+	1	1	...	1
Σ^-	1	1	...	-1
Π	2	$2\cos\Phi$	...	0
Δ	2	$2\cos 2\Phi$	...	0
...	...	...	...	...

Tabelle 5.1: Charaktertafel der $C_{\infty v}$ Symmetriegruppe

zu einer chemischen Verschiebung der Elektronen-Potenzialflächen. Das bedeutet, dass Elektronen am N_C stärker gebunden sind als am N_T.
Im vollständigen Molekülorbitalbild können die elektronischen Zustände des N_2O Moleküls aufgrund der linearen Form analog zu denen eines heteronuklearen, zweiatomigen Moleküls beschrieben werden, s. Anhang 8.2. Die Symmetrien dieser Zustände ergeben sich aus der Charaktertafel für die $C_{\infty v}$ Gruppe, s. Tabelle 5.1. Anders als beim N_2 Molekül, das der $D_{\infty h}$ Gruppe angehört, sind die zu den verschiedenen Stickstoff-Atomen gehörigen innersten Orbitale mit der Hauptquantenzahl n=1 nicht gleichwertig. Das in gerade und ungerade Zustände aufgespaltene 1σ-Orbital des N_2 [23] geht aufgrund der reduzierten Molekülsymmetrie in zwei σ Orbitale über. Der Grundzustand des N_2O Moleküls ist somit $(1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 5\sigma^2 6\sigma^2 1\pi^4 7\sigma^2 2\pi^4)$, seine Symmetrie aufgrund der voll besetzten Orbitale $^1\Sigma^+$. Das 1σ Orbital gehört zum Sauerstoff (mit einer Bindungsenergie von 541.2 eV), 2σ zum zentralen Stickstoff (412.5 eV) und 3σ zum terminalen Stickstoff (408.5 eV), [24]. Da die inneren Orbitale als lokalisiert betrachtet werden dürfen [25], können sie auch mit der atomaren Nomenklatur O$1s$, N_C1s, N_T1s beschrieben werden. Die Orbitale $4\sigma, 5\sigma, 6\sigma$ werden als innere Valenzorbitale bezeichnet, $1\pi, 7\sigma$ und 2π heißen dementsprechend äußere Valenzorbitale.

5.1.2 Innerschalen Anregung von molekularem Stickstoff

Anhand eines N_2 K-Schalen Absorbtionsspektrums von Chen *et al.* [26], s. Bild 5.2 seien in Kürze die wichtigsten Prozesse bei der Wechselwirkung von molekular gebundenem Stickstoff mit Röntgenlicht zwischen 400 und 425 eV erläutert: Unterhalb der *Ionisationsschwelle* von 410 eV kann ein K-Schalen Elektron nur in einen anderen gebundenen Zustand angeregt werden. Das prominenteste Feature ist die $N1s \rightarrow \pi^* - Resonanz$ um 401 eV, bei der das Elektron in das energetisch niedrigste, unbesetzte Energieniveau (LUMO) gehoben wird. Die Substruktur dieses Features erklärt sich dadurch, dass bei Erhöhung der Photonenenergie zusätzlich zur elektronischen Anregung auch

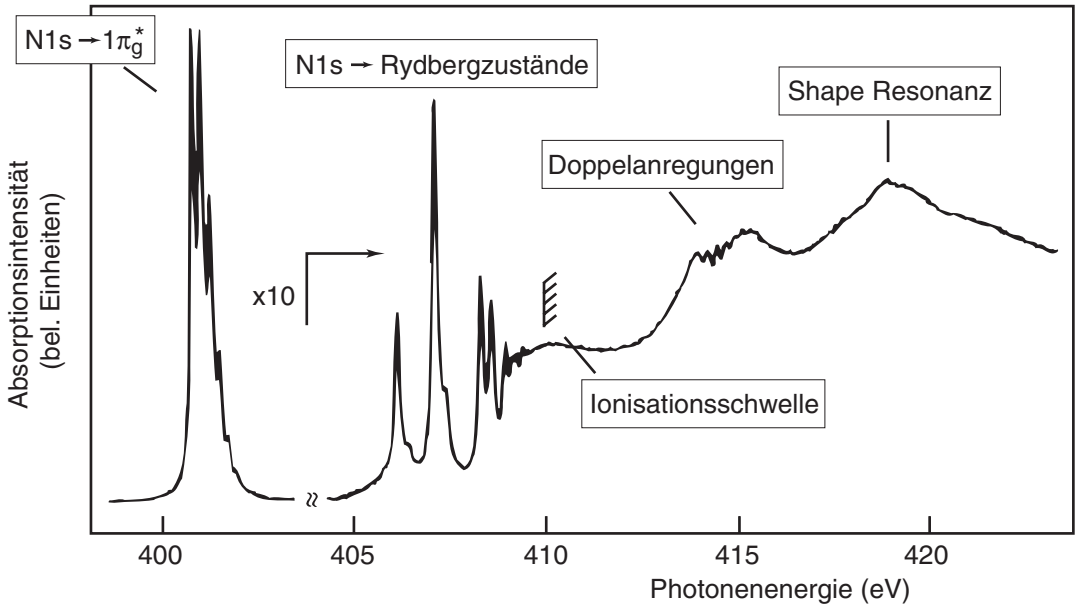


Abbildung 5.2: K-Schalen Absorbtionsspektrum von N_2 nach Chen *et al.* . [26]

die quantisierte Eigenschwingung des N_2 Moleküls angeregt wird. Der Abstand der einzelnen Linien entspricht dabei der Energie der Schwingung. Mit weitaus geringerer Intensität wird das Elektron zwischen 406 eV und der Ionisationsschwelle in höhere unbesetzte Orbitale gehoben. Diese Linien sind unter dem Begriff *Rydberganregungen* zusammengefasst. Bei Photonenenergien oberhalb der Ionisationsschwelle gelangt das Innerschalenelektron ins Kontinuum. Dieser Vorgang benötigt keine diskreten Energiebeträge und die Absorbtionskurve macht einen Sprung. Um 415 eV kann es zusätzlich zu *Doppelanregungen* kommen, bei denen neben dem inneren Elektron noch ein Valenzelektron an der Anregung beteiligt ist [27]. Um ca. 419 eV ist eine *Shape Resonanz* zu beobachten, die durch einen erhöhten Überlapp der auslaufenden Elektronenwelle mit den gebundenen Zuständen im molekularen Potential zustande kommt. Dies ist dadurch zu verstehen, dass das molekulare Potential nicht – wie beim Atom – zentralsymmetrisch ist. Deswegen ist die auslaufende Elektronenwelle keine reine p-Welle mehr, sondern enthält höhere Drehimpulsanteile, die erst bei erhöhten Photonenenergien im Bereich der Shape-Resonanz ihre Zentrifugalbarriere überwinden und zur Absorbtionsintensität beitragen können.

5.2 Nicht-koinzidente Messungen

5.2.1 Innerschalen Anregung

Prozesse, wie sie oben für das N_2 Molekül beschrieben wurden, finden auch bei der Anregung von N_2O statt. Im N_2O führt die Anregung eines der beiden Stickstoffatome mit Licht einer Energie oberhalb der Ionisationsschwelle zunächst zur Emission eines *Photoelektrons*, was von Schmidbauer *et al.* [28] im Hinblick auf die Winkelabhängigkeit untersucht wurde. Hier ist ein Photoelektronenspektrum dargestellt, das in der Dipolebene unter dem festen „magischen“ Winkel von 54,7° zum $\mathcal{E}$-Vektor des Lichts mit hoher Energieauflösung von ca. 70 meV gemessen wurde, s. Bild 5.3. Bei der Photoionisation wird der Drehimpuls des anregenden Photons an das emittierte Photoelektron abgegeben und das N_2O^+-Ion liegt in einem der Dublettzustände $(1\sigma^2\underline{2\sigma^1}3\sigma^2 4\sigma^2 5\sigma^2 6\sigma^2 1\pi^4 7\sigma^2 2\pi^4)^2\Sigma^+$ oder $(1\sigma^2 2\sigma^2\underline{3\sigma^1}4\sigma^2 5\sigma^2 6\sigma^2 1\pi^4 7\sigma^2 2\pi^4)^2\Sigma^+$ vor. Die lineare Form des N_2O Moleküls bleibt bei der Ionisierung erhalten. Im Gegensatz zum offenschaligen NO Molekül [29] ist beim N_2O für jedes Stickstoffatom nur ein ionischer Zustand zu erwarten. Aufgrund der chemischen Verschiebung der Stickstoffatome treten zwei Stickstoff-Innerschalenlinien auf, s. Tabelle 5.2.
Die Anregung unterhalb der Schwelle weist Resonanzen bei den Übergängen $N_T 1s \rightarrow 3\pi^*$ (401.2 eV) und $N_C 1s \rightarrow 3\pi^*$ (404.9 eV) auf [30, 31] und geht mit einer Knickung des Moleküls und einer Aufhebung der Entartung der π-Orbitale (Renner-Teller Effekt) einher [32, 33].

	N_2	NO	N_2O
Bindungsenergie	$1\sigma_g$ 410	$1s(^1\Pi)$: 411.8	2σ (N_C): 412.5 [24]
in eV	$1\sigma_u$ 409.9 [26]	$1s(^3\Pi)$: 410.8	3σ (N_T): 408.5 [24]

Tabelle 5.2: *K*-Schalen Ionisationsschwellen für molekular gebundenen Stickstoff

5.2.2 Schwingungsstruktur

Bei der Ionisierung können Schwingungen der Kerne um ihre Gleichgewichtspositionen angeregt werden, s. Bild 5.4. Bei einem linearen, dreiatomigen Molekül sind $3N-5=4$ verschiedene Schwingungen möglich. Bei Annahme von Dipolübergängen werden nur die beiden Streckschwingungen angeregt. Der Grund dafür ist, dass die Bewegung der Kerne vernachlässigbar langsam gegenüber der Elektronenbewegung stattfindet (Born-Oppenheimer-Näherung). Die Potenzialflächen des Endzustands werden also nur durch

die Elektronenwellenfunktion bestimmt, die vor und nach der Wechselwirkung Σ^+ Symmetrie hat. Die Schwingungsbewegung der Kerne folgt den Potenzialflächen und kann somit nur von gleicher Symmetrie sein. Es gilt außerdem das Franck-Condon Prinzip, das besagt, dass die Übergangswahrscheinlichkeit in einen solchen Schwingungszustand proportional zum Betragsquadrat des Überlapps der beteiligten Schwingungswellenfunktionen ist. Eine Anregung von einer der beiden entarteten Biegeschwingungen würde eine Reduzierung der Molekülsymmetrie nach C_S nach sich ziehen, so dass sich der Überlapp der Wellenfunktionen allein aus Symmetriegründen zu Null mittelt[1]. Aufgrund des großen energetischen Abstands von 2σ zum 3σ Orbital ist, anders als bei den

[1]Bei resonant, z.B. mit N1$s \rightarrow \pi^*$ angeregtem N_2O sind elektronische Endzustände mit π Symmetrie möglich, weshalb hier auch die Biegeschwingung angeregt werden kann.

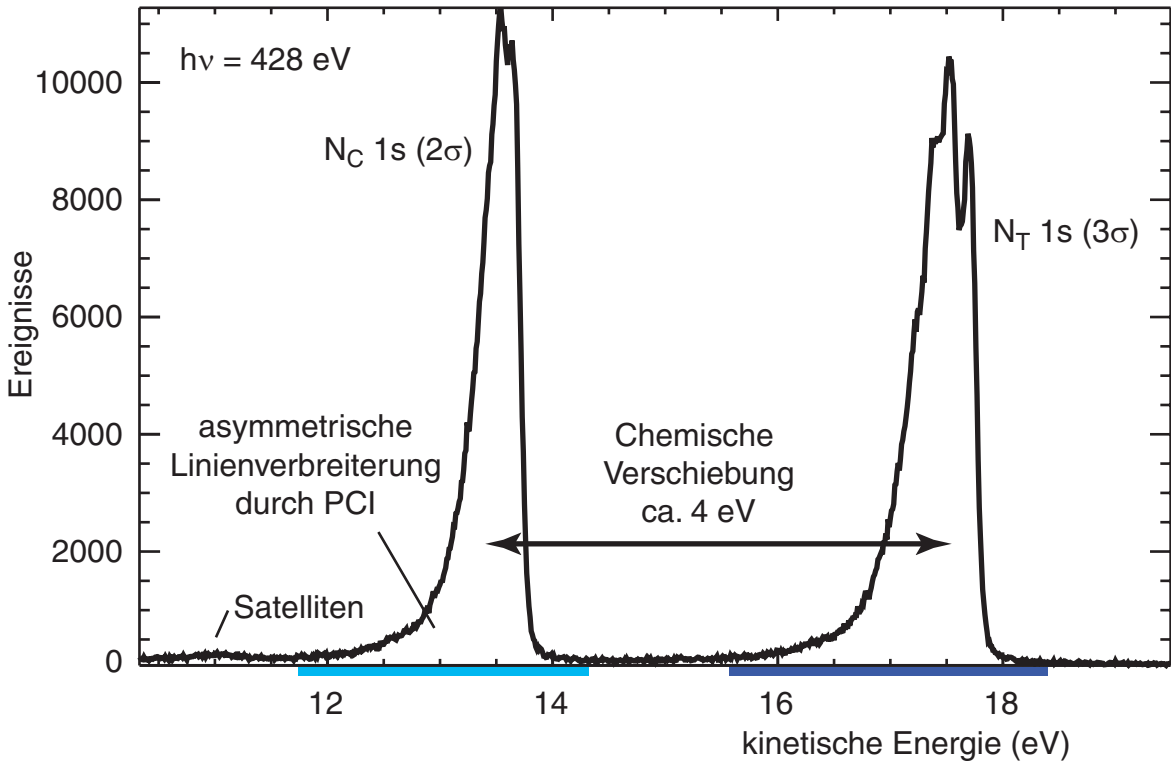


Abbildung 5.3: N_2O N1s Photoelektronenspektrum, nicht-koinzident aufgenommen bei 428 eV Photonenenergie und einer Detektor Passenergie von 40 eV. Die 1s Linien der beiden Stickstoffatome N_C und N_T liegen sind durch den Einfluss des Sauerstoffs um ca. 4 eV gegeneinander chemisch verschoben. Durch den PCI-Effekt sind die Linien zu kleinen kinetischen Energien hin verbreitert und verschoben. Die Substruktur in den Linien kommt durch Anregung molekularer Vibrationen bei der Ionisation zum N_2O^+-Molekül zustande.

O1s Linien im CO_2 Molekül [34] auch keine vibronische Kopplung jenseits der Born-Oppenheimer-Näherung zu erwarten. Im Photoelektronenspektrum, s. Bild 5.3, macht sich die Schwingungsanregung als Substruktur in den Hauptlinien bemerkbar. Die Energie der Schwingung fehlt dem auslaufenden Elektron, was im Spektrum zu zusätzlichen Linien bei kleineren kinetischen Energien führt. Die vibronische Struktur lässt sich aus den Photoelektronenspektren durch Fitverfahren extrahieren. Dies wurde explizit mit den N_T und N_C Linien des N1s Photoelektronenspektrums gemacht, s. Bild 5.5 und Bild 5.6, der Vollständigkeit halber auch mit einem O1s Photoelektronenspektrum, das bei 558 eV Photonenenergie und 10 eV Passenergie aufgenommen wurde, s. Bild 5.7. Dabei wurde die *linear coupling harmonic oscillator approximation* zugrunde gelegt, bei der sich die Gesamtintensität I_{gesamt} der Linie auf die Schwingungsniveaus $I(n)$ der Serie nach Poisson wie folgt verteilt: $I(n) = I_{gesamt}(a^n/n!)\exp(-a)$. Die dimensionslose Konstante a wird als Kopplungskonstante bezeichnet. Die harmonische Näherung impliziert energetisch äquidistante Linien in der Progression. Für das Modell wurden zwei Progressionen der N-O und der N-N Streckschwingung bis jeweils $n = 3$ zugrunde gelegt, für die Energie und Kopplungskonstante variabel gelassen wurde. Angepasst wurden außerdem ein linearer Untergrund, die Lebensdauerverbreiterung, die apparative Auflösung und die Intensität. Außerdem wurde eine PCI-verbreiterte Linienform (s.u.) angenommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Es fällt auf, dass die Schwingungsstruktur bei K-Schalen Anregung eines der beiden Stickstoffatome stärker ausgeprägt ist als beim Sauerstoff. Dabei wird die NO-Streckschwingung bevorzugt angeregt. Interessanterweise sinkt die Oszillatorenergie beim N_C unter den Wert des neutralen N_2O^+, während sie für die N_T Anregung ansteigt. Wie zu erwarten ist, findet eine Anregung der energetisch niedrigeren Biegeschwingung in allen drei Anregungen nicht statt. Ein entsprechender Versuch, im Fitmodell eine dritte Progression einzuführen, lieferte keine konvergierenden Ergebnisse.

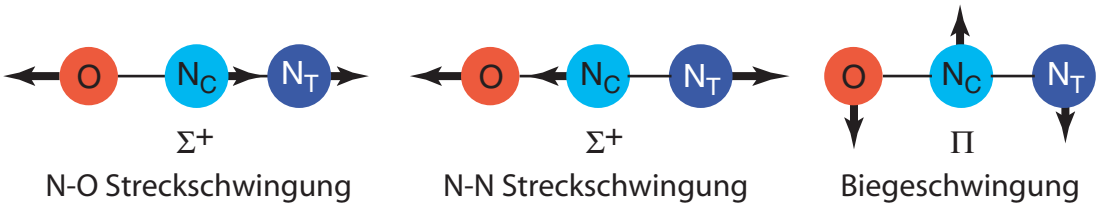


Abbildung 5.4: Mögliche Schwingungszustände des N_2O-Moleküls. Bei den Streckschwingungen bewegt sich das N_C entweder gleichsinnig mit dem N_T oder gleichsinnig mit dem O Kern. Die Biegeschwingung ist zweifach entartet. Ihre Anregung ist im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung dipolverboten, da sie eine Reduktion der Molekülsymmetrie nach C_S beinhaltet.

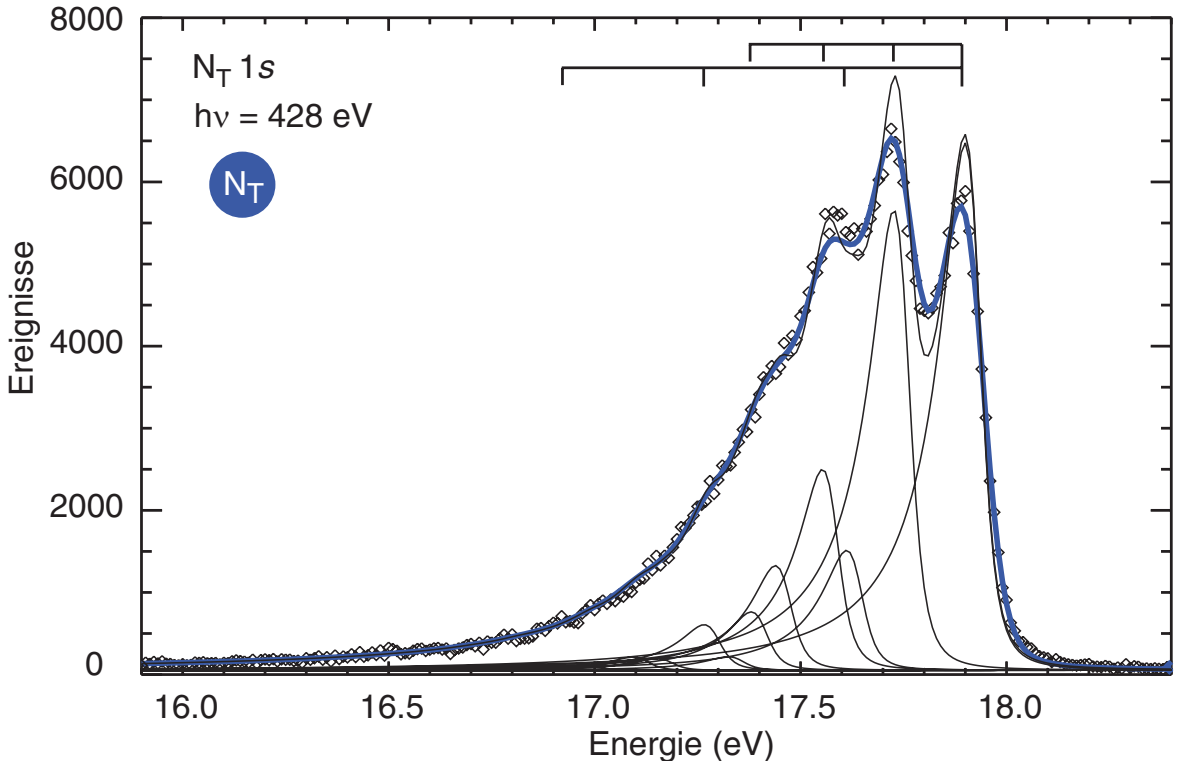


Abbildung 5.5: Fit der Vibrationsanregungen bei der K-Schalen Ionisation.

		angeregtes Orbital		
Mode	N_2O [35]	1σ (O$1s$)	2σ (N_C1s)	3σ (N_T1s)
NN-Streck	275.7	307.5/0.22	243.1/0.06	287.0/0.23
NO-Streck	159.3	152.3/0.15	136.9/0.68	172.7/0.88
Biegeschwingung	73.0	-	-	-

Tabelle 5.3: Ergebnisse des Vibrationsfits und Vergleich mit dem Literaturwert für neutrales N_2O. Es sind die Energien der Progression in meV und die Kopplungskonstante dargestellt. Die apparative Auflösung ergab sich zu 70 meV für das N Spektrum und 65 meV für das O Spektrum.

