Photoionisationsspektroskopie schwerverdampfbarer 5d-Elemente nach Innerschalenanregung mit Synchrotronstrahlung

Diplomarbeit von

Markus Feldt

betreut durch die
Arbeitsgruppe

Prof. Dr. Peter Zimmermann

Institut für Strahlungs- und Kernphysik
Technische Universität Berlin

August 1994

There is a theory which states that if ever anyone discovers exactly what the universe is for and why it is here, it will instantly disappear and be replaced by something even more bizarre and inexplicable.
DOUGLAS ADAMS

Manchmal scheint es so, als wäre es nicht nur das Universum als ganzes, welches sich auf der Stelle unendlich verkomplizieren würde, wenn man hinter seinen Sinn käme. Es sieht dann vielmehr so aus, als würde jede kleine physikalische - und auch sonstige - Fragestellung in dem Augenblick wo man sie geklärt glaubt, boshafterweise eine Unzahl an neuen Problemen aufwerfen.
Auch im Verlauf der Erstellung dieser Arbeit trat dieses Phänomen deutlich zutage. Aus scheinbar harmlosen Bestimmungen von Ionisationswirkungsquerschnitten, die vorher schon mehrfach in Simulationsrechnungen bestimmt worden waren, wurde, als wir sie endlich hatten, unvorhergesehen ein komplexes Puzzle das noch immer seiner Lösung harrt.
Andererseits würde ja Physik sonst auch keinen Spaß machen, vermutlichen wären sogar die meisten Physiker in kürzester Zeit arbeitslos. Von dieser Seite betrachtet wäre es also auch durchaus von Vorteil, wenn das Universum in dem Augenblick, da die Weltformel gefunden wird, kollabierte und etwas gänzlich neues, deutlich komplizierteres, entstünde.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Abriß

In dieser Arbeit werden Experimente zur Photoionisationsspektroskopie beschrieben, die an Rhenium und Iridium durchgeführt wurden. Die Ionen wurden mit Hilfe der Flugzeitspektroskopie getrennt und so die partiellen Ionisationswirkungsquerschnitte ermittelt.

Es werden der experimentelle Aufbau, einschließlich der Technik der Atomstrahlerzeugung beschrieben, die Durchführung der Messungen und das Auswerteverfahren.

Einführungen in die Theorie der Photionisation und der Autoionisation, sowie zwei wichtige Näherungsverfahren zur Berechnung von Vielteilcheneffekten, die zeitabhängige lokale Dichteapproximation und das Hartree-Fock-Verfahren, werden dargestellt.

Auf der Basis dieser beiden Verfahren wurden Rechnungen mit Zangwill und Libermanns Programm DAVID ((R)TDLDA), und, von M. Martins, mit Cowans Programm (Hartree-Fock) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Rechnungen werden mit den experimentell gewonnenen Daten diskutierend verglichen.

Kapitel 1

Viele Geräte – Der Experimentelle Aufbau

In diesem Kapitel soll zunächst der experimentelle Aufbau erläutert werden, der für die Durchführung der später beschriebenen Versuche verwendet wurde. Im wesentlichen besteht dieser Aufbau aus vier Teilen:

- Einem Flugzeitspektrometer (TOF = **T**ime-**O**f-**F**light Spectrometer), dem Herzstück des Aufbaus. Es dient zur Trennung der diversen, durch Photoionisation erzeugten Ionensorten, und ermöglicht so die Ermittlung der partiellen Wirkungsquerschnitte für die einzelnen Ionisationsprozesse.
- Einem Atomstrahlofen, der zur Erzeugung der benötigten Atome dient, an denen die Untersuchung der Photoionisationsprozesse vorgenommen werden soll.
- Dem Berliner Elektronenspeicherring BESSY mit Beamline und Monochromator, dem weitaus größten Teil des gesamten Versuchsaufbaus. Sie dienen hier jedoch nur zur Bereitstellung der monochromatischen Synchrotronstrahlung, mit der die Atome bestrahlt werden, um eine Photoionisation hervorzurufen.
- Der Meßelektronik, sie versorgt das Flugzeitspektrometer mit einer Zeitbasis und entsprechenden Spannungspulsen und wandelt die vom TOF gelieferten Signale in eine auswertbare Form um.

Diese vier Teile sollen nun im einzelnen genauer beschrieben werden. Der Leser, der mit derartigen Komponenten bereits vertraut ist, kann somit das gesamte Kapitel überspringen und sich gleich der Durchführung in Kapitel 2 zuwenden.

1.1 Das Flugzeitspektrometer

1.1.1 Aufbau des TOF

Bei dem eingesetzten TOF handelt es sich um einen Aufbau nach Wiley & McLaren [WLa55]. Dieser zeichnet sich durch einen einfachen Aufbau, gutes Auflösungsvermögen und einfache Handhabung aus, da er verschiedene Ionensorten automatisch auf den Detektor fokussiert. Fokussieren bedeutet in diesem Fall, Ionen mit unterschiedlichem Startort auf der Achse des TOF so zu fokussieren, daß sie alle, so sie von der gleichen Sorte sind, gleichzeitig auf den Detektor treffen. Man nennt dies eindimensionale Ortsfokussierung.

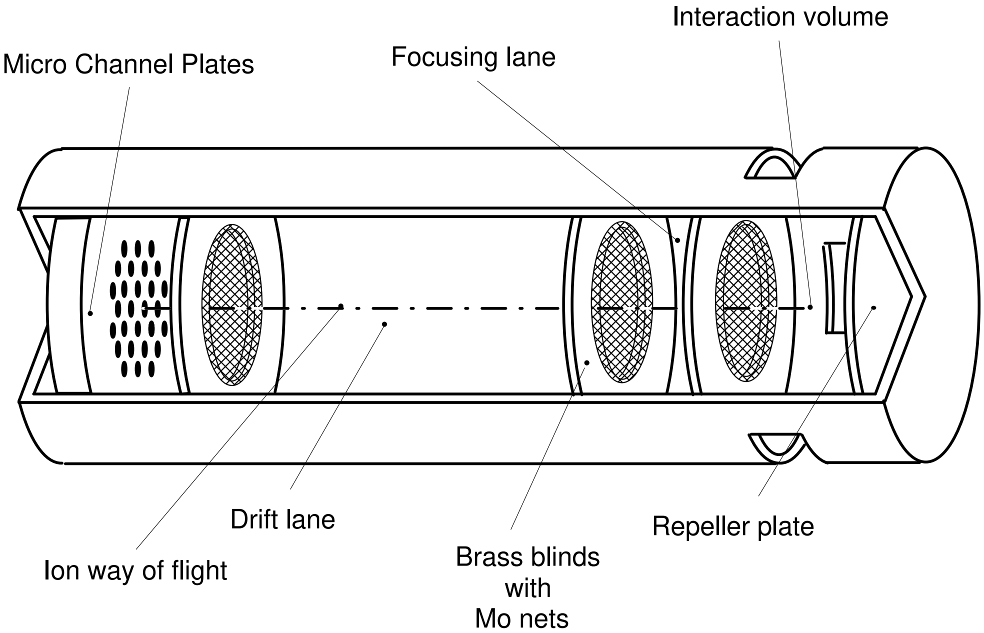

Abbildung 1.1: Das Flugzeitspektrometer

Das Flugzeitspektrometer besteht aus einer in vier Kammern unterteilten Edelstahlröhre. Zunächst ist der Reaktionsraum zu betrachten. Hier werden durch Löcher in der Wandung sowohl die Atome eingeschossen, als auch die Synchrotronstrahlung hindurchgeführt. Im Reaktionsvolumen kreuzen sich die beiden Strahlen. Auf der Rückseite des Reaktionsraumes befindet sich die sogenannte *Repeller Plate*. An diese Platte werden in periodischen Abständen Pulse von +120V angelegt, die dann die entstandenen Ionen in die nächste Kammer, das Blendensystem, drücken.

Zwischen Reaktionsraum und Blendensystem befindet sich, wie auch zwischen den anderen Kammern, eine Messingblende, deren Öffnung mit einem Molybdännetz versehen ist, um einen Durchgriff elektrischer Felder in die Nachbarkammer zu verhindern. Diese Blende befindet sich auf Massepotential (0V).

Bei dem realisierten standard Wiley & McLaren TOF folgt nun am Übergang zur Driftstrecke eine weitere Messingblende, die sich auf einem Potential von ca. +300 V befindet. Die Ionen erhalten also hier eine konstante Nachbeschleunigung, bevor sie in die Driftstrecke eintreten. Dies reicht zur Ortsfokussierung aus.

Die gesamte Driftstrecke befindet sich, inklusive der beiden Blenden an Ein- und Ausgang, auf dem Beschleunigungspotential von ca. +300V.

Als letztes folgt noch die Detektorkammer, in ihr befinden sich zwei hintereinander angeordnete Vielkanalplatten (MCP = **M**icro **C**hannel **P**lates), die als Detektoreinheit für die ankommenden Ionen dienen. Man erhält also, legt man einen Startpuls an die Repeller Plate, nach einer bestimmten Zeit ein Signal an den Channelplates. Diese Flugzeit ist bei dem beschriebenen Aufbau durch

$$T = \alpha \sqrt{\frac{m}{q}}$$

gegeben[1], worin m und q Masse und Ladung des spektroskopierten Teilchens darstellen.

Der Parameter α hängt von der Geometrie des TOFs, im wesentlichen von den einzelnen Kammerlängen, als auch von den benutzten Blendenspannungen ab.

Wertet man nun die erhaltenen Flugzeiten entsprechend aus, zum Beispiel über einen Zeit-Spannungswandler mit nachgeschaltetem Pulshöhenanalysator, so erhält man ein Flugzeitspektrum der erzeugten vorhandenen Ionensorten. Ein solches Flugzeitspektrum ist in Bild 1.2 dargestellt.

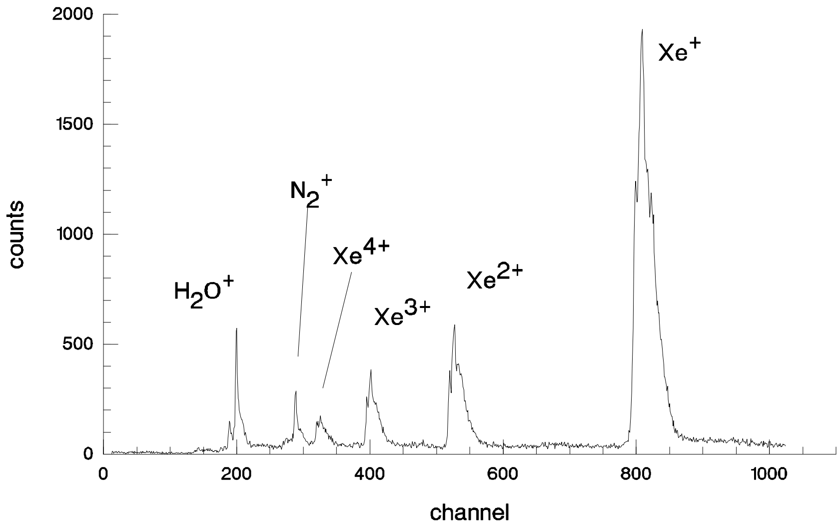

Abbildung 1.2: Beispielspektrum Xenon. Die Kanalzahl ist proportional der Flugzeit der Ionen.

1.1.2 Die Micro Channel Plates

Die Detektoreinheit, mit der die Ionen am Ende der Flugstrecke nachgewiesen werden, besteht in diesem Falle aus einer Tandemanordnung von MCPs. Eine Microchannelplate besteht aus einem dünnen Glasplättchen, in dem sich unter einem Winkel von ca. 5° viele mikroskopisch kleine Kanäle befinden. Legt man zwischen Vorder- und Rückseite der MCP eine Hochspannung an, so arbeitet jeder einzelne dieser Kanäle als Sekundärelektronenvervielfacher: Ein ankommendes Ion löst beim Auftreffen auf die Wandung eines

[1] Ausführliche Rechnungen zu den Flugzeiten zum Beispiel bei [Fel92], [Luh89] und [WLa55]

Kanals ein Elektron aus, dieses wird durch die Hochspannung zur Rückseite beschleunigt und trifft, wegen der Neigung der Kanäle, erneut auf die Kanalwandung. Da es inzwischen beschleunigt wurde, kann es nun mehrere Elektronen herausschlagen. Durch mehrfache Wiederholung des Prozesses entsteht schließlich eine Elektronenlawine. Diese kann dann, beim Auftreffen auf eine Kollektorplatte, als Spannungspuls kapazitiv aus dem System ausgekoppelt werden und stellt somit das Signal „Ein Ion ist angekommen“ dar.

Die hier zur Anwendung gebrachte Tandemanordnung besteht aus der Hintereinanderanordnung von zwei MCPs, dadurch erreicht man eine Quadrierung des Verstärkungsfaktors. Eine solche Anordnung ist in Bild 1.3 dargestellt.

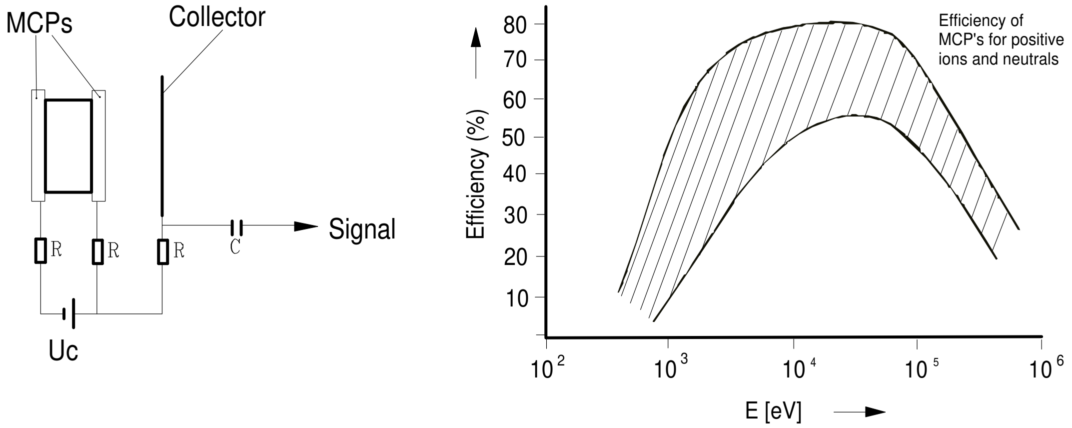

Abbildung 1.3: Beschaltung der MCPs und Herstellerangabe zur Effizienz (Ionenausbeute) der eingesetzten Comstock - MCPs.

Der Verstärkungsfaktor erreicht in dieser Anordnung ca. 10^6, dazu lag eine Spannung von bis zu $U_c = 2,3$kV an den beiden Platten.

Der Verstärkungsfaktor ist allerdings keine Konstante, sondern hängt von der kinetischen Energie der auftreffenden Ionen ab. Dies äußert sich in unterschiedlichen Nachweiswahrscheinlichkeiten für Ionen unterschiedlicher Energie. Insbesondere ist zu beachten, daß zweifach geladene Ionen nach Durchlaufen der Beschleunigungsspannungen im TOF mit der doppelten Energie am MCP auftreffen, wie einfach geladene Ionen des gleichen Elements. Der Verlauf der Nachweiswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit der Energie der ankommenden Ionen wird vom Hersteller angegeben und ist ebenfalls in Bild 1.3 dargestellt. Aus diesem Bild läßt sich das Verhältnis der Nachweiswahrscheinlichkeiten für ein- und zweifach geladene Ionen entnehmen. Ausgehend von Gesamtbeschleunigungsspannungen um die 2,5kV, ergibt sich für die einfach geladenen Ionen die 0,8-fache Nachweiswahrscheinlichkeit der zweifach geladenen.

1.2 Der Atomstrahlofen

Um den Atomstrahl zu erzeugen, an dem die Untersuchungen vorgenommen werden, stehen grundsätzlich zwei Techniken zur Verfügung. Die eine, nicht benutzte und daher hier nicht näher erläuterte, beruht auf einem Verdampfen der Probesubstanz aus einem

Tiegel, der durch Elektronenstoß auf die benötigte Temperatur geheizt wird. Die andere Technik, welche für die beiden in dieser Arbeit untersuchten Elemente zur Anwendung kam, beruht auf einem direkten Verdampfen des benötigten Elementes aus einem Draht. Hierzu wird ein Draht, welcher mit hoher Reinheit aus dem zu untersuchenden Material besteht, von einem großen Strom durchflossen ($I_{Heiz} \approx 20$A). Dabei sublimiert das Material direkt aus dem festen in den gasförmigen Zustand, da ja bei einem vorherigen Schmelzen der Draht zerstört würde. Dieses Verfahren läßt sich also nur anwenden, wenn ein genügend hoher Dampfdruck (ca. 10^{-4}Torr) schon vor dem Schmelzpunkt erreicht wird. Kleine Verunreinigungen im Drahtmaterial und auch durch Restgas stören bei der angewandten Meßmethode meistens nicht, da andere Materialien durch die nachfolgende Flugzeitspektroskopie erkannt und nicht weiter berücksichtigt werden.

Ein solcher Draht hat, wird er lange Zeit mit hohen Strömen beheizt, nur eine begrenzte Lebensdauer. Um diesem Umstand Rechnung zu tragen, ermöglicht es die Konstruktion des Ofens, mehrere Probendrähte gleichzeitig in die Vakuumkammer einzubauen, und durch einfaches Wechseln der äußeren Kontakte zwischen diesen umzuschalten.

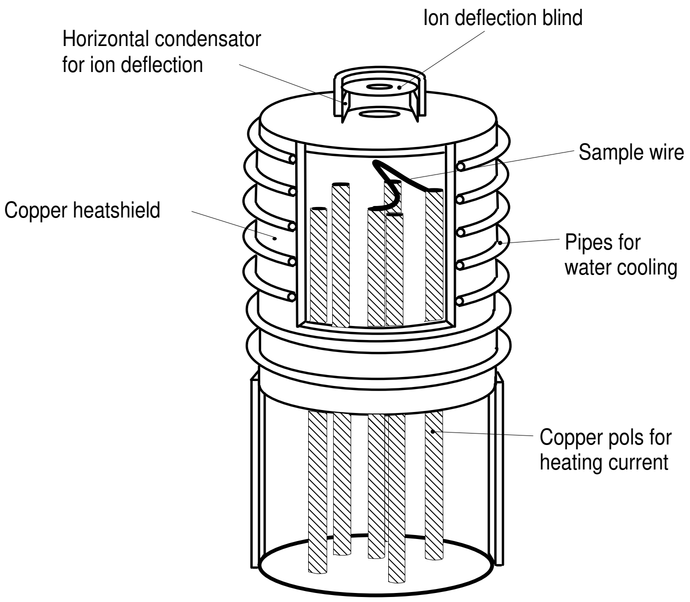

Abbildung 1.4: Prizipieller Aufbau des verwendeten Atomstrahlofens

Die Drähte befinden sich am oberen Ende von langen Kupferstangen, die einerseits dazu dienen, sie möglichst dicht am TOF anbringen zu können, andererseits die großen Ströme möglichst verlustfrei, d. h. ohne große Eigenerwärmung, zuzuführen.

Um diese Konstruktion herum befindet sich ein Kupfermantel, der seinerseits von Kühlschlangen umgeben ist. Dies verhindert eine Wärmeabstrahlung, welche andere Komponenten der Apperatur möglicherweise beschädigen könnte. Außerdem wird dadurch, daß auch die Atome diesen Raum nur durch eine kleine Blendenöffnung über den Drähten verlassen können, gewährleistet, daß wirklich nur der gewünschte Atomstrahl in die Reaktionskammer des TOF eintritt.

Ein Problem bei dieser Art der Atomstrahlerzeugung ist die Entstehung eines erheblichen Anteils an Ionen und Elektronen. Aus dem hocherhitzten Draht treten diese, neben den gewünschten Atomen, offenbar in großer Zahl aus. Von vornherein vorhandene Ionen verfälschen jedoch das Meßergebnis und Elektronen können, nach einer Beschleunigung in den zahlreich vorhandenen elektrischen Feldern, durch Stoßionisation neue Ionen erzeugen. Es gilt also, diese Anteile aus dem Atomstrahl auszufiltern. Zu diesem Zweck befindet sich über der Blendenöffnung ein „Ionenkäfig“, bestehend aus einem querliegenden Kondensator und einer weiteren Blende. An den Kondensator wird eine Spannung von $U_{quer} \approx 10V$ angelegt, sie dient dazu, im Strahl mitgeführten Elektronen und Ionen eine senkrecht zur Strahlrichtung liegende Geschwindigkeitskomponente zu geben, so daß diese die nachfolgende Blendenöffnung nicht mehr passieren können. Naturgemäß ist diese Komponente bei den Elektronen mit ihrer viel geringeren Masse viel größer, so daß diese Methode hier am wirksamsten ist. Deshalb wird zur Abschirmung der Ionen die obere Blende ebenfalls auf ein Potential von $U_{Blende} \approx +10V$ gelegt. Die Ionen, lediglich mit thermischer Energie ausgestattet, sollten diese Potentialbarriere nicht überwinden können. (sollten!)

1.3 Die Synchrotronstrahlungsquelle

1.3.1 Synchrotronstrahlung - Der Speicherring

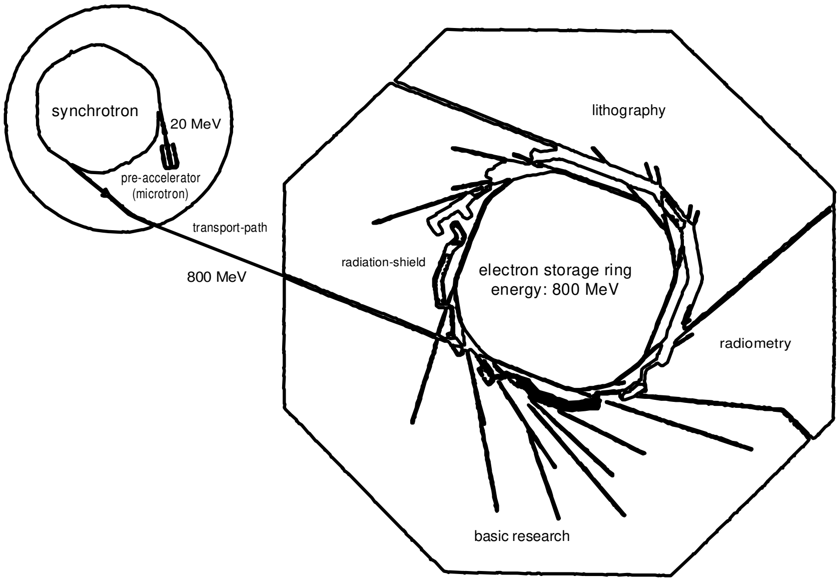

Abbildung 1.5: Prizipieller Aufbau von BESSY mit Mikrotron, Synchrotron, Speicherring und Strahlrohren zu den Experimentierplätzen, nach [Bes86].

Das Experiment wurde am BESSY (**B**erliner **E**lektronen**S**peicherring für **SY**nchrotronstrahlung) durchgeführt. Dieser diente als Quelle von in weiten Bereichen durchstimmbarer VUV-Strahlung. Synchrotronstrahlung entsteht, wenn geladene Teilchen beschleunigt werden. In Speicherringen nutzt man diesen Effekt aus, indem man Elektronen zunächst auf hohe Energien beschleunigt und sie dann auf geschlossene Rundkurse zwingt. An den Ablenkstellen durchfliegen die Elektronen Kreisbahnsegmente, sie emittieren dann tangential zu ihrerer Flugbahn elektromagnetische Strahlung.

Bei BESSY geschieht die Beschleunigung durch einen zweistufigen Prozeß: Die Elektronen werden thermisch durch Glühemission aus einem Wolframdraht erzeugt und zunächst in einem Mikrotron auf ca. 20 MeV vorbeschleunigt. Anschließend gelangen die Elektronen in ein Synchrotron und werden dort weiter beschleunigt, bis sie ihre Endenergie von 800 MeV erreichen. Dann erfolgt Ihre Injektion in den eigentlichen Speicherring.

Der Speicherring besteht grob gesehen aus einem Zwölfeck, an dessen Ecken Ablenkmagnete die Elektronen auf Kreissegmentbahnen zwingen. Dort wird dann in tangentialer Richtung die Synchrotronstrahlung emittiert. Sie wird durch Strahlrohre zu den Monochromatoren an den Experimentierplätzen geführt. Zusätzlich befinden sich im Speicherring noch zahlreiche Fokussiereinheiten für den Elektronenstrahl.

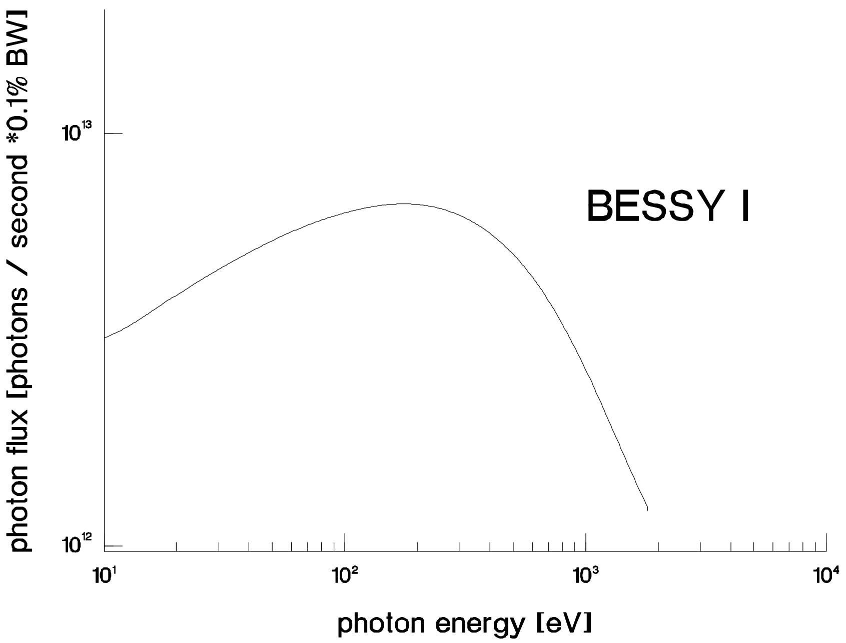

Abbildung 1.6: Spektrum der an den Ablenkeinheiten von BESSY entstehenden Synchrotronstrahlung, nach [Bes86].

Der Ringstrom beträgt bei BESSY unmittelbar nach einer Injektion knapp 800 mA, die mittlere Lebensdauer des Ringstromes liegt bei ca. 4 h. Nach dieser Zeit erfolgt in der Regel eine neue Injektion. Das Spektrum der emittierten Strahlung erstreckt sich von Photonenenergien bei 0 eV bis hin zu 2000 eV, den geeigneten Bereich für das jeweilige Experiment filtern verschiedene Typen von Monochromatoren heraus.

1.3.2 Der Toroidgittermonochromator (TGM)

An den Strahlrohren von BESSY stehen verschiedene Typen von Monochromatoren zur Verfügung, die Auswahl eines Typs hängt im wesentlichen vom verwendeten Energiebereich sowie von der verlangten Photonenzahl und dem Auflösungsvermögen ab. Die in dieser Arbeit beschriebenen Experimente wurden an Toroidgittermonochromatoren, genauer am TGM4 und am TGM7 durchgeführt. Diese Monochromatoren arbeiten im Prinzip genauso, wie jeder andere Gittermonochromator auch, nur daß das Gitter nicht auf einen Planspiegel aufgebracht ist, sondern auf einen Torusausschnitt. Dies dient der besseren Fokussierung der Strahlung auf die Probe.

Die Strahlung fällt zunächst auf den Eintrittsspiegel und wird von diesem auf den Eintrittsspalt fokussiert. Nach passieren desselben trifft sie auf das Gitter, und zwar so aufgeweitet, daß dieses möglichst gleichmäßig ausgeleuchtet wird. Wegen der hohen Strahlungsenergien müssen das Gitter und auch die anderen optischen Komponenten im Strahlengang in streifender Inzidenz betrieben werden. Die von dem torusförmigen Gitter reflektierte und zugleich fokussierte Strahlung trifft dann auf den Austrittsspalt. Letztlich wird also der Eintrittsspalt auf den Austrittsspalt abgebildet. Hier kann jetzt, abhängig vom Beugungswinkel am Gitter, nur noch ein schmaler Wellenlängenbereich passieren. Dieser trifft schließlich auf den Austrittsspiegel und wird von diesem auf die Probe fokussiert.

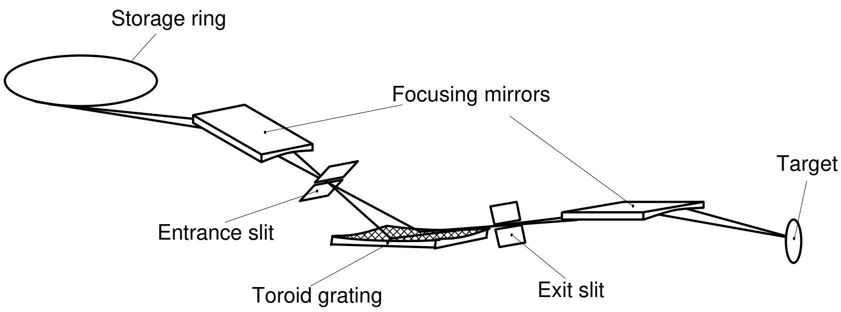

Abbildung 1.7: Aufbau eines TGM

Über eine Drehung des Gitters läßt sich der gewünschte Wellenlängenbereich einstellen; durch die verstellbaren Spalte lassen sich Photonenfluß und Auflösungsvermögen beeinflussen.

In den behandelten Experimenten wurden an beiden Monochromatoren Gitter mit einer Strichdichte von $950\,\mathrm{cm}^{-1}$ verwendet, das erreichte Auflösungsvermögen $\frac{E}{\Delta E}$ lag bei Spaltöffnungen von bis zu $400\,\mu$m in der Größenordnung von 160, was einer Auflösung von ungefähr $0.25\,$eV bei einer Meßenergie von $40\,$eV entspricht.[2]

Um den Verlauf eines Wirkungsquerschnittes genau zu bestimmen, muß bei jeder Energie der entsprechende Photonenfluß genau bekannt sein. Er ist abhängig von der spektralen Verteilung der Synchrotronstrahlung, von der Stärke des Ringstromes sowie vom Verhalten der optischen Komponenten im Strahlrohr bzw. des Monochromators. Alle Kenngrößen des Monochromators werden hierbei zur sogenannten Monochromatorcharakteristik $T(E)$ zusammengefaßt, die den Photonenfluß des Monochromators pro Ringstrom angibt. Diese wurde vor der Durchführung der Experimente durch Ausmessen des bekannten Ionisati-

[2] Siehe auch Abbildung 2.1 auf Seite 21.

onswirkungsquerschnittes von Neon bestimmt[3].

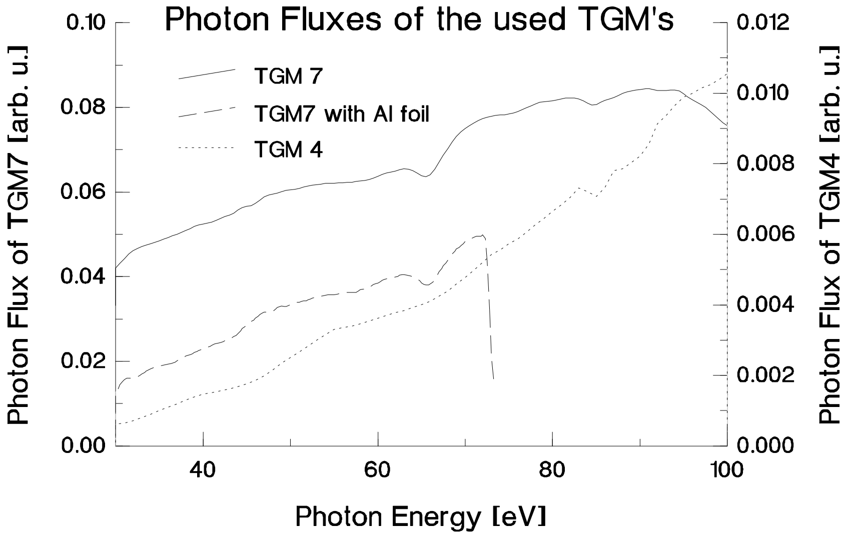

Abbildung 1.8: Monochromatorcharakteristiken des TGM4 und TGM7, bei letzterem mit und ohne Aluminiumfolie

1.3.3 Höhere Ordnungen

Ein Problem bei der Verwendung von Gittermonochromatoren ist das Auftreten von Spektren höherer Ordnung. Wegen der Gitterbedingung $n \cdot \lambda = g \cdot \sin(\varphi)$ (φ ist der Drehwinkel des Gitters) kann nämlich nicht nur Strahlung einer Wellenlänge den Aufbau passieren, sondern zum Beispiel auch solche mit der halben oder einem Drittel dieser Wellenlänge, entsprechend der doppelten bzw. dreifachen Photonenenergie. Um das Auftreten höherer Ordnungen zu verhindern bzw. abzuschwächen, nutzt man die Absorptionskante, die Aluminium bei 72.7 eV aufweist [HGK74]. Bringt man eine Aluminiumfolie in den Strahlengang, so kann Strahlung mit Photonenenergien von über 72.7 eV den Monochromator praktisch nicht mehr passieren. Allerdings geht auch unterhalb dieser Kante ein erheblicher Teil der Strahlungsintensität verloren (ca. 50%). Damit hat man im Bereich von 36 eV–72 eV praktisch keine zweite Ordnung mehr in der verwendeten Strahlung, oberhalb von 24 eV keine dritte und oberhalb von 18 eV keine vierte Ordnung. Eine solche Aluminiumfolie wurde für die Messungen an Rhenium am TGM7 benutzt, im untersuchten Bereich von 35 eV–60 eV dürften daher keine Störungen durch höhere Ordnungen aufgetreten sein.

Bei den Messungen an Iridium war wegen zu geringer Intensitäten eine Benutzung des Aluminiumfilters nicht möglich. Zusätzlich war der Filter des hierfür verwendeten TGM4 unbrauchbar, da dessen Transmissionskurve nicht so verlief, wie es eine Filtercharakteristik tun sollte. Möglicherweise ist hier die Aluminiumfolie mit Aluminiumoxid oder auch mit Kohlenstoffverbindungen verunreinigt. Um eine Abschätzung möglicherweise durch höhere Ordnungen entstehender Fehler zu ermöglichen, muß der Anteil dieser höheren Ordnungen

[3] siehe Abschnitt 2.1

im Synchrotronlicht bekannt sein. Hierzu gibt es Messungen, die bei der Aufstellung des Monochromators gemacht wurden. Eine spätere Abschätzung von J. Nienhaus aus der Arbeitsgruppe V. Schmidt aus Freiburg zeigt deutlich größere Anteile höherer Ordnungen [Nin93].

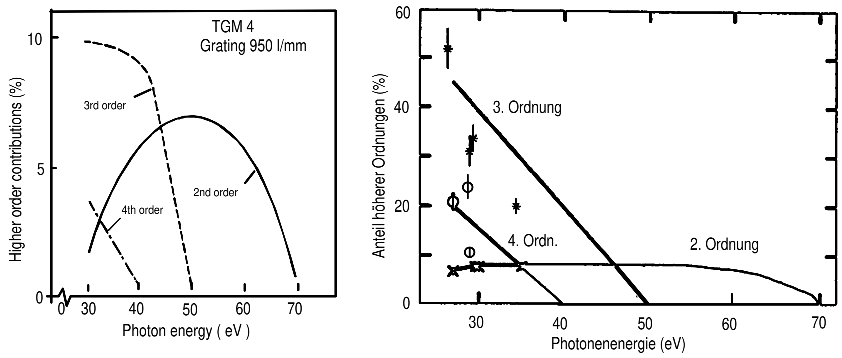

Abbildung 1.9: Anteil höherer Ordnungen am TGM4 nach einer Messung von BESSY bei der Aufstellung des Monochromators und nach einer Abschätzung von J. Nienhaus von 1994.

1.4 Die Meßelektronik

1.4.1 Anordnung für die TOF-Messungen

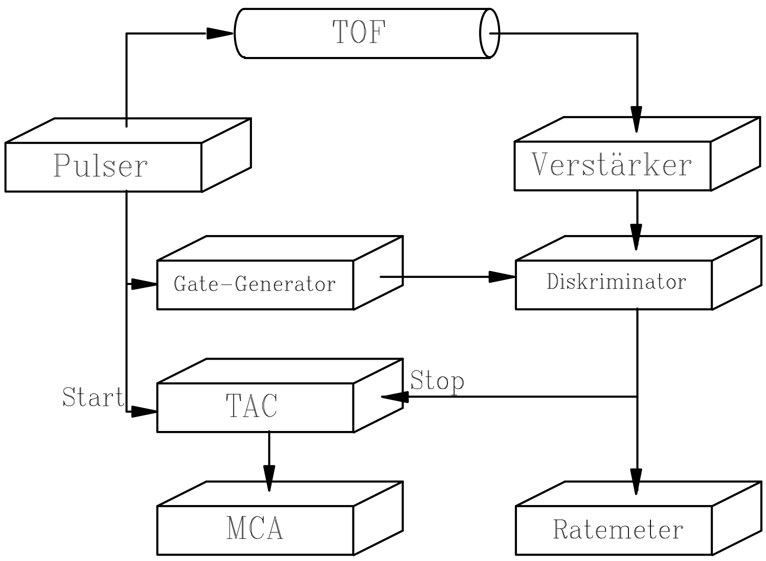

Abbildung 1.10: Blockschaltbild der für die Messung einzelner Flugzeitspektren eingesetzten Elektronik

In Bild 1.10 ist das Blockschaltbild der elektronischen Komponenten wiedergegeben, wie sie zur Messung der Wirkungsquerschnitte über die Aufnahme einzelner Flugzeitspektren benutzt wurde. Herzstück des Aufbaus ist auch hier das Flugzeitspektrometer (TOF), welches die entstandenen Ionen nach Sorten trennt und gleichzeitig registriert. Die Beschleunigungspulse für die Ionen kommen von einem Pulsgenerator, dieser gibt gleichzeitig Startsignale für die Flugzeitmessung an einen Zeit–Amplitudenwandler (TAC = **T**ime-to-**A**mplitude **C**onverter), sowie an einen Fenstergenerator (Gate), der es erlaubt, nur bestimmte Ausschnitte des Flugzeitspektrums zu untersuchen.

Das von den Ionen beim Aufschlag auf die Microchannelplates erzeugte Signal wird zunächst von einem Verstärker um den Faktor 100 verstärkt, anschließend gelangt es in einen Diskriminator. Dieser dient dazu, unerwünschte Störsignale, die zum Beispiel aus der Pumpensteuerung oder von der Pulserzeugung herstammen können, herauszufiltern. Außerdem kann er über den Fenstergenerator angesteuert werden, so daß sich hier ganze Zeitbereiche aus dem Spektrum herausschneiden lassen.

Das Signal wird nun geteilt und gelangt einerseits zu einem Zähler, an dem sich die Gesamtrate der auftreffenden Ionen direkt ablesen läßt, andererseits wird es als Stoppsignal in den TAC geführt. Die seit dem Startpuls vergangene Zeit wird von diesem in einen Spannungswert verwandelt und ausgegeben. Die Spannungswerte werden nun von einem Vielkanalanalysator (MCA = **M**ulti **C**hannel **A**nalyzer) analysiert und grafisch dargestellt. Auf diese Weise ergibt sich dann ein Flugzeitspektrum wie in Abb.1.2.

Problematisch bei dieser Anordnung ist die Eigenschaft des TAC, jeweils nur den ersten Stoppuls umzusetzen und weiterzugeben. Dies führt bei hohen Zählraten zu einer Benachteiligung längerer Flugzeiten, sprich schwerer Ionen. Man bezeichnet diesen Effekt als Pile-up-Effekt. Um ihn zu vermindern, können Fenster auf die interessierenden Ausschnitte des Spektrums gesetzt werden, der TAC registriert dann nur noch die Pulse innerhalb dieses Zeitfensters. Zusätzlich sollte die Gesamtzählrate klein gehalten werden.

Allerdings ist es auch möglich den Einfluß des Pile-up-Effektes mit den Mitteln der Statistik abzuschätzen und die Messung so zu korrigieren [Coa68].

1.4.2 Anordnung zum Scanfahren – Eichmessungen und Iridiumverlauf

Eine alternative Vorgehensweise zum Messen von Wirkungsquerschnitten besteht darin, alle Pulse zu zählen, die in ein oder mehrere Zeitfenster fallen. Diese Zeitfenster sind natürlich so zu wählen, daß nur die Ionen in sie hineinfallen, deren Beobachtung gewünscht wird. Die Durchführung der Messungen wird dabei vollständig von dem entsprechenden Programm der BESSY-Meßrechner übernommen. Der Rechner stellt eine Monochromatorposition ein, zählt dann über einen vergleichsweise kurzen Zeitraum (Größenordnung 10 s) die ihm zugeleiteten Pulse der Zeitfenster in verschiedene Speicher ein, und fährt dann die nächste Position an. Am Ende einer solchen Messung verfügt man also über eine oder mehrere Meßkurven, die die erhaltenen Anzahlen in jedem Kanal – sprich Zeitfenster – bei jeder Energie angeben. Außerdem registriert ein weiterer Zähler den in eine Frequenz umgewandelten BESSY-Ringstrom, so daß dieser problemlos aus den Meßdaten herausdividiert werden kann.

1.5 Übersicht über das gesamte Experiment

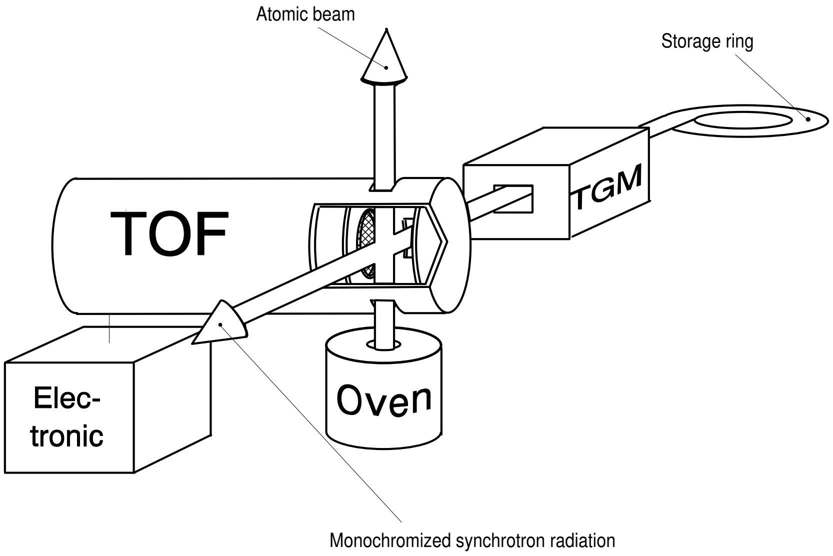

Abbildung 1.11: Prinzipskizze des verwendeten Versuchsaufbaus

In Bild 1.11 ist eine Übersicht der verwendeten Anordnung dargestellt. Die Atome werden zunächst aus dem Ofen verdampft und treten dann von unten in die Reaktionskammer des TOF ein. Senkrecht zu ihrer Bewegungsrichtung werden sie hier von der Synchrotronstrahlung getroffen. Durch die periodisch angelegten Ziehpulse werden die entstandenen Ionen in das Blendensystem gedrückt, dort weiter beschleunigt und Ihre Flugzeit bis zum Detektor am Ende des TOF von der Meßelektronik registriert. Das entstandene Flugzeitspektrum wird vom MCA graphisch dargestellt und kann nun weiter ausgewertet werden.

Die Synchrotronstrahlung wird, nachdem sie an den Ablenkmagneten des Speicherringes entstanden ist, durch den TGM geführt, der einen schmalen Wellenlängenbereich herausfiltert. Dieser Wellenlängenbereich läßt sich durch motorisches Verstellen des Gitters in gewissen Grenzen auswählen.

Kapitel 2

Viel Arbeit – Das Meß- und Auswerteverfahren

Die außerordentlich hohen Temperaturen, die zum Verdampfen der untersuchten Elemente notwendig sind (Iridium ca. 2090°C, Rhenium ca. 2580°C für einen Dampfdruck von 10^{-4} Torr [SPD81]), machen die Verwendung eines Ofentyps erforderlich, der nicht mehr mit völlig konstant bleibender Leistung betrieben werden kann. Daraus ergibt sich eine besondere Schwierigkeit für das Meßverfahren: Es muß für jede Strahlungsenergie ein komplettes Flugzeitspektrum zur Bestimmung des Wirkungsquerschnittes aufgenommen werden. Zusätzlich muß jeweils vorher und hinterher ein Spektrum bei einer Referenzenergie aufgenommen werden, um die Entwicklung der Ofenleistung zu erkennen und zu berücksichtigen. Daraus ergibt sich, daß alle Wirkungsquerschnitte relativ zu dem Wirkungsquerschnitt bei dieser Referenzenergie bestimmt werden.

Da weiterhin keine Möglichkeit besteht, die absolute Atomdichte im Wechselwirkungsvolumen zu ermitteln, kann überhaupt nur der Verlauf des Wirkungsquerschnittes bestimmt werden, die Bestimmung absoluter Wirkungsquerschnitte bleibt eine Aufgabe für die Zukunft.

Bevor jedoch mit der Aufnahme der entsprechenden Meßdaten begonnen werden konnte, waren die Kenngrößen des Monochromators zu bestimmen.

Die Durchführung dieser Messungen sowie die sich daraus ergebende Methode zur Auswertung der Meßdaten werden im folgenden Kapitel dargestellt. Anschließend folgt noch die Fehlerdiskussion sowie eine kurze Darstellung der erzielten Ergebnisse.

2.1 Die Eichung der Monochromatoren

Bei der Verwendung von Gittermonochromatoren sollten grundsätzlich folgende Größen bekannt sein:

1. Die Auflösung

2. Der Photonenfluß und

3. Die Energiekalibrierung, auch als Eichkurve bezeichnet.

Die Energiekalibrierung muß bei den Bessy-Monochromatoren theoretisch nur an einem Punkt festgelegt werden. Das Einstellen anderer Wellenlängen bzw. Energien übernimmt ein Sinusantrieb, der von einem Computergesteuerten Schrittmotor angetrieben wird. Die Energielage wurde anhand der XE $4d^{-1}_{5/2} \rightarrow 6p$ Resonanz bei 65.11 eV [KTR77] sowie zusätzlich der Aluminium $L_{II,III}$ Kante bei 72.7 eV (siehe [HGK74]) eingestellt und überprüft. Die Energielage des Monochromators ist damit zu jeder Zeit mit einer Genauigkeit von 0.1 eV bekannt.

Zur Bestimmung des energieabhängigen Photonenflusses der Monochromatoren wurde der Verlauf des Neon-Photoionisationswirkungsquerschnittes über den gesamten interessierenden Energiebereich vermessen. Hierzu wird die Meßelektronik so betrieben, daß zwei Zeitfenster nur die Detektorimpulse passieren lassen, die von Ne^{+}- oder Ne^{2+}-Ionen stammen. Diese Pulse werden von einem Meßrechner, der gleichzeitig den Monochromator steuert, für jede eingestellte Photonenenergie aufsummiert und graphisch dargestellt. Die Summe der Ereignisse in den beiden Kanälen sollte sich nun folgendermaßen ergeben:

$$N = \sigma_{Ne}(E) \cdot \tau \cdot I_{Ring} \cdot T(E) \cdot n_A \cdot l \qquad (2.1)$$

Darin bedeuten $\sigma_{Ne}(E)$ den energieabhängigen Ionisationswirkungsquerschnitt von Neon, τ die Meßdauer pro Energie, I_{Ring} den Strom im Speicherring und $T(e)$ schließlich die gesuchte Monochromatorfunktion. n_A steht für die Atomdichte im Wechselwirkungsvolumen, l für dessen Länge.

Da der Verlauf des Neon-Wirkungsquerschnittes bis auf 2% genau bekannt ist [MWe76], kann hieraus mit praktisch der gleichen Genauigkeit für jede Energie der relative Photonenfluß des Monochromators bestimmte werden. Relativ deswegen, weil n_A und l nicht bekannt, aber für alle Messungen gleich sind. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Bild 1.8 auf Seite 15 dargestellt.

Die Auflösung der Monochromatoren hängt im wesentlichen von der eingestellten Breite der Ein- und Austrittsspalte ab. (Siehe Bild 2.1)

Dieses Auflösungsvermögen wurde durch Ausmessen der Xe $4d^{-1}_{5/2} \rightarrow 6p$ Resonanz bei verschiedenen Spaltbreiten bestimmt, da deren natürliche Breite mit 111 meV sehr genau bekannt ist (siehe [KTR77]). Diese Messung wurde mehrmals durchgeführt, jedesmal wurde eine andere Breite von Ein- und Austrittsspalt eingestellt, jedoch wiesen beide immer die gleiche Breite auf. Die Methode war hier die gleiche, wie beim Ausmessen des Neonwirkungsquerschnittes, nur waren jetzt die Energieschritte erheblich kleiner (0.005 eV).

Bei der Bestimmung der Wirkungsquerschnitte von Iridium und Rhenium mußte aus Intensitätsgründen meistens mit 400 μm Spalten gearbeitet werden, die Energieauflösung der Xenon Messungen liegt dafür bei ca. 0.4 eV. Dies gilt für die Messungen bei 65 eV, der Position der Xe-Resonanz. Die eigentlichen Messungen erfolgten unterhalb dieses Bereiches, daher ist die Auflösung dort etwas besser (ca. 0.25 eV).

Eine weitere mögliche, monochromatorspezifische Fehlerquelle beim Bestimmen von Wirkungsquerschnitten ist das bereits in Kapitel 1 erwähnte Auftreten höherer Ordnungen. Diese wurden bereits abgeschätzt, das Ergebnis ist in Bild 1.9 dargestellt. Danach kommen höhere Ordnungen bei den hier dargestellten Messungen praktisch nur für die Bestimmung der partiellen Ir^{++}- und Re^{++}-Wirkungsquerschnitte als Fehlerquelle in Betracht, da hier ohne Al-Folie als Filter gemessen wurde.

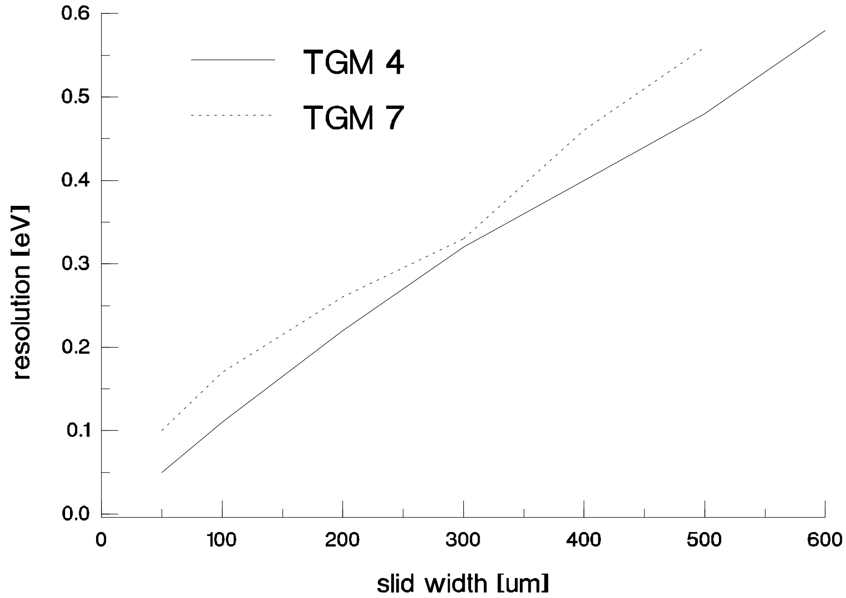

Abbildung 2.1: Die Auflösung der verwendeten Monochromatoren in Abhängigkeit der eingestellten Spaltbreiten

Für die Messungen der 1+-Wirkungsquerschnitte kommen höhere Ordnungen als Fehlerquelle kaum in Betracht, da diese zu hohen Energien hin erwartungsgemäß abnehmen, während die Wirkungsquerschnitte für die gerade einsetzende Zweifachionisation im kritischen Bereich relativ hoch liegen.

2.2 Die Ermittlung der Wirkungsquerschnitte

2.2.1 Meßverfahren

Punktweise Messungen

Wie bereits angedeutet, mußte aufgrund schwankender Ofenleistung mit einem Referenzmeßverfahren gearbeitet werden, welches es erlaubte, die Ofenleistung und damit die Atomdichte im Wechselwirkungsvolumen jederzeit mit zu verfolgen. Es wurde für jede Energie ein komplettes Flugzeitspektrum aufgenommen, und zwar solange, bis in den zu beobachtenden Peaks mindestens 1000 Nettocounts lagen. Dies konnte bei geringen Lichtintensitäten oder Wirkungsquerschnitten bis zu 10 Minuten dauern, mindestens wurde jedoch 60 Sekunden gemessen. Jede zweite Messung fand bei einer Referenzenergie statt, diese lag für Iridium bei 48 eV, für Rhenium bei 44 eV.

Als besonders schwierig erwies es sich, das Signal von Re^{2+} zu verfolgen. Dieses wurde in einer späteren Meßreihe ermittelt, hier wurde dann ohne Referenzmessungen gearbeitet. Ausgewertet wurde nur das Verhältnis zwischen Re^{+} und Re^{2+} Signal.

Scans

Zusätzlich wurden für Iridium noch Scans gefahren, die Vorgehensweise war hier ähnlich wie bei den Eichmessungen für die Monochromatoren. Die Zeitfenster wurden jetzt natürlich auf die beobachteten Iridiumionen gesetzt. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, das in relativ kurzer Zeit mit hoher Punktdichte, d.h. kleinem Energieabstand zwischen den Meßpunkten, ein ganzer Energiebereich gemessen werden kann. Man erhält also einen sehr guten Verlauf des Ionisationswirkungsquerschnitts. Ein großer Nachteil des Verfahrens ist jedoch, daß praktisch keine Information über das Untergrundsignal in den Zeitfenstern vorhanden ist, so daß keine Aussage über die Lage des Wirkungsquerschnittes relativ zur Null gemacht werden kann. Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, daß relativ große Zählraten nötig sind, um das Verfahren überhaupt anwenden zu können, d.h. es muß ein hoher Photonenfluß und eine große Atomdichte im Wechselwirkungsvolumen vorliegen. Außerdem kann die Ofenleistung bei diesem Verfahren nicht mitverfolgt werden, was eine zusätzliche Unsicherheitsquelle ergibt. Aus diesen Gründen kam das Verfahren für die ohnehin schwierigeren Rheniummessungen nicht zur Anwendung.

Um die statistische Streuung der Meßwerte zu minimieren, muß entweder bei jedem Meßpunkt relativ lange gemessen werden, oder der Scan muß mehrmals gefahren werden. Aufgrund häufig auftretender Unterbrechungen entschied ich mich für die letztere Methode. Es wurden diverse Scans über verschiedene Energiebereiche gefahren, um insgesamt ausreichende Meßzeiten für alle interessanten Details im Iridiumspektrum zu erhalten.

2.2.2 Auswertung der Flugzeitspektren

Die aufgenommenen Flugzeitspektren wurden alle zunächst nach Coates [Coa68] auf den Pile-Up Effekt hin korrigiert. Danach wurden von den erkennbaren einzelnen Peaks diejenigen, die zu den interessierenden Ionensorten gehörten, identifiziert. Deren Fläche stellte dann das zur Verfügung stehende Signal dar[1]. Diese Fläche wird ermittelt, indem zunächst im Flugzeitspektrum die Kanalinhalte der zum Peak gehörenden Kanäle aufaddiert werden. Dann wird links und rechts des Peaks eine Untergrundfunktion – in den meisten Fällen eine Gerade – angepaßt und deren Flächeninhalt unter dem Peak berechnet. Aus der Differenz dieser beiden Größen ergibt sich dann die Nettopeakfläche.

Eine besondere Schwierigkeit ergab sich bei denjenigen Peaks, die zu den zweifach geladenen Ionen gehörten. Bei Iridium liegt dieser unmittelbar auf einer sogenannten „Donauwelle“, einer ebenfalls Peakförmigen Erhebung des Untergrundes.

Um die Peakfläche zu ermitteln, wurde hier zunächst die Struktur des Untergrundes ohne Iridium ausgemessen und die Fläche des Untergrundpeaks aus denen der benachbarten Untergrundpeaks berechnet. Dies ist aufgrund des charakteristischen Verhaltens der „Donauwellen“, bei dem die Verhältnisse der Peakflächen benachbarter Wellen weitgehend Energieunabhängig sind, möglich [Fel92]. Auch hier wurde dann die Nettofläche aus der Differenz der Bruttofläche und der errechneten Untergrundfläche berechnet.

Nach der Theorie ergibt sich diese Nettofläche analog zu Gleichung 2.1. Allerdings ist hier natürlich der entsprechende Wirkungsquerschnitt, z.B. $\sigma_{1,Ir}$ für einfache Ionisation von Iridium, zu verwenden. Hierbei ist zu beachten, das n_a und I_{Ring} zeitabhängige Größen sind. Zunächst sind nun Atomdichte (Ofenleistung) und Ringstrom für den Zeitpunkt der

[1] siehe Bild 2.4 auf Seite 26

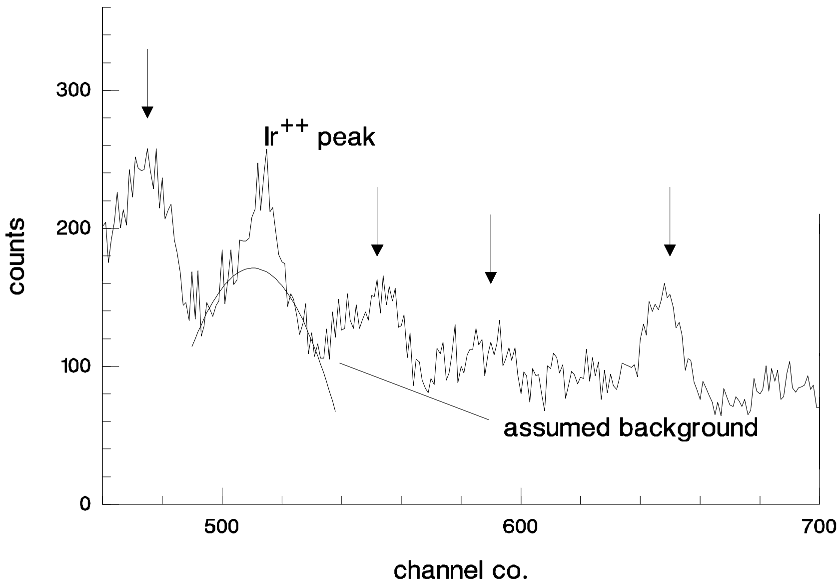

Abbildung 2.2: Ausschnitt aus einem Iridium-Flugzeitspektrum. Die Pfeile deuten auf die sogenannten „Donauwellen“ (siehe Text), dieser Wellenförmige Untergrund war von dem Ir^{2+}-Peak abzuziehen.

eigentlichen Messung zu ermitteln. Dies geschieht durch Bildung einer Referenzanzahl aus den vorher und nachher erfolgten Referenzmessungen. Sind N_v und N_n die vorher bzw. nachher erhaltenen 1+-Nettoanzahlen, t_v, t_n, τ_v und τ_n die entsprechenden Meßzeitpunkte und -dauern, so wird nach

$$N_{1,ref} = \left(\frac{\frac{N_n}{\tau_n} - \frac{N_v}{\tau_v}}{t_n - t_v} \cdot (t - t_v) + \frac{N_v}{\tau_v} \right) \cdot \tau \tag{2.2}$$

die Referenzanzahl für den Zeitpunkt t der eigentlichen Messung errechnet. Deren Dauer beträgt τ. Dies ergibt die erwartete Anzahl, wenn man statt der Messung bei der zu untersuchenden Energie, bei der Referenzenergie gemessen hätte. Um nun den relativen 1+-Wirkungsquerschnitt zu bestimmen, muß noch

$$\sigma_{1,r}(E) = \frac{\sigma_1(E)}{\sigma_1(E_{ref})} = \frac{N_1}{N_{1,ref}} \cdot \frac{T(E_{ref})}{T(E)} \tag{2.3}$$

gebildet werden. Darin gibt $T(E)$ wieder die Monochromatorfunktion an. N ist die gemessene Nettogesamtanzahl (=Nettofläche) des 1+-Peaks des jeweiligen Elementes.

Zur Ermittlung des partiellen 2+-Wirkungsquerschnittes bei Iridium wurde

$$\begin{aligned} \sigma_{2,r}(E) &= \frac{\sigma_2(E)}{\sigma_1(E_{ref}} = \frac{\sigma_2(E)}{\sigma_2(E_{ref})} \cdot \frac{\sigma_2(E_{ref})}{\sigma_1(E_{ref})} \\ &= \frac{N_2 \cdot 0.8}{N_{1,ref}} \cdot \frac{T(E_{ref})}{T(E)} \end{aligned} \tag{2.4}$$

Diese Berechnung enthält implizit das Verhältnis $\frac{\sigma_2(E_{ref})}{\sigma_1(E_{ref})}$, wie anhand von Gleichung 2.4 deutlich zu sehen ist. Dies hat den Vorteil, daß eine Messung bzw. Berechnung von $N_{2,ref}$ nicht nötig ist, die Wirkungsquerschnitte sind automatisch richtig zueinander normiert.

Der Faktor 0.8 für die N_2 Nettozählrate berücksichtigt die höhere Nachweiswahrscheinlichkeit der MCPs für die zweifach geladenen Ionen. Für eine Gesamtbeschleunigungspannung von 2,75 kV treffen ein- bzw. zweifach geladene Ionen mit Energien von 2,75 keV bzw. 5,5 keV auf, daraus ergibt sich nach Bild 1.3 ein Faktor von 0.8 für das Verhältnis der Nachweiswahrscheinlichkeiten. In früheren Messungen mit Xenon wurde dieser Faktor bestätigt.

Die Ermittlung der 2+-Wirkungsquerschnitte von Rhenium verlief anders. Aufgrund besonders schwieriger Bedingungen, wie geringer Signalintensität und großem Untergrund im Flugzeitspektrum an der Stelle des Re^{2+}-Peaks, wurden diese Messungen erst später durchgeführt. Hier wurden dann ohne Referenzmessungen punktweise Flugzeitspektren aufgenommen und jeweils die Peakflächen bestimmt. Aus dem Verhältnis der 1+-Peakfläche zur 2+-Peakfläche ergibt sich nach

$$\sigma_{2,r}(E) = \frac{N_2 \cdot 0.8}{N_1} \cdot \sigma_{1,r}(E) \tag{2.5}$$

der partielle relative Wirkungsquerschnitt für Re^{2+}. Da die Daten jedoch für eine einigermaßen exakte Bestimmung des Verlaufs hier nicht ausreichen, wurde diese Berechnung nicht durchgeführt. Ich beschränke mich daher bei Rhenium auf eine Angabe des Verhältnisses der Wirkungsquerschnitte. Auch hier wird die höhere Nachweiswahrscheinlichkeit für 2+-Ionen durch einen Faktor 0.8 wieder korrekt normiert.

2.2.3 Auswertung der Scans

Wie schon erwähnt, wurde eine ganze Anzahl an Einzelscans gefahren, die nicht alle über den gleichen Energiebereich gingen und auch nicht alle die gleiche Punktdichte aufwiesen. Diese Vorgehensweise erwies sich im nachhinein als Fehler, da solche unterschiedlichen Scans nur schwer gemeinsam auszuwerten sind. Ein Beispiel eines solchen Scans ist in Bild 2.3 dargestellt.

Als erstes wurden die Counts in den beiden Kanälen Ir^+ und Ir^{2+} durch die jeweilige Ringstromzählrate sowie die Monochromatorfunktion geteilt, um einen Nettoverlauf des eigentlichen Signals zu erhalten. Um die durch das Meßverfahren entstandenen Schwierigkeiten zu umgehen, wurde dann wie folgt vorgegangen:
Zunächst wurden alle Scans nachträglich auf eine einheitliche Punktdichte von 5/eV gebracht. Bie diesen Energiewerten verfügten nahezu alle Scans über Meßpunkte, war dies nicht der Fall, so wurden die Werte durch Interpolation aus benachbaretn Meßwerten ermittelt. Bei Scans die zusätzliche Meßpunkte enthielten, wurden die Zwischenwerte nicht berücksichtigt. Da es sich dabei um nur wenige handelte, gingen kaum Detailinformationen über den Wirkungsquerschnittsverlauf verloren. Ohnehin liegt die Meßpunktdichte 5/eV noch an der Grenze der Energieauflösung der Monochromatoren. Somit bleibt die Streuung der Punkte ein Maß für den statistischen Meßfehler.

Um einen Untergrundabzug zu ermöglichen, wurde jede der auf diese Weise erhaltenen Meßkurven an die schon aus den Einzelmessungen vorhandene Wirkungsquerschnittskurve

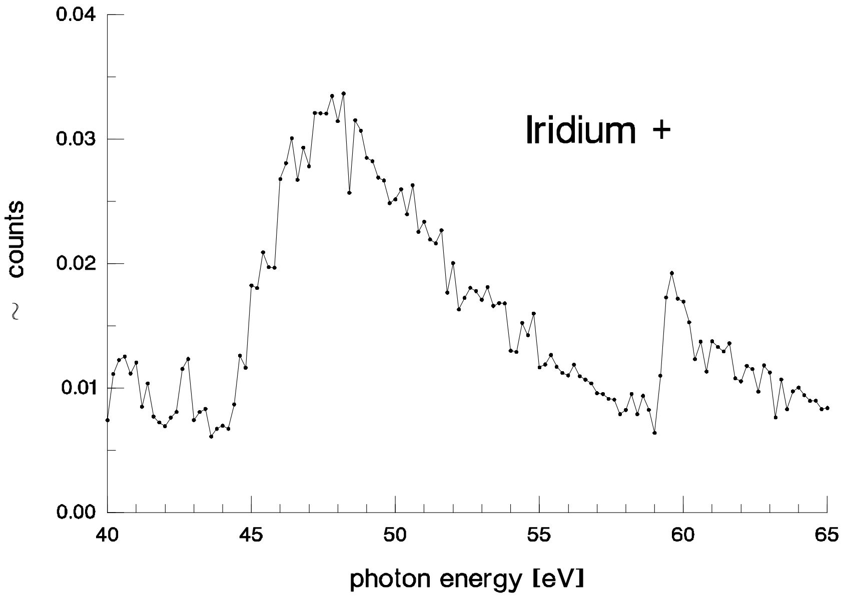

Abbildung 2.3: Beispiel eines Iridiumscans von 40 bis 65 eV, Punktdichte 5/eV, Meßzeit pro Punkt 10s. Man erkennt die relativ große Streuung der Meßpunkte, über den Untergrundverlauf ist nichts bekannt.

angepaßt. Dies geschah, in dem auch diese Kurve zunächst, auf die gleiche Weise wie die Scans, auf den Punktabstand 5/eV gebracht, und dann die Summe der Abstandsquadrate der beiden Kurven minimiert wurde. Hierbei wurde, gleichzeitig für alle Werte des Scans, die Operation

$$c_{neu}(E) = A \cdot c_{alt}(E) + B + C \cdot E$$

durchgeführt, so daß ein linearer Untergrundverlauf berücksichtigt werden konnte. c bedeutet hierin die umgerechneten Zählraten bei der jeweiligen Energie (nach der Division durch Ringstrom und Monochromatorfunktion), E die Energie. Die Parameter A, B und C wurden angepaßt.

Um schließlich die Tatsache nutzen zu können, daß insbesondere in Energiebereichen mit interessanten Strukturen im Wirkungsquerschnittsverlauf viele Messungen verfügbar waren, wurden nun für jeden Energiewert alle vorhanden Messwerte addiert und durch die Anzahl der Meßwerte geteilt, sprich es wurde der Mittelwert gebildet. Obwohl die Zahl der vorliegenden Meßwerte von Energiebereich zu Energiebereich zwischen 7 und 11 schwankt, weisen die auf diese Weise erhaltenen Kurven keine Sprünge auf. Dies dient als zusätzliche Rechtfertigung für das angewandte Verfahren. Die Auswertung für die Ir^+ und die Ir^{2+} Daten verlief getrennt, aber identisch nach dem geschilderten Verfahren. Das Ergebnis dieser Messung ist in Bild 2.6 auf Seite 31 dargestellt.

2.3 Fehlerbetrachtung

2.3.1 Statistische Fehler

Statistische Fehler sind in diesem Experiment diejenigen, die durch die Zählweise der Meßelektronik zustande kommen. Der Inhalt eines Kanals in jedem Flugzeitspektrum wird durch die Poissonstatistik bestimmt, d.h.: Enthält ein Kanal die Anzahl n, so ist diese mit dem Fehler $\sqrt{n}$ behaftet. Integriert man nun über eine Fläche in einem Flugzeitspektrum, d. h. summiert man die Inhalte der zur Fläche gehörigen Kanäle auf, so ist der Fehler der entstandenen Gesamtzählrate N wieder $\sqrt{N}$.

Da in den Spektren jedoch noch der immer vorhandene Untergrund abgezogen werden muß, ist dessen Fläche inklusive des zugehörigen Fehlers gesondert zu bestimmen.

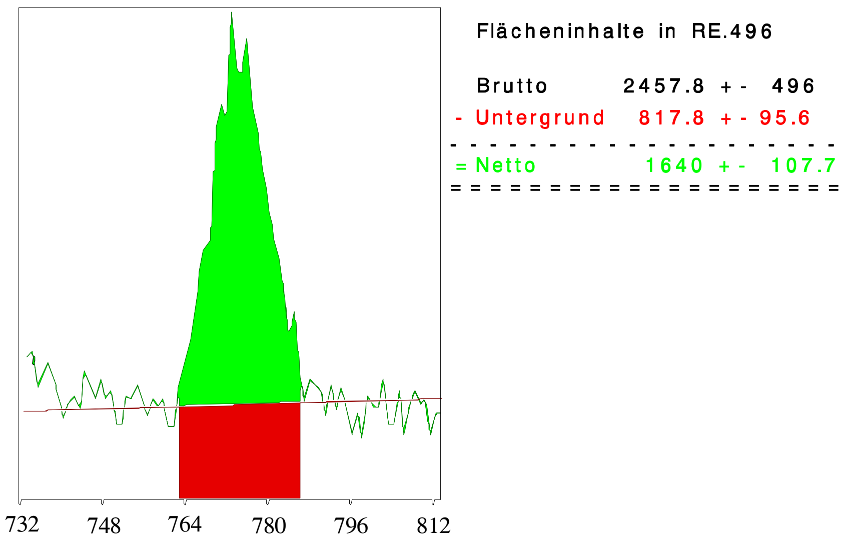

Abbildung 2.4: Beispiel eines Untergrundabzuges vom Re^{+}-Peak. In diesem Fall wurde die Integration und der Untergrundabzug automatisch von einem Programm vorgenommen, welches zur Kontrolle die abgebildete Grafik ausgab.

Der Verlauf des Untergrundes wurde in den meisten Fällen durch eine Gerade angepaßt, es wurde eine lineare Regression der unmittelbar an den Peak angrenzenden Punkte durchgeführt. Dieses Verfahren liefert automatisch einen Fehler für die Geradenparameter und damit für die daraus errechnete Fläche unter der Geraden (siehe Bild 2.4).

Wo keine Geradenanpassung möglich war, wurde näherungsweise $\sqrt{N_{UG}}$ für den Fehler des Untergrundes Verwendet. Der Gesamtfehler der Nettozählrate $N = N_{brut} - N_{UG}$ ergibt sich dann zu

$$\Delta N = \sqrt{(\Delta N_{brut})^2 + (\Delta N_{UG})^2}$$

Aus der Berechnung der Wirkungsquerschnitte nach Gleichung 2.3 ergibt sich

$$\Delta\sigma = \sigma \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta N_1}{N_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta N_{1,ref}}{N_{1,ref}}\right)^2} \tag{2.6}$$

wobei

$$\Delta N_{1,ref} = \sqrt{\left(\gamma \cdot \frac{\Delta N_n}{\tau_n}\right)^2 + \left((1-\gamma) \cdot \frac{\Delta N_v}{\tau_v}\right)^2} \tag{2.7}$$

Die Symbole sind hierbei die gleichen wie in Abschnitt 2.2.2, $\gamma := \frac{t-t_v}{t_n-t_v}$.

Da alle Re^+-Wirkungsquerschnitte relativ zu dem bei 44 eV und alle Ir^+-Wirkungsquerschnitte relativ zu dem bei 48 eV bestimmt wurden, sind diese beiden definitionsgemäß fehlerfrei.

Aus der Berechnung des Ir^{++} Wirkungsquerschnitts ergibt sich

$$\Delta\sigma_{2,r} = \sigma_{2,r} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta N_2}{N_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta N_{1,ref}}{N_{1,ref}}\right)^2} \tag{2.8}$$

Bei der einfachen Berechnung des Verhältnisses der Re-Wirkungsquerschnitte folgt

$$\Delta\frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta N_1}{N_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta N_2}{N_2}\right)^2} \tag{2.9}$$

Insgesamt ergeben sich für die errechneten Wirkungsquerschnitte Fehler zwischen sechs und zehn Prozent. Diese finden sich in der Streuung der Meßwerte und in (einigen Beispiel-) Fehlerbalken wieder.

Zusätzliche mögliche Fehler, die aus der linearen Interpolation, durch fehlerhafte Zeitmessungen oder durch ganz und gar nicht-linear-interpolationsfreundliches Verhalten des Ofens zustande kommen könnten, werden hier nicht berücksichtigt; ihre erwartete Größenordnung liegt weit unterhalb der hier ermittelten 6 - 10%.

2.3.2 Systematische Fehler

Es gehen in die Bestimmung der Wirkungsquerschnitte noch andere fehlerbehaftete Größen ein, die jedoch für das gesamte Experiment nur einmal bestimmt bzw. aus Tabellen entnommen wurden. Somit äußert sich ihr möglicher Fehler nicht in einer zusätzlichen Streuung der Meßwerte, sondern in einer Verschiebung der gesamten Funktion $\sigma(E)$. Diese Fehler werden nicht in den Fehlerbalken der Ergebnisgrafik mit angegeben. Es sind daher an zusätzlichen Unsicherheiten zu beachten:

1. **Die Unsicherheit des Normierungsfaktors 0.8**:
   Dieser Faktor, der die unterschiedlichen Nachweiswahrscheinlichkeiten der MCPs für verschiedengeladene Ionen aufeinander normiert, ist aus Abbildung 1.3 zu entnehmen und außerdem in früheren Messungen zu 0.8 bestimmt worden. Er kann sich jedoch mit der Zeit ändern und ist daher mit einer relativ großen Unsicherheit von ca. 10% behaftet.

2. **Die Unsicherheit der Monochromatorfunktion** $T(E)$;
   sie dürfte Aufgrund des angewendeten Verfahrens und der verwendeten Literaturwerte (siehe Abschnitt 2.1) mit höchstens 3 - 4% relativ gering sein.

3. **Unsicherheit durch höhere Ordnungen**
   Hier wird im wesentlichen eine zusätzliche Unsicherheit bei den 2+-Wirkungsquerschnitten zu erwarten sein. Die Anteile der zweiten Ordnung liegen ohne Aluminiumfilter in dem vermessenen Energiebereich bei ca. 10%, die der dritten Ordnung bei bis zu 30% (siehe Bild 1.9). Vor allem im Ir^{2+}-Signal dürften hierdurch Fehler entstehen. Es ist jedoch zu erwarten, daß die Wirkungsquerschnitte zu höheren Energien hin allgemein abnehmen, so daß der effektive Einfluß beim 2+-Wirkungsquerschnitt allerhöchstens 10% beträgt, beim 1+-Wirkungsquerschnitt noch deutlich weniger.
   Bei Rhenium wurde mit Aluminiumfilter gemssen, hier dürften Fehler durch höhere Ordnungen nicht ins Gewicht fallen.

Die 2+-Wirkungsquerschnitte sind durch geringere Zählraten in den entsprechenden Peaks ohnehin mit größeren statistischen Fehlern behaftet als die 1+-Werte. Durch die Addition der beiden Wirkungsquerschnitte können sich diese Fehler auch bei der Bestimmung der Gesamtwirkungsquerschnitte auswirken, hier jedoch aufgrund des relativ kleinen Anteils der 2+-Wirkungsquerschnitte meist nur in geringem Maße.

Bei den Messungen des Verhältnisses der Rhenium-Wirkungsquerschnitte (Re^{2+}/Re^{+}) wurden die Werte bei den X,5 eV-Energien nach einer Meßpause aufgenommen. In den zugehörigen Flugzeitspektren ist gegenüber denen, die von den vorherigen X,0 eV-Messungen stammen, ein zusätzlicher Peak erkennbar, was auf ein teilweises Versagen der Ionenunterdrückung des Ofens hindeutet. Zusätzlich scheinen diese Werte systematisch nach unten von den vorher gemessenen abzuweichen (Siehe Bild 2.5 auf Seite 29). Obwohl in den Spektren ein Untergrundabzug vorgenommen wurde, scheint ein systematischer Fehler entstanden zu sein.

Im Diskussionsteil dieser Arbeit werden diese unsicheren Werte daher nicht mehr betrachtet.

2.3.3 Fehler der Scans

In den Scans sind die relativ großen statistischen Fehler an den starken Schwankungen der Meßwerte zu erkennen (siehe auch Abbildung 2.3). Systematische Fehler, die auch den Verlauf des Signals beeinflussen können, kommen durch längerfristige Schwankungen der Ofenleistung sowie durch unbekannte Untergrundanteile zustande. Die Auswirkungen der kurzfristigen Schwankungen der Ofenleistung wurden durch die Mittelung über viele Scans minimiert. Es bleibt im wesentlichen ein statistischer Fehler bestehen, der nach wie vor in der Streuung der Meßwerte zu erkennen ist. Nach der Auswertung ist dieser jedoch deutlich geringer (siehe Abbildung 2.6).

Der verwendete Untergrundabzug berücksichtigt eine mögliche lineare Energieabhängigkeit des Untergrundes. Sollte die Abhängigkeit stärker sein und möglicherweise Strukturen in dem vermessenen Bereich aufweisen, kann es zu Abweichungen kommen. Wird andererseits eine zu hohe Ordnung der Abhängigkeit berücksichtigt, so können durch das verwendete Anpassungsverfahren möglicherweise vorhandene Strukturen im Wirkungsquerschnitt weggeglättet werden.

Ziel des Verfahrens kann es also nur sein, bei Verwendung einer Energieabhängigkeit des Untergrundes von niederer Ordnung, den Verlauf des Wirkungsquerschnittes auf mögliche Strukturen, sprich schmale Resonanzen oder ähnliches, hin zu untersuchen. Der grobe Verlauf, mit der tatsächlichen Lage relativ zur Null, ist durch TOF-Messungen wie beschrieben zu ermitteln.

2.4 Darstellung der Ergebnisse

An dieser Stelle sollen nun erstmalig die erhaltenen Meßergebnisse vorgestellt werden. Die Interpretation derselben, sowie die vergleichende Diskussion mit Bezug auf die Theorie erfolgt jedoch erst im letzten Kapitel.

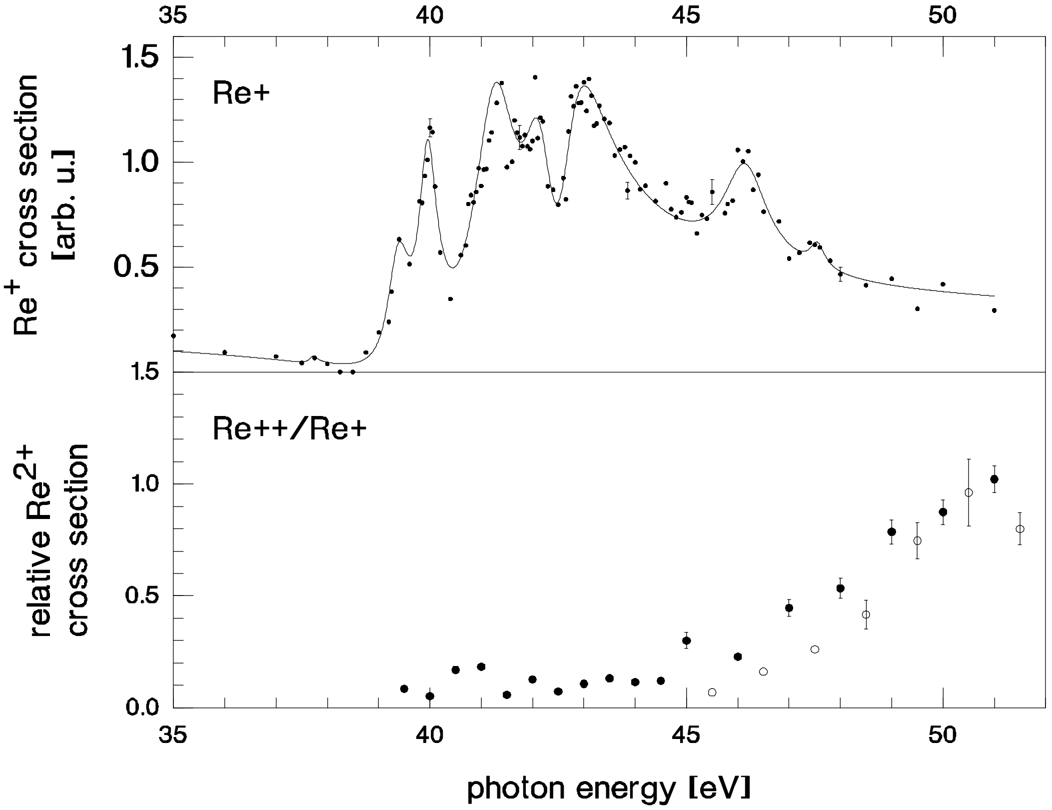

Abbildung 2.5: Darstellung der erhaltenen Photoionisationswirkungsquerschnitte für Rhenium. Die durchgezogenen Linien sind „to-guide-the-eye“ angepaßte Fanoprofile. Im unteren Teil kennzeichnen die hohlen Kreise unsichere Werte, näheres hierzu im letzten Absatz von Abschnitt 2.3.2.

In Diagramm 2.5 sind die Meßergebnisse (Punkte) mit exemplarischen Fehlerbalken für Rhenium dargestellt. Die durchgezogenen Linien sind „to-guide-the-eye“ angepaßte Fano-Profile, sie sollen den für mich erkennbaren Verlauf der Wirkungsquerschnittsfunktion andeuten. Erkennbarer Verlauf bedeutet hier, daß möglicherweise noch andere Resonanzen im Verlauf des Wirkungsquerschnittes vorhanden sind, die sich jedoch aus den vorliegenden

Meßdaten wegen der großen Streuung nicht erkennen lassen.

Wie bereits angedeutet, waren die Probleme bei der Messung der 2+-Wirkungsquerschnitte so groß, daß es nicht möglich ist, einen Verlauf des Wirkungsquerschnittes für zweifache Ionisation im Detail anzugeben. Man erkennt jedoch in der Graphik, daß der Anteil der Zweifachionisation relativ zur einfachen unterhalb von etwa 47 eV eher gering ist, so daß davon ausgegangen werden kann, daß hier der 1+-Photoionisationswirkungsquerschnittsverlauf in guter Näherung den Verlauf des Gesamtwirkungsquerschnitts angibt. Unterhalb von 39 eV ist es nicht mehr möglich, das Verhältnis anzugeben, da der 1+-Wirkungsquerschnitt und damit die entsprechenden Zählraten im 1+-Peak praktisch verschwinden. Die hohlen Kreise kennzeichnen die erwähnten unsicheren Verhältniswerte.

Für Iridium sind die beiden getrennt erhaltenen Wirkungsquerschnitte für einfache und zweifache Photoionisation in Diagramm 2.6 dargestellt, sowie, als Summe der beiden, der totale Photoionisationswirkungsquerschnitt. Hier sind ebenfalls die Meßwerte der Einzelmessungen mit exemplarischen Fehlerbalken dargestellt, die durchgezogenen Linien stellen jedoch das Ergebnis der Scans dar. Man erkennt, daß beide Messmethoden im wesentlichen zu dem selben Ergebnis führen. Allerdings scheint die Höhe des zweiten Peaks im 2+-Wirkungsquerschnitt (bei 62,5 eV), die bei den Einzelmessungen ermittelt wurde, etwas zu groß zu sein. Die systematische Abweichung der beiden Ergebnisse voneinander im Bereich von 46 eV – 56 eV kann auf die in Abschnitt 2.3.3 erwähnte Weise von dem Untergrundabzug, der eine mögliche Energieabhängigkeit des Untergrundes bis höchstens zur linearen Ordnung berücksichtigt, herrühren.

Deutlich erkennbar sind auch die größeren Fehler der 2+-Werte.

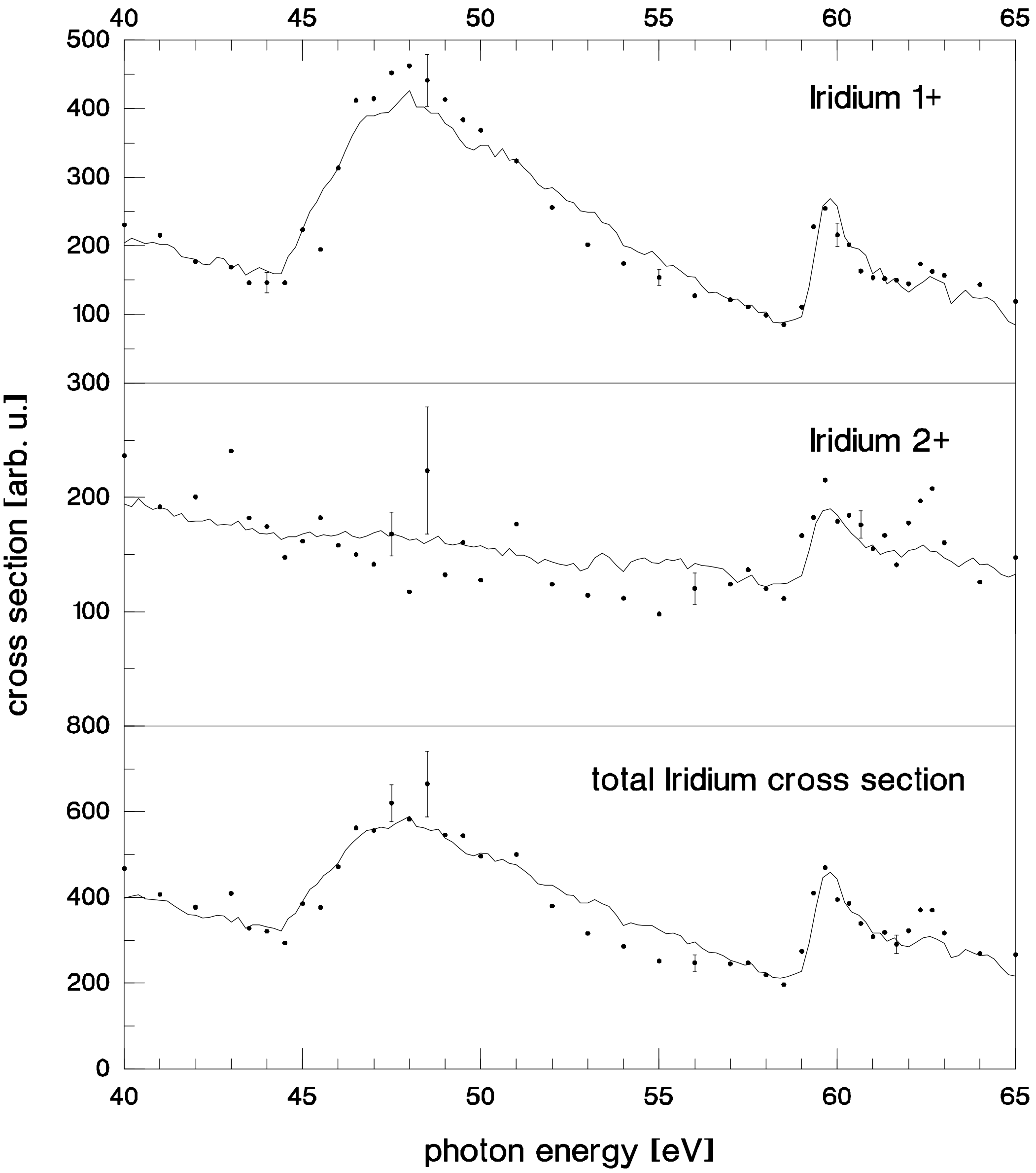

Abbildung 2.6: Darstellung der erhaltenen Photoionisationswirkungsquerschnitte für Iridium. Die Durchgezogenen Linien stellen das Ergebnis der Scans dar. Aufgrund der erwarteten Minimierung der systematischen Fehler und der Kleinheit der statistischen Fehler (erkennbar an der Streuung), stellen diese für den Signalverlauf die zuverlässigere Angabe dar.

Kapitel 3

Viele Teilchen – Theoretische Grundlagen der Photoionisation

Die Erfahrung kennt jeder: Egal, worum es geht, sobald mehr als zwei Faktoren, Personen, Möglichkeiten oder was auch immer ins Spiel kommen, wird es schwierig[1]. Die Physik bildet hierbei keine Ausnahme. Lassen sich Zweiteilchensysteme (Erde - Mond, Proton - Elektron etc.) noch leicht und exakt behandeln, existieren schon ab drei Teilchen keine analytischen Lösungen mehr und der Forscher ist auf Näherungsmethoden angewiesen. Unglücklicherweise besteht die uns umgebende Welt fast ausschließlich aus Systemen, die ihrerseits aus mehr als zwei Teilchen bestehen[2]. Daher gehört die Entwicklung und Erprobung (sprich: experimentelle Überprüfung) derartiger Näherungsmethoden zu den wichtigsten Aufgaben der modernen Physik. In diesem Kapitel sollen nun sowohl die quantenmechanischen Grundlagen der Photoionisation, soweit sie zum Verständnis der beschriebenen Experimente und ihrer Ergebnisse nötig sind, als auch die speziellen Schwierigkeiten bei den auftretenden Vielteilcheneffekten, sowie deren Lösungansätze beschrieben werden.

3.1 Photoionisation quantenmechanisch

3.1.1 Einfachstbehandlung

Als Photoionisation bezeichnet man das Abtrennen eines oder mehrerer Elektronen von einem Atom durch Einwirken elektromagnetischer Strahlung.

$$A + \hbar\omega \longrightarrow A^{n+} + ne^-$$

Die hierbei interessierenden Größen sind die Übergangswahrscheinlichkeit vom Anfangs- in den Endzustand, beziehungsweise der Wirkungsquerschnitt, das heißt, die scheinbare Querschnittsfläche, die das Atom dem Photon bei der betrachteten Ionisation bietet.

[1] Für viele Menschen gilt dies insbesondere in Restaurants, wenn mehr als zwei Gerichte auf der Speisekarte stehen.

[2] Auch stehen in fast allen Restaurants mehr als zwei Gerichte auf der Speisekarte

Quantenmechanisch berechnet man die Übergangswahrscheinlichkeit von einem diskreten Anfangszustand Ψ_a in einen diskreten oder kontinuierlichen Endzustand Ψ_e mit Hilfe der zeitabhängigen Störungstheorie 1. Ordnung. Die in unseren Experimenten benutzten Strahlungswellenlängen liegen in der Größenordnung von 30 nm, dies rechtfertigt die Anwendung der sogenannten Dipolnäherung, bei der vorausgesetzt wird, daß diese Wellenlänge erheblich größer ist als die Ausdehnung des Atoms. Für ein Atom mit N Elektronen liefert diese Theorie für den Wirkungsquerschnitt:

$$\sigma_{ph}(E) = 4\pi^2 \frac{e^2}{\hbar c} \hbar\omega_\lambda |\vec{\pi}_\lambda \cdot \vec{r}_{ea}|^2 \tag{3.1}$$

Hierin bedeutet die Abkürzung

$$\vec{r}_{ea} = \langle\phi_e| \sum_{i=1}^{N} \vec{r}_i |\phi_a\rangle \tag{3.2}$$

das Dipolmatrixelement und $\vec{\pi}_\lambda$ den Polarisationsvektor der einfallenden Strahlungsmode. das λ steht als Modenindex und soll andeuten, daß nur eine Strahlungsmode betrachtet wird. Zu dieser gehört ein Wellenvektor $\vec{k}_\lambda$, eine Kreisfrequenz $\omega_\lambda = c \mid \vec{k}_\lambda \mid$ und der entsprechende Polarisationsvektor.

3.1.2 Vielteilchenbehandlung

Die Berechnung der Ionisationswirkungsquerschnitte erfordert die explizite Kenntnis der Anfangs- und Endwellenfunktionen ϕ_a und ϕ_e. Deren Berechnung stellt die eigentliche Schwierigkeit dar. Ein Zustand$|k\rangle$ eines jeden Atoms wird durch die Schrödingergleichung

$$\hat{H}\Psi_k = E_k \Psi_k \tag{3.3}$$

beschrieben. Der Haken an der Sache ist nur, daß, wenn mehr als zwei Teilchen betrachtet werden, der Hamiltonoperator $\hat{H}$ eine Vielzahl von Termen enthält. Wollte man die Zustände des Atoms exakt berechnen, so müßte man einen Hamiltonoperator folgender Gestalt anwenden:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \triangle_i \right) + V(\vec{r}_1\vec{s}_1, \vec{r}_2\vec{s}_2, ..., \vec{r}_N\vec{s}_N) \tag{3.4}$$

Das Potential V hängt von allen Teilchenkoordinaten ab und enthält folgende Terme:

a.) $V_{kl} = -\sum_{i=1}^{N} \frac{Ze^2}{r_i}$ Kern - Elektronen Wechselwirkung

b.) $V_{ee} = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{i-1} \frac{e^2}{r_{ij}}$ Elektron - Elektronen Wechselwirkung

c.) $V_{s\ell} = -\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r_i} \frac{dV(r)}{dr_i} (\vec{s}_i \cdot \vec{\ell}_i)$ Spin - Bahn Wechselwirkung

d.) $V_{ss} = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{i-1} \frac{e^2}{m^2} [\frac{\vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j}{r_{ij}^3} - 3\frac{(\vec{\sigma}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\sigma}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5}]$ Spin - Spin Wechselwirkung

e.) $V_{\ell\ell} = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{i-1} c_{ij} (\vec{\ell}_i \cdot \vec{\ell}_j)$ Bahn - Bahn Wechselwirkung f.) Elektronenspin - Kernspin Wechselwirkung

g.) Elektronenbahndrehimpuls - Kernspin Wechselwirkung

h.) Relativistische Korrekturen

i.) Austauschintegrale - Symmetrieenergien

Glücklicherweise liefern die meisten dieser Potentiale äußerst geringe Energiebeiträge, so daß sie vernachlässigt werden können. Wirklich wichtig sind die Beiträge a), b), c) und i) [MKu94]. Viele dieser Potentialbeiträge hängen von den Relativkoordinaten aller beteiligten Teilchen ab. Dies verhindert, daß sich die Schrödingergleichung für mehr als ein Elektron exakt lösen läßt. Als Näherung verwendet man daher oft einen sogenannten Zentralfeldansatz, bei dem angenommen wird, daß sich die Elektronen unabhängig voneinander bewegen. Die Wirkung der $(N-1)$ Restelektronen auf ein beliebiges Elektron j wird in einem mittleren, kugelsymmetrischen Potential zusammengefaßt. Ein solcher Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \Big(-\frac{\hbar^2}{2m} \triangle_i \Big) + \sum_{i=1}^{N} V_i(|\vec{r}_i|) \tag{3.5}$$

enthält Potentiale, die nur von $|\vec{r}|$ abhängen. Es enthält die Beiträge a) und den kugelsymmetrischen Anteil von b). Dieser Hamiltonoperator läßt sich als Summe von Einteilchenoperatoren

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \hat{h}_i(\vec{r})$$

darstellen. Dadurch läßt sich die Schrödingergleichung separieren, die Lösungen sind von der Form

$$\Psi = \prod_{i=1}^{N} \psi_i(\vec{r}, \vec{s}) \tag{3.6}$$

Aufgrund der Kugelsymmetrie des Potentials lassen sich die Einteilchenlösungen $\psi_i(\vec{r}, \vec{s})$ weiter in Radial- und Winkelanteil separieren. Sie sehen dann genauso aus, wie die Wasserstoffwellenfunktionen, jedoch ist ihre Radialfunktion natürlich abhängig von der speziellen Form des Potentials $V_i(r)$. Sie können daher explizit doch recht kompliziert aussehen.

Bei Elektronen handelt es sich um Fermionen, also um ununterscheidbare Teilchen. Dies äußert sich darin, daß der Hamiltonoperator von der Numerierung der Elektronen unabhängig ist. Das Pauli Prinzip besagt, daß die Gesamtwellenfunktion für Fermionen antisymmetrisch sein muß. Es hat zur Folge, daß zwei Elektronen niemals in allen Quantenzahlen übereinstimmen können. Eine antisymmetrische Gesamtwellenfunktion läßt sich aus den Einteilchenwellenfunktionen durch Bildung der Slater-Determinante erhalten:

$$\Psi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \psi_N(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \tag{3.7}$$

Einige Zentralfeldnäherungsansätze konstruieren jedoch keine antisymmetrischen Gesamtwellenfunktionen, sie berücksichtigen das Pauliprinzip nur dadurch, daß jeder Quantenzustand nur einmal besetzt wird.

Ein Beispiel dafür ist das Thomas-Fermi-Modell. Dieses liefert eine Differentialgleichung für das Potential, die sich analytisch lösen läßt. Wie bei allen Zentralfeldansätzen wird der nicht kugelsymmetrische Teil der Teilchenwechselwirkung vernachlässigt, zusätzlich werden hier die Austauschintegrale vernachlässigt, da keine antisymmetrischen Wellenfunktionen gebildet werden.

Das so gewonnene Potential läßt sich jedoch als Ausgangspotential für iterative Näherungsverfahren nutzen. Diese berücksichtigen dann auch den nicht kugelsymmetrischen Rest des Potentialanteils b), die Wechselwirkung der Elektronen untereinander. Zusätzlich wird von einigen Verfahren auch die Wechselwirkung mit einem äußeren elektromagnetischen Feld V_{ind} berücksichtigt. Diese teilweise sehr aufwendigen Theorien, wie z.B. die **R**andom **P**hase **A**pproximation with **E**xchange (RPAE) oder der Vielteilchenstörungstheorie (MBPT = **M**any **B**ody **P**ertubation **T**heory), liefern dann auch Vielteilcheneffekte, wie sie speziell auch für die Photoionisation von Interesse sind.

Erwähnt sei hier insbesondere noch die zeitabhängige lokale Dichteapproximation ((R)TDLDA = (**R**elativistic) **T**ime **D**ependent **L**ocal **D**ensity **A**pproximation) und ihre numerische Umsetzung in Zangwill & Libermanns Programm DAVID, da mit dieser Methode einige Berechnungen zu den hier betrachteten Photoioisationsphänomenen durchgeführt wurden. Sie wird daher, zusammen mit dem einer Beschreibung des von R. D. Cowan geschriebenen Programms, welches auf der Basis des Hartree-Fock-Verfahrens arbeitet, in Abschnitt 3.3 näher beschrieben.

3.2 Autoionisation und Fanotheorie

3.2.1 Autoionisation

Einer der wichtigsten Vielteilcheneffekte, die bei der Photoionisation auftreten können, ist die Autoionisation. Hierbei wird ein Innerschalenelektron in einen diskreten Zustand angeregt, wobei die Anregungsenergie bereits oberhalb der ersten Ionisationsschwelle liegt. Bereits im Bild der unabhängigen Teilchen ist zu verstehen, daß dies möglich ist, da für jedes Elektron eine eigene Ionisationsgrenze existiert. Nun gibt es mehrere Möglichkeiten:

- Es kann sein, das die Anregung nur in den diskreten Zustand möglich ist, daß heißt, die Möglichkeit zur direkten Ionisation besteht nicht. Der Photoabsorptionswirkungsquerschnitt zeigt eine Resonanz bei der Anregungsenergie (siehe Bild 3.1 a.).

- Eine Anregung ist nur in das Kontinuum möglich, der diskrete Zustand kann nicht angeregt werden. Der Photoabsorptionswirkungsquerschnitt zeigt dann den typischen, nur schwach energieabhängigen Kontinuumsverlauf (Im Bild 3.1 b.).

- Eine Anregung beider Zustände ist möglich, es besteht jedoch keine Wechselwirkung zwischen ihnen. In diesem Fall setzt sich der Absorptionswirkungsquerschnitt zusammen aus der Summe der beiden vorher genannten Fälle, im wesentlichen werden die entsprechenden Dipolmatrixelementquadrate addiert (siehe Bild 3.1 c.).

- Eine Anregung beider Zustände ist möglich und durch die Wechselwirkung zwischen ihnen tritt eine Mischung ein. Man spricht hier von Konfigurationswechselwirkung. Hier kann der diskrete Zustand ins Kontinuum zerfallen. Diesen Vorgang bezeichnet man als Autoionisation. Die Dipolmatrixelemente der Übergänge sind nun selbst zu addieren, nicht ihre Quadrate. Dies führt zu ausgesprochenen Interferenzeffekten, die sich im Wirkungsquerschnittsverlauf durch asymmetrische Profile in der Nähe der Anregungsenergie des diskreten Zustandes äußern. Ein solcher Verlauf ist in Bild 3.1 d. dargestellt.

Um dieses Phänomen mathematisch zu erfassen, eignet sich der Fano-Formalismus, der im nächsten Abschnitt erläutert werden soll.

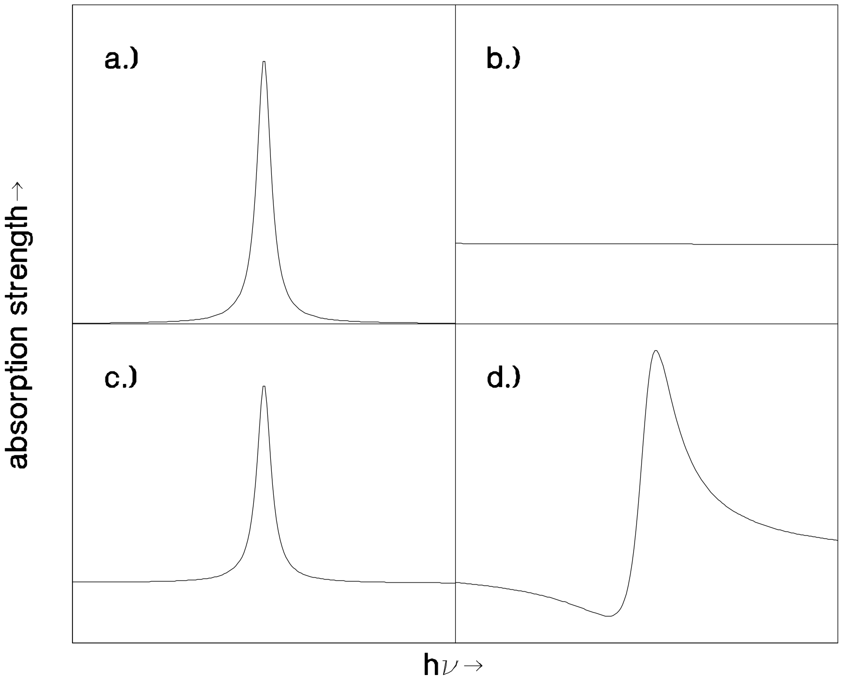

Abbildung 3.1: a:Verlauf des Ionisationswirkungsquerschnitts, wenn nur die Anregung des diskreten Zustandes möglich ist. b: Verlauf, wenn nur in das Kontinuum angeregt werden kann. c: Summe der beiden Anregungen, keine Wechselwirkung zwischen den Zuständen. d: Autoionisation bei Konfigurationsmischung durch Wechselwirkung zwischen den Zuständen.

3.2.2 Beschreibung nach Fano

Es existiere ein ungestörter, diskreter Zustand φ mit einer Energie E_φ im Ionisationskontinuum des betroffenen Atoms[3]. Er bestehe aus einer Linearkombination diskreter Basiszustände, d.h., der diskrete Teil der Energiematrix sei diagonalisiert worden.

Weiterhin existiere ein Satz von orthogonalen Kontinuumsfunktionen ψ_E, auch hier soll der entsprechende Teil der Energiematrix Diagonalgestalt besitzen. Damit gilt:

[3] Literatur zu diesem Abschnitt [Fan61][Cow81][Fri90][Sta80]

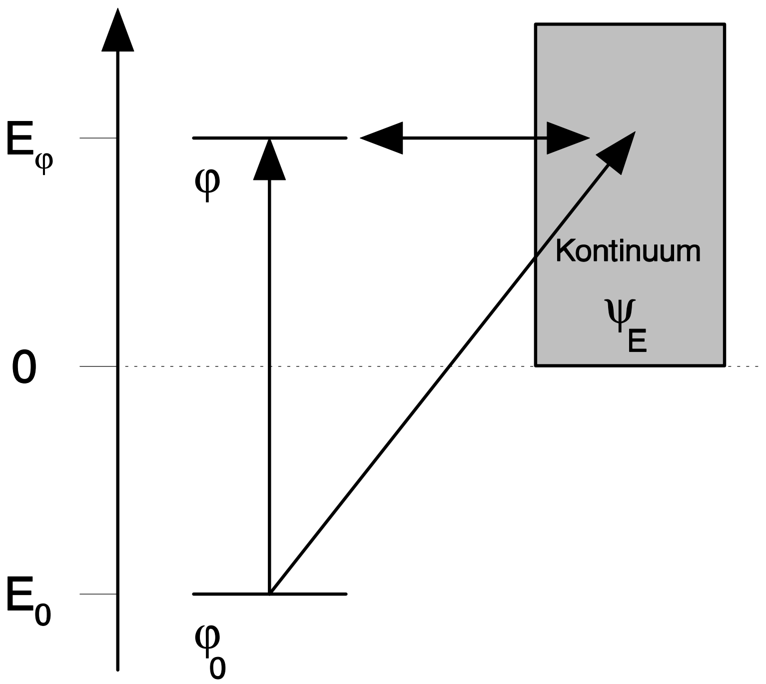

Abbildung 3.2: Termschema zur Autoionisation. Das Atom wird in einen diskreten Zustand φ angeregt. Besteht gleichzeitig die Möglichkeit zur Anregung in das Kontinuum (gebildet aus den Kontinuumsfunktionen ψ_E), so führt die Wechselwirkung zwischen den Konfigurationen zu einem Mischen der beiden Zustände und zur Autoionisation.

$$\begin{aligned} \langle\psi_{E'}|H|\psi_E\rangle = E\langle\psi_{E'}|\psi_E\rangle &= E\delta(E-E') \\ \langle\varphi|H|\varphi\rangle &= E_\varphi \end{aligned} \tag{3.8}$$

Außerdem wird das Matrixelement der Konfigurationswechselwirkung mit

$$V_E := \langle\varphi|H|\psi_E\rangle \tag{3.9}$$

abgekürzt.
Die Eigenfunktion des Hamiltonoperators zum Eigenwert E sieht dann aus wie folgt:

$$\Psi_E = a(E)\varphi + \int b_{E'}(E)\psi_{E'}dE' \tag{3.10}$$

Die Beitragsfunktionen $a(E)$ und $b_{E'}(E)$ lassen sich explizit berechnen, durch Einsetzen von Gleichung 3.10 in die Eigenwertgleichung $\hat{H}\Psi = E\Psi$ und Diagonalisierung der Energiematrix erhält man zunächst:

$$b_{E'}(E) = \frac{a(E)V_{E'}}{E-E'} \tag{3.11}$$

Damit besitzt $b_{E'}(E)$ eine Singularität bei $E = E'$, deren nähere Untersuchung ergibt:

$$b_{E'}(E) = \left\{ \frac{\mathcal{P}}{E - E'} + \frac{\delta(E - E')}{|V_E|^2} \left[E - E_\varphi - \mathcal{P} \int \frac{|V_{E''}|^2}{E - E''} dE'' \right] \right\} V_{E'} a(E) \qquad (3.12)$$

Das $\mathcal{P}$ soll anzeigen, daß für Integrationen über jede Singularität der Cauchy-Hauptwert des Integrals zu nehmen ist. Damit ergibt sich schließlich für $a(E)$:

$$|a(E)|^2 = \frac{|V_E|^2}{(E - E_\varphi - F(E))^2 + \pi^2 |V_E|^4} \qquad (3.13)$$

Die physikalische Bedeutung von

$$F(E) = \mathcal{P} \int \frac{|V_{E'}|^2}{E - E'} dE' \qquad (3.14)$$

ist die einer Störung der Energie des Zustandes φ durch das Kontinuum. Man bezeichnet $F(E)$ auch als mittlere Kopplungsenergie des Zustandes an das Kontinuum. Wir haben jetzt also eine modifizierte Energie des diskreten Zustandes und außerdem ergibt sich eine modifizierte Wellenfunktion für diesen Zustand:

$$\begin{aligned} E_0 &= E_\varphi + F(E) \\ \phi &= \varphi + \mathcal{P} \int \frac{\psi_{E'} V_{E'}}{E - E'} dE' \end{aligned} \qquad (3.15)$$

Anhand von Gleichung 3.10 ist klar, daß $|a(E)|^2$ die Beimischung des diskreten Zustandes φ zum Gesamtzustand Ψ_E angibt. Mit den Abkürzungen

$$\begin{aligned} \Gamma &:= \pi |V_E|^2 \qquad \text{und} \\ \eta &:= \frac{E - E_0}{\Gamma} \end{aligned}$$

läßt sich 3.13 schreiben als

$$|a(E)|^2 = \frac{1}{\pi \Gamma^2 (\eta^2 + 1)} \qquad (3.16)$$

Diese Funktion ist in Bild 3.3 dargestellt. Sie hat Ihr Maximum bei $E = E_0$ und eine Halbwertsbreite von 2Γ. Der diskrete Zustand wird also durch die Mischung mit dem Kontinuum über einen endlichen Energiebereich „verschmiert“. Aus der Halbwertsbreite läßt sich nach der Unschärferelation eine mittlere Lebensdauer berechnen,

$$\tau = \frac{\hbar}{2\Gamma} \qquad (3.17)$$

die angibt, nach welcher Zeit der Zustand im Mittel ins Kontinuum zerfällt. Was bedeutet dies nun für den Verlauf des Photoionisationswirkungsquerschnitts? Der Wirkungsquerschnitt ist im wesentlichen bestimmt durch das Quadrat des Dipolmatrixelements. Das Verhältnis des Wirkungsquerschnitts zu dem Wirkungsquerschnitt der Anregung ins Kontinuum ist also gegeben durch

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{|\langle \varphi_0 | \vec{D} | \Psi_E \rangle|^2}{|\langle \varphi_0 | \vec{D} | \psi_e \rangle|^2} \qquad (3.18)$$

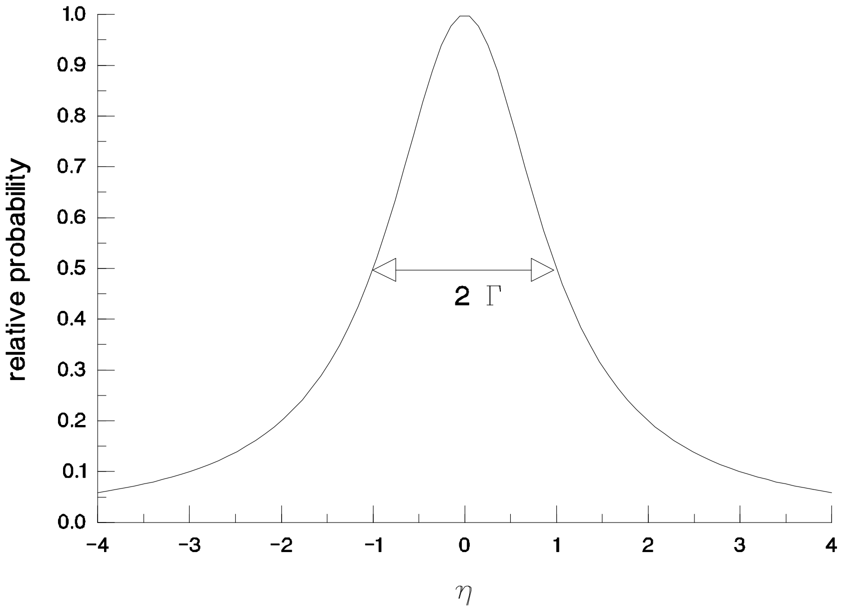

Abbildung 3.3: Anteil des diskreten Zustandes an der Gesamtwellenfunktion eines autoionisierenden Zustandes. Die Einheit der Y-Achse ist $(\pi\Gamma)^{-1}$, d. h. es wird der relative Anteil der Wahrscheinlichkeit dargestellt, den diskreten Zustand φ im Gesamtzustand Ψ_E zu finden. Die Einheit der X-Achse ist die Energievariable $\eta = \frac{E-E_0}{\Gamma}$.

wobei

$$\vec{D} = \sum_i \vec{r}_i \tag{3.19}$$

für den Dipoloperator steht. Mit der Abkürzung

$$q = \frac{\langle\varphi_0|\,\vec{D}\,|\phi\rangle}{\pi\langle\varphi_0|\,\vec{D}\,|\,\psi_E\rangle V_E} \cong \frac{\langle\varphi_0|\,\vec{D}\,|\varphi\rangle}{\pi\langle\varphi_0|\,\vec{D}\,|\,\psi_E\rangle V_E} \tag{3.20}$$

ergibt sich schließlich für den Ionisationswirkungsquerschnitt:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{(q+\eta)^2}{1+\eta^2} = \sigma_0 \cdot f(q,\eta) \tag{3.21}$$

$f(q,\eta)$ ist die sogenannte Fano-Beutler-Funktion. Sie ist in Bild 3.4 für verschiedene Parameter q dargestellt. Die physikalische Bedeutung des Parameters q erschließt sich wie folgt:

$q = 0$ Eine Anregung in den diskreten Zustand ist nicht möglich. Durch die Interkonfigurationswechselwirkung ist an der Stelle des diskreten Zustandes auch keine Anregung in das Kontinuum möglich, es entsteht eine Fensterresonanz (Bild 3.4, oben).

$|q| \approx 1$ Eine Anregung in beide Zustände ist möglich. Durch Interkonfigurationswechselwirkung entsteht ein asymmetrisches Absorptionsprofil. Bei $q = -\eta$ wird der Wirkungsquerschnitt Null, total destruktive Interferenz zwischen den Anregungskanälen macht hier eine Photoionisation unmöglich.

$|q| \gg 1$ Die Anregung in den diskreten Zustand überwiegt, für $|q| = \infty$ wird das Absorptionsprofil symmetrisch.

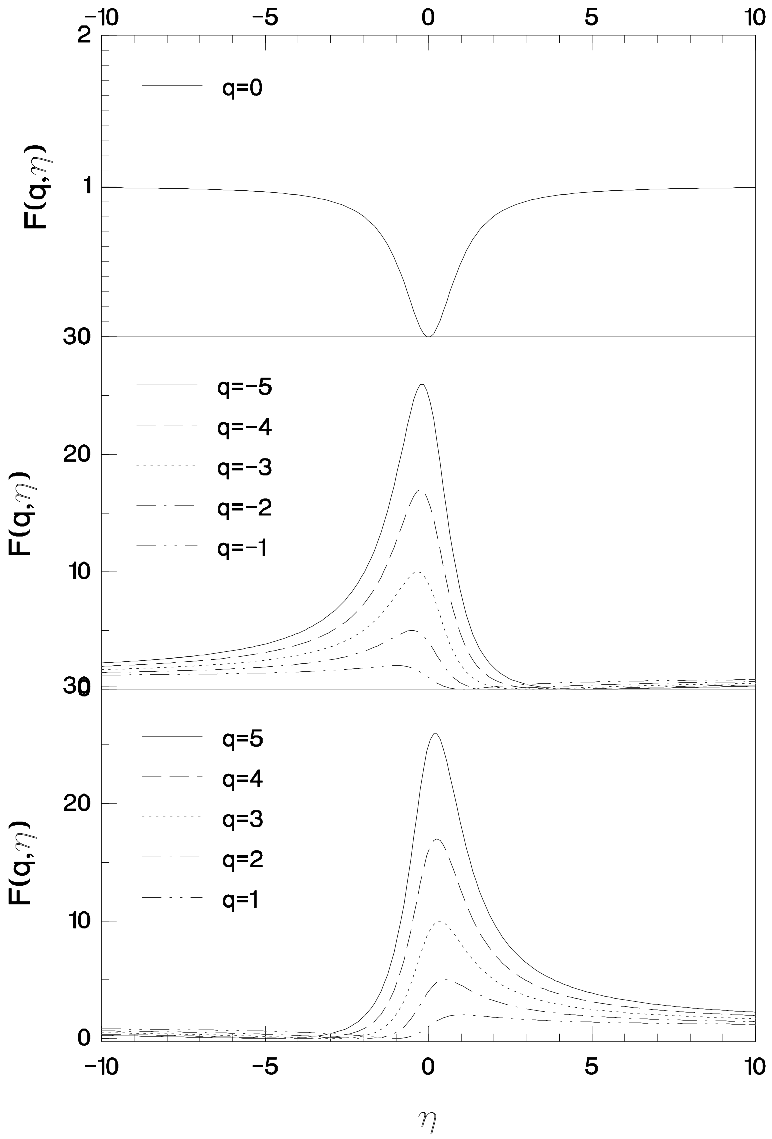

Abbildung 3.4: Die Fanofunktion $f(q,\eta) = \frac{(q+\eta)^2}{1+\eta^2}$ für verschiedene Werte des Parameters q.

Es ist auch möglich, die Wechselwirkung mehrerer diskreter Zustände mit einem Kontinuum, oder eines diskreten Zustandes mit mehreren Kontinua zu beschreiben. In letzterem Falle ist das Ergebnis für den Absorptionswirkungsquerschnitt wieder ein Fano-Beutler-Profil, dem dann allerdings ein schwach veränderlicher Untergrund überlagert ist. Im ersten Fall kann die Form der Profile, wenn die diskreten Zustände dicht beieinander liegen, deutlich von diesem abweichen.

3.2.3 Sprachregelung: Autoionisation und Augerzerfall

Zum Schluß dieses Abschnitts sei noch angemerkt, was eigentlich unter Autoionisation zu verstehen ist. In der Literatur wird diese oft mit dem sogenannten Augerzerfall in einen Topf geworfen. Für die Betrachtungen, die in dieser Arbeit angestellt werden, gilt das so nicht.

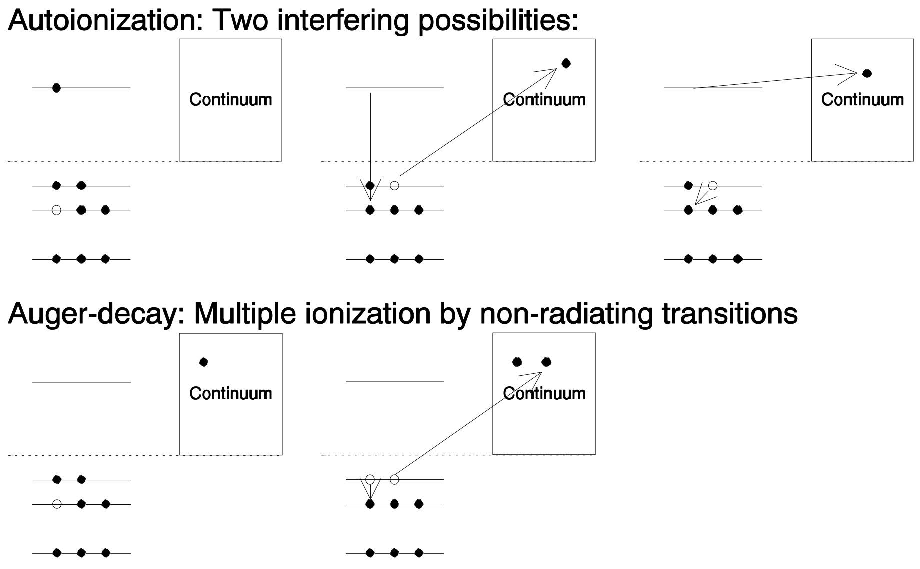

Abbildung 3.5: Zum Unterschied zwischen Autoionisation und Augerzerfall

In Bild 3.5 sind die beiden unterschiedlichen Ionisationsarten dargestellt. Die obere Reihe zeigt die Autoionisation. Zunächst wird ein Innerschalenelektron in einen diskreten Zustand angeregt, dessen Energie bereits im Kontinuum liegt. Ein strahlungsloser Übergang führt nun dazu, daß entweder dieses Elektron wieder „herunterfällt" und seine Energie an ein anderes abgibt, welches dann ins Kontinuum entkommt, oder aber innerhalb des Rumpfes findet eine Abregung statt, deren Energie auf das bereits angeregte Elektron übertragen wird, woraufhin dieses ins Kontinuum entkommt. Auf jeden Fall aber ist das angeregte Elektron direkt an dem nachfolgenden Prozeß beteiligt.

Beim Auger-Effekt (untere Reihe in Bild 3.5) dagegen spielt das angeregte Elektron im nachfolgenden Ionisationsprozeß nur eine Zuschauerrolle. Der strahlungslose Übergang erfolgt innerhalb des Rumpfes und aus diesem wird auch ein Elektron ins Kontinuum abgegeben. Ist das erste Elektron bereits durch Ionisation an das Kontinuum abgegeben worden, so führt dieser Prozeß zu einer Mehrfachionisation.

Im Diskussionsteil dieser Arbeit wird als Augerzerfall immer ein Prozeß bezeichnet, bei dem ein Innerschalenloch, welches durch Vorhergehende *Ionisation* des betreffenden Elektrons erzeugt wurde, zerfällt, wobei die Energie auf ein weiteres Elektron übertragen wird und dieses den Atomverband verläßt.

3.3 Näherungsmethoden für Vielteilchensysteme

In diesem Abschnitt sollen zwei wichtige Näherungsverfahren kurz beschrieben werden, mit denen sich Vielteilcheneffekte, die bei der Photoionisation auftreten, annähernd berechnen lassen. Es sind dies die (relativistische) zeitabhängige Dichteapproximation ((R)TDLDA) und das Hartree-Fock-Verfahren. Die beiden Computerprogramme, mit denen die Rechnungen zu den Ionisationswirkungsquerschnitten von Rhenium und Iridium durchgeführt wurden, beruhen auf diesen Verfahren. Die Ergebnisse dieser Rechnungen werden aber erst im nächsten Kapitel vorgestellt und dort gemeinsam mit den gemessenen Wirkungsquerschnitten diskutiert.

3.3.1 Zangwills Programm DAVID

Zunächst soll an dieser Stelle die numerische Umsetzung der lokalen Dichteapproximation vorgestellt werden, wie sie in Zangwills Computerprogrammen DAVID und GOLIATH verwirklicht ist [ZLi84][Z84/2]. DAVID stellt hierbei die relativistische Version dar, hier wird aber nur das Verfahren im allgemeinen beschrieben, welches für beide Programme identisch ist.

Der Einteilchenanteil der potentiellen Energie von N Elektronen in einem äußeren Potential $U(\vec{r})$ läßt sich schreiben als:

$$E_U\{\rho\} = \langle\psi|\sum_{i=1}^{N} U(\vec{r}_i)|\psi\rangle = \int U(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \tag{3.22}$$

Damit ist $E_U\{\rho(\vec{r})\}$ ein Funktional der Ladungsdichte ρ. Nach dem Hohenberg-Kohn-Theorem [HKo64] exisiert nun ein von weiteres, von U unabhängiges Funktional $F\{\rho\}$, so daß sich die Gesamtenergie eines N-Elektronensystems schreiben läßt als:

$$E\{\rho(\vec{r})\} = \int U(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F\{\rho(\vec{r})\} \tag{3.23}$$

Wird dieser Ausdruck minimiert, so läßt sich mit Hilfe des Ritzschen Variationsverfahrens zeigen, daß dann $E\{\rho\}$ die Grundzustandsenergie ist [Fri90]. $F\{\rho\}$ setzt sich dabei zusammen wie folgt:

$$F\{\rho\} = T\{\rho\} + \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}\,')}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|}d\vec{r}d\vec{r}\,' + E_{xc}\rho(\vec{r}) \tag{3.24}$$

$T\{\rho\}$ stellt hierbei den Anteil der kinetischen Energie dar, das Doppelintegral liefert den direkten Beitrag der Zweiteilchenwechselwirkung, und $E_{xc}\{\rho\}$ stellt den Austausch- und Korrelationsbeitrag zur potentiellen Energie dar. Dieser Beitrag ist der einzige, der wirklich unbekannt ist. Für ihn führt man daher die lokale Dichteapproximation durch. Diese führt auf

$$E_{xc}\{\rho(\vec{r})\} \to E_{xc}^{LDA}\{\rho(\vec{r})\} = \int \rho(\vec{r})\epsilon_{xc}\{\rho(\vec{r})\}d\vec{r} \tag{3.25}$$

Hierin ist ϵ_{xc} die totale Austausch- und Korrelationsenergie im homogenen Elektronengas. Daher auch die *lokale* Dichteapproximation: lokal verhält sich das Elektronengas wie ein homogenes.

Für die Näherung von ϵ_{xc} stellen Zangwills Programme verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung, für die in dieser Arbeit beschriebenen Rechnungen wurde stets die Gunarsson-Lundqvist-Formel für Austausch und Korrelation benutzt [GLu76].

Wie läßt sich daraus nun die Grundzustandsladungsdichte des N-Elektronensystems berechnen? In der lokalen Dichteapproximation ist dieser bestimmt durch den Gleichungssatz

$$
\begin{aligned}
[-\nabla^2 + U(\vec{r})]\psi_i(\vec{r}) &= E_i\psi_i(\vec{r}) && (3.26)\\
U(\vec{r}) &= -\frac{Ze^2}{|\vec{r}|} + e^2\int\frac{\rho(\vec{r}\,')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + U_{xc}(\vec{r}) && (3.27)\\
\rho(\vec{r}) &= \sum_{i=1}^{N} f_i|\psi(\vec{r}_i)|^2 && (3.28)
\end{aligned}
$$

Darin ist $U_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta}{\delta\rho}E_{xc}^{LDA}\{\rho(\vec{r})\}$ die funktionale Ableitung des Austausch- und Korrelationsbeitrages der potentiellen Energie, f_i gibt die Besetzungszahl der jeweiligen Schale an. Für sphärisch symmetrische Ladungsverteilungen, sprich für Atome mit abgeschlossenen Schalen, läßt sich dieser Gleichungssatz iterativ und selbstkonsistent lösen. Diese Lösung zu finden ist der erste Schritt in Zangwills Computerprogramm GOLIATH [ZLi84]. Für Atome mit offenen Schalen mittelt das Programm in geeigneter Weise, um eine sphärisch-symmetrische Ladungsverteilung zu erreichen. Daher können von DAVID und GOLIATH auch keine Multiplettaufspaltungen berechnet werden. DAVID verwendet anstelle der Schrödingergleichung 3.26 die Dirac-Gleichung:

$$[c\vec{\alpha}\cdot\vec{p} + c^2\beta + U(\vec{r})]\psi_i(\vec{r}) = E_i\psi_i(\vec{r}) \tag{3.29}$$

Zur Berechnung des Ionisationswirkungsquerschnitts ist eine zeitabhängige lokale Dichteapproximation notwendig. Hierzu wird ein äußeres Feld betrachtet, dieses führt zu einer induzierten Ladungsdichte

$$\delta\rho(\vec{r},\omega) = \int \chi_0(\vec{r},\vec{r}\,',\omega)U^{ext}(\vec{r}\,')d\vec{r}\,' \tag{3.30}$$

Darin bedeutet χ_0 die Suszeptibilitätsfunktion. Aus dieser induzierten Ladungsdichte entsteht ein induziertes Potential

$$U^{ind}(\vec{r},\omega) = \int \frac{\delta\rho(\vec{r},\omega)}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|}d\vec{r}\,' + \delta\rho(\vec{r},\omega)\frac{\delta^2}{\delta\rho^2}E_{xc}\{\rho(\vec{r})\} \tag{3.31}$$

Dieses verändert die induzierte Ladungsdichteverteilung zu

$$\delta\rho(\vec{r},\omega) = \int \chi_0(\vec{r},\vec{r}\,',\omega)[U^{ext}(\vec{r}\,') + U^{ind}(\vec{r}\,',\omega)]d\vec{r}\,' \tag{3.32}$$

Die Gleichungen 3.30, 3.31 und 3.32 werden nun iterativ vom Programm gelöst. Wenn Selbstkonsistenz erreicht ist, wird noch einmal der Coulombanteil des induzierten Potentials berechnet. Für große Radien führt dieser auf

$$\int \frac{\delta\rho(\vec{r}\,',\omega)}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|}d\vec{r}\,' \rightarrow \frac{-\alpha(\omega)}{r^{\bar{l}+1}}P_{\bar{l}}(\cos\theta) \tag{3.33}$$

$\alpha(\omega)$ ist die komplexe dielektrische Funktion, für $\bar{l} = 1$ (und $\omega \neq 0$) stellt sie die Dipolpolarisierbarkeit dar, diese ist unmittelbar mit dem totalen Photoabsorptionswirkungsquerschnitt verknüpft:

$$\sigma(\omega) = 4\pi\frac{\omega}{c}\mathrm{Im}(\alpha(\omega)) \tag{3.34}$$

Außerdem berechnen DAVID und GOLIATH die partiellen Absorptionswirkungsquerschnitte für die einzelnen Elektronenschalen nach:

$$\sigma_i(\omega) = -f_i(4\pi\omega/c)\iint U^*(\vec{r},\omega)\psi_i^*(\vec{r})\mathrm{Im}G(\vec{r},\vec{r}\,',\epsilon_i+\omega)U(\vec{r}\,',\omega)\psi_i(\vec{r}\,')d\vec{r}d\vec{r}\,' \tag{3.35}$$

Worin G die Greensche Funktion darstellt und $U = U^{ind} + U^{ext}$ ist. Die Summe über alle partiellen Wirkungsquerschnitte muß wieder den totalen ergeben, für das Programm besteht so die Möglichkeit zur Kontrolle der numerischen Genauigkeit.

Dazu bleibt zu sagen, daß aus prinzipiellen Gründen Anregungen, die nicht zur Ionisation führen, von dem Verfahren nicht berücksichtigt werden. Die ermittelten Wirkungsquerschnitte gehören also zur Photoionisation, an ihrem Einsetzen lassen sich also aus den Rechnungen auch die jeweiligen Ionisationsschwellen ablesen.

3.3.2 Hartree-Fock Rechnung – Cowans Programm

Die grundsätzliche Vorgehensweise des Hartree-Fock-Verfahrens ist es, das N-Elektronenproblem auf ein Einelektronenproblem zurückzuführen. Da sich jedes Elektron nicht nur im Feld des Kerns bewegt, sondern auch in dem aller übrigen Elektronen, ist die Potentialverteilung nur zu ermitteln, wenn die Zustandsfunktionen der Elektronen bereits bekannt sind:

$$V_i(\vec{r}_i) = \sum_{i \neq j}\int \frac{e^2}{r_{ij}}|\varphi_j(\vec{r}_j)|^2 d\tau \tag{3.36}$$

Wobei φ_i in $\varphi_i = R_i(r_i)Y_{lm}(\theta_i,\phi_i)\sigma(s_i)$ separiert sein soll. Im Hartree-Verfahren wird hierbei über alle Winkel numerisch gemittelt, um Zentralsymmetrie zu erhalten, die Voraussetzung für die Separation ist ($V_i(\vec{r}_i) \to V_i(r_i)$). Ärgerlicherweise werden hierzu jedoch die Wellenfunktionen φ_i benötigt, deren Bestimmungsgleichung lautet:

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\triangle_i - \frac{Ze^2}{r_i} + V_i(r_i)]\varphi_i = \epsilon_i \tag{3.37}$$

Sie enthält also ihrerseits die Potentiale $V_i(r_i)$. Der Ansatz des Hartree- bzw. Hartree-Fock-Verfahrens besteht nun darin, ausgehend von einem vorgegebenen Zentralpotential, erst die Wellenfunktion zu berechnen, dann daraus erneut die Potentiale zu bestimmen und so weiter, bis sich die berechneten Potentiale nicht mehr verändern.

Dieses Verfahren ist in Bild 3.6 schematisch dargestellt. Das Hartree-Verfahren hat den Nachteil, daß die Antisymmetrie der Wellenfunktionen unberücksichtigt bleibt, dem Pauli-Prinzip wird nur dadurch Rechnung getragen, daß jeder Quantenzustand nur einmal besetzt wird. Seine Erweiterung, das Hartree-Fock-Verfahren, berücksichtigt diese Antisymmetrie durch Verwendung von Slater-Determinanten als Wellenfunktionen. Eine weitere Verbesserungen stellt das Dirac-Fock-Verfahren dar, welches relativistische Effekte durch Verwendung der Dirac-Gleichung berücksichtigt.

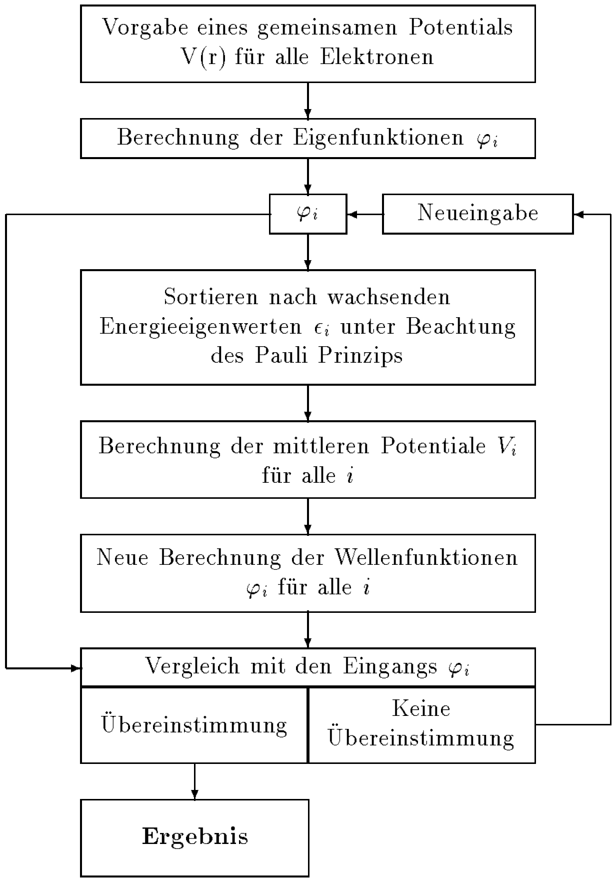

Abbildung 3.6: Diagramm zum Hartree-Verfahren (Nach [MKu94])

Auf diesen Verfahren beruht das Programm von Cowan. Es besteht aus zwei Teilen, dem RCN- und dem RCG-Teil. Im RCN-Teil können *ab initio* die Radialfunktionen nach verschiedenen Verfahren bestimmt werden, die alle auf der Idee des Hartree-Fock-Verfahrens beruhen.

Alle Rechnungen, die im Rahmen dieser Arbeit angefertigt wurden, beruhen auf dem Hartree-Fock-Verfahren, welches durch relativistische Korrekturen in Form des Darwin-Terms und der relativistischen kinetischen Energie ergänzt wurde. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung wird natürlich ohnehin in den Rechnungen berücksichtigt.

Als Ausgabe liefert das Programm die mittlere Energie einer Konfiguration, die Radialintegrale sowie die Radialteile der Dipol- und Quadrupolmatrixelemente.

Diese Ausgaben erfolgen in eine Datei, die vom RCG-Teil des Programms als Eingabedatei gelesen wird, die aber auch vorher noch verändert werden kann. Der RCG-Teil behandelt den winkelabhängigen Teil der Wellenfunktionen, als Ausgabe entsteht eine Datei, die Informationen über die Energiematrix, die Eigenvektoren, Eigenwerte, Landé-

Faktoren und nicht zuletzt das elektrische Di- und Quadrupolspektrum mit Linienstärken, Wellenlängen und Übergangswahrscheinlichkeiten enthält.

Zur Berücksichtigung der Kontinua werden diese diskretisiert, der betrachtete Energiebereich wird in gleiche Teile $\triangle$ aufgeteilt. Zu jedem Segment j gehört dann ein Energieeigenwert E_j in dessen Zentrum. Dadurch lassen sich pseudo-diskrete Wellenfunktionen ψ_j betrachten, und somit kann das Kontinuum im Hartree-Fock-Verfahren behandelt werden. Damit können für die Übergänge zwischen den berücksichtigten Zuständen außerdem die Parameter q, Γ und $F(E)$ ausgegeben werden, mit deren Hilfe sich der Ionisationswirkungsquerschnitt konstruieren läßt.

Der vorhandene Speicherplatz beschränkt die Anzahl der Konfigurationen, die in die Rechnung einbezogen werden können. Wenn also in einem Atom, wie zum Beispiel Rhenium, viele Konfigurationen existieren, die alle stark miteinander mischen können, so muß man bereits vorher eine Auswahl treffen, welche Konfigurationen die Lage der Energieniveaus stark beeinflussen und welche eher zu vernachlässigen sind. Da diese Auswahl großen Einfluß auf das Ergebnis haben kann, sind die errechneten Übergangswellenlängen bzw. -energien nicht unbedingt das Maß aller Dinge, allerdings kann das entstandene Spektrum eine Zuordnung der gemessenen Linien sehr erleichtern.

3.3.3 Warum Rhenium und Iridium?

Die Experimente zur Photionisation an Rhenium und Iridium sind Teil einer systematischen Untersuchung der $5d$-Elemente, die von der Arbeitsgruppe Prof. Dr. Peter Zimmermann zur Zeit vorgenommen wird.

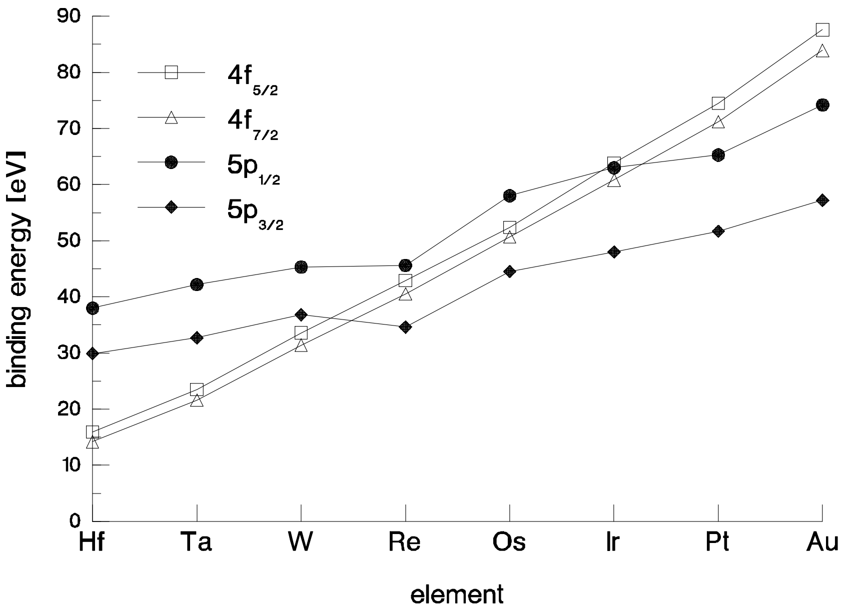

Abbildung 3.7: Verlauf der Bindungsenergien der $4f$- und $5p$-Elektronen für die $5d$-Elemente [Han86].

Die 5d-Elemente sind für die Untersuchung von Autoionisationsprozessen von speziellem Interesse: Im Verlauf dieser Periode (Lu ... Pt, $Z = 71 \ldots 78$) kreuzen sich die Bindungsenergien der $4f$- und der $5p$-Elektronen. Da im Verlauf dieser Periode die $5d$-Schale aufgefüllt wird, können aus eben diesen beiden Unterschalen Elektronen in unbesetzte $5d$-Zustände angeregt werden, daß heißt, es existieren diskrete Zustände, deren Anregungsenergien bereits im Kontinuum liegen. Die Voraussetzung für Autoionisation ist also erfüllt.

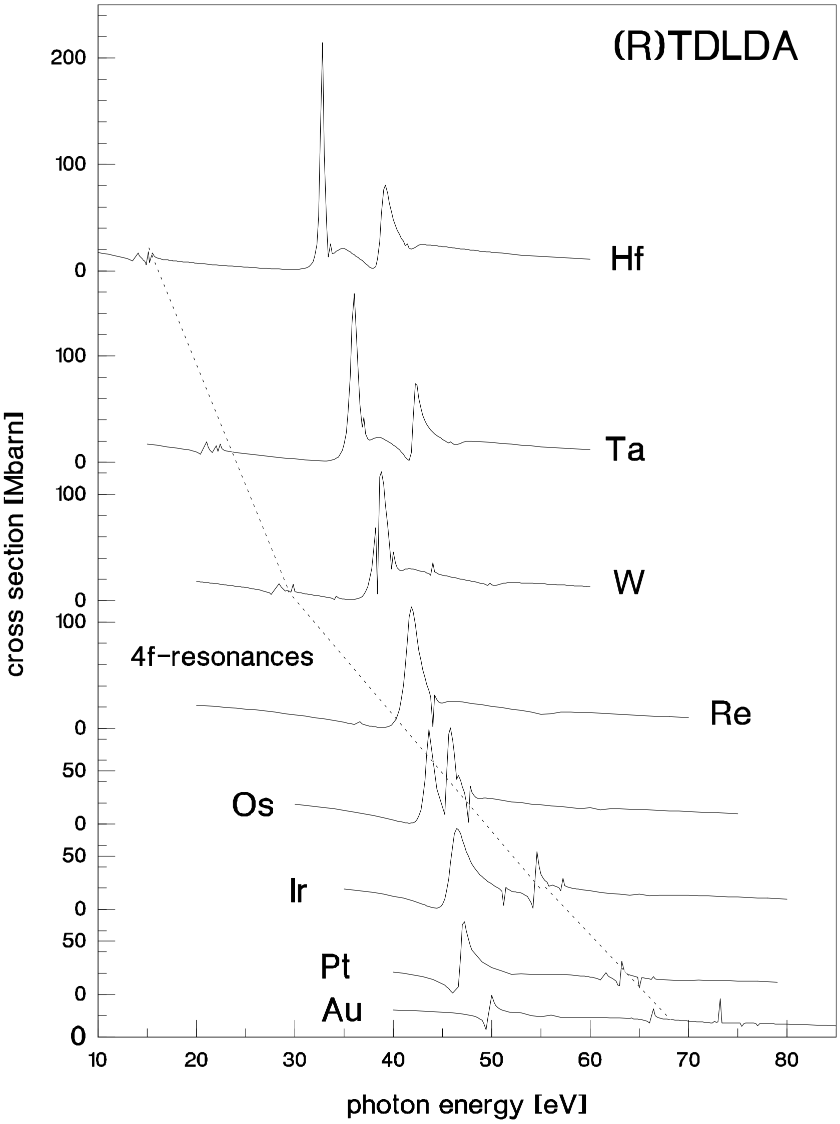

Abbildung 3.8: Verlauf der Photoionisationswirkungsquerschnitte für die $5d$-Elemente nach (R)TDLDA Rechnungen [Z84/2][Sczek]

Der große Überlapp der $5p$- und $5d$-Radialwellenfunktion läßt für die $5p$-Anregung ohnehin einen großen Wirkungsquerschnitt erwarten, das Kreuzen der Bindungsenergien führt in der Nähe des Kreuzungspunktes zu einer möglichen Entartung der $4f$- und $5p$-

Zustände, was interessante Interferenzen zwischen den Anregungskanälen erwarten läßt.

Das Kreuzen der Bindungsenergien ist auch im Verlauf der Photoionisationswirkungsquerschnitte erkennbar, dort zeigt es sich als Kreuzen der zugehörigen Resonanzen. Bild 3.8 macht deutlich, wie die autoionisierenden Resonanzen der $4f$-Anregungen diejenigen der $5p$-Anregungen kreuzen.

Kapitel 4

Viele Fragen – Diskussion der Meßergebnisse

An dieser Stelle erfolgt nun der Vergleich der Meßergebnisse mit den von mir ((R)TDLDA) und M. Martins (Cowan) durchgeführten Rechnungen. Dabei soll versucht werden, die Vorgänge, die sich in den Elektronenhüllen der untersuchten Atome abspielen mit Hilfe der Rechnungen zu deuten und den Messungen zuzuordnen.

4.1 Rhenium

4.1.1 Vergleich mit den (R)TDLDA-Rechnungen

In Bild 4.1 ist ein Vergleich der gemessenen Wirkungsquerschnitte mit den Ergebnissen der (R)TDLDA-Rechnung dargestellt. Diese Rechnung ergibt demnach folgendes Bild:

Es wird ein großes, Fano-artiges Profil bei 42 eV berechnet und ein kleiner Vorläufer bei 36,5 eV. Der Verlauf des Gesamtionisationswirkungsquerschnittes wird dominiert durch den der $5d$-Ionisation. Die Interpretation der Resonanzen ergibt sich für mich im wesentlichen aus der Lage der Ionisationsschwellen, die von DAVID berechnet wurden. Diese sind:

Schale	$E_{Schwelle}$ [eV]
$4f_{7/2}$	41,2
$4f_{5/2}$	43,8
$5p_{3/2}$	44,1
$5p_{1/2}$	56,0

Energetisch etwas unterhalb dieser Ionisationsschwellen liegen die $5d$-Zustände. (Bindungsenergie Rhenium: -5,7 eV [Moo71]). Daher sind Resonanzstrukturen im Verlauf des Ionisationswirkungsquerschnitts, die durch Anregung von $4f$- oder $5p$-Elektronen in $5d$-Zustände mit anschließender Autoionisation zustande kommen, etwas unterhalb dieser Schwellen zu erwarten. Die Schwellen sind auch in Bild 4.1 eingezeichnet. Damit ergibt sich die im folgenden dargestellte Interpretation der Rechnung:

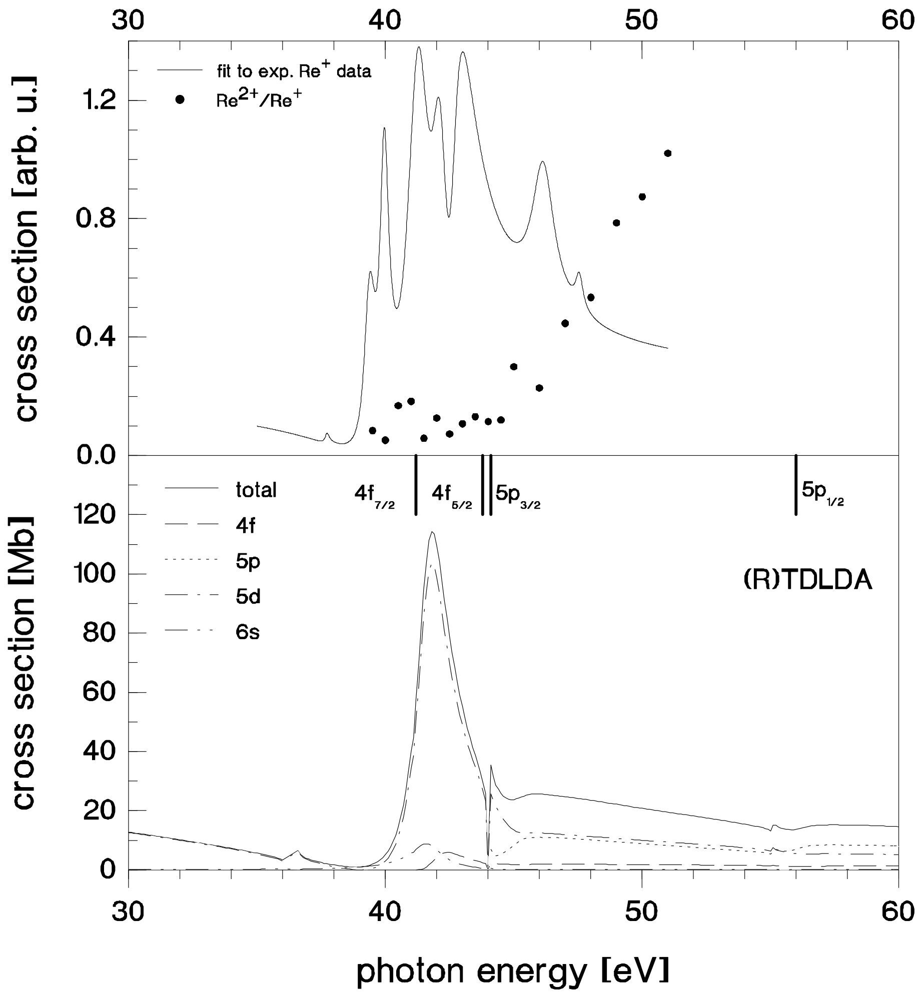

Abbildung 4.1: Vergleich der expirementellen Meßergebnisse (oben) mit den (R)TDLDA-Rechnungen (unten). Im unteren Bild sind die partiellen Photoabsorptionswirkungsquerschnitte für die jeweiligen Unterschalen zusätzlich zum totalen Absorptionswirkungsquerschnitt eingezeichnet. Außerdem sind die nach (R)TDLDA berechneten Ionisationsschwellen am oberen Bildrand angegeben. Oben ist der Deutlichkeit halber der Fit an die Experimentellen 1+-Daten dargestellt. Die Kreise geben das Verhältnis Re^{2+}/Re^{+} an.

- Das kleine Profil bei 36,5 eV stammt von einer Anregung von $4f_{7/2}$- Elektronen in unbesetzte $5d$-Zustände. Durch nachfolgende Autoionisation wird ein $5d$-Elektron an das Kontinuum abgegeben.

$$4f^{14}5p^6 6s^2 5d^5 \to 4f^{13}5p^6 6s^2 5d^6 \xrightarrow{Auto} 4f^{14}5p^6 6s^2 5d^4 + \epsilon l$$

- Das große Profil bei 42 eV stammt aus Anregungen von $4f_{5/2}$- und – vermutlich wegen des großen Überlapps der Radialfunktionen hauptsächlich – $5p_{3/2}$-Elektronen in unbesetzte $5d$-Zustände, die wieder über eine nachfolgende Autoionisation zu einem $5d$-Loch führen.

$$4f^{14}5p^6 6s^2 5d^5 \rightarrow 4f^{14}5p^5 6s^2 5d^6 \xrightarrow{Auto} 4f^{14}5p^6 6s^2 5d^4 + \epsilon l$$

- Zusätzlich setzen ab 41 eV bzw. 44 eV die $4f$- bzw. $5p$-Direktionisation ein, über einen nachfolgenden Augerzerfall können die entsprechenden Löcher aufgefüllt werden und dabei ein $5d$-Elektron freisetzen, so daß Re^{2+} entsteht.

$$4f^{14}5p^6 6s^2 5d^5 \rightarrow 4f^{13}5p^6 6s^2 5d^5 + \epsilon l \xrightarrow{Auger} 4f^{14}5p^6 6s^2 5d^3 + \epsilon l + \epsilon l'$$
$$4f^{14}5p^6 6s^2 5d^5 \rightarrow 4f^{14}5p^5 6s^2 5d^5 + \epsilon l \xrightarrow{Auger} 4f^{14}5p^6 6s^2 5d^3 + \epsilon l + \epsilon l'$$

  Der Ionisationswirkungsquerschnitt für $5d$-Elektronen ist ab 46 eV etwa genau so groß wie die Summe der $4f$- und $5p$-Wirkungsquerschnitte. Daher dürfte dort ein etwa ebenso großer Anteil Re^{2+} wie Re^+ vorliegen.

- Eine zur $5p_{1/2}$-Schwelle gehörende Resonanz ist nicht erkennbar. Offensichtlich ist nach dieser Rechnung eine Anregung von $5p_{1/2}$-Elektronen in unbesetzte $5d_{3/2}$ Zustände nicht möglich, letztere sind demnach alle besetzt.

Betrachtet man nun den oberen Teil von Bild 4.1, in dem die Messung dargestellt ist – der Deutlichkeit halber ist nur der Fit an die 1+-Daten angegeben –, so fällt zunächst auf, daß hier deutlich mehr Profile zu sehen sind. Wie in Bild 2.5 zu erkennen war, lassen sich auch diese durch Fits von Fano-Profilen gut beschreiben. Daraus kann der Schluß gezogen werden, daß es sich auch hierbei um autoionisierende Resonanzen handelt. Zieht man in Betracht, daß DAVID aufgrund der sphärischen Mittelung der Ladungsverteilung nicht in der Lage ist Multiplettaufspaltungen zu rechnen, so kann man das „große Gebirge“ mit dem Maximum bei 41 eV, daß sich in den Messungen zeigt, guten Gewissens dem großen Profil in den Rechnungen zuordnen. Die Energielage stimmt demnach zufriedenstellend überein (Maximum des Profils in der Rechnung bei ca. 42 eV).

Auch das kleine Profil vorher ist in der Messung vorhanden, es liegt hier allerdings bei ca. 38 eV.

Betrachtet man den Anteil des 2+-Signals, so zeigt sich daß dieser ab etwa 45 eV ansteigt und bei etwa 50 eV die Größenordnung des 1+-Signals erreicht. Dies bestätigt die Interpretation der Rechnung, daß hier die errechneten $4f$- und $5p$-Direktionisationen über nachfolgende Augerzerfälle zu Re^{2+} führen.

4.1.2 Interpretation der Cowan-Rechnung

Zunächst gebe ich hier die diskreten Zustände an, die bei den Hartree-Fock-Rechnungen von Cowans Programm benutzt wurden. Es sind dies der Grundzustand:

$$4f^{14}5p^6 6s^2 5d^5 \; {}^6\mathrm{S}_{5/2}$$

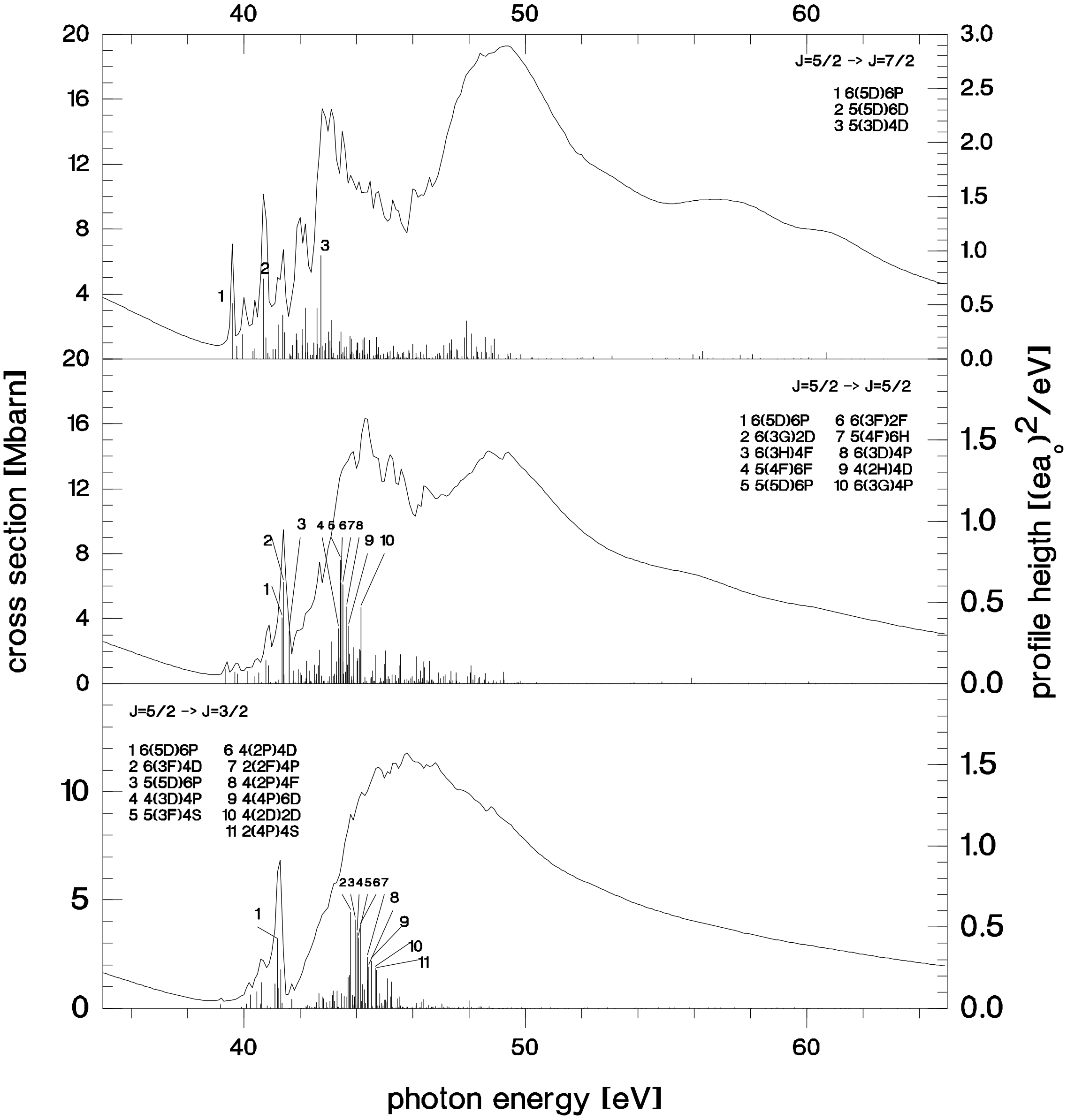

Abbildung 4.2: Darstellung der mit dem Cowan-Programm berechneten Profilhöhen und Wirkungsquerschnitte. An den größten Profilhöhen sind Zahlen, die in den Textblöcken der jeweiligen Diagramme erläutert werden. Dort beziehen sich die Angaben auf die Liste der angeregten Zustände. Die Höhen der Resonanzprofile wurden durch Dipolquadrat durch Linienbreite des jeweiligen Überganges berechnet, daher die Einheit der Y-Achsen. (Nach M. Martins)

Und die angeregten Konfigurationen:

1:	$4f^{14}5p^{5}6s^{0}5d^{8}$	4:	$4f^{13}5p^{6}6s^{1}5d^{7}$
2:	$4f^{13}5p^{6}6s^{0}5d^{8}$	5:	$4f^{14}5p^{5}6s^{2}5d^{6}$
3:	$4f^{14}5p^{5}6s^{1}5d^{7}$	6:	$4f^{13}5p^{6}6s^{2}5d^{6}$

Als Kontinua wurden berücksichtigt:

$$\begin{array}{ll} 4f^{14}5p^6 6s^0 5d^6 \epsilon p & 4f^{14}5p^6 6s^0 5d^6 \epsilon f \\ 4f^{14}5p^6 6s^1 5d^5 \epsilon p & 4f^{14}5p^6 6s^1 5d^5 \epsilon f \\ 4f^{14}5p^6 6s^2 5d^4 \epsilon p & 4f^{14}5p^6 6s^2 5d^4 \epsilon f \end{array}$$

Zu den Angaben in LS-Notation ist zu sagen, daß diese Zustände natürlich nicht rein vorliegen. Das Cowan-Programm gibt diese Bezeichnungen als Namen nach der stärksten Komponente aus, so ist zum Beispiel die $4f^{14}5P^6 6s^2 5d^5\ {}^6\mathrm{S}_{5/2}$-Komponente mit 91,1% im Grundzustand am stärksten vertreten.

Einschränkungen des möglichen Speicherplatzes machen besonders bei Rhenium große Abstriche an der Gesamtzahl berücksichtigter Zustände und vor allem der Kontinua notwendig.

Die Anregungen zu den verschiedenen Endzustandsdrehimpulsen wurden, um Speicherplatz zu sparen, getrennt gerechnet. In Bild 4.2 sind die Ergebnisse der sich ergebenden drei Ionisationswirkungsquerschnitte dargestellt. Die Ionisationswirkungsquerschnitte wurden aus der Ausgabedatei des Cowan-Codes nach dem Mies-Formalismus berechnet [Mie68], dieser eignet sich besser als der Fano-Formalismus zur Beschreibung stark überlappender Resonanzen.

Zusätzlich sind in diesem Bild die Profilhöhen der vom Cowan-Code berechneten Linien eingezeichnet. Nach Gleichung 3.21 läßt sich erkennen, daß das Fano-Profil für $\eta = 0$ eine maximale Höhe erreicht, die durch

$$f(q,0) = q^2 \tag{4.1}$$

gegeben ist. Mit

$$q = \frac{D}{\pi V_E D_K} \tag{4.2}$$

ergibt sich daraus

$$q^2 = \frac{D^2}{\pi V_E^2 \pi D_K^2} = \frac{D^2}{\Gamma}\frac{1}{\pi D_K} \tag{4.3}$$

Wenn berücksichtigt wird, daß das Kontinuumsdipolmatrixelement D_K eine schwach veränderliche Größe ist, wird klar, daß $\frac{D^2}{\Gamma}$ ein Maß für die Höhe eines zu erwartenden Fano-Profils darstellt. Für alle Linien wurde diese Höhe aus den vom Cowan-Code ausgegebenen Parametern berechnet.

An den größten Linien im Bild, die die höchsten Profile ergeben, sind die Zustände mit angegeben, in die die betreffende Anregung führt. Diese sind folgendermaßen zu lesen: Zuerst steht die Nummer der Konfiguration, sie bezieht sich auf obige Liste der diskreten Zustände. Danach folgt das Multiplett, und zwar in Klammern der Parent-Term, d. h. alle Schalen bis auf die letzte sind gekoppelt, und danach der Gesamtzustand. So bedeutet zum Beispiel in Bild 4.2 die Angabe 6(5D)6P: Die Konfiguration ist $4f^{13}5p^6 6s^2 5d^6$, alle Schalen bis auf die letzte koppeln zu ^{5}D, der Gesamtzustand ist ^{6}P. Der Gesamtdrehimpuls ist bei der jeweiligen Grafik angegeben.

In Bild 4.2 zeigt sich, daß im Bereich von 39 eV bis ungefähr 46 eV sehr viele Linien erkennbar sind, von denen ein beträchtlicher Teil zu großen Fanoprofilen führt. In höheren Energiebereichen ab etwa 47 eV liegen auch noch Linien, diese sind aber mit bis zu 3 eV rund zehn bis einhundert mal breiter ($\Rightarrow$ großes Γ) als die energetisch tiefer gelegenen,

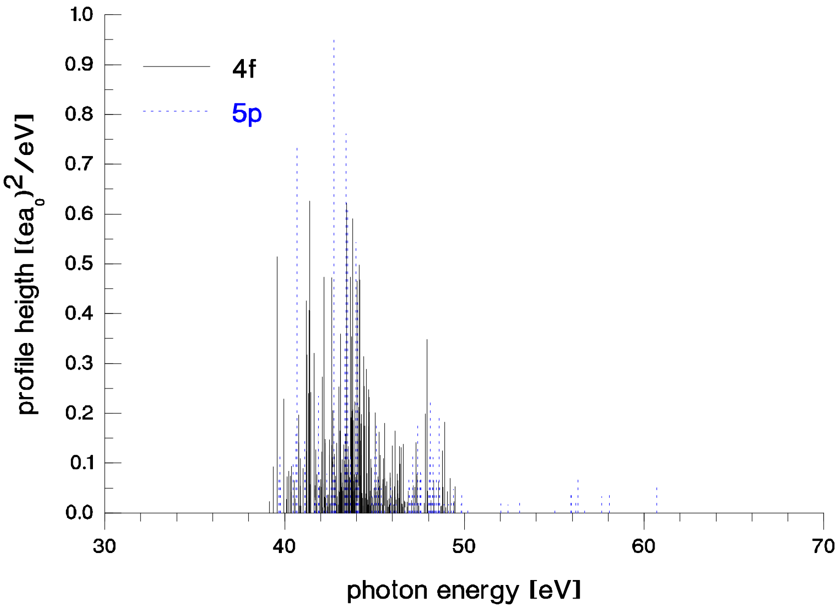

Abbildung 4.3: Profilhöhen von Rhenium sortiert nach $4f$- und $5p$-Anregungen

so daß sie sich im Höhenspektrum nicht mehr bemerkbar machen. In den Wirkungsquerschnitten zeigen sich diese Linien nicht mehr als einzelne, herausgehobene Fano-Profile, sondern als breiter, gleichwohl großer Untergrund.

In Bild 4.3 wird deutlich erkennbar, daß die wichtigsten $4f$- und $5p$-Anregungen alle im Bereich von 39 eV bis 50 eV liegen, ohne daß eine wesentliche Trennung der beiden erkennbar würde. In diesem Bild wurden die Profilhöhen nach den angeregten Zuständen sortiert, Konfigurationen mit $4f^{13}$ wurden $4f$-Anregungen zugeordnet, Konfigurationen mit $5p^5$ den $5p$-Anregungen.

Es ist allerdings möglich zu sagen, daß die ersten Profile im berechneten Wirkungsquerschnitt durch $4f$-Anregungen verursacht werden, der große Untergrund ab etwa 50 eV kommt demnach durch $5p$-Anregungen zustande.

4.1.3 Vergleich mit der Cowan-Rechnung

Der unmittelbare Vergleich zwischen Rechnung und Experiment ist in Bild 4.4 dargestellt. Der im unteren Teilbild eingezeichnete Gesamtwirkungsquerschnitt ist durch Addition der getrennt gerechneten Teilwirkungsquerschnitte entstanden.

Es zeigt sich, daß sich immerhin die ersten drei, im Bild mit Nummern versehenen Strukturen in beiden Graphen finden. Nach Bild 4.2 lassen sich die stärksten Linien in der Region um 40 eV (Rechnung) im wesentlichen 4f-Anregungen zuordnen. Dies stützt die Interpretation der (R)TDLDA-Rechnung, daß 4f-Anregung zuerst einsetzt. Weitere Zuordnungen sind nur schwer vorzunehemen. Allerdings zeigt sich, daß die errechnete Kurve genau ab dort wesentlich nach oben von der gemessenen abzuweichen beginnt, wo

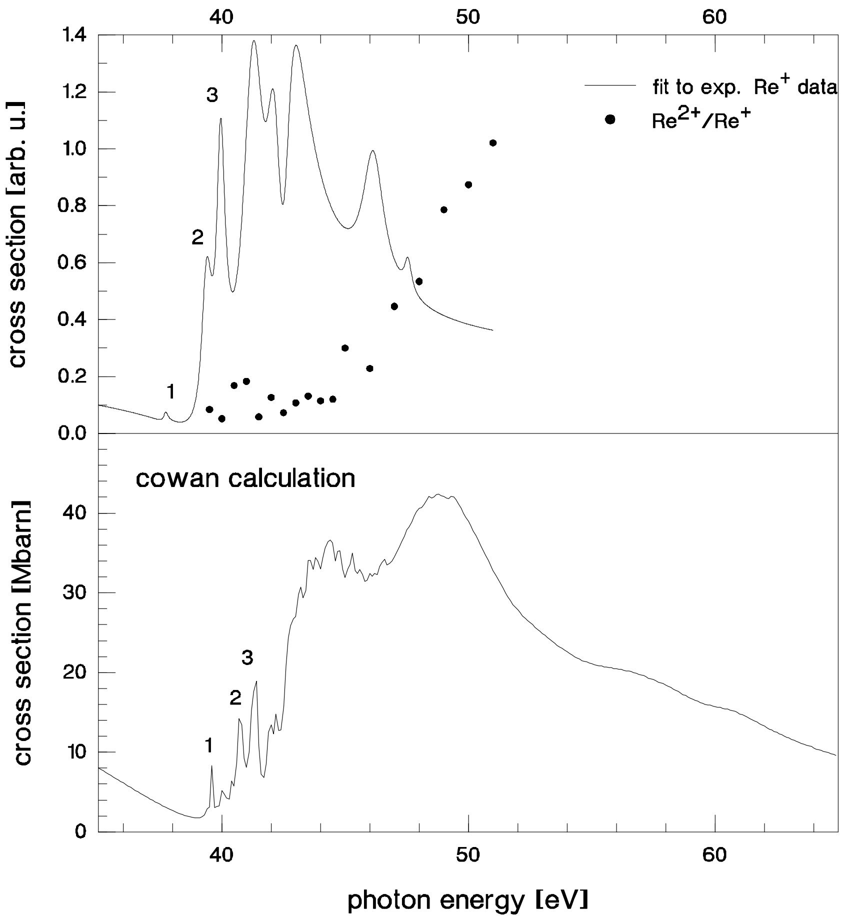

Abbildung 4.4: Vergleich der Cowan-Rechnung (unten) mit den experimentellen Rhenium-Ergebnissen (oben). Die ersten drei Peaks, bei denen eine Zuordnung noch möglich erscheint, sind in beiden Bildern numeriert.

ein Anstieg des 2+-Anteils gemessen wurde. Es ist also auch nach dieser Rechnung zu vermuten, das Anregungen bzw. Direktionisation in diesem Bereich zu Re^{2+} führen. In diesem Bereich sind nach Bild 4.3 nur noch kleinere $5p$-Anregungen zu finden.

Im Vergleich der beiden Rechnungen fällt auf, daß der Cowan-Code die Resonanzprofile grundsätzlich bei höheren Energien ansiedelt als DAVID. Auch rechnet DAVID deutlich größere Gesamtwirkungsquerschnitte aus.

4.2 Iridium

4.2.1 Vergleich mit der (R)TDLDA-Rechnung

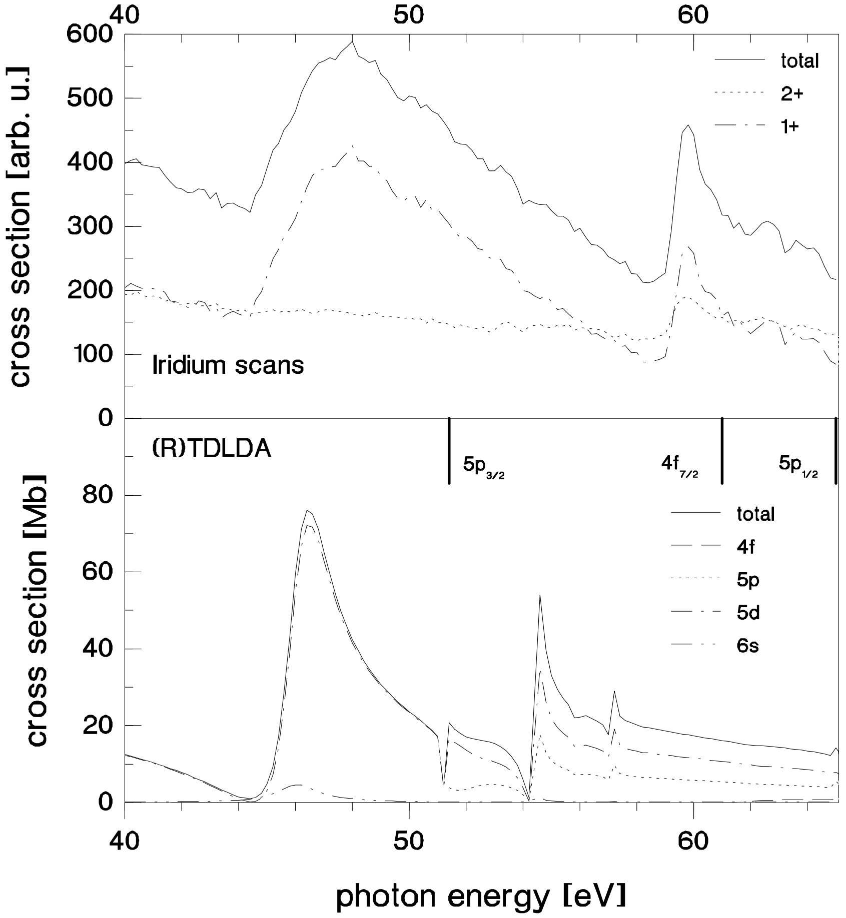

Abbildung 4.5: Vergleich der Iridium-Messungen mit der (R)TDLDA Rechnung. Am oberen Bildrand des unteren Teilbildes sind wieder die Ionisationsschwellen der einzelnen Elektronenschalen eingezeichnet, die $5p_{1/2}$-Schwelle fällt mit dem rechten Bildrand zusammen.

Die (R)TDLDA-Rechnung für Iridium zeigt ein großes, Fano-artiges Profil bei etwa 46 eV und zwei kleinere bei 55 eV und 57 eV. Diese Form der Profile läßt wieder auf autoionisierende Resonanzen schließen, dafür spricht auch die Lage der Schwellen:

Schale	$E_{Schwelle}$ [eV]
$5p_{3/2}$	51,4
$4f_{7/2}$	61,0
$5p_{1/2}$	65,0

Die $4f_{5/2}$-Schwelle liegt außerhalb des Bereiches dieser Rechnung.

Demnach ist das große Profil bei 46 eV einer Anregung von $5p_{3/2}$-Elektronen in unbesetzte $5d$-Zustände mit anschließender Autoionisation zuzuordnen.

Das erste kleine Profil stammt demnach von einer Anregung von $4f_{7/2}$-Elektronen in $5d$-Zustände und das zweite, noch kleinere, von einer Anregung von $4f_{5/2}$-Elektronen in $5d$-Zustände, beiden folgt jeweils die Autoionisation eines $5d$-Elektrons.

Aus Gründen, die im nächsten Abschnitt erläutert werden, wird die kleinste Resonanz bei 57 eV nicht einer $5p_{1/2}$-Anregung zugeordnet, obwohl die $5p_{1/2}$-Ionisationsschwelle die nächstgelegene ist.

Offenbar ist dies aber nicht dies aber nicht die einzige Möglichkeit. Bei beiden kleineren Profilen zeigt auch der $5p$-Ionisationswirkungsquerschnitt einen resonanten Verlauf. Möglicherweise findet hier nach der ersten Anregung mit gewisser Wahrscheinlichkeit alternativ eine Autoionisation eines $5p_{3/2}$-Elektrons statt.

$$4f^{14}5p^6 6s^2 5d^7 \rightarrow 4f^{-1}5d^8 \stackrel{Auto}{\longrightarrow} 5p_{3/2}^{-1}5d^7 + \epsilon l$$

Anschließend würde das entstandene $5p_{3/2}$-Loch durch Augerzerfall zur Ionisation eines $5d$-Elektrons führen, so daß hier Ir^2+ zurückbliebe. Die Rechnung zeigt, daß der Wirkungsquerschnitt für diesen Prozeß ungefähr halb so groß ist, wie der für $5d$-Ionisation, die zu Ir^+ führt.

Die Messungen scheinen diese Interpretation zu bestätigen. Dort erscheint ein großes, Fano-artiges Profil bei 48 eV und zwei kleinere bei 60 eV und 63 eV. Die große Resonanz ist ausschließlich im 1+-Wirkungsquerschnitt zu erkennen, die beiden kleinen zeigen sich sowohl im 1+- als auch im 2+-Wirkungsquerschnitt. Nach der (Scan-)Messung ist, wie in der Rechnung, die zweite kleine Resonanz sehr viel schwächer als die erste bei 60 eV. Der 2+-Anteil in der ersten kleinen Resonanz ist, wie nach der Rechnung erwartet, deutlich kleiner als der 1+-Anteil. Dies zeigt sich allerdings bei der zweiten kleinen Resonanz weniger deutlich.

4.2.2 Interpretation der Cowan-Rechnung

Zunächst seien hier wieder die berücksichtigten Zustände angegeben. Der Grundzustand ist:

$$4f^{14}5p^6 6s^2 5d^7\ {}^4\mathrm{F}_{9/2}$$

Die angeregten Konfigurationen sind:

$$\begin{array}{llll} 1: & 4f^{14}5p^5 6s^0 5d^{10} & 4: & 4f^{13}5p^6 6s^1 5d^9 \\ 2: & 4f^{13}5p^6 6s^0 5d^{10} & 5: & 4f^{14}5p^5 6s^2 5d^8 \\ 3: & 4f^{14}5p^5 6s^1 5d^9 & 6: & 4f^{13}5p^6 6s^2 5d^8 \end{array}$$

An Kontinua wurden berücksichtigt:

$$\begin{array}{ll} 4f^{14}5p^6 6s^0 5d^8 \epsilon p & 4f^{14}5p^6 6s^0 5d^8 \epsilon f \\ 4f^{14}5p^6 6s^1 5d^7 \epsilon p & 4f^{14}5p^6 6s^1 5d^7 \epsilon f \\ 4f^{14}5p^6 6s^2 5d^6 \epsilon p & 4f^{14}5p^6 6s^2 5d^6 \epsilon f \end{array}$$

In Bild 4.6 sind die Ergebnisse dieser Rechnung dargestellt, wieder getrennt nach Drehimpulsen . Die Darstellung ist die gleiche wie bei Rhenium, auch hier erfolgt die Berechnung des Wirkungsquerschnittsverlaufs nach dem Mies-Formalismus. Es fällt auf,

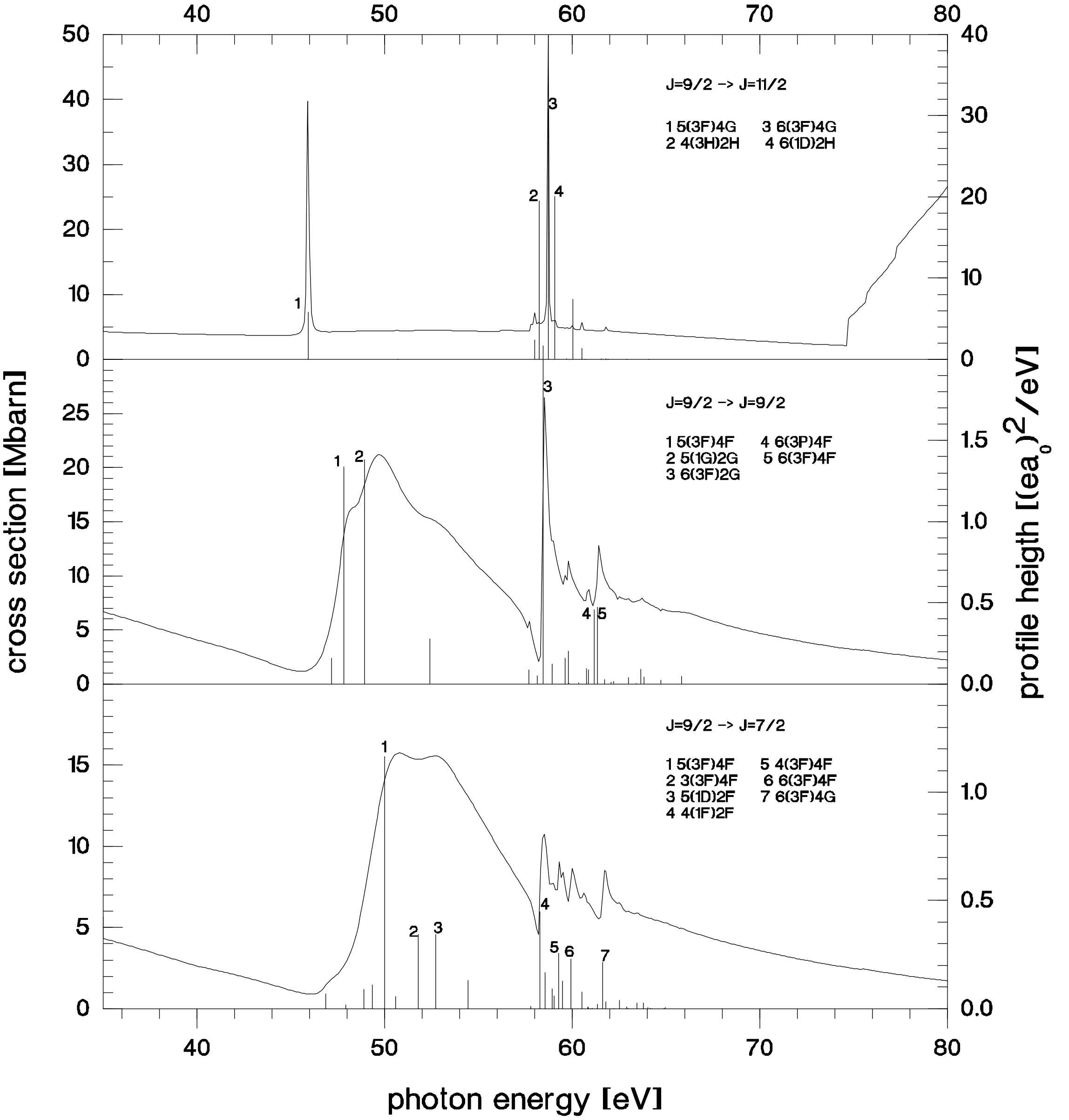

Abbildung 4.6: Ergebnisse der Cowan-Rechnung zu Iridium. Wieder sind nach Drehimpulsen getrennt drei Wirkungsquerschnitte separat berechnet worden, die gemeinsam mit den Anregungsstärken angegeben werden. Die Numerierung der Zustände bezieht sich jetzt natürlich auf die entsprechende Tabelle für Iridium. (Nach M. Martins)

daß bei der Berechnungen der Anregungen nach $J = 11/2$ offensichtlich die Berücksichtigung der Kontinua fehlerhaft ist. Die errechneten Übergange sind viel zu schmal und die resultierenden Profilhöhen viel zu groß. Zusätzlich steigt ab 74 eV der Wirkungsquerschnitt aus unerklärlichen Gründen an. Eine Berücksichtigung von g- oder h-Kontinua, die bei diesem hohen Drehimpuls wichtig werden könnten, war aufgrund von Programm(implementierungs-)fehlern leider nicht möglich [MMart].

Ansonsten zeigt sich aber, daß hier schon eine sehr viel systematischere Zuordnung der einzelnen Anregungen möglich ist, als bei Rhenium. Besonders in Bild 4.7 wird deutlich, daß alle wichtigen $5p$-Anregungen unterhalb von 55 eV liegen und alle $4f$-Anregungen über 57 eV. Dies stützt weitgehend die Interpretation der (R)TDLDA-Rechnung. Nun wird auch klar, warum die beiden kleinen Resonanzen ausschließlich $4f$-Anregungen zugeordnet worden sind: Es zeigen sich keine $5p$-Anregungen in diesem Energiebereich. Nur zwei sehr kleine Profilhöhen bei 63,9 eV und bei 65,8 eV sind in diesem Bereich $5p$-Anregungen zuzuordnen, diese dürften aber im Wirkungsquerschnittsverlauf kaum auffallen.

Die beiden kleinen Profile oberhalb von 54 eV sind demnach tatsächlich Anregungen von $4f_{7/2}$- bzw. $4f_{5/2}$-Elektronen in $5d$-Zustände. Der Abstand zwischen ihnen spiegelt die Spin-Bahn-Aufspaltung der $4f$-Zustände wieder. Ordnet man die Anregungen um 48 eV herum nach der (R)TDLDA-Rechnung $5p_{3/2}$-Anregungen zu, so zeigt sich wie schon bei Rhenium eine $5p_{1/2}$-Anregung praktisch nicht. Die schon bei Rhenium besetzt vermuteten $5d_{3/2}$-Zustände scheinen auch hier besetzt zu sein. Dies erscheint logisch, da Iridium eine zweifach höhere Kernladungszahl als Rhenium hat, und einmal besetzte Zustände im Verlauf einer Periode im Allgemeinen nicht wieder frei werden.

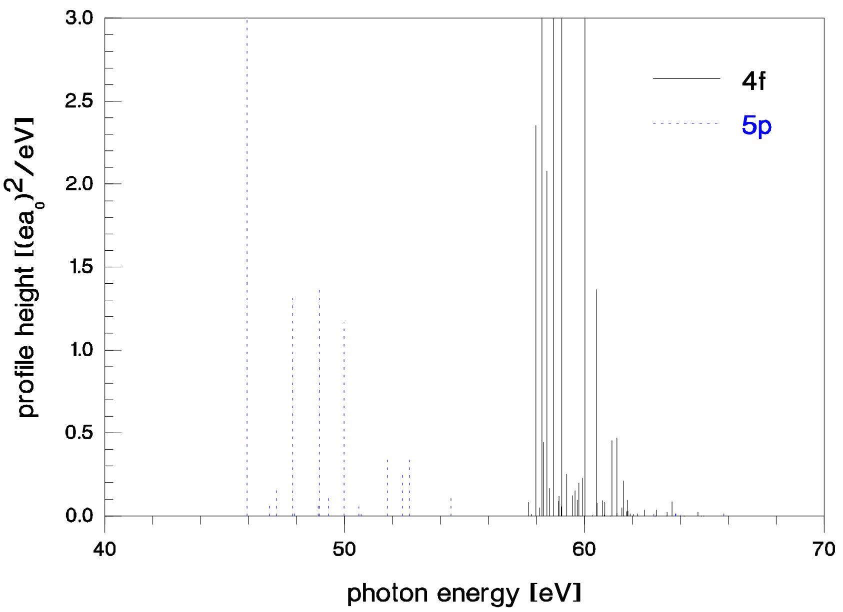

Abbildung 4.7: Anregungszustände von Iridium sortiert nach $4f$- und $5p$-Anregungen. Die über das Bild hinausgehenden Profilhöhen stammen von den als fehlerhaft angesehenen $J = 9/2 \rightarrow J = 11/2$ Anregungen.

4.2.3 Vergleich mit der Cowan-Rechnung

In Bild 4.8 ist der Vergleich der Rechnung mit der Messung dargestellt. Es zeigt sich, daß, wenn man über die Fehler bei der $J = 11/2$-Anregung hinwegsieht, eine hervorragende Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment besteht. Um dies weiter zu verdeutlichen, wurden aus dem errechneten Gesamtwirkungsquerschnitt die beiden

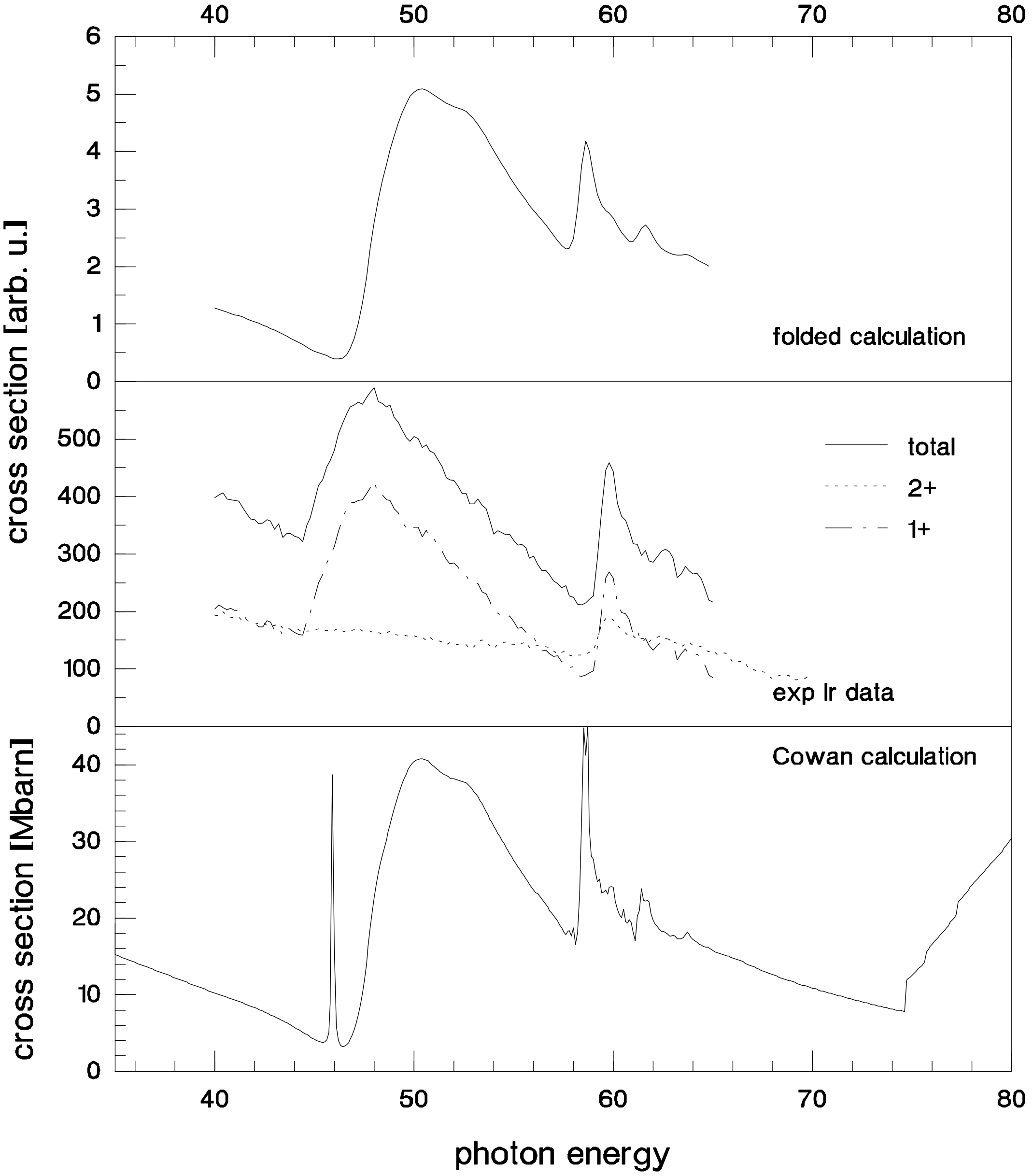

Abbildung 4.8: Vergleich der Iridium-Messungen mit der Cowan-Rechnung. Ganz oben ist eine Faltung der Rechnung mit der experimentellen Auflösung dargestellt. Die zwei scharfen Spitzen des $J = 11/2$-Wirkungsquerschnittes wurden vor der Faltung herausgeglättet.

scharfen Spitzen der $J = 11/2$-Anregung herausgenommen und dieser anschließend mit einem 0,25 eV breiten Gaußprofil gefaltet. Diese Breite entspricht in etwa unserer experimentellen Auflösung. Das Ergebnis dieser Operation ist im obersten Teil von Bild 4.8 dargestellt. Vor allem, wenn man bedenkt, daß die nicht berücksichtigte Anregung nach $4f^{14}5p^5 6s^2 5d^8\ ^4G_{11/2}$ (sie verursacht die erste scharfe Spitze im Verlauf des Wirkungsquerschnitts $J = 9/2 \to J = 11/2$) unter Umständen noch einen wesentlichen Teil zu dem großen Profil bei 50 eV beitragen und dessen Maximum somit nach links verschieben wird, ist hier die gute Übereinstimmung erkennbar. Die beiden kleinen Resonanzen zeigen schon jetzt eine exzellente Übereinstimmung in Form und Größenverhältnis, die Verschiebung der Energielage beträgt hier nur etwa 1,5 eV. Das Große Profil hat in dieser Darstellung sein Maximum bei 50 eV, wie schon angedeutet könnte aber die Vernachlässigte $J = 11/2$-Anregung bei 46 eV dieses noch verschieben, so daß möglicherweise lediglich ein konstanter Energieoffset zwischen Rechnung und Messung bestehen bliebe.

4.3 Zusammenfassung

Zusammenfassend hat die Diskussion ein Bild ergeben, das die vorher gemachten Annahmen weitgehend bestätigt. Autoionisation erfolgt nach Anregung von $4f$- und $5p$-Elektronen in die unbesetzten $5d$-Zustände. Dies führt bei den entsprechenden Energien zu deutlichen Fano-Profilen im Verlauf des Ionisationswirkungsquerschnitts.

Das Kreuzen der Bindungsenergien zeigt sich wie erwartet im Verlauf der Resonanzen. Bei Rhenium, wo die $5p_{3/2}$- und die $4f$-Bindungsenergien sehr dicht zusammenliegen, kommt es zu einer Vielzahl von Resonanzen. Hier ist Möglicherweise durch die Entartung der beteiligten Zustände der Wirkungsquerschnitt für alle beteiligten Multiplettkomponenten ähnlich groß wie derjenige der $5p$-Anregung.

Die $5d_{3/2}$-Zustände werden im Verlauf dieser Periode offenbar zuerst besetzt, so daß sowohl bei Rhenium als auch bei Iridium keine Anregungen in diese Zustände mehr möglich sind. Resonanzen, die zur $5p_{1/2}$-Anregung gehören würden, zeigen sich daher nicht.

Bei Iridium haben die $4f$- die $5p$-Bindungsenergien bereits überquert. Hier wird an den zugehörigen Resonanzen die Spin-Bahn-Aufspaltung der $4f$-Bindungsenergien sichtbar.

Ist eine $5p-$ oder prinzipiell auch eine $4f-$Ionisationsschwelle bereits überschritten, so können auch diese Elektronen autoionisiert werden. Da das entstehende Loch durch Augerzerfall weiter zerfällt, zeigen sich dann resonante Strukturen auch im Verlauf des Wirkungsquerschnittes der Zweifachionisation. Es scheint, daß Resonanzen um so stärker vom 2+-Signal mitgeschrieben werden, je mehr Schwellen bereits überschritten sind, so daß das Verhältnis 2+/1+ zu höheren Energien hin ansteigt. Leider reichen bei Rhenium die Meßdaten nicht aus, um das Mitschreiben der Resonanzen durch das 2+-Signal zu bestätigen, der Anstieg des Verhältnisses ist aber deutlich sichtbar.

4.4 Die Fragen – Ausblick

Im großen und ganzen zeigt sich schon eine recht gute Übereinstimmung zwischen dem Experiment und den rechnerischen Näherungsverfahren. Die ultimative Beschreibung für diese Systeme ist aber noch nicht gefunden, es bleibt die Frage, wie diese aussehen wird.

Dazu ist anzumerken, daß das Hartree-Fock-Verfahren im Prinzip beliebig genaue Ergebnisse liefern kann. Somit wäre auch der Cowan-Code in der Lage, die Ionisationswirkungsquerschnitte exakt zu liefern, wenn nur wirklich alle beteiligten Zustände berücksichtigt würden. Dies ist aber eher ein technisches Problem des Speicherplatzes auf Computern und der Rechengeschwindigkeiten. Es steht zu erwarten, daß Verbesserungen auf diesem Gebiet der Verbesserung anderer Theorien zuvorkommen werden.

Dann wird es vielleicht auch möglich sein, die Rheniumwirkungsquerschnitte so exakt zu berechenen, daß jeder gemessenen Resonanz auch eine Anregung zugeordnet werden kann. Im Moment müssen die Fragen nach den exakten Zuordnungen der Rhenium $4f$- und $5p$-Resonanzen noch offen bleiben.

Auch stellt sich die Frage nach einem genaueren Meßverfahren, mit dem sich nicht nur der Verlauf des Rhenium-Wirkungsquerschnittes noch genauer bestimmen ließe, sondern auch die Bestimmung absoluter Wirkungsquerschnitte möglich wäre. Dies ist hauptsächlich ein Problem der Atomstrahlerzeugung und der hierzu benötigten, extrem hohen Temperaturen. Besser zu kontrollierende Öfen könnten hier also Abhilfe schaffen.

Gleichzeitige Elektronenspektroskopie könnte zusätzlich Auskunft über die partiellen Wirkungsquerschnitte für die Ionisation der einzelnen Unterschalen geben, was einen weiteren Test für die (R)TDLDA Rechnungen darstellte.

Es bleibt also noch genug zu tun und zu klären…

Danksagung

Mein Dank gilt Prof. Dr. Peter Zimmermann, für die stets hilfreiche Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit und dafür, daß er deren Entstehung überhaupt erst ermöglicht hat. Außerdem gilt er seiner gesamten Arbeitsgruppe, insbesondere

- Peter Sladeczek, für die hervorragende Betreuung dieser Arbeit und das stete Verbreiten von guter Laune.
- Michael Martins, für die Durchführung der Cowan-Rechnungen und die unschätzbare Unterstützung bei deren Verständnis.
- Holger Feist, für die Unterstützung in den langen Meßnächten bei BESSY und die hilfreichen Diskussionen.

Ich danke Edgar Hartmann für das Lesen des Manuskriptes und die daraus resultierende konstruktive Kritik vor allem an meiner Rechtschreibung.

Ich danke meinen Eltern und meiner Großmutter für die materielle und sonstige Unterstützung während des Anfertigens dieser Arbeit (natürlich auch sonst).

Nicht zuletzt danke ich allen Anderen, denen ich während der Entstehung der Arbeit durch physische oder geistige Abwesenheit, durch meine Beschränkung auf ein einziges Gesprächsthema oder sonstwie auf die Nerven gefallen bin, für das geduldige Ertragen dieser Zumutungen.

Das diese Arbeit enthaltende Projekt wird finanziert vom Bundesministerium für Forschung und Technologie.

Literaturverzeichnis

[Bes86] BESSY, *Jahresbericht 1986,* Bessy GmbH Berlin, 1987

[Coa68] P. B. COATES,*The correction for photon 'pile-up' in the measurement of radiative transitions,* J. Phys. E , **1**, (1968) (878-879)

[Cow81] R. D. COWAN, *The Theory Of Atomic Structure And Spectra,* University Of California Press, Berkley, Los Angeles & London 1981

[Fan61] U. FANO, *Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts,* Phys. Rev. (2) **124** Nr. 6, 1961 s.1866-1878

[Fel92] M. FELDT, *Untersuchungen zum Untergrund bei Flugzeitspektroskopischen Messungen an schwer verdampfbaren Elementen,* Studienarbeit, TU Berlin 1992

[Fri90] H. FRIEDRICH, *Theoretische Atomphysik,* Springer-Lehrbuch, Berlin; Heidelberg 1990

[GLu76] O. GUNARSSON, B. I. LUNDQVIST, *Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism,* Phys. Rev. B **13** Nr. 10 (1976) B4272

[Han86] *CRC Handbook of Chemistry and Physics* , **68** (F164), CRC Press Inc., Baca Raton, Florida 1987

[HGK74] H. J. HAGEMANN, W. GUDAT, C. KUNZ, J. Opt. Soc. Am. **65**, 724 (1975) and DESY SR-74/7 May 1974

[HKo64] P. HOHENBERG, W. KOHN, *Inhomogeneous electron gas,* Phys. Rev. **136** (1964) B864-B877

[KSa65] W. KOHN, L. J. SHAM, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,* Phys. Rev. **140** (1965) A1133

[KTR77] G. C. KING, M. TRONC, F. H. READ, R. C. BRADFORD, *An Investigation Of The Structures Near The $L_{2,3}$ Edges Of Argon, The $M_{4,5}$ Edges Of Krypton And The $N_{4,5}$ Edges Of Xenon Using Electron Impact With High Resolution,* J. Phys. B. (GB), Vol. 10, No. 12, p.2479 - 95 (21-8-1977)

[Luh89] T. LUHMANN, *Simulation eines Flugzeitspektrrometers und eines Massenspektrometers - Ionisationsmessungen an Holmium im Bereich von 100 - 200eV,* Studienarbeit, TU Berlin 1989

[Mie68] F. H. MIES, *Configuration Interaction Theory, Effects of Overlapping Resonances,* Phys. Rev. **175** No. 1, Nov. 1968

[MKu94] T. MAYER-KUKUCK, *Atomphysik,* Teubner Studienbuch, Stuttgart 1994

[MMart] M. MARTINS, persönliche Mitteilung

[Moo71] CHARLOTTE E. MOORE, *Atomic Energy Levels as Derived from Optical Spectra,* Vol. III NSRDS, Nat. Bur. Stand. (U.S.), Washington 1971

[MWe76] G. V. MARR, J. B. WEST, *Absolute Photoionization Cross-section Table For Helium. Neon, Argon And Krypton In The VUV Spectral Regions,* Atomic Data And Nuclear Data Tables **18**, 497 - 508 (1976)

[Nin93] J. NIENHAUS, Uni-Freiburg, Diplomarbeit 1993

[Sczek] P. SLADECZEK, persönliche Mitteilung

[SPD81] *spd,* Standard Products Division, Materials Research GmbH, München 1981

[Sta80] A. F. STARACE, *Theory of Atomic Photoionization,* Handbuch der Physik Vol. 31, Springer Berlin 1980

[WLa55] W. C. WILEY, I. H. MCLAREN, *Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution,* The Rev. of Sci. Instr. **26** (1955) 1150

[ZLi84] A. ZANGWILL, D. A. LIBERMAN, *A Nonrelativistic Program For Optical Response In Atoms Using A Time Dependent Local Density Approximation,* Computer Physics Communications 32 (1984) 63-73, Amsterdam 1984

[Z84/2] A. ZANGWILL, D. A. LIBERMAN, *A Relativistic Program For Optical Response In Atoms Using A Time Dependent Local Density Approximation,* Computer Physics Communications 32 (1984) 75-82, Amsterdam 1984

Anhang A

Tabellarische Auflistung der Messergebnisse

Hier nun für alle diejenigen, die die hier beschriebenen Messungen mit ihren eigenen vergleichen wollen, die tabellarische Auflistung der Meßergebnisse. Dies spart das langwierige Scannen und Digitalisieren der Kurven...

A.1 Rhenium

A.1.1 Re^+

E [eV]	σ_+ [arb. u.]	$\triangle\sigma_+$ [arb. u.]	E [eV]	σ_+ [arb. u.]	$\triangle\sigma_+$ [arb. u.]
35	0.17	0.02	40.05	1.14	0.07
36	0.09	0.02	40.1	0.88	0.06
37	0.08	0.03	40.2	0.57	0.03
37.5	0.044	0.005	40.4	0.35	0.03
37.75	0.07	0.01	40.6	0.56	0.04
38	0.04	0.01	40.7	0.60	0.05
38.25	0		40.75	0.80	0.06
38.5	0		40.8	0.84	0.03
38.75	0.09	0.01	40.85	0.81	0.03
39	0.19	0.01	40.9	0.86	0.03
39.2	0.24	0.01	40.95	0.97	0.03
39.25	0.38	0.04	41	0.89	0.02
39.4	0.63	0.03	41.05	0.97	0.04
39.6	0.52	0.05	41.1	0.97	0.03
39.8	0.81	0.06	41.15	1.10	0.04
39.85	0.81	0.07	41.2	1.14	0.03
39.9	0.94	0.07	41.3	1.28	0.03
39.95	1.01	0.08	41.4	1.38	0.04
40	1.16	0.04	41.5	0.98	0.03

E [eV]	σ_+ [arb. u.]	$\triangle\sigma_+$ [arb. u.]	E [eV]	σ_+ [arb. u.]	$\triangle\sigma_+$ [arb. u.]
41.6	0.99	0.04	44	1	-
41.65	1.2	0.05	44.1	0.87	0.06
41.7	1.14	0.06	44.2	0.89	0.06
41.75	1.12	0.06	44.4	0.82	0.05
41.8	1.08	0.04	44.6	0.9	0.03
41.85	1.13	0.06	44.7	0.78	0.03
41.9	1.08	0.03	44.8	0.74	0.04
41.95	1.06	0.06	44.9	0.76	0.05
42	1.1	0.03	45	0.83	0.02
42.05	1.41	0.07	45.05	0.81	0.05
42.1	1.12	0.03	45.1	0.81	0.05
42.15	1.21	0.06	45.2	0.66	0.03
42.2	1.2	0.04	45.3	0.75	0.05
42.3	0.89	0.06	45.4	0.73	0.05
42.4	0.87	0.04	45.5	0.86	0.06
42.5	0.8	0.04	45.75	0.76	0.04
42.6	0.93	0.03	45.8	0.8	0.09
42.65	0.82	0.07	45.9	0.82	0.05
42.7	1.15	0.02	46	1.06	0.10
42.75	1.32	0.08	46.1	1	0.06
42.8	1.27	0.04	46.2	1.05	0.11
42.85	1.36	0.08	46.3	0.87	0.05
42.9	1.29	0.03	46.4	0.94	0.05
42.95	1.28	0.08	46.5	0.77	0.04
43	1.38	0.05	46.8	0.72	0.07
43.05	1.24	0.04	47	0.54	0.03
43.1	1.4	0.04	47.2	0.57	0.04
43.15	1.32	0.08	47.4	0.62	0.05
43.2	1.17	0.04	47.5	0.61	0.03
43.25	1.18	0.03	47.6	0.59	0.03
43.3	1.27	0.03	47.8	0.53	0.04
43.4	1.21	0.03	48	0.47	0.03
43.5	1.19	0.05	48.5	0.41	0.02
43.6	1.03	0.07	49	0.45	0.04
43.7	1.06	0.05	49.5	0.3	0.03
43.8	1.07	0.04	50	0.42	0.03
43.85	0.87	0.04	51	0.29	0.02
43.9	1.03	0.04			

A.1.2 Re^{+}/Re^{2+}

E [eV]	$\frac{\sigma_+}{\sigma_{2+}}$	$\triangle\frac{\sigma_+}{\sigma_{2+}}$	E [eV]	$\frac{\sigma_+}{\sigma_{2+}}$	$\triangle\frac{\sigma_+}{\sigma_{2+}}$
39.5	0.08	0.01	46	0.23	0.02
40	0.05	0	46.5	0.16	0.01
40.5	0.17	0.02	47	0.45	0.04
41	0.18	0.02	47.5	0.26	0.03
41.5	0.06	0.01	48	0.53	0.05
42	0.13	0.01	48.5	0.42	0.06
42.5	0.07	0.01	49	0.79	0.05
43	0.11	0.01	49.5	0.75	0.08
43.5	0.13	0.02	50	0.87	0.06
44	0.11	0.01	50.5	0.96	0.15
44.5	0.12	0.01	51	1.02	0.06
45	0.3	0.04	51.5	0.8	0.07
45.5	0.07	0.01			

A.2 Iridium

A.2.1 Ir^{+}

E [eV]	σ_+ [arb. u.]	$\triangle\sigma_+$ [arb. u.]	E [eV]	σ_+ [arb. u.]	$\triangle\sigma_+$ [arb. u.]
40	230	25	49	413	25
41	215	20	49.5	384	21
42	177	17	50	368	21
43	169	16	51	324	19
43.5	146	13	52	256	16
44	146	15	53	202	14
44.5	146	19	54	174	12
45	224	17	55	154	12
45.5	194	17	56	127	9
46	313	22	57	121	10
46.5	412	26	57.5	111	8
47	415	25	58	99	8
47.5	452	28	58.5	85	8
48	462	-	59	110	7
48.5	441	38	59.33	228	17

E [eV]	σ_+ [arb. u.]	$\triangle\sigma_+$ [arb. u.]	E [eV]	σ_+ [arb. u.]	$\triangle\sigma_+$ [arb. u.]
59.66	255	18	62	145	10
60	216	17	62.33	174	11
60.33	202	14	62.66	162	9
60.66	163	12	63	157	10
61	153	11	64	143	9
61.33	152	11	65	119	7
61.66	150	12			

A.2.2 Ir^{2+}

E [eV]	σ_{2+} [arb. u.]	$\triangle\sigma_{2+}$ [arb. u.]	E [eV]	σ_{2+} [arb. u.]	$\triangle\sigma_{2+}$ [arb. u.]
40	236	28	55	98	15
41	192	19	56	120	14
42	200	21	57	124	15
43	241	25	57.5	137	11
43.5	182	19	58	120	12
44	174	18	58.5	112	11
44.5	147	15	59	163	10
45	162	17	59.33	182	20
45.5	182	18	59.66	215	21
46	158	16	60	179	18
46.5	150	15	60.33	184	17
47	141	14	60.66	176	12
47.5	168	19	61	155	14
48	124	18	61.33	167	15
48.5	223	55	61.66	141	13
49	132	13	62	178	12
49.5	160	26	62.33	197	16
50	128	13	62.66	208	14
51	177	23	63	160	10
52	124	13	64	126	10
53	114	11	65	147	9
54	112	13			

A.2.3 Ir Gesamtwirkungsquerschnitt

E [eV]	σ_{tot} [arb. u.]	$\triangle\sigma_{tot}$ [arb. u.]	E [eV]	σ_{tot} [arb. u.]	$\triangle\sigma_{tot}$ [arb. u.]
40	467	38	55	252	19
41	407	28	56	247	17
42	377	26	57	245	18
43	409	29	57.5	247	14
43.5	328	23	58	219	14
44	321	24	58.5	197	14
44.5	294	24	59	274	12
45	385	24	59.33	410	27
45.5	377	25	59.66	470	28
46	471	27	60	395	24
46.5	562	30	60.33	386	22
47	556	29	60.66	339	17
47.5	620	34	61	309	18
48	582	24	61.33	319	19
48.5	664	67	61.66	291	18
49	545	28	62	322	16
49.5	544	33	62.33	371	20
50	496	25	62.66	370	17
51	500	30	63	317	14
52	380	20	64	269	14
53	316	18	65	266	12
54	286	18			

A.3 Anmerkungen

Insbesondere die Wirkungsquerschnitte in den Iridiumtabellen enthalten manchmal mehr gültige Stellen, als nach der Fehlerangabe sinnvoll erschiene. Im Sinne einer einheitlichen Tabellenformatierung war dies jedoch unumgänglich.,Ich bitte darum, die überflüssigen Stellen einfach zu ignorieren bzw. korrekt „wegzurunden“.

Es erschien mir nicht sinnvoll, an dieser Stelle noch eine 6-seitige Tabelle mit den Meßwerten der Iridiumscans folgen zu lassen, da so etwas ohnehin kaum gelesen, geschweige denn abgetippt wird. Für einen Vergleich sollten die Daten aus den TOF-Messungen ausreichen, wer sich für den Scanverlauf interessiert, kann ja immer noch den Scanner anwerfen...