

Zustandsselektive Untersuchung von Anregungs-,
Ionisations- und Dissoziationsprozessen in
molekularem Wasserstoff mit
Fluoreszenzspektroskopie nach Anregung mit
schmalbandiger Synchrotronstrahlung

Dissertation in Experimentalphysik

zur Erlangung des
akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat)

von
Irina Tulin

durchgeführt am
Fachbereich Physik
der Universität Kassel

unter Anleitung von
Prof. Dr. A. Ehresmann

Mai 2011

1. Gutachter: Prof. Dr. A. Ehresmann
 2. Gutachter: Prof. Dr. M. Wollenhaupt
- Datum der Disputation: 22. Juni 2011

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| Einleitung | v |
| 1 Theoretische Grundlagen | 1 |
| 1.1 Wasserstoffmolekül | 1 |
| 1.2 Elektronenwellenfunktion | 3 |
| 1.3 Kernbewegung | 3 |
| 1.4 Molekulare Termbezeichnungen | 5 |
| 1.5 Übergänge im Wasserstoffmolekül bei der einfachen Anregung | 6 |
| 1.6 Übergänge im Wasserstoffmolekül bei doppelter Anregung | 11 |
| 1.7 Drehimpulserhaltung | 16 |
| 2 Experimentelle Grundlagen BESSY II Anlage | 17 |
| 2.1 Synchrotronstrahlung | 17 |
| 2.2 Abgestrahlte Leistung | 18 |
| 2.3 Winkelverteilung | 19 |
| 2.4 Frequenzspektrum | 20 |
| 2.5 Optische Komponenten | 21 |
| 2.6 Undulatoren | 21 |
| 2.7 Unterschiedliche Betriebsmodi | 23 |
| 2.8 Strahlrohr U125-2 NIM | 23 |
| 2.9 Strahlrohr UE112 PGM1 | 26 |
| 2.10 Strahlrohr U125-2 SGM-BUS | 28 |
| 3 Experimentelle Grundlagen Messapparatur | 31 |
| 3.1 Messapparatur zur Bestimmung der absoluten Absorptions-, Emissions- und Ionisationsquerschnitten | 31 |
| 3.2 Messapparatur zum Nachweis der Photon-Photon-Koinzidenz | 36 |
| 3.3 Gaseinlasssystem und innere Gaszelle | 37 |
| 3.4 Targetkammer | 39 |
| 3.5 Delay-Line Detektor | 41 |
| 3.6 Signalverarbeitung und Datenerfassung | 44 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4 | Auswertung der Daten: absolute Querschnitte | 47 |
| 4.1 | Datenaufnahme | 47 |
| 4.2 | Vorauswertung | 48 |
| 4.3 | Normierung | 50 |
| 4.4 | Absolutnormierung des Photodiodensignals | 53 |
| 4.5 | Absolutnormierung des Ionisationssignals | 54 |
| 4.6 | Absolutnormierung der Dissoziation | 56 |
| 4.7 | Normierung der Fluoreszenz im sichtbaren Spektralbereich | 57 |
| 5 | Ergebnisse und Diskussion der Messung der absoluten Querschnitte | 61 |
| 5.1 | Ergebnisse der Absolutnormierung | 61 |
| 5.2 | Fluoreszenz-, Dissoziations- und Ionisationsausbeute der Zerfallskanäle | 62 |
| 5.3 | Emissionswahrscheinlichkeit | 70 |
| 6 | Auswertung der Daten der Photon-Photon-Koinzidenzapparatur | 77 |
| 6.1 | Off-Axis-Spiegel | 77 |
| 6.2 | Projektion | 78 |
| 6.3 | Lichttechnische Größen | 80 |
| 6.4 | Simulation | 81 |
| 6.5 | Laborexperiment | 83 |
| 6.6 | Reflektion | 84 |
| 7 | Ergebnisse und Diskussion der Photon-Photon-Koinzidenzmessungen | 87 |
| 7.1 | Messdaten | 87 |
| 7.2 | Lebensdauer | 88 |
| 7.3 | Lebensdauer der Photonen-Paare | 97 |
| 7.4 | Winkelverteilung | 100 |
| 8 | Zusammenfassung und Ausblick | 103 |
| 9 | Anhang | 105 |
| | Literaturverzeichnis | 114 |
| | Abbildungsverzeichnis | 121 |
| | Tabellensverzeichnis | 127 |
| | Danksagung | 131 |

Einleitung

Das Wasserstoffatom ist das häufigste und zugleich das leichteste Element im Universum. Das am häufigsten vorkommende Isotop besteht aus nur einem Proton und einem Elektron. Unter den auf der Erde herrschenden Bedingungen liegt dieses Element in gebundener Form als H_2 -Molekül vor. Dieses Molekül ist die einfachste und leichteste stabile Verbindung. Durch seinen einfachen Aufbau ist das Wasserstoffmolekül prädestiniert, um grundlegende Ideen der theoretischen Molekül- und Quantenphysik zu prüfen. Die resonante Anregung der Valenzelektronen eines Moleküls durch monochromatische elektromagnetische Strahlung mit anschließender Fragmentation des angeregten Zustandes ist solch ein typischer Vorgang, bei dem viele grundlegende Phänomene experimentell untersucht werden können. Liegt der angeregte Zustand oberhalb der ersten Dissoziationsgrenze und ersten Ionisationsschwelle, so wird er „superexcited state“ genannt. Dieser Zustand kann durch besonders viele verschiedene Prozesse, wie molekulare oder dissoziative Photoionisation und neutrale Photodissoziation und im Prinzip Fluoreszenzemission, relaxieren.

Im ersten Teil dieser Arbeit sollen bei einem Wasserstoffmolekül, das mit schmalbandiger monochromatischer Synchrotronstrahlung in einen einfach angeregten superexcited state versetzt wurde, erstmalig absolute Wirkungsquerschnitte für alle Zerfallskanäle (Ionisation, Dissoziation und molekulare Fluoreszenz) experimentell bestimmt werden. Die experimentellen Ergebnisse sollen dann mit Ergebnissen aus Multichannel Quantum Defect Theory (MQDT) Rechnungen verglichen werden, um die zu Grunde liegende Theorie weiter zu verfeinern. Damit ist es möglich die Ausbeute der einzelnen Zerfallskanäle zu bestimmen und die Dominanz dieser Kanäle in Abhängigkeit von der anregenden Energie zu ermitteln. Des Weiteren kann die Emissionswahrscheinlichkeit für einzelne angeregte Niveaus in Abhängigkeit von besetzten Vibrationsniveaus gezeigt werden, da die Zerfallsprozesse durch die vibronische Kopplung mit teils höheren und teils niedrigen Zuständen beeinflusst werden.

Im zweiten Teil der Arbeit stehen doppelt angeregte Zustände des Wasserstoffmoleküls im Vordergrund. Mit einer Wahrscheinlichkeit von 2% bei der Anregungsenergie von 34,4 eV entstehen nach der Dissoziation zwei angeregte Wasserstoffatome, die

anschließend unter Emission von jeweils einem Photon zerfallen [GM86]. Da die angeregten atomaren Zustände $H(2p_{\pm 1})$ und $H(2p_0)$ aus demselben molekularen angeregten Zustand $H_2^{**} Q_2 \ ^1\Pi_u(2)$ resultieren, sind die emittierten Photonen verschränkt und verfügen daher über eine Winkel- und Zeitkorrelation. Die Pionierarbeit auf dem Gebiet der Photon-Photon-Koinzidenz-Messung an molekularem Wasserstoff wurde von Arai *et al.* [AKU88] durchgeführt. Dabei wurde die Abhängigkeit der Emissionsquerschnitte von der Anregungsenergie detektiert und eine ansteigende Tendenz bis zu 36 eV gemessen. Die Halbwertszeit der Korrelationszeit zwischen zwei Photonen betrug dabei 5 ns. Die im Jahr 2004 durchgeführten Photon-Photon-Koinzidenz-Messungen von Odagiri *et al.* [OMK04] zeigten hingegen einen maximalen Wert von 33,5 eV. Dabei wurden die experimentellen Ergebnisse durch theoretische Rechnungen untermauert. Aufgrund dieses nicht zu vernachlässigbaren Unterschieds wird dieser Sachverhalt genau untersucht. Des Weiteren hat eine theoretisch bestimmte Winkelverteilung zweier Photonen gemessen in Koinzidenz eine weitere Diskrepanz zu den Messergebnissen gezeigt [MIK07]. Im Verlauf dieser Arbeit sollte daher eine Apparatur, mit welcher die Zeitkorrelation und räumliche Verteilung zweier koinzident emittierter Photonen aus zwei angeregten neutralen Fragmenten bestimmt, entwickelt werden. Nach Entwurf und Aufbau stand hauptsächlich die Charakterisierung der Apparatur und die Entwicklung geeigneter Messerfassungs- und Datenanalysesoftware im Vordergrund.

1 Theoretische Grundlagen

1.1 Wasserstoffmolekül

Das Wasserstoffmolekül ist das einfachste Molekül, bestehend aus nur zwei Protonen und zwei Elektronen. Die Quantenmechanik bietet unterschiedliche Methoden um dieses Zweielektronensystem beschreiben zu können. Eine dieser Methoden ist die **Heitler - London - Näherung**, welche das Molekül als ein Vier-Teilchen-System darstellt. Dabei wird von einem Fall weit voneinander entfernten H-Atome ausgegangen. Die kinetische Energie der beiden Elektronen kann klassisch wie folgt ausgedrückt werden [HW94]:

$$E_{kin} = \frac{p_1^2}{2m_0} + \frac{p_2^2}{2m_0} \quad (1.1)$$

m_0 ist die Ruhemasse des Elektrons und p_1 und p_2 sind die Impulse der Elektronen 1 und 2, die sich in der Umgebung der Protonen A und B befinden. Der Impuls wird in der Quantenmechanik durch einen Operator ($-i\hbar\nabla$) ausgedrückt. Die beteiligten Teilchen sind aufgrund ihrer Ladung der Coulomb-Wechselwirkung unterworfen, daher müssen die einzelnen Abstände zwischen den beteiligten Teilchen berücksichtigt werden: r_{A1} , r_{A2} , r_{B1} , r_{B2} , R_{AB} und r_{12} . Durch die Addition der Beiträge der Coulomb-Wechselwirkungsenergie zur kinetischen Energie ergibt sich ein allgemein gültiger Ausdruck für den Hamilton-Operator des H₂-Moleküls:

$$H = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{A1}} \right] + \left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{B2}} \right] + \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{r_{A2}} + \frac{1}{R_{AB}} + \frac{1}{r_{12}} \right) \right] = H_A + H_B - H_{AB} \quad (1.2)$$

Die erste und zweite Klammer stellen die Energien der beiden getrennten Wasserstoffatome dar und die dritte Klammer beschreibt die Bindungsenergie des Moleküls. Bei

dieser Beschreibung werden allerdings Kern- und Elektronspin komplett vernachlässigt. Die Beiträge dieser Effekte sind sehr klein und können als Störung nachträglich eingefügt werden. Die allgemeine Schrödinger-Gleichung:

$$H\Psi = E\Psi \quad (1.3)$$

ist mit dem oben beschriebenen Hamiltonoperator nicht exakt lösbar, daher sind sinnvolle Näherungen notwendig. Der große Unterschied zwischen der Kern- und Elektronmasse führt zum großen Unterschied in der Geschwindigkeit der beiden Teilchen. Die Elektronen können sich an die Bewegung der Kerne instantan anpassen. Die **Born-Openheimer-Näherung** berücksichtigt diesen Effekt und beschreibt die Kern- und Elektronenwellenfunktion entkoppelt. Es wird ein molekulares „Kerngerüst“ mit der zugeordneten Elektronenhülle betrachtet. Die Gesamtwellenfunktion wird als Produkt aus Elektron- und Kernwellenfunktionen dargestellt. Die Lösung der Schrödinger-Gleichung ergibt Wellenfunktionen, deren Absolutquadrate die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen beschreiben. Befindet sich ein Teilchen im beschränkten Raumgebiet (Umgebung eines Kerns), so kann es nur bestimmte quantisierte Energiewerte annehmen. Jeder dieser Werte entspricht einem Energieniveau, welches das Teilchen besetzen kann. Der Energiewert des tiefsten Niveaus ist größer Null, weil sonst Ort und Impuls eines Teilchens exakt bekannt wären, was wiederum der Unschärferelation widerspricht. Befindet sich ein Atom oder Molekül im Grundzustand, so sind alle Elektronen auf den tiefsten möglichen Niveaus unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips verteilt. Im angeregten Zustand besetzen hingegen ein oder mehrere Elektronen höhere Niveaus. Die Kerne selbst können ebenfalls unterschiedliche Energiezustände annehmen, dies ist jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit und wird im Folgenden komplett vernachlässigt. Jedes Energieniveau wird in Unterniveaus aufgespalten, da unter anderem der Elektronenspin mit dem Drehimpuls des Elektrons wechselwirkt. Durch die Termbezeichnung des Zustandes werden die einzelnen Unterniveaus eindeutig identifiziert. Damit ist die Beschreibung der elektronischen Energie vollständig. Bei einem Molekül seien aber zudem Schwingungs- und Rotationsbewegung zu berücksichtigen. Die Gesamtenergie des molekularen Zustandes besteht aus elektronischer, Schwingungs- und Rotationsenergie. Daher ist eine eindeutige Beschreibung eines Molekülzustandes sehr wichtig. Auf die genaue Nomenklatur zu diesem Thema wird in Kapitel 1.4 eingegangen.

1.2 Elektronenwellenfunktion

Wenn sich das Wasserstoffmolekül im Grundzustand befindet, sind zwei Elektronen mit entgegengesetzten Spins auf dem niedrigsten Niveau untergebracht. Eine Elektronenwellenfunktion $\phi_1 = c_1 \cdot \phi_{A(1)} \cdot \phi_{B(2)}$ beschreibt diese zwei Elektronen im tiefsten möglichen Zustand. Es handelt sich dabei um Elektron 1 am Kern A und Elektron 2 am Kern B. Da aber die Elektronen ununterscheidbar sind, kann diese Wellenfunktion vom Zustand $\phi_2 = c_2 \cdot \phi_{A(2)} \cdot \phi_{B(1)}$ nicht unterschieden werden [Dem03]. Die folgende Elektronenwellenfunktion berücksichtigt diese beiden Möglichkeiten:

$$\phi = c(\phi_{A(1)} \cdot \phi_{B(2)} \pm \phi_{A(2)} \cdot \phi_{B(1)}) \quad (1.4)$$

Die Wahrscheinlichkeitsamplitude eines Zustandes ergibt sich aus der Summe der beiden Einzelamplituden. Wählt man die Vorfaktoren mit $c = c_1 = \pm c_2$ und $c = 1/\sqrt{2 \cdot (1 \pm S_{AB}^2)}$ ($S_{AB} \hat{=}$ Überlappintegral), erfüllt diese Funktion die Normierungsbedingung und ermöglicht die Lösung der Schrödingergleichung.

1.3 Kernbewegung

Die Bewegung der beiden Kerne in einem Molekül ist eine Kombination aus Rotation und Vibration, wobei das Molekül 10- bis 100-mal pro Rotation schwingt. Zunächst werden die beiden Bewegungsabläufe getrennt voneinander betrachtet. Der starre Rotator beschreibt ein zweiatomiges Molekül bestehend aus zwei Atomen, dessen Abstand R zueinander während der Rotation konstant bleibt. Die Rotationsenergie bei einer gegebenen Winkelgeschwindigkeit ω ist [Dem03]:

$$E_{rot} = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{\mathbf{J}^2}{2I} \quad (1.5)$$

I ist das Trägheitsmoment und \mathbf{J} ist der Drehimpuls. Das Betragsquadrat von \mathbf{J} kann nur diskrete Werte annehmen. Daher folgt, dass die Rotationsenergie quantisiert ist:

$$E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2MR^2} \quad (1.6)$$

M ist die reduzierte Masse und J ist die Drehimpulsquantenzahl. Ein Molekül kann ein Photon der entsprechenden Energie absorbieren, was einen Übergang zwischen zwei Rotationsniveaus hervorruft. Die Voraussetzung dazu ist ein permanentes Dipolmoment, welches allerdings bei den homonuklearen zweiatomigen Molekülen nicht existiert. Daher ist ein reines Rotationsspektrum beim Wasserstoffmolekül

nicht vorhanden.

Zwei Atome eines nicht rotierenden Moleküls schwingen um einen konstanten Wert R_e den Gleichgewichtsabstand. Diese Bewegung kann als harmonische Schwingung dargestellt werden. Die Abhängigkeit des Energiepotentials vom Abstand R für die vorliegende Annahme kann als Parabel angenähert werden. Die Energieniveaus eines harmonischen Oszillators haben äquidistante Abstände zueinander. Die Energie ist quantisiert und wird wie folgt berechnet:

$$E_{vib}(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (1.7)$$

ω ist die Frequenz der Schwingung und hängt von der reduzierten Masse und der Stärke der Bindung ab. Die Nullpunktsenergie einer Schwingungsbewegung in Quantenmechanik ist von Null verschieden. Diese Tatsache stimmt mit der Heisenbergschen Unschärferelation überein. Hätte ein Atom im Grundzustand Energie gleich Null, so wäre sowohl sein Ort als auch Impuls exakt definiert. In der Quantenmechanik sind diese beiden Observablen über die Unschärferelation miteinander verknüpft und können nicht beide gleichzeitig exakt bestimmt werden.

Die Energie einer Schwingungsbewegung eines Moleküls kann nur für kleine Schwingungsenergien als harmonischer Oszillator angenähert werden, bei höher angeregten vibronischen Zuständen weichen die Werte erheblich ab. Das reale Potential kann nicht vollständig durch ein Parabelpotential beschrieben werden, da für $R \rightarrow \infty$ das Potential gegen die Dissoziationsenergie E_D konvergiert. Eine gute Beschreibung des realen Verhaltens liefert das **Morsepotential** [Dem03]. Es gibt das Verhalten für größere Abstände korrekter R wieder:

$$E_{vib}(R) = E_D \left(1 - e^{-a(R-R_e)}\right)^2 \quad (1.8)$$

R_e ist der Gleichgewichtsabstand, das Potential besitzt hier ein Minimum und a ist die Konstante welche von Dissoziationsenergie und Schwingungsfrequenz abhängt. Die Abstände zwischen benachbarten Schwingungsniveaus sind im Morsepotential nicht mehr konstant, sondern sinken mit größer werdenden Schwingungsquantenzahl v . Diese Beschreibung gibt das reale Verhalten der Moleküle wieder und liefert Ergebnisse, die mit den gemessenen Werten übereinstimmen.

Die beiden beschriebenen Bewegungen beeinflussen sich gegenseitig im realen Molekül. Der Drehimpuls $J = I\omega_{rot}$ eines freien Moleküls ist zeitlich konstant. Da der Abstand zwischen den Atomen in Takt der Schwingungsfrequenz variiert, ändert sich periodisch das Trägheitsmoment. Dies führt zur Schwankung der Rotationsfrequenz ω_{rot} im Takt der Schwingungsfrequenz ω_{vib} . Die Gesamtenergie eines Moleküls bleibt

ohne äußere Einflüsse konstant. Aufgrund der periodischen Änderung des Abstandes zwischen den beiden Molekülen findet ein ständiges Austausch zwischen Vibrations-, Schwingungs- und potentiellen Energie statt.

1.4 Molekulare Termbezeichnungen

Um die Beschreibung der einzelnen Molekülniveaus zu vereinheitlichen wurde eine Nomenklatur eingeführt, welche den quantenmechanischen Zustand des Moleküls durch die Angaben seiner Rotations-, Schwingungs- und Energieniveaus energetisch eindeutig definiert. Die Charakterisierung des molekularen Zustandes sieht wie folgt aus:

$$(nlm)^{2S+1}\Lambda_{u/g}^{+/-}(v)(J)$$

n ist die Hauptquantenzahl, l ist die Bahndrehimpulsquantenzahl, m ist die Projektion des Bahndrehimpulses auf die z-Achse, S ist das Gesamtspin, $2s + 1$ ist die Multiplizität, Λ ist die Projektion des elektronischen Gesamtdrehimpulses auf die Kernverbindungsline. u/g beschreibt den ungeraden oder geraden Zustand und $+/-$ ist die Angabe über den positiven oder negativen Zustand, v ist die Vibrationsquantenzahl und J ist die Schwingungsquantenzahl. Die Multiplizität gibt die Anzahl der Feinstrukturkomponenten an, da es die Anzahl der möglichen Spinvektor-Richtungen darstellt. Der Spin und Bahndrehimpuls sind beide Vektoren und werden dementsprechend addiert. Je nach Molekülgröße gibt es unterschiedliche Möglichkeiten die Werte der einzelnen Elektronen zu addieren. Bei den leichteren Molekülen gilt die L-S-Kopplung: $L = \sum \vec{l}$ und $S = \sum \vec{s}$, die anschließend zum elektronischen Gesamtdrehimpuls: $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ führen. Λ kann die Werte von 0,1,2.. annehmen und wird in der Regel entsprechend der Zahlen mit Σ , Π , Δ bezeichnet. Gerader und ungerader Zustand gibt die Auskunft über das Verhalten des Molekülzustandes bei einer Inversion (Spiegelung aller Koordinaten). Positiver oder negativer Zustand beschreibt die Spiegelung des Zustandes an einer Ebene parallel zur Kernverbindungsline.

Ein Übergang des Wasserstoffmoleküls vom Grundzustand in einen angeregten Zustand durch die Absorption eines Photons kann folgend beschrieben werden:

$$X^1\Sigma_g^+(v'' = 0)(J'' = 0) + h\nu \rightarrow (nlm)^{2S+1}\Lambda_{u/g}^{+/-}(v = v')(J = 1)$$

Mit ‘ wird der energetisch höhere und “ der energetisch niedrigere Zustand bezeichnet. Für ein Dipolübergang zwischen zwei elektronischen Niveaus gelten folgende Auswahlregeln:

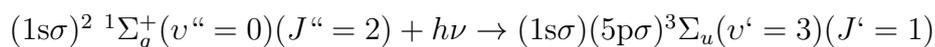
- $\Delta n = 1, 2, 3, \dots$
- $\Delta l = \pm 1$
- $\Delta m = 0, \pm 1$
- $\Delta s = 0$
- $\Delta J = \pm 1$ und $\Delta J = 0$, wenn $J \neq 0$

Die einzelnen Übergänge mit der gleichen Rotationsquantenzahländerung werden als Zweige bezeichnet: für $\Delta J = 0$: Q-Zweig, $\Delta J = +1$: R-Zweig und $\Delta J = -1$: P-Zweig.

1.5 Übergänge im Wasserstoffmolekül bei der einfachen Anregung

Wird ein Photon von einem Wasserstoffmolekül absorbiert, so kann es zum Übergang einer der beiden Elektronen in ein höheres energetisches Niveau führen. Abb. 1.1 zeigt die wesentlichen Potentialkurven mit Dissoziations- und Ionisationsschwellen vorgestellt von Sharp [Sha70]. Ungeachtet der Tatsache, dass es sich um eine ältere Darstellung handelt, zeigen die neueren und genaueren Messungen nur geringe Abweichung von den dargestellten Werten. Eine vollständige Beschreibung dieser Potentialkurven würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen, daher wird nur auf die für diese Arbeit relevanten Schwellen eingegangen (siehe Tab. 1.1).

Die Niveaus eines Moleküls werden durch die Angabe des elektronischen, vibronischen und Rotationsniveaus eindeutig beschrieben. Hier zum Beispiel das angeregte Zustand: $5p\sigma (v' = 3)P(2)$. Diese abgekürzte Schreibweise beschreibt den folgenden Übergang:

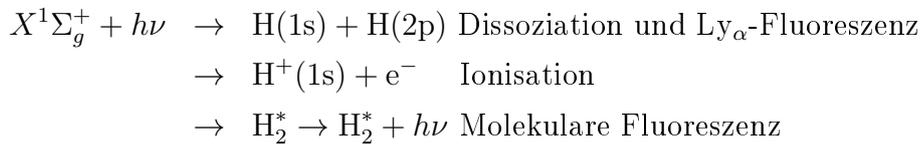


Grundzustand + Photon \rightarrow angeregter Zustand

| Schwelle | Werte in eV |
|--|---------------------------------|
| Dis. Schwelle $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}(1s) + \text{H}(1s)$ | 4,47787 |
| Dis. Schwelle $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}(2l) + \text{H}(1s)$ | 14,6763 |
| Ion. Schwelle $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ (v = 0, J = 0)$ | 15,4255 |
| Dis. Schwelle $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}(3l) + \text{H}(1s)$ | 16,5649 |
| Dis. Schwelle $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}(nl) + \text{H}(1s)$ | $18,0758 - \frac{13,5979}{n^2}$ |

Tab. 1.1: Einige wichtige Dissoziation- und Ionisationsschwellen von H_2 [Sha70]

Liegt das angeregte Niveau über die Ionisations- und Dissoziationsschwelle, so ergeben sich mehrere Zerfallskanäle für den Anregungszustand:



Letztere der drei Zerfallskanäle kann nicht immer eindeutig identifiziert werden. Dieser emittiert aber zum größten Teil Photonen im sichtbaren Spektralbereich. Das Zwischenniveau ist entweder metastabil und kann über die Stöße strahlungslos relaxieren oder es ist repulsiv, dann werden Lyman- α -Photonen emittiert. Dabei stellt sich die Frage, welcher der Prozesse bei welcher Anregungsenergie dominant ist und welche dabei keine Rolle spielen. Um eine Vorhersage über die Zerfallskanäle machen zu können, werden folgende Schritte unternommen.

Es wird ein Molekül mit einem Elektron im angeregten Zustand und anderem Elektron im Grundzustand ($1s\sigma$) betrachtet. Wenn der Abstand zwischen dem angeregten Elektron und dem Restmolekül groß genug ist, so wird solche Konstellation als rydbergähnlicher Zustand bezeichnet. Die Energie dieser Zustände kann über die Rydberg-Formel berechnet werden:

$$E_{n,l} = -\frac{R' Z^2}{(n + \delta)^2} \quad (1.9)$$

R' ist die Rydbergkonstante mit 13,6 eV für das Wasserstoffatom, Z ist die Kernladung, n ist das angeregte Niveau und δ ist der empirisch ermittelte Quantendefekt. Auf diesen wird später eingegangen. Diese Beschreibung ist die so genannte **Quantum Defect Theory QDT** [Sea66a]. Die Lösung der radialen Schrödingergleichung ist für den Radius größer r_0 reine Coulomb-Funktionen. Außerhalb des

r_0 Abstandes kann das Potential als reines Coulomb-Potential beschrieben werden. Innerhalb dieses verursacht die Ausdehnung des Kerns eine Phasenverschiebung in den Coulomb-Funktionen. Die Radialfunktionen können dann als Linearkombination der regulären und irregulären Coulomb-Funktionen beschrieben werden.

Die von einem Detektor detektierten Emissionslinien stehen stellvertretend für die Zerfallskanäle. Um die Position dieser Linien auf der Anregungsenergieachse vorherzusagen zu können, wird die Schrödinger Gleichung gelöst. Die Intensität der Emissionslinien kann durch die Übergangsmatrix berechnet werden [GKW07]:

$$M_{v',J',v'',J''}^{v',J'} = \langle \chi_{v',J'}(R) | D(R) | \chi_{v'',J''}(R) \rangle \quad (1.10)$$

$\chi_{v,J}(R)$ ist die Wellenfunktion des oberen (') bzw. unteren (") Energieniveaus mit der Rotationsenergie-Korrektur, $D(R)$ ist die Dipolübergangsmatrix-Funktion und R ist der Abstand zwischen den beiden Atomen. Die Emissionswahrscheinlichkeit A ausgedrückt in 1/s Einheiten vom v' , J' energetisch hoher Zustand zu $v'' = 0$, J'' energetisch niedriger Zustand ist:

$$A_{v',J',v'',J''} = \frac{2\omega^3}{3\epsilon_0 h c^3} (M_{v',J',v'',J''}^{v',J'})^2 h(J', J'') \quad (1.11)$$

$h(J', J'')$ ist der Hönl-London-Faktor. Alle oben genannten Größen werden in atomaren Einheiten (Hartree) angegeben, die numerischen Rechnungen ergeben:

$$A_{v',J',v'',J''} = 2,142 \times 10^{10} (E_{v',J'} - E_{v'',J''})^3 (M_{v',J',v'',J''}^{v',J'})^2 h(J', J'') \quad (1.12)$$

mit $(E_{v',J'} - E_{v'',J''})$ als die Emissionsenergie. Um die Wellenfunktion der beteiligten Zustände beschreiben zu können wird die **Multichannel Quantum Defect Theory MQDT** verwendet. Diese Rechenmethode wurde von Seaton 1966 [Sea66b] vorgeschlagen. Die Anwendung auf das hier vorgestellte Problem wird in [JA77] und [Jun88] diskutiert. Diese Theorie ist die Verallgemeinerung der Streuungstheorie mit einer Erweiterung der gebundenen (geschlossenen) Kanäle um die Kontinuumkanäle (offene). Beim vorliegenden Problem gibt es zwei Arten von den offenen Kanälen: das Dissoziationskontinuum, welches der Bewegung der dissoziierten H(1s)- und H(2p π)-Atomen entspricht und das elektronische Ionisationskontinuum, welches die kinetische Energie des p π -Photoelektrons und des übrig gebliebenen Ions H $_2^+$ darstellt. Es wird die Konvergenz der $^1\Pi_u$ -Zustände, die hier ungestörte $np\pi$ -Rydberg-Zustände darstellen, zum Grundzustand des Wasserstoffmolekülions H $_2^+$ vorausgesetzt. Bei dieser Vorgehensweise werden die Kernzustände berücksichtigt. Das Ion selber kann verschiedene rovibronischen Zustände annehmen. Zu jedem dieser Zustände gehört eine Rydbergserie. Um das System beschreiben zu können werden die Energie-Eigenwerte auf die Ionisationsschwelle bezogen, dies führt zur Energieabhängigkeit des Quantendefekts. Klassisch gesehen finden Stöße zwischen dem

Rydbergelektron und dem Ionenrumpf statt. Die Energie der beteiligten Stoßpartner verändert sich dabei. Die Energie und damit die Hauptquantenzahl des Elektrons wird erhöht oder erniedrigt, entsprechend dem wie die vibronische Energie des Restmoleküls erniedrigt oder erhöht wird. Die Theorie verknüpft die kurzreichweitige Wellenfunktion, welche die Reaktionsmatrix \mathbf{K} für eine Gesamtenergie E beinhaltet, mit der asymptotisch korrekten elektronischen Coulomb-Wellenfunktion [GJS10]:

$$\det |\mathbf{K} - \tan\beta(E)| = 0 \quad (1.13)$$

β ist der asymptotischer Phasenvektor. Diese Matrix repräsentiert die nicht adiabatische Kopplung der einzelnen Rydberg-Zerfallskanäle. Die vibronisch-elektronischen Komponenten der Matrix \mathbf{K} lassen sich nach der folgenden Vorschrift bestimmen:

$$K_{v^+,v'^+} = \tan \left[\pi \int_0^{R_C} \chi_{v^+}(R) \mu(R) \chi_{v'^+}(R) dR \right] \quad (1.14)$$

R ist der internukleare Abstand, $\chi_{v^+}(R)$ und $\chi_{v'^+}(R)$ sind die vibronischen Wellenfunktionen gekoppelt durch die vibronische Wechselwirkung und $\mu(R)$ ist der Quantendefekt, welcher von R abhängt und den $p\pi$ -Rydbergkanal charakterisiert. Für schwache Kopplungen, welche hier vorliegen, kann dieser Defekt nach der Rydberg-Formel berechnet werden:

$$\mu(R) = n - \frac{1}{\sqrt{2(U^+(R) - U_n(R))}} \quad (1.15)$$

$U^+(R)$ ist das Potential des ionischen Grundzustandes und $U_n(R)$ ist die Potentialenergie des $np\pi$ -Rydberg-Zustandes. Die Komponenten $\beta_{v^+}(E)$ des asymptotischen Phasenvektors hängen von der Bedingung ab, ob der Rydbergkanal geschossen ($E < E_{v^+}$) oder offen ($E > E_{v^+}$) ist. Für die geschlossenen Kanäle gilt:

$$\beta_{v^+}(E) = \pi\nu_{v^+} \quad (1.16)$$

mit

$$\nu_{v^+} = \frac{1}{\sqrt{2(E_{v^+} - E)}} \quad (1.17)$$

Für offene Kanäle ist es:

$$\beta_{v^+}(E) = \pi\tau_\rho \quad (1.18)$$

Das $\pi\tau_\rho$ stellt einen Satz der offenen Kanäle asymptotischen Eigenphase, welche durch die Lösung der Gleichung (1.13) bestimmt wird [Jun96]. Damit beinhalten die K_{v^+,v'^+} Matrixkomponenten alle Information, welche die Bestimmung der Prädissoziations- und Autoionisationsweite ermöglichen. Für weitere Erklärungen siehe [GJS10].

1.6 Übergänge im Wasserstoffmolekül bei doppelte Anregung

Bisher wurden nur die Prozesse betrachtet, bei welchen nur eines der beiden Elektronen im Wasserstoffmolekül angeregt wird. Ist die Energie des Anregungszustandes größer als die erste Dissoziationsgrenze und erste Ionisationsschwelle, so befindet sich das Molekül in einem so genannten „**superexcited state**“. Dieser Zustand kann durch verschiedene Prozesse, wie molekulare oder dissoziative Photoionisation und neutrale Photodissoziation, relaxieren. Zwei dieser Prozesse führen zur Emission von Fluoreszenzphotonen: dissoziative Photoionisation und neutrale Photodissoziation. Die Anregungswahrscheinlichkeit für die neutrale Dissoziation von H_2 liegt bei 2% der Gesamtanregung bei 34,4 eV [GM86]. Diese niedrige Anregungswahrscheinlichkeit beruht auf der Tatsache, dass ein Dipolübergang zwischen dem Grundzustand und einem elektronischen Zustand mit der Anregung der beiden Elektronen in der ersten Näherung verboten ist. Dieser Prozess kann nur durch die Elektronenkorrelation stattfinden. Abbilung 1.2 zeigt die Energiepotentialkurven des doppelt angeregten H_2 -Moleküls [BFG06].

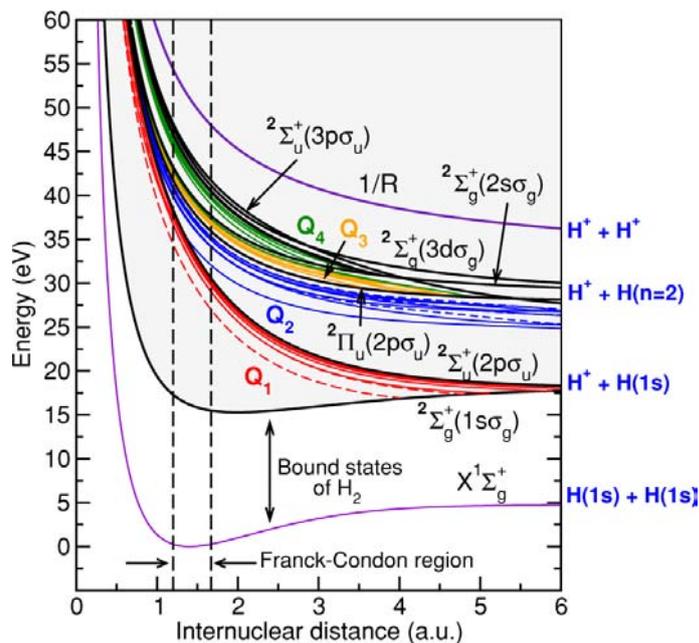


Abb. 1.2: Die Energiepotentialkurven des H_2 und H_2^+ mit den doppelt angeregten Q-Zuständen [BFG06] und entsprechenden Referenzen. Dünne gestrichelte Linie: Q-Zustände mit der Symmetrie $^1\Sigma_u^+$; dünne durchgezogene Linie: Q-Zustände mit der Symmetrie $^1\Pi_u$; dicke Linie: H_2^+ -Zustände.

Wie es aus der Darstellung zu erkennen ist, weisen alle **Q-Zustände** einen repulsiven Charakter auf. Die molekulare Wellenfunktionen werden als geeignete Linearkombination der atomarer Wellenfunktionen, der an der Bindung beteiligten Atome, dargestellt. In der veröffentlichten Literatur gibt es aber keine einheitliche Bezeichnung dieser Zustände. Zudem wäre zu berücksichtigen, ob es sich um die Bezeichnung im Molekül oder dessen Dissoziationsprodukte handelt. Die Tab. 1.2 stellt eine Zusammensetzung aus drei unterschiedlichen Quellen [AYM86], [GS05] und [GRM06] dar. Als Dissoziationsprodukte werden die dominanten Zerfallswege des jeweils angegebenen molekularen Zustandes bezeichnet, weil die einzelne Zustände auch koppeln können und dabei über einen anderen Zerfallskanal relaxieren.

| Zustände | Bezeichnung in H ₂ Molekül | Dissoziationsprodukte |
|---|---|-----------------------|
| Q ₁ ¹ Σ _u ⁺ (1) | 2pσ _u , 2sσ _g | H(1sσ) + H(2pσ) |
| Q ₁ ¹ Π _u (1) | 2pσ _u , 3dπ _g | H(1sσ) + H(2pπ) |
| Q ₁ ¹ Σ _u ⁺ (2) | 2pσ _u , 3sσ _g | H(1sσ) + H(2sσ) |
| Q ₁ ¹ Σ _u ⁺ (3) | 2pσ _u , 4sσ _g | H(1sσ) + H(3sσ) |
| Q ₁ ¹ Σ _u ⁺ (4)/(5) | | H(1sσ) + H(3sσ) |
| Q ₂ ¹ Π _u (1) | 2pπ _u , 2sσ _g | H(2pπ) + H(2sσ) |
| Q ₂ ¹ Π _u (2) | 2pπ _u , 3sσ _g | H(2pπ) + H(2pσ) |
| Q ₂ ¹ Π _u (3) | 2pπ _u , 3dσ _g | H(2pπ) + H(3lσ) |
| Q ₂ ¹ Π _u (4)/(5) | 2pπ _u , 4sσ _g /4dσ _g | H(2pπ) + H(3lσ) |
| Q ₃ ¹ Π _u (2) | 2sσ _u , 3pπ _u | H(2sσ) + H(3pπ)/(3dπ) |

Tab. 1.2: Doppelt angeregte Zustände Q mit der entsprechenden Bezeichnung im Molekül und den Dissoziationsprodukten aus [AYM86], [GS05] und [GRM06].

In dieser Arbeit werden die ersten beiden Q₂ ¹Π_u-Zustände genauer untersucht. Die im Jahr 1988 präsentierten Veröffentlichungen widmeten sich der Frage nach der Zerfallsdauer und der Abhängigkeit der Emissionsquerschnitte von der Anregungsenergie [AKU88] für die Q₁- und Q₂-Zustände. Die Besetzungswahrscheinlichkeiten der atomaren Zustände und deren Relaxationsprozesse wurden ebenfalls untersucht und mit den Berechnungen verglichen [GKW04]. Die einzelnen Dissoziationsprodukte können unterschiedlichen Q-Zuständen zugeordnet werden. Eine mögliche Abhilfe

ist dabei die simultane Detektion der Emission von den beiden Dissoziationsprodukten (erstes Experiment dieser Art angewendet auf H_2 [AKU88]). So ist es möglich die beiden $\text{Q}_2 \ ^1\Pi_u(1)/(2)$ -Zustände voneinander zu unterscheiden, da das $\text{H}(2s\sigma)$ ein metastabiler Zustand ist, welcher erst durch Stoßprozesse oder ein elektrisches Feld zerfallen kann und $\text{H}(2p\pi/2p\sigma)$ schon nach 1,6 ns einen Lyman- α emittieren [GKW04].

Da die angeregten atomaren Zustände $\text{H}(2p\pi)$ und $\text{H}(2p\sigma)$ aus demselben angeregten molekularen Zustand resultieren, verfügen die emittierten Photonen über eine Winkel- und Zeitkorrelation. Experimentelle Daten, die sich mit dem Einfluss des vorherrschenden Drucks auf die Winkelverteilung beschäftigen, sind in [TON09] und [TON10] zu sehen. Die berechnete Winkelverteilung, welche aus der Korrelation resultiert, wurde in zwei Veröffentlichungen [MIK07] und [JDH10] präsentiert. Im Folgenden wird bei der theoretischen Beschreibung nur auf die [JDH10] Veröffentlichung eingegangen. Nur diese bietet eine vollständige und detaillierte Schilderung des möglichen Rechenweges. Eine allgemeine molekulare Wellenfunktion besteht aus der Rotations-, Schwingungs- und elektronischen Wellenfunktion. Die elektronische Wellenfunktion wird als eine lineare Kombination der einzelnen atomaren Wellenfunktionen dargestellt. Um den Gesamtprozess vorhersagen zu können, werden die Dipolübergangsmatrizen der einzelnen Prozesse berücksichtigt. Der Hamiltonoperator beinhaltet die molekulare Doppelanregung, die Dissoziation und nacheinander folgende Emission der beiden Lyman- α -Photonen als zweistufige Kaskade. Der Abstand der beiden Atome wird nach der Emission des ersten Photons konstant gesetzt. So kann das Gesamtprozess wie folgt theoretisch beschrieben werden [JDH10]:

$$\begin{aligned} \langle a_f; h\nu_m h\nu_n | H | a_i; h\nu_i \rangle &= (8\pi^3 \omega_i \omega_n \omega_m)^{1/2} \\ &\times \sum_{a_m a_n a'_n} \frac{\langle a_f | \vec{\epsilon}_m^* \cdot T^{(1)} | a_m \rangle \langle a_m | \vec{\epsilon}_n^* \cdot T^{(1)} | a_n \rangle \langle a_n | H_v | a'_n, r_0 \rangle \langle a'_n, r_0 | \vec{\epsilon}_i^* \cdot T^{(1)} | a_i, r_0 \rangle}{(E - E_m + i\Gamma_m/2)(E - E_n + i\Gamma_n/2)(E - E_{n'} + i\Gamma_{n'}/2)} \end{aligned} \quad (1.19)$$

mit $\langle a | \vec{\epsilon} \cdot T^{(1)} | a' \rangle$ als Dipolübergangsmatrixelemente, $|a\rangle$ sind die molekularen Zustände mit $i \hat{=}$ Anfangszustand (Grundzustand), $n' \hat{=}$ doppelt angeregter Zustand, $n \hat{=}$ nach der Fragmentation, $m \hat{=}$ nach der Emission des ersten Photons, $f \hat{=}$ nach der Emission des zweiten Photons (Endzustand), $\vec{\epsilon}$ ist die Polarisation der Strahlung, H_v ist der Hamiltonoperator, welcher die (Pre)Dissoziation beschreibt und Γ ist die Linienbreite der einzelnen Übergänge. Der doppelt differenzierte Querschnitt berechnet in der niedrigsten Ordnung der Störungstheorie unter der Verwendung Fermis Goldener Regel lautet:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_{nm}^2}{d\Omega_n d\Omega_m} &= 2\pi\rho \sum_{a_f} |\langle a_f; h\nu_m h\nu_n | H | a_i; h\nu_i \rangle|^2 \\ &\times \delta(E - E_f^{to} - E_f^k - h\nu_n - h\nu_m) \end{aligned} \quad (1.20)$$

dabei ist ρ das Produkt der Dichten der ein- und auslaufenden Strahlungsmoden, E^{to} und E^k sind die gesamten elektronischen und kinetischen Energie der Fragmente. Für die Berechnung wird vorausgesetzt, dass alle Quantenzahlen während der Dissoziation konstant bleiben und die Franck-Condon-Näherung im Verlauf des Prozesses die Gültigkeit behält. Wenn nur die Winkelverteilung der detektierten Photonen im Vordergrund steht, kann die Abhängigkeit von den Rotationsquantenzahlen für die Berechnung vernachlässigt werden.