Die Existenz der vibronischen Substruktur und die gute Anpassung an das Poissonmodell ist ein Beleg dafür, dass das N_2O bei der K-Schalen Anregung mit den hier verwendeten Energien nicht dissoziiert, sondern zunächst in das einfach geladene N_2O^+ Ion übergeht.

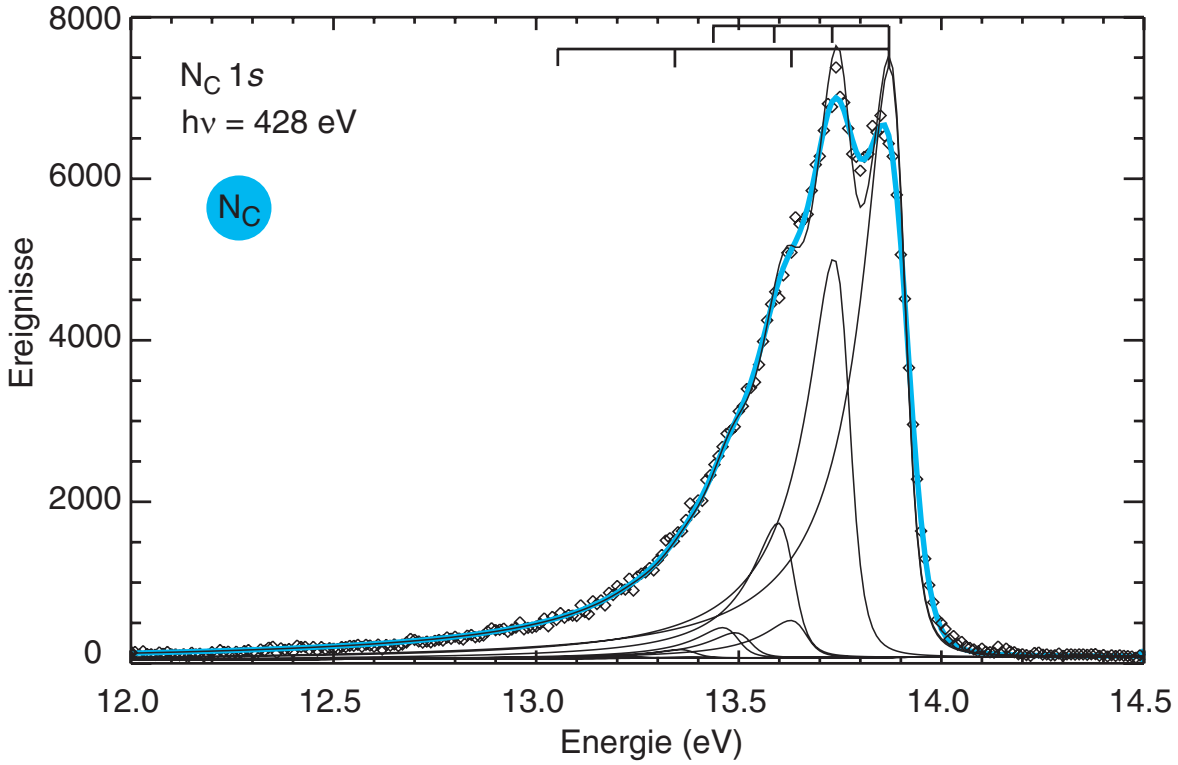


Abbildung 5.6: Fit der Vibrationsanregungen bei der K-Schalen Ionisation.

5.2.3 Zerfall des Innerschalen Lochs

Der 1s ionisierte Zustand hat eine sehr kurze Lebensdauer und das unbesetzte Orbital wird schnell mit dem Elektron aus einer der oberen Schalen gefüllt. Die überschüssige Energie wird strahlungslos an ein anderes Elektron aus einer der oberen Schalen transferiert, welches als *Augerelektron* emittiert wird. Dieser Zweistufenprozess der Augeremission ist der allgemein akzeptierte Relaxationsmechanismus von K-Schalen Löchern in leichten Elementen. Auf diese Weise entsteht ein zweifach geladener Endzustand N_2O^{2+}. Durch geeignete Kombination der Orbitale der jeweiligen Lochzustände innerhalb der $C_{\infty v}$ Gruppe ergeben sich für N_C und N_T jeweils 44 mögliche Zweilochendzustände, die einen Beitrag zum Augerspektrum leisten, s. Anhang 8.2.
Die Emission des Augerelektrons macht sich schon im nicht-koinzidenten Photoelektronenspektrum, s. Bild 5.3, bemerkbar: Die Photolinien sind zu kleineren kinetischen Energien hin verbreitert (und leicht energetisch verschoben). Bei dieser sog. *post collision interaction* (PCI) wird das relativ langsame Photoelektron vom schnelleren, aber später emittierten Augerelektron überholt, und ist danach einem weniger abgeschirmten Coulomb Potential des verbleibenden Ions ausgesetzt. Dadurch wird es abgebremst,

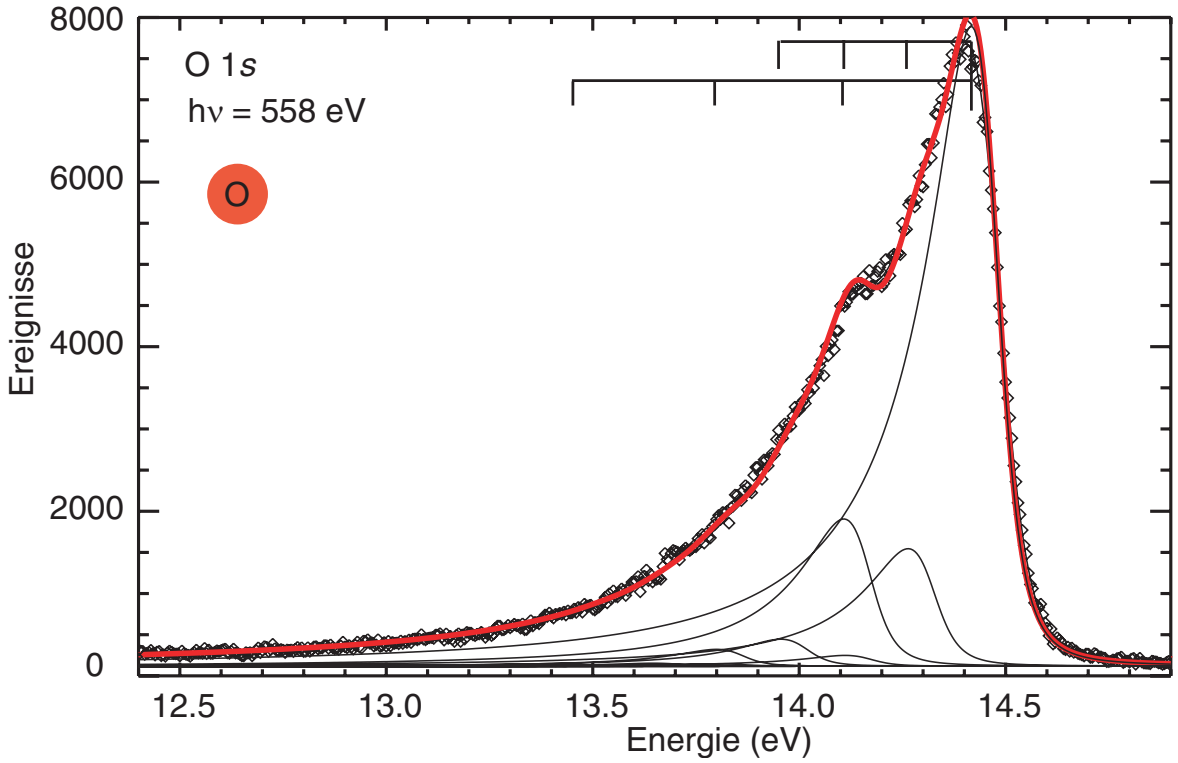


Abbildung 5.7: N_2O O1s Photoelektronenspektrum nach Anregung mit Synchrotronstrahlung der Photonenenergie hν=558 eV.

was zur Linienverschiebung führt. Über alle relativen Orientierungen von Photo- und Augerelektron gemittelt, findet die Abbremsung über einen breiten Energiebereich statt, was die Ursache für die Linienverbreiterung ist. Die Augerelektronen werden ihrerseits beschleunigt und weisen eine asymmetrische Verbreiterung zu höheren kinetischen Elektronenenergien hin auf. Der PCI-Effekt wurde klassisch von Kuciev *et al.* [36] hergeleitet und ist in den Levenberg-Marquardt Fits der Photoelektronenspektren berücksichtigt.

Eine erste theoretische Behandlung des Augerzerfalls beim N_2O wurde 1976 von Connor *et al.* [37] durchgeführt. Bei dieser *ab initio* Rechnung wurden mit der *self-consistent-field* Methode Basisorbitale des zweifach geladenen Grundzustands generiert, aus denen durch *configuration-interaction*-Rechnungen die übrigen zweifach geladenen Endzustände gewonnen wurden. Diese Methode ignoriert den einfach geladenen Zwischenzustand. Auf deutlich andere Werte sowohl für die energetische Lage als auch für die relativen Intensitäten kam 1987 Larkins [38]. Er benutzte eine semi-empirische Näherung, in die experimentell ermittelte Ionisationspotentiale der Ein-Lochzustände, die Wechselwirkungsenergie des Lochpaares und ein adiabatischer Relaxationsterm einflos-

sen. Die kinetische Energie der Augerelektronen ist allein durch die Bindungsenergien der involvierten Molekülorbitale und nicht mehr durch das anregende Licht bestimmt, sie liegt bei Endzuständen aus zwei äußeren Valenzen in einem Bereich von 360 eV bis 375 eV und Endzuständen mit einem äußeren und einem inneren Valenzloch zwischen 335 eV und 350 eV. Ein nicht-koinzident aufgenommenes Augerelektronen Spektrum ist in Bild 5.8 dargestellt. Die Photonenenergie betrug hier 438.5 eV, was oberhalb der

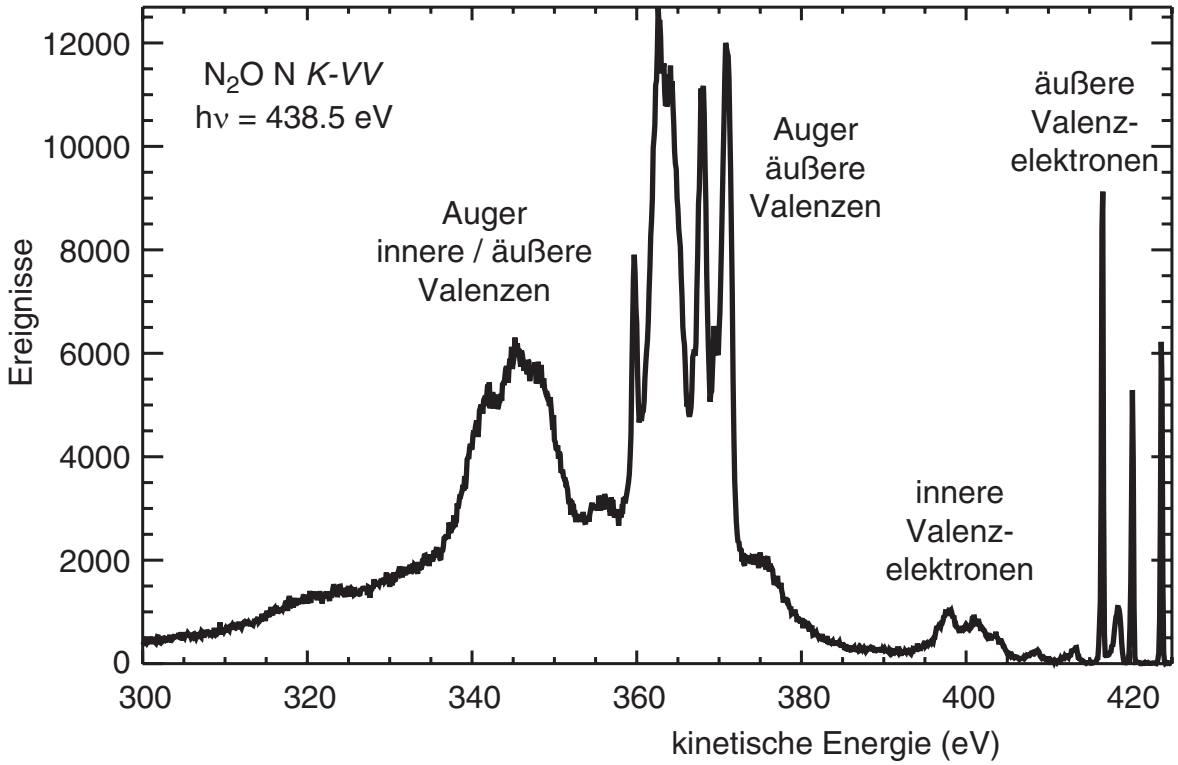


Abbildung 5.8: Spektrum der höherenergetischen Elektronen nach Anregung mit Synchrotronstrahlung einer Photonenenergie von 438.5 eV aufgenommen bei einer Detektor-Passenergie von 75 eV. Bei den Linien von 360 eV bis 375 eV handelt es sich um Augerzerfälle mit ausschließlich äußeren Valenzlöchern $(1\pi, 7\sigma, 2\pi)$ im Endzustand. Die Liniengruppe von 335 eV bis 350 eV setzt sich aus Beiträgen von Endzuständen mit einem oder zwei inneren Valenzlöchern $(4\sigma - 6\sigma)$ zusammen, die infolge der großen Lebensdauerverbreiterung solcher Zustände nicht aufgelöst sind. Bei den Linien von 415 eV bis 425 eV handelt es sich um die äußeren Valenzelektronen und bei der Gruppe um 400 eV um die inneren Valenzelektronen.

N_T und N_C Ionisationsschwellen und der Shape Resonanzen liegt. Hier sind Beiträge der K-Schalenlöcher beider Stickstoffatome zum Augerzerfall überlagert. Die Energien

der Linien ergeben sich in erster Näherung als Überlagerung der chemisch verschobenen Komponenten.

5.3 Koinzidente Messung von Photo- und Augerelektron

Durch koinzidente Messung beider auslaufenden Elektronen, wie in Kap. 2.6 beschrieben, lassen sich die Beiträge aus Zerfällen der K-Schalen Löcher vom N_T und N_C zum Augerspektrum getrennt beobachten.
In Bild 5.9 ist das mit den Flugzeitspektrometern gemessene Spektrum der niederener-

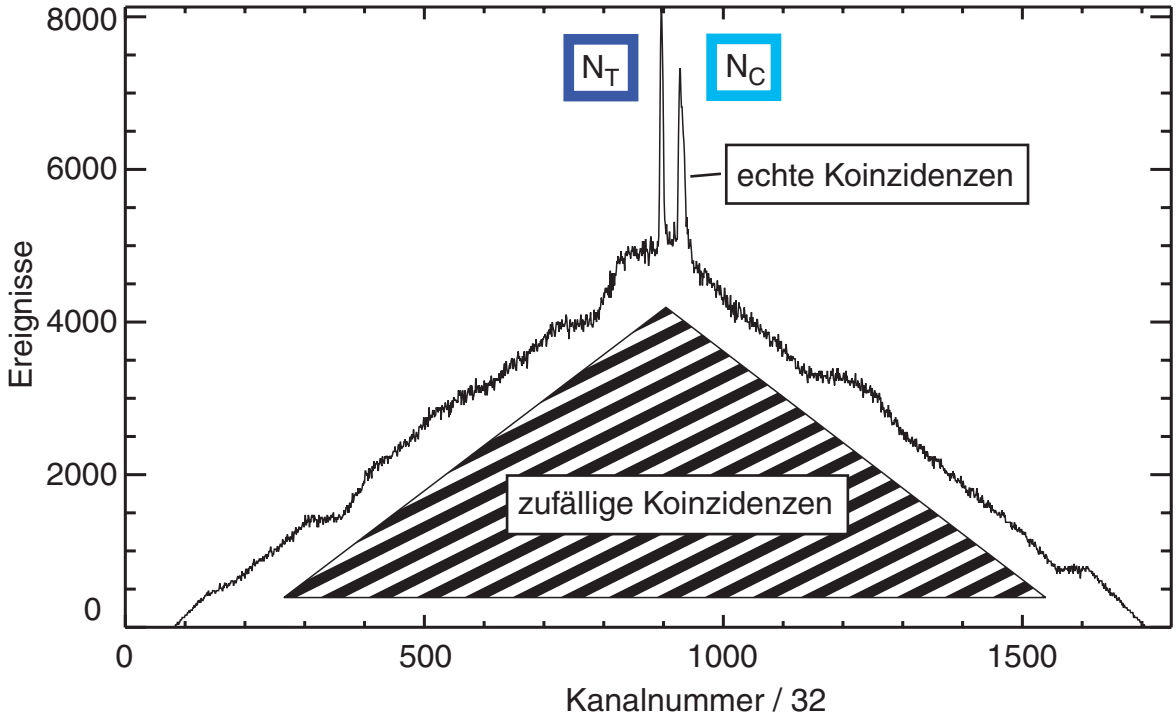


Abbildung 5.9: Flugzeit Spektrum der N 1s Hauptlinien von N_2O. Auf der horizontalen Achse sind die Flugzeitdifferenzen zwischen der Ankunft des schnellen Augerelektrons im hemisphärischen Detektor und der Ankunft des langsamen Elektrons im Flugzeitspektrometer dargestellt. Es wurden jeweils 32 benachbarte Kanäle zu einem zusammengefasst.

getischen Elektronen dargestellt. Es handelt sich um das im Multibunch-Modus gemessene, koinzidente Spektrum, d.h. allen gemessenen Elektronen ging ein Ereignis im

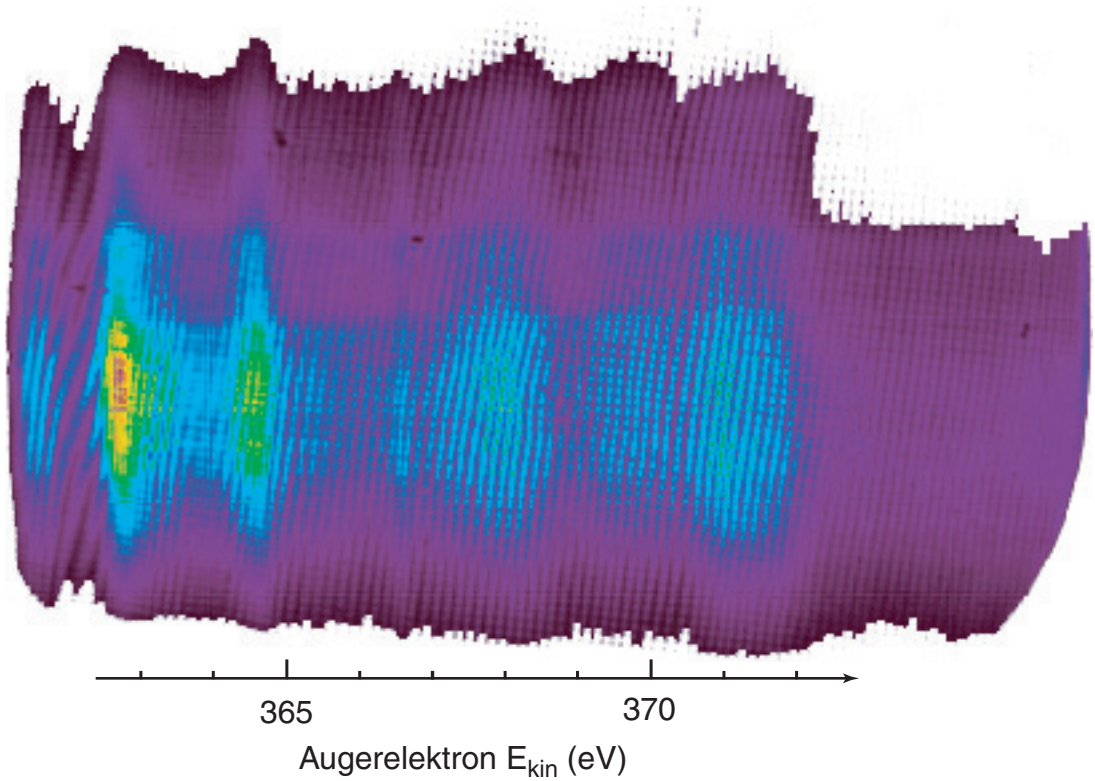


Abbildung 5.10: Anodenpattern der koinzidenten Augerelektronen – Die Vertikale entspricht der nicht-dispersiven Richtung, die Horizontale der energiedispersiven Richtung. Die Messung fand im fixed-mode bei einer Passenergie von 150 eV und einer zentralen Energie (Mittelpunkt des Bildes) von 368.5 eV.

hemisphärischen Analysator voraus, wobei dieser auf einen Energiebereich der Augerelektronen (mit äußeren Valenzloch-Endzuständen) eingestellt war. Auf der x-Achse ist die Kanalnummer aufgetragen, die der Flugzeitdifferenz zwischen Photoelektron und Augerelektron entspricht. Den echten Koinzidenzen, die bei festen Flugzeitdifferenzen zwischen Photo- und Augerelektron auftreten, ist ein starker Untergrund von zufälligen Koinzidenzen überlagert. Die Dreiecksform des Untergrunds ergibt sich im wesentlichen aus der Subtraktion zweier Zufallszahlen, bzw. zweier zufälliger Kanalnummern. Die leichte Abweichung des Untergrunds von der Dreiecksform an den Flanken kommt durch die Bunchlücke zustande, die wie eine Ungleichverteilung der Zufallszahlen wirkt. In Bild 5.10 ist das zugehörige Pattern auf der Delayline-Anode dargestellt. Eine Summation in senkrechter Richtung würde das nicht-koinzidente Augerspektrum liefern. Erstellt man ein zweidimensionales Histogramm mit den Photolinien auf der einen Achse und den Augerlinien auf der anderen, s. Bild 5.11, so sind die Beiträge der

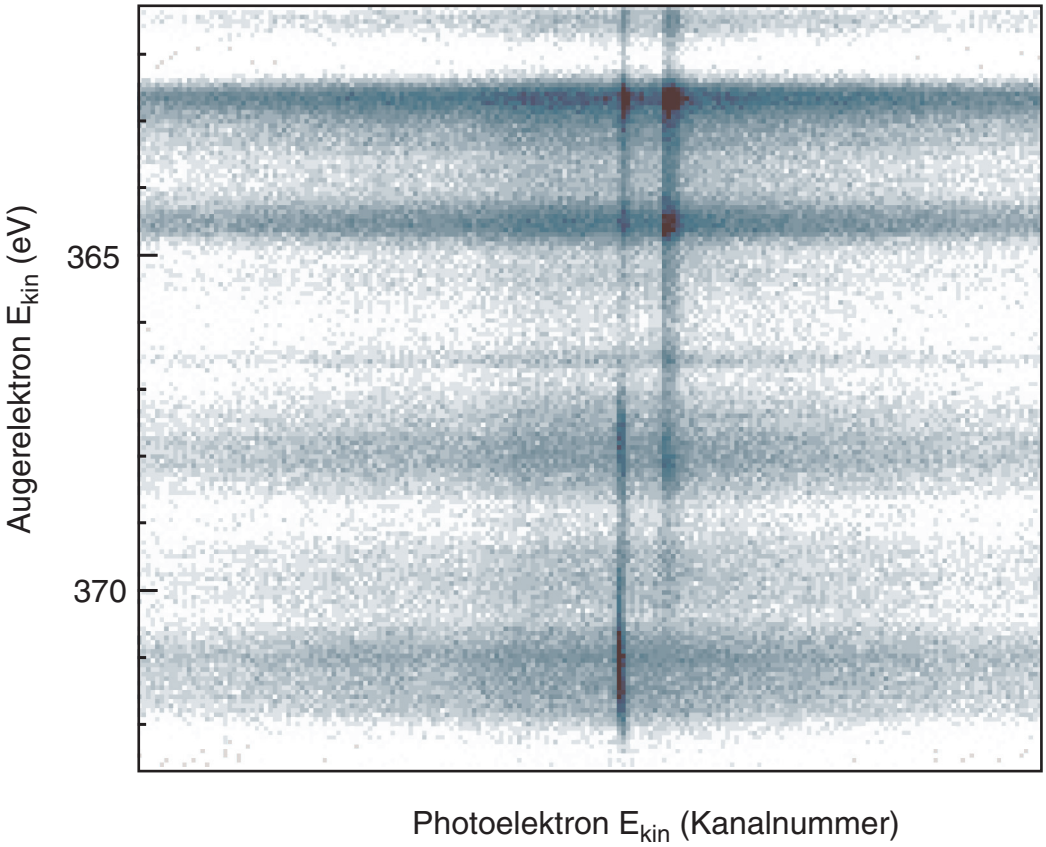


Abbildung 5.11: Koinzident im Multi-bunch Modus aufgenommenes Spektrum der Photo- und Augerelektronen von N_2O. Die Photoelektronen (waagerechte Achse) wurden mit den Flugzeitspektrometern, die Augerelektronen (senkrechte Achse) mit dem hemisphärischen Detektor aufgenommen. Es sind deutlich die Unterschiede in der Augerspektren der beiden Stickstoffatome zu erkennen.

beiden Stickstoffatome getrennt zu erkennen. Das linke vertikale Feature, mit kleinerer Flugzeit – also größerer kinetischer Energie – stammt von der Ionisation des N_T, das rechte vom N_C. Die Energieachse für die Augerelektronen ergibt sich aus den in Kap. 4 erläuterten Kalibrationsmessungen. In dieser Darstellung (Koinzidenzkarte) sind die zufälligen Koinzidenzen noch nicht abgezogen. Dieser Vorgang gestaltet sich jedoch unkompliziert, da die horizontalen Features außerhalb der Schnittflächen mit den Photoelektronenlinien zu 100% aus zufälligen Koinzidenzen bestehen müssen. Aus einem solchen Bereich der Koinzidenzkarte wurde eine Unter-Matrize von der Breite der Photolinie extrahiert, die von der Matrize der Photolinien subtrahiert wurde. In Bild 5.12 sind die getrennten Auger-Spektren nach Abzug der zufälligen Koinzidenzen und Summation über die Breite der Photoelektronenlinien dargestellt. Man erkennt,

dass die Beiträge von N_C und N_T sich im wesentlichen zum nicht-koinzidenten Spektrum aufaddieren. Allerdings ist das Spektrum der echten Koinzidenzen aufgrund des hohen Untergrunds mit einem großen statistischen Fehler behaftet, was die starken Schwankungen der Datenpunkte erklärt.

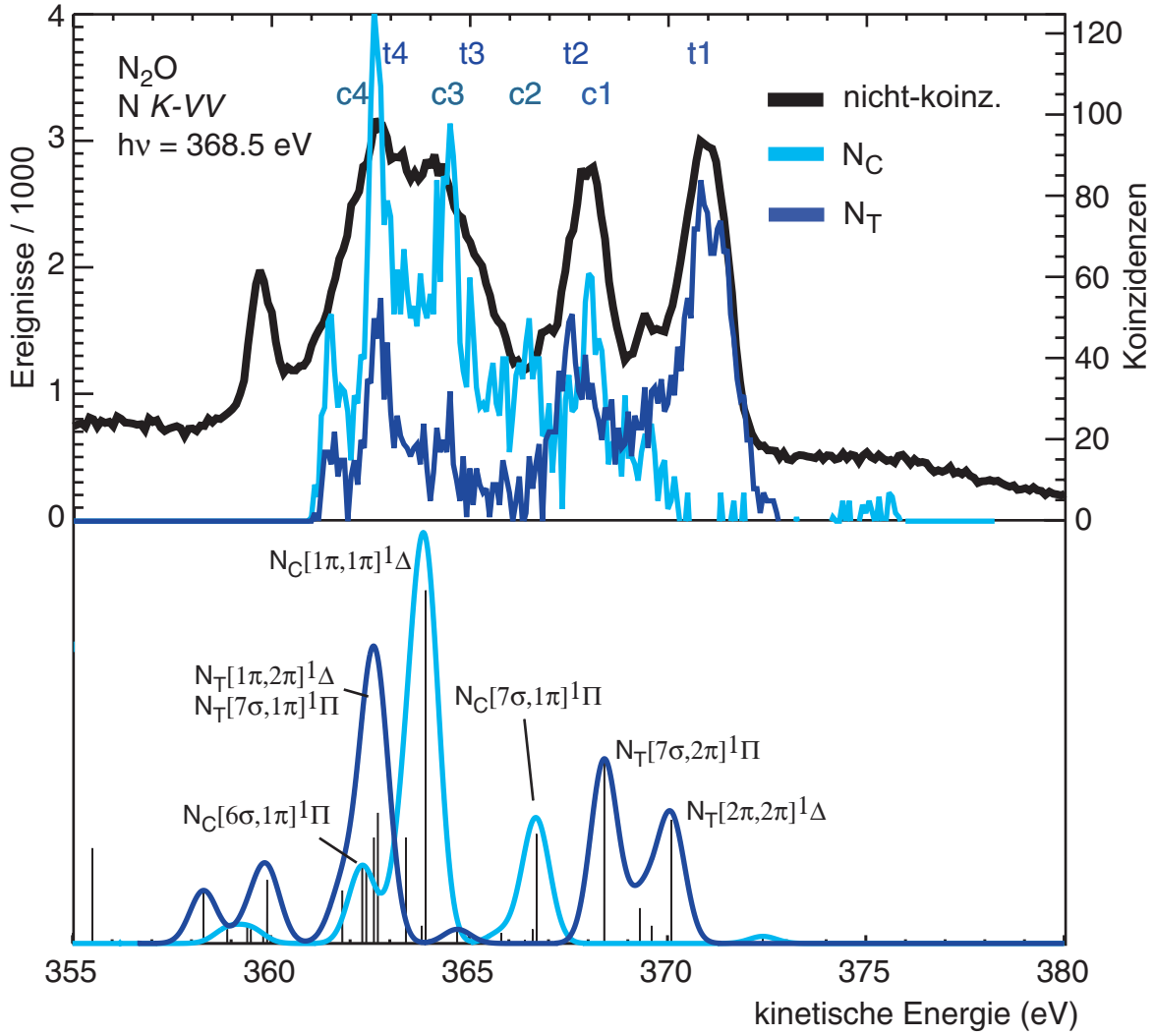


Abbildung 5.12: Auger Spektren der unterschiedlichen Stickstoffatome und nicht-koinzidentes Summenspektrum. In der unteren Bildhälfte sind theoretisch ermittelte Werte von Larkins [38], gefaltet mit einer Gaußschen Kurve mit 0.8 eV FWHM, eingezeichnet. Die nach der Theorie intensitätsstärksten Linien sind benannt nach den beiden Löchern des zweifach positiven geladenen Endzustands, sowie dessen Multiplizität und Symmetrie.

5.4 Diskussion

Die hier präsentierten Messungen stellen die ersten Messungen der reinen Beiträge der N_T $1s$ und N_C $1s$ Ionisierung zum Augerspektrum dar. Frühere Messungen der koinzidenten Augerspektren von Lee *et al.* 1994 [39] wurden mit ZEKE-Koinzidenzspektroskopie durchgeführt und konnten das Augerspektrum nur an den Schwellen von N_C und N_T erfassen. Liegt aber die Photonenenergie zwischen den Schwellen der beiden Stickstoffatome, so ist das resultierende Augerspektrum nicht alleine durch das Kernloch am N_T bestimmt, denn bei diesen Energien werden auch die Rydberg Zustände aus dem $1s$ Orbital des N_C angeregt. Dadurch überlagert sich dem Augerspektrum des N_T ein resonantes Augerspektrum des N_C, das durch eine Autoionisation der Rydbergzustände zustandekommt. Weiterhin ist das Augerspektrum in der Nähe der Schwellen stark PCI-verbreitert, was eine Auflösung der Linien erschwert.
Mit der Photo–Augerelektron-Koinzidenzspektroskopie dagegen können Photonenenergien um einen Betrag von weit mehr als der chemischen Verschiebung der $1s$ Niveaus oberhalb der Stickstoff Schwellen verwendet werden, so dass keine Rydberg-Zustände mehr angeregt werden. Bei diesen Anregungsenergien kann auch der Wirkungsquerschnitt für die Ionisierung des N_C $1s$ und des N_T $1s$ Orbitals als annähernd gleich angenommen werden. Das Augerspektrum aus Bild 5.12 ist somit als eine Überlagerung der beiden chemisch verschobenen Augerspektren zu betrachten.
Die Identifikation der zweifach geladenen Endzustände mit den zugehörigen Linien im Spektrum gestaltet sich jedoch aufgrund der Vielzahl der möglichen Kombinationen von Lochzuständen als schwierig. Bei dieser Untersuchung ging es nur um den Augerzerfall nach Erzeugung eines Kernlochs. Außerdem wurde nur der höherenergetische Bereich der Augerlinien betrachtet, der, energetisch bedingt, ausschließlich aus Zweiloch-Endzuständen der äußeren Valenzenorbitale $(6\sigma, 1\pi, 7\sigma, 2\pi)$ besteht[2]. Davon gibt es immer noch jeweils 24 Kombinationen, s. Tabelle 8.1 im Anhang 8.2. Diese lassen sich klassifizieren in Singulett und Triplett Zustände, wobei die Theorie eine Bevorzugung der Singulett Zustände postuliert.
Diese 24 Zustände vollständig aufzulösen war mit dieser Apparatur nicht möglich. Bei den beiden Augerspektren lassen sich jeweils vier Features identifizieren[3], benannt t1-t4 für die zu N_T gehörigen Messwerte und c1-c4 bei N_C. Diese Features können durch Vergleich mit den theoretisch berechneten Werten von Larkins [38], s. Bild 5.12 unten,

[2]Der niederenergetische Bereich mit Endzuständen aus inneren und äußeren Valenzorbitalen ist experimentell wesentlich schwieriger zugänglich, da es hier beim Zerfall des K-Schalenlochs auch zu energetisch entarteten Dreiloch-Endzuständen mit gleichzeitiger Satellitenanregung kommen kann.

[3]Das Feature bei den kleinsten Energien ist ein Artefakt des Detektors

mit zweifach geladenen Endzuständen assoziiert werden. Dabei ist bei der energetischen Lage zu berücksichtigen, dass jedes Augerelektron eine PCI-Verschiebung zu höheren Energien erfahren hat, denn in Umkehrung der Verhältnisse bei den Photoelektronen ist das Augerelektron zunächst dem anziehenden $\mathcal{E}$-Feld eines zweifach geladenen Ions ausgesetzt und dann, nachdem es das Photoelektron überholt hat, nur noch einem einfach geladenen. Die Linien der koinzident aufgenommenen Spektren zeigen weitgehend energetische Übereinstimmung mit dem nicht-koinzident aufgenommenen. Beim N_T Spektrum liefert die höchstenergetische Linie t1 den weitaus größten Beitrag. Sie lässt sich mit dem zweifach geladenen Singulett Grundzustand $[2\pi, 2\pi]^1\Delta$ identifizieren. Beim Augerzerfall des N_T Kernlochs werden also in weitaus größerem Maße als von der Theorie vorhergesagt die mesomeren Valenzorbitale ionisiert. Dies sieht anders aus bei der N_C Ionisierung: Hier werden bevorzugt Endzustände mit energetisch höheren, angeregten Orbitalen eingenommen. Die Linie c3 entspricht wahrscheinlich dem $[1\pi, 1\pi]^1\Delta$ Endzustand, die Linie c4 dem $[6\sigma, 1\pi]^1\Pi$ Endzustand und Linie c2 dem $[7\sigma, 1\pi]^1\Pi$ Endzustand. Diese beinhalten allesamt mindestens einen Lochzustand eines inneren 1π-Orbitals. Die Linie c1 findet keine wirkliche Entsprechung in den theoretischen Vorhersagen. Sie würde energetisch zum $[2\pi, 2\pi]^1\Delta$ Grundzustand passen. Allerdings hat das 2π Orbital des N_2O einen Knoten im Bereich des N_C 2σ Orbitals, wodurch der Überlapp gering und damit die Übergangswahrscheinlichkeit klein wird. Linie t4 stammt von $[1\pi, 2\pi]^1\Delta$ und $[7\sigma, 1\pi]^1\Pi$ Endzuständen, hat aber eine geringere Intensität als theoretisch berechnet. Linie t2 findet keine wirkliche Entsprechung in der Theorie.

Der Augerzerfall tritt auch nach einer K-Schalen Anregungen unterhalb der Schwelle, wie etwa dem Übergang N $1s \rightarrow 3\pi^*$ auf und wird hier *resonanter Augerzerfall* genannt. Da es hier kein auslaufendes Photoelektron und nur einen einfach geladenen ionischen Endzustand gibt, ist dieser Fall experimentell und theoretisch besser zugänglich [40–43]. In Bild 5.13 sind Spektren von Eberhardt *et al.* [40] dargestellt, bei denen mit Synchrotronstrahlung von 401.2 eV die $3\sigma \rightarrow 3\pi^*$ Resonanz und mit 404.9 eV die $2\sigma \rightarrow 3\pi^*$ angeregt wurde. Im Vergleich zum Auger-Zerfall nach Ionisation des $1s$ Orbitals erkennt man, dass hier der zweifach geladene Grundzustand von beiden Zerfallsprozessen in etwa gleichem Maße bevölkert wird. Daneben zeigt das resonant angeregte N_2O in einem Punkt das gleiche Verhalten wie das ionisierte: Bei der Anregung des N_T werden niederenergetische Endzustände bevorzugt, bei Anregung des N_C höherenergetische.

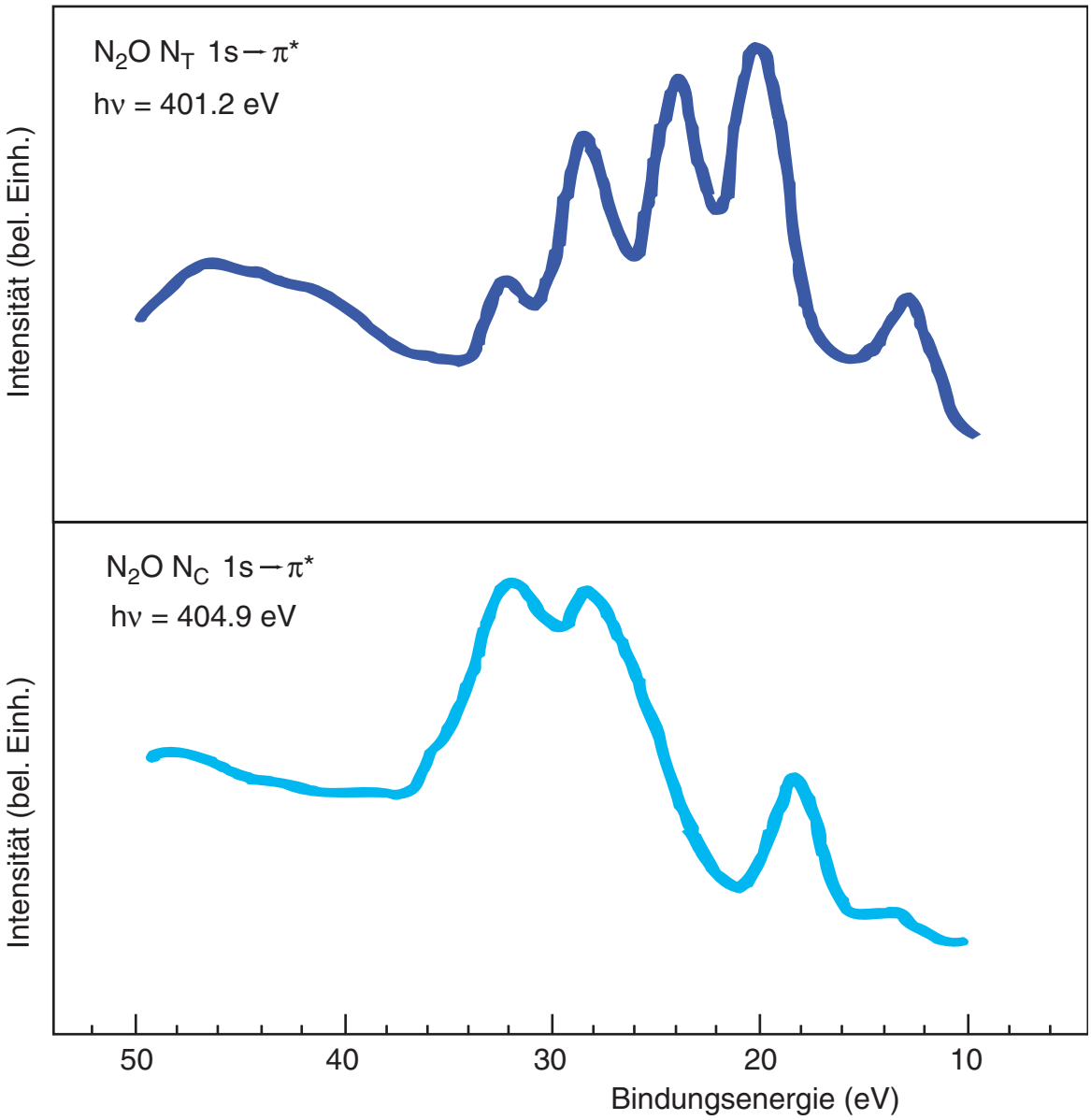


Abbildung 5.13: Resonanter Augerzerfall des N_2O nach Eberhardt *et al.* [40]

Kapitel 6

Elektron-Ion Koinzidenzen bei Dissoziation des Sauerstoffmoleküls

6.1 Grundlagen

In diesem Experiment wurden Sauerstoffmoleküle mit Synchrotronstrahlung bei einer Photonenenergie von 539.7 eV bestrahlt. Diese Energie entspricht gerade dem energetischen Abstand zwischen den *core-level* 1σ Orbitalen und dem unbesetzten Orbital von $3\sigma_u^*$ Symmetrie [24, 31]. Darum wird durch die Absorption eines Photons ein Innerschalenelektron in das $3\sigma_\mathrm{u}^*$ Orbital angeregt, s. Bild 6.1 [44], man spricht auch von resonanter Anregung. Das Molekül gelangt somit in einen hoch angeregten Zustand, was zur Autoionisation und Emission eines *resonanten Augerelektrons* führt. Gleichzeitig hat das $3\sigma_u^*$-Orbital stark antibindenden Charakter, seine Besetzung bewirkt auch die Fragmentation des Moleküls. Im Gegensatz dazu ist das teilweise besetzte $1\pi_\mathrm{g}$-Orbital bindend, daher ist eine Fragmentation bei seiner zusätzlichen Besetzung nicht zu erwarten. Die zugehörigen resonanten Augerspektren sind in Bild 6.2 nach Schaphorst *et al.* [45] und Caldwell *et al.* [46] dargestellt. Ein Vergleich der $3\sigma_\mathrm{u}$ Resonanz mit dem Augerspektrum des atomaren Sauerstoffs nach Anregung in ein unbesetztes p-Orbital zeigt, dass beide an mehreren Stellen im Spektrum bei identischen Energien Linien aufweisen, was die Vermutung nahe legt, dass die Augerelektronen aus zerfallendem molekularen Sauerstoff zumindest teilweise von atomarem Sauerstoff stammen [45]. Dagegen tritt diese Übereinstimmung bei der π^*-Resonanz nicht auf. Diese gleicht vielmehr dem energetisch verschobenen Valenzphotoelektronenspektrum des nicht-dissoziierenden O_2^+. Die Tatsache, dass die π^*-Resonanz bindenden Charakter hat wurde auch von Coreno *et al.* [47] bestätigt, der in Röntgenabsorbtionsspektren

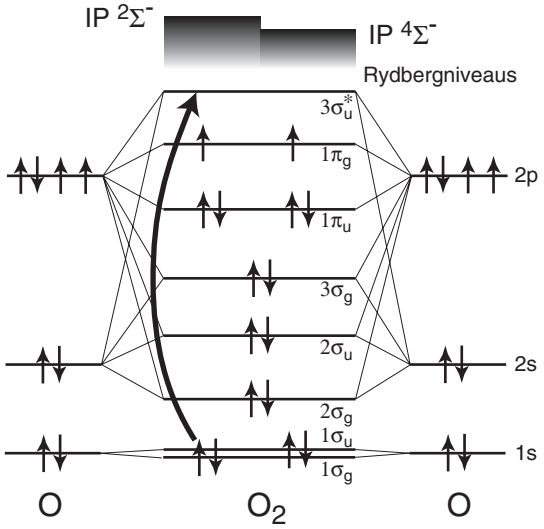


Abbildung 6.1: Elektronenschema des Sauerstoffmoleküls – der gebogene Pfeil deutet die betrachtete O $1s \rightarrow 3\sigma_u^*$-Anregung an.

der π^*-Anregung eine vibronische Substruktur nachgewiesen hat. Der Effekt der Dissoziation mit nachfolgendem atomarem Auger Zerfall wurde erstmalig von Menzel *et al.*

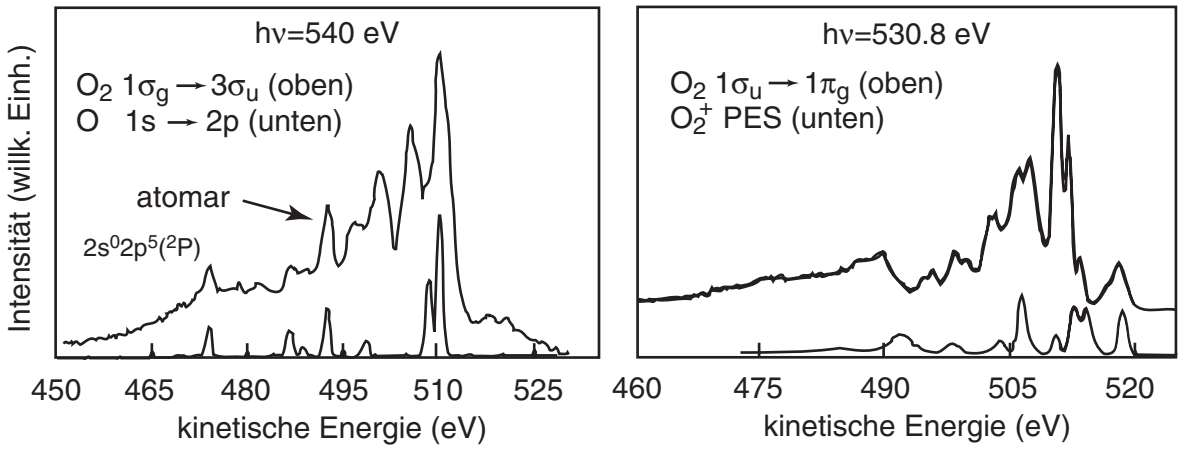


Abbildung 6.2: Resonanter Augerzerfall des O_2 Moleküls und des atomaren Sauerstoffs nach Caldwell *et al.* [46]. Bei der σ^* Anregung (links) weisen einige der emittierten Augerelektronen energetische Übereinstimmung mit den Augerelektronen des atomaren Sauerstoffs auf. Der Augerzerfall nach Anregung in das π Niveau (rechts) gleicht mehr dem (energetisch geeignet verschobenen) Valenz-Photoelektronenspektrum des O_2 Moleküls, was nahe legt, dass hier die Zerfälle aus dem Molekül heraus erfolgen.

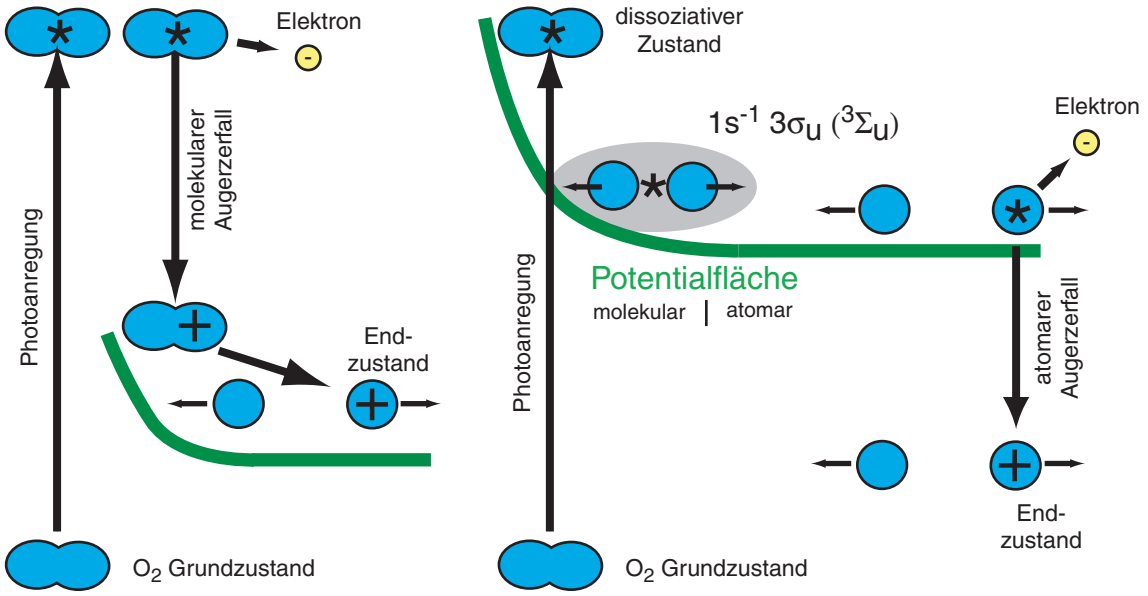


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung des atomaren und molekularen, resonanten Augerzerfalls des O_2 Moleküls. Zunächst wird das O_2 resonant angeregt. Beim molekularen Augerprozess (links) wird aus dem angeregten Zustand ein Augerelektron emittiert, worauf das Molekül in ein positiv geladenes und ein neutrales Sauerstoffatom dissoziiert. Beim atomaren Augerzerfall (rechts) kann ein Fragment den angeregten Zustand über den Prozess der Dissoziation hinaus beibehalten. Autoionisation findet erst statt, wenn die Fragmente schon auseinanderlaufen. Die Geschwindigkeit des Ions addiert sich zu der des emittierten Elektrons. Dies äußert sich, abhängig von der Emissionsrichtung, in einer Rot- oder Blauverschiebung der kinetischen Elektronenenergie.

beim HCl Molekül beobachtet [55]. Bei der resonanten Anregung des Sauerstoffs in das $3\sigma^*$ Orbital kann ein Teil der Moleküle schon vor der Autoionisation dissoziieren, so dass die Augeremission dann aus dem angeregten Sauerstoff*atom* heraus erfolgt. Diese Vermutung wurde von Björneholm *et al.* [48] experimentell bestätigt. Der Sachverhalt wird in Bild 6.3 grafisch dargestellt. Die eindeutige Signatur für das Auftreten von atomaren Auger-Zerfällen, die nach der Neutraldissoziation des O_2^* Zustands erfolgen, liefert der Impulsübertrag auf das auslaufende Elektron. Durch die ultraschnelle Dissoziation erfolgt die Autoionisation im atomaren Zustand nämlich aus einem *bewegten* Atom, was für Emission des Elektrons in Richtung der Bewegung des angeregten Atoms, oder entgegen dessen Bewegungsrichtung, zu einer zusätzlichen, vom O^* herrührenden Impulskomponente führt. Diese äußert sich für diese Elektronenemissionsrichtungen in einer spektroskopisch auflösbaren Energieverschiebung der emittierten Elektronen. Das wünschenswerte Experiment, das im folgenden in dieser Arbeit dargestellt wird,

wäre also ein Nachweis der resonanten Augerelektronen bei gleichzeitigem Nachweis der Achsenausrichtungen des dissoziierenden Moleküls. Björneholm *et al.* [48] behalfen sich dagegen wie folgt: Die Dipolauswahlregeln für die O1$s \rightarrow 3\sigma^*$ führen auf dieser Resonanz zu einer bevorzugten Bevölkerung von O_2^* Zuständen mit einer Achsenausrichtung entlang des $\mathcal{E}$-Feldvektors. Wird daher eine Elektronenspektrometer entlang des $\mathcal{E}$-Feldvektors platziert, so kann eine Aufspaltung selbst ohne Beobachtung der Achsenausrichtung des einzelnen Moleküls gezeigt werden. Unter 90° gibt es aus kinematischen Gründen keine Aufspaltung, s. Bild 6.4. Eine Betrachtung der Zeitskalen

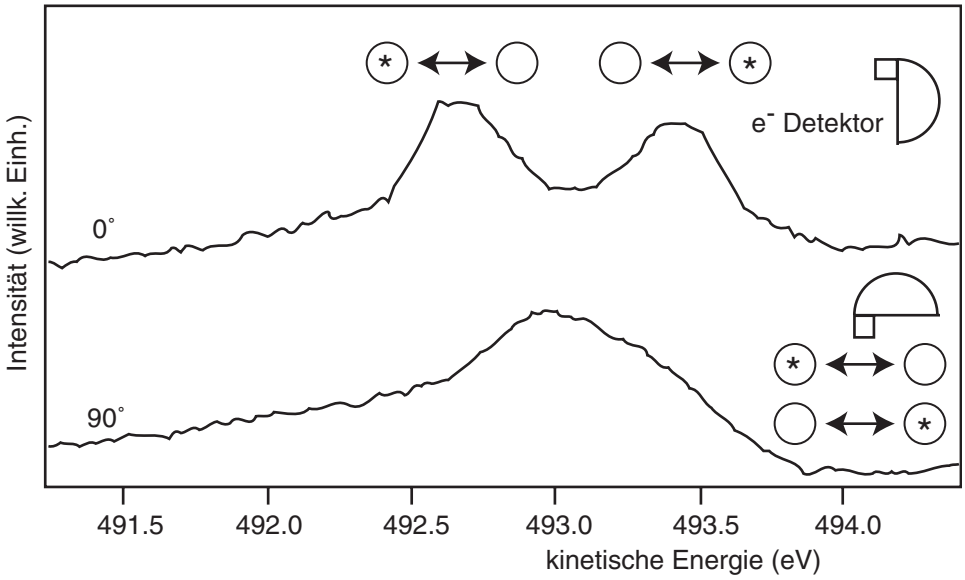


Abbildung 6.4: Kinetische Energie des auslaufenden Augerelektrons unter 0° und 90° zur Dissoziationsrichtung des O_2 Moleküls nach Björneholm *et al.* [48, 56].

des resonanten Augerzerfalls, ermittelt über den Auger resonanten Raman Effekt [49–52] und der Dissoziation mit dem *atomic clock model* [53] liefert bei der σ^* Resonanz des Sauerstoff-Moleküls vergleichbare Größenordnungen für die beiden konkurrierenden Prozesse. Die entscheidende Rolle für den Charakter der Elektronenemission spielt also der Zeitpunkt, zu dem sie stattfindet: Passiert sie vor der Dissoziation, so ist die Wellenfunktion des auslaufenden Elektrons durch einen verschränkten Zustand des Kernlochs in der Form $OO^* + O^*O$ [54] bestimmt. Findet sie dagegen nach der Dissoziation statt, so kommt die atomare Wellenfunktion eines einzelnen angeregten Sauerstoffatoms zur Geltung. Dabei wird durch den Impulsübertrag des Fragments an das Elektron die Verschränkung des 1s Lochzustands in Dissoziationsrichtung aufgehoben. Die Aufhebung der Verschränkung oder Delokalisierung des O1s Kernlochs äußerte sich in diesem Experiment in der Dopplerverschiebung. In senkrechter Richtung dagegen kollabiert die

Wellenfunktion erst durch den Messprozess im Detektor. Der Impulsübertrag vom Ion wirkt also wie eine Markierung auf das Elektron. Eine Abschätzung der Unschärferelation mit Δp als Impulsübertrag vom Ion auf das Elektron und Δx als Ausdehnung der auslaufenden Elektronenwelle zum Zeitpunkt des Impulsübertrags, also dem Abstand der Ionen, liefert Werte von $\Delta p \Delta x > \hbar$, die Verschränkung muss also aufgehoben sein. Die Doppleraufspaltung ist von der thermischen Dopplerverbreiterung von Linien zu unterscheiden. Bei letzterer wird durch die thermische Bewegung der Moleküle $\frac{1}{2}M\tilde{v}^2 = k_B T \simeq 0.03$ eV eine isotrope Linienverbreiterung von $\tilde{p} \cdot \tilde{v} \sim 10$ meV bewirkt. Die Elektronen-Dopplerverschiebung hingegen ist durch die Potentialdifferenz zwischen molekularem und atomarem Zustand von typischerweise $\Delta E \simeq 1 - 10$ eV gegeben, was mit $\frac{1}{2}m\tilde{v}_{Frag}^2/\mu = \Delta E$ zu Werten von $\tilde{p} \cdot \tilde{v}_{Frag} \sim 100 - 500$ meV in Bewegungsrichtung des emittierenden Ionenfragments führt. Hier sind M die Gesamtmasse des Moleküls, m die Masse des emittierenden Fragments, μ die reduzierte Masse des Moleküls, k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur des Gases, $\tilde{v}$ die Geschwindigkeit des Moleküls, $\tilde{v}_{Frag}$ die Geschwindigkeit des atomaren Fragments und $\tilde{p}$ der Impuls des Elektrons. Durch das Björneholmsche Experiment kann nicht mit Sicherheit gefolgert werden, dass es sich bei den Linien nicht auch um molekulare Linien mit geeignetem β-Parameter handeln könnte. Erst in der Koinzidenz mit dem Ion werden die molekularen Prozesse von den atomaren unterscheidbar: Wird die Anzahl koinzidenter Ereignisse zweidimensional gegen Ionenflugzeit und Elektronenenergie aufgetragen, so treten erstere als Linien konstanter Elektronenenergie, z.B. vertikale Linien, letztere als diagonale Linien auf.

6.2 Koinzidente Messung

Einen tieferen Einblick in die Verhältnisse liefert die koinzidente Messung von auslaufendem Elektron und positiv geladenem Ionenfragment. Wie ich zeigen werde, gibt dieses Experiment nicht nur Aufschluss über die Natur der atomaren Linien, sondern fördert auch noch zwei weitere, bis dato in der Elektronenspektroskopie der Gasphase nicht beobachtete physikalische Effekte zutage.
Durch die Koinzidenzmessung ist man nicht mehr auf die molekulare β-Verteilung der Dissoziation angewiesen, sondern erhält den Relativwinkel zwischen Dissoziation und Augeremission unmittelbar aus der Detektorgeometrie. Betrachten wir zunächst die koinzidenten Spektren von Elektronen mit allen, das heißt in jede Raumrichtung emittierten O^+-Ionen, s. Bild 6.5. Dann manifestiert sich die Dopplerverschiebung in der Diagonale in der Koinzidenzkarte. Die Ionenflugzeit entspricht im Wesentlichen dem Winkel zwischen detektiertem Ionenfragment und der Detektorachse, wobei die mini-

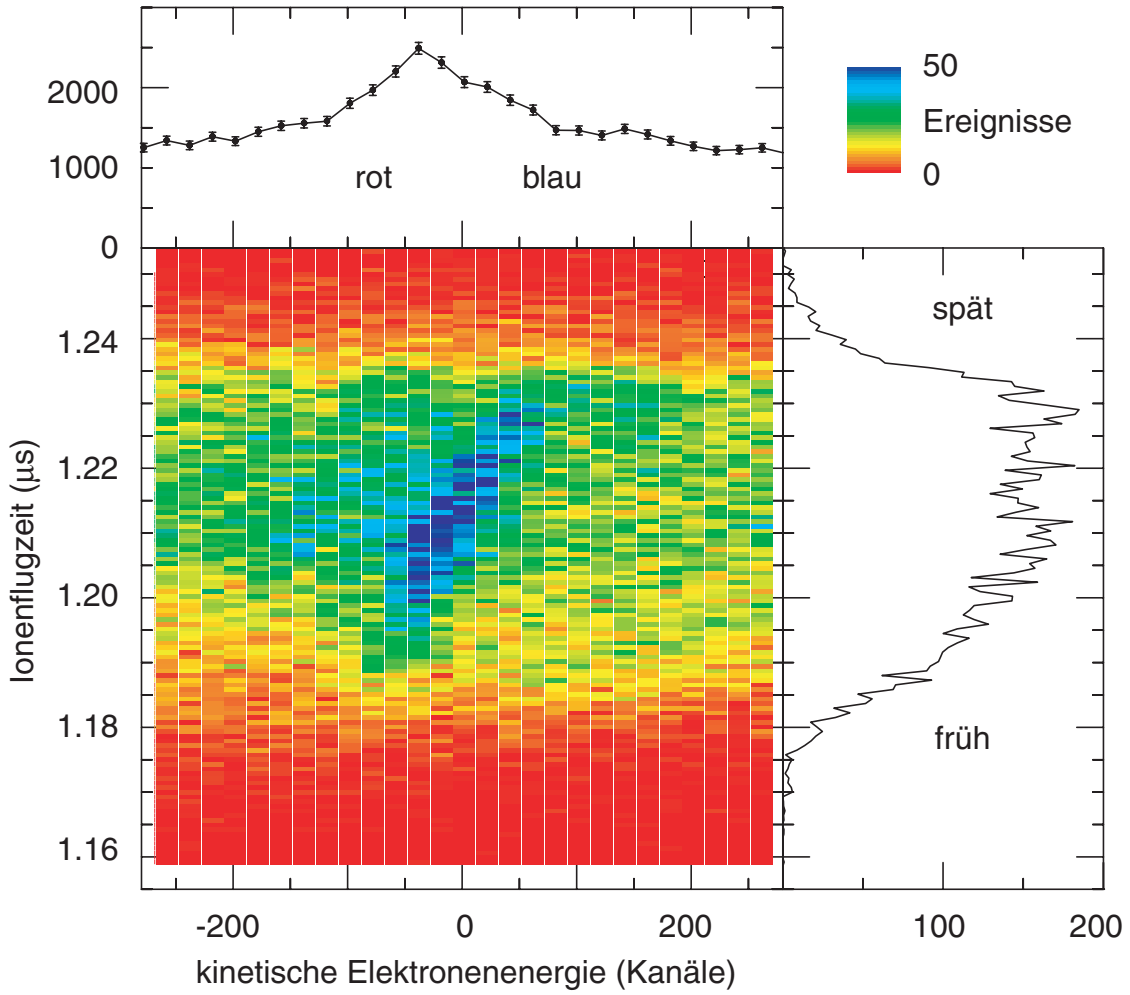


Abbildung 6.5: Dopplerverschiebung bei der koinzidenten Messung von Augerelekton und allen O^+-Ionen. Auf der x-Achse ist die Differenz der Laufzeiten auf den Anodendrähten in Kanälen (60 ps) aufgetragen. Auf der y-Achse steht die trajektorienkorrigierte Flugzeit der Ionen. Die zweidimensionale Karte beinhaltet alle – auch zufällige Koinzidenzen.

male Flugzeit mit der direkten Bewegung in den Ionendetektor, also 0°, die maximale Flugzeit mit einer Bewegung zunächst vom Detektor weg, also 180° und anschließender (durch den Abzugspuls bewirkter) Umkehr einhergeht. Der atomare Autoionisationsprozess ist bei dieser Linie offensichtlich der dominante Prozess. Das hohe Untergrundsignal im nicht-koinzidenten Elektronenspektrum lässt jedoch vermuten, dass dem Spektrum noch weitere Prozesse überlagert sind, insbesondere Zerfälle aus Rydberg Zuständen des Sauerstoffmoleküls [57, 58]. Die Rydberg Zustände, die bei der gewählten Photonenenergie zwangsläufig auch angeregt werden [59, 60], haben zwar

eine größere Lebensdauer, sind aber nicht so stark antibindend wie der $3\sigma_u^*$ Zustand; darum ist bei ihnen die Dissoziation wesentlich langsamer als die Autoionisation, und ein Impulsübertrag vom Atom findet nicht statt.
Durch die Selektion von ausschließlich einfach positiv geladenen Sauerstoffatomen im Ionenkanal ist sichergestellt, dass in den koinzidenten Spektren nur Ereignisse gezeigt werden, die eine Dissoziation des Moleküls involvieren. Das einfach geladene Sauerstoffmolekül scheidet als Endzustand aus, und somit erscheint auch im Elektronenspektrum kein mit diesem Endzustand verbundener molekularer Prozess. Molekulare Prozesse, die so intensiv sind, dass sie nicht im Untergrund verschwinden, sollten in der Koinzidenzkarte als senkrechte Linien erscheinen, da bei ihnen die Elektronenemission vor der Dissoziation stattfindet und die Elektronen keine zusätzliche Geschwindigkeitskomponente erhalten können. Ein solcher Prozess lässt sich bei höheren kinetischen Energien (um Kanalnummer +130) erkennen. Er ist allerdings nicht stark genug ausgeprägt, auch in der Koinzidenzkarte zu erscheinen, sondern wird lediglich als Linie in den integrierten Elektronenspektren sichtbar und hat in Koinzidenz mit frühen und mit späten Ionen ungefähr die gleiche Intensität.
Aus der Ankunftsposition der Ionen auf der Anode lässt sich zusammen mit der Flugzeit der Impulsvektor der Ionen zum Zeitpunkt der Elektronenemission rekonstruieren. Auf diese Weise lassen sich Bereiche gleichen Relativwinkels zwischen Elektron und dissoziierendem Ion selektieren und individuell analysieren. Die Winkelkonventionen sind in Bild 6.6 dargelegt. Aufgrund geringer Statistik wurde dabei über größere Winkelbereiche aufsummiert. Bild 6.7 stellt verschiedene Selektionsbereiche und die zugehörigen Koinzidenzkarten dar. Die Abhängigkeit der Dopplerverschiebung vom Relativwinkel zwischen Elektron und Ionenfragment wird deutlich. Die Effekte können auch quantifiziert werden. Bild 6.8 zeigt eine Selektion solcher Ereignisse, bei denen die beteiligten Teilchen parallel, bzw. antiparallel laufen. Neben der Koinzidenzkarte sind auch die aufsummierten Elektronen- und Ionenspektren, sowie die individuell für jeweils frühe und späte Ionen aufsummierten Elektronenspektren dargestellt. Aufgrund geringer Statistik wurde ein Winkelbereich von $\alpha = 0°$ bis $45°$ für die frühen Ionen und $\alpha = 135°$ bis $180°$ für die späten Ionen gewählt. In den jeweils zu frühen und zu späten Ionen koinzidenten Elektronenspektren manifestieren sich folgende Linien:

- A: Blauverschobene Elektronen, koinzident mit späten Ionen.
- B: Rotverschobene Elektronen, koinzident mit frühen Ionen.
- A*: Bei der Elektronenenergie der blauverschobenen Linie A, koinzident mit frühen Ionen.

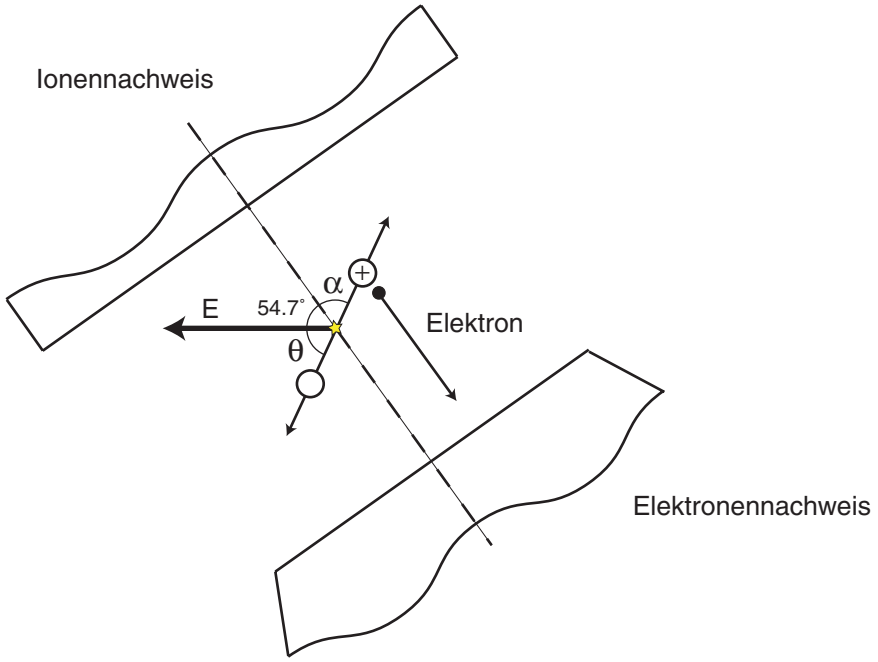


Abbildung 6.6: Zur Definition des Relativwinkels α: α bezeichnet den Winkel zwischen dem ursprünglichen Impuls des nachgewiesenen Fragments und der Spektrometerachse. $\alpha = 0$ entspricht den schnellsten (frühesten) Ionen, $\alpha = 180°$ entspricht den langsamsten (spätesten) Ionen. Selektion eines Winkelbereichs von z.B. 0-45° bedeutet also die Erfassung aller frühen Ionen, die innerhalb eines Kegels um die Spektrometerachse mit einem Öffnungswinkel von 90° emittiert werden. In der Darstellung weist die Synchrotronstrahlung in die Papierebene, die Papierebene ist die Dipolebene. Elektronen- und Ionendetektor sind stirnseitig zueinander in der Dipolebene angebracht und um 54.7° gegenüber dem $\mathcal{E}$-Feldvektor der Synchrotronstrahlung geneigt. Die Ausrichtung der Achsen der angeregten O_2 Moleküle relativ zum $\mathcal{E}$-Feldvektor wird durch $(1+\beta P_2(\cos\theta))$, im Text „molekulare β Verteilung“ genannt, beschrieben.

- B*: Bei der Elektronenenergie der rotverschobenen Linie B, koinzident mit späten Ionen.
- C: Bei kleineren Elektronenenergien und späten Ionen.
- m: Bei der gleichen Elektronenenergie wie die molekulare Linie im Summenspektrum

Die Prozesse werden schematisch nochmal in Bild 6.9 dargestellt. A und B sind analog zu Bild 6.5 die blau- bzw. rotverschobenen Hauptlinien. Die Linie C kann leicht erklärt

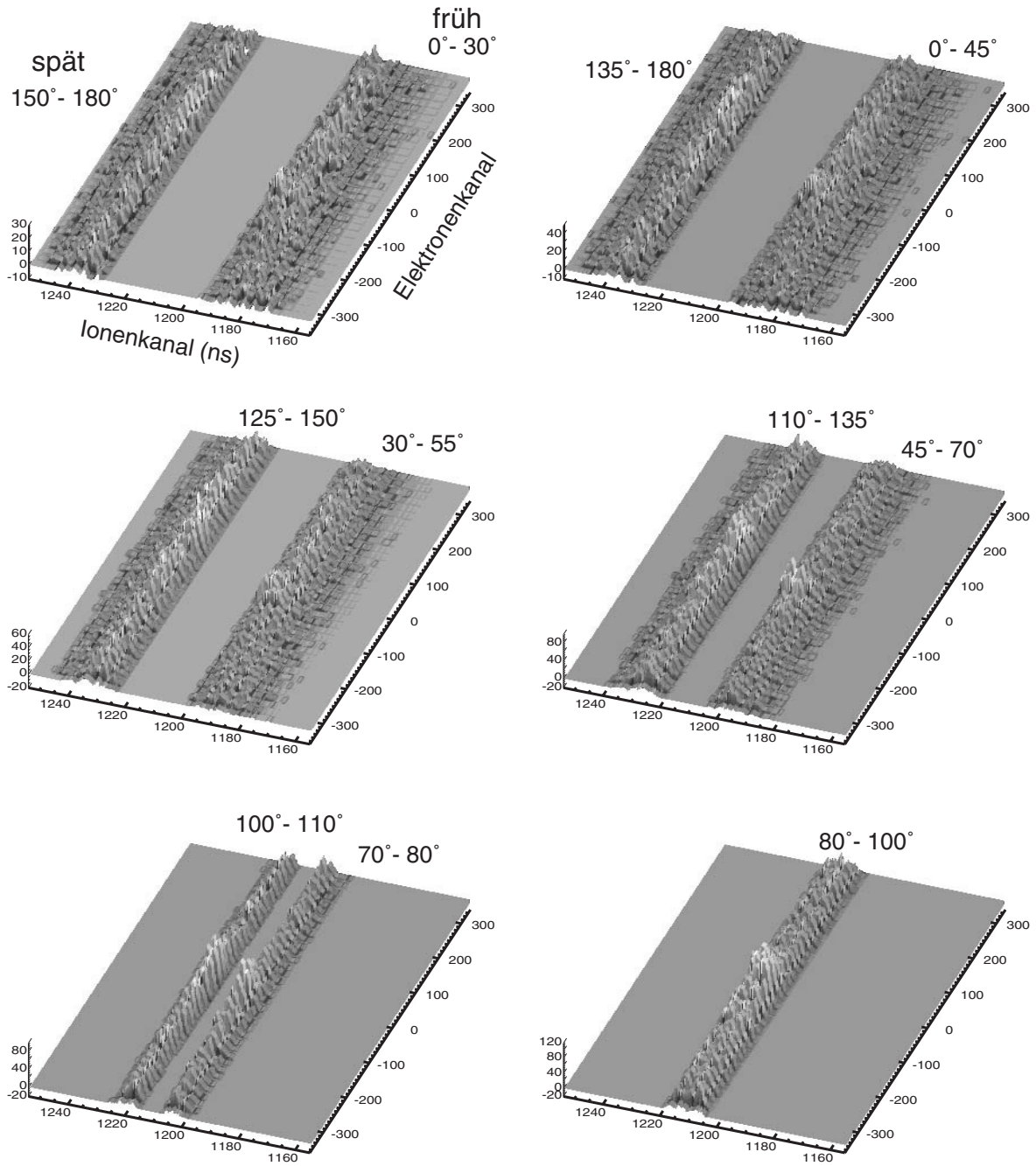


Abbildung 6.7: Elektron-Ion Koinzidenzkarten bei verschiedenen Ionenwinkeln. Die Bereiche ohne Signal zwischen frühen und späten Ionen wurden durch die Selektion unterdrückt. Man erkennt, dass Bereiche höchster Signalintensität infolge der Dopplerverschiebung aufeinander zuwandern und bei 90° zu einem verschmelzen.

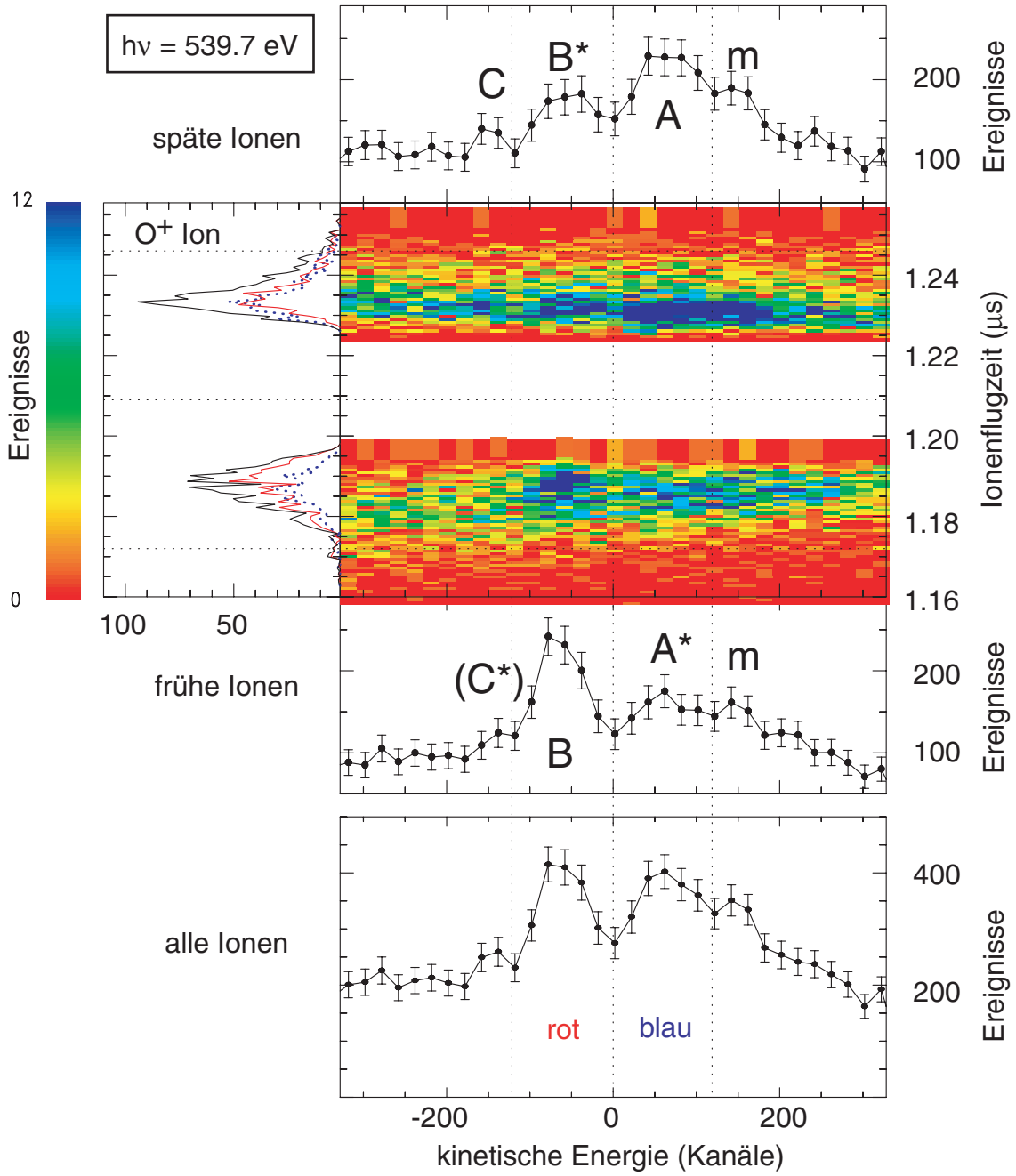


Abbildung 6.8: Selektion der parallel und antiparallel zu den Elektronen laufenden Ionenfragmente. Der Selektionsbereich betrug hier 0-45° im frühen und 135°-180° im späten Ionenkanal. Die Lücke im Ionenkanal kommt durch die Selektion zustande. Die Fehlerbalken ergeben sich als Summe der statistischen Beiträge von echten und zufälligen Koinzidenzen.

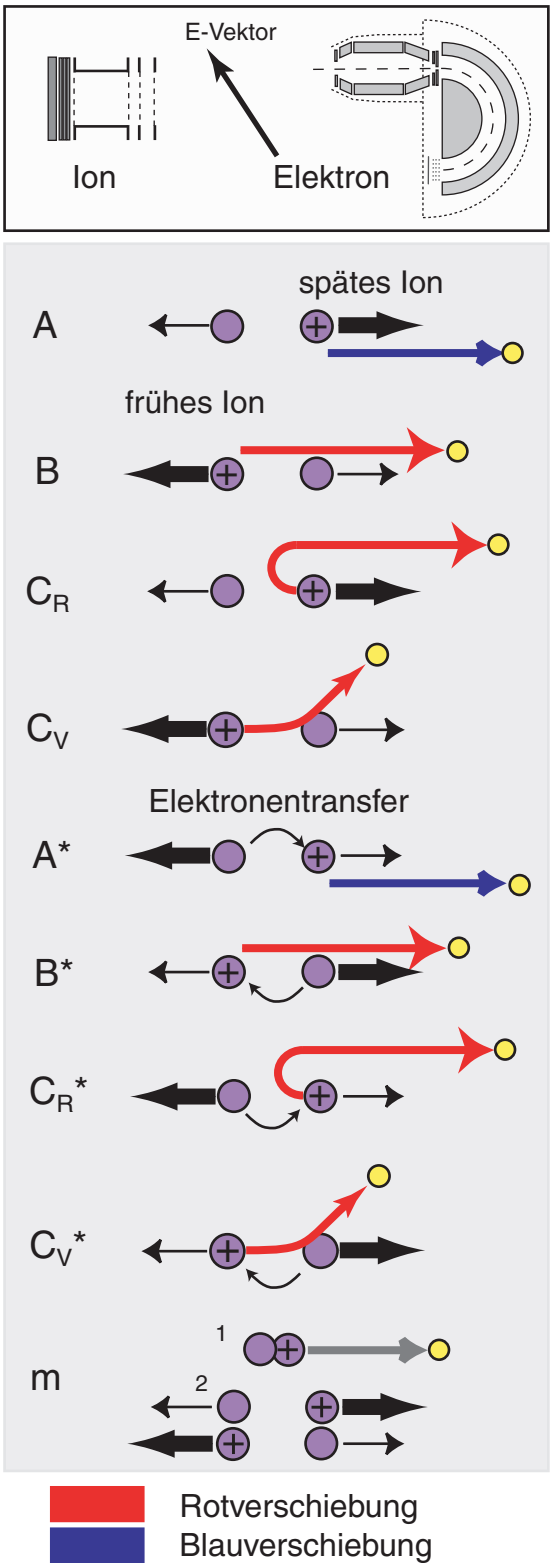


Abbildung 6.9: Schematische Darstellung der Prozesse, die zum koinzidenten Spektrum beitragen: A) Emitter und Elektron laufen in die gleiche Richtung, das Elektron ist blauverschoben; B) Emitter und Elektron laufen in entgegengesetzte Richtungen, das Elektron ist rotverschoben; C_R) Ein entgegengesetzt zum Emitter auslaufendes Elektron wird am neutralen Fragment zurückgestreut; C_V) Ein entgegengesetzt zum Emitter auslaufendes Elektron wird am neutralen Fragment vorwärts gestreut; A*-C*) wie A-C mit zusätzlichem Elektronentransfer vom neutralen zum positiv geladenen Fragment, nicht der Emitter, sondern das transferierende Fragment wird nachgewiesen; m) molekularer Prozess, die Dissoziation findet erst nach der Augeremission statt. Der Elektronendetektor befindet sich auf der rechten Seite, der Ionendetektor auf der linken. Die breiten Pfeile markieren das nachgewiesene Ion. Wenn sie nach links zeigen landen die Ionen im frühen Ionenkanal, zeigen sie nach rechts, so landen die Ionen, nach Richtungsumkehr durch den Abzugspuls, im späten Ionenkanal.

werden: Es handelt sich um eine Rückstreuung des rotverschobenen, in das dissoziierende Molekül hineinlaufenden Elektrons. Dieser Effekt kann klassisch als elastischer Stoß des Elektrons am anderen Fragment verstanden werden, s. Bild 6.10. Rückgestreute Elektronen erfahren die dreifache Dopplerverschiebung der rotverschobenen

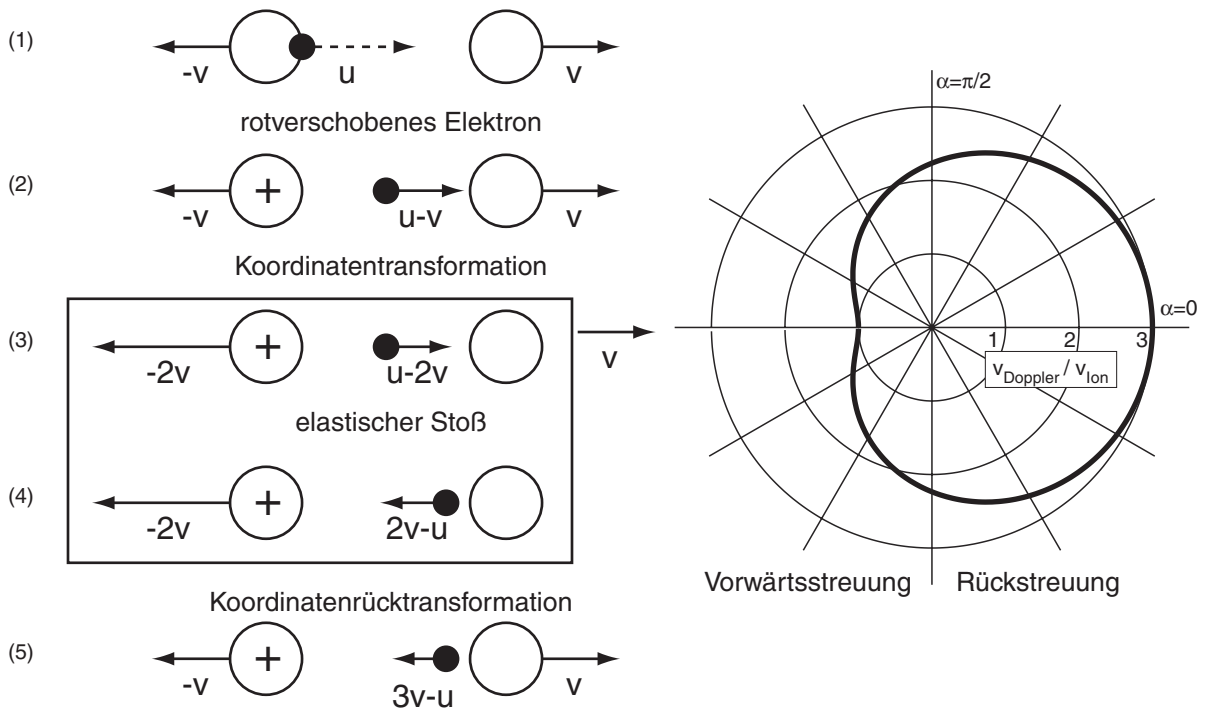


Abbildung 6.10: Zur Dopplerverschiebung des rückgestreuten Elektrons beim Sauerstoff: (1) Die gleichschweren Fragmente bewegen sich mit der Geschwindigkeit -v, bzw. v auseinander. Das linke Fragment emittiert ein resonantes Augerelektron mit der Geschwindigkeit u in seinem Ruhesystem. (2) Das emittierende Fragment ist nun positiv geladen, das Elektron bewegt sich im Laborsystem mit der Geschwindigkeit u-v nach rechts. (3) Im Ruhesystem des anderen Fragments beträgt diese Geschwindigkeit u-2v. (4) Das Elektron führt am rechten Fragment einen elastischen Stoß aus und erfährt in dessen Ruhesystem aufgrund der großen Kernmasse näherungsweise eine Vorzeichenumkehr seiner Geschwindigkeit. (5) Die Rücktransformation ergibt die Endgeschwindigkeit des rückgestreuten Elektrons. Sie beträgt das dreifache der Ionengeschwindigkeit. In der Vorwärtsstreurichtung werden Streupeak und die rotverschobene Linie identisch. Im rechten Bild ist die Winkelabhängigkeit der klassisch zu erwartenden Dopplerverschiebung in Einheiten der Ionengeschwindigkeit dargestellt. Dabei wurde ein elastischer Stoß vorausgesetzt und die Masse des Elektrons gegenüber dem Stoßpartner vernachlässigt.

Elektronen, treten aber koinzident zu den späten Ionen auf. Für die blauverschobenen Elektronen ist ein Streueffekt nicht zu erwarten, da sie aus dem Molekül herauslaufen und somit keinen Stoßpartner haben. Es sei angemerkt, dass die Dopplerverschiebungen sehr viel kleiner als die Elektronenenergien sind und sich die Betrachtungen für Geschwindigkeiten in guter Näherung unmittelbar auf die Energieskala der Spektren übertragen lassen, denn es gilt mit v als Elektronen- und u als Ionengeschwindigkeit: $\Delta E = \frac{1}{2}m_e(v+u)^2 - \frac{1}{2}m_e v^2 = m_e vu + \frac{1}{2}m_e u^2 \sim u$ für $u \ll v$ Eine klassische Betrachtung der Winkelabhängigkeit der Geschwindigkeit des gestreuten Elektrons unter der Annahme, dass eine Streuung nur dann stattfindet, wenn das Elektron zunächst direkt unter 0° zum anderen Fragment hin emittiert wird, führt zu der Formel

$$|\mathrm{v}(\alpha)| = \sqrt{\mathrm{u}^2 - 4\mathrm{uv} + 5\mathrm{v}^2 - 2\mathrm{v}(\mathrm{u} - 2\mathrm{v})\cos\alpha}. \tag{6.1}$$

Diese Formel ist in Bild 6.10 (rechts) grafisch dargestellt. Der Winkel α entspricht hier gerade dem Ionenselektionswinkel. Neben den rückgestreuten Elektronen sollten auch vorwärtsgestreute im Spektrum erscheinen. Da letztere ihre Bewegungsrichtung nicht umkehren, sind sie koinzident mit den frühen Ionen zu erwarten und sollten für Selektionswinkel gegen 0° mit der rotverschobenen Elektronenlinie zur Deckung kommen, da Vorwärtsstreuung und Rotverschiebung identisch sind. Bei Annäherung des Selektionswinkels zu 90° werden analog zu Bild 6.10 (rechts) Vorwärts- und Rückwärtstreupeak identisch.

Die physikalischen Prozesse, die zum Auftreten der Linien A* und B* führen, sind aus dem Experiment am O_2 nicht unmittelbar ersichtlich. Zu ihrer Erklärung muss ein parallel zu dieser Arbeit durchgeführtes Experiment mit SF_6 herangezogen werden, das von Rainer Hentges *et al.* [61, 62] am BW3-Strahlrohr des HASYLAB in Hamburg mit dem selben Ionenspektrometer, aber TOF-Detektoren für den Elektronennachweis, durchgeführt wurde: Nach Anregung eines Fluor Innerschalen-Elektrons in ein antibindendes LUMO Orbital ($\mathrm{F}1s \rightarrow a^*_{1g}$) fragmentiert das SF_6 analog zum O_2-Molekül unter Emission eines resonanten Augerelektrons. Die Anregungsenergie beträgt für diesen Prozess 688 eV, die Energie des auslaufenden Elektrons 656.3 eV [63, 64]. Bild 6.11 (oben) zeigt die Koinzidenzkarte von Elektron und dem F^+-Ion. Auch hier sind die dopplerverschobenen, atomaren Augerlinien A und B zu erkennen. Das aufsummierte Elektronenspektrum weist jedoch einen Mangel an blauverschobenen Elektronen auf. Nun sollte die Bilanz der rotverschobenen Elektronen inklusive gestreuter Intensität und der blauverschobenen Elektronen ausgeglichen sein, da es für die Gesamtintensität in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung keine Rolle spielen darf, ob das Elektron in das dissoziierende Molekül hinein oder aus ihm heraus emittiert wird. Dieser scheinbare Widerspruch löst sich auf, wenn man die Intensität der übrigen Ionenfragmente $S^+, SF^+, SF_2^+, SF_3^+, SF_4^+, SF_5^+$ betrachtet. Das einzige Fragment mit nennenswerter Intensität im betreffenden Elektronenkanal ist das SF_2^+, s. Bild 6.11 (unten). Addiert man

diese zu der Intensität vom F^+-Fragment, so ergibt sich das erwartete symmetrische rot/blau-aufgespaltene Elektronenspektrum, s. Bild 6.11 (Mitte). Eine Erklärung für dieses Verhalten ist ein Elektronentransfer vom zunächst ungeladenen SF_5-Fragment zum F^+-Fragment. Bei der Fragmentation zerfällt das angeregte SF_6 in neutrales SF_5 und ein Fluoratom. Das Fluoratom befindet sich in einem angeregten Zustand und autoionisiert unter Emission eines Augerelektrons, um schließlich als positiv geladenes F^+-Ion nachgewiesen zu werden. Dass dieser Vorgang nicht mehr auf molekularer Ebene, sondern zwischen den auseinanderlaufenden Fragmenten stattfindet, ist durch die Rot- und Blauverschiebung der unter 0° emittierten Elektronen belegt. Aufgrund der hohen Elektronegativität des Fluors, bzw. der hohen Elektronenaffinität des F^+ kann selbst nach abgeschlossener Dissoziation ein Elektron aus dem SF_5-Fragment entfernt werden und das F^+-Fragment neutralisieren. Das SF_5^+ zerfällt in einer Kaskade unter Abgabe neutraler F_n Fragmente weiter bis zum SF_2^+, das nun anstelle des F^+ nachgewiesen wird. Die Emission weiterer Elektronen in diesem Kaskadenprozess kann ausgeschlossen werden, da dies die elektronische rot-blau Aufspaltung verwaschen würde, was aber nicht beobachtet wird.

Dieses Phänomen ist aus der Stoßphysik als *transfer ionization* bekannt. Dort wird die Wechselwirkung zwischen zwei aufeinandertreffenden Atomen, Ionen oder Molekülfragmenten durch den *Stoßparameter*, d.i. die minimale Entfernung der Stoßpartner, beschrieben. Solche Stöße sind im wesentlichen elastisch, da der unelastische Ladungstransfer aufgrund der geringen Masse des Elektrons im Vergleich zu den Kernen bei der Impulsbilanz vernachlässigt werden kann. Die gleiche Argumentation, die einen Ladungstransfer bei Stößen fordert, kann auch in unserem Fall angewendet werden. Der Unterschied ist, dass die beiden Partner nur einen „halben“ Stoß ausführen, da sie vorher als Molekül gebunden vorgelegen haben. Für den Mechanismus des Ladungstransfers ist also nur die Wechselwirkung vom Zeitpunkt $t = 0$ bis $t = +\infty$ zu betrachten, was aber infolge der Zeitumkehrsymmetrie von elastischen Stoßprozessen gleich der halben Wechselwirkung von $-\infty$ bis $+\infty$ ist. Als treibende Kraft für diesen Prozess kann die Polarisation der Elektronenhülle des ungeladenen durch das geladene Fragment betrachtet werden.

Die Verhältnisse im dissoziierenden Molekül ähneln in gewisser Weise denen in schwach gebundenen Edelgasclustern; dort können ebenfalls über interatomare Entfernungen Energie – wie beim ICD-Effekt [65, 66], oder Elektronen transferiert werden – wie beim postulierten ETMD-Effekt [67].

Der Vorgang des Ladungstransfers sollte auch im Falle des Sauerstoffmoleküls stattfinden, denn Sauerstoff hat eine ähnlich hohe Elektronegativität wie das Fluor. Auch hier dissoziiert das O_2-Molekül zunächst in zwei neutrale Sauerstoff Atome, wobei die elektronische Anregung infolge des Impulsübertrags an das auslaufende Elektron an

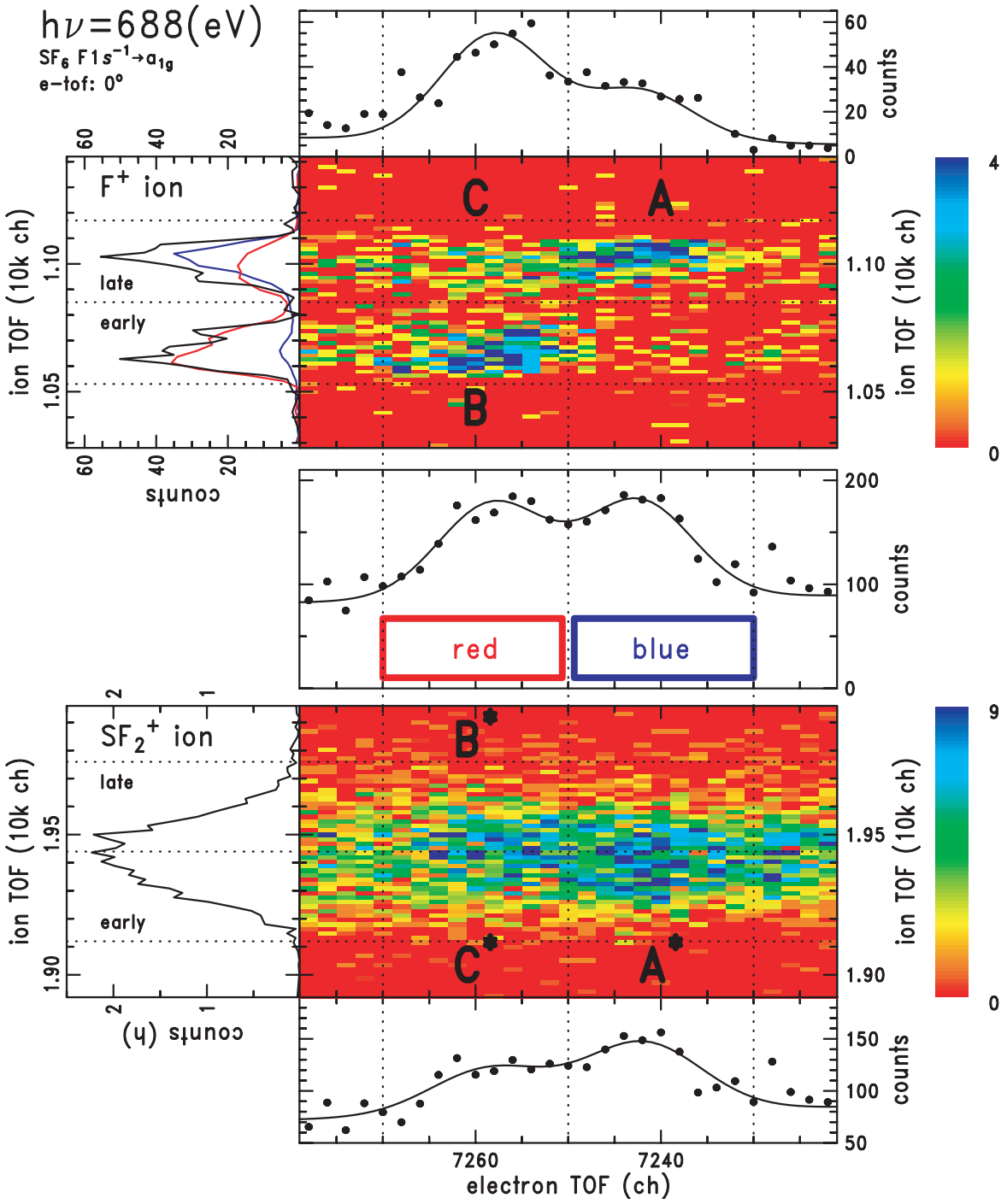


Abbildung 6.11: Fragmentation des SF_6 Moleküls nach Anregung mit 688 eV Photonen. In der oberen Koinzidenzkarte sind die zum F^+ in der unteren die zum SF_2^+ koinzidenten Augerelektronen dargestellt.

einem der beiden Fragmente lokalisiert. Das angeregte Fragment autoionisiert unter Emission des Augerelektrons und kann sich schließlich mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit durch Absorbtion eines Elektrons vom anderen Fragment neutralisieren.
Da es sich beim Sauerstoff nur um ein zweiatomiges Molekül handelt gibt es keinen alternativen Ionenkanal, in dem ein Ladungstransfer nachgewiesen werden könnte. Außerdem bewirkt die Spiegelsymmetrie ($D_{\infty h}$−Gruppe), dass auch der Prozess des Elektronentransfers spiegelsymmetrisch sein muss. Durch Ladungstransfer hervorgerufene Linien sollten sich im O_2-Spektrum also genau spiegelbildlich zu den dopplerverschobenen Hauptlinien befinden, wobei in der Koinzidenzkarte die Spiegelebene der 90° Selektion entspricht. Solche Linien können im Spektrum in Bild 6.8 identifiziert werden. In diesem Bild entsprechen die frühen Ionen der Selektion von 0 bis +45° und die späten der Selektion von 135° bis 180°.
Es ist anzumerken, dass die Experimente an O_2 und an SF_6 komplementär zueinander sind: Nur beim Sauerstoff ist der Streupeak in den Elektronenspektren als getrennte Linie sichtbar, da er aufgrund der Massenverhältnisse beim SF_6 weitgehend mit der rotverschobenen Hauptlinie zusammenfällt. Umgekehrt kann die Existenz eines Transferprozesses nur durch das SF_6 motiviert werden. Durch Selektion weiterer Winkelbereiche und Auswertung des Verhaltens der einzelnen Linien können die oben postulierten Prozesse (s. Bild 6.9) verifiziert werden. Bild 6.12 und 6.13 zeigen die Elektronenspektren für verschiedene Winkelbereiche und eine Anpassung des Modells an die Daten. Dabei wurden für den Fit folgende Annahmen gemacht:

- Alle Linien werden als gaußförmig angenommen.
- Für jedes Spektrum wurde ein konstanter Untergrund angesetzt.
- Es wurde eine unterschiedliche Nachweiseffizienz für frühe und späte Ionen zugelassen.
- Für alle Elektronenlinien wurde die gleiche mittlere Ausgangsenergie, d.h. Elektronenenergie ohne Dopplerverschiebung, angenommen.
- Der Betrag der Dopplerverschiebung für gleichsinnig mit dem Ion (blau) und in entgegengesetzte Richtung emittierte Elektronen (rot) gegenüber der mittleren Energie wurde proportional zum Cosinus eines mittleren Winkels des jeweiligen Selektionsbereichs festgesetzt. Daraus kann die wahre, durch die Ionengeschwindigkeit gegebene Dopplerverschiebung extrapoliert werden.
- Das Feature jenseits der blauverschobenen Elektronenlinie wurde als molekulare Linie mit geeignetem β-Parameter interpretiert.

- Der Ladungstransfer T wurde für alle Selektionen als konstant für die rot- und die blauverschobenen Linien angenommen: $A^* = A \cdot T_{blau}$ und $B^* = B \cdot T_{rot}$
- Rückwärts- und Vorwärtsstreupeak liegen gegenüber der mittleren Energie um einen aus Formel 6.1 gewonnenen Wert verschoben.
- Die Intensitäten von vorwärts- und rückwärtsgestreuten Elektronen gehen der rotverschobenen Linie verloren, denn nur ein in das Molekül hinein emittiertes Elektron kann am anderen Fragment gestreut werden; dasselbe gilt für die entsprechenden Transferlinien. Unter der Annahme, dass die Elektronenemission in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung symmetrisch sein muss, gilt für die Flächen, bzw. Amplituden der gemessenen Peaks die Gleichung $A = B + C$.
- Den unterschiedlich großen Selektionsbereichen wurde mit der Intensität und unterschiedlicher FWHM der Gaußfunktionen Rechnung getragen.

Der Fit wurde mit einer Random-Walk Methode durchgeführt, d.h. es wurden zunächst für alle freien Parameter Startwerte und Toleranzen vorgegeben. Aus den Startwerten wurden mit dem obigen Modell die zu erwartenden Spektren generiert. Als Gütekriterium wurde die quadratische Abweichung zwischen Modell und Daten verwendet. In beliebig vielen weiteren Schritten wurden die Startwerte zufällig innerhalb des Toleranzbereichs variiert. Die Fits liefern für die mittlere Energie des ohne Dopplerverschiebung auslaufenden Augerelektron einen Wert von 493 eV. Die maximale, einfache Dopplerverschiebung, extrapoliert auf die Emission unter 0° und 180° ergibt sich zu 266 meV. Für die Lage des Rückstreupeaks ergeben sich Werte vom -2.4 − -2.8 fachen der Dopplerverschiebung bezüglich der mittleren Energie. Somit können die klassisch zu erwartenden Verschiebungen des Rückstreupeaks – mit Ausnahme der 70°-80° Selektion – bestätigt werden.
Für den Ladungstransfer der rotverschobenen Elektronen wurde ein Wert von ca. 30% ermittelt, d.h. rund ein Drittel der in Richtung des Partnerfragments emittierten Augerelektronen sind von einem solchen Ladungstransfer begleitet. Für die in die andere Richtung emittierten Augerelektronen ergibt sich ein ähnlicher Wert. Diese Werte sind allerdings als qualitativ anzusehen, da die Fits nur schwach konvergierten. Es fehlt auch eine Theorie, mit der derartige Stoßphänomene berechnet werden könnten. Der molekulare Peak ist bei der Vorwärts/Rückwärts Selektion am stärksten ausgeprägt und verliert mit zunehmendem Winkel zur Molekülachse an Intensität. Bei senkrechter Emission konnte die molekulare Linie vernachlässigt werden, was als Folge des molekularen β-Parameters anzusehen ist.
Dies beendet die Betrachtung der am O_2 erzielten Ergebnisse. Es konnte durch Aufnahme von koinzidenten Elektron-Ion Spektren mit Auflösung des Ionenimpulses gezeigt

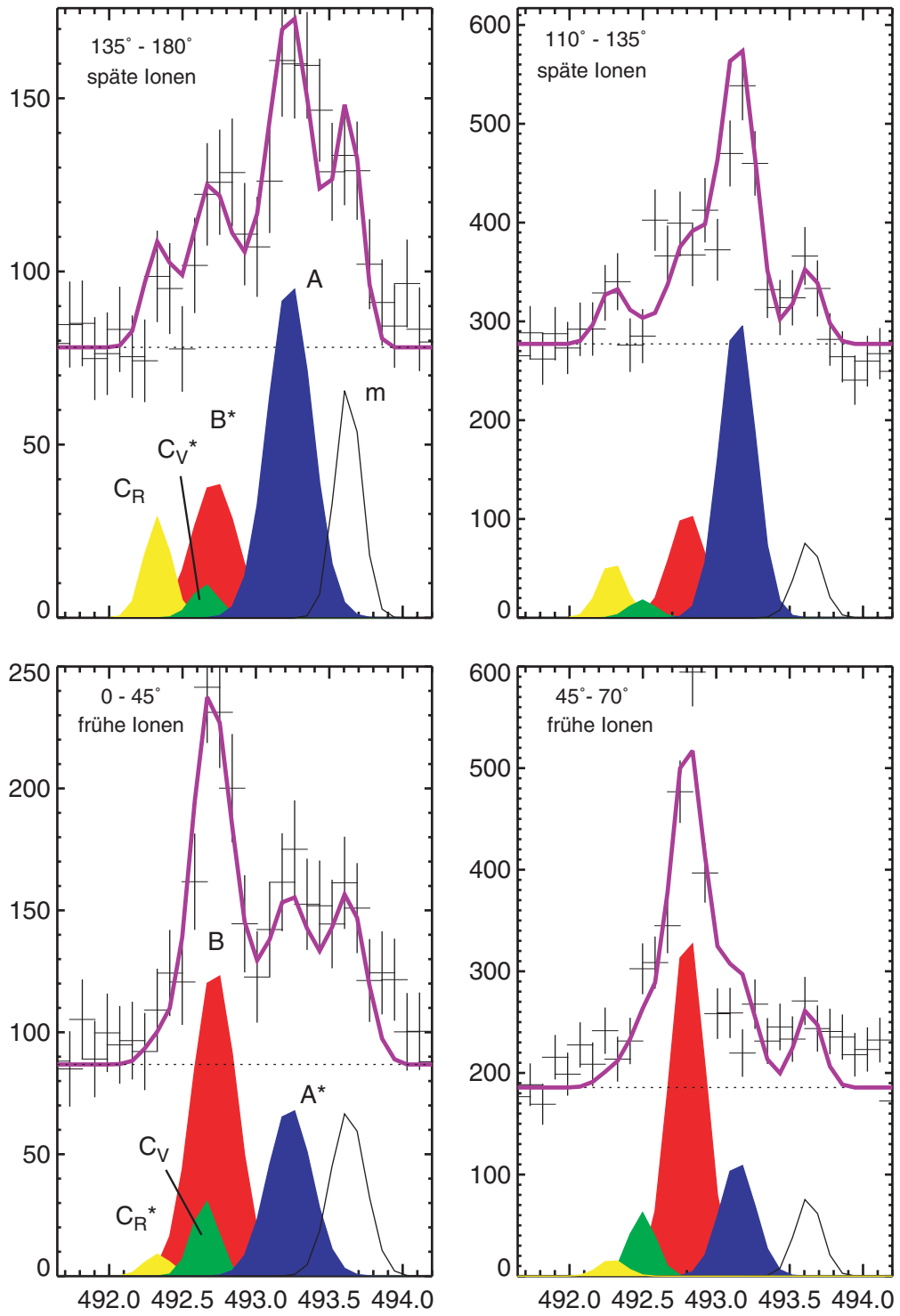


Abbildung 6.12: Fit der selektierten Winkelbereiche (1)

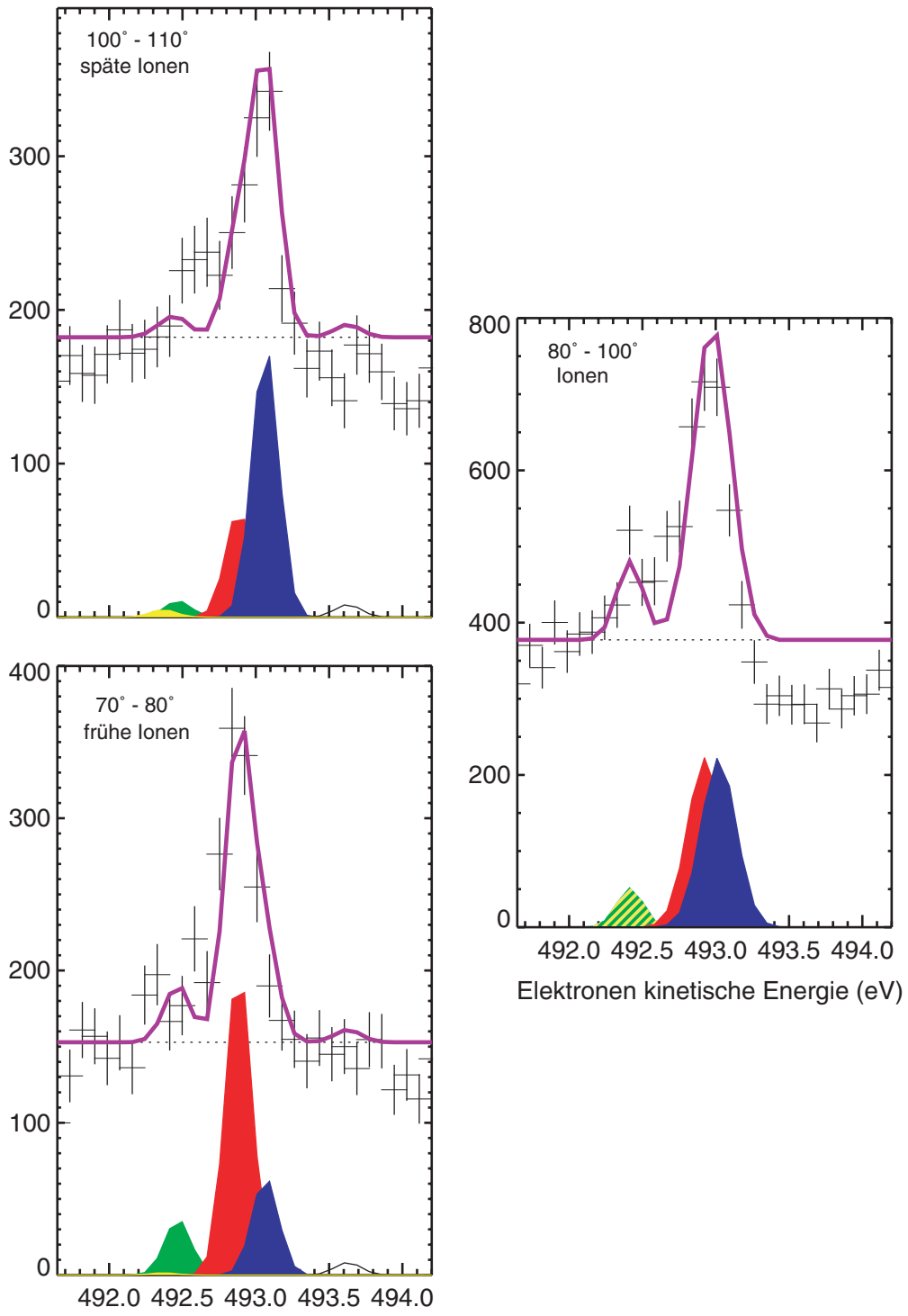


Abbildung 6.13: Fit der selektierten Winkelbereiche (2)

werden, dass die O1$s \rightarrow 3\sigma^*$ Anregung teilweise zu einer sehr schnellen Neutraldissoziation führt, der ein atomarer Auger-Zerfall folgt. Dies bestätigte die Interpretation einer Messung des reinen Elektronenspektrums von Björneholm *et al.* . Es konnte weiterhin erstmals gezeigt werden, dass bei diesem Dissoziationprozess auch über beachtliche Entfernungen noch ein Ladungsaustausch zwischen den beiden Fragmenten stattfinden kann. Auf zukünftige Perspektiven solcher Messungen wird im Kapitel Ausblick noch eingegangen.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Durch den Einbau einer Delayline-Anode in einen hemisphärischen Elektronenanalysator wurde eine Basisapparatur für hochauflösende Elektronenkoinzidenzexperimente aufgebaut. Diese Apparatur wurde im Hinblick auf unterschiedliche Flugzeiten von Elektronentrajektorien gleicher Energie, aber verschiedenen Eintrittswinkels, in die Hemisphäre charakterisiert, und ihre Eignung für Koinzidenzexperimente wurde demonstriert. Für solche Experimente wurde eine kugelförmige Vakuumkammer zur Positionierung mehrerer Spektrometer unter beliebigen Winkeln angefertigt und zum einen mit zwei Prototypen von Elektronen-Flugzeitspektrometern, zum anderen mit einem Ionen-Flugzeitspektrometer bestückt und in Betrieb genommen. Mit diesen neuen instrumentellen Möglichkeiten wurden zwei physikalische Fragestellungen bearbeitet:
Bei den Elektron-Elektron Koinzidenzmessungen konnte erstmals das Augerspektrum des N_2O in die Beiträge einer Ionisierung des zentralen, bzw. des terminalen Stickstoffatoms zerlegt werden. Die Anforderungen an die Energieauflösung des primären Kanals der Photoelektronen waren aufgrund der chemischen Verschiebung der Photolinien von 4 eV relativ gering. Mit einem identischem Aufbau ließen sich ohne weiteres Auflösungen bis unter 1 eV realisieren. Somit könnte auch bei anderen Molekülen mit mehreren inäquivalenten Zentren gleicher Kernladungszahl das Augerspektrum auf diese Weise untersucht werden. Ein Kandidat wäre z.B. Ameisensäure (HCOOH) mit einer chemischen Verschiebung der O 1s Linien von 1.7 eV. Weitere interessante Fragestellungen wären z.B. ein Vergleich von Photo-Augerelektronenkoinzidenzen an einem im Zwischenzustand gebundenen und einem im Zwischenzustand dissoziativen System. Beispiele sind die C 1s Ionisation von CO und die F 1s Ionisation von CF_4. Der C K-VV Auger-Zerfall von CO war in der Vergangenheit häufig ein Prüfstein für die Implementierung neuer theoretischer Methoden zur Beschreibung molekularer Auger-Spektren. Daher gibt es für dieses System genaue Beschreibungen der Endzustände,

ihrer Energien, Gleichgewichtsabstände und Schwingungsfrequenzen, in der Literatur. Durch die aufzunehmenden Koinzidenzspektren wäre es erstmals möglich, diese Vorhersagen Zustand für Zustand, und nicht nur summarisch als über alle Zwischenzustände gemitteltes Profil, zu überprüfen. Ein weiterer interessanter Punkt bei der Untersuchung des CO ist die Frage, ob es einen Einfluss der C 1s Shape-Resonanz auch auf das Auger-Spektrum gibt. Da sich auf der Shape-Resonanz die Besetzung der Schwingungszustände im CO^+ Kation ändert, sollte dies im Auger-Spektrum nachweisbar sein. Interessanter ist jedoch, dass eines der Bilder, das zur Erklärung von Shape-Resonanzen verwendet wird, das eines virtuellen Zwischenzustands ist, aus dem das Elektron in das Photoionisationskontinuum tunnelt. Dieses Bild ist erkennbar mit einer längeren Dauer des Photoionisationsprozesses verknüpft und es wäre zu prüfen, ob dies vielleicht dazu führt, dass im Ausgangszustand für den Auger-Zerfall andere Bereiche der Potentialkurve erreicht werden.

Bei der Untersuchung resonanter Auger-Spektren haben sich die spektakulärsten Effekte aus der Kerndynamik während des Zerfalls für Systeme mit einem dissoziativen Zwischenzustand gezeigt. Für diesen Punkt sind insbesondere Ergebnisse von der Untersuchung der CF_4 F 1s Photoelektronenlinie und ihres Zerfalls zu erwarten. Die Photoelektronenlinie hat ein stark dissoziativ verbreitertes, strukturloses Profil. Es wäre sehr interessant, zu untersuchen, ob bestimmte Teile dieses Profils dem Zerfall in bestimmte Teile des Auger-Spektrums entsprechen.

Für solche weiter gehenden Messungen molekularer Photoelektron-Auger-Elektron Koinzidenzen müsste die Apparatur, insbesondere die Nachweiseffizienz der Delayline-Anode, noch verbessert werden. Dies kann beispielsweise durch die Verwendung eines Dreifach-MCP-Stacks geschehen. Auch könnte die Elektronenakzeptanz der TOFs durch einen breiteren Eintrittsspalt auf Kosten der Auflösung vergrößert werden.

In der nächsten Erweiterung der Apparatur könnte die Kugelkammer dann mit weiteren TOF-Spektrometern bestückt werden. Die Konzeption der Kammer erlaubt dies fast unter beliebiger Orientierung. So könnten o.g. Prozesse auch in ihrer Winkelabhängigkeit vom $\mathcal{E}$-Vektor des anregenden Lichts untersucht werden. Daraus könnten z.B. Aussagen über den Einfluss von Nicht-Dipoltermen bei der Wechselwirkung des Lichts mit den im Molekül gebundenen Elektronen getroffen werden.

Unter bestimmten Betriebsbedingungen, bei sehr hoher Passenergie und kleinem Eintrittsspalt wird die Gesamtflugzeit eines Elektrons in der Hemisphäre kleiner als der Bunchabstand im Speicherring. Damit könnten die Elektronenflugzeiten in den TOF-Spektrometern mit einer Genauigkeit bestimmt werden, die allein durch die zeitliche Länge eines Elektronenpakets im Speicherring, typischerweise 20 ps, gegeben ist.

Bei den Elektron-Ion Koinzidenzen wurde der dissoziative, resonante Augerzerfall des Sauerstoff Moleküls nach der O 1$s \rightarrow \sigma^*$ Anregung beobachtet. Die dargestellten Er-

gebnisse weisen noch statistische Fehler auf und sind daher teilweise von qualitativer Natur. Es wäre wünschenswert, auch quantitative Aussagen treffen zu können. So könnte zum Beispiel die Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeit des Elektronentransfers vom Winkel des auslaufenden Elektrons bestimmt werden, um die Mechanismen dieses Prozesses genauer zu verstehen.
Der Ladungstransfer stellt eine Verbindung zum Gebiet der Stoßphysik her, da die treibende Kraft der Impulsaustausch zwischen den beiden Fragmenten zu sein scheint. Die Wechselwirkung geschieht über die Polarisation des ungeladenen Fragments durch das positiv geladene. Hier wäre es von großem Interesse, den Elektronentransfer auch in anderen Molekülen nachzuweisen. Hierfür kommen Moleküle mit einem stark antibindenden LUMO-Orbital in Frage, bei denen die Zeitskala der Dissoziation in der Größenordnung des resonanten Augerzerfalls liegt. Moleküle mit stark elektronegativen Atomen habe solche Eigenschaften, z.B. Ozon (O_3), Tetrafluorkohlenstoff (CF_4) oder Bortrifluorid (BF_3).
Der Stoßvorgang des emittierten Augerelektrons am anderen Fragment birgt ebenfalls Potenzial für interessante Experimente: Man könnte das Elektron praktisch als eine Sonde einsetzen, mit der das andere Fragment abgetastet wird. So könnte man das Verhalten des Streupeaks bei einem Detuning der Photonenenergien über die Breite der σ^* Resonanz beobachten und die Dynamik der Dissoziation zeitlich verfolgen.
Man könnte auch versuchen, den dissoziativen Zerfall auf geeignete molekulare Adsorbatsysteme in der Oberflächenphysik anzuwenden. Die Ausrichtung von Adsorbaten auf einer Oberfläche kann mit Photoelektronendiffraktion (PED) sehr gut charakterisiert werden. Mit Elektron-Ion Koinzidenzen könnte nun der Zerfall eines solchen Adsorbats nach Einwirkung von Strahlung oder durch Temperaturerhöhung beobachtet werden. Aus Ionensignal und der Dopplerverschiebung des Elektronensignals, sowie des Streupeaks könnte auf die Mechanismen des Zerfalls zurückgeschlossen werden.
Auch blieb aufgrund mangelnder Statistik eine interessante Frage ungeklärt: Unter 90° Emissionswinkel zwischen den dissoziierenden Ionen und dem auslaufenden Elektron wurde aufgrund der Ununterscheidbarkeit des K-Schalen Lochzustands bezüglich dem einen oder dem anderen Fragment, bzw. der Aufspaltung der beiden $1s$ Orbitale in *gerade* und *ungerade* Orbitale, in dieser Richtung ein Interferenzmuster für die resonanten Augerelektronen postuliert. Mit dem gleichen Argument könnte man auch erwarten, dass der Streupeak in dieser Richtung verschwindet, da die beiden möglichen Pfade für das gestreute Elektron sich gegenseitig auslöschen.
Um dieses quantenmechanische Phänomen zweifelsfrei zu verifizieren oder zu falsifizieren ist eine engere Selektion der Ionenflugrichtungen – und damit eine höhere Ereigniszahl – notwendig. Neben der oben erwähnten Vergrößerung der Nachweiseffizienz könnte dies durch eine Änderung der Messgeometrie erreicht werden: Bei Ausrichtung

der Detektorachse parallel zum Dipolvektor der anregenden Strahlung wäre infolge des elektronischen β-Parameters ein mehrfaches der Elektronenintensität zu erwarten.
Die Experimente am Sauerstoffmolekül stellen auch eine interessante Perspektive für Untersuchungen mit der Strahlung von Freie-Elektronen-Lasern dar: Eine denkbare Anwendung wäre hier ein Zwei-Photonen-Experiment an Molekülen, wobei mit dem ersten Photon der dissoziative Zustand erzeugt wird, und dann mit dem zweiten Photon anderer Energie in einem der Fragmente ein Photoelektron erzeugt wird, das in seinem Streuverhalten am anderen Fragment beobachtet wird. Durch Einstellen der Verzögerung zwischen den beiden Photonen könnte der Prozess über den gesamten Ablauf der Dissoziation, also bei unterschiedlichen Abständen der Fragmente aufgezeichnet werden. Ein solches Experiment wäre eine Verfeinerung des Sauerstoff-Dissoziationsexperiments, das ohne FEL-Strahlung durchgeführt wurde.
Abschließend lässt sich sagen, dass die Stärke der aufgebauten Apparatur darin liegt, dass sie die Möglichkeit bietet, wie mit einem Vergrößerungsglas auf interessante Energiebereiche von Elektron-Elektron oder Elektron-Ion Korrelationen zu schauen, die mit anderen Methoden nicht oder weniger gut zugänglich sind.

Kapitel 8

Anhang

8.1 Einfaches Kompensationsverfahren

Der Vorgang der Magnetfeldkompensation mit Helmholtzspulen kann entweder mit Geduld und Fingerspitzengefühl oder durch folgendes Verfahren betrieben werden:

1. Alle Spulenströme auf 0 A, Messung der Spannungen U_{0x}, U_{0y} und U_{0z} an der Förstersonde

2. Strom des ersten Spulenpaars auf 1 A, die beiden anderen bleiben bei 0 A, Messung der Spannungen U_{1x}, U_{1y} und U_{1z}

3. Verfahre wie oben mit dem zweiten und dritten Paar und erhalte 6 weitere Spannungswerte

4. Löse das Gleichungssystem:

$$\begin{pmatrix} U_{1x} - U_{0x} & U_{1y} - U_{0y} & U_{1z} - U_{0z} \\ U_{2x} - U_{0x} & U_{2y} - U_{0y} & U_{2z} - U_{0z} \\ U_{3x} - U_{0x} & U_{3y} - U_{0y} & U_{3z} - U_{0z} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_1 \\ I_2 \\ I_3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} U_{0x} \\ U_{0y} \\ U_{0z} \end{pmatrix} = 0$$

5. Stelle die Werte I_1, I_2 und I_3 in Ampère an den jeweiligen Spulen ein.

8.2 Orbitale des Distickstoffoxids

Nr.	Konfiguration	ΔI (eV)	N_T	N_C
1	$[2\pi, 2\pi]^3\Sigma^-$	37.5	0	0
2	$[1\pi, 2\pi]^3\Delta$	38.1	0	0
3	$[1\pi, 2\pi]^3\Sigma^+$	38.1	0	0
4	$[1\pi, 2\pi]^1\Sigma^-$	38.1	0	0
5	$[2\pi, 2\pi]^1\Delta$	38.4	35	0
6	$[7\sigma, 2\pi]^3\Pi$	38.9	5	0
7	$[2\pi, 2\pi]^1\Sigma^+$	39.2	10	0
8	$[7\sigma, 2\pi]^1\Pi$	40.1	52	2
9	$[6\sigma, 7\sigma]^3\Sigma^+$	42.8	0	0
10	$[6\sigma, 2\pi]^3\Pi$	43.8	4	0
11	$[7\sigma, 1\pi]^3\Pi$	45	4	0
12	$[1\pi, 2\pi]^1\Delta$	45	0	0
13	$[7\sigma, 1\pi]^1\Pi$	45.8	37	31
14	$[1\pi, 2\pi]^1\Delta$	45.9	50	11
15	$[7\sigma, 7\sigma]^1\Sigma^+$	45.9	30	4
16	$[6\sigma, 2\pi]^1\Pi$	46.1	21	1
17	$[1\pi, 2\pi]^1\Sigma^+$	46.7	15	3
18	$[1\pi, 1\pi]^3\Sigma^-$	48	0	0
19	$[1\pi, 1\pi]^1\Delta$	48.6	18	100
20	$[6\sigma, 1\pi]^3\Pi$	48.7	3	5
21	$[1\pi, 1\pi]^1\Sigma^+$	49.1	5	30
22	$[6\sigma, 1\pi]^1\Pi$	50.2	15	22
23	$[7\sigma, 6\sigma]^1\Sigma^+$	53	27	4
24	$[6\sigma, 6\sigma]^1\Sigma^+$	53.6	7	4

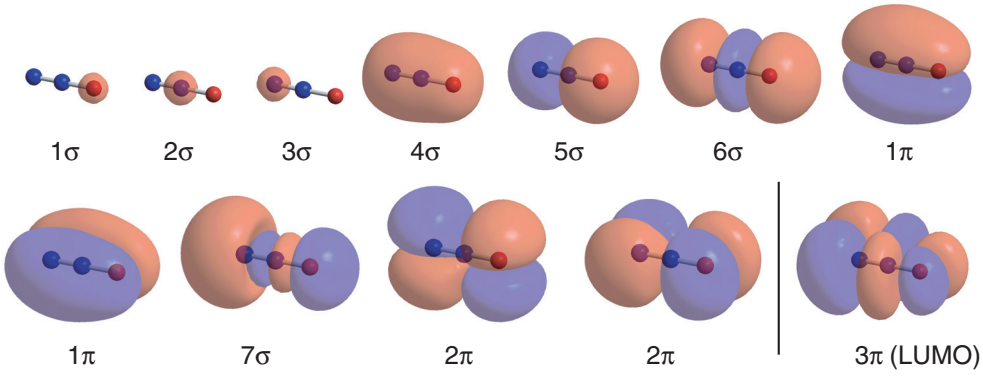


Tabelle 8.1: Zweiloch-Endzustände aus äußeren Valenzorbitalen, energetischer Abstand zur Schwelle und relative Besetzungswahrscheinlichkeit nach Larkins[38]. Die Molekülorbitale des N_2O wurden mit RHF-Theorie und einem 6-311G Basissatz durch Gaussian98 [68] ausgerechnet.

Literaturverzeichnis

[1] H. Hertz. Wien. Ann. **31**, 983 (1887).

[2] W. Hallwachs. Annalen der Physik **33**, 301 (1888).

[3] A. Einstein. Annalen der Physik **17**, 132 (1905).

[4] T. Koopmans. Physica **1**, 104–113 (1933).

[5] J. Viefhaus, G. Snell, R. Hentges, M. Wiedenhöft, F. Heiser, O. Geßner und U. Becker. Phys. Rev. Lett. **80**, 1618–1621 (1998).

[6] J. Schwinger. Phys. Rev. **75**, 1912 (1949).

[7] H. Wiedemann. *Synchrotron Radiation*. (Springer Verlag, 2003).

[8] P. Kuske. private communication.

[9] P. Baltzer, L. Karlsson und B. Wannberg. Phys. Rev. A **46**, 315 (1992).

[10] P. Baltzer, M. Larsson, L. Karlsson, B. Wannberg und M. Carlsson Göthe. Phys. Rev. A **46**, 5545 (1992).

[11] P. Baltzer, L. Karlsson, M. Lundqvist und B. Wannberg. Rev. Sci. Instrum. **64**, 2179 (1993).

[12] N. Mårtensson, P. Baltzer, P.A. Brühwiler, J.-O. Forsell, A. Nilsson, A. Stenborg und B. Wannberg. J. Electr. Spectr. **70**, 117–128 (1994).

[13] I. Ali, R. Dörner, O. Jagutzki, S. Nuttgens, V. Mergel, L. Spielberger, K. Khayyat, T. Vogt, H. Brauning, K. Ullmann, R. Moshammer, J. Ullrich, S. Hagmann, K.-O. Groeneveld, C. Cocke und H. Schmidt-Böcking. Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Res. Sec. B **149**, 490–500 (1999).

[14] O. Geßner. *Untersuchung der Photoionisationsdynamik räumlich orientierter Moleküle in der Gasphase*. Doktorarbeit, TU-Berlin, 2002.

[15] W.C. Wiley und I.H. McLaren. Rev. Sci. Instrum. **26**, 1150 (1955).

[16] M. Völkel und W. Sandner. J. Phys. E: Sc. Instr. **16**, 456–462 (1983).

[17] R.E. Imhof, A. Adams und G.C. King. J. Phys. E: Sc. Instr. **9**, 138–142 (1976).

[18] W. Mehlhorn und D. Stalherm. Zeitschrift für Physik **217**, 294–303 (1968).

[19] D. Ridder, J. Dieringer und N. Stolterfoht. J. Phys. B **9**, L307 (1976).

[20] A.W. Kay, F.J. Garcia de Abajo, S.-H. Yang, E. Arenholz, B.S. Mun, N. Mannella, Z. Hussain, M.A. Van Hove und C.S. Fadley. Physical Review B **63**, 115119 (2001).

[21] A. Oelsner, O. Schmidt, M. Schicketanz, M. Klais, G. Schönhense, V. Mergel, O. Jagutzki und H. Schmidt-Böcking. Rev. Sci. Instrum. **72**, 3968 (2001).

[22] L. Végh und J.H. Macek. Phys. Rev. B **50**, 4031–4035 (1994).

[23] U. Hergenhahn, O. Kugeler, A. Rüdel, E.E. Rennie und A.M. Bradshaw. J. Phys. Chem. A **105**, 5704–5708 (2001).

[24] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P.F. Héden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L.O. Werme, R. Manne und Y. Baer. *ESCA applied to free molecules*. (North-Holland, Amsterdam, 1969).

[25] P.S. Bagus und H.F. Schaefer III. J. Chem. Phys. **56**, 224–226 (1972).

[26] C.T. Chen, Y. Ma und F. Sette. Phys. Rev. A **40**, R6737–R6740 (1989).

[27] B. Langer. *Zur Energieabhängigkeit von Photoelektronensatelliten*. Doktorarbeit.

[28] M. Schmidbauer, A.L.D. Kilcoyne, K.J. Randall, J. Feldhaus, A.M. Bradshaw, M. Braunstein und V. McKoy. J. Chem. Phys. **94**, 5299–5305 (1991).

[29] A. Rüdel, U. Hergenhahn, K. Maier, E.E. Rennie, O. Kugeler, J. Viefhaus, P. Lin, R.R. Lucchese und A.M. Bradshaw. Phys. Rev. Lett. **??**, ?? (2003).

[30] G.R. Wight und C.E. Brion. J. Electr. Spectr. **3**, 191–205 (1974).

[31] Y. Ma, C.T. Chen, G. Meigs, K. Randall und F. Sette. Physical Review A **44**, 1848–1858 (1991).

[32] P.M. Dehmer, J.L. Dehmer und W.A. Chupka. J. Chem. Phys **73**, 126–133 (1980).

[33] C. Miron, M. Simon, P. Morin, S. Nanbu, N. Kosugi, S.L. Sorensen, A. Naves de Brito, M.N. Piancastelli, O. Björneholm, R. Feifel, M. Bässler und S. Svensson. J. Chem. Phys **115**, 864–869 (2001).

[34] A. Kivimäki, B. Kempgens, K. Maier, H.M. Köppe, M.N. Piancastelli, M. Neeb und A.M. Bradshaw. Phys. Rev. Lett. **79**, 998 (1997).

[35] T. Shimanouchi. *Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidated Volume I.* (National Bureau of Standards, 1972).

[36] M.Y. Kuchiev und S.A. Sheinerman. J. Phys. B **18**, L551–L556 (1985).

[37] J.A. Connor, I.H. Hillier, J. Kendrick, M. Barber und A. Barrie. J. Chem. Phys. **64**, 3325 (1976).

[38] F.P. Larkins. J. Chem. Phys. **86**, 3239 (1987).

[39] K. Lee, S. Hulbert, P. Kuiper, D. Ji und D.M. Hanson. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A **347**, 446–452 (1994).

[40] F.P. Larkins, W. Eberhardt, I.-W. Lyo, R. Murphy und E.W. Plummer. J. Chem. Phys. ´**88**, 2948–2955 (1988).

[41] R. Fink. J. Electr. Spectr. **76**, 295–300 (1995).

[42] L. Ferrand-Tanaka, M. Simon, R. Thissen, M. Lavolée und P. Morin. Rev. Sci. Instr. **67**, 358–364 (1996).

[43] S.-Y. Chen, C.-I Ma, D.M. Hanson, K. Lee und D.Y. Kim. J. Electr. Spectr. **93**, 61–79 (1998).

[44] A. Kivimäki, B. Kempgens, M.N. Piancastelli, M. Neeb, K. Maier, A. Rüdel, U. Hergenhahn und A.M. Bradshaw. J. Electr. Spectr. **93**, 81–88 (1998).

[45] S.J. Schaphorst, C.D. Caldwell, M.O. Krause und J. Jiménez-Meir. Chem. Phys. Lett. **213**, 315–320 (1993).

[46] C.D. Caldwell, S.J. Schaphorst, M.O. Krause und J. Jiménez-Mier. J. Electr. Spectr. **67**, 243–259 (1994).

[47] M. Coreno, M. de Simone, K.C. Prince, R. Richter, M. Vondràcek, L. Avaldi und R. Camilloni. Chem. Phys. Lett. **306**, 269–274 (1999).

[48] O. Björneholm, M. Bässler, A. Ausmees, I. Hjelte, R. Feifel, H. Wang, C. Miron, M.N. Piancastelli und S. Svensson. Phys. Rev. Lett. **84**, 2826 (2000).

[49] M. Neeb, J.E. Rubensson, M. Biermann und W. Eberhardt. Phys. Rev. Lett. **71**, 3091–3094 (1993).

[50] Z.W. Gortel und D. Menzel. Phys. Rev. A **58**, 5 (1998).

[51] E. Pahl, H.-D. Meyer und L.S. Cederbaum. Z. Phys. D **38**, 215–232 (1996).

[52] E. Pahl, L.S. Cederbaum, H.-D. Meyer und F. Tarantelli. Phys. Rev. Lett. **80**, 1865–1868 (1998).

[53] Ar. Naves de Brito, Al. Naves des Brito, O. Björneholm, J. Soares de Neto, A. Bueno Machado, S. Svensson, A. Ausmees, S.J. Osborne, L.J. Sæthre, H. Aksela, O.-P. Sairanen, A. Kivimäki, E. Nõmmiste und S. Aksela. J. Mol. Struct. **394**, 135–145 (1997).

[54] P. Glans, K. Gunnelin, P. Skytt, J.-H. Gue, N. Wassdahl, J. Nordgren, H. Ågren, F. Kh. Gel'mukhanov, T. Warwick und E. Rotenberg. Phys. Rev. Lett. **76**, 2448–2451 (1996).

[55] A. Menzel, B. Langer, J. Viefhaus, S.B. Whitfield und U. Becker. Chem. Phys. Lett. **258**, 265–270 (1996).

[56] A. Baev, F. Gel'mukhanov, P. Sałek, H. Ågren, K. Ueda, A. de Fanis, K. Okada und S. Sorensen. Phys. Rev. A **66**, 022509 (2002).

[57] A. Yagishita, E. Shigemasa und N. Kosugi. Phys. Rev. Lett. **72**, 3961–3964 (1994).

[58] M.N. Piancastelli, A. Kivimäki, V. Carravetta, I. Cacelli, R. Cimiraglia, C. Angeli, H. Wang, M. Coreno, M. de Simone G. Turri und K.C. Prince. Phys. Rev. Lett. **88**, 243002 (2002).

[59] A.P. Hitchcock und C.E. Brion. J. Electr. Spectr. **18**, 1–21 (1974).

[60] A. Gerwer, C. Asaro, B. V. McKoy und P.W. Langhoff. J. Chem. Phys. **72**, 713–727 (a).

[61] R. Hentges, O. Kugeler, G. Prümper, D. Rolles, S. Marburger, T. Lischke, U. Hergenhahn und U. Becker. Doppler-induced core-hole localization in SF_6 and O_2. ICESS Conference Uppsala, 2003.

[62] O. Kugeler, R. Hentges, G. Prümper, U. Hergenhahn, S. Marburger, J. Viefhaus, D. Rolles und U. Becker. Doppler Splitting and Intramolecular Scattering inDissociating SF_6 and O_2. Gordon Research Conference, Oxford, 2003.

[63] M. Kitajima, K. Ueda, A. De Fanis, T. Furuta, H. Shindo, H. Tanaka, K. Okada, R. Feifel, S.L. Sorensen, F. Gel'mukhanov, A. Baev und H. Ågren. Phys. Rev. Lett. *submitted*, ? (2003).

[64] S. Svensson, L. Karlsson, N. Mårtenson, P. Baltzer und B. Wannberg. J. Electr. Spectr. **50**, C1–C7 (1990).

[65] S. Marburger, O. Kugeler, U. Hergenhahn und T. Möller. Phys. Rev. Lett. **90**, 203401 (2003).

[66] L.S. Cederbaum, J. Zobeley und F. Tarantelli. Phys. Rev. Lett. **79**, 4778 (1997).

[67] J. Zobeley, R. Santra und L.S. Cederbaum. J. Chem. Phys. **115**, 5076–5088 (2001).

[68] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, Jr. J.A. Montgomery, R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, und J.A. Pople. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (1998).

Abbildungsverzeichnis

2.1 Dipolstrahlung 14
2.2 Bessy II 15
2.3 Wiggler/Undulator 16
2.4 Strahlrohr U49/2-PGM1 18
2.5 Kugelkammer 19
2.6 SES200 22
2.7 Delayline-Anode – schematisch 24
2.8 Messprinzip der Delayline-Anode 25
2.9 Delayline-Anode 26
2.10 Justierung der TOFs 28
2.11 TOFs - hintere Sektion 29
2.12 MCP-Halterung TOFs 30
2.13 Simulation der TOFs 31
2.14 Elektron-Elektron Koinzidenzmessung 33
2.15 Messaufbau für Elektron-Elektron Koinzidenzen 34
2.16 Ionenspektrometer 36
2.17 Experiment Elektron-Ion Koinzidenzen 37
2.18 Messschema Elektron-Ion Koinzidenzen 39
2.19 Magnetfeldabschirmung 40

2.20 Kugelkammer, Detektor und Helmholtzspulen 41

3.1 Hemisphären 46

3.2 Rechnung: Trajektorien 51

3.3 Flugzeit in Abhängigkeit vom Eintrittswinkel 53

4.1 Anodenbild 56

4.2 Flugzeitverbreiterung 57

4.3 Energieauflösung: Vergleich der Anoden 58

4.4 Ereignishistogramm 59

4.5 Flugzeitverbreiterung gegen Elektronenenergie 60

4.6 Flugzeitverbreiterung in nicht-dispersiver Richtung 61

5.1 N_2O Struktur 63

5.2 N_2 Absorbtionsspektrum 65

5.3 N_2O N1s Photoelektronenspektrum 67

5.4 N_2O Vibrationen 68

5.5 N_2O N_T 1s und N_C 1s Photoelektronenspektrum 69

5.6 N_2O N_T 1s und N_C 1s Photoelektronenspektrum 70

5.7 N_2O O1s Photoelektronenspektrum 71

5.8 N_2O Augerspektrum 72

5.9 N_2O N1s TOF-Spektrum 73

5.10 N_2O Anodenpattern der Augerelektronen 74

5.11 N_2O Photo–Augerelektronen-Koinzidenzspektrum 75

5.12 N_2O koinzidente Augerspektren 76

5.13 N_2O resonanter Augerzerfall 79

6.1 Elektronenschema des Sauerstoffmoleküls 82

6.2 Resonanter Augerzerfall des O_2 82

6.3 Atomarer und molekularer resonanter Augerzerfall 83
6.4 Dopplerverschiebung nach Björneholm *et al.* 84
6.5 O_2 Augerelektron-Ion Koinzidenzen 86
6.6 Zur Orientierung der Fragmente 88
6.7 O_2 Elektron-Ion Koinzidenzen 89
6.8 Vorwärts-rückwärts Selektion 90
6.9 Prozesse beim dissoziativen Zerfall des O_2-Moleküls 91
6.10 Dopplerverschiebung, klassisch 92
6.11 Fragmentation des SF_6 95
6.12 Fit der selektierten Elektronenspektren (1) 98
6.13 Fit der selektierten Elektronenspektren (2) 99

Verwendete Abkürzungen und Akronyme

BESSY	Berliner Elektronenspeicherring–Gesellschaft für Synchrotronstrahlung mbH
HASYLAB	Hamburger Synchrotronstrahlungslabor
TOF	Time-of-flight Kurzbezeichnung für ein Flugzeitspektrometer
ZEKE	Zero kinetic energy
CI	configuration interaction
PCI	post collision interaction
CFD	constant fraction discriminator
DLL	dynamic link library
FIFO	first-in first-out
ICD	interatomic coupling decay
ETMD	electron-transfer mediated decay
SGM/PGM	spherical/planar grating monchromator
LUMO/HOMO	lowest unoccupied / highest occupied molecular orbital

Lebenslauf

Name:	Oliver Kugeler, geboren am 3.3.1970 in Aachen
Eltern:	Doris Kugeler, geb. Temper
	Dr. Manfred Kugeler
1976–1980	Grundschule in Jülich
1980–1989	Gymnasium Zitadelle Jülich, Abitur
WS 1989/90	Beginn des Physikstudiums an der
	Rheinisch-Westfälisch Technischen Hochschule Aachen
1992	Vordiplom in Physik
1997	Diplom an der RWTH-Aachen
1997-1999	Research Assistant am
	National High Magnetic Field Laboratory, Tallahassee, USA
Seit Mai 1999	Wissenschaftliche Hilfskraft mit Abschluss
	am Fritz–Haber–Institut der Max–Planck–Gesellschaft
	in der Arbeitsgruppe von
	Dr. U. Hergenhahn und Prof. A.M. Bradshaw