Bis jetzt wurde die Orientierung der angeregten Moleküle im Raum nicht betrachtet. Unter Verwendung polarisationsunempfindlicher Detektoren gilt für die im Raum fixierten Wasserstoffmoleküle nach einer Anregung mit linear polarisierter Strahlung folgende Winkelkorrelationsfunktion (**angular correlation function ACF**):

$$f(\theta_n, \phi_n = \pi/2, \theta_m, \phi_m = 3\pi/2) = \sin^2(\theta_n - \theta_m) \quad (1.21)$$

ϕ_n und ϕ_m sind die Winkel, die im Bezug zum k-Vektor der Anregungsstrahlung festgelegt sind und damit die Position der beiden Detektoren angeben. Dabei wird hier die Dipolebene ausgewählt, daher $\pi/2$ und $3\pi/2$. Der Polarisationsvektor der

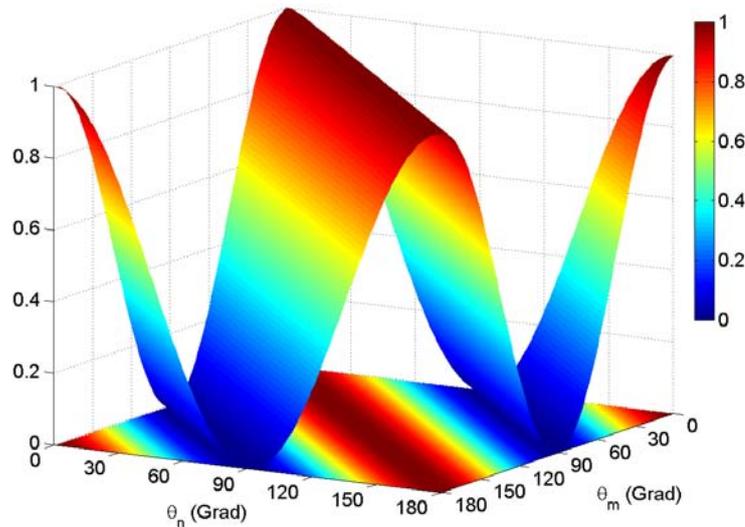


Abb. 1.3: Das Oberflächen- und Konturdiagramm der Winkelkorrelationsfunktion für die im Raum fixierte Wasserstoffmoleküle als Funktion von θ_n und θ_m nach der Anregung durch die linear polarisierte Strahlung. Die Molekülachse ist senkrecht zum Polarisations- und k-Vektor ausgerichtet (analog der Abbildung in [JDH10]).

Anregungsstrahlung hingegen definiert die Gerade, von welcher aus die Winkel θ_n und θ_m mit $[0, \pi]$ angegeben werden. Die Winkelkorrelationsfunktion hat eine Ver-

teilung, welche in Abb. 1.3 dargestellt ist. Der doppelt differenzierte Emissionsquerschnitt ist zu dieser Funktion proportional.

Um die Winkelverteilung für beliebig im Raum orientierte Moleküle zu bestimmen, wird über die Rotationsquantenzahlen integriert. Die ACF kann jetzt durch die Betrachtung des elektronischen Anteils der molekularen Wellenfunktion angenähert werden. Die Winkelkorrelationsfunktion, bestimmt ebenfalls für einen polarisationsunempfindlichen Detektor, hat die Form:

$$f(\theta_n, \phi_n = \pi/2, \theta_m, \phi_m = 3\pi/2) = \frac{1}{164} (111 - 25 (\cos(2\theta_m) + \cos(2\theta_n)) + 3 \cos(2(\theta_m + \theta_n))) \quad (1.22)$$

Die Winkel ϕ_n , ϕ_m , θ_n und θ_m sind wie bei der Gleichung vorher definiert. Die Abb. 1.4 präsentiert die Verteilung der Winkelkorrelationsfunktion für die oben genannten Bedingungen. Die Unterschiede in der ACF bei beiden Fällen sind eindeutig

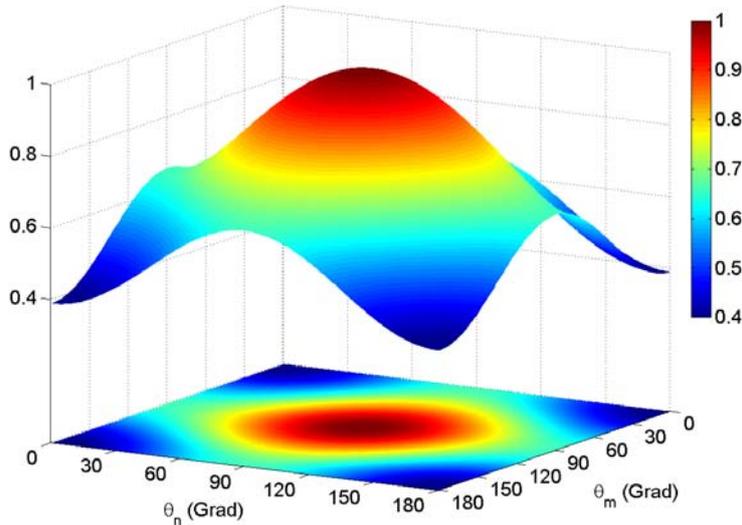


Abb. 1.4: Das Oberflächen- und Konturdiagramm der Winkelkorrelationsfunktion für die beliebig im Raum orientierte Wasserstoffmoleküle als Funktion von θ_n und θ_m nach der Anregung durch das linear polarisierte Licht (analog der Abbildung in [JDH10]).

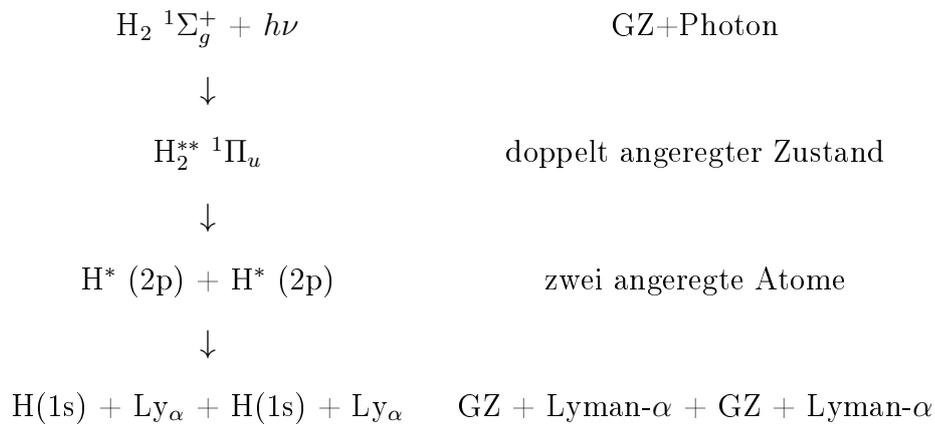
erkennbar. Die ACF der beliebig im Raum orientierten Moleküle erfährt durch Anregungswahrscheinlichkeit des Anfangszustandes eine $\sin^2(\theta)$ -Gewichtung. Zusätzlich ist ein isotropischer Untergrund eindeutig erkennbar. Für detaillierte Erklärung des Rechenweges siehe [JDH10] und die entsprechenden Verweise.

Eine Vorhersage über den doppelt differenzierten Emissionsquerschnitt der simultan detektierten Photonen, welche aus dem $Q_2 \ ^1\Pi_u(1)$ -Zustand resultieren, kann hier

nicht angegeben werden. Da der atomare $H(2s\sigma)$ -Zustand erst nach einem Stoß mit einem anderen Molekülen oder Atomen einen Photon emittiert, ist eine quantitative Berechnung dieses Prozess nahezu unmöglich.

1.7 Drehimpulserhaltung

Ein Molekül, welches sich im Grundzustand (GZ) befindet (hier: das elektronische Gesamtdipolmoment und dessen Projektion auf die Kernverbindungsline jeweils 0), wird durch ein einziges linear polarisiertes Photon angeregt. Nach den Dipolübergangsregeln kann nur ein Zustand mit einem elektronischen Gesamtdipolmoment und der entsprechenden Projektion 1 besetzt werden. Daher können auf diese Weise nur die Π -Zustände angeregt werden. Nach der Dissoziation von Q_2 - oder höheren Zuständen können jeweils zwei Photonen emittiert werden. Dieser Prozess unterliegt wiederum den Dipolübergangsregeln: der Bahndrehimpuls muss sich bei der Relaxation durch ein Photon um ± 1 ändern. Die beiden Photonen nehmen jeweils ein Drehimpuls mit und hinterlassen die beiden Atome im Grundzustand. Damit scheint das **Drehimpulserhaltungssatz** verletzt:



Die Erklärung für das vorhandene Problem liegt in den unterschiedlichen Symmetrien der beiden Systeme. Das angeregte Molekül besitzt Zylindersymmetrie, so dass nur die Projektion auf die Kernverbindungsline eine gute Quantenzahl ist und die Projektion des Bahndrehimpulses auf die z-Achse des Atoms nicht eindeutig definierbar ist. Nach der Fragmentation hingegen, handelt es sich um eine sphärische Symmetrie, damit ist die z-Achse die Quantisierungsachse. Dies erlaubt dann den Dipolübergang mit der Emission eines zirkular polarisierten Photons für $H(2p\pi)$ und linear polarisierten Photons für $H(2p\sigma)$.

2 Experimentelle Grundlagen

BESSY II Anlage

2.1 Synchrotronstrahlung

Die im vorherigen Kapitel erläuterten theoretischen Vorhersagen der physikalischen Vorgänge wurden in dieser Arbeit experimentell überprüft. Um die notwendigen Experimente durchführen zu können, wird eine VUV-Lichtquelle, die eine genügend hohe Brillanz und Durchstimbarkeit im erforderlichen Anregungsenergiebereich benötigt. Eine der möglichen Quellen bietet das HZB (Helmholtz Zentrum Berlin) BESSY II (Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung). Die wesentlichen Komponenten dieser Anlage sind in der Abb. 2.1 dargestellt [Bes11]. Eine Elektronenkanone produziert Elektronen, welche erst im Linearbeschleuniger,

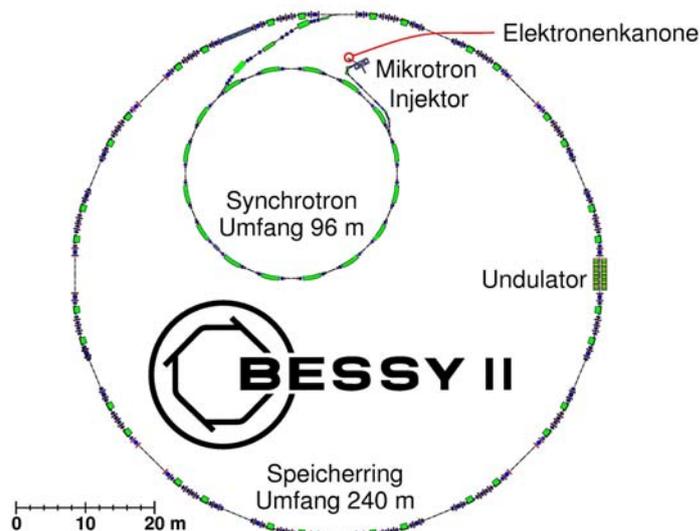


Abb. 2.1: Schematische Darstellung von der Anlage BESSY II [Bes11].

dann im Mikrotron und anschließend im Synchrotron auf nahezu Lichtgeschwindigkeit beschleunigt werden. Die Elektronen werden dann in den Speicherring eingespeist und können bis zu 10 Stunden weiter im Ring auf dem Orbit gehalten werden. Eine ausführliche theoretische Beschreibung der Vorgänge in Speicher- und Beschleunigerringen ist in [Wil92] zu finden. An dieser Stelle wird nur auf einige wenige Gleichungen eingegangen.

2.2 Abgestrahlte Leistung

Die totale abgestrahlte Leistung für ein nichtrelativistisches beschleunigtes geladenes Teilchen ist [Wil92]:

$$P_s = \frac{e^2}{6\pi\epsilon_0 m_0^2 c^3} \left(\frac{d\vec{p}}{dt} \right)^2 \quad (2.1)$$

mit klassisch definiertem Impuls: $\vec{p} = m_0 \vec{v}$, m_0 als Masse des Teilchens, c die Lichtgeschwindigkeit, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante. Bewegen sich die Teilchen mit nahezu Lichtgeschwindigkeit, so wird die Lorentz-invariante Form der Gleichung gebraucht. Dazu werden die Zeit t und der Impuls \vec{p} entsprechend ersetzt:

$$d\tau = \frac{1}{\gamma} dt \text{ mit } \gamma = \frac{E}{m_0 c^2} = \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}}, \beta = v/c \quad (2.2)$$

$$\left(\frac{dP_\mu}{d\tau} \right)^2 \rightarrow \left(\frac{d\vec{p}}{d\tau} \right)^2 - \left(\frac{1}{c^2} \frac{dE}{d\tau} \right)^2 \quad (2.3)$$

mit E als die Gesamtenergie des geladenen Teilchens und P_μ als Vierer-Impuls. So ist die Strahlungsleistung für die relativistisch beschleunigten geladenen Teilchen:

$$P_s = \frac{e^2 c}{6\pi\epsilon_0 (m_0 c^2)^2} \left[\left(\frac{d\vec{p}}{d\tau} \right)^2 - \left(\frac{1}{c^2} \frac{dE}{d\tau} \right)^2 \right] \quad (2.4)$$

Diese Gleichung ist sowohl für die Linear- als auch Kreisbeschleunigung gültig. Bei der longitudinalen Beschleunigung ist die Abstrahlleistung sehr gering und kann komplett vernachlässigt werden. Die Kreisbeschleunigung hingegen ergibt folgende Beziehung für die abgestrahlte Leistung:

$$P_s = \frac{e^2 c}{6\pi\epsilon_0} \frac{1}{(m_0 c^2)^4} \frac{E^4}{R^2} \quad (2.5)$$

mit R als Ablenkradius der Teilchenbahn. An dieser Stelle wird erkennbar, weshalb für die Erzeugung der Synchrotronstrahlung die Elektronen oder Positronen

am besten geeignet sind. Der Massenunterschied im Vergleich zum Proton liegt bei fast 2000 und führt zur Erzeugung von rund 1×10^{13} mehr Abstrahlleistung als bei letzteren. Zudem geht die Abstrahlleistung mit der vierten Potenz der Gesamtenergie des Teilchens und macht sich erst bei einigen 10 MeV bemerkbar. Bei einem Bahnradius von rund 12,2 m und der Variation der Energie von 0,1 GeV bis 5,0 GeV überstreicht der Energieverlust pro Umlauf fast 7 Größenordnungen.

2.3 Winkelverteilung

Aus der Gleichung 2.1 ist die notwendige Voraussetzung für die Abgabe der elektromagnetischen Strahlung erkennbar: es muss eine Änderung des Impulses erfolgen. Die Winkelverteilung der abgestrahlten Energie entspricht im mitbewegten System des Elektrons dem des Hertzschen Dipols [Wil92] vgl. Abb. 2.2:

$$\frac{dP_s}{d\Omega} = \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 m_0^2 c^3} \left(\frac{d\vec{p}}{dt} \right)^2 \sin^2\Psi \quad (2.6)$$

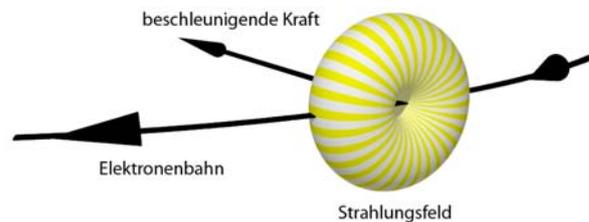


Abb. 2.2: Axialsymmetrische Strahlungsverteilung im Schwerpunktsystem des Elektrons (analog der Abbildung in [Wil92]).

Durch die Transformation in das Laborsystem ergibt sich eine scharf nach vorne gerichtete Verteilung (siehe Abb. 2.3). Unter der Berücksichtigung des Zusammenhangs zwischen dem Impuls und Energie, kann die Flugrichtung des Photons gegen die des Elektrons ermittelt werden. Zudem wird angenommen, dass es sich um sehr kleine Winkel handelt [Wil92]:

$$\theta \approx \tan(\theta) = \frac{p_y}{p_z} = \frac{\dot{p}_0}{\beta\gamma\dot{p}_0} \approx \frac{1}{\gamma} \quad (2.7)$$

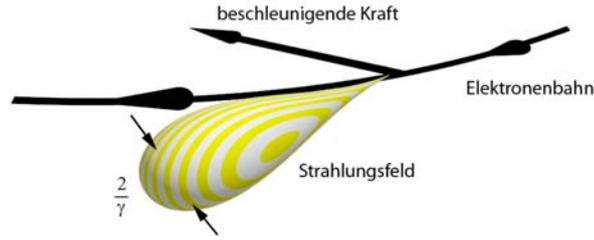


Abb. 2.3: Scharf nach vorne gerichtete Strahlungsverteilung im Laborsystem (analog der Abbildung in [Wil92]).

Hat zum Beispiel das Elektron eine Energie von 1 GeV, so ist $\gamma = 1957$ und der halbe Öffnungswinkel der Synchrotronstrahlung liegt dabei bei $\theta = 0.5 \text{ mrad} = 0.03^\circ$.

2.4 Frequenzspektrum

Das Frequenzspektrum der Emission eines Elektrons, welches auf einer Kreisbahn fliegt, kann recht einfach ermittelt werden. Die Strahlung ist für den Beobachter dann sichtbar, wenn der äußere Rand $\theta = -1/\gamma$ der Strahlungskeule in seine Richtung zeigt. Die scharf nach vorne gerichtete Strahlungskeule ist so lange zu sehen, bis die Beobachtungsrichtung den gegenüber liegenden äußeren Rand $\theta = 1/\gamma$ erreicht. Für die Zeitdauer ergibt sich [Wil92]:

$$\Delta t = \frac{2R\theta}{c\beta} - \frac{2R\sin\theta}{c} \quad (2.8)$$

nach der Taylorreihen-Entwicklung und ein paar Näherungen folgt:

$$\Delta t \approx \frac{4R}{3c\gamma} \quad (2.9)$$

Für die typische Frequenz der emittierten Strahlung gilt:

$$\omega_{typ} = \frac{2\pi}{\Delta t} = \frac{3\pi c\gamma^3}{2R} \quad (2.10)$$

Sehr oft wird an der Stelle der typischen die kritische Frequenz angegeben:

$$\omega_c = \frac{\omega_{typ}}{\pi} = \frac{3c\gamma^3}{2R} \quad (2.11)$$

Diese Frequenz unterteilt die spektrale Photonendichte in Abhängigkeit von der Photonenenergie in zwei Bereiche gleicher Strahlungsleistung.

2.5 Optische Komponenten

Um die Elektronen auf der vorgegebenen Sollbahn über eine längere Zeit halten zu können, werden unterschiedliche optische Komponenten verwendet. Da es sich um geladene Teilchen handelt, können diese durch die elektromagnetischen Felder beeinflusst werden. Bei den relativistischen beschleunigten Teilchen haben sowohl die elektrischen als auch magnetischen Felder äquivalente Wirkung. Dennoch ergibt sich aufgrund der Beziehung $\vec{E} = c\vec{B}$ ein größerer Unterschied in der Stärke des eingesetzten Feldes. Somit ist es einfacher für die Fokussierung der Strahlung Magnetfelder zu verwenden. Der BESSY II Speicherring besitzt 32 Dipole, die eine kreisförmige Bahn ermöglichen, 144 Quadrupole, die den Teilchenstrahl fokussieren und 112 Sextupole, die die chromatischen Fokussierungsfehler ausgleichen [Bes11].

2.6 Undulatoren

Im Speicherring werden die bis zu 12 Milliarden Elektronen in Elektronenpaketen (Bunchen) zur Erzeugung von Synchrotronstrahlung benutzt. Dazu werden sie unter anderen in Undulatoren oder Wiggeln durch periodische Anordnung von Magneten auf eine sinusförmige Bahn gezwungen, was zur Emission der Strahlung führt. Das magnetische Feld so einer periodischen Anordnung ändert sich entlang der Strahlachse periodisch mit der Periodenlänge λ_u (siehe Abb. 2.4). Das Magnetfeld auf der Strahlachse hat den Maximalwert [Wil92]:

$$\tilde{B} = \frac{B_0}{\cosh\left(\pi \frac{g}{\lambda_u}\right)} \quad (2.12)$$

B_0 ist die Flussdichte in der Mitte der Polfläche des Magneten, und g ist die Spalthöhe zwischen den beiden gegenüberliegenden Polschuhen. Aus der Bewegungsgleichung der Elektronen entlang des Orbits kann der maximale Abstrahlwinkel ermit-

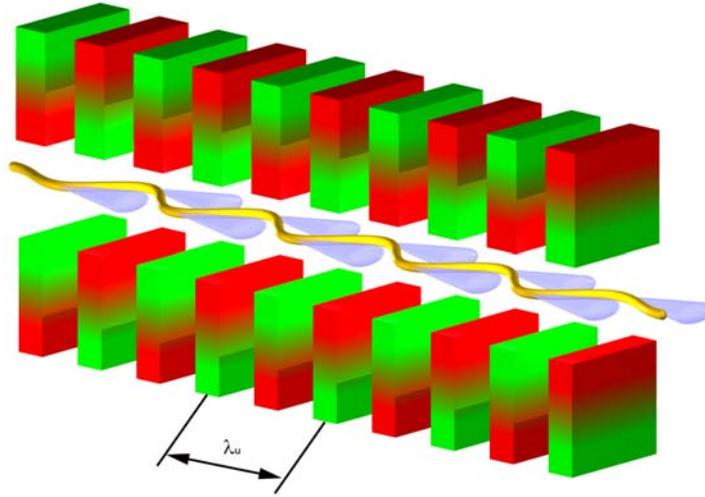


Abb. 2.4: Periodische Anordnung von kurzen Ablenkmagneten, die ein Undulator oder Wiggler bilden [Rei10].

telt werden [Wil92]:

$$\theta_w = \frac{1}{\gamma} \frac{\lambda_u e \tilde{B}}{2\pi m_e c} = \frac{1}{\lambda} K \quad (2.13)$$

Die vorgegebenen Konstanten und das Magnetfeld definieren die dimensionslose Größe K , die als Wiggler- bzw. Undulatorparameter bezeichnet wird. Per Definition für $K \leq 1$ ist es Undulator, für $K > 1$ ist es ein Wiggler. Die Ablenkung des Elektronenstrahls ist bei den Undulatoren sehr gering. Die gesamte Strahlung wird nahezu parallel in einem sehr kleinen Öffnungswinkel emittiert. Die kohärente Überlagerung einzelner Strahlen führt zu Interferenzeffekten und damit zum Anstieg der Intensität. Bei den Wigglern entsteht hingegen ein breiter Strahlungsfächer. Die Intensität der vom Wiggler erzeugten Synchrotronstrahlung ist proportional zur Anzahl der Undulatorperioden. Bei den Undulatoren hingegen ist sie proportional zum Quadrat der Periodenzahl.

Die Synchrotronstrahlung hat neben der großen Intensität eine wesentlich wichtigere Eigenschaft: die Durchstimmbarkeit. Die Wellenlänge der emittierten Strahlung eines Undulators lässt sich wie folgt berechnen [Wil92]:

$$\lambda_w = \frac{\lambda_u}{2\gamma^2} \left(1 - \frac{K^2}{2} + \gamma^2 \theta_0^2 \right) \quad (2.14)$$

λ_u ist die Undulatorperiodenlänge, γ ist die Gesamtenergie des Elektrons geteilt durch seine Ruheenergie und θ_0 ist der Abstrahlwinkel. Werden alle diese Größen

konstant gehalten und es handelt sich dabei um ein Undulator welcher aus Permanentmagneten aufgebaut ist, so hängt die Wellenlänge der Synchrotronstrahlung von der Spalthöhe g zwischen den beiden Polschuhen des Magneten ab [Wil92]:

$$\lambda_w \propto \left(\frac{1}{\cosh(g)} \right)^2 \quad (2.15)$$

2.7 Unterschiedliche Betriebsmodi

Wie es bereits im vorherigen Abschnitt erwähnt wurde, laufen die Elektronen in Bunchen auf einer Kreisbahn. Es gibt drei unterschiedliche Betriebsmodi der BESSY II Anlage. Die meiste Zeit wird die Anlage in dem **Multi bunch hybrid mode** betrieben. Dabei sind 320 Bunches mit Elektronen von je maximal 0,9 mA aufgefüllt [Bes11]. Die einzelnen Bunches haben eine zeitliche Breite von ca. 20 ps und sind jeweils 2 ns voneinander entfernt. Zudem ist ein einziger Bunch mit 5 mA in der Mitte einer 100 ns Lücke vorhanden. Die Verwendung von mehreren Bunches ergibt eine höhere Intensität. Der einzelner Bunch kann z.B. für Pump-Probe-Experimente benutzt. Bei dem **Single bunch mode** wird nur ein Bunch mit bis zu 30 mA eingespeist. Während dieser Betriebsphase können die Experimente, die sich mit zeitlichen Abläufen beschäftigen, durchgeführt werden. Dabei ist es wichtig den zeitlichen Abstand zwischen dem Anregungs- und Messsignal bestimmen zu können. Der Bunchmarker hat eine feste Phasenbeziehung zum anregenden Puls und eine Frequenz von 1,25 MHz. Der **Low-alpha multi bunch hybrid mode** hat eine wesentlich kleinere Photonenimpulslänge von 1-2 ps, erzeugt durch die stärker konzentrierten Elektronenpakete, die nur mit 0,1 mA pro Bunch aufgefüllt sind. Die Verkürzung der Ausdehnung der Bunches erzeugt einen Anstieg der kohärenten Synchrotronstrahlung im THz-Spektralbereich.

2.8 Strahlrohr U125-2 NIM

Die oben beschriebene Anlage BESSY II besitzt mehrere Strahlrohre. In dieser Arbeit werden nur drei, an welchen die Experimente durchgeführt wurden, mit der entsprechenden Optik vorgestellt. Das Strahlrohr U125-2 NIM (Normal Incidence Monochromator) ist hinter dem Undulator U125-2 als eines von drei Strahlrohren aufgebaut. Die Anlage ist für einen Anregungsbereich zwischen 4 und 40 eV bzw. 31 und 301 nm ausgelegt. Der quasiperiodische Undulator hat eine Periodenlänge

von 125 mm ($\hat{=} \lambda_u$) und insgesamt 32 Perioden. Einige Magnete des Undulators sind verschoben und es gibt zusätzliche kleinere Magnete, die sich zwischen den Undulator-Magneten befinden [BFG01]. Durch die Veränderung der reinen periodischen Struktur werden die höheren Harmonischen der Strahlung unterdrückt bei fast gleich bleibender Intensität. Der Synchrotronstrahl wird mit Hilfe einer Switching Mirror Unit (SMU) zwischen den einzelnen Strahlrohren umgeschaltet. Abb. 2.5 zeigt die optischen Komponenten des Strahlrohres U125-2 NIM.

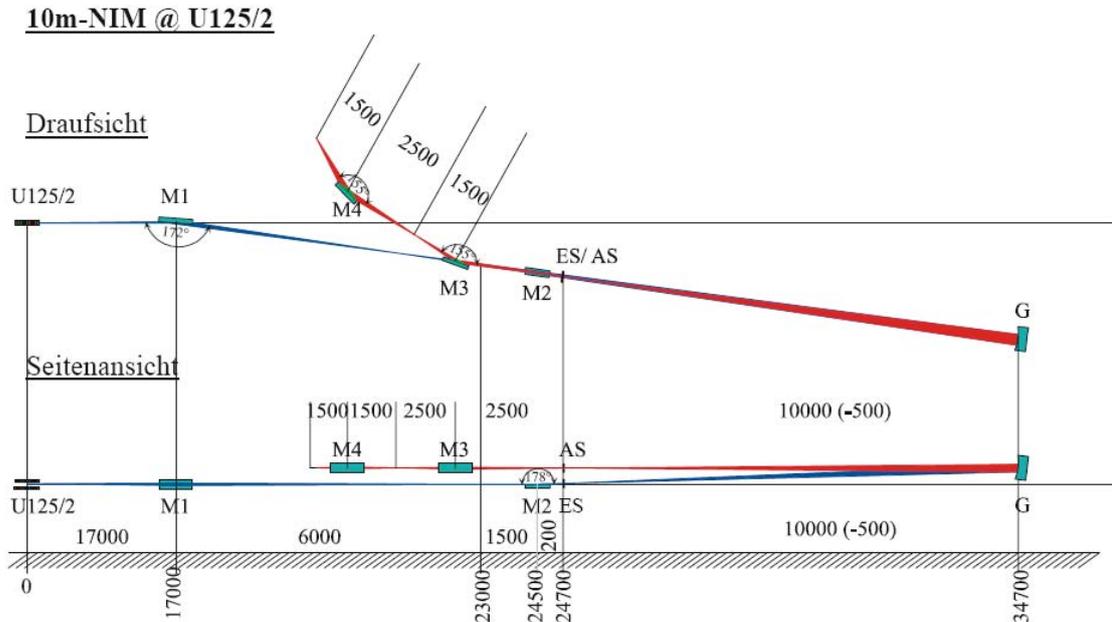


Abb. 2.5: Schematische Darstellung des Strahlrohraufbaus U125-2 NIM [Bes11].

M1-M4 sind die Spiegel, welche für die erforderliche Fokussierung sorgen, ES/AS sind Eingangs- und Ausgangspalt, G ist das Gitter, welches sich in einem Normal Incidence Monochromator befindet. M1 ist ein platinbeschichteter, wassergekühlter Toroidspiegel mit $2\Theta = 172^\circ$ mit der horizontalen und vertikalen Fokussierung von 17:6. Die Kühlung ist notwendig, da der Primärstrahl eine starke Aufheizung verursacht und zu einer Verformung des Spiegels führen würde. M2 ist ein plan-elliptischer Spiegel mit $2\Theta = 178^\circ$ und einer vertikalen Fokussierung von 15:2. Die beiden letzten Spiegel sind baugleiche, platinbeschichtete Toroidspiegel mit $2\Theta = 155^\circ$ und dem Verkleinerungsfaktor von 5:3. Der Endfokus der Synchrotronstrahlung liegt 1,5 m hinter dem letzten Spiegel. Der Monochromator ist eine off-Rowland-Circle Version. Die schematische Darstellung dieses Aufbaus ist in Abb. 2.6 präsentiert. Hier werden die wichtigsten Eigenschaften eines sphärischen Gitters beschrieben. Das Gitter dispergiert das einfallende Licht und fokussiert ohne zusätzliche optische Komponenten die einzelnen Wellenlängen auf einer Kreisbahn (Rowland Kreis). Der Radius

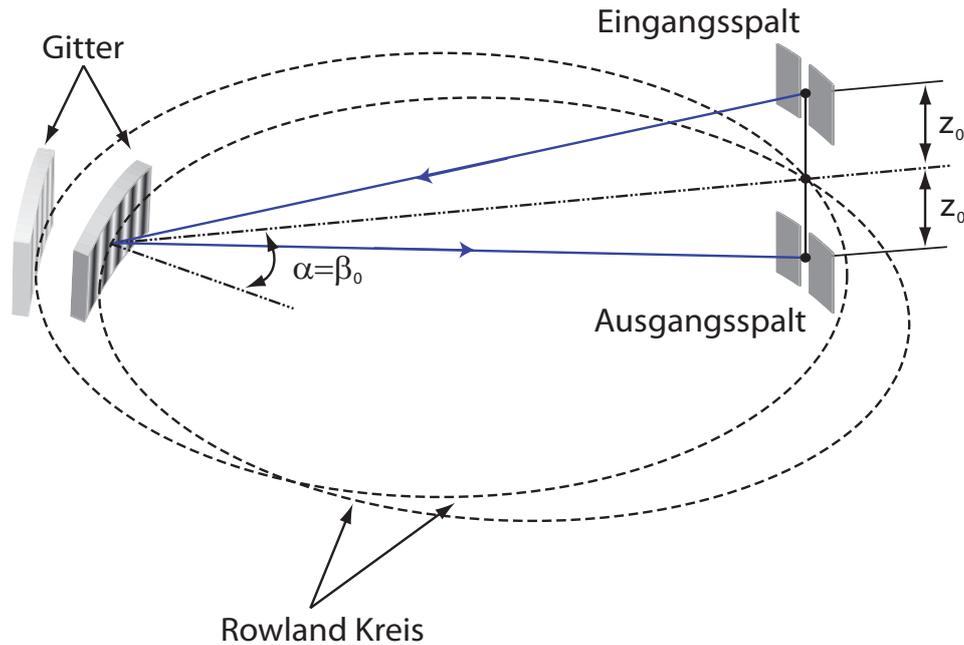


Abb. 2.6: Schematische Darstellung des off-Rowland-Circle-Aufbaus (analog der Abbildung in [SE98b]).

der Kreisbahn R_{RK} wird durch den Krümmungsradius des Gitters R wie folgt definiert: $R_{RK} = R/2$ [SE98a]. Der verwendete Monochromator hat einen ortsfesten Ein- und Ausgangsspalt. Um einen größeren Wellenlängenbereich abdecken zu können, wird das Gitter gedreht und dabei auf einer gekrümmten Bahn translatiert. Nur auf diese Weise werden die Bedingungen, die fürs Fokussieren der einzelnen Wellenlängen notwendig sind, erfüllt. Das Auflösungsvermögen des Monochromators hängt von der Gitterkonstanten und dem Krümmungsradius des Gitters ab. Das Strahlrohr U125-2 NIM wird auch als 10M NIM bezeichnet, da der Krümmungsradius des Gitters 10 m beträgt. Der Monochromator wird mit drei Gittern unterschiedlicher Anzahl an Linien pro mm betrieben: 300, 1200 und 4400 Linien pro mm. Bei den durchgeführten Experimenten wurden die Gitter mit der mittleren und höheren Liendichte benutzt. Die Gitter sind mit Gold oder Platin beschichtet und werden bei der Benutzung wassergekühlt. Die vorher angesprochene Bezeichnung „Normal Incidence“ bezieht sich auf die Winkel zwischen dem ein- bzw. ausfallenden Strahl zur Gitternormale in Falle des 10m-NIMs 2° . Dieser Aufbau eignet sich nur für die Photonen, deren Energie etwa 40 eV nicht übersteigt. Um die Lichtausbeute eines Gitters zu erhöhen, werden so genannte geblazte Gitter (geneigte Kanten der einzelnen Gitterlinien) verwendet, die für eine bestimmte Wellenlänge optimiert sind. Die Beugungsgleichung behält ihre Gültigkeit: $n\lambda = g \cdot \sin(\alpha_n)$. Nur die Intensität

der Blazewellenlänge wird erhöht. Über den Winkel des Gitters kann die eingestellte Wellenlänge des Monochromators ermittelt werden. Um diese so genau wie möglich zu bestimmen, wird ein Winkelenkoder verwendet und anschließend die Heidemannkorrektur an den gemessenen Winkel vorgenommen (detaillierte Beschreibung siehe [Kni09]). Mit dem Gitter (4400 Linien pro mm) wurde dabei eine Auflösung von 0,0010 nm in der ersten Beugungsordnung erreicht [GJR10].

2.9 Strahlrohr UE112 PGM1

Die optischen Komponenten des UE112 PGM1 (Plan Grating Monochromator) Strahlrohrs sind in Abb. 2.7 zu erkennen [Bes11]. Die Anlage ist für den Anregungsbereich von 20 bis 700 eV ausgelegt. Hier kann kein NIM verwendet werden, weil bei senkrechten Einfall oberhalb von etwa 40 eV die Photonen vom Gitter absorbiert und nicht mehr reflektiert werden.

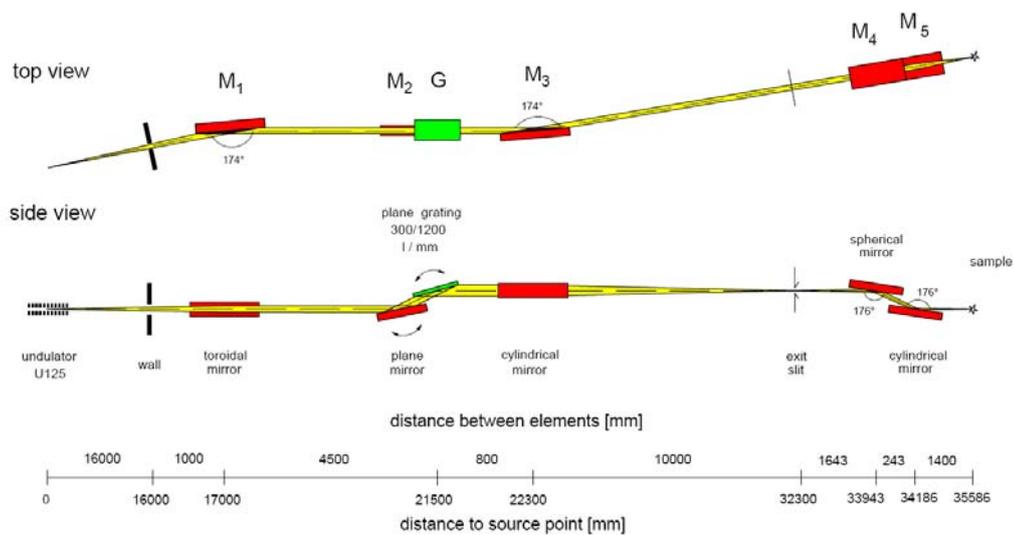


Abb. 2.7: Schematische Darstellung des Strahlrohrbaus UE112 PGM1 [Bes11].

Alle Spiegel und das Plangitter sind mit Gold beschichtet, zudem sind die Spiegel M1, M2 und Gitter wassergekühlt. Der Spiegel M1 ist ein Toroidspiegel mit $2\Theta = 174^\circ$, der für vertikale und horizontale Kollimation sorgt und die Photonen höherer Ordnungen absorbiert. M2 ist ein Planspiegel mit der vertikalen Ablenkung im Bereich $2\Theta = 169^\circ - 188^\circ$. Er ermöglicht die Veränderung des Einfallswinkels der Strahlung auf das Gitter. Der zylindrische Spiegel M3 hat einen Ablenkwinkel von $2\Theta = 174^\circ$ und fokussiert den Strahl vertikal auf den Ausgangsspalt. Die

Spiegel M4 (sphärisch) und M5 (zylindrisch) haben beide den Reflektionswinkel von $2\Theta = 176^\circ$ und fokussieren den Strahl vertikal bzw. horizontal im Endfokus, welcher sich 1400 mm hinter dem letzten Spiegel befindet.

Der Undulator UE 112 ist aus Permanentmagneten aufgebaut, bestehend aus einer Legierung der Seltenen Erden ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$). Diese Zusammensetzung führt zu einem Magneten mit der Stärke von 1,2 Tesla, was einer elektrischen Stromdichte von 1300 A/mm entspricht. Die Periodenlänge des Undulators liegt bei 112 mm und es sind 32 Perioden. Der Undulator UE 112 ist eine APPLE II Anordnung, welche die emittierten Photonen mit variabler Polarisation erzeugt. Die Funktionsweise dieses Undulators ist in Abb. 2.8 beispielweise für den UE 56 erklärt [Bes11].

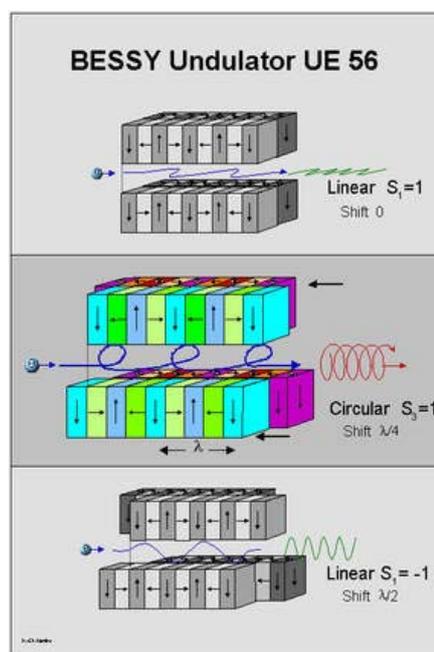


Abb. 2.8: Funktionsweise eines Undulators mit rotierbaren Polarisation am Beispiel von UE 56 [Bes11].

Oben: linearer Modus ohne Verschiebung (horizontal polarisiertes Licht). Mitte: zirkularer Modus mit einer Verschiebung um ein viertel der Periodenlänge (zirkular polarisiertes Licht). Unten: linearer Modus mit der parallelen Verschiebung der beiden Reihen um maximal eine halbe Periodenlänge führt zur Phasenverschiebung um bis zu 90° des vertikalen zum horizontalen Magnetfeld (vertikal oder elliptisch polarisiertes Licht). Zudem gibt es den so genannte antiparallelen Modus, d.h. beide Reihen werden gegeneinander verschoben. Dabei gibt es keine Phasenverschiebung der Magnetfelder, das Licht bleibt linear polarisiert und es kann ein Winkelbereich

zwischen -90° und $+90^\circ$ von elektrischem Feldvektor des linear polarisierten Lichts in Bezug zur Horizontalen eingestellt werden.

Der eingebaute Monochromator ist ein kollimierter Plangitter-Monochromator. Für ein Plangitter ist die so genannte Festfokus-Konstante $c_{ff} = -\cos^2(\beta)/\cos^2(\alpha)$, mit α und β als Ein- bzw. Ausfallswinkel bezüglich der Gitternormalen, definiert. Wenn die optischen Komponenten der Anlage festgelegt sind und kein Planspiegel vor dem Gitter verwendet wird, so ist der c_{ff} -Wert fest. Das kollimierte Licht und ein rotierbarer Planspiegel erzeugen eine recht einfache Möglichkeit diesen Wert zu variieren, da dieser die Intensität und die Auflösung des Anregungsstrahls maßgeblich beeinflusst. Bei größerer Festfokus-Konstante ist die Auflösung besser, bei geringerer Intensität. Durch eine solche Konstruktion ist der Rotationsbereich des Planspiegels und Plangitters die begrenzende Größe, die den c_{ff} -Wertebereich bestimmt. Die beiden im Monochromator eingebauten Gitter haben den Ablenkwinkelbereich von $169^\circ - 188^\circ$ und 300 bzw. 1200 Linien/mm. Ein erreichbarer möglicher c_{ff} -Bereich liegt zwischen 1 und 100, der Wert von 2,25 ist optimal für die Energiebereiche 20 – 600 eV und 80 – 2400 eV [FSG98].

2.10 Strahlrohr U125-2 SGM-BUS

Als zweites Strahlrohr, welches sich nach dem Undulator U125-2 befindet, ist U125-2 SGM-BUS (Spherical Grating Monochromator und Berliner Universitätsverbund Synchrotronstrahlung). Wie der Name schon sagt ist der verwendete Monochromator einer mit sphärischem Gitter. Die Konstruktion des Strahlrohrs ermöglicht Variation des Einfallswinkels α und die Verschiebung des Ausgangsspalt, damit die Fokussierung-Bedingung erfüllt werden kann [Pea97]:

$$\left(\frac{\cos^2\alpha}{r'} - \frac{\cos\alpha}{R}\right) + \left(\frac{\cos^2\beta}{r} - \frac{\cos\beta}{R}\right) = 0 \quad (2.16)$$

mit β als Ausfallswinkel bezüglich der Gitternormale, $r'(r)$ als Abstand zwischen Eingangsspalt-Gitter (Gitter-Ausgangsspalt) und R als Gitterradius. Die Gleichung kann durch Veränderung von zwei Faktoren erfüllt werden. Wird der Ausfallswinkel variiert, so wird es als Padmore-Typ bezeichnet, bei der Veränderung der Position des Ausgangsspalt handelt sich um ein Dragon-Typ [MKS99]. Für die installierte CL-(constant length) SGM-Konstruktion muss zusätzlich der Wert F_{300} für den gesamten Energie-Bereich minimiert werden [SEP92]:

$$\left(\frac{\cos^2\alpha}{r'} - \frac{\cos\alpha}{R}\right) \frac{\cos\alpha}{r'} + \left(\frac{\cos^2\beta}{r} - \frac{\cos\beta}{R}\right) \frac{\cos\beta}{r} = F_{300} \quad (2.17)$$

Somit ist die Benutzung eines verschiebbaren Ausgangsspalt unumgänglich und ist mechanisch wesentlich leichter umsetzbar im Vergleich zur Verschiebung der Position der gesamten Spiegel vor der Gitterkammer. Der Monochromator kann mit drei verschiedenen Gittern G mit jeweils $m = 700, 1100, 2200$ Linien/mm und Radius $R = 41$ m betrieben werden. Der anregende Energiebereich der Synchrotronstrahlung liegt dabei zwischen 35 und 500 eV.

Die optischen Komponenten dieses Strahlrohrs sind in Abb. 2.9 dargestellt. Alle Spiegel, sowie Gitter und Ein- und Ausgangsspalte sind wassergekühlt. Die Strahlung wird unter Verwendung eines zylindrischen Spiegels M_1 mit Verkleinerungsfaktor von 9:1 in horizontaler Richtung auf den Eingangsspalt S_1 fokussiert. Ein

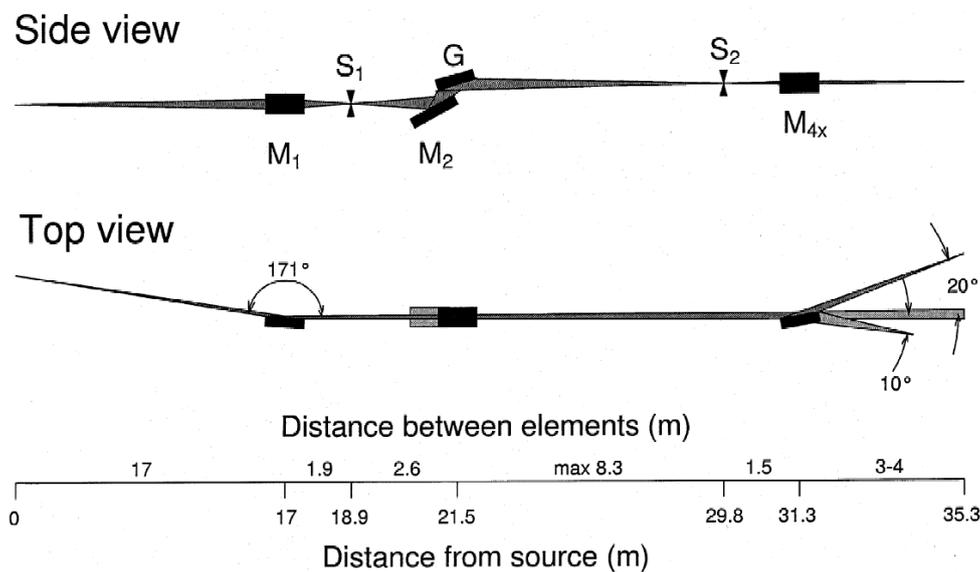


Abb. 2.9: Schematische Darstellung des Strahlrohraufbaus U125-2 SGM [MKS99].

planarer M_2 -Spiegel übernimmt die Variation des Einfallswinkels auf das Gitter im Bereich von $10 - 16^\circ$. Der Ausgangsspalt hat einen Bewegungsraum von ± 500 mm. Das Strahlrohr besitzt drei unterschiedliche Endanschlüsse, wobei die Fokussierung durch zwei austauschbare Toroidspiegel M_{4x} übernommen wird. In vertikale Richtung wird die Strahlung mit einem Vergrößerungsfaktor von 1:1,5 bzw. 1:2 im Fokus abgebildet. In horizontale Richtung ist der Verkleinerungsfaktor 10:1 bzw. 8:1. Je nach Spiegel kann der Ausfallswinkel zwischen 10° und -20° gewählt werden. Der Abstand zwischen Spiegel und Fokuspunkt kann zwischen 3 m und 4 m variiert werden. Die maximal erreichbare Auflösung liegt bei $E/\Delta E = 90\,000$ für ein $5\ \mu\text{m}$ großen Eingangsspalt. Die minimale Größe des Fokuspunkts ist in der horizontalen

Ebene bei 2 mm und schwankt je nach Abstand vom Ausgangsspalt in vertikaler Richtung zwischen 1 mm und 7 mm. Das Strahlrohr bietet nicht die Möglichkeit einer Messung der Spiegelstromstärke, welche der anregenden Strahlung proportional ist, sondern besitzt ein dünnes Goldnetz, welches in den Strahlengang eingeführt werden kann. Die gemessene Goldnetzstromstärke ist proportional der anregenden Strahlung, verringert aber natürlich die Intensität dieser.

3 Experimentelle Grundlagen

Messapparatur

3.1 Messapparatur zur Bestimmung der absoluten Absorptions-, Emissions- und Ionisationsquerschnitten

Das in Kap. 2 präsentierte Strahlrohr macht schmalbandige Anregungsstrahlung für die Durchführung verschiedener physikalischer Experimente nutzbar. Eine Bestimmung der absoluten Absorptions-, Emissions- und Ionisationsquerschnitten bei der Anregung eines Wasserstoffmoleküls erfolgte ausschließlich an dem Strahlrohr U125-2 NIM. Die Messapparatur wird in [Kni09] ausführlich beschrieben. An dieser Stelle wird nur auf die wesentlichen Komponente eingegangen. Die Vakuumkammer der Apparatur besteht aus einem Aluminiumwürfel, welcher eine Targetzelle beinhaltet. Dieser Aluminiumwürfel hat die Kantenlängen von jeweils 16 cm und ist zu allen Seiten offen. Es handelt sich dabei um ein arbeitsgruppeninternes Design. Die

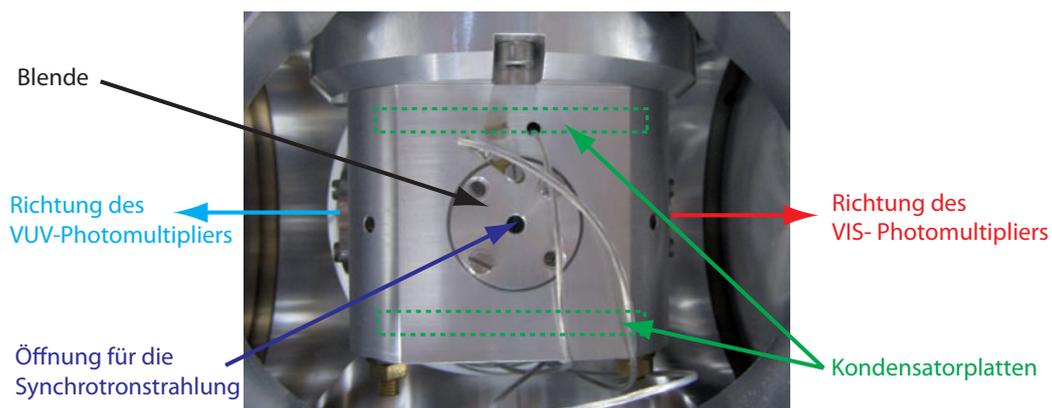


Abb. 3.1: Foto der verwendeten Targetzelle. Die Kondensatorplatten wurden angedeutet, vordere Blende ist elektrisch isoliert angebaut.

Targetzelle ist eine kompakte Einheit in der das Experiment stattfindet. Abb. 3.1 zeigt ein Foto dieser Targetzelle von der Seite der Einlassöffnung. Es handelt sich dabei um eine Version, die eine simultane Verwendung der beiden Photomultiplier ermöglicht. Die technische Zeichnung dieser Version ist in [Kni09] zu finden. Die Blende vorne hat eine Einlassöffnung für die anregende Strahlung, dabei handelt es sich um eine 2 cm lange nach innen zeigende Kapillare. Die Blende selbst ist elektrisch isoliert angebracht. Die einfallende Synchrotronstrahlung setzt im Metal vorhandenen Elektronen frei (Photoeffekt). Der gemessene Blendenstrom ist der Intensität der anregenden Strahlung proportional. Die Messung des Blendenstroms erleichtert die Justage der Apparatur auf den Fokuspunkt. Die Targetzelle ist hinten mit einer Photodiode abgeschlossen, die das durch die Targetzelle transmittierte Licht der Anregungsstrahlung detektiert (Photodiodensignal). In grün sind im Inneren befindlichen Kondensatorplatten angedeutet, wenn eine Platte auf ein positives Potential (in der Regel +10 V) gelegt wird, können auf der anderen Seite Elektronen nachgewiesen werden (Ionisationssignal).

Die Targetzelle ist von zwei gegenüberliegenden Seiten mit jeweils einem MgF_2 Fenster abgeschlossen. Damit werden die Wellenlängen, die kürzer als 115 nm sind, vollständig absorbiert. Diese Fenster zeigen in Richtung von zwei Photomultipliern. Oberhalb des Aluminiumwürfels ist ein Photomultiplier sensitiv für Photonen im sichtbaren Spektralbereich im Folgenden VIS-Photomultiplier genannt angebaut (Abb. 3.2). Eine Linse zwischen den beiden Komponenten ermöglicht eine Vergrößerung des einzusehenden Raumwinkels. Der Detektionsbereich dieses Photomultipliers liegt zwischen 350 nm und 700 nm. Damit kann die molekulare Fluoreszenz des Wasserstoffmoleküls und Balmer- α -Fluoreszenz (656,27 nm [Nis11]) nachgewiesen werden. Der Photomultiplier ist während der gesamten Messzeit in einen schwarzen lichtundurchlässigen Stoff eingewickelt, um das Streulicht aus der Umgebung zu unterdrücken. Zudem ist es notwendig das thermische Rauschen des Detektors durch Kühlung zu minimieren. Der VIS-Photomultiplier wird mit Hilfe des Peltier-Elements der Firma PRODUCT FOR RESEARCH, INC. auf -20°C gekühlt. Ein Umlaufkühler WK 250 von MGW LAUDA übernimmt die Kühlung des Peltier-Elements. An der unteren Seite des Aluminiumwürfels ist ein VUV-Photomultiplier angebaut. Dieser ist in der Lage nur die Lyman- α -Photonen (121,57 nm [Nis11]) nachzuweisen. Die Wellenlängen kürzer als 115 nm werden durch das MgF_2 Fenster vollständig absorbiert, für größere Wellenlängen ist dieser nicht sensitiv.

Außer in Richtung der Synchrotronstrahlung sind alle Öffnungen der Targetzelle mit Viton O-Ringen abgedichtet. Den größten Gasverlust verursacht die Öffnungskapillare zur Synchrotronstrahlung hin. Der Druck in der Targetzelle wird mit Hilfe eines Absolutdruckmessgerätes MKS-Baratron (Typ: 310 CA) gemessen. Der zu

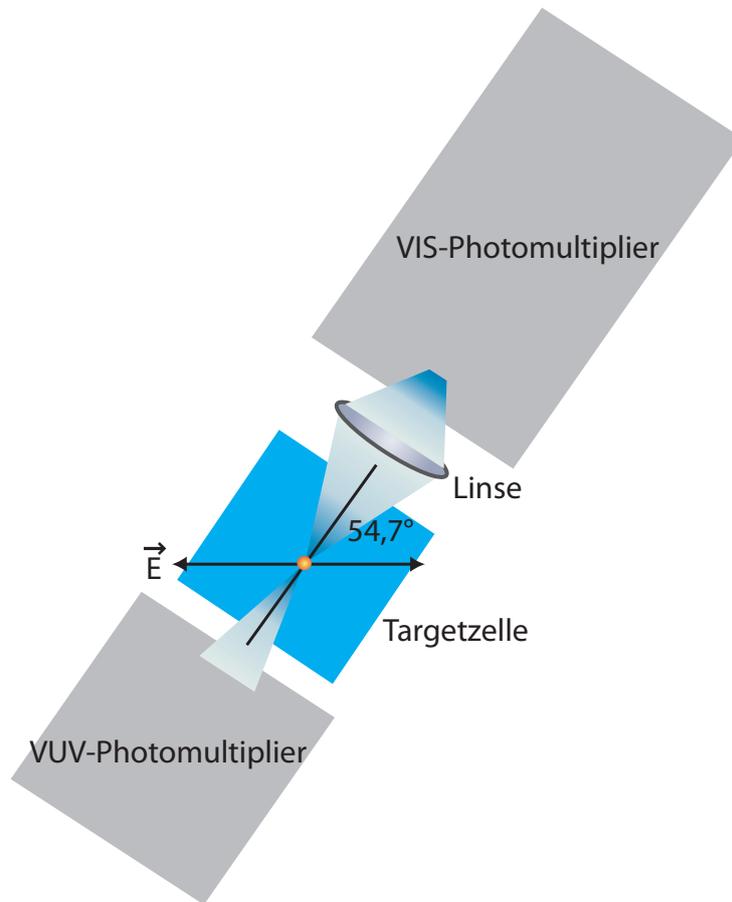


Abb. 3.2: Skizze der Apparatur für den Nachweis der absoluten Absorptions-, Emissions- und Ionisationsquerschnitten.

messende Druck führt zur Verbiegung einer Metallmembran in einem Kondensator und verursacht damit die Veränderung des kapazitiven Widerstandes. Indem an den Kondensator eine Spannung angelegt wird, kann eine Veränderung messbar gemacht werden. Die Werte werden im Bereich zwischen 0-10 V ausgegeben. Das Regelventil RVG 010 ist über eine Steuereinheit RVG 040 (Valve Control Unit) mit der MKS-Baratronsteuerung verbunden und sorgt in einem Regelkreis für einen konstanten Gasdruck. Ein möglicher Druckbereich liegt zwischen 1-1000 mTorr und ist in drei Betriebsbereiche aufgeteilt: 1-10 mTorr, 10-100 mTorr und 100-1000 mTorr. Jeder Bereich kann auf maximal zwei Nachkommastellen genau eingestellt werden.

Abb. 3.3 zeigt eine Übersicht der Messapparatur. Die beiden Photomultiplier sind unter dem magischen Winkel ($54,7^\circ$) in Bezug zur horizontalen Polarisationsrichtung der Synchrotronstrahlung aufgebaut, damit die Intensitätsunterschiede der Fluoreszenz mit unterschiedlichen Winkelverteilungen die Messung nicht beeinflussen. Da-

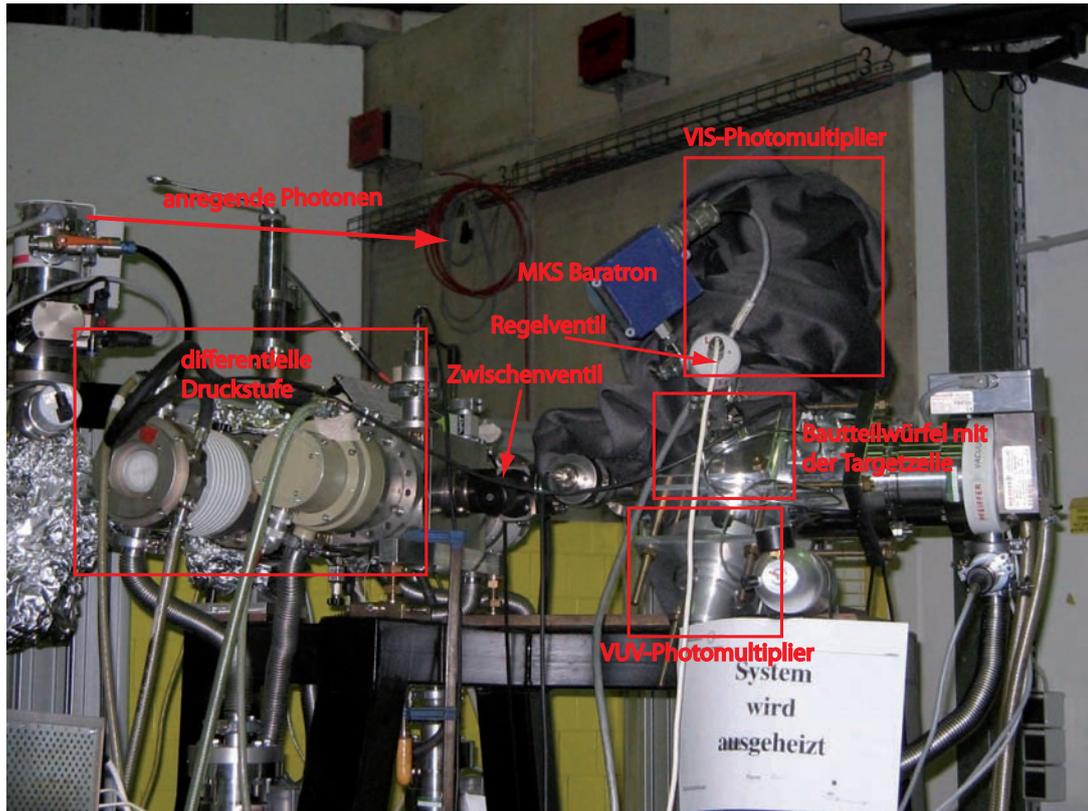


Abb. 3.3: Foto der aufgebauten Apparatur. Von links nach rechts: differentielle Druckstufe, Zwischenventil, Aluminiumwürfel mit der Targetzelle und angebaute MKS-Baratron und Regelventil, oberhalb des Aluminiumwürfels: VIS-Photomultiplier, unterhalb des Aluminiumwürfels: VUV-Photomultiplier.

her ist die gemessene Intensität der Fluoreszenzemission proportional zur Gesamtintensität. Das Zwischenventil, welches die Verbindung zwischen Aluminiumwürfel und Druckstufe darstellt, hat ein Quarzglasfenster. Dadurch ist es möglich die Justage auf die Nullte Ordnung der Synchrotronstrahlung durchzuführen ohne dabei das Vakuum in der Druckstufe zu brechen. Die Druckstufe wird verwendet um die hohe Gaslast aus der Targetzelle (10^{-2} mbar) auf 10^{-9} mbar zu reduzieren. Eine komplette Beschreibung der Druckstufe ist in [Lie01] gegeben. Der hohe Gasdruck in der Targetzelle wird für ein genügendes Signal zu Rausch Verhältnis benötigt. Der Aluminiumwürfel kann nicht durch ein Fenster von der Druckstufe getrennt werden, weil es für den VUV-Spektralbereich der Anregungsphotonen kein transparentes Material gibt.

Wenn die Anregungsphotonen auf die Gasmoleküle in der Targetzelle treffen, gibt

es drei Möglichkeiten, wie das Molekül anschließend relaxiert. Das angeregte Molekül kann in zwei Atome dissoziieren: eines in den Grundzustand und das andere in einen angeregten Zustand. Dieses geht durch Emission von Lyman- α -Photonen in den Grundzustand über (VUV-Photomultipliersignal). Des Weiteren kann das Wasserstoffmolekül ionisiert werden und die negativ geladenen Elektronen werden an einer Kondensatorplatte gemessen (Ionisationssignal). Schließlich kann das angeregte Wasserstoffmolekül über eine Fluoreszenzkaskade in den molekularen Grundzustand unter anderem im sichtbaren Bereich der Strahlung zerfallen. Die Anregungsphotonen, welche keine Wechselwirkung mit dem Wasserstoffmolekül erfahren haben, werden dann von der Photodiode gemessen (Photodiodesignal). Da alle Zerfallskanäle simultan gemessen werden, ist die Möglichkeit gegeben absolute Querschnitte der Absorption, Dissoziation und Ionisation zu bestimmen. Wie die einzelne Signale aufgenommen und gespeichert werden, wird in Kap. 4.1 erläutert.

3.2 Messapparatur zum Nachweis der Photon-Photon-Koinzidenz

Die Grundidee für das ausgearbeitete Konzept der Apparatur ist die Verwendung von zwei Off-Axis Parabolspiegeln mit einem Fokuspunkt Abstand von 19,1 mm (siehe Abb. 3.4). Die beiden Spiegel sind unter einem Winkel von 180° zueinander und senkrecht zur horizontalen Polarisation der Synchrotronstrahlung montiert. Die Entfernung zwischen Fokuspunkt und Spiegel beträgt 38,1 mm beim Winkel von 90° . Die Spiegel bestehen aus einem elektrogeformten Nickel-Basissubstrat mit einer Alu-

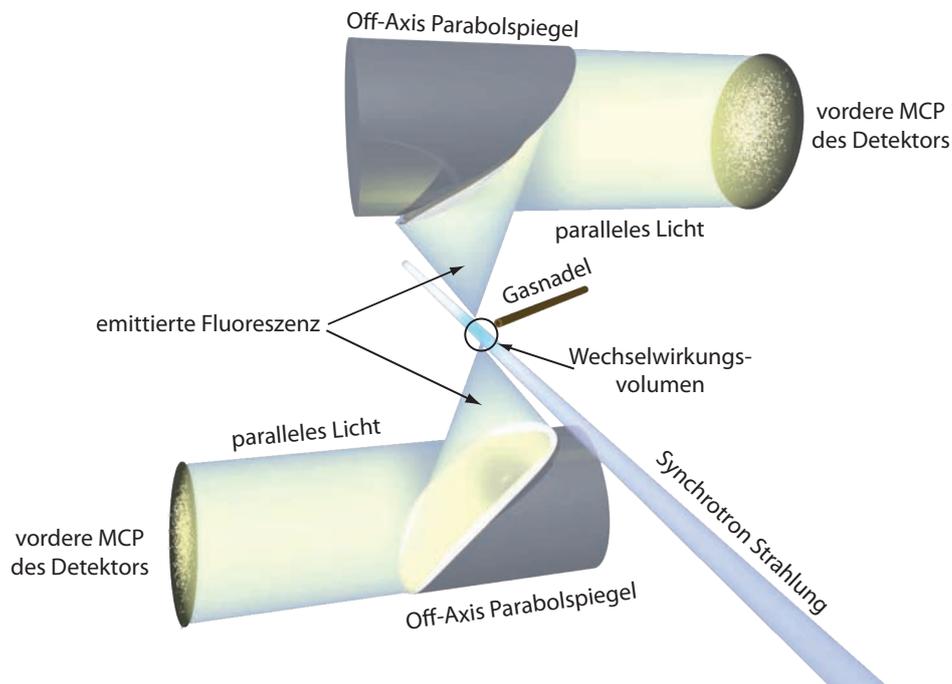


Abb. 3.4: Ein Konzept zum Nachweis der winkelaufgelösten Fluoreszenz in einem Raumwinkelbereich von 2,44 Sr.

miniumoberfläche und MgF_2 als Deckschicht um die Oxidation zu unterdrücken. Das Emissionslicht von Atomen und Molekülen wird im Raumwinkelbereich von 1,22 Sr pro Spiegel eingesammelt und parallelisiert. Die Winkelabweichung des reflektierten Strahls mit einem Durchmesser von 44,5 mm vom Idealstrahl beträgt etwa $6'$ [Cvi11]. Eine Falschpositionierung der Spiegel bezüglich des Fokuspunktes schon um 1 mm führt zu starken Verzerrungen in der Projektion (Abb. 3.5a)) oder es entstehen lokale Maxima und Minima (Abb. 3.5b)), die die aufgenommenen Daten unbrauchbar machen. Die Spiegel sind daher in einer Vertiefung an den Halteplatten angebracht

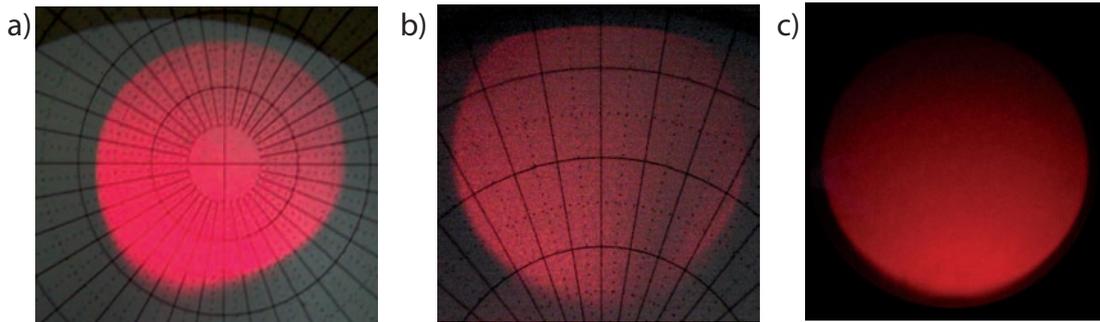


Abb. 3.5: a) Verzerrungen in der Projektion, b) lokale Maxima und Minima in der Projektion, c) Projektion eines auf den Fokuspunkt justierten Spiegels.

und mit Hilfe von je drei Schrauben mit Federscheiben montiert. Dieser Aufbau ermöglicht die Verkippung der Spiegel, eine Veränderung der Position in vertikale oder horizontale Richtung ist nicht vorgesehen. Durch die Verkippung kann der Spiegel auf den Fokuspunkt justiert werden (Abb. 3.5c).

3.3 Gaseinlasssystem und innere Gaszelle

Der Schnittpunkt der Synchrotronstrahlung mit dem effusiven Gasstrahl definiert das Wechselwirkungsvolumen. Das Gas wird durch eine Kupfernadel mit 0,8 mm Innendurchmesser, welche 1 mm vom Wechselwirkungsvolumen endet, eingelassen. Um den Druck während der Messung bei einem konstanten Wert halten zu können, wird ein Drucksystem MKS Typ 640 verwendet [Mks11]. Seine Funktionsweise basiert auf einem elektrisch geschlossenen Regelkreis mit einem Messwandler für ein Skalenbereich von 1 bis 133,33 mbar. Es beinhaltet ein kapazitives Manometer (Baratron) und ein Regelventil. Durch die Einstellung des Verstärkungsfaktors (gain) und der Verzögerungszeit (integral term) können die Schwingungen bzw. Überschwinger im Druckregelsystem unterdrückt werden. Die Gasleitung zwischen Gasnadel und Regelventil erfolgt durch ein Edelstahlrohr mit 3 mm Außendurchmesser und 0,5 mm Wanddicke. Der Druckunterschied zwischen Gaszuleitung und Targetkammer beträgt 7 Größenordnungen. Die Gasnadel produziert einen Gasstrahl mit konstanter Durchflussgeschwindigkeit, welcher zwar die durch die Gasnadel vorgegebene Fließrichtung hat, aber in der Kammer in alle Richtungen expandiert.

Die Gasnadel ist innerhalb der inneren Gaszelle, die sich in der Mitte zwischen den

beiden Spiegeln befindet. Entlang der ankommenden Strahlrichtung vorne und hinten ist jeweils eine elektrisch isolierte Blende angebracht. Die Blenden haben einen Durchmesser von 14 mm und eine Lochöffnung von 1 mm in der Mitte. Die beiden

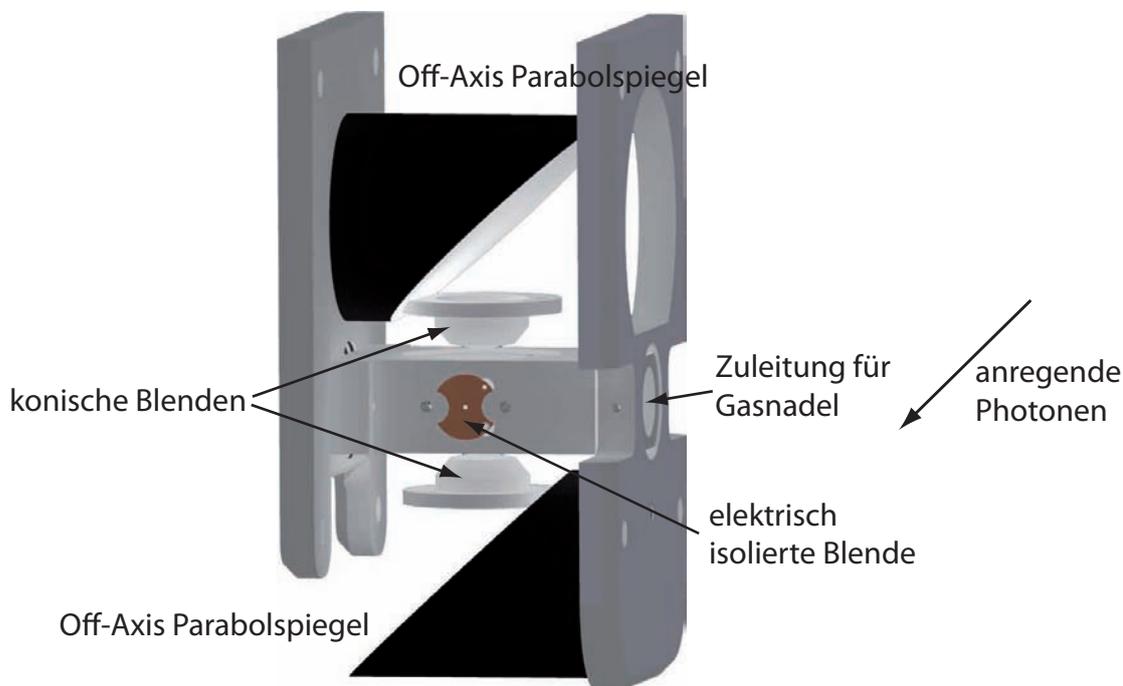


Abb. 3.6: Komponenten des Aufbaus für den Nachweis der winkelaufgelösten Fluoreszenz. Die konischen Blenden unterdrücken das Streulicht. Die vordere und hintere elektrisch isolierte Blende werden für Justage und Kontrolle der Position der Anregungsstrahlung verwendet.

Seiten der Blende sind ebenfalls voneinander elektrisch isoliert. Indem der, vom äußeren Photoeffekt, erzeugte messbare Strom an beiden Blenden aufgenommen wird, kann die Gaszelle auf den Synchrotronstrahl justiert und die Strahlage während des Messbetriebs kontrolliert werden.

An der oberen und unteren Seite der Gaszelle sind konische Blenden mit einer Öffnung von 2 mm angebracht. Das Licht, welches von mehr als 1 mm vom Fokuspunkt entfernt emittiert wird, wird durch diese Blende unterdrückt. Die Blenden verhindern den Einfall der Streustrahlung auf die Spiegel. An der linken Seite der inneren Gaszelle befinden sich die Montageöffnungen, durch welche die Gaszelle an der Halteplatte befestigt wird. Die Zuleitung für die Gasnadel ist an der rechten Seite. Abb. 3.6 zeigt eine Schemazeichnung der hier beschriebenen Komponenten der inneren Gaszelle.

3.4 Targetkammer

Die Fluoreszenzemission der untersuchten Moleküle wird durch Emission von Restgasen in der Kammer kontaminiert. Um diesen Effekt zu minimieren ist ein Restdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar notwendig. Als zentrale Einheit der Apparatur dient ein Aluminiumwürfel mit Kantenlängen von jeweils 16 cm, welcher zu allen Seiten offen ist. Als Dichtung zwischen den einzelnen Komponenten werden handelsübliche Viton O-Ringe mit Zentrierringen aus Messing. An der oberen Seite des Würfels befindet sich der Aluminiumflansch mit der Gaszuleitung und drei SMA-(Sub-Miniature-A) Signaldurchführungen für die Blendenströme. Die Gaszuleitung erfolgt an der Vaku-

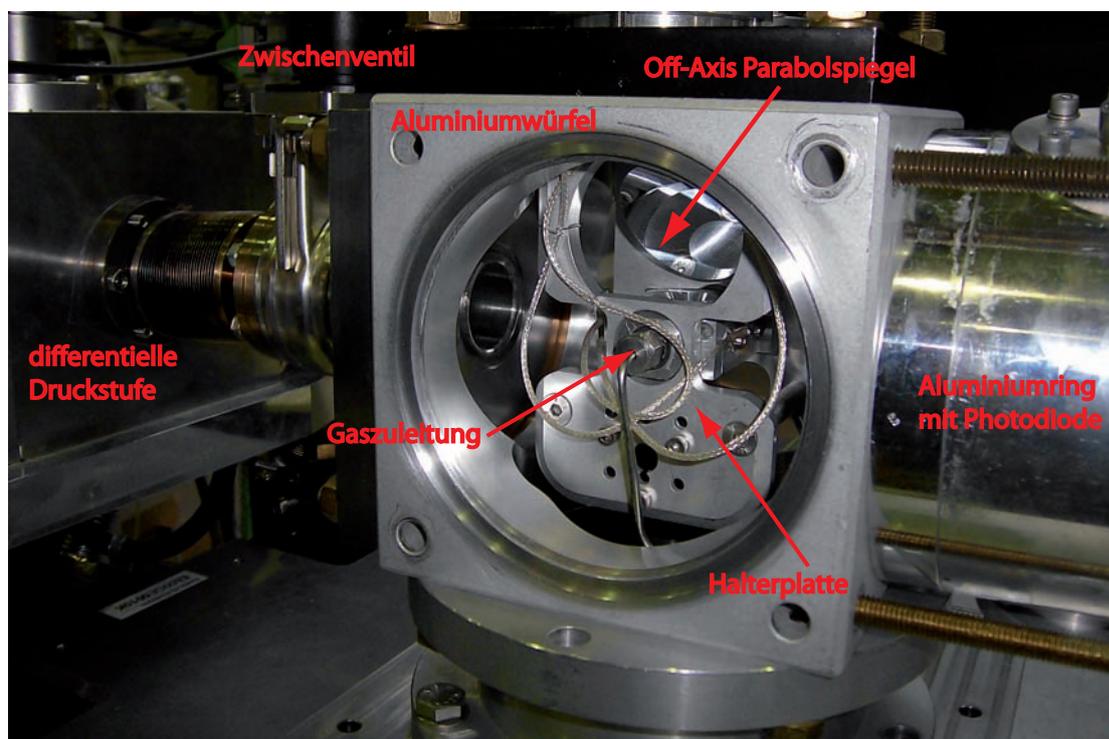


Abb. 3.7: Foto der aufgebauten Apparatur von links abfotografiert. Von links nach rechts: differentielle Druckstufe, Zwischenventil, Aluminiumwürfel mit inneren Komponenten und Aluminiumring, welcher die Photodiode beinhaltet.

umseite über die Swagelok-Verbindung und der Atmosphärenseite über einen KF16 (Kleinflansch) Anschluss. An der inneren Seite dieses Flansches sind die Halteplatten befestigt, an welchen die oben beschriebenen Spiegel und innere Gaszelle angebaut sind. Die vordere Seite hat einen Edelstahlflansch, welcher einen CF40 (ConFlat) Anschluss besitzt. Dies ermöglicht die Benutzung von Kupferdichtungen für den

Anbau der Targetkammer an die differentielle Druckstufe über ein CF40 Zwischenventil. Die Apparaturvorderseite zeigt in Richtung der Anregungsstrahlung. An der linken und rechten Seite des Würfels sind jeweils ein Adapterflansch angebracht, welche den Anbau der Detektoren um 38,1mm versetzt zur Strahlachse ermöglichen. Die hintere Seite des Würfels wurde mit einem Aluminiumring (Abb. 3.7), welcher die Verschiebeeinheit für die Photodiode beinhaltet, erweitert. Die Photodiodenposition kann vertikal variiert werden. Das Signal wird hier ebenfalls über eine SMA-Durchführung an die Atmosphärenseite weitergeleitet. Die Photodiode ist eine unverschlossene G1127-04 Variante der Firma HAMAMATSU. Als Abschluss dieser

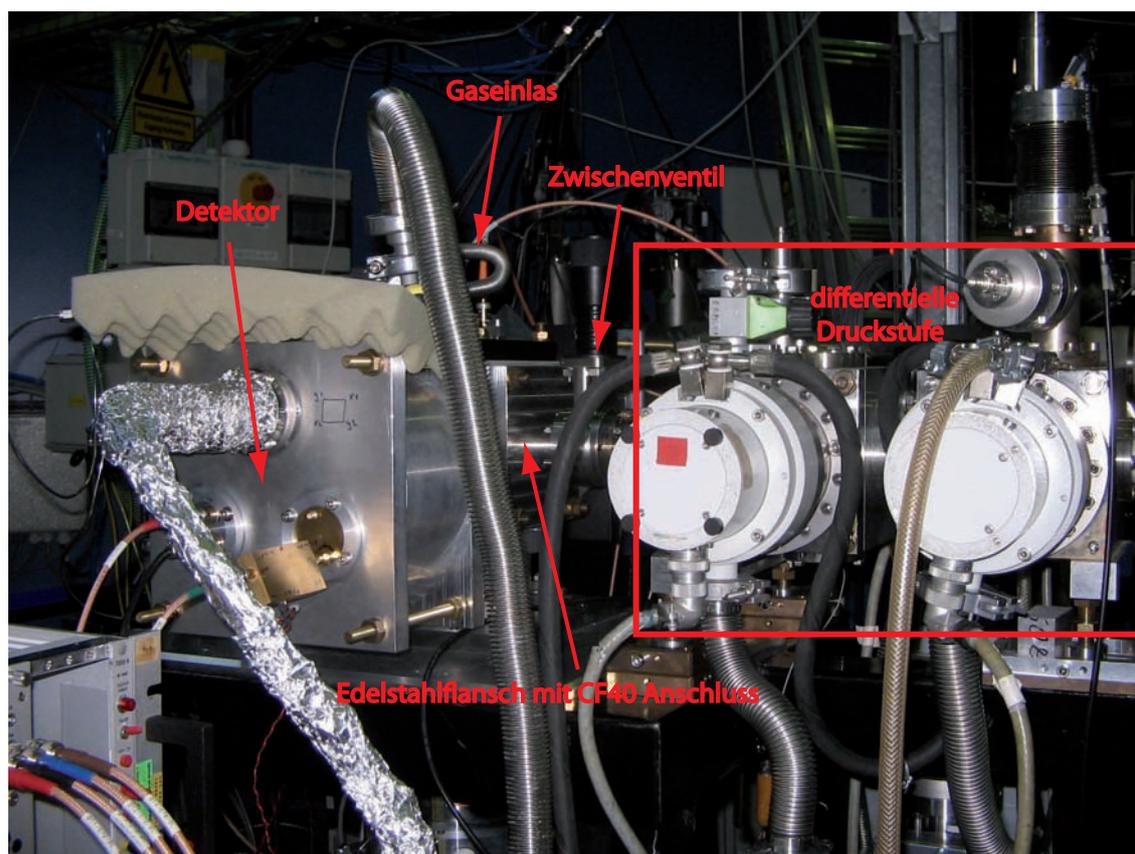


Abb. 3.8: Foto der aufgebauten Apparatur von rechts abfotografiert. Von links nach rechts: Detektor, Targetkammer, Zwischenventil und differentielle Druckstufe.

Seite wird ein Flansch verwendet, an welchem ein CF40 Bleifenster angebracht ist, welches notwendig ist, um die bei der Erzeugung der Synchrotronstrahlung mitproduzierte Röntgenstrahlung absorbieren zu können. Die Photodiode kann soweit verschoben werden, dass ein Justieren des Aufbaus auf die nullte Ordnung der Synchrotronstrahlung im evakuierten Zustand möglich ist. Abb. 3.7 zeigt die Einsicht

ins Innere des aufgebauten Systems. Der linke Detektor ist zu dieser Zeit noch nicht angebaut. Damit ist es möglich die Gaszuleitung, einen der beiden Spiegel und die Halteplatte zu sehen. Abb. 3.8 präsentiert die Apparatur von der gegenüber liegenden Seite mit dem angebauten Detektor. Zugleich ist auch die differentielle Druckstufe, welche sich zwischen der Kammer und dem letzten Strahlrohrventil befindet, zu erkennen. Die Gaszuleitung kann in diesem Aufbau über die VARIAN TriScroll 600 Pumpe abgepumpt werden. Absperrung zur Pumpe während des Messbetriebs erfolgt über ein Nadelventil. Der Aluminiumwürfel ist auf einer Platte befestigt, die zugleich den Adapter zwischen diesem und der Turbomolekularpumpe der Firma VARIAN TV 551 NAV darstellt. Die Pumpe hat ein Saugvermögen von 550 l/s [Var11]. Der maximal erreichbare Druck liegt bei 10^{-10} mbar. Die Pumpe hat einen CF150 Anschluss, welcher mit Viton an der Stelle von Kupfer abgedichtet wird. Während des Betriebs wird die Pumpe mit Hilfe eines geschlossenen Kühlkreislaufs gekühlt.

3.5 Delay-Line Detektor

Die verwendeten Detektoren sind nahezu identisch, daher wird nur einer beschrieben. Die geringfügigen Abweichungen werden später separat aufgeführt. Abb. 3.9 zeigt eine schematische Darstellung eines DLD (Delay-Line Detektor). Die Anode besteht aus Kupferdrähten, welche wendelförmig über die keramischen Halbrundstäbe aufgespannt sind. Dabei werden zwei senkrecht zueinander stehenden X- und Y-Richtungen abgedeckt (siehe Abb. 3.10). Ein Elektron oder Photon fällt auf eine MCP, welche unter Hochspannung steht und löst dabei eine Elektronenlawine aus. Dies ist durch die Bauweise begünstigt, da einzelne Kanäle, aus welchen eine MCP besteht, unter einem Winkel von $7^\circ \pm 2^\circ$ gegen die Plattenachse gekippt sind [Roe11]. Durch die Kippung wird die Wahrscheinlichkeit erhöht, dass ein Photon oder Elektron die Wand des Kanals trifft und eine Elektronenlawine in Gang setzt. Pro Richtung der Anode werden jeweils zwei Drähte verwendet, die nicht im direkten Kontakt miteinander stehen. Eine Leitung dient als Signalleitung, die andere als Referenzleitung. Oberhalb der Anode befindet sich eine Halteplatte (Abb. 3.9) mit der Aussparung für das MCP (Micro Channel Plate), welche ein Sekundärelektronenvervielfacher ist. Die verwendeten MCPs haben einen Außendurchmesser von 46 mm und eine aktive Fläche von 42 mm Durchmesser. Da der Verstärkungsfaktor von $1 \cdot 10^5$ eines MCP nicht ausreichend ist, um ein gutes Signal-zu-Rauschverhältnis zu erhalten, werden mehrere MCPs aufeinander gestapelt. Bei einem V- bzw. Z-Stapel werden zwei bzw. drei MCPs aufeinander gelegt, sodass deren Kanäle im Querschnitt ein V bzw. Z bilden. Offene, unbeschichtete MCPs sind in der La-

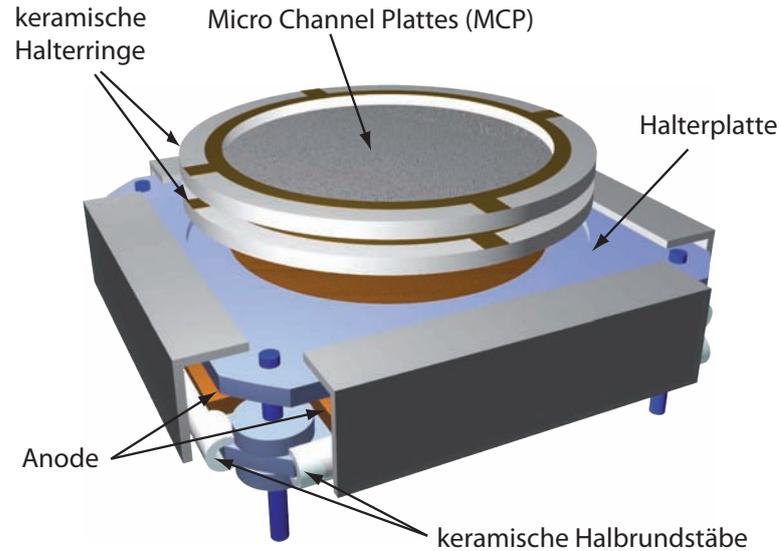


Abb. 3.9: Ein Delay-Line Detektor mit entsprechenden Komponenten: MCP, Halterringen, Halterplatte und Anode (analog der Abbildung in [Roe11]).

ge Photonen mit einer Wellenlänge zwischen 30 nm und 120 nm nachzuweisen. Die Quanteneffizienz (QE) des Nachweises geht allerdings für Photonen mit größerer Wellenlänge gegen 1%. Durch die Beschichtung des oberen MCPs mit Cäsiumiodid (CsI) wird die Nachweiswahrscheinlichkeit für die Wellenlängen $\lambda = 120 - 200$ nm erhöht. Die Quanteneffizienz der mit CsI beschichteten MCP liegt für 120 nm bei

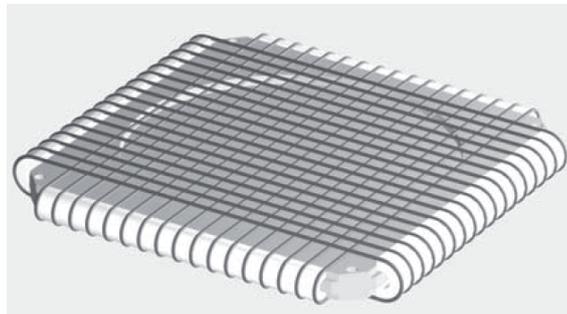


Abb. 3.10: Schematische Darstellung einer wendelförmigen Delay-Line Anode [JDL07].

ca. 30% [SVT05]. Allerdings wurden bei jeder Messzeit bei BESSY II diese MCPs der Atmosphäre ausgesetzt, daher kann keine Angabe über die tatsächliche QE gemacht werden. Die CsI-Beschichtung verändert durch den in der Umgebung vorhandenen Sauerstoff die Struktur und verliert dabei ihre ursprünglichen Eigenschaften

ten. Die Benutzung von gekapselten Detektorköpfen würde dieses Problem lösen. Je nach Wellenlängenbereich der zu messenden Photonen werden zwei bzw. drei MCPs von zwei keramischen Halterringen und Metallklammern zusammengehalten und an der Halteplatte des Detektors befestigt. Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Detektoren liegt in der Widerstandsgröße der verwendeten MCP. Für den ersten Detektor benutzte MCPs haben die Widerstände von $120\text{ M}\Omega$ bzw. $83\text{ M}\Omega$, für den zweite hingegen $20\text{ M}\Omega$ bzw. $26\text{ M}\Omega$. Die beschichteten MCPs haben Widerstände von jeweils $55\text{ M}\Omega$. Um den Spannungsabfall an jedem MCP annähernd anzugleichen, wird beim zweiten Detektor ein leitender Ring mit Widerständen in Serie eingebaut. Die Detektoren mit 2 bzw. 3 MCPs werden mit maximal -2200 V bzw. -3300 V betrieben. Die Detektoren reagieren sehr empfindlich auf eine zu hohe Spannung und bilden dabei so genannte „Hotspots“ aus. Dies sind Stellen auf dem Detektor, an denen ständig Impulse gemessen werden, obwohl keine vorhanden sind. Selbst wenn die Spannung danach reduziert wird, bleiben die Stellen weiterhin übermäßig aktiv. Erst durch eine lange Ruhezeit eines Detektors bilden sich die Hotspots wieder zurück.

Wie es schon oben beschrieben wurde, hat die Anode pro X- bzw. Y-Richtung zwei Kupferdrähte. Die Signalleitung besitzt eine um $+36\text{ V}$ höhere Spannung als die Referenzleitung, an der $+270\text{ V}$ anliegen. Die Referenzleitung unterbindet das Aufspalten einer Elektronenwolke auf zwei Stellen der gleichen Leitung. Durch die Signalleitung wird der Signalimpuls weitergeleitet und die Referenzleitung absorbiert die Reste der Elektronenwolke. Leider wurde durch einen Konstruktionsfehler die Signal- und Referenzleitung vertauscht. Es ist zu vermuten, dass ein Teil der Signale bei den Messungen dabei verloren ging. Nach ausführlichen Recherchen ist man auf diesen Fehler aufmerksam geworden und hat es behoben.

Die Anlage wurde in erster Linie so ausgelegt, dass die Fluoreszenz von Wasserstoffatomen nachzuweisen ist. Die Ly_α Linie hat eine Wellenlänge von $121,57\text{ nm}$ [Nis11]. Da die Anlage ohne eine dispersive Technik arbeitet und Spiegel die Photonen mit unterschiedlichen Energien reflektieren, wurde ein Magnesiumfluorid MgF_2 -Fenster vor dem Detektor angebaut, um die Photonen höherer Energie zu unterdrücken. Der Transmissionsbereich des MgF_2 -Fensters liegt bei $115\text{-}9000\text{ nm}$ [Rmi11]. Damit und mit der QE des beschichteten MCP kann der Detektionswellenlängenbereich mit $115\text{-}200\text{ nm}$ des verwendeten Detektors angegeben werden.

3.6 Signalverarbeitung und Datenerfassung

Die Anode des oben beschriebenen Detektors hat pro X- und Y-Position je zwei Signalabgriffe x_1 und x_2 bzw. y_1 und y_2 . An ihnen wird die Zeit zwischen einem Startsignal und den einzelnen Positionssignalen gemessen. Die Signalleitungen für die X-Position verlaufen vertikal und für die Y-Position horizontal. Um Position einer Elektronenwolke auf dem Detektor zu ermitteln, werden gemessene Zeiten der jeweiligen Richtung voneinander abgezogen: $X=x_1-x_2$ bzw. $Y=y_1-y_2$. Zusätzlich zu den Positionssignalen ist es möglich auch ein so genanntes Zeitsignal des nachgewiesenen Photons auszulesen. Dazu wird ein Signal am zweiten (V-Stapel) bzw. dritten (Z-Stapel) MCP ausgekoppelt. Wenn sowohl ein Zeitsignal als auch Positionssignalen gemessen werden, ist von einem echten Messsignal und von keinem statistischen Rauschen auszugehen. Das Zeitsignal wird zugleich auch als Startsignal verwendet. Bei einer simultanen Messung mit zwei Detektoren wird eine 4 Fold Logic Unit Modell 365/LP von LECROY RESEARCH SYSTEM CORP. eingesetzt, die innerhalb eines festgelegten Zeitraumes (800 ns) nur ein Startsignal generiert, selbst wenn von beiden Detektoren jeweils ein Startsignal gesendet wurde. Bei den Messungen bei BESSY II ist es zudem sehr wichtig, den zeitlichen Abstand zwischen anregenden Photonen und detektierter Fluoreszenz zu kennen, daher wird der Bunchmarker mit aufgenommen.

Abb. 3.11 zeigt eine schematische Darstellung des elektronischen Verarbeitungssystems der aufgenommenen Signale mit den beschriebenen Einzelkomponenten. Positions- bzw. Zeitsignale der beiden Detektoren werden durch die Vorverstärker um einen Faktor 100 bzw. um Faktor 10 verstärkt, die Zeitsignale werden zudem invertiert. Positionssignale resultieren aus einer Elektronenwolke, welche auf zwei verschiedenen Leitungen und durch insgesamt vier verschiedenen Abgriffe abfließt. Daher ist eine größere Verstärkung der Einzelsignale notwendig. Da die Signale sich mit einer endlichen Geschwindigkeit in den Leitungen ausbreiten und das Messsystem vorher gestartet werden sollte, werden für Zeitsignale von beiden Detektoren möglichst kurze, gleichlange Kabel verwendet. Zwischen Start- und Zeitsignal wurde eine Verzögerung von 32 ns eingebaut, um die Aktivierungszeit des Messsystems zu berücksichtigen. Zwischen diesem und den Vorverstärkern wird für jeden Kanal ein Constant Fraction Discriminator (CFD) eingesetzt. Es handelt sich dabei um einen Diskriminator, welcher zur Verarbeitung elektrischer Signale benutzt wird. Er dient dazu, um bei einem Signal eine exakte Zeitposition unabhängig von der Signalamplitude oder -länge zu bestimmen. Ohne diese Verarbeitung würde ein breites Signal, mit gleicher konstanter Anstiegszeit wie ein schmales Signal, erst verspätet aufgenommen. Daher ist es möglich, die Zeitspannen zu messen, die sogar kürzer

sind als die Signalbreiten. Das Messsystem, welches die Positions- und Zeitsignale aufnimmt und speichert, ist ein Acqiris Time-to-Digital Converter Agilent U1050A TC840 [AGI11]. Dieses Modell hat 12 Kanäle und eine zeitliche Auflösung von 50 ps. Es werden dabei maximal 512 einzelne Ereignisse pro Detektor mit der Information über Zeit und Position gespeichert. Um die zusätzliche Information, wie Blendenstrom der inneren Gaszelle und Photodiodensignal, zu speichern, wird ein Agilent DC271 verwendet. Einzelne Module kommunizieren mit Hilfe einer PCI-Verbindung. Der Speicher wird über einen cPCI-PCIe Kontakt mit einem Zeitintervall von $1\ \mu\text{s}$ vom Messrechner ausgelesen. Im Rahmen des Projektes entstand ein Programm, welche die Signalinformation in Textdateien speicherte.

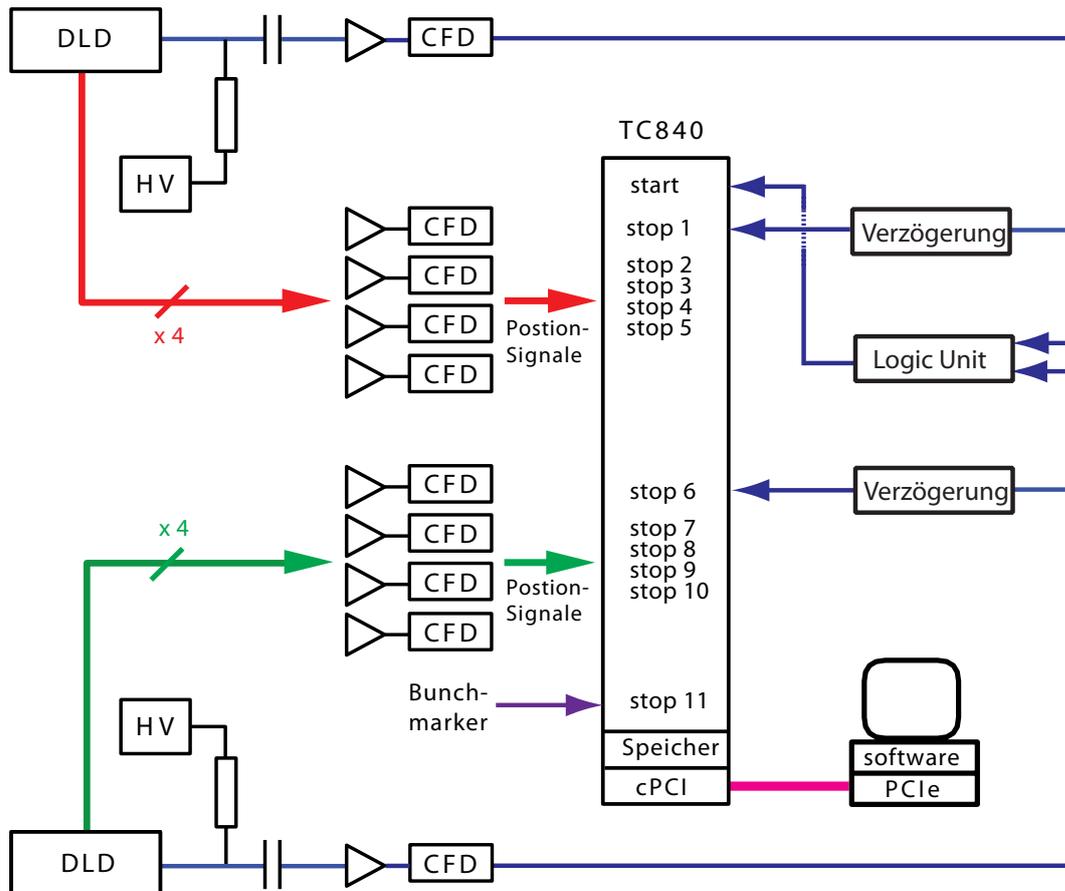


Abb. 3.11: Elektronisches Verarbeitungssystem der Messapparatur mit den beiden Detektoren. Jedes Zeit- bzw. Positionssignal wird verstärkt, wobei die Signalhöhe durch die CFD angeglichen wird. Die Zeitsignale werden verzögert in das Messsystem eingegeben, da diese das System erst starten. Das TC840 nimmt die einzelnen Signale auf und speichert diese im internen Speicher, welcher dann vom Messrechner ausgelesen wird.

4 Auswertung der Daten: absolute Querschnitte

4.1 Datenaufnahme

Die Datenerfassung, der in Kap. 3 beschriebenen Apparatur für die Bestimmung der absoluten Querschnitte, erfolgt über das BESSY II eigene EMP/2-Programm. Dabei werden folgende Informationen als Ascii-Dateien gespeichert.

| Spalte | „Messsignal“ |
|--------|---|
| 1 | eingestellte Anregungswellenlänge in nm |
| 2 | VUV-Photomultiplier Anzahl Ereignisse |
| 3 | VIS-Photomultiplier Anzahl Ereignisse |
| 4 | Ionisationssignal in nA |
| 5 | Photodiodensignal in nA |
| 6 | Spiegelstrom in nA |
| 7 | tatsächliche Anregungswellenlänge in nm |
| 8 | Differenz zwischen 1 und 7 in nm |
| 9 | Monochromatoreinstellung in eV |
| 10 | Ringstrom in mA |
| 11 | Enkodersignal 1 |
| 12 | Enkodersignal 2 |

Tab. 4.1: Übersicht über die Zuordnung der Spaltennummer und dem entsprechenden Messsignal in den aufgenommenen Messdaten des EMP/2-Programms.

Die Zuordnung der Spalten zu den gemessenen Daten ist in Tab. 4.1 wiedergegeben. Die eingestellte Anregungswellenlänge entspricht dem Wert, der vom Nutzer

vorgegeben wurde und die tatsächliche Anregungswellenlänge ist der tatsächlich angefahrte Wert. Dieser Wert wird mit Hilfe eines Winklenkoders unter Verwendung der beiden Enkodersignale ausgelesen. Die vorhandene Differenz zwischen den beiden Einstellungen liegt unter anderem an der Abnutzung der mechanischen Komponenten des Monochromators. Ein Schrittmotor verfährt das Gitter und sollte bei einer gegebenen Position stehen bleiben (Abb. 4.1). Die Halterkeramik hat aber gewisse Vertiefungen, welche zu einem minimalen Abrutschen des Gitters führt. Während der Messung bleibt dieser Vorgang unbemerkt, die tatsächliche Anregungswellenlänge entspricht nicht der eingestellten und muss später korrigiert werden. Das Ionisationssignal entspricht der Anzahl der an der Kondensatorplatte gemessenen Elektronen. Der letzte Spiegel des Strahlrohres hat eine dünne leitende Schicht an der Oberfläche. Indem der Photoeffekt ausgenutzt wird, kann ein Spiegelstromsignal, welches der Zahl der Photonen proportional ist, aufgezeichnet werden. Monochromatorposition gibt den Wert der eingestellten anregenden Energie in eV an. Das Ringstromsignal ist proportional zur Anzahl der im Ring vorhandenen Elektronen.

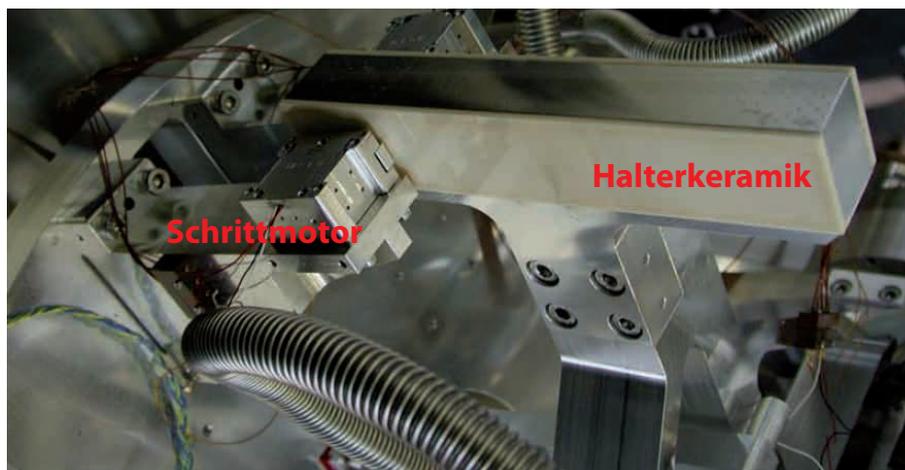


Abb. 4.1: Schrittmotor, welcher das Gitter im Monochromator verfährt um die benötigte Anregungswellenlänge zu erhalten [Ehr11].

4.2 Vorauswertung

Abb. 4.2 präsentiert graphisch die Abweichungen der eingestellten gegenüber der tatsächlichen Wellenlänge der Anregungsstrahlung. Die einzelnen Anregungswellenlängen wurden nicht in der gewünschten Reihenfolge angefahren. Dieser Fehler wird

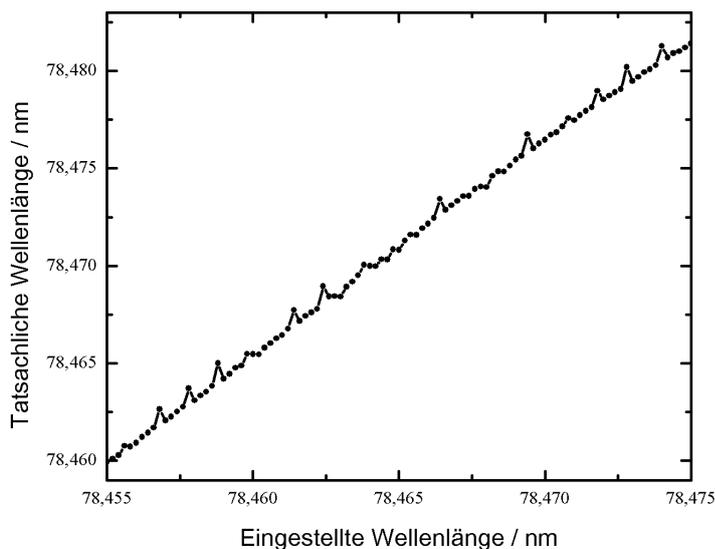


Abb. 4.2: Graphische Darstellung der eingestellten gegen die tatsächliche Wellenlänge der Anregungsstrahlung im Bereich zwischen 78,455 nm und 78,475 nm.

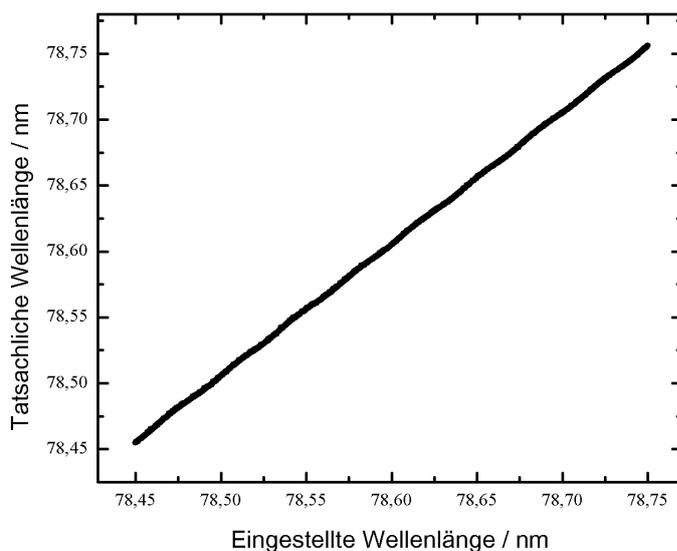


Abb. 4.3: Graphische Darstellung der eingestellten gegenüber der tatsächlichen Wellenlänge der Anregungsstrahlung im Bereich zwischen 78,45 nm bis 78,75 nm.

durch die Sortierung der Daten nach tatsächlicher Wellenlänge in ORIGIN 8.0 korrigiert. Diese Anregungswellenlänge gibt allerdings nur relative Werte wieder. Eine

Angabe über die absolute Anregungswellenlängenachse ist, wie bei allen Monochromatoren dieser Art, nicht möglich, sondern wird erst über das gemessene Spektrum erreicht. In Abb. 4.3 ist die eingestellte gegen die tatsächliche Wellenlänge der Anregungsstrahlung für einen größeren Bereich dargestellt. Es ist eine leichte Schwingung zu erkennen, die auf weitere geringfügige Fehler bei der Einstellung der Wellenlänge hinweist. Daher werden für die Bestimmung des Versatzes mehrere aus der Literatur bekannte Absorptionslinien verwendet.

4.3 Normierung

Die originalen Messdaten (Photodiode, Ionisation und Photomultiplier) unterliegen verschiedenen apparativen Einflüssen, die zur Auswertung der Daten korrigiert werden müssen. Dafür gibt es drei Ursachen. Die damit zusammenhängenden Signalvariationen müssen aus den Originaldaten korrigiert werden.

- Die Intensität der erzeugten Anregungsstrahlung, die maßgeblich die Messsignale beeinflusst, ist proportional dem Ringstrom im Speicherring. Dieser fällt mit der steigenden Zeit nach jeder Injektion exponentiell, durch den Verlust der einzelnen Elektronen, ab. Indem die Messdaten durch den Wert des Ringstromsignals geteilt werden, wird diese Signalvariation in den Originaldaten korrigiert.
- Meistens bleibt aber eine Signalvariation der Messdaten erkennbar, die mit den einzelnen Komponenten wie Undulator und Optik im gesamten Strahlrohr zusammenhängt. Die Schritte zwischen den eingestellten Anregungswellenlängen sind so klein, dass die Änderung des Undulatorgaps nicht ausgeführt wird. Teils erzeugt der Undulator eine Synchrotronstrahlung mit einer geringeren Intensität. Zusätzlich hängt der Einfluss der optischen Komponenten des Strahlrohrs mit der Wellenlänge der Anregungsphotonen zusammen. Die im Strahlrohr verbauten Spiegel und Gitter haben unterschiedliche Reflektionskoeffizienten für verschiedene Wellenlängen der Strahlung. Indem die Messdaten nur durch den Spiegelstrom (Kap. 4.1) geteilt werden, kann der Einfluss des Ringstroms, Undulators und der Optik im Strahlrohr aus den Messdaten eliminiert werden.
- Leider bleibt bei fast allen Spektren weiterhin eine Variation des Untergrunds der Photodioden-, sowie Ionisations- und Photomultipliersignale erhalten. Dies

ist auf die Quanteneffizienz des letzten Spiegels des Strahlrohres, der eine Wellenlängenabhängigkeit aufweist, zurückzuführen. Die Photodiode selbst hat ebenfalls eine wellenlängenabhängige Quanteneffizienz. Da das Wasserstoffmolekülspektrum einen konstanten Untergrund aufweist ([Tak70], [HJ72], [GBT84], [GBT85]), werden die Messdaten ebenfalls auf einen konstanten Untergrund graphisch angeglichen. Das aufgenommene Photodiodensignal wird mit Hilfe weniger Punkte möglichst exakt angenähert und anschließend mit Hilfe der „Simple Math Funktion“ des Origin 8.0-Programms durch diese Funktion geteilt. Es handelt sich dabei um eine Spline-Interpolation, daher kann keine geschlossene Darstellung der Funktion präsentiert werden. Dabei werden die am Anfang bzw. Ende der Messdatei aufgenommenen Punkte ohne Gas ausgespart, da diese dem Null-Wert des Absorptionssignals entsprechen.

Je nachdem wie stark der Untergrund variiert, kann eine der drei oben beschriebenen Möglichkeiten angewendet werden. Meistens wird eine Kombination aus Methode 1 und 3 oder 2 und 3 gewählt. Abb 4.4 zeigt ein ringstromnormiertes Signal der Photodiode, das der Transmission proportional ist. Der Untergrund ist nicht linear ansteigend und hat Ausreißer, die vernachlässigt werden können. Die roten Rechtecke stellen die Ausgleichsfunktion dar. Diese wurde verwendet, um einen konstanten Untergrund des Transmissions-Signals zu erhalten. Die Ausgleichsfunktion Ξ wird als Punkte in die grafische Darstellung eingefügt und über die ORIGIN 8.0 Funktion: „Move Data Points...“ an den Messverlauf angepasst. Anschließend werden die Photodiodenwerte mit Hilfe der Funktion: „Simple Math“ durch die Ausgleichsfunktion geteilt. Das Ergebnis der graphischen Normierung ist in Abb. 4.5 dargestellt. Die ausgesparten Kalibrierungspunkte am Anfang und Ende jeder Messdatei geben die Möglichkeit die Höhe des Untergrundes auf 1 zu setzen. Die Quanteneffizienz des Undulators, der optischen Komponenten des Strahlrohres und der verwendeten Photodiode können nicht getrennt ermittelt werden. Für den hier beschriebenen Vorgang kann eine zusammenfassende Formel angegeben werden:

$$\frac{I(PhD)}{I(Ring) \cdot \Xi} = \frac{I(PhD)}{I(Ring) \cdot \eta_{U125} \cdot \eta_{Nim} \cdot \eta_{PhD}} \pm KP = I_{PhDNorm} = \frac{I_T}{I_0} \quad (4.1)$$

Dabei ist KP der Wert des Kalibrierungspunktes, I_T ist die Intensität, die nach dem Durchgang durch das Gas gemessen wurde, I_0 ist die Intensität der Anregungsstrahlung. Um den Absorptionsverlauf in relativen (willkürlichen) Einheiten zu erhalten, wird wie folgt verfahren:

$$I(Abs) = 1 - I_{PhDNorm} \quad (4.2)$$

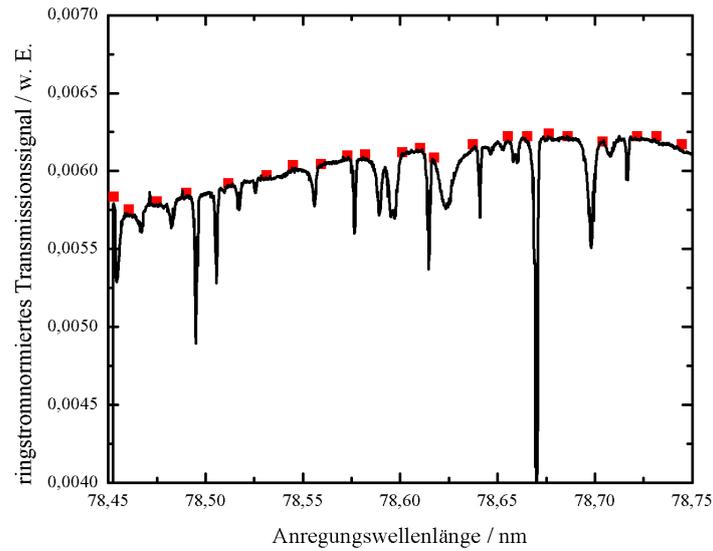


Abb. 4.4: Graphische Darstellung des ringstromnormiertes Signal der Photodiode, welches dem Transmissionssignal proportional ist (durchgezogene Linie) und die Ausgleichsfunktion, die für den Erhalt eines konstanten Untergrund verwendet wurde (rote Rechtecke).

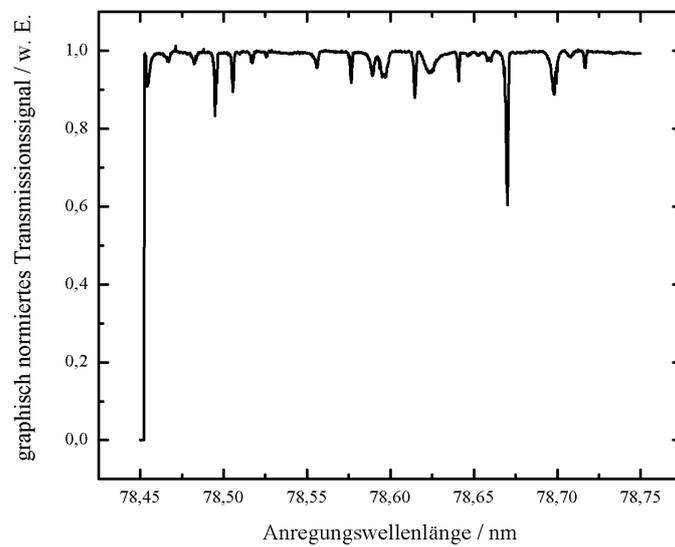


Abb. 4.5: Graphische Darstellung des graphisch normierten Transmissionssignals mit einem konstanten Untergrund.

4.4 Absolutnormierung des Photodiodensignals

Die nach der Normierung vorliegende Absorption kann bis dahin nur in willkürlichen Einheiten präsentiert werden. Um die gemessenen Daten auf einer Absolutskala angeben zu können, wird das Lambert-Beersche Gesetz verwendet [BM99]:

$$I_T = I_0 \cdot e^{-\sigma n l} \quad (4.3)$$

I_T ist die Intensität, die nach dem Durchgang der Anfangsstrahlung durch ein Gas noch gemessen wurde, I_0 ist die Intensität der Anfangsstrahlung, σ ist der spezifische Absorptionskoeffizient bzw. Wirkungsquerschnitt in Einheiten $1 \text{ cm}^2 = 10^{20} \text{ barn}$, n ist die Teilchendichte des absorbierenden Mediums und l ist die Länge der Absorptionssäule. Für die Absorption gilt:

$$\Delta I = I_0 - I_T = I_0 - I_0 \cdot e^{-\sigma n l} = I_0 \cdot (1 - e^{-\sigma n l}) \quad (4.4)$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta I}{I_0} = (1 - e^{-\sigma n l}) \quad (4.5)$$

$$\Rightarrow \sigma_A = -\frac{\ln\left(1 - \frac{\Delta I}{I_0}\right)}{n l} = -\frac{\ln\left(\frac{I_T}{I_0}\right)}{n l} \quad (4.6)$$

Dabei ist $\frac{I_T}{I_0}$ der berechnete Wert des graphisch normierten Transmissionssignals. Die Teilchendichte kann aus der idealen Gasgleichung ermittelt werden:

$$pV = k_B N T \Rightarrow n = \frac{N}{V} = \frac{p}{k_B T} \quad (4.7)$$

p ist Druck in der Targetzelle, welcher während der Messdauer von einer Aufnahme konstant gehalten wurde. Die Messung wurde mit verschiedenen Drücken (5, 10 und 20 mTorr) bei einer Temperatur von 300 K durchgeführt. Die Umrechnung in die SI-Einheiten Pascal ist wie folgt:

$$p_{Pa} = \frac{p_{mTorr} \cdot 101,325 \text{ Pa}}{760 \text{ mTorr}} \quad (4.8)$$

Die Länge der Absorptionssäule beträgt 3,90 cm. Zusätzlich sei noch der Einfluss des durch die Einlassöffnung ausströmenden Gases zu berücksichtigen. Man geht dabei von einem effusiven Strahl aus. Durch die Bestimmung der Teilchendichte in der Targetzelle und im Vakuumkammer, ergibt sich für die Absorption der anregenden Strahlung bis zur Targetzelle ein Wert, welcher einem Prozent der Absorptionssäule in der Targetzelle entspricht. Die vollständige Berechnung dieser Abschätzung ist zu umfangreich und wird daher an dieser Stelle nicht aufgeführt. Daher beträgt die Gesamtlänge der Absorptionssäule 3,94 cm. Alle Berechnungswerte, die für eine Absolutnormierung der Messdaten bei unterschiedlichen Drücken verwendet wurden,

sind in Tab. 4.2 zusammengefasst. Abb. 4.6 zeigt absolut normierte Absorptionsquerschnitte einer Ascii-Datei im Anregungswellenlängenbereich zwischen 78,40 nm und 78,75 nm.

| Druck in mTorr | Druck in Pa | n in m^{-3} | nl in cm^{-2} |
|----------------|-------------|------------------------|--------------------------|
| 5 | 0,667 | $1,6093 \cdot 10^{20}$ | $1,6093 \cdot 10^{14}$ |
| 10 | 1,333 | $3,2187 \cdot 10^{20}$ | $1,2682 \cdot 10^{15}$ |
| 20 | 2,667 | $6,4374 \cdot 10^{20}$ | $2,5364 \cdot 10^{15}$ |

Tab. 4.2: Berechnungswerte, die für eine Absolutnormierung der Messdaten verwendet werden.

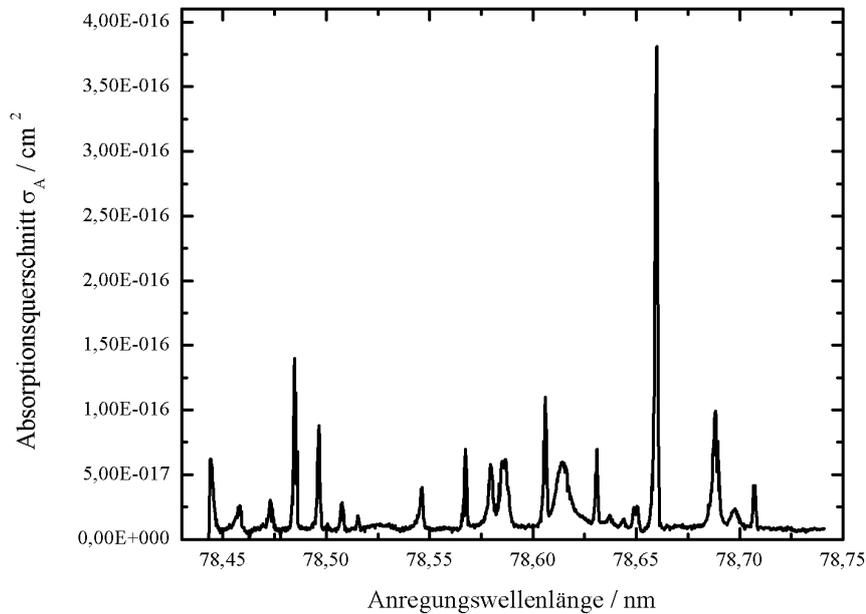


Abb. 4.6: Graphische Darstellung eines absolut normierten Absorptionsquerschnittes im Anregungswellenlängenbereich zwischen 78,40 nm und 78,75 nm.

4.5 Absolutnormierung des Ionisationssignals

Das aufgenommene Ionisationssignal $I(\text{Ion})$ zeigt einen messgerätebedingten Offset, dieser wird durch die Addition oder Subtraktion einer Konstante I_{kon} korrigiert.

Wenn die Synchrotronstrahlung auf die Photodiode trifft, werden Elektronen ausgelöst, welche ebenfalls detektiert werden und im Ionisationssignal zu erkennen sind. Um diesen Effekt zu korrigieren, wird vom Ionisationsspektrum das Messignal der Photodiode $I(PhD)$ multipliziert mit einem Vorfaktor ϕ abgezogen. Dieser Vorfaktor ist so gewählt, dass die Linien, die zu sehen sind, aber eindeutig nicht von Ionisationsprozessen stammen können, aus dem Spektrum eliminiert werden. Die Korrektur lässt sich folgendermaßen darstellen:

$$I_K(Ion) = I(Ion) \pm I_{kon} - \phi \cdot I(PhD) \quad (4.9)$$

Ausgehend aus dem ermittelten absolut normierten Absorptionsquerschnitt kann das Ionisationssignal ebenfalls auf einer absoluten Skala angegeben werden. Die Anzahl an Elektronen, welche effektiv gemessen werden, hängt direkt von der Anzahl der absorbierten Photonen ab. Die nicht normierte Absorption verhält sich zu der normierten Absorption, wie das nicht normierte Ionisationssignal zum normierten Ionisationssignal:

$$\sigma_A \hat{=} I(Abs)$$

$$\sigma_i \hat{=} I_K(Ion)$$

Nach den Regeln des Dreisatzes folgt:

$$\sigma_i = \frac{I_K(Ion) \cdot \sigma_A}{I(Abs)} \quad (4.10)$$

Unter Berücksichtigung der Gleichungen 4.6 und 4.9 kann das gemessene Ionisationssignal wie folgt normiert werden:

$$\sigma_i = \frac{(I(Ion) \pm I_{kon} - \phi \cdot I(PhD)) \cdot (-\ln(\frac{I_T}{I_0}))}{\Xi \cdot I(Abs) \cdot nl} \quad (4.11)$$

Die Ausgleichsfunktion Ξ , die die Quanteneffizienz des Undulators, der optischen Komponenten des Strahlrohres und der Photodiode wiedergibt, wird ebenfalls in der Berechnung berücksichtigt. Abb. 4.7 zeigt einen absolut normierten Ionisationsquerschnitt im Anregungswellenlängenbereich zwischen 78,40 nm und 78,75 nm.

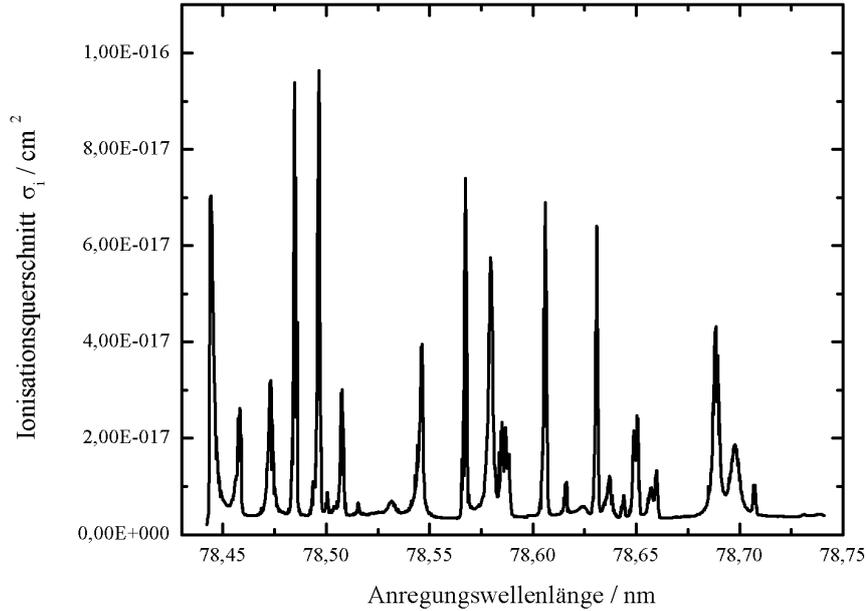


Abb. 4.7: Graphische Darstellung der absolut normierten Ionisationsquerschnitte im Anregungswellenlängenbereich zwischen 78,40 nm und 78,75 nm.

4.6 Absolutnormierung der Dissoziation

Wie in Kap. 3.1 beschrieben wurde, kann der VUV-Photomultiplier ausschließlich Photonen der Lyman- α -Linie detektieren. Findet ein Dissoziationsprozess statt, so hinterlässt das angeregte Wasserstoffmolekül bei den verwendeten Anregungswellenlängewerten ein Atom im Grundzustand und eines im angeregten Zustand. Dieser relaxiert nach 1,6 ns Lebensdauer durch Emission von einem Lyman- α -Photon. Daher ist das Signal des VUV-Photomultipliers ein Maß für die Dissoziationswahrscheinlichkeit, welche ebenfalls absolut normiert werden kann. Die Normierungsvorschrift ist mit der des Ionisationssignals identisch. Es muss aber keine Korrektur unter Verwendung des Photodiodensignals durchgeführt werden. Der VUV-Photomultiplier hat ein gewisses statistisches Dunkelrauschen $I_{\text{rauschVUV}}$, welches von den Messwerten abgezogen wird. Die Normierungsgleichung sieht wie folgt aus:

$$\sigma_d = \frac{(I(VUV) - I_{\text{rauschVUV}}) \cdot (-\ln(\frac{I_T}{I_0}))}{\Xi \cdot I(Abs) \cdot nl} \quad (4.12)$$

Abb. 4.7 zeigt ein Dissoziationsquerschnitt an der absoluten Skala im Anregungswellenlängenbereich zwischen 78,40 nm und 78,75 nm.

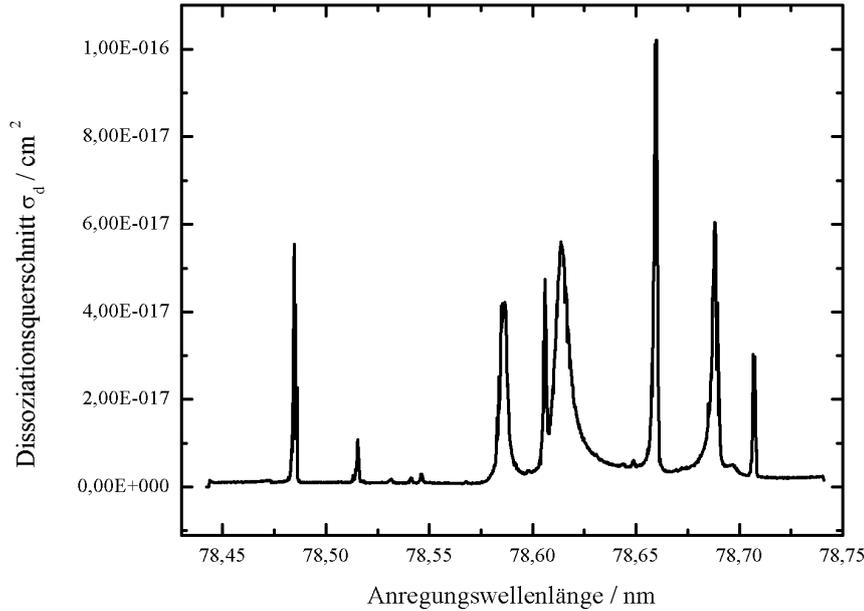


Abb. 4.8: Graphische Darstellung eines absolut normierten Dissoziationsquerschnittes im Anregungswellenlängenbereich zwischen 78,40 nm und 78,75 nm.

4.7 Normierung der Fluoreszenz im sichtbaren Spektralbereich

Der VIS-Photomultiplier detektiert Photonen in einem Spektralbereich zwischen 350 nm und 700 nm. Dies ist aber nur ein Teil der möglichen molekularen Fluoreszenz des Wasserstoffmoleküls, welche vom UV-Bereich bis zum Infraroten ausgedehnt ist. Das aufgenommene Signal des VIS-Photomultipliers kann nach der gleichen Methode wie Ionisations- und VUV-Photomultipliersignal normiert werden. Da es sich um ein Ausschnitt aus dem molekularen Emissionsspektrum handelt, kann die Bezeichnung absolut normiert an dieser Stelle nicht verwendet werden. Die Normierung erfolgt nach der Gleichung:

$$\sigma_d = \frac{(I(VIS) - I_{rauschVIS} - \varphi \cdot I(VUV)) \cdot (-\ln(\frac{I_T}{I_0}))}{\Xi \cdot I(Abs) \cdot nl} \quad (4.13)$$

$I_{rauschVIS}$ ist das Dunkelrauschen des VIS-Photomultipliers und φ ist ein Vorfaktor. Die Aufnahmeapparatur erzeugte zwischen den beiden Signalen der Photomultiplier „crosstalk“. Es ist ein unerwünschter Effekt der Signalübertragung zwischen zwei oder mehreren Kanälen. Das Signal des VUV-Photomultipliers hat eine wesentlich größere Amplitude als das des VIS-Photomultipliers, so dass dieser Effekt nur im Signal der molekularen Fluoreszenz zu erkennen ist. Daher wird vom Messsignal des

VIS-Photomultipliers $I(VIS)$ das Messsignal des VUV-Photomultipliers $I(VUV)$ multipliziert mit dem Vorfaktor φ abgezogen. Wie bei der Korrektur des Ionisationssignals kann der Wert des Vorfaktors an der Stelle im Spektrum ermittelt werden, welche ein Anstieg der Amplitude aufweist, aber die molekulare Fluoreszenz nicht stattfinden konnte. Abb. 4.9 zeigt einen normierten Fluoreszenzquerschnitt im Anregungswellenlängenbereich zwischen 78,40 nm und 78,75 nm.

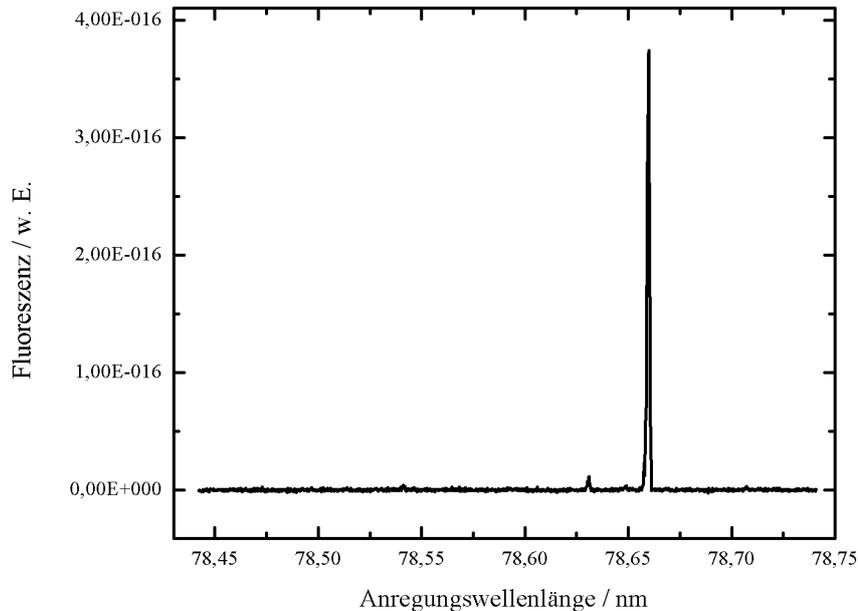


Abb. 4.9: Graphische Darstellung der Fluoreszenzemission im Anregungswellenlängenbereich zwischen 78,40 nm und 78,75 nm.

Die molekulare Fluoreszenz stellt den letzten der drei Zerfallskanäle nach der Absorption des Anregungsphotons von einem Wasserstoffmolekül dar (siehe Kap. 1.5). Da die Absorptions-, Ionisations- und Dissoziationsquerschnitte an der absoluten Skala normiert wurden, kann durch eine Differenzbildung der übrige Zerfallskanal ebenfalls absolut normiert angegeben werden. Abb. 4.10 zeigt das Ergebnis der Differenzbildung im Anregungswellenlängenbereich zwischen 78,40 nm und 78,75 nm. Ein Vergleich mit direkt aufgenommene Fluoreszenzsignal (Abb. 4.9) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Die einzelnen Auswertungsschritte scheinen korrekt zu sein und führen zu übereinstimmenden Ergebnissen.

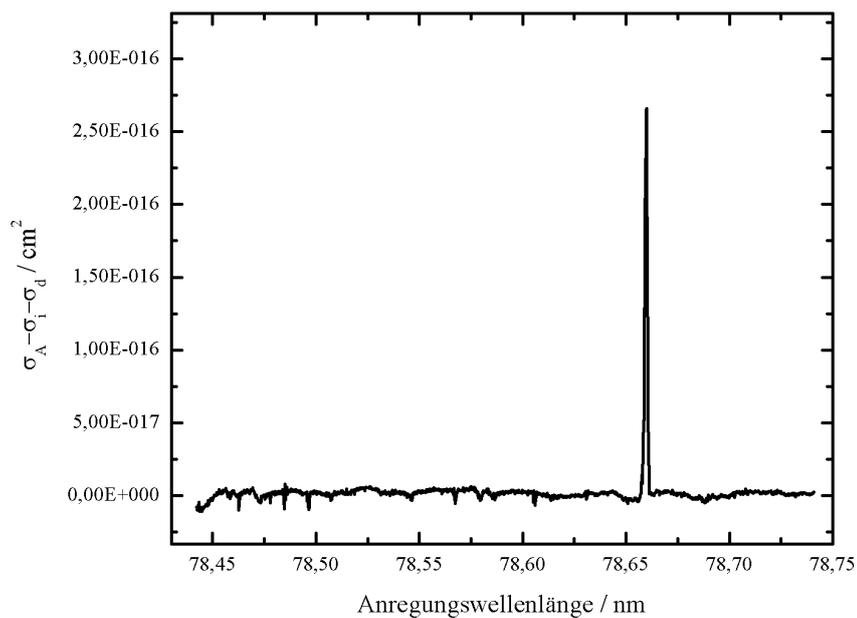


Abb. 4.10: Graphische Darstellung einer Differenzbildung zwischen absolut normierten Absorptions-, Ionisations- und Dissoziationsquerschnitten im Anregungswellenlängenbereich zwischen 78,40 nm und 78,75 nm.

5 Ergebnisse und Diskussion der Messung der absoluten Querschnitte

5.1 Ergebnisse der Absolutnormierung

Der in Kap. 4 beschriebene Auswertevorgang führt zur Absolutnormierung der gemessenen Absorptions-, Ionisations- und Dissoziationsquerschnitte. Die gemessenen Fluoreszenzquerschnitte werden nur in relativen Einheiten angegeben, da nur ein Ausschnitt aus dem molekularen Emissionsspektrum gemessen wurde. Wie schon in Kap. 4.7 erklärt wurde, erstreckt sich das Emissionsspektrum der molekularen Fluoreszenz über das sichtbare Spektrum hinaus und emittiert sowohl im Infraroten- als auch im UV-Bereich. Zudem wird das Signal vom VIS-Photomultiplier in Bezug auf die Quanteneffizienz (QE) für die unterschiedlichen Wellenlängen nicht korrigiert, da es darüber keine verlässlichen Angaben gibt. Die vom Hersteller angegebene wellenlängenabhängige QE kann nicht verwendet werden, da sie sich aufgrund des Alters des Photomultipliers hätte verändert haben können. Daher kann das Intensitätsverhältnis der einzelnen Linien zueinander in absolut normierten Spektren anders sein, als es gemessen wurde. Eine Übersicht der absolut normierten Daten und der Fluoreszenz über den kompletten vermessenen Anregungsbereich von 80 nm bis 72,4 nm ist in Abb. 9.1 bis Abb. 9.8 im Anhang zu sehen. Eine Zuordnung der einzelnen Linien zu den entsprechenden Übergängen ist [Kni09] zu entnehmen. Dabei wurden [Tak70], [HJ72] und [GKW07] für die Bestimmung der Anregungsniveaus, Vibrations- und Rotationsquantenzahlen und des entsprechenden Übergangs verwendet. Die hier präsentierten Linienpositionen wurden mit einer Spektralaufösung von 0,0010 nm bzw. 80000 aufgenommen.

5.2 Fluoreszenz-, Dissoziations- und Ionisationsausbeute der Zerfallskanäle

Wie es in Kap. 3.1 beschrieben wurde, sind die Fluoreszenz, Dissoziation und Ionisation die Zerfallswege des angeregten Wasserstoffmoleküls. Die Fläche unter der Absorptionslinie (Fl_A) entspricht der Anzahl der absorbierten Photonen. Nach der Bestimmung der Fläche unter den einzelnen Fluoreszenz- (Fl_f), Dissoziations- (Fl_d) und Ionisationslinien (Fl_i) kann durch eine Quotientenbildung der jeweilige Anteil der drei Zerfallskanäle berechnet werden:

$$\gamma_f = \frac{Fl_f}{Fl_A} \quad (5.1)$$

$$\gamma_d = \frac{Fl_d}{Fl_A} \quad (5.2)$$

$$\gamma_i = \frac{Fl_i}{Fl_A} \quad (5.3)$$

Die Bestimmung der Ausbeuten für alle drei Kanäle erfolgt hier für drei angeregte Zustände: $3p\pi D$, $4p\pi D'$ und $5p\pi D''$. Abb. 5.1 a) präsentiert die entsprechenden Potentialkurven [GJR10]. Die durchgezogenen horizontalen Linien zeigen einige vibronischen Niveaus, welche zu $3p\pi D$ -, $4p\pi D'$ - und $5p\pi D''$ -Zuständen gehören. Diese werden durch Photoabsorption angeregt. Die vertikalen gepunkteten Linien, welche bei den emittierenden Niveaus starten, entsprechen den elektronischen Emissionsübergängen an den Stellen der klassischen Umkehrpunkte. Die farbigen durchgezogenen Doppelpfeile (rot, grün, blau und schwarz) zeigen die Übergänge der molekularen Fluoreszenz, welche vom VIS-Photomultiplier detektiert werden können. Vertikale gepunktete Pfeile beschreiben die Fluoreszenzemission, welche nicht gemessen werden konnte. So kann der Übergang zwischen $4p\pi D'$ - E,F detektiert werden, wobei $4p\pi D'$ - G,K ungemessen bleibt, weil es im Infraroten-Bereich liegt (siehe Kap. 5.1). Die ebenfalls gezeigte Lyman- α -Emission liegt nicht im Detektionsbereich des VIS-Photomultipliers. Die detektierten Fluoreszenzemissionslinien stehen stellvertretend für die elektronischen Übergänge von diesen angeregten Niveaus zu energetisch tiefer liegenden Zuständen. Diese Linien sind der Tab. 5.1 mit der Zuordnung des Hauptquantenzahl n , Vibrationsquantenzahl v und Übergang Q zu entnehmen. Die Linien in der Tabelle sind nach ansteigender Anregungswellenlänge sortiert. Abb. 5.2, 5.3 und 5.4 zeigen die bestimmen Floreszenz-, Dissoziations- und Ionisationsausbeute für $Q(N)$ -Übergänge mit $N = 1, 2, 3$. Die sich dabei abzeichnenden Tendenzen sind durch die Rotationsquantenzahl nicht beeinflusst.

| Anregungswellenlänge in nm | n | v | Q | Anregungswellenlänge in nm | n | v | Q |
|-------------------------------|-----|-----|-----|-------------------------------|-----|-----|-----|
| 80,397 | 5 | 2 | 1 | 76,790 | 4 | 7 | 3 |
| 79,767 | 3 | 7 | 3 | 76,736 | 3 | 11 | 2 |
| 79,696 | 4 | 4 | 3 | 76,651 | 4 | 7 | 2 |
| 79,617 | 3 | 7 | 2 | 76,629 | 3 | 11 | 1 |
| 79,560 | 4 | 4 | 2 | 76,557 | 4 | 7 | 1 |
| 79,517 | 3 | 7 | 1 | 76,397 | 3 | 12 | 3 |
| 79,470 | 4 | 4 | 1 | 76,302 | 5 | 6 | 3 |
| 79,380 | 5 | 3 | 3 | 76,234 | 3 | 12 | 2 |
| 79,251 | 5 | 3 | 2 | 76,170 | 5 | 6 | 2 |
| 79,165 | 5 | 3 | 1 | 76,124 | 3 | 12 | 1 |
| 78,914 | 3 | 8 | 3 | 76,079 | 5 | 6 | 1 |
| 78,762 | 3 | 8 | 2 | 76,001 | 4 | 8 | 3 |
| 78,660 | 3 | 8 | 1 | 75,984 | 3 | 13 | 3 |
| 78,631 | 4 | 5 | 3 | 75,860 | 4 | 8 | 2 |
| 78,405 | 4 | 5 | 1 | 75,816 | 3 | 13 | 2 |
| 78,255 | 5 | 4 | 3 | 75,765 | 4 | 8 | 1 |
| 78,153 | 3 | 9 | 3 | 75,704 | 3 | 13 | 1 |
| 78,125 | 5 | 4 | 2 | 75,662 | 3 | 14 | 3 |
| 78,039 | 5 | 4 | 1 | 75,489 | 3 | 14 | 2 |
| 77,999 | 3 | 9 | 2 | 75,430 | 3 | 15 | 3 |
| 77,895 | 3 | 9 | 1 | 75,373 | 3 | 14 | 1 |
| 77,665 | 4 | 6 | 3 | 75,295 | 3 | 16 | 3 |
| 77,528 | 4 | 6 | 2 | 75,290 | 4 | 9 | 3 |
| 77,481 | 3 | 10 | 3 | 75,251 | 3 | 15 | 2 |
| 77,436 | 4 | 6 | 1 | 75,233 | 5 | 7 | 1 |
| 77,324 | 3 | 10 | 2 | 75,149 | 4 | 9 | 2 |
| 77,232 | 5 | 5 | 3 | 75,131 | 3 | 15 | 1 |
| 77,219 | 3 | 10 | 1 | 75,106 | 3 | 16 | 2 |
| 77,100 | 5 | 5 | 2 | 75,053 | 4 | 9 | 1 |
| 77,010 | 5 | 5 | 1 | 74,982 | 3 | 16 | 1 |
| 76,896 | 3 | 11 | 3 | 74,924 | 3 | 17 | 1 |

Tab. 5.1: Linienwellenlänge mit dem zugeordneten angeregten Niveau n , der Vibrationsquantenzahl v und Übergang Q im Anregungswellenlängenbereich zwischen 80,40 nm und 75,88 nm

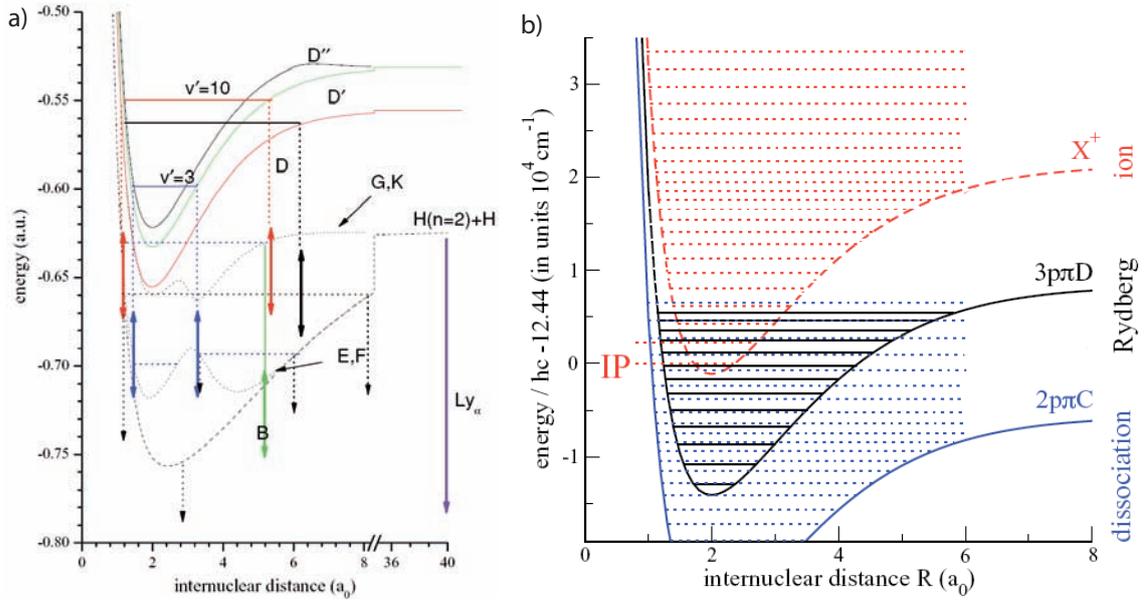


Abb. 5.1: a) Energiepotentialkurven der angeregten Niveaus $3p\pi D$, $4p\pi D'$ und $5p\pi D''$. Die farbigen Doppelpfeile (rot, grün, blau und schwarz) zeigen Fluoreszenzübergänge, welche innerhalb des Detektionsbereichs des verwendeten VIS-Photomultipliers liegen [GJR10]. Weitere Erklärungen der Abb. sind im Text gegeben. b) Energiepotentialkurven der Zustände: $2p\pi C$, $3p\pi D$ sowie ionischen Grundzustandes, IP ist die Ionisationsschwelle [GJR10].

- Für $n = 3$ ist die Fluoreszenz der dominierende Zerfallskanal, die Ionisation liegt nahezu bei 0%. Nur 3 Übergänge mit jeweils einem in jedem Q -Zweig haben einen Wert größer als Null. Die Dissoziationsausbeute beträgt dabei 10% bis 30%.
- Im Anregungsniveau $n = 4$ ändert sich der dominierende Kanal. Die Fluoreszenzausbeute fällt für $Q(1)$, $v = 6$ und $Q(2)$, $v = 5$ von fast 90% auf 20%, die Ionisation steigt dafür von 10% auf über 90% der Gesamtanregung. Bei $Q(3)$ zeigt sich für $v = 8$ die Vertauschung der Dominanz, wobei die Werte nicht so stark variieren: Fluoreszenz von 80% auf 40% und Ionisation von 10% auf 60%. Für alle drei Q -Übergänge ist die Dissoziation ein kaum zu erwähnender Zerfallskanal, welcher zwischen 0% und 10% liegt.
- Für $n = 5$ sind die Verhältnisse recht eindeutig: Ionisation ist der dominierende Zerfallskanal mit Werten zwischen 80% und 90%. Fluoreszenz liegt bei 20% und Dissoziation bei fast 0%.

Die experimentell bestimmten Werte stimmen recht gut mit theoretischen Daten überein [GJR10]. Die aufgezeigten Fehlergrenzen der einzelnen Werte setzen sich aus mehreren Faktoren zusammen: Unsicherheit bei der Druckbestimmung (1%), Unsicherheit der Temperaturmessungen (1%), Unsicherheit bei der Bestimmung der Absorptionssäulenlänge (5%) und Unsicherheit der Nachweiseffizienz beim transmittierten Licht (1%). Zudem ist das statistische Abweichen der Messwerte aufgrund des Untergrundrauschens zu berücksichtigen. An den Linien, welche nachweislich zu 100% dissoziieren oder über Ionisation zerfallen, wurde die Dissoziations- bzw. Ionisationsausbeuteunsicherheit abgeschätzt. In beiden Fällen beträgt diese 5%. Wie es schon in Kap. 5.1 erklärt wurde, sind die Fluoreszenzspektren nicht absolut normiert worden. Diese zeigen dennoch ein sehr gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis, weil teilweise auch Linien vorhanden sind, die beim absolut normierten Differenzspektrum (dritter möglicher Zerfallskanal) nicht zu sehen sind.

Die am Anfang der Arbeit gestellte Frage nach dem dominierenden Kanal kann jetzt für drei angeregte Zustände: $3p\pi D$, $4p\pi D'$ und $5p\pi D''$ beantwortet werden. Bei der vibronischen Kopplung dieser Zustände mit nicht angeregten Zuständen des Wasserstoffmoleküls ist der $2p\pi C$ -Zustand der dissoziierende Kanal und zugleich der niedrigste $p\pi$ -Ionisationskanal (siehe Abb. 5.1 b)). Dieser Zustand spielt bei den ablaufenden physikalischen Prozessen eine doppelte Rolle: die nicht adiabatische Kopplung mit den $3p\pi D$ -, $4p\pi D'$ - und $5p\pi D''$ -Zuständen führt zur Autoionisation und gleichzeitig zu Prädissoziation in Abhängigkeit von einzelnen Vibrationsquantenzahlen. Die Zustände koppeln allerdings mit unterschiedlicher Stärke, daher unterscheiden sich die angeregten Niveaus in der Lebensdauer. Für eine detaillierte Beschreibung siehe nächsten Absatz. Ist die Lebensdauer des Zustandes lang genug, so dass es zur Emission der molekularen Fluoreszenzphotonen kommt, wird dieser zum dominieren Zerfallskanal.

Für $3p\pi D$ konkurrieren die molekulare Fluoreszenz und die Dissoziation miteinander, wobei die Fluoreszenz deutlich überwiegt. Ein Ionisationsprozess findet dabei so gut wie nicht statt, weil die Kopplungsstärke zum $2p\pi C$ -Zustand gering ist. Die wenigen Ausreißer sind auf die vibronische Wechselwirkung mit höher liegenden Rydbergzuständen zurückzuführen. Diese autoionisieren sehr schnell, zeigen aber recht schwachen Einfluss auf das wechselwirkende Niveau, weil dafür die Bedingung $\Delta v \geq 7$ erfüllt werden muss, erst dann wird die Ionisationsschwelle erreicht. Für $4p\pi D'$ ist die Frage der Dominanz auch zugleich die Frage der angeregten Vibrationsquantenzahl v . Durch immer stärker werdende Wechselwirkung mit dem $2p\pi C$ -Zustand wird die Autoionisation wahrscheinlicher. Die Tatsache, dass die Dominanz des Ionisationsprozesses mit Vibrationsquantenzahl variiert, ist aber auf die Wechselwirkung mit höher liegenden $np\pi$ -Rydbergzuständen zurückzuführen. Die

Stärke dieser Kopplung ist hier größer, weil einzelne Vibrationszustände schon mit $\Delta v \geq 3$ wechselwirken können, wie zum Beispiel der $4p\pi D'$, $v = 2$, $N = 2$ mit $10p\pi$, $v = 2$, $N = 2$. Dieser Zustand ionisiert sehr schnell, daher kann die Fluoreszenz, welche längere Zeit braucht, nicht stattfinden. Je nach Dauer des Ionisationsprozesses kann die Fluoreszenz anteilig zur Relaxation beitragen. Die Dissoziation ist sowohl bei diesem Anregungsniveau als auch bei $5p\pi D''$ bis auf wenige Ausnahmen kein wahrscheinlicher Zerfallskanal. Es ist zu berücksichtigen, dass die Dissoziation erst durch die vibronische Kopplung zum $2p\pi C$ -Kontinuum ermöglicht wird. Diese Wechselwirkung sinkt aber rapide mit der größer werdenden Hauptquantenzahl. Die Tatsache, dass die experimentell bestimmten Werte nicht immer mit den theoretischen übereinstimmen, ist auf die MQDT-Berechnungsmethode zurückzuführen. Ein dissoziierendes Molekül mit immer größer werdendem Abstand zwischen den Atomen kann recht schwer durch ein rydbergähnliches System beschrieben werden. Für $5p\pi D''$ ist der dominante Zerfallskanal eindeutig die Ionisation, dennoch trägt die Fluoreszenz bei den Vibrationsquantenzahlen $v = 3, 4$ auch einen gewissen Anteil zum Zerfall bei. Die Kopplung zum $2p\pi C$ -Zustand ist hier am stärksten im Vergleich zu D- und D'-Zuständen, genauso wie die Wechselwirkung mit höher liegenden Rydbergzuständen, die schon bei $\Delta v \geq 2$ stattfindet.

Zusammenfassend stellt sich folgendes physikalisches Bild dar. Die drei betrachteten angeregten Zustände $3p\pi D$, $4p\pi D'$ und $5p\pi D''$ wechselwirken über eine nicht adiabatische Kopplung mit dem $2p\pi C$ -Zustand. Dieser verursacht zwei Effekte: die Prädissoziation der angeregten Zustände und Autoionisation. Für die Prädissoziation sind die $2p\pi C$ -Kontinuumzustände zuständig. Die Stärke dieser Wechselwirkung ist abhängig von der Quantenzahl des angeregten Niveaus und sinkt für größer werdende Quantenzahlen. Dies erklärt die größere Wahrscheinlichkeit des Dissoziationsprozesses beim D-Zustand im Vergleich zu D'- und D''-Zuständen. Für die Autoionisation sind die vibronischen Zustände des $2p\pi C$ -Zustandes verantwortlich. Zugleich kann auch die Wechselwirkung mit höher liegenden $np\pi$ -Rydbergzuständen zu Ionisationsprozessen führen. Der Einfluss dieser Zustände ist für D sehr schwach und erst ab $\Delta v > 7$ oder höher möglich. Für D' wird die Kopplung zu $2p\pi C$ -Zuständen stärker. Die Änderung der Dominanz des Zerfallskanals von der Fluoreszenz zur Ionisation in Abhängigkeit von Vibrationsquantenzahlen ist auf die Wechselwirkung mit höher liegenden $np\pi$ -Rydbergzuständen zurückzuführen. Für D'' ist die Wechselwirkung mit $2p\pi C$ -Zuständen sehr stark und die Ionisation wird zum dominierenden Prozess.

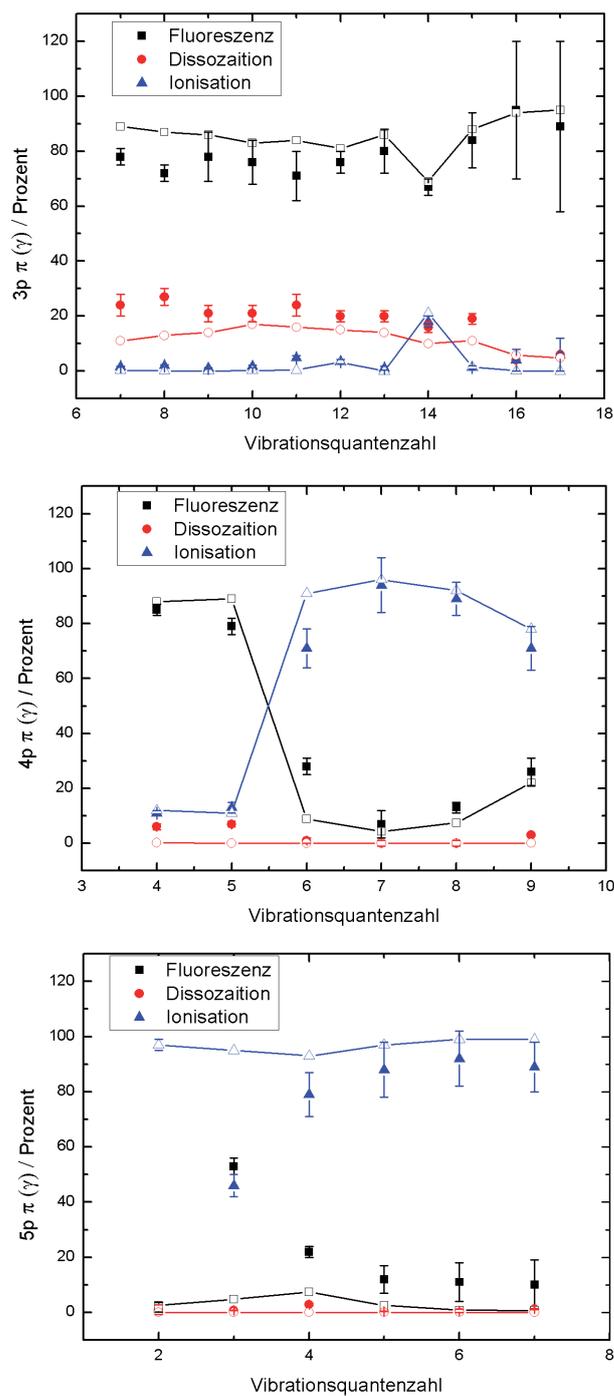


Abb. 5.2: Graphische Darstellung der Fluoreszenz- (schwarz), Dissoziations- (rot) und Ionisationsausbeute (blau) für $Q(1)$ -Übergänge der $3p\pi$ -, $4p\pi$ - und $5p\pi$ -Anregungsniveaus in Abhängigkeit von der Vibrationsquantenzahl. Ausgefüllte Symbole sind die experimentell bestimmten Werte, die leeren Symbole mit der durchgezogenen Linie sind theoretische Werte [GJR10].

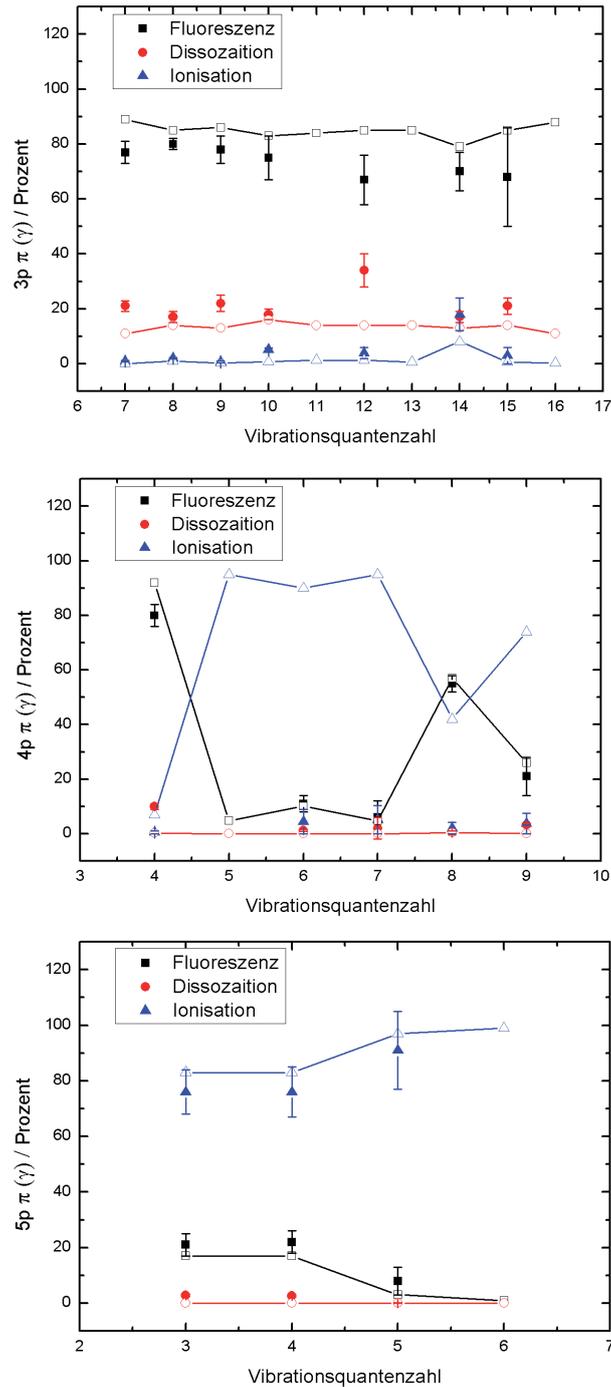


Abb. 5.3: Graphische Darstellung der Fluoreszenz- (schwarz), Dissoziations- (rot) und Ionisationsausbeute (blau) für $Q(2)$ -Übergänge der $3p\pi$ -, $4p\pi$ - und $5p\pi$ -Anregungsniveaus in Abhängigkeit von Vibrationsquantenzahl. Ausgefüllte Symbole sind die experimentell bestimmten Werte, die leeren Symbole mit der durchgezogenen Linie sind theoretische Werte [GJR10].

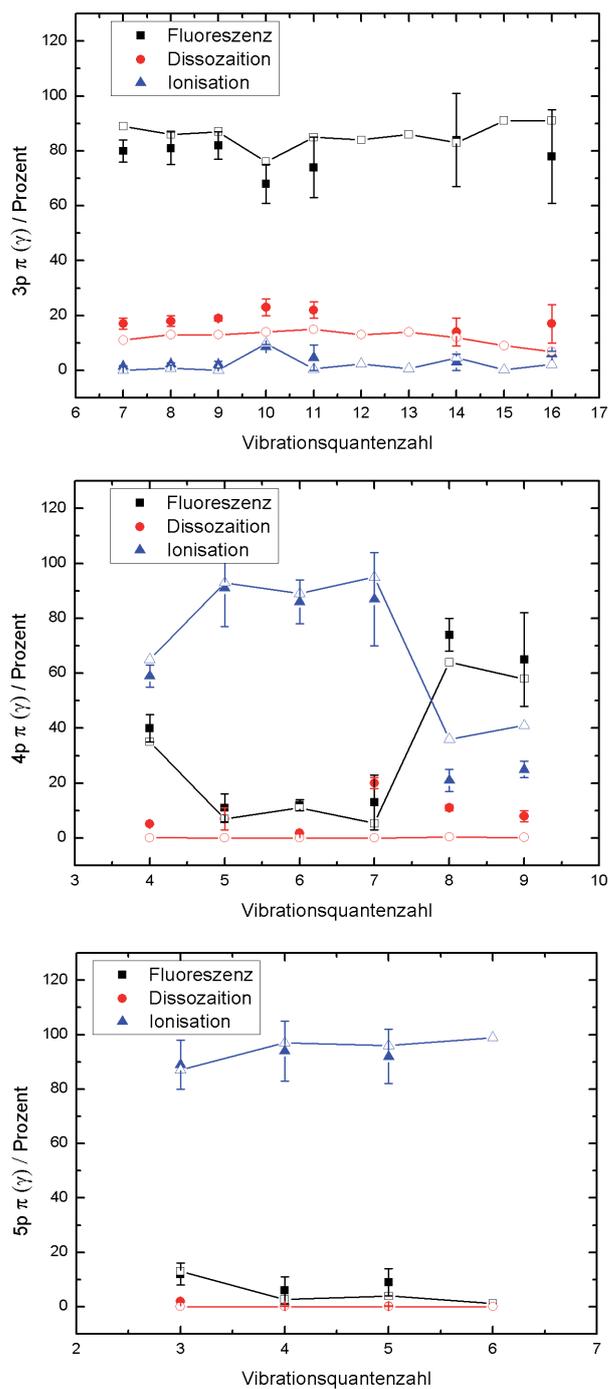


Abb. 5.4: Graphische Darstellung der Fluoreszenz- (schwarz), Dissoziations- (rot) und Ionisationsausbeute (blau) für $Q(3)$ -Übergänge der $3p\pi$ -, $4p\pi$ - und $5p\pi$ -Anregungsniveaus in Abhängigkeit von Vibrationsquantenzahl. Ausgefüllte Symbole sind die experimentell bestimmten Werte, die leeren Symbole mit der durchgezogenen Linie sind theoretische Werte [GJR10].

5.3 Emissionswahrscheinlichkeit

Befindet sich ein Atom oder Molekül in einem elektromagnetischen Strahlungsfeld mit einer spektralen Energiedichte von $\varpi(\nu)$, so kann dieses ein Photon $h \cdot \nu$ aus dem Strahlungsfeld absorbieren. Als Folge geht das Teilchen in einen energetisch höheren Zustand (i) über: $E_i = E_k + h\nu$. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Vorgang ist gegeben durch [Dem03]:

$$W_{ki} = B_{ki} \cdot \varpi(\nu) \quad (5.4)$$

mit k als Zustand niedrigerer Energie, B_{ki} als Einstein-Koeffizient (Proportionalitätsfaktor) der Absorption. Das angeregte Teilchen kann spontan in einen Zustand der niedrigeren Energie übergehen und sendet dabei ein Emissionsphoton. Die Wahrscheinlichkeit dieses Prozesses ist vom äußeren Strahlungsfeld unabhängig und ist durch den Einstein-Koeffizienten der spontanen Emission gegeben.

$$W_{ik}^{spon} = A_{ik} \quad (5.5)$$

Die Fläche Fl_f unter der Emissionslinie ist ein Maß für die Anzahl der emittierten Photonen und kann direkt aus dem Fit der Gauß-Kurve bezogen werden. Befindet sich das Teilchen in einem angeregten Zustand, so kann das Strahlungsfeld es zur Emission eines Photons veranlassen. Dieser Vorgang wird als stimulierte Emission bezeichnet und ist ebenfalls zum Strahlungsfeld proportional:

$$W_{ik} = B_{ik} \cdot \varpi(\nu) \quad (5.6)$$

mit B_{ik} als Einstein-Koeffizient der stimulierten Emission.

Um die Emissionswahrscheinlichkeit einzelner angeregter Niveaus zu bestimmen, wird an dieser Stelle das Absorptionsspektrum verwendet. Der Emissionsquerschnitt kann hier nicht benutzt werden, denn dafür müsste die Fluoreszenz spektral zerlegt mit 3- σ Statistik aufgenommen sein. Angesichts der sehr feinen Schritte der Scans der anregenden Strahlung, wäre die Messung sehr lang und umständlich. Zwischen der Emissionswahrscheinlichkeit und der Fläche unter der Absorptionslinie besteht folgende Beziehung [GJS11]:

$$\int \sigma d\lambda = \frac{\lambda^4}{8\pi c} \cdot A_{ik} \cdot h(J', J'') \cdot n_{J_k} \quad (5.7)$$

mit $h(J', J'')$ als Hönl-London-Faktor, welcher nach [Her98] bestimmt wird und n_{J_k} als Besetzungsdichte des unteren Rotationsniveaus. Bei Zimmertemperatur (300 K) kann die thermische Besetzungsdichte wie folgt berechnet werden [Eng85]:

$$\frac{n_J}{n_0} = (2J + 1)e^{-hc\bar{B}J(J+1)/k_B T} \quad (5.8)$$

mit $\bar{B} = 60,80 \text{ cm}^{-1}$ als Rotationskonstante [Dem03]. Tab. 5.2 präsentiert Werte der thermischen Besetzung der Rotationsniveaus bei Zimmertemperatur für das Wasserstoffmolekül.

| Rotationsniveau J | Besetzungsanzahl | Anteil der Besetzung |
|-------------------|------------------|----------------------|
| 0 | 1 | 26,4 |
| 1 | 1,67649 | 44,2 |
| 2 | 0,87259 | 23,0 |
| 3 | 0,21319 | 5,6 |
| 4 | 0,02673 | 0,7 |
| 5 | 0,00178 | 0,0 |

Tab. 5.2: Rotationsniveaus $J = 0-5$ mit der thermischen Besetzung und dem Anteil der Gesamtbesetzung für das Wasserstoffmolekül.

Abb. 5.5, 5.6 und 5.7 zeigen die experimentell bestimmten und theoretischen Werte [GJR10] der Einstein-Koeffizienten der spontanen Emission für die $Q(N)$ -Linien mit $N = 1, 2, 3$ und Anregungsniveau $3p\pi D$, $4p\pi D'$ und $5p\pi D''$. Die Potentialkurven sind in Kap. 5.2 Abb. 5.1 dargestellt. Erwartungsgemäß sind die Tendenzen in den einzelnen Anregungsniveaus nicht von Rotationsquantenzahlen beeinflusst.

- Für $n = 3$ sinkt der Koeffizient für größere Vibrationsquantenzahlen von über $20 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ bei $v = 8$ ähnlich eines exponentiellen Abfalls auf null bei $v = 16$ ab.
- Bei $n = 4$ zeigt sich in den theoretischen Werten ein Anstieg der Emissions-Koeffizienten für $v = 5$ um 1 bzw. $1,5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$. Dies kann aber nur für $Q(1)$ experimentell bestätigt werden. Die $Q(2)$ -Linie mit $v = 5$ wurde experimentell nicht gemessen und für $Q(3)$ zeigen die Messwerte eine Abweichung von den theoretischen Werten.
- Für $n = 5$ zeigt sich zwischen $v = 2$ und $v = 3$ ein starker Anstieg der Koeffizienten von $4 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ auf $13 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ und danach ein konstanter Abfall zu höheren Vibrationsquantenzahlen. Die theoretischen Werte zeigen eine sehr starke Übereinstimmung zwischen einzelnen $Q(N)$ -Reihen, was durch die experimentell bestimmten Werte bestätigt wird.

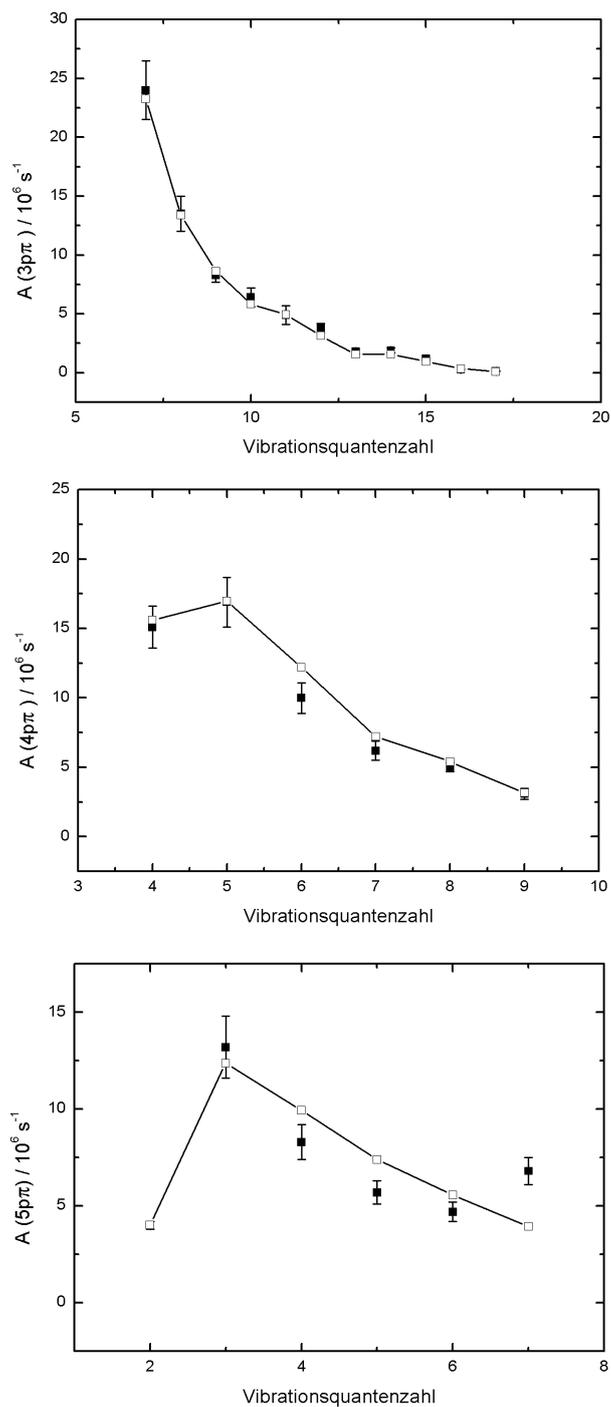


Abb. 5.5: Einstein-Koeffizient der spontanen Emission für $Q(1)$ -Übergänge der $3p\pi$ -, $4p\pi$ - und $5p\pi$ -Anregungsniveaus in Abhängigkeit von der Vibrationsquantenzahl. Ausgefüllte Symbole sind experimentell bestimmte Werte, die leeren Symbole mit der durchgezogenen Linie sind theoretischen Werte [GJR10].

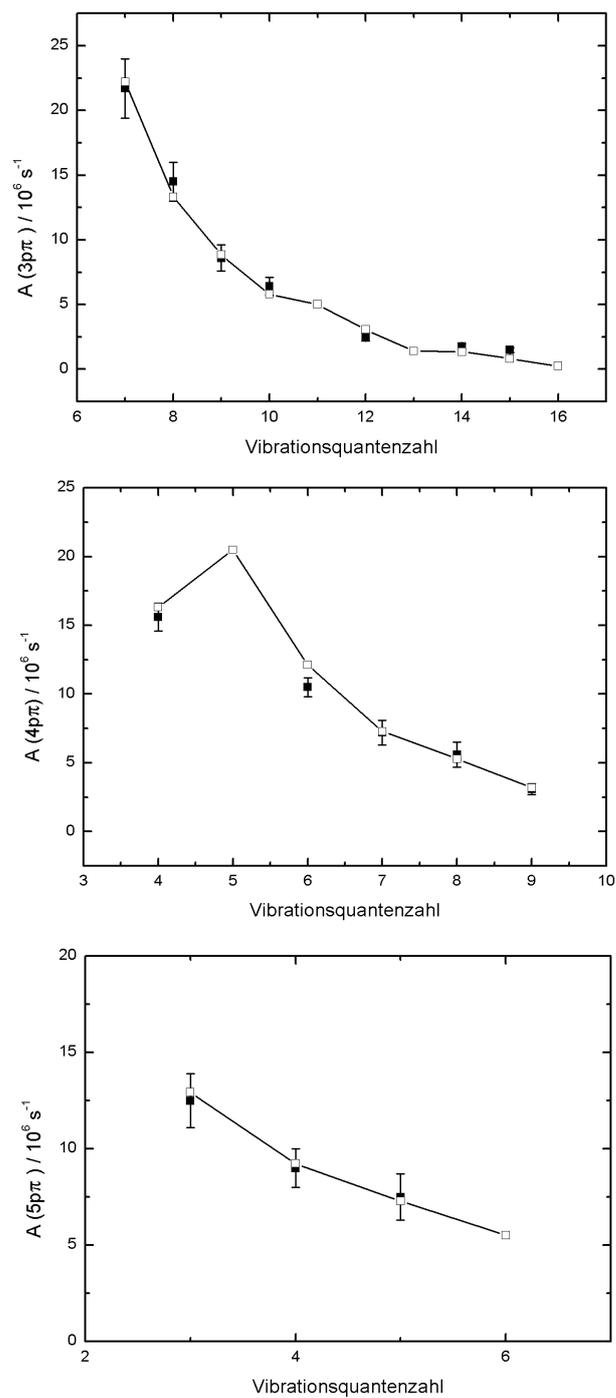


Abb. 5.6: Einstein-Koeffizient der spontanen Emission für $Q(2)$ -Übergänge der $3p\pi$ -, $4p\pi$ - und $5p\pi$ -Anregungsniveaus in Abhängigkeit von der Vibrationsquantenzahl. Ausgefüllte Symbole sind experimentell bestimmte Werte, die leeren Symbole mit der durchgezogenen Linie sind theoretischen Werte [GJR10].

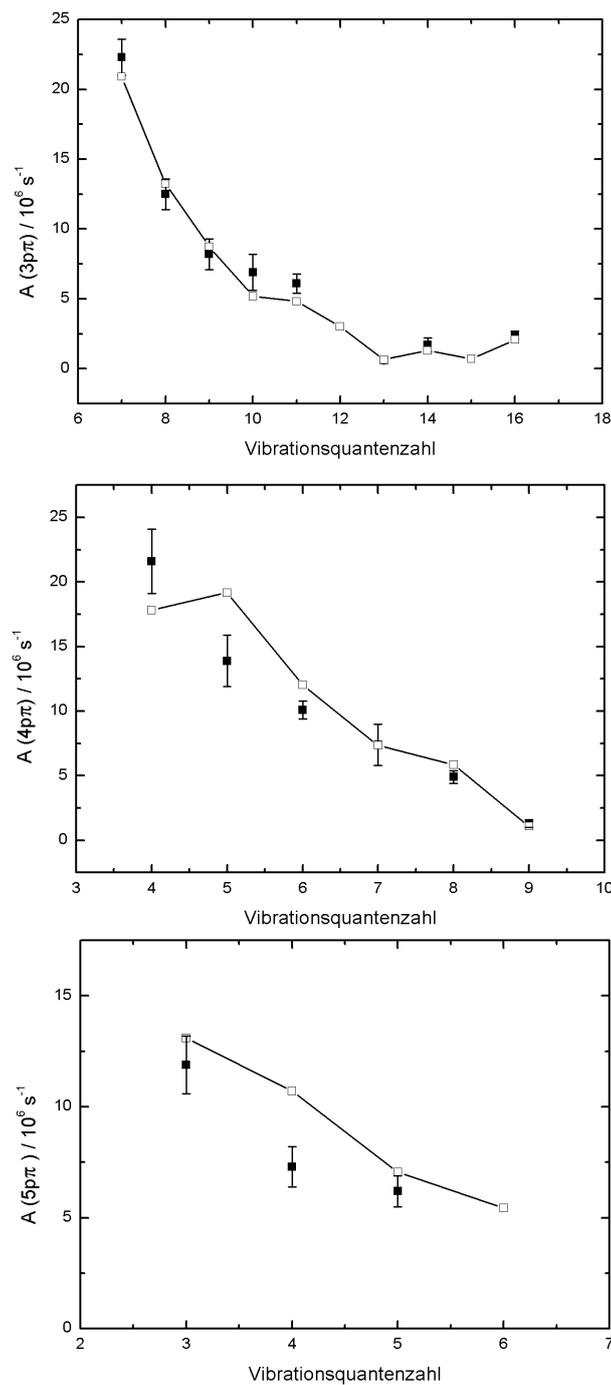


Abb. 5.7: Einstein-Koeffizient der spontanen Emission für $Q(3)$ -Übergänge der $3p\pi$ -, $4p\pi$ - und $5p\pi$ -Anregungsniveaus in Abhängigkeit von der Vibrationsquantenzahl. Ausgefüllte Symbole sind experimentell bestimmte Werte, die leeren Symbole mit der durchgezogenen Linie sind theoretischen Werte [GJR10].

In allen gezeigten Spektren zeigt sich eine Tendenz des Absinkens des Einstein-Koeffizienten der spontanen Emission mit größer werdenden Vibrationsquantenzahlen. Diese abfallende Tendenz ist auf die verminderte Besetzungswahrscheinlichkeit der einzelnen Vibrationsniveaus zurückzuführen und wird von der Dominanz des Zerfallskanals kaum beeinflusst. Dennoch gibt es Ausnahmen, so präsentiert sich für $4p\pi D'$ mit Vibrationsquantenzahl $v = 4$ ein starker Abfall der theoretischen Emissionswahrscheinlichkeit. Dies kann jedoch nicht immer durch die experimentellen Werte bestätigt werden. Zusätzlich zerfällt $5p\pi D''$ mit $v = 2$ $Q(1)$ -Übergang vollständig über einen sehr kurzlebigen Ionisationsprozess. Für die molekulare Fluoreszenz ist kein Zeitrahmen gegeben, der diesen Vorgang erlaubt.

6 Auswertung der Daten der Photon-Photon-Koinzidenzapparatur

6.1 Off-Axis-Spiegel

Die Grundidee des Aufbaus ist die Verwendung von zwei Off-Axis Parabolspiegeln, die das im Fokus abgestrahlte Licht parallelisieren und auf die Detektoren projizieren. Es handelt sich dabei um zwei baugleiche Spiegel mit einer Fokuslänge von 19,1 mm. Diese Spiegel sind Ausschnitte aus vollen Parabolspiegeln (Abb. 6.1 a)). Der Winkel α ist in Bezug zur Achse festgelegt, welche durch den Fokuspunkt und den Scheitelpunkt des vollen Parabolspiegels definiert wird. In Abb. 6.1 b) wird der optische Strahlengang schematisch dargestellt. Es ist zu beachten, dass die horizon-

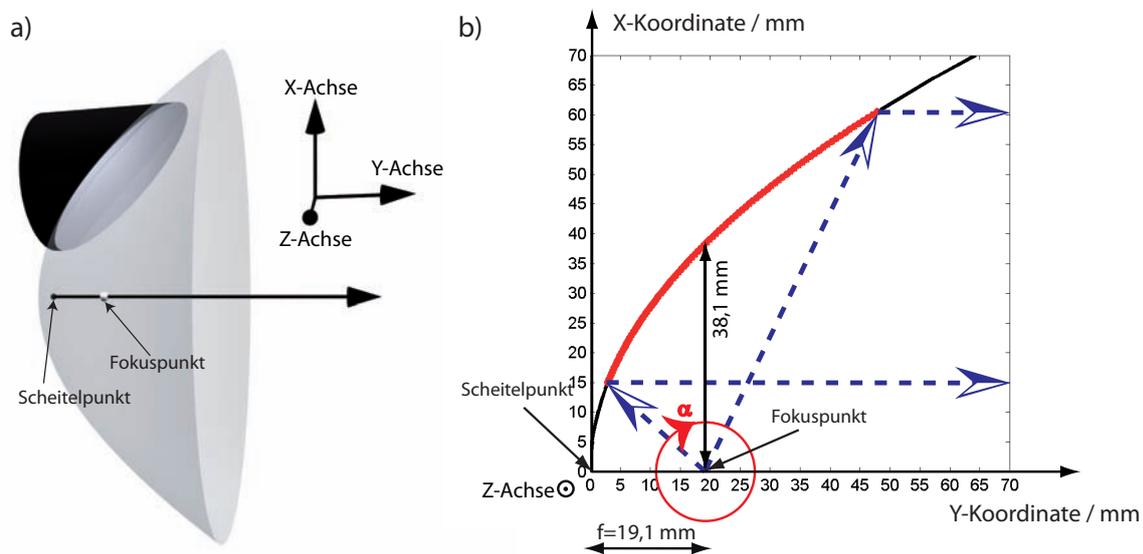


Abb. 6.1: Voller Parabolspiegel und der verwendete Off-Axis-Spiegel.

tale Achse mit Y und die vertikale mit X bezeichnet wurden. Diese Zuordnung ist sehr nützlich für die weiteren Auswerteschritte. Der Abstand zwischen dem Fokus und der Spiegeloberfläche beträgt dabei 38,1 mm bei einem Winkel von 90° . Die Projektion ist kreisförmig und hat in diesem Fall einen Durchmesser von 44,5 mm. Die Beschreibung der Auswerteschritte erfolgt nur für einen Spiegel, da das System punktsymmetrisch zum Fokus aufgebaut ist.

6.2 Projektion

Die Projektion eines vollen, rotationssymmetrischen Parabolspiegels ist ein Kreis, in dem die emittierte Strahlung einer Punktlichtquelle im Fokus für einen Raumwinkelbereich $> 2\pi$ abgebildet ist. Festgelegte, konstante Winkelintervalle von z.B. 10° , ergeben konzentrische Kreise, deren Radien nach außen hin nichtlinear zunehmen (Abb. 6.2). Der rot eingezeichnete Kreis entspricht $\alpha = 90^\circ$. Der hier verwendete Off-Axis-Spiegel ist allerdings ein Ausschnitt, welcher sich an der oberen Flanke eines vollen Parabolspiegels befindet. Die Mitte des Ausschnitts ist dabei um 38,1 mm

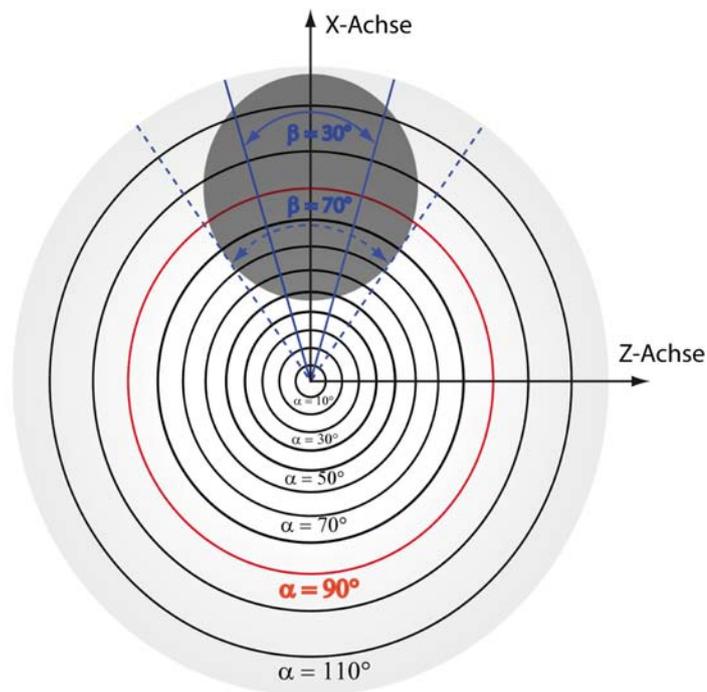


Abb. 6.2: Schematische Darstellung der Abbildung für einen vollen Parabolspiegel. Der dunkel abgeschattierte Kreisbereich entspricht dem Abdeckungsbereich des verwendeten Off-Axis-Parabolspiegels.

auf der Ordinatenachse in den positiven Bereich verschoben. Die konstanten Winkelbereiche erscheinen bei der Kreisprojektion des Off-Axis-Spiegels als Kreissegmente. Der in dieser Arbeit verwendete Spiegel deckt einen Winkelbereich α von 50° bis 115° ab. Der zweite Winkel β verläuft senkrecht zur Querschnittsebene, die in der Abb. 6.1 b) dargestellt ist. Der Öffnungswinkel β wurde auf 30° begrenzt, um im Winkelbereich α von 50° bis 110° arbeiten zu können (siehe Abb. 6.3). Das Licht, welches sich im Fokus des Spiegels befindet, wird auf eine Ebene (Detektor oder Streuscheibe) abgebildet. Den einzelnen Punkten in der Abbildung werden die Z-Werte zugeordnet, wobei der Ursprung der Achse sich in der Mitte befindet. Der Ursprung der X-Achse wird hingegen auf der vertikalen Achse um $38,1\text{ mm}$ in die negative Richtung verschoben, entsprechend des vorher präsentierten Systems.

Der Winkel β wird während der gesamten Auswertung konstant gehalten. Die Intensität der einzelnen Projektionspunkte wird für α -Winkel zwischen 50° und 110° in 5° -Schritten ausgewertet. Dabei wurde eine Auflösung von 5° festgelegt, d.h. ein Intervall zwischen $77,5^\circ$ und $82,5^\circ$ entspricht der Intensität bei 80° . Der Winkel α kann bei der Kreisprojektion als ein Radius R angegeben werden. Um die Abhängigkeit der Position der einzelnen Punkte vom Winkel α zu bestimmen, wird die mathematische Beschreibung des Parabolspiegels durch die Gleichung einer Parabel benutzt:

$$k(x) = ax^2 \quad (6.1)$$

mit $a = 1/(4f)$, dabei ist f die Fokallänge. Zusätzlich werden Winkel γ_1 und γ_2 definiert, siehe Abb. 6.3. Zwischen den beiden Winkel und der $k(x)$ -Funktion besteht folgende Beziehung:

$$\tan(\gamma_1) = \frac{f - k(x)}{x(\gamma_1)} = \frac{f - ax(\gamma_1)^2}{x(\gamma_1)} \quad (6.2)$$

$$\tan(\gamma_2) = \frac{k(x) - f}{x(\gamma_2)} = \frac{ax(\gamma_2)^2 - f}{x(\gamma_2)} \quad (6.3)$$

Indem die beiden Gleichungen nach $x(\gamma_1)$ bzw. $x(\gamma_2)$ aufgelöst werden, ergeben sich folgende Formel:

$$x(\gamma_1) = \frac{-\tan(\gamma_1) + \sqrt{(\tan(\gamma_1))^2 + 4af}}{2a} \quad (6.4)$$

$$x(\gamma_2) = \frac{\tan(\gamma_2) + \sqrt{(\tan(\gamma_2))^2 + 4af}}{2a} \quad (6.5)$$

Die Gleichungen (6.4) und (6.5) unterscheiden sich nur in den Vorzeichen von $\gamma_{1/2}$. Der Winkel α kann wie folgt berechnet werden:

$$\alpha = 90^\circ - \gamma_1 \text{ bzw. } 90^\circ - \gamma_2 \text{ mit } \gamma_1 = [0^\circ \dots 40^\circ], \gamma_2 = [0^\circ \dots -20^\circ] \quad (6.6)$$

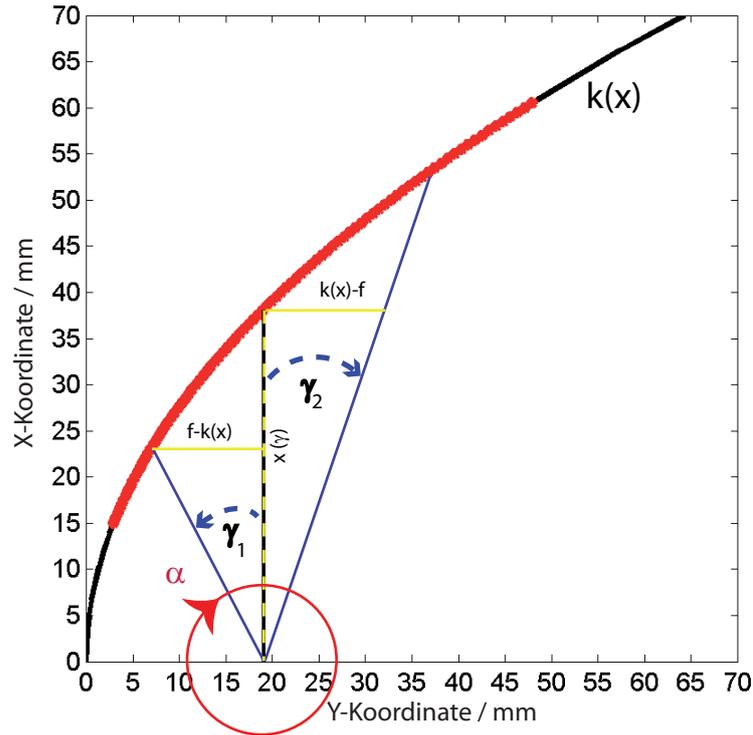


Abb. 6.3: Querschnitt des Off-Axis-Spiegels und die zusätzlichen Winkel γ_1 und γ_2 .

Der Winkel $\alpha = 90^\circ$ ist zugleich $\gamma_{1,2} = 0^\circ$ und hat einen Radiuswert von 38,1 mm.

6.3 Lichttechnische Größen

Liegt eine strahlende Lichtquelle vor, so können für diese zwei raumwinkelabhängige Größen definiert werden:

$$\text{Strahlstärke } I_e = \frac{d\Phi}{d\Omega} \quad (6.7)$$

$$\text{Strahldichte } L_e = \frac{d^2\Phi_2}{\cos(\theta)d\Omega dA} \quad (6.8)$$

$d\Phi$ ist die Strahlungsleistung, $d\Omega$ ist der Raumwinkel, θ ist der Betrachtungswinkel, gemessen in Bezug zur Flächennormalen, und dA ist die Fläche, durch die die Strahlung hindurchgeht. Der Raumwinkel wird in Sr = Steradian gemessen und ist für eine komplette Kugel mit 4π Sr definiert. An diese Stelle werden zwei unterschiedliche Lichtquellen betrachtet. Bei einer **isotropen Lichtquelle** handelt es

sich um einen homogenen sphärischen Strahler, dessen Strahlstärke nicht von der Betrachtungsrichtung abhängt und daher konstant ist. Ein **Lambertscher Strahler** ist eine Lichtquelle, deren Strahlstärke mit flacher werdendem Abstrahlwinkel abnimmt. Die Strahldichte hingegen ist weiterhin konstant [KF88].

6.4 Simulation

Die Projektion eines Off-Axis-Spiegels wird nach der Raytracing-Methode [Jän10] simuliert. Die einzelnen Punkte werden durch Z- und X-Werte beschrieben. Der Ursprung beider Achsen befindet sich in der Mitte der simulierten Projektion. Die Häufigkeit des Auftretens der einzelnen Punkte ist zur Intensität proportional. Der Datensatz wird vom Matlab-Programm eingelesen und in der Form einer zweidimensionalen Matrix gespeichert. Die Zeilen- und Reihenwerte entsprechen den Koordinaten bei der Darstellung des 2D-Bildes und der eingetragene Wert der Intensität. Die Abb. 6.4 a) zeigt einen Ausschnitt aus der Matrix, die dann in Form einer Falschfarbendarstellung präsentiert wird (Abb. 6.4 b)). Die einzelnen Punkte der

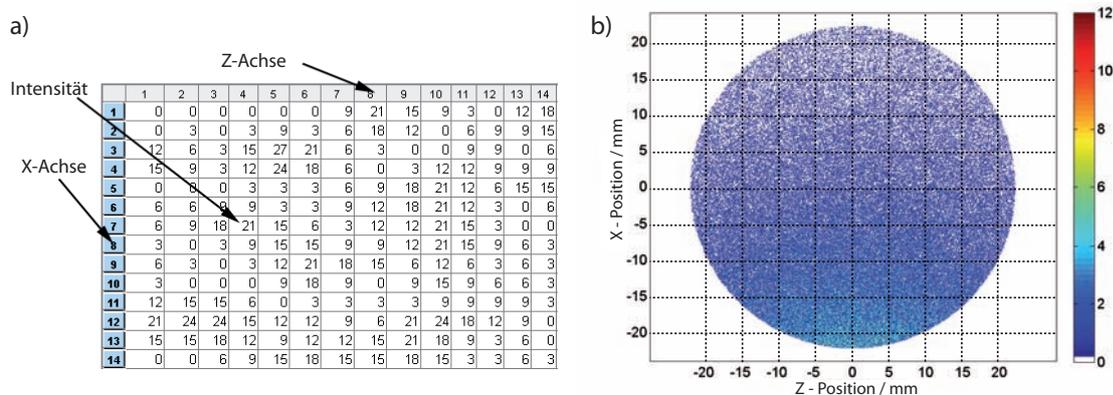


Abb. 6.4: a) Die 2-D Matrix, die die Darstellung der simulierten Werte ermöglicht, b) Falschfarbendarstellung der simulierten Abbildung eines Off-Axis-Parabolspiegels.

Projektion liegen im kartesischen Koordinatensystem als Z- und X-Werte vor. Entsprechend der im Kapitel 6.2 beschriebenen Vorgehensweise werden die X-Werte um 38,1 mm in den positiven Bereich verschoben. Um die Auswertung zu vereinfachen, wird der Radius R nach der Formel: $R = \sqrt{Z^2 + X^2}$ jedes einzelnen Punktes der Abbildungsmatrix bestimmt. Der Winkel β lässt sich aus der Umkehrfunktion

ebenfalls für jeden einzelnen Punkt wie folgt berechnen: $\beta = \text{atan}(Z/X)$. Die vorher definierten Winkelintervalle von $\alpha = 47,5^\circ$ bis $112,5^\circ$ in 5° Schritten geben die Grenzen für R vor, β ist weiterhin konstant und liegt bei 30° . Die Intensitätsverteilung der ausgewerteten Daten der Simulation ist in der Polarkoordinatendarstellung (Abb. 6.5) zu sehen. Die Abhängigkeit der Intensität vom Winkel ist in dieser Abbildung für drei verschiedene Asymmetrieparameter $\beta_2 = 2, 0, -1$ dargestellt. Die offenen Symbole repräsentieren simulierte Werte, gestrichelte Linien sind aus der folgenden Gleichung berechnet worden:

$$\frac{dI}{d\Omega} \propto 1 + \beta_2 \left(\frac{3\cos^2(\alpha) - 1}{2} \right) \quad (6.9)$$

Die simulierten Werte sind nicht normiert und entsprechen der willkürlich ausgewählten Anzahl an berechneten Datenpunkten zwischen 100000 und 158000. Die Intensität der einzelnen theoretischen Verläufe wurde an die simulierte Intensität angepasst. Eine isotrope Lichtquelle besitzt den Asymmetrieparameter von $\beta_2 = 0$.

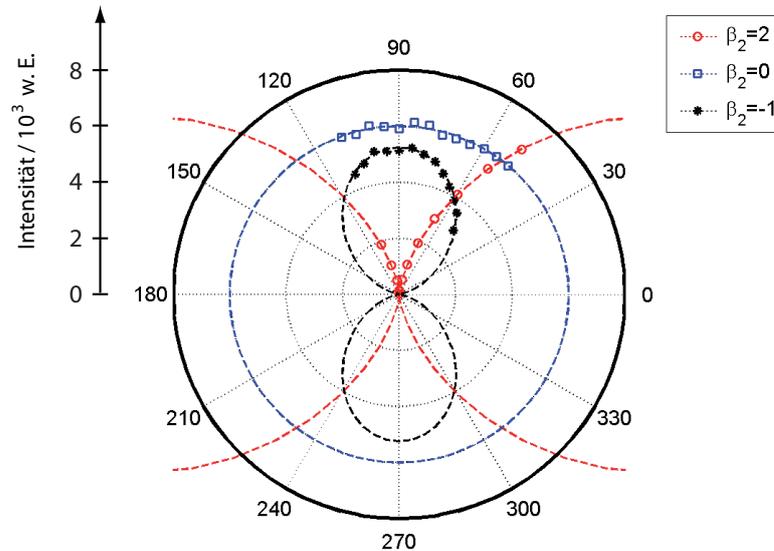


Abb. 6.5: Polarkoordinatendarstellung der Winkelverteilung der Strahlstärke für drei verschiedene Asymmetrieparameter $\beta_2 = 2, 0, -1$. Die offenen Symbole sind Werte aus der Simulation, die gestrichelten Linien sind theoretisch berechnet.

6.5 Laborexperiment

Um eine Winkelverteilung im Fokuspunkt im Labor simulieren zu können, wird ein Tiefenreflektor Spektralon verwendet. Es handelt sich um ein thermoplastisches Harz, welches die Strahlung im sichtbaren Spektralbereich reflektiert. Seine Strahldichte ist entsprechend dem Lambertschen Strahler isotrop. Eine Punktlichtquelle kann simuliert werden, indem ca. 2 mm eines 1 cm langen Kegels aus Spektralon in einen Laserstrahl gehalten wird. Die reflektierte Strahlung wird vom Spiegel auf eine Rückprojektionsscheibe abgebildet und mit einer handelsüblichen Digitalkamera POWER SHOT A 400 abfotografiert. Das Fotobild ist im JPG-Bildformat gespeichert und beinhaltet drei Farbebenen: rot, grün und blau. Das Bild wird im Matlab-Programm eingelesen und anschließend die drei Farbebenen aufsummiert. Die Projektion ist in Form einer zweidimensionalen Matrix gespeichert, die als ein Falschfarbenbild (Abb. 6.6) dargestellt wird. Die Matrixwerte werden auf die mm-Größe skaliert. Durch den verwendeten Spiegel ist der Projektionskreis auf 44,5 mm festgelegt, somit kann der Skalierungsfaktor bestimmt werden. Danach wird entsprechend der im Kapitel 6.2 beschriebenen Vorgehensweise ausgewertet. Messwerte, welche

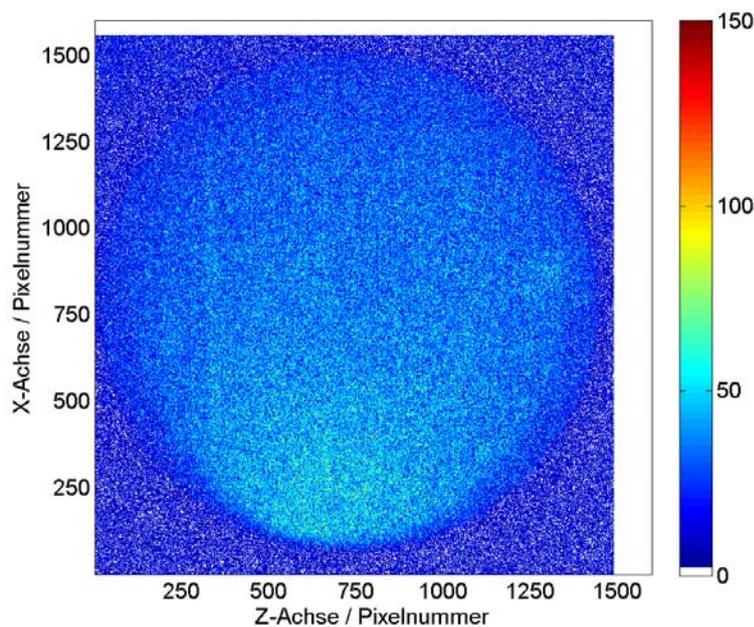


Abb. 6.6: Abfotografierte Abbildung in Pixeldarstellung.

die Abbildungsmatrix beinhaltet, liegen nach der Skalierung und Verschiebung um 38,1 mm weiterhin im kartesischen mm-Koordinatensystem als Z- und X-Werte vor. Anschließend werden Radius R und Winkel β für jeden Messpunkt bestimmt. Ausgehend von vordefinierten Winkelintervallen $\Delta\alpha$ sind die Grenzwerte für R festgelegt,

dabei ist β weiterhin 30° . Das Spektralon ist ein Lambertstrahler, daher zeigt erst seine Strahldichte ein isotropes Verhalten. Entsprechend der Gleichung (6.8) werden die Messwerte durch $\cos(\theta)$ und dA geteilt. Die Beziehung $\theta = \alpha/2$ ist aus der Querschnittsgeometrie des Spiegels zu erkennen. Abb. 6.7 zeigt die Winkelverteilung der Strahldichte der gemessenen Werte in Polarkoordinatendarstellung. Offene Kreise sind dabei die gemessenen Werte, die gestrichelte Linie ist der aus den Werten berechnete arithmetische Mittelwert. Dieses System an sich scheint äußerst empfindlich zu sein: minimale Veränderungen der Position des Kreuzpunktes zwischen Spektralon und Laser und Position des Fotoapparats in Bezug zur Rückprojektionsscheibe verursachen starke Abweichungen der Messergebnisse. Eine nahezu isotrope Verteilung der Strahldichte bekommt vor allem bei kleineren α -Winkeln starke Verzerrungen.

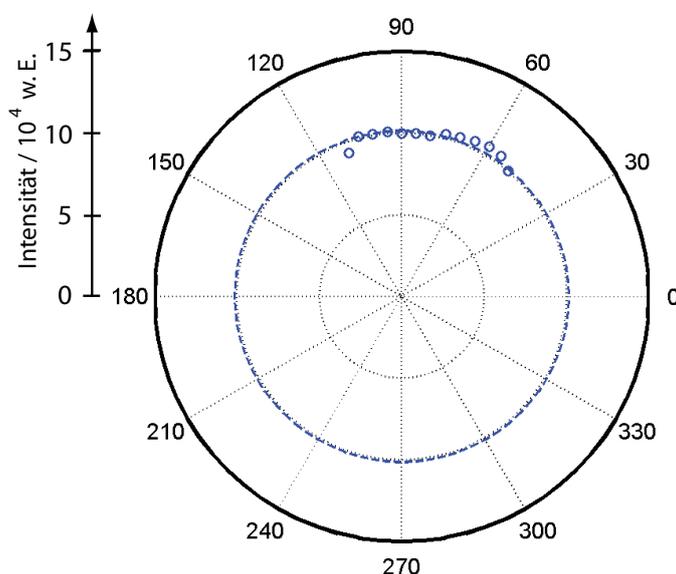


Abb. 6.7: Polarkoordinatendarstellung der Strahldichte der Messwerte in 5° Auflösung. Offene Kreise sind gemessene Werte, die gestrichelte Linie ist der arithmetische Mittelwert.

6.6 Reflektion

Eine Abweichung unter 5% von einer isotropen Verteilung könnte durchaus auch physikalische Gründe haben. Der Reflektionskoeffizient einer Strahlung an den Grenzo-

berflächen zweier Medien hängt von deren Brechungsindizes und dem Einfallswinkel gegenüber der Oberflächennormalen ab. Polarisation der einfallenden Strahlung im Bezug zur Einfallsebene kann den Koeffizienten stark beeinflussen. Der Brechungsindex selbst ist zudem von der Wellenlänge des Lichtes abhängig. Das Laborexperiment wurde mit einem handelsüblichen HeNe-Laser durchgeführt und die Wellenlänge als $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ angenommen. Der Reflektionskoeffizient kann aus den Fresnelschen Formel berechnet werden:

$$R_s = \left[\frac{n_1 \cos(\theta) - n_2 \sqrt{1 - \left(\frac{n_1}{n_2} \sin(\theta)\right)^2}}{n_1 \cos(\theta) + n_2 \sqrt{1 - \left(\frac{n_1}{n_2} \sin(\theta)\right)^2}} \right]^2 \quad (6.10)$$

$$R_p = \left[\frac{n_1 \sqrt{1 - \left(\frac{n_1}{n_2} \sin(\theta)\right)^2} - n_2 \cos(\theta)}{n_1 \sqrt{1 - \left(\frac{n_1}{n_2} \sin(\theta)\right)^2} + n_2 \cos(\theta)} \right]^2 \quad (6.11)$$

$$R_u = \frac{1}{2} R_s + \frac{1}{2} R_p \quad (6.12)$$

Die Indizes s bzw. p beschreiben das linear polarisierte Licht, welches senkrecht bzw. parallel zur Einfallsebene der Oberfläche ist. Der Index u steht für das unpolarisierte Licht. Der Winkel θ ist in Bezug zur Spiegelnormalen definiert und entspricht bei den verwendeten Off-Axis-Spiegeln dem halben Winkel α . n_1 und n_2 sind die Brechungsindizes der am Übergang beteiligten Medien. Beim vorliegenden System ergeben sich folgende Übergänge der reflektierten Strahlung: Luft zu MgF_2 , MgF_2 zu Aluminium, Aluminium zu MgF_2 und MgF_2 zu Luft. Für vorliegende Medien wurden folgende Brechungsindizes verwendet: $n_L = 1$ (Vakuum-Brechungsindex), $n_{\text{MgF}_2} = 1,38876$ und $n_{\text{Al}} = 1,44819 + i \cdot 7,53669$ [Ref11]. Abb. 6.8 zeigt Reflektionskoeffizienten abhängig vom Einfallswinkel θ für die oben beschriebenen Übergänge. Unterschiedliche Farben markieren die Werte für s-, p- und unpolarisiertes Licht. Da das α in einem Bereich zwischen 50° und 110° liegt, ist für die Off-Axis-Spiegel ein wichtiger Bereich $\theta = 25^\circ - 55^\circ$. Alle Koeffizienten zeigen in diesem Bereich keine großen Schwankungen.

Der Reflektionskoeffizient bei den Übergängen MgF_2 -Luft und Luft- MgF_2 ist maximal $0,1$. Als Abdeckungsschicht gegen die Oxidation des Aluminiums scheint MgF_2 gut geeignet zu sein, da seine Transmission bei mindestens 90% liegt. Abb. 6.9 zeigt den Reflektionskoeffizienten abhängig vom Einfallswinkel θ für den kompletten Spiegel. Die Abweichung der Reflektionskoeffizienten für den Winkelbereich $\theta = 25^\circ - 55^\circ$ ist: $\Delta R_s = 7\%$, $\Delta R_p = 5\%$ und $\Delta R_u = 1\%$.

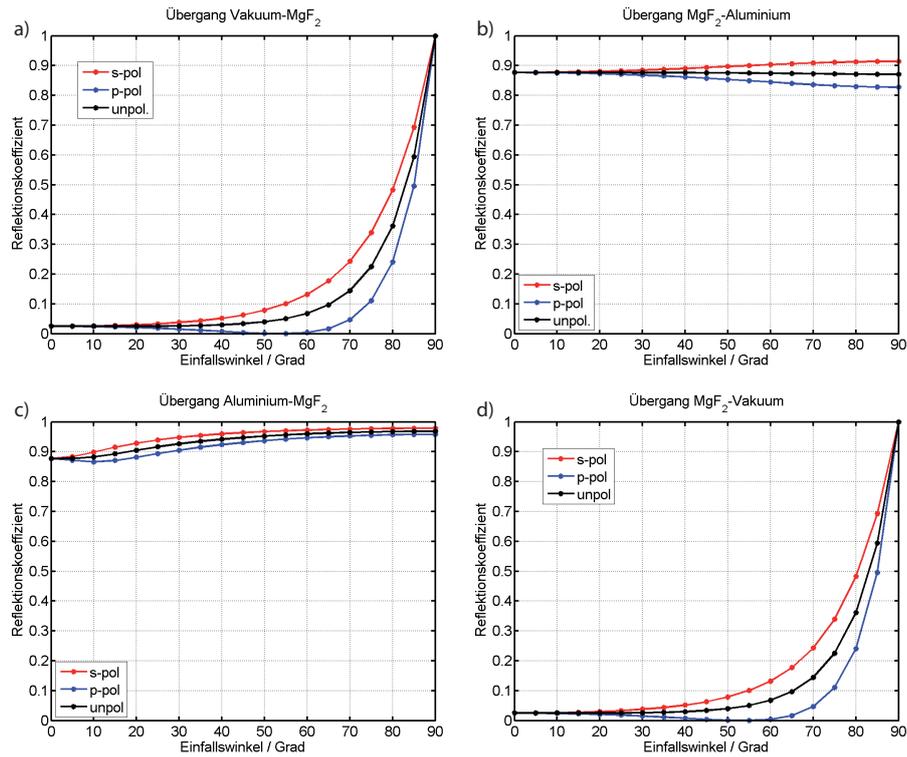


Abb. 6.8: Reflektionskoeffizient in Abhängigkeit vom Einfallswinkel θ für die Übergänge: a) Luft-MgF₂, b) MgF₂-Aluminium, c) Aluminium-MgF₂ und d) MgF₂-Luft. Die unterschiedlichen Farben markieren die Werte für (rot) s-, (blau) p- und (schwarz) unpolarisiertes Licht.

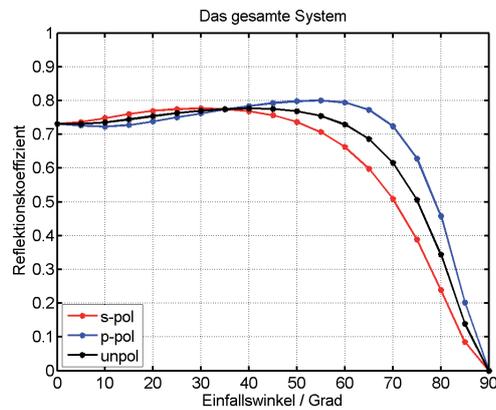


Abb. 6.9: Reflektionskoeffizient in Abhängigkeit vom Einfallswinkel θ für ein Spiegel. Die unterschiedlichen Farben markieren die Werte für (rot) s-, (blau) p- und (schwarz) unpolarisiertes Licht.

7 Ergebnisse und Diskussion der Photon-Photon-Koinzidenzmessungen

7.1 Messdaten

Die Aufnahme der Daten erfolgte während zweier Messzeiten. In der Zeit dazwischen wurde die Messapparatur und Aufnahmeelektronik weiterentwickelt und verbessert. So war die im Kap. 3.3 beschriebene innere Zelle bei der ersten Messzeit nicht eingebaut. Zudem konnte das Photodiodensignal und die Spiegelstromstärke (Kap. 4.1) während der ersten Messzeit nicht elektronisch erfasst werden. Auf die einzelnen Unterschiede wird dann explizit bei den entsprechenden Auswerteschritten hingewiesen. Die mit Hilfe des Messprogramms aufgenommenen Daten werden zur Auswertung mit verschiedenen Matlab-Tools bearbeitet. Jede Dateizeile beinhaltet eine Laufnummer, sowie Zeit- und Positionsinformationen beider Detektoren. Wurde innerhalb von 800 ns nur bei einem der beiden Detektoren ein Photon nachgewiesen, so sind die Werte für den anderen Detektor mit Nullen gefüllt. Stehen an jeder Stelle der Zeile Zahlen, so wurden zwei Photonen in Koinzidenz gemessen. Die Zahlen sind Vielfache von 50 ps, was zugleich die Auflösung des Messsystems darstellt. Die aufgenommenen Daten liefern folgende Informationen: die Lebensdauer des angeregten Zustandes (gemessen für einzelne Photonen), zeitlicher Abstand zwischen dem ersten und zweiten Photon, Position auf der Detektoroberfläche der einzelnen Photonen und in Koinzidenz gemessene Photonen. Aus der Position kann, entsprechend der in Kap. 6.2 beschriebenen Vorgehensweise, die Winkelverteilung rückwirkend bestimmt werden. Für jede in der Messung eingestellte Anregungsenergie gibt es mehrere Dateien, die die gesammelten Informationen beinhalten. Je nach dem um welche Fragestellung es sich dabei handelt, werden die Daten vorausgewertet und für die entsprechende Energie in eine Zwischendatei geschrieben. Die Daten wurden für folgende Anregungsenergien aufgenommen: 25 eV, 32 eV, 33,5 eV, 36 eV, 40 eV und 45 eV. Zudem wurde die Polarisationsrichtung der Anregungsstrahlung um 90°

gedreht und die Photonen unter 0° bzw. 180° zur Polarisationsrichtung bei 25 eV und 33,5 eV gemessen. Entsprechend [OMK04] wird bei der Anregungsenergie von 33,5 eV ein Maximum der in Koinzidenz gemessenen Photonen erwartet. Die Auswertung der Daten für einzelne Photonen erfolgt für beide Detektoren simultan, zur Vereinfachung wird der Detektor bei 90° mit D90 und bei 270° mit D270 bezeichnet.

7.2 Lebensdauer

Bei der Betrachtung der Lebensdauer der einzeln nachgewiesenen Photonen ist die Positionsinformation unerheblich. Die Lebensdauer des 2p-Zustandes des Wasserstoffatoms ist bekannt (1,6 ns, [GKW04]) und der 2s-Zustand ist metastabil und geht erst durch Stöße (Quenching) in den 2p-Zustand über. Daher steht vor allem die Charakterisierung der Messapparatur im Vordergrund. Abb. 7.1 zeigt den zeit-

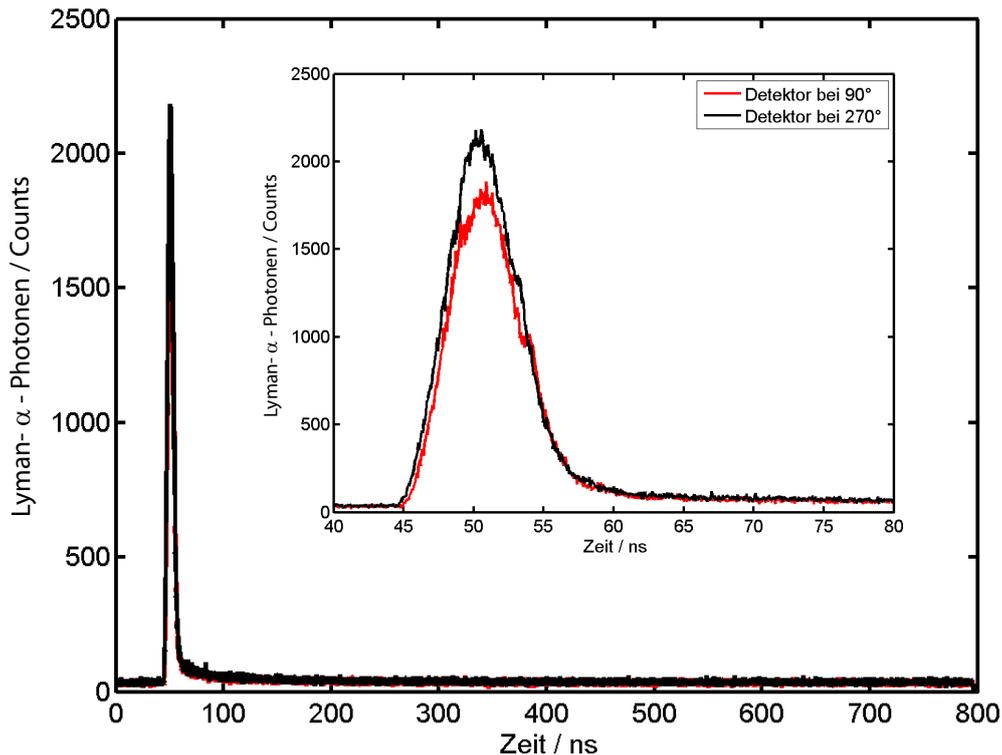


Abb. 7.1: Große Abb.: der zeitliche Verlauf der Lyman- α -Emission auf beiden Detektoren (D90 und D270) nach einer Anregung mit 33,5 eV im Bereich von 0-800 nm. Kleine Abb.: im Bereich von 40-80 nm.

lichen Verlauf der Lyman- α -Emission aufgenommen von beiden Detektoren nach der Anregung mit 33,5 eV. Es fällt auf, dass die Intensität erst ab 45 ns ansteigt. Die Signale werden in Bezug zum Bunchmarker gemessen, welcher nur eine konstante Phase zum Anregungssignal besitzt, aber nicht zum exakten Zeitpunkt der Anregung gesendet wird, dies erzeugt den Versatz. Wird das Maximum der beiden zeitlichen Verläufe der Fluoreszenzemission aufeinander normiert, so zeigen diese nahezu gleichen Verlauf. D90 misst im Maximum 13% weniger Ereignisse als D270. Das Untergrundrauschen ist ebenfalls geringer. Der Untergrund ist eine Summe aus dem statistischen Rauschen des jeweiligen Detektors und der Lyman- α -Photonen, welche nach dem Übergang von 2s- zu 2p-Zustand emittiert werden. Im Folgenden werden diese Photonen als 2s-Lyman- α bezeichnet, dies ist eine nicht ganz korrekte, aber durchaus nützliche Benennung.

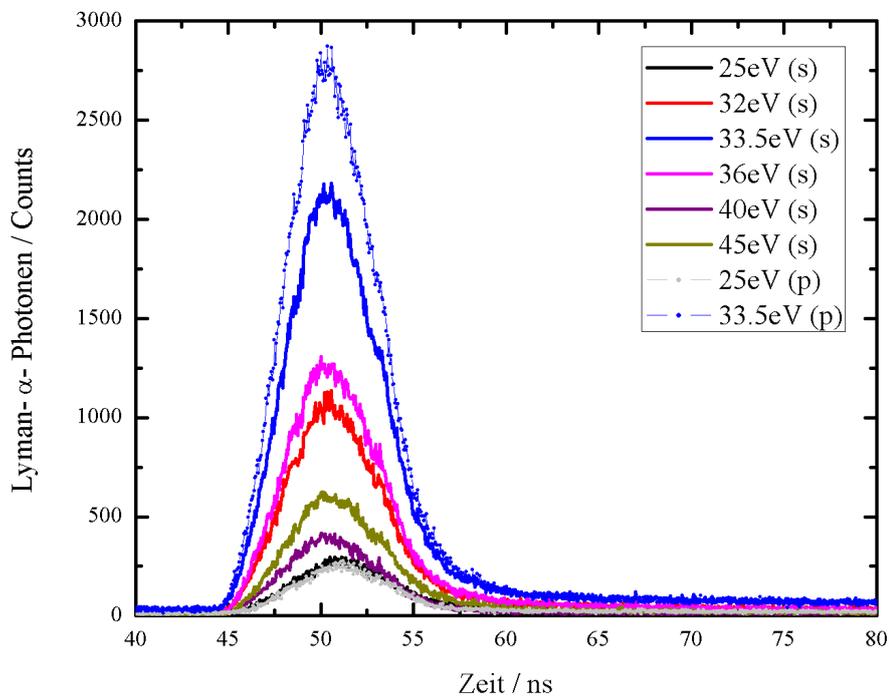


Abb. 7.2: Untereinander nicht normierten zeitliche Verläufe der Lyman- α -Emission der angeregten Wasserstoffatome aufgenommen vom Detektor D90 bei unterschiedlichen Anregungsenergien. Linien: Anregung mit horizontal polarisierter Strahlung (s), Linien mit Punkten: Anregung mit vertikal polarisierter Strahlung (p).

Abb. 7.2 zeigt zeitliche Verläufe der Lyman- α -Emission bei unterschiedlichen Anregungsenergien, gemessen an D90 für horizontale bzw. vertikale Polarisation der Anregungsstrahlung. Die Emission wird entsprechend senkrecht bzw. parallel zur Polarisationsrichtung detektiert. Die Spektren sind untereinander nicht normiert.

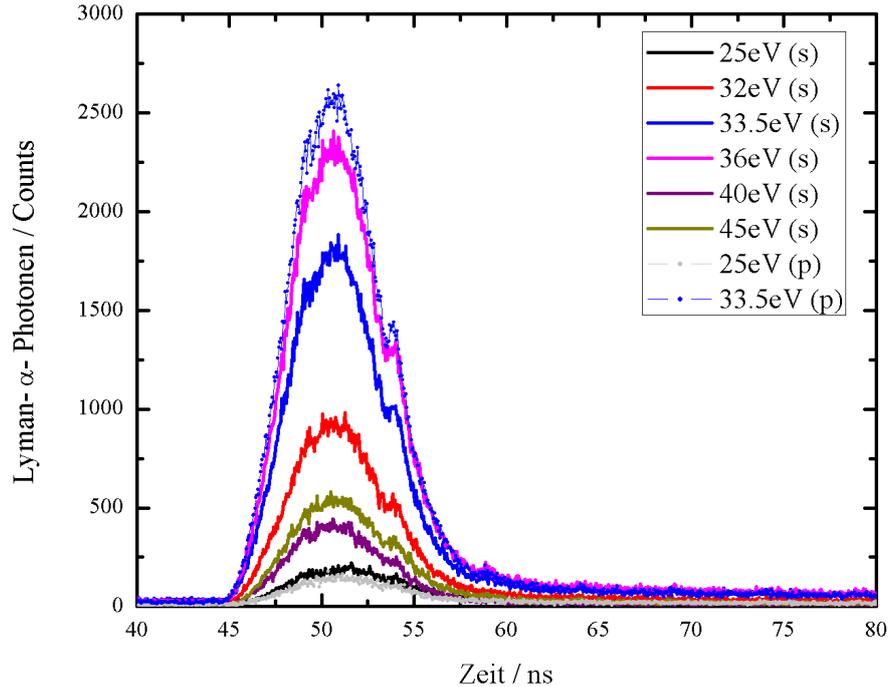


Abb. 7.3: Untereinander nicht normierten zeitliche Verläufe der Lyman- α -Emission der angeregten Wasserstoffatome aufgenommen vom Detektor D270 bei unterschiedlichen Anregungsenergien. Linien: Anregung mit horizontal polarisierter Strahlung (s), Linien mit Punkten: Anregung mit vertikal polarisierter Strahlung (p).

Das Zentrum des Profils bei 25 eV der beiden Polarisationsrichtungen ist um $0,62 \pm 0,02$ ns in Bezug zum Profil 33,5 eV zum späteren Zeitpunkt verschoben. Aus dem Potentialkurven-Schema Abb. 1.2 ergibt sich, dass es sich um die Anregung der Q_1 -Zustände handelt. Es werden dabei mehrere Zustände dieser Reihe angeregt. Die Verschiebung des Maximums resultiert aus der Überlagerung der Lebensdauer vom 2p-Zustand und Kaskadenzerfall des 3s-Zustandes. Dominiert 3s-Zustand so verschiebt sich das Maximum zum späteren Zeitpunkt, da die Lebensdauer des 3s-Zustandes bei 158 ns liegt [GRM06]. Abb. 7.3 präsentiert analog zeitliche Verläufe der Lyman- α -Emission wie in Abb. 7.2 für den Detektor D270. Die Zeitspektren des D90 weisen bei allen Anregungsenergien zwei kleine Profile bei 53,9 ns und 58,8 ns auf. Das erste ist ebenfalls recht schwach in Zeitspektren bei D270 mit höherer Intensität zu erkennen. Es scheint eine Eigenart des jeweiligen Detektors zu sein. Solche Profile wurden bis jetzt nicht beobachtet (vergleiche [GKW04]).

Der Lichtimpuls der anregenden Strahlung hat eine Länge zwischen 30 ps und 80 ps. Diese liegt in der Größenordnung der Messapparaturaufösung (50 ps). So sollte

der zeitliche Verlauf der Fluoreszenzemission ein senkrechter Anstieg der Photonenanzahl mit anschließendem exponentiellen Abklingen aufweisen. Dies ist jedoch nicht der Fall. Der gemessene gaußähnliche Anstieg ist auf die Apparatefunktion der Messapparatur zurückzuführen. Bei dem zeitlichen Verlauf der Fluoreszenzemission handelt es sich um eine Faltung der Gauß-Funktion mit mehreren Exponential-Funktionen. Die gemessenen Lyman- α -Photonen resultieren nicht nur aus der direkten Anregung des 2p-Zustandes und dem Quenching-Prozess, sondern entstehen auch durch Kaskadenzerfall der höher angeregten nl -Zustände mit $n \geq 3$. Um die Halbwertsbreite (FWHM) der Apparatefunktion zu bestimmen, wird ein Zeitintervall zwischen 0 ns und 51 ns (maximaler Wert) ausgewählt. Der erwartete vertikale Anstieg ist nur durch die Gauß-Funktion beeinflusst. Um FWHM korrekt berechnen zu können, ist auch der Untergrundwert unerlässlich (0 ns und 44 ns). Tab. 7.1 präsentiert die Werte für beide Detektoren bei unterschiedlichen Anregungsenergien, gemessen für horizontale bzw. vertikale Polarisation der Anregungsstrahlung. Die mittlere Verbreiterung durch die Apparatefunktion liegt für D90 bei $5,16 \pm 0,26$ ns und für D270 bei $5,22 \pm 0,24$ ns. Die Abweichung wurde nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz berechnet. Der Unterschied zwischen den beiden Halbwertsbreiten liegt bei 1%. Welche der verwendeten Komponenten des elektronischen Erfassungssystems zur solchen starken Verbreiterung führt, kann nicht ermittelt werden.

| Anregungsenergie / eV | FWHM / ns | |
|-----------------------|-----------------|-----------------|
| | D90 | D270 |
| 25 (s) | $5,21 \pm 0,13$ | $5,59 \pm 0,14$ |
| 32 (s) | $5,23 \pm 0,05$ | $5,09 \pm 0,06$ |
| 33,5 (s) | $5,19 \pm 0,04$ | $5,10 \pm 0,04$ |
| 36 (s) | $5,15 \pm 0,04$ | $5,05 \pm 0,06$ |
| 40 (s) | $5,01 \pm 0,06$ | $5,20 \pm 0,07$ |
| 45 (s) | $5,10 \pm 0,06$ | $5,19 \pm 0,06$ |
| 25 (p) | $5,34 \pm 0,14$ | $5,40 \pm 0,11$ |
| 33,5 (p) | $5,09 \pm 0,04$ | $5,18 \pm 0,05$ |

Tab. 7.1: Halbwertsbreite FWHM und die Abweichung der Apparatefunktion für D90 und D270 bei unterschiedlichen Anregungsenergien. Die Emission ist senkrecht bzw. parallel zur Polarisationsrichtung detektiert worden.

Um die einzelnen angeregten Zustände an der unterschiedlichen Lebensdauer in dem exponentiellen Abfall zu erkennen, wird die Anzahl der aufgenommenen Lyman- α -Photonen auf einer logarithmischen Skala dargestellt. Dabei wird zwischen den beiden Detektoren nicht mehr unterschieden, sondern die Werte aufsummiert. Diese Vorgehensweise ist berechtigt, weil sowohl die zeitlichen Verläufe der Fluoreszenzemission auf beiden Detektoren nahezu identisch als auch die durch Apparatefunktionen gegebene Verbreiterung gleich groß ist. Ein exponentielles Abklingen wird dann zu einem linearen Verlauf. Aus dem Graphen sind zwei Zeitintervalle zwischen 53,9 ns und 57,9 ns sowie 300 ns und 800 ns zu erkennen, die einen linearen Verlauf aufweisen. Der Erste ist der Zerfall des kurzlebigen 2p-Zustandes und der zweite ist der Quenching-Prozess. Im Bereich dazwischen ist hingegen weiterhin exponential-ähnlicher Verlauf erkennbar. Dies resultiert aus der Überlagerung der Kaskadenzerfälle mehrerer höher angeregten nl -Zuständen des Wasserstoffatoms gefaltet mit der Gauß-Funktion. Daher wird der Bereich zwischen den beiden linearen Abfällen mit einer Exponential-Funktion angenähert (lineare Skala). Die heraus bestimmte Zerfallszeit ist die mittlere Lebensdauer von ns - und nd -Zuständen mit $n \geq 3$ verbreitert durch die Apparatefunktion. Indem nacheinander der Exponentialverlauf des Quenching-Prozess und der höher als 2p angeregten Zuständen von dem zeitlichen Verlauf der Fluoreszenzemission abgezogen werden, kann der Wert für den 2p-Prozess bestimmt werden. Tab. 7.2 präsentiert die ermittelte Zerfallszeit bei unterschiedlichen Anregungsenergien für hier beschriebene Prozesse.

| Anregungsenergie eV | Zerfallszeit / ns Quenching | Zerfallszeit / ns nl -Zustände | Zerfallszeit / ns 2p-Zustand |
|------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|
| 25 | 13227 ± 2340 | $27,81 \pm 0,67$ | $2,02 \pm 0,05$ |
| 32 | 3338 ± 161 | $28,25 \pm 0,39$ | $1,99 \pm 0,03$ |
| 33,5 | 8853 ± 681 | $19,58 \pm 0,26$ | $1,62 \pm 0,01$ |
| 36 | 4293 ± 231 | $19,52 \pm 0,21$ | $1,66 \pm 0,02$ |
| 40 | 10282 ± 2212 | $13,57 \pm 0,32$ | $1,93 \pm 0,04$ |
| 45 | 2795 ± 277 | $21,13 \pm 0,24$ | $2,31 \pm 0,04$ |

Tab. 7.2: Aus den Messdaten ermittelte Zerfallszeit für Quenching, Anregung der nl -Zustände mit $n \geq 3$ und des 2p-Zustandes.

Die erwartete Halbwertszeit des 2p-Zustandes von 1,6 ns konnte nur bei zwei Anregungsenergien bestätigt werden. Bei niedrigen oder höheren Energien zeigen sich längere Zerfallszeiten. Dies lässt sich wie folgt erklären. Bei 33,5 eV und 36 eV wird der Q_2 $^1\Pi(2)$ -Zustand dominant bevölkert und da dieser über direkte Besetzung der 2p(π/σ)-Atome zerfällt, kann die erwartete Zerfallsdauer gemessen werden. Bei niedrigeren Energien (25 eV und 32 eV) werden hingegen Q_1 -Zustände dominant besetzt. Die Anregungswahrscheinlichkeit für Q_2 $^1\Pi(2)$ -Zustand geht bei 25 eV gegen Null. Als Zerfallsprodukte dieser Zustände entsteht ein Wasserstoffatom im Grund- und ein anderes im $3s\sigma$ -Zustand, welcher über Fluoreszenzkaskaden in Grundzustand übergeht (siehe Kap. 1.6, Tab. 1.2). Dies führt zur Überlagerung der Zerfallszeiten in aufgenommenen Daten und damit zum Nachweis einer längeren als 1,6 ns Lebensdauer der Zustände. Bei höheren Energien (40 eV und 45 eV) handelt sich um einen ähnlichen Vorgang, es werden dominant Q_2 $^1\Pi_u$ (3-5) und Q_3 $^1\Pi_u$ -Zustände bevölkert. Die Anregungswahrscheinlichkeit für Q_2 $^1\Pi(2)$ -Zustand bei 40 eV liegt bei Null. Dabei entstehen nach der Dissoziation Atome in angeregten 2p- und $3l\sigma$ -Zuständen. Dies führt analog zur Verbreiterung der gemessenen Lebensdauer.

Um die Anzahl der Photonen in Abhängigkeit der anregenden Energie darstellen zu können, sind folgende Punkte zu einzubeziehen:

- Es werden die aufsummierten Werte der beiden Detektoren verwendet.
- Die Intensität der Anregungsstrahlung sinkt entsprechend dem Ringstrom und ist zudem unterschiedlich bei verschiedenen Anregungsenergien wegen Undultor- und Strahlrohreinstellungen. Die Spiegelstromstärke am letzten Spiegel im Strahlrohr ist proportional dieser Intensität. Es war zu diesem Zeitpunkt nicht möglich die Spiegelstromstärke elektronisch aufzuzeichnen, daher wurden die Werte manuell zum Anfang und Ende jeder Messung notiert.
- Des Weiteren ist auch das statistische Rauschen der beiden Detektoren zu berücksichtigen. Dazu wurden Messungen ohne anregenden Strahlung, aber unter Beibehalten der restlichen Messparameter durchgeführt, die einen mittleren Rauschwert von $R = 13,87$ Counts pro Sekunde ergaben.

Unter Berücksichtigung aller aufgeführten Begebenheiten ergibt sich folgender Gleichung für die aufgenommene Intensität:

$$I_n = \frac{I/t - R}{(F_{max} - F_{min}) \cdot 0,5} \quad (7.1)$$

I ist die Summe der Counts pro Datei, t ist die Aufnahmedauer in s, F_{max} bzw. F_{min} ist der Spiegelstromfluss zum Anfang bzw. Ende der Messung. Die Summe

der Counts pro Datei wurde innerhalb der Halbwertszeit von 5,2 ns der Apparatefunktion symmetrisch um den Maximum zwischen 47,90 ns und 53,10 ns betrachtet. Diese Eingrenzung ermöglicht eine erhebliche Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses. Abb. 7.4 gibt eine Übersicht über alle aufgenommenen Dateien normiert nach der oben genannten Formel. Wie eindeutig zu erkennen ist, ergeben die einzeln aufgenommenen Datenreihen eine recht weite Spreizung für die Anzahl an gemessenen Photonen pro Zeit bei konstanter anregender Energie. Es ist eine Nichtlinearität zwischen der sinkenden Anregungsintensität und der Emission des Wasserstoffmoleküls zu vermuten. Durch die Bestimmung des arithmetischen Mittelwerts pro festem Wert der Anregungsenergie ist es möglich, die Messdaten mit den absolut normierten Querschnitten aus [GKW04] und [GM88] zu vergleichen.

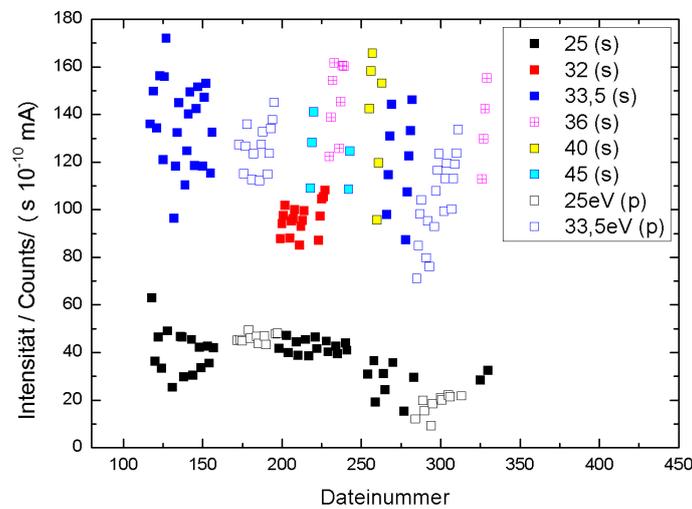


Abb. 7.4: Normierte Intensität pro Messung in Abhängigkeit von der Dateinummer entsprechend der oben aufgeführten Formel. Es wurde ein Zeitfenster zwischen 47,90 ns und 53,10 ns ausgewählt.

Abb. 7.5 zeigt die Literaturwerte für Lyman- α -Emissionsquerschnitte und die Intensität für Lyman- α , welche sich aus den Messdaten ergeben. Die Fehlergrenzen entsprechen der Standardabweichung der Streuung der einzelnen Werte pro Messung. Die Fehler, welche aus der Unsicherheit für Messdauer und der notierten Spiegelstromstärke resultieren, sind wesentlich geringer und liegen in Abb. 7.5 unterhalb der Größe der abgebildeten Symbole. Eine Absolutnormierung der Messdaten ist nicht möglich, da z. B. der exakte Druck im Wechselwirkungsvolumen nicht bekannt ist. Die Messwerte werden bei der Anregungsenergie von 33,5 eV an die absoluten Emissionsquerschnitte angeglichen. Die aufgenommenen Werte senkrecht und parallel zur Polarisationsrichtung der Synchrotronstrahlung zeigen sehr gute Übereinstimmung.

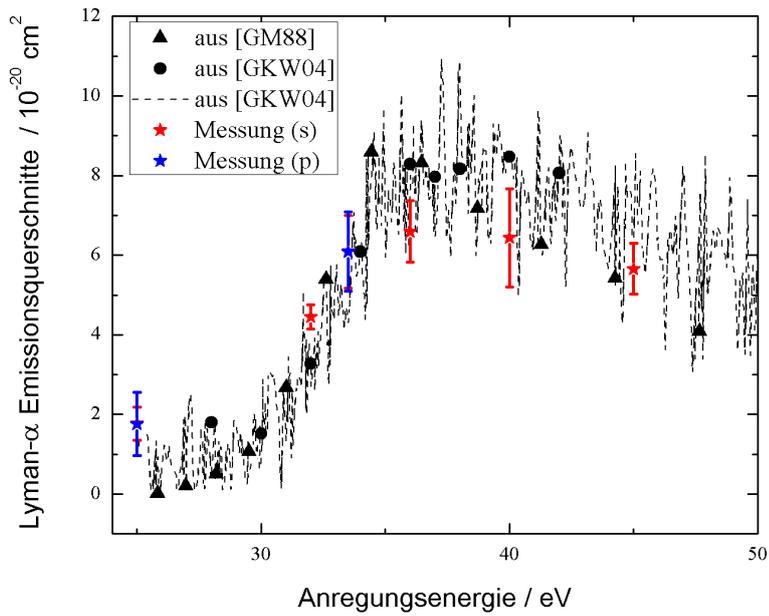


Abb. 7.5: Vergleich der gemessenen Daten mit den Literaturwerten für Lyman- α -Emissionsquerschnitte aus [GKW04].

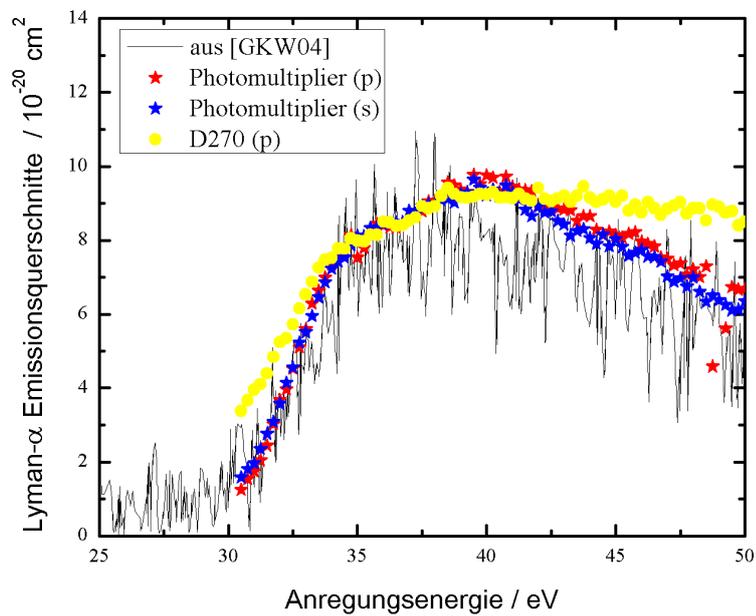


Abb. 7.6: Vergleich der Scan-Messungen zwischen Detektor D270 und Photomultiplier (Kap. 3.1) mit den Literaturwerten für Lyman- α Emissionsquerschnitten aus [GKW04].

Insgesamt liegen die Messdaten innerhalb des erwarteten Bereichs und stimmen mit Literaturdaten überein. Da die Daten pro konstante anregende Energie in Messreihen aufgenommen wurden, ermöglicht die Berechnung des arithmetischen Mittelwerts die Aufhebung der Auswirkung der Nichtlinearität zwischen Anregungsintensität und Fluoreszenz. Abb. 7.6 zeigt den Vergleich der Scan-Messungen zwischen bei der Messzeit verwendeten Detektoren D270 und dem Photomultiplier (Kap. 3.1). Die Spektren wurden im Bereich zwischen 35 eV und 38 eV angeglichen. Es zeigen sich gewisse Abweichungen unterhalb von 34 eV und oberhalb von 45 eV zwischen den Spektren der beiden Messdetektoren, welche an der unterschiedlichen Dicke des MgF_2 -Fensters liegen könnten. Da die anregende Energie weit über der Ionisationsschwelle liegt, werden geladene Teilchen mit großer kinetischer Energie erzeugt. Diese treffen das Fenster und führen zur Szintillation, welche durch das nur 1 mm dicke Fenster transmittiert wird.

7.3 Lebensdauer der Photonen-Paare

Betrachtet man nur jene Photonen, welche in Koinzidenz mit einem zweiten Photon gemessen wurden, so sollte entsprechend [OMK04] die maximale Anzahl an Koinzidenz bei 33,5 eV der Anregungsenergie liegen. Die früheren Messungen [AKU88] und Berechnungen [GS05] zeigen hingegen bei 36 eV den maximalen Wert. Abb. 7.7 c) zeigt Koinzidenz-Lebensdauer der beiden Photonen bei der Anregungsenergie von 36 eV. Die Spektren 7.7 a) bzw. b) präsentieren die Aufsummierung über den zeitlichen Verlauf von jeweils einem Detektor. Die Werte werden auf der logarithmischen

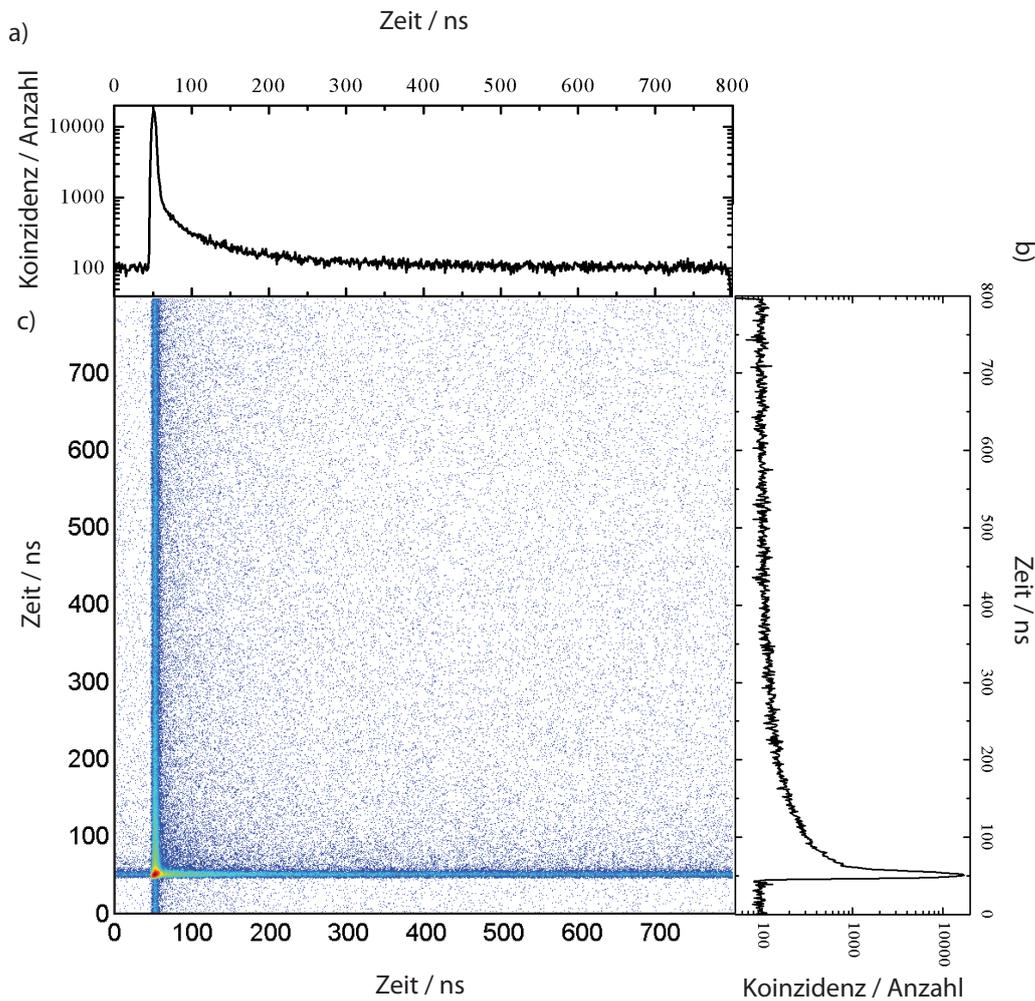


Abb. 7.7: a) und b) Aufsummierung über den zeitlichen Verlauf von jeweils einem Detektor, c) 2D-Darstellung Koinzidenz-Lebensdauer bei der Anregungsenergie von 36 eV. Alle Darstellungen erfolgen auf logarithmischer Y- bzw. Z-Achse.

Y- bzw. Z-Achse mit einer Zeitauflösung von 1 ns dargestellt. Der maximaler Wert für t_1 und t_2 von jeweils 51 ns beträgt 1300 Koinzidenzen. Für den Vergleich der gemessenen Werte mit Literaturwerten wird analog der in Kap. 7.2 erklärten Vorgehensweise ausgewertet. Die zeitliche Eingrenzung auf 47,90 ns und 53,10 ns wurde beibehalten. Die Dunkelrausch-Koinzidenzrate liegt bei 2,5 Koinzidenzen pro Sekunde. Die Messwerte sind nicht absolut normiert und werden für eine Gegenüberstellung mit veröffentlichten Daten auf den Wert bei 36 eV skaliert (Abb. 7.8). Ein Vergleich mit den Werten [AKU88] zeigt zwischen 25 eV und 36 eV gute Übereinstimmung. Der Messwert bei 40 eV zeigt eine sehr starke Abweichung von Literaturwerten. Für 45 eV gibt es keine Möglichkeit für einen Vergleich. Präsentierte Werte aus [OMK04] wurden auf die gleiche Höhe wie die Fit-Kurve aus [GS05] gesetzt.

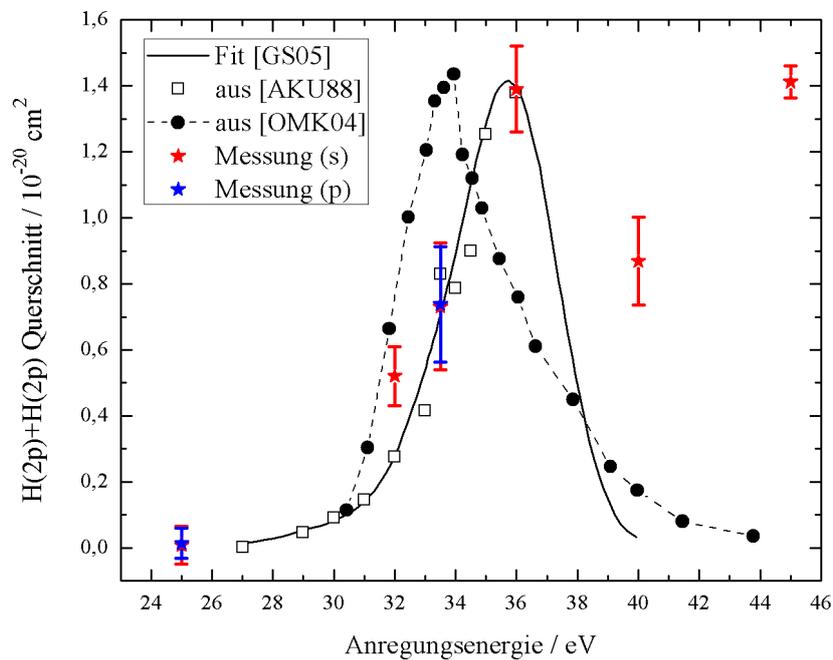


Abb. 7.8: Vergleich der gemessenen Koinzidenzrate mit den Daten aus [AKU88], [OMK04] und Fit-Kurve aus [GS05]. Die Messwerte wurden bei 36 eV angeglichen, Daten [OMK04] wurden auf die gleiche Höhe wie die Fit-Kurve skaliert.

Die hier durchgeführten Messungen bestätigen die in [AKU88] veröffentlichten Ergebnisse und stimmen mit den berechneten Daten [GS05] überein. Im Bereich zwischen 25 eV und 36 eV ist ein starker Anstieg der Koinzidenzrate zu verzeichnen. Die Anregung von $Q_2 \ ^1\Pi_u(2)$ kann allerdings nur zu 82% für die Bildung von $H(2p\pi) + H(2p\sigma)$ -Photonen verantwortlich sein [GS05]. Die übrigen 18% resultieren aus doppelt angeregten $Q_1 \ ^1\Pi_u(1)$ - und $Q_2 \ ^1\Pi_u(1)$ -Niveaus, welche zur Entstehung von $H(2p) + H(nl)$ führen und anschließend über $H(2p) + H(2p)$ -Photonen zerfallen.

Dieser Vorgang ist auf die nicht-adiabatische Wechselwirkung zwischen den einzelnen angeregten Zuständen zurückzuführen.

Einen in [OMK04] präsentierten Unterschied der Anregungsenergie-Position der Maxima zwischen in Koinzidenz und einfach gemessenen Emissionsquerschnitten konnten die hier gezeigten Messungen nicht bestätigen. Eine hohe Koinzidenzrate bei 40 eV und 45 eV kann auf das in Kap. 7.2 angesprochene Problem des nur 1 mm dünnen MgF₂-Fensters zurückgeführt werden.

Zwischen den beiden in Koinzidenz gemessenen Photonen besteht ein zeitlicher Zusammenhang. Abb. 7.9 a) zeigt die Anzahl der gemessenen Koinzidenzen in Abhängigkeit von der Zeit zwischen zwei Photonen bei 33,5 eV, b) Daten aus [OMK04]. Dabei wurde die Lebensdauer für beide Detektoren in einem Zeitintervall von 800 ns

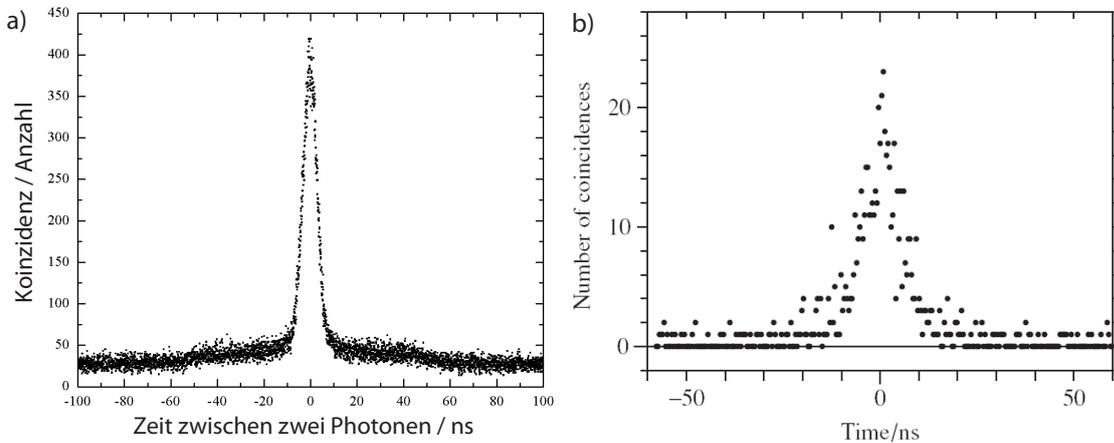


Abb. 7.9: a) Anzahl der gemessenen Koinzidenzen in Abhängigkeit von der Zeit zwischen zwei Photonen bei Anregungsenergie von 33,5 eV, b) Daten aus [OMK04].

betrachtet. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis 1,16 dB liegt dabei in der gleichen Größenordnung wie die in [OMK04] präsentierten Daten 1,08 dB. Hier präsentierten Daten haben aber wesentlich größere Statistik (vergleiche Abb. 7.9 b)). Um die Daten für die Zeitkorrelation vergleichen zu können, wird analog der Veröffentlichung über eine Gauß-Funktion die Halbwertsbreite bestimmt. So beträgt FWHM für die hier präsentierten Daten $7,41 \pm 0,03$ ns und ist damit rund ein Drittel geringer als der veröffentlichte Wert. Dies ist auf den um zwei Größenordnungen niedrigeren Druck im Wechselwirkungsvolumen zurückzuführen. Bei höherem Druck steigt die Wahrscheinlichkeit der Quenching-Prozesse, bei welchen die metastabilen 2s-Atomen zu kurzlebigen 2p-Atomen werden. Diese Tatsache führt zu einer größeren Halbwertsbreite.

7.4 Winkelverteilung

Die vom Detektor erzeugten Positionssignale können im X- und Y-Koordinatensystem angegeben werden (siehe Kap. 3.6). Entsprechend dem in Kap. 6.2 beschriebenen Auswertevorgang kann die Winkelverteilung der gemessenen Photonen bestimmt werden. Die in [GKF05] präsentierte Polarisations-Anisotropie im Energiebereich zwischen 27 eV und 36 eV liegt bei 0,4 für die nicht in Koinzidenz gemessene Photonen. Dies ergibt einen Asymmetrieparameter β_2 von -0,04. Dieser Wert entspricht einem 1,8%-igen Anstieg der Intensität zwischen 50° und 110° . Die Winkelverteilung der einzeln gemessenen Photonen kann daher als isotrop angenommen werden.

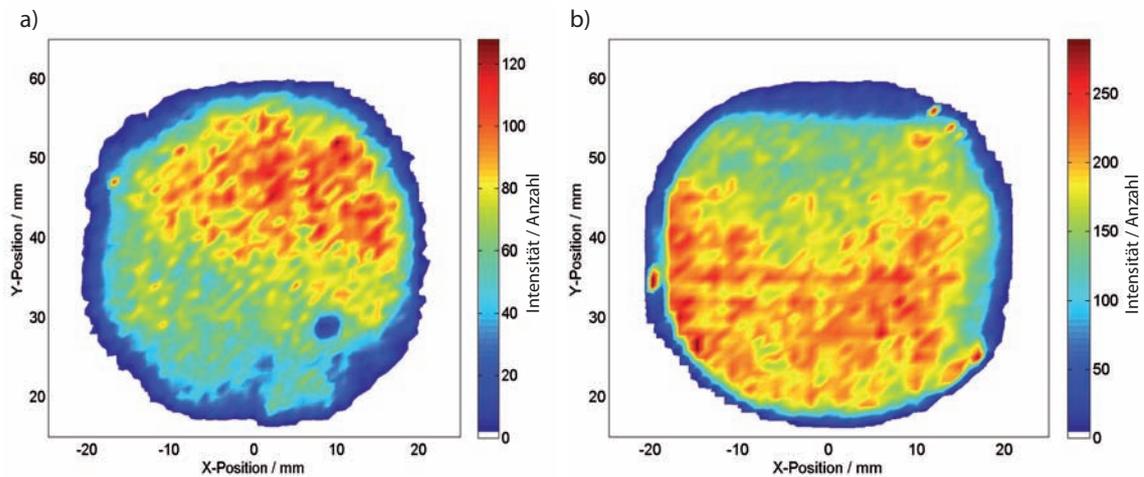


Abb. 7.10: Eine Falschfarben-Darstellung, die der Intensitätsverteilung der gemessenen Photonen bei 36 eV Anregungsenergie wiedergibt, a) Detektor 1 D270, b) Detektor 2 D90.

Abb. 7.10 zeigt die Intensitätsverteilung der gemessenen Photonen auf der Detektoroberfläche in einer Falschfarben-Darstellung bei einer Anregungsenergie von 36 eV für beide Detektoren: Detektor 1: D270 und Detektor 2: D90. Wird die Intensitätsverteilung der beiden Detektoren ausgewertet, so zeigt die Winkelverteilung der Fluoreszenz nicht den erwarteten Wert. Die Anzahl der Photonen steigt kontinuierlich für größer werdende Winkel innerhalb des jeweiligen Detektors um ca. 3,5-fache. So wurden beim Winkel $\alpha = 60^\circ$ 4856 Counts und bei $\alpha = 105^\circ$ 17719 Counts gemessen. Die Werte für D270 liegen zwischen 2090 Counts ($\alpha = 240^\circ$) und 6274 Counts ($\alpha = 280^\circ$). Die Intensität für $\alpha = 285^\circ$ wird hier nicht berücksichtigt, weil der Detektor einen Bereich mit recht geringer Nachweiswahrscheinlichkeit (blinden Fleck) aufweist. Diese Winkelverteilung wird durch die starke Inhomogenität der Quan-

teneffizienz des Detektors verursacht. So ist die gemessene Intensität proportional der Quanteneffizienz der Oberfläche und wird durch die von den Spiegeln erzeugte Struktur wenig beeinflusst. Wird die Winkelverteilung der Koinzidenz-Photonen-Paare betrachtet, so kann kein Unterschied zu einzeln gemessenen Photonen festgestellt werden. Eine erwartete Trendbildung des maximalen Wertes bei 90° - 90° in Bezug zur Polarisationsrichtung der anregenden Strahlung ist nicht zu erkennen. Der unerwünschte Nebeneffekt verursacht einen zu großen Einfluss und kann nachträglich nicht korrigiert werden.

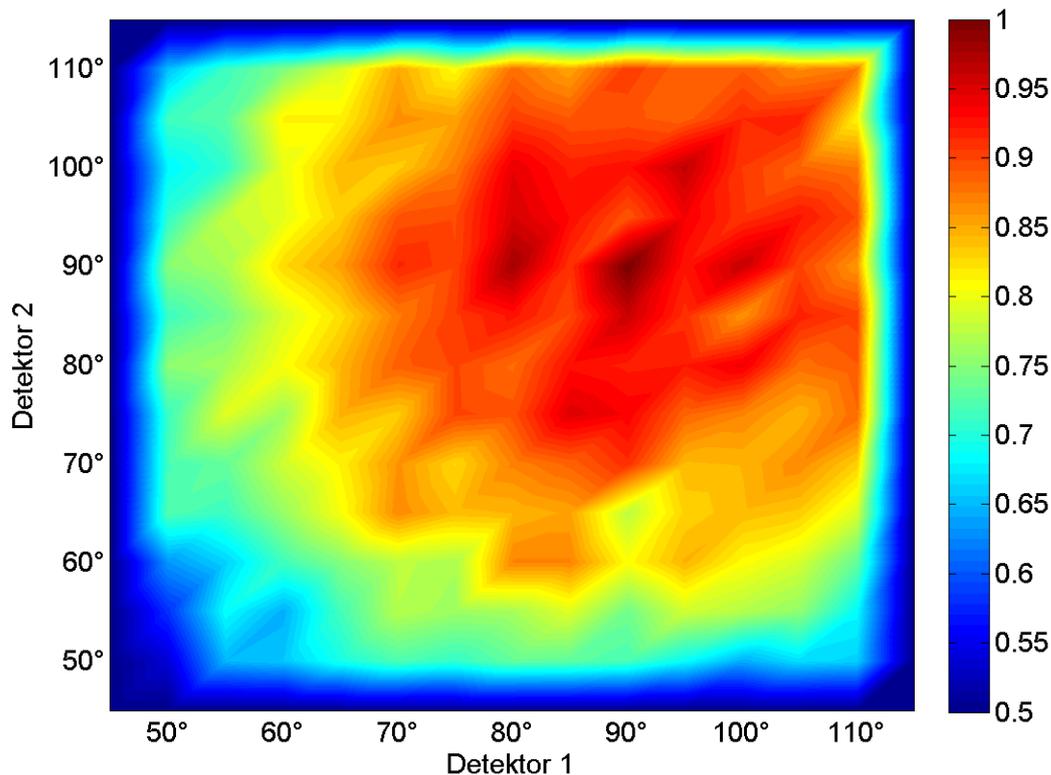


Abb. 7.11: Eine Falschfarben-Darstellung, die die simulierte Winkelverteilung der Koinzidenz-Photonen-Paare wiedergibt.

Die erwartete Winkelverteilung der Koinzidenz-Photonen wurde ebenfalls nach einer Raytracing-Methode [Jän10] simuliert. Dabei wurde die theoretisch berechnete Winkelverteilung (Kap. 1.6) unter dem Einfluss der beiden Spiegel mit Detektoren gleichmäßiger Quanteneffizienz betrachtet. Die Auswertung dieser Daten ergibt eine koinzidente Winkelverteilung, die in Form einer Falschfarben-Darstellung (Abb. 7.11) präsentiert wird. Die simulierten Werte wurden auf das Maximum normiert. Es ist ein eindeutiger Abfall der Intensität vom Maximum (90° - 90°) zu den

kleineren und größeren Winkeln zu erkennen. So tritt z. B. eine 20%-ige Verminderung zwischen dem Wert $90^\circ\text{-}90^\circ$ und $60^\circ\text{-}90^\circ$ bzw. $90^\circ\text{-}60^\circ$ auf. Damit ist ersichtlich, dass das entwickelte System durchaus in der Lage sein sollte, die erwartete Winkelverteilung nachzuweisen. Die recht eindeutig erkennbare Ungleichmäßigkeit der simulierten Verteilung ist nicht auf die Statistik (650000 Koinzidenz-Ereignisse) zurückzuführen, sondern ist durch die Simulationmethode bedingt.

8 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit sollten zwei Ziele erreicht werden: 1) Die quantitative Bestimmung absoluter Querschnitte für alle Zerfallskanäle des H_2 -Moleküls nach Anregung mit Photonen im Wellenlängenbereich zwischen 80 nm und 72,4 nm und 2) Aufbau und Charakterisierung einer Photon-Photon-Koinzidenzapparatur zur Messung von Winkel- und Zeitkorrelation koinzident emittierter Photonen.

Im ersten Teil der Arbeit lag der Schwerpunkt in Bestimmung der absoluten Querschnitte für die drei möglichen Zerfallskanäle: Ionisation, Dissoziation und molekulare Fluoreszenz angeregter Wasserstoffmoleküle. Die drei Zerfallskanäle wurden simultan aufgenommen und zwei davon anschließend absolut normiert. Dabei mussten mehrere Faktoren und Einflüsse berücksichtigt werden. So wurden die Nichtlinearität der vom Undulator erzeugten Synchrotronstrahlung und die Fehlstellung des Monochromatorgitters ausgeglichen. Die Linienpositionen weisen dabei eine Abweichung von 0,001 nm, welche der spektralen Auflösung der anregenden Strahlung entspricht. Mit Hilfe des Lambert-Beerschen-Gesetzes konnten zwei der Zerfallskanäle und die Absorptionsspektren absolut bestimmt werden. Durch Subtraktion der absolut bestimmten Ionisations- und Dissoziationsquerschnitte vom absolut bestimmten Absorptionsquerschnitt kann der dritte Zerfallskanal, ebenfalls absolut normiert, ermittelt werden. Durch die Bestimmung der Fläche unter den jeweiligen Linien in den entsprechenden absolut normierten Spektren der Zerfallskanäle konnte die Dominanz der einzelnen Kanäle für $3p\pi\text{D}$ -, $4p\pi\text{D}'$ - und $5p\pi\text{D}''$ -Zustände in Abhängigkeit von Vibrationsniveaus $v = 3 - 16$ angegeben werden. Die angeregten Zustände wechselwirken über eine nicht adiabatische Kopplung mit einem $2p\pi\text{C}$ -Zustand. Dieser verursacht zwei Effekte: Prädissoziation und Autoionisation der angeregten Zustände. Des Weiteren koppeln die angeregten Zustände zu höher liegenden Rydberg-Zuständen, was zu einer starken Variation der Ionisationswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von Vibrationsniveaus führt. Die hier beschriebenen Kopplungsprozesse finden über Vibrationsbewegung statt, eine Rotationskopplung wurde nicht beobachtet. Die Stärke der Kopplung ist dabei entscheidend, welche der drei möglichen Zerfallswege dominant zur Relaxation des angeregten Zustandes beiträgt. Alle Werte wurden mit theoretisch ermittelten Daten aus MQDT-

Berechnungen verglichen und zeigen sehr gute Übereinstimmungen. Die in dieser Arbeit aufgeführte Methode simultaner Aufnahme aller drei Zerfallskanäle und der Absorption, sowie anschließende Auswertung der Messdaten ist nicht nur auf Wasserstoffmoleküle begrenzt. So wurden bereits Messungen an Deuterium, einem Isotop des Wasserstoffs durchgeführt und werden in naher Zukunft ausgewertet. Dabei können Effekte, die auf eine größere Masse des Atomkerns zurückzuführen sind, studiert werden. In MQDT-Berechnungen kann diese Tatsache berücksichtigt werden, somit ist es möglich theoretische Werte zum Vergleich zu erhalten.

Im zweiten Teil der Arbeit stand die Entwicklung einer neuen Apparatur für winkel- und zeitauflösende Photon-Photon-Koinzidenz im Vordergrund. Zu diesem Zwecke wurde eine komplett neue Apparatur entwickelt. Das Herzstück der Apparatur bilden zwei Off-Axis-Parabolspiegel. Diese parallelisieren die im Fokus abgestrahlte Emission des doppelt angeregten Wasserstoffmoleküls und projizieren diese auf jeweils einen Detektor. Die Verwendung der Parabolspiegel gibt die Möglichkeit den Aufbau kompakt und effizient zu gestalten. Indem die Position der Parabolspiegel in Bezug zum Wechselwirkungsvolumen variiert wird, kann eine fehlerhafte Projektion der Emissionsstrahlung auf eine Detektoroberfläche verhindert werden. Zusätzlich wird der störende Einfluss der Streustrahlung durch Verwendung einer inneren Gaszelle minimiert. Die im Labor durchgeführten Charakterisierungsexperimente bestätigen die gewünschte Funktionsweise. So wurde eine Quelle mit isotroper Strahldichte verwendet und die projizierte Strahlung ergab eine isotrope Winkelverteilung. Die an zwei Strahlrohren bei BESSY II durchgeführten Messungen zeigen gute Übereinstimmungen mit schon vorher veröffentlichten Daten. So wurden die Messungen [AKU88] und theoretische Berechnungen [GS05] der Koinzidenzrate in Abhängigkeit von der anregenden Strahlung experimentell bestätigt. Durch die Bestimmung der gemessenen Zerfallszeit einzelner Prozesse können einzelne doppelt angeregte Zustände identifiziert werden. So dominiert bei 33,5 eV und 36 eV der $Q_2 \ ^1\Pi_u$ (2), bei niedrigeren Energien werden bevorzugt Q_1 -Zustände angeregt und bei höheren $Q_2 \ ^1\Pi_u$ (3-5) und $Q_3 \ ^1\Pi_u$ -Zustände besetzt. Ungleichmäßige Quanteneffizienzen der Detektoroberfläche verhinderte die Bestimmung von Photon-Photon-Winkelkorrelation. Dies soll in Zukunft durch den Einsatz von gekapselten Detektoren beseitigt werden. Durch die Verwendung einer Elektronenquelle zur Anregung des Wasserstoffs kann im Wechselwirkungsvolumen eine isotrope Lichtquelle simuliert werden. Damit wäre die Bedingung geschaffen, um die Quanteneffizienz der gekapselten Detektoroberfläche im Labor prüfen zu können und gegebenenfalls ein Quanteneffizienz-Profil zu erstellen.

9 Anhang

Der in Kap. 4 präsentierte Auswertevorgang gibt die Möglichkeit, die Absorption, die Zerfallskanäle Ionisation und Dissoziation und ein Restspektrum, welches molekularer Fluoreszenz entspricht, auf einer absoluten Skala zu präsentieren. Abb. 9.1 bis Abb. 9.8 geben eine Übersicht über den gemessenen Anregungswellenlängenbereich von 80 nm bis 72,4 nm in jeweils 1 nm Abschnitt pro Darstellung. Eine Zuordnung der einzelnen Linien zu den entsprechenden Übergängen ist [Kni09] zu entnehmen.

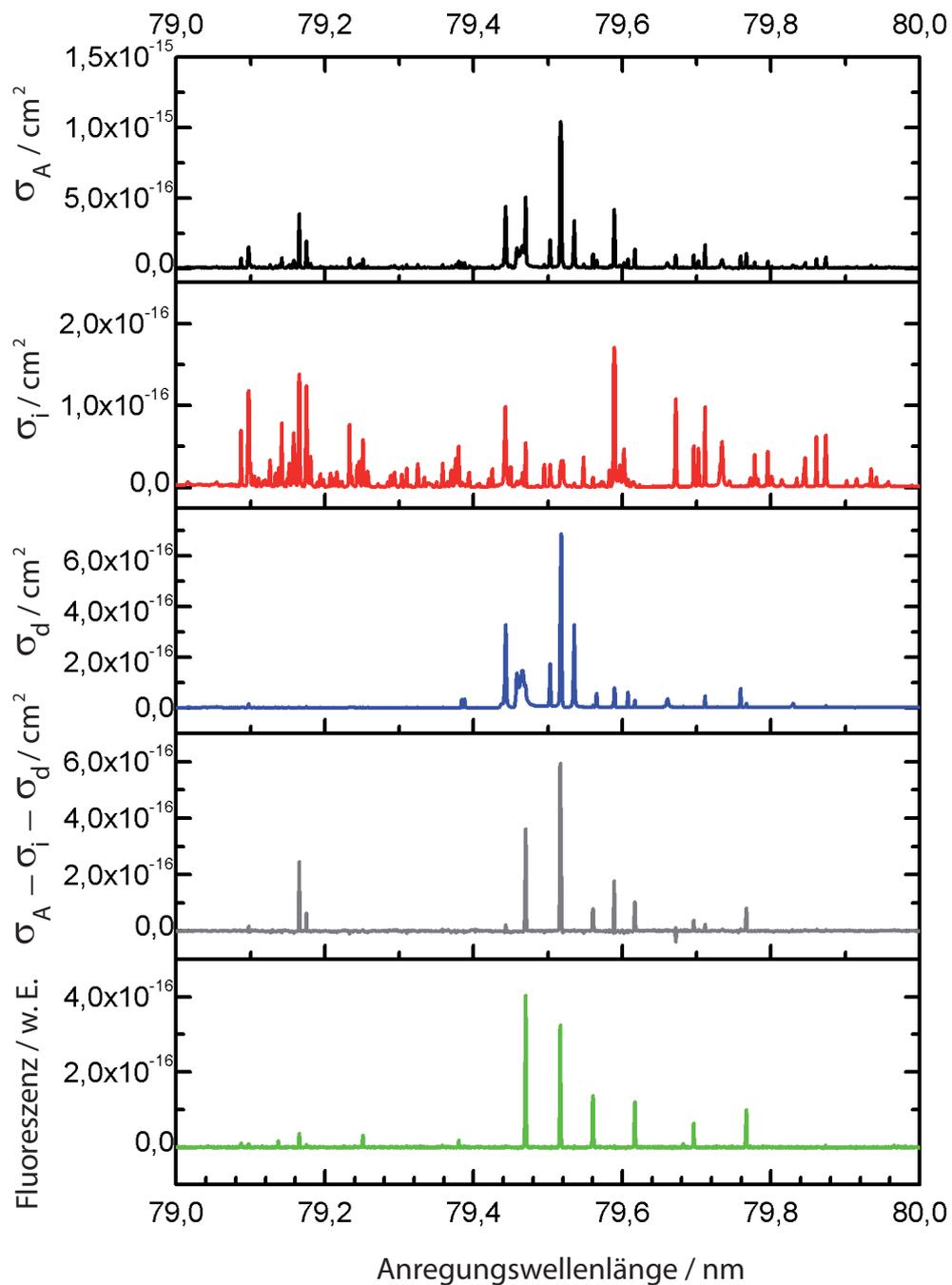


Abb. 9.1: Graphische Darstellung der absolut normierten Absorptions- (schwarz), Ionisations- (rot), Dissoziationsquerschnitte (blau) und deren Differenzbildung (grau), sowie molekularer Fluoreszenz (grün) bei Anregungswellenlängen zwischen 79,00 nm und 80,00 nm.

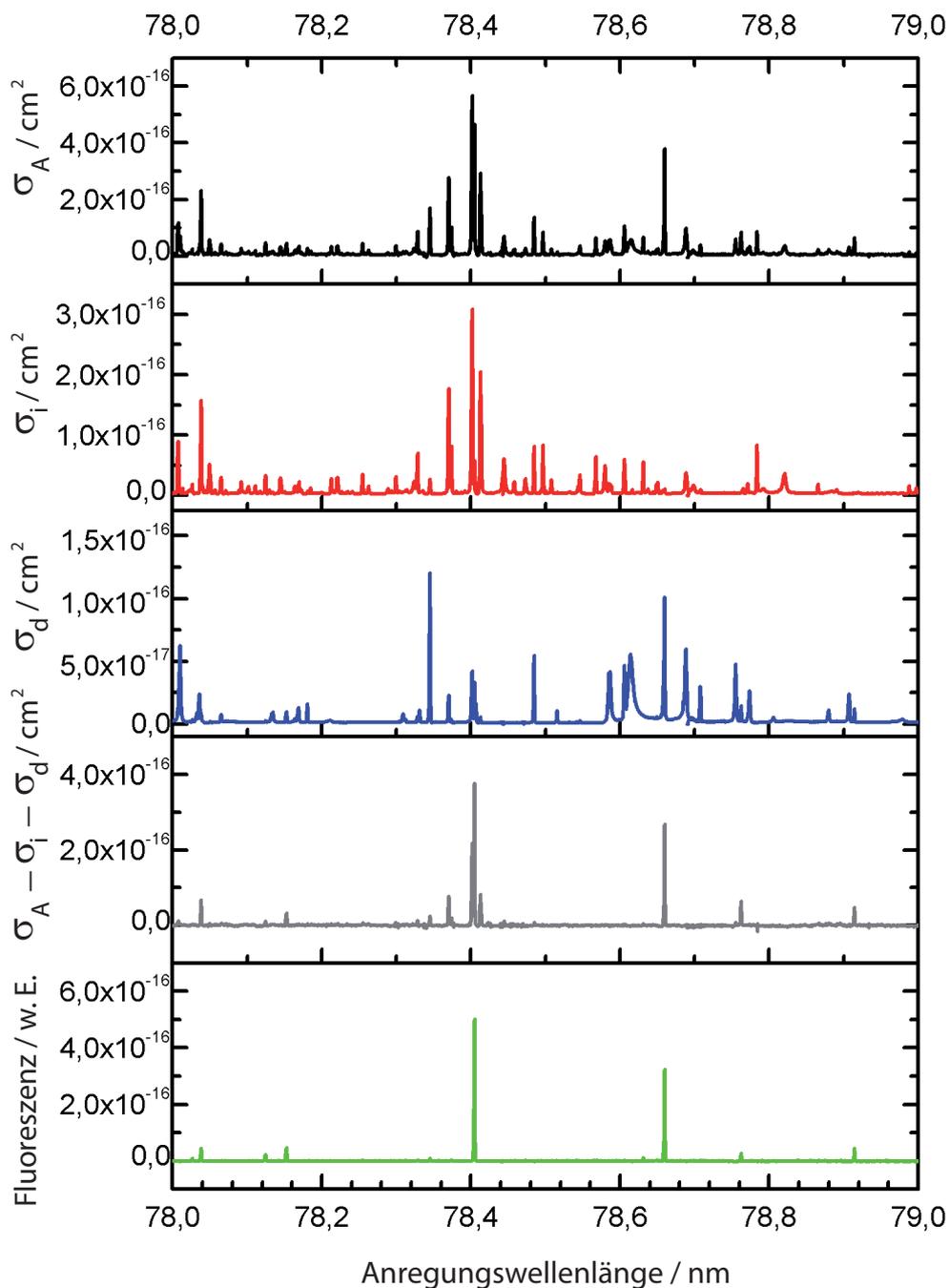


Abb. 9.2: Graphische Darstellung der absolut normierten Absorptions- (schwarz), Ionisations- (rot), Dissoziationsquerschnitte (blau) und deren Differenzbildung (grau), sowie molekularer Fluoreszenz (grün) bei Anregungswellenlängen zwischen 78,00 nm und 79,00 nm.

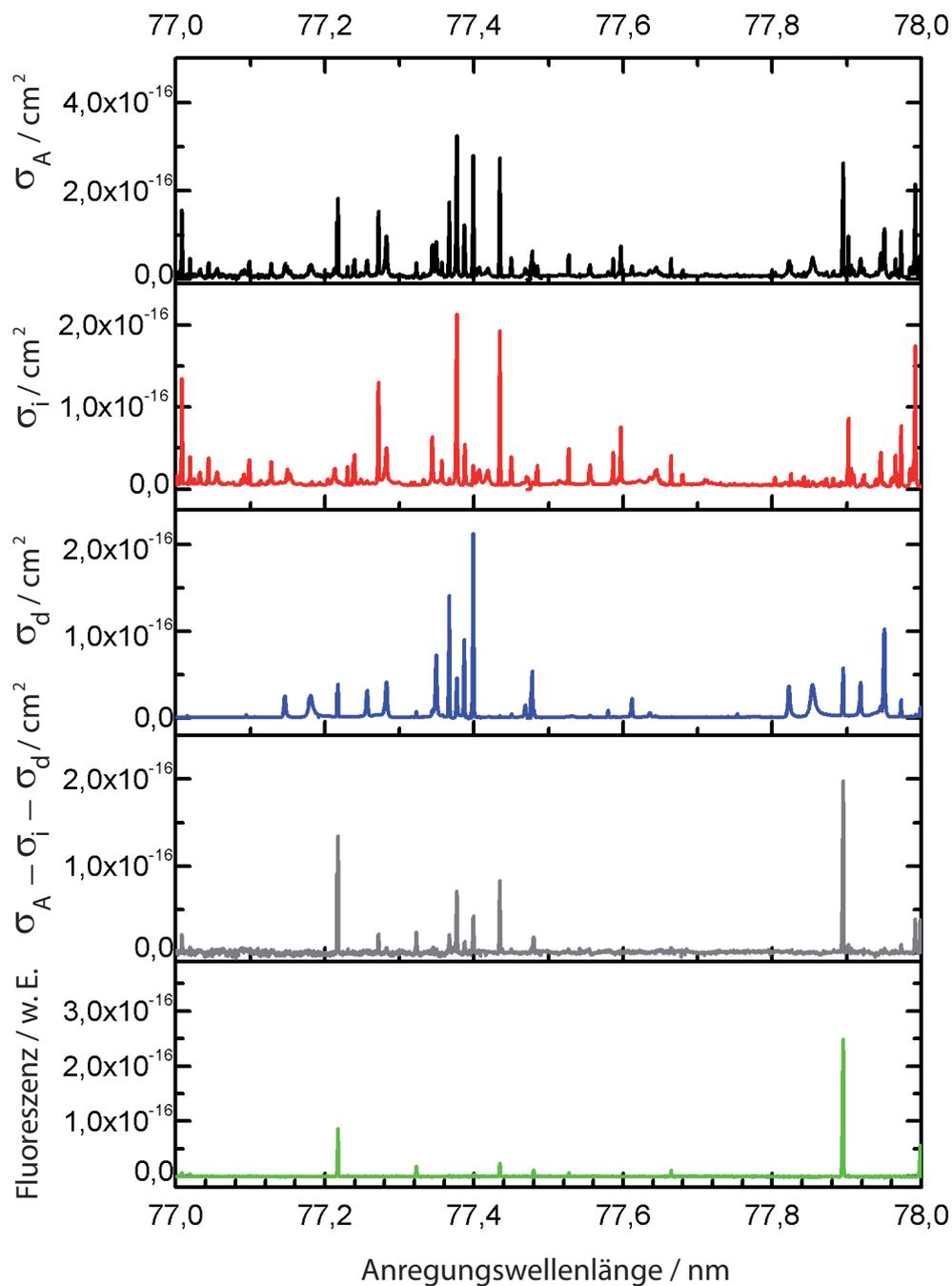


Abb. 9.3: Graphische Darstellung der absolut normierten Absorptions- (schwarz), Ionisations- (rot), Dissoziationsquerschnitte (blau) und deren Differenzbildung (grau), sowie molekularer Fluoreszenz (grün) bei Anregungswellenlängen zwischen 77,00 nm und 78,00 nm.

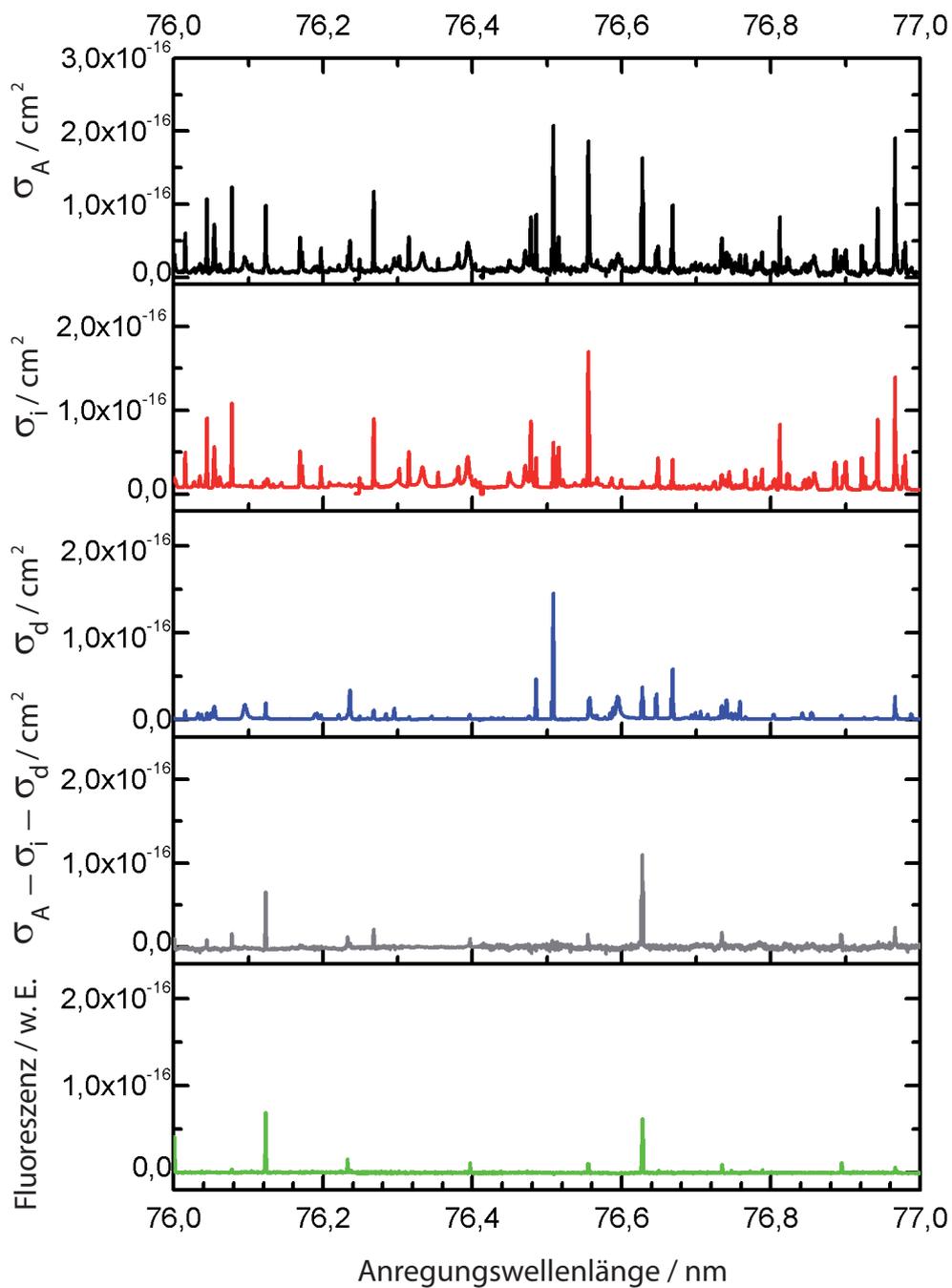


Abb. 9.4: Graphische Darstellung der absolut normierten Absorptions- (schwarz), Ionisations- (rot), Dissoziationsquerschnitte (blau) und deren Differenzbildung (grau), sowie molekularer Fluoreszenz (grün) bei Anregungswellenlängen zwischen 76,00 nm und 77,00 nm.

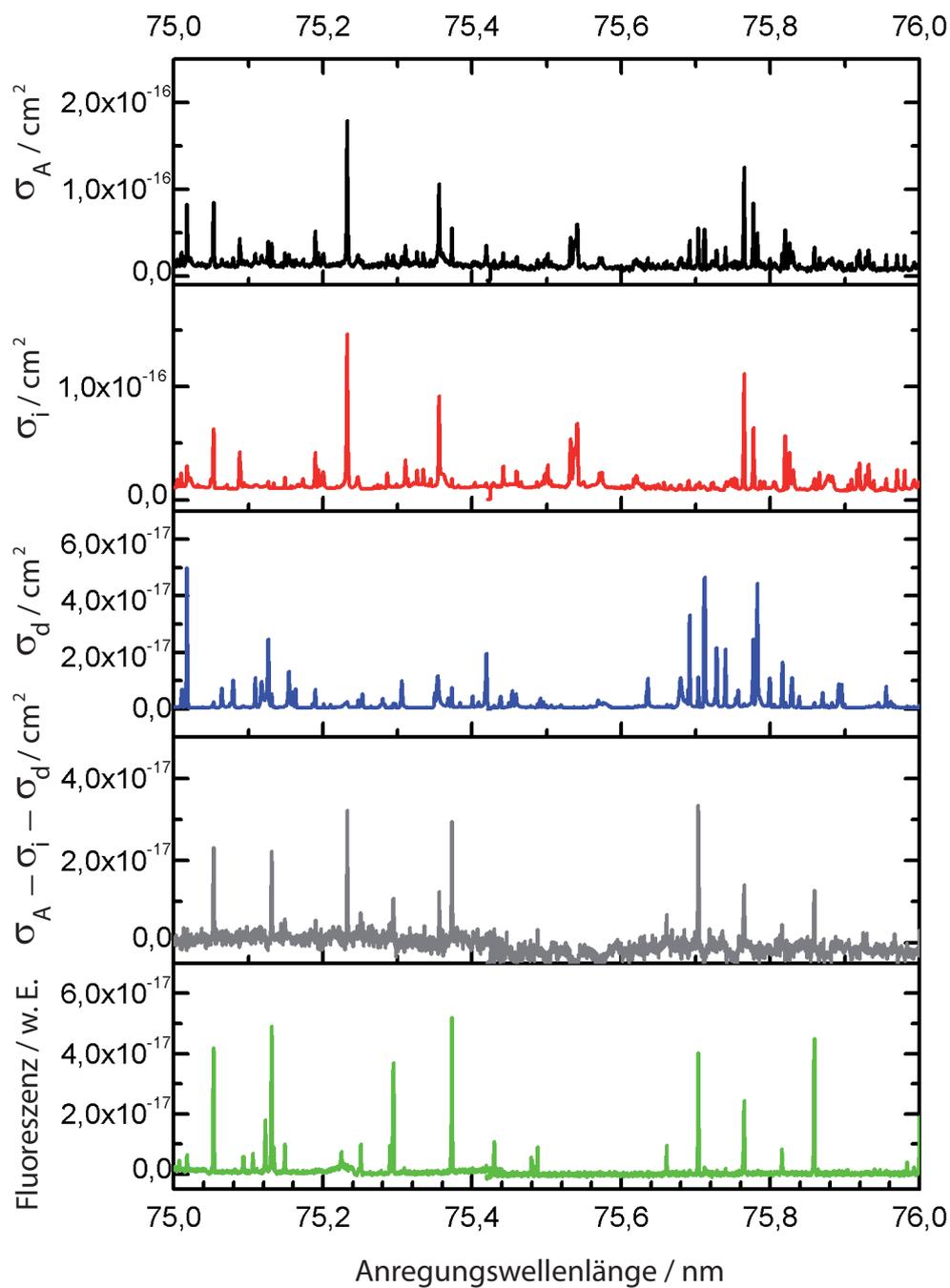


Abb. 9.5: Graphische Darstellung der absolut normierten Absorptions- (schwarz), Ionisations- (rot), Dissoziationsquerschnitte (blau) und deren Differenzbildung (grau), sowie molekularer Fluoreszenz (grün) bei Anregungswellenlängen zwischen 75,00 nm und 76,00 nm.

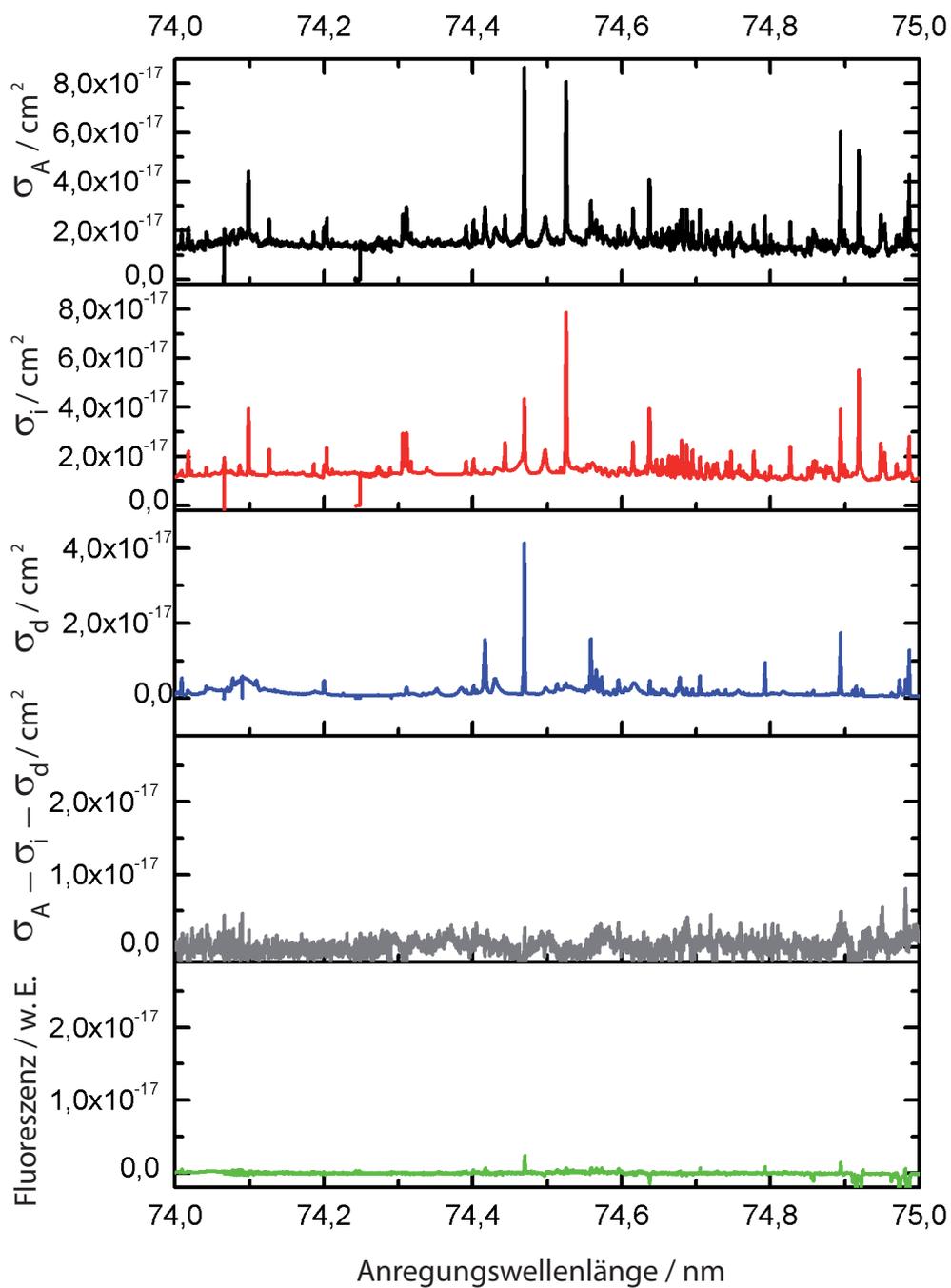


Abb. 9.6: Graphische Darstellung der absolut normierten Absorptions- (schwarz), Ionisations- (rot), Dissoziationsquerschnitte (blau) und deren Differenzbildung (grau), sowie molekularer Fluoreszenz (grün) bei Anregungswellenlängen zwischen 74,00 nm und 75,00 nm.

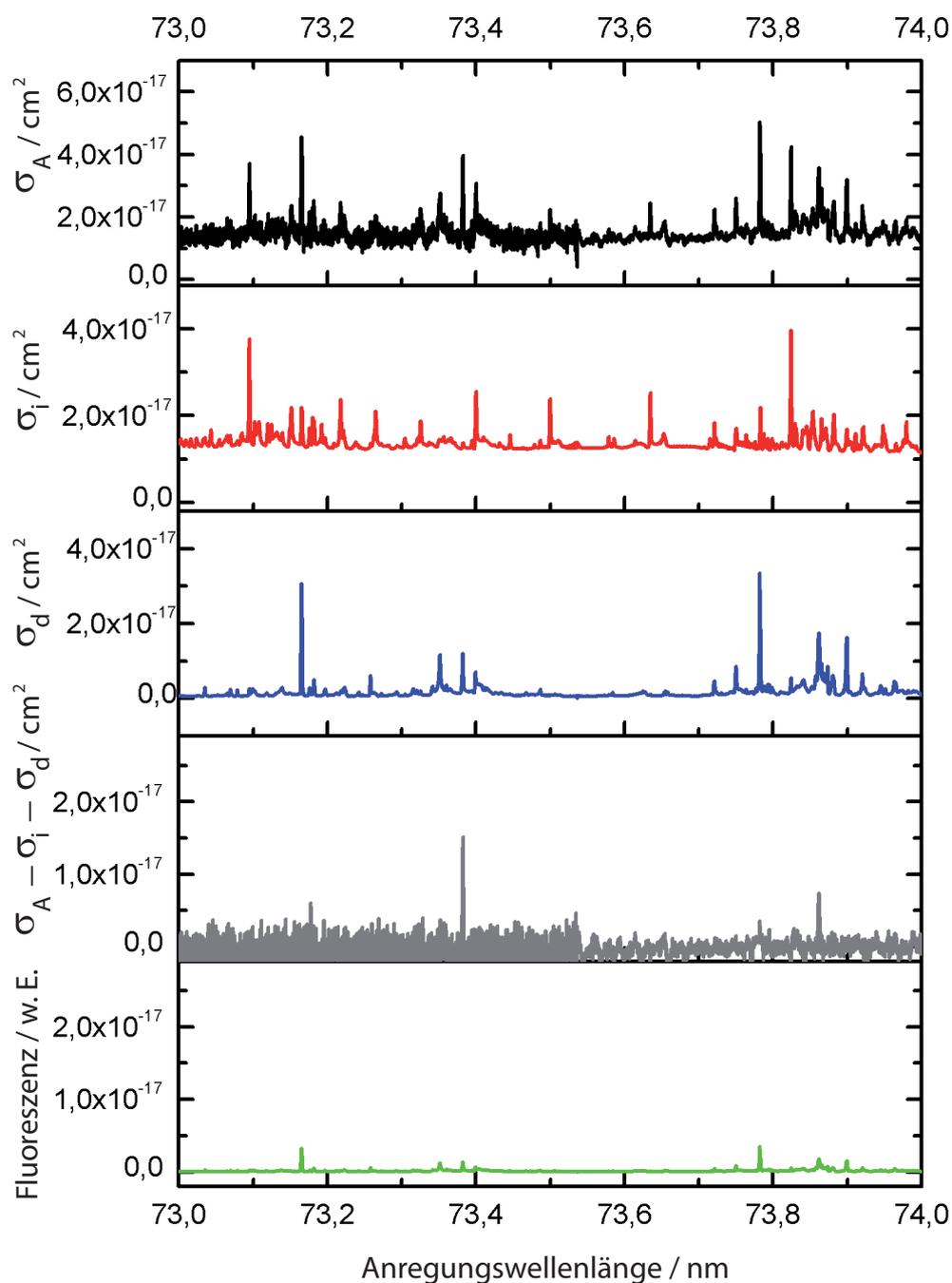


Abb. 9.7: Graphische Darstellung der absolut normierten Absorptions- (schwarz), Ionisations- (rot), Dissoziationsquerschnitte (blau) und deren Differenzbildung (grau), sowie molekularer Fluoreszenz (grün) bei Anregungswellenlängen zwischen 73,00 nm und 74,00 nm.

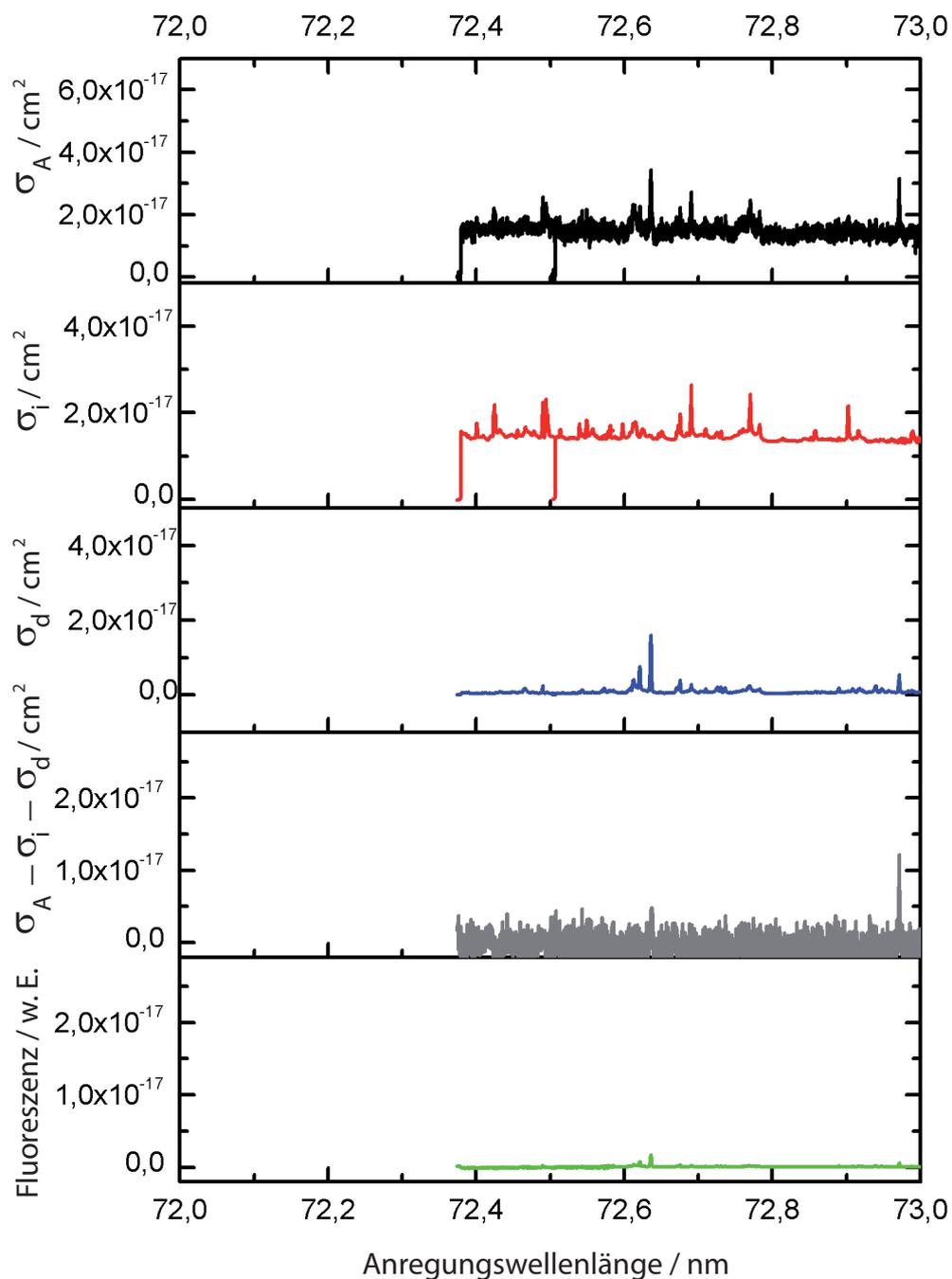


Abb. 9.8: Graphische Darstellung der absolut normierten Absorptions- (schwarz), Ionisations- (rot), Dissoziationsquerschnitte (blau) und deren Differenzbildung (grau), sowie molekularer Fluoreszenz (grün) bei Anregungswellenlängen zwischen 72,00 nm und 73,00 nm.

Literaturverzeichnis

[AGI11] <http://www.home.agilent.com/>

[AKU88] S. Arai, T. Kamosaki, M. Ukai, K. Shinsaka, Y. Hatano, Y. Ito, H. Koizumi, A. Yagishita, K. Ito, and K. Tanaka: *Lyman- α , Lyman- α coincidence detection in the photodissociation of doubly excited molecular hydrogen into two $H(2p)$ atoms*, J. Chem. Phys. **88** (1988), 3016

[AYM86] S. Aria, T. Yoshimi, M. Morita, K. Hironaka, T. Yoshida, H. Koizumi, K. Shinsaka, Y. Hatano, A. Yagishita and K. Ito: *Lyman- α excitation spectra in the photodissociation of the doubly excited states of H_2* , Z. Phys. D.-Atoms, Molecules and Clusters **4** (1986), 65-71

[Bes11] www.helmholtz-berlin.de

[BFG01] J. Bahrtdt, W. Frentrup, A. Gaupp, M. Scheer, W. Gudat, G. Ingold, S. Sasaki: *A quasi-periodic hybrid undulator at BESSY II*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **467-468** (2001), 130-133

[BFG06] J. D. Bozek, J. E. Furst, T. J. Gay, H. Gould, A. L. D. Kilcoyne, J. R. Machacek, F. Martin, K. W. McLaughlin and J. L. Sanz-Vicario: *Production of excited atomic hydrogen and deuterium from H_2 and D_2 photodissociation*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **39** (2006), 4871-4882

[BM99] C. N. Banwell, E. M. McCash: *Molekülspektroskopie*, Oldenburg Wissenschaftsverlag, Wien 1999

[Cvi11] <http://www.cvimellesgriot.com/>

[Dem03] W. Demtröder: *Molekülphysik: Theoretischen Grundlagen und experimentelle Methoden*, Oldenburg Wissenschaftsverlag, München 2003

- [Ehr11] A. Ehresmann: *Anwendung der Synchrotronstrahlung*, Vorlesung WS2010/11
Institut für Physik, Universität Kassel
- [Eng85] F. Engelke: *Aufbau der Moleküle*, Teubner Studienbücher, Stuttgart 1985
- [FSG98] R. Follath, F. Senf, W. Gudat: *Plane-grating monochromator at BESSY II using collimated light*, J. Synchrotron Rad. **5** (1998), 769
- [GM86] M. Glass-Maujean: *Photodissociation of doubly excited states of H_2 , HD and D_2* , J. Chem. Phys. **85** (1986), 4830
- [GM88] M. Glass-Maujean: *Photodissociation of doubly excited states of H_2 : Emission of Balmer lines*, J. Chem. Phys. **89** (1988), 2839
- [GJR10] M. Glass-Maujean, Ch. Jungen, G. Reichardt, A. Balzer, H. Schmoranzler, A. Ehresmann, I. Haar, and P. Reiss: *Competing decay-channel fluorescence, dissociation, and ionization in superexcited levels of H_2* , Phys. Rev. A **82** (2010), 062511
- [GJS10] M. Glass-Maujean, Ch. Jungen, H. Schmoranzler, A. Knie, I. Haar, R. Hentges, W. Kielich, K. Jänkälä, and A. Ehresmann: *H_2 Superexcited States: experimental and theoretical characterization of their competing decay-channel fluorescence, dissociation, and ionization*, PRL **104** (2010), 183002
- [GJS11] M. Glass-Maujean, Ch. Jungen, H. Schmoranzler, I. Haar, A. Knie and A. Ehresmann: *The transition probabilities from the ground state of the excited $J'=0$ $^1\Sigma_u^+$ levels of H_2 : measurements and non-adiabatic ab-initio multichannel quantum defect study*, noch nicht veröffentlicht
- [GKF05] M. Glass-Maujean, R. Kneip, E. Flemming and H. Schmoranzler: *Photodissociation of doubly excited states of molecular hydrogen studied by polarization measurement of Lyman- α fluorescence*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **38**, (2005), 2871
- [GKW04] M. Glass-Maujean, S. Klumpp, L. Werner, A. Ehresmann and H. Schmoranzler: *Photodissociation of doubly excited states of H_2 into $H(2s)$ and $H(2p)$ fragments*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **37**, (2004), 2677
- [GKW07] M. Glass-Maujean, S. Klumpp, L. Werner, A. Ehresmann and H. Schmo-

- ranzer: *Transition probabilities from the ground state of the $np\pi$ $^1\Pi_u^-$ states of H_2* , Molecular Physics, **105** (**11** & **12**) (2007), 1535
- [GRM06] E. M. Garcia, J. A. Ruiz, S. Menmuir, E. Rachlew, P. Erman, A. Kivimäki, M. Glass-Maujean, R. Richter and M. Coreno: *Fluorescence study of doubly excited states of molecular hydrogen*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **39** (2006), 205–213
- [GS05] M. Glass-Maujean and H. Schmoranzler: *Dissociation dynamics of doubly excited states of molecular hydrogen*, J. Phys. B: At Mol. Opt. Phys. **38** (2005), 1093-1105
- [GBT84] M. Glass-Maujean J. Breton, B. Thieblemont and K. Ito: *Lifetimes of radiative excited levels of H_2* , Journal de Physique **45** (**7**) (1984), 1107
- [GBT85] M. Glass-Maujean J. Breton, B. Thieblemont and K. Ito: *Lifetime measurements of the radiative $3p\pi$ $D^1\Pi_u$ levels of H_2* , Phys. Rev. A **32** (**2**) (1985), 947
- [Her98] G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure, Volume I- Spectra of Diatomic Molecules*, Krieger Publishing Company, Malabar Florida, 1998
- [HJ72] G. Herzberg and C. Jungen: *Rydberg Series and Ionization Potential of the H_2 Molecule*, J. Mol. Spectrosc. **41** (1972), 425
- [HW94] H. Hacken und H. Ch. Wolf: *Molekülphysik und Quantenchemie: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*, Springer-Verlag, Berlin 1994
- [JA77] C. Jungen and O. Atabek: *Rovibronic interactions in the photoabsorption spectrum of molecular hydrogen and deuterium: An application of multichannel quantum defect method*, Journal of Chemical Physics, **66** (**12**) (1977), 5584
- [Jän10] K. Jänkälä: *private Mitteilung* (2010)
- [JDH10] K. Jänkälä, Ph. V. Demekhin, S. Heinäsmäki, I. Haar, R. Hentges and A. Ehresmann: *Theoretical description of dissociative $\gamma \rightarrow 2\gamma$ scattering in diatomic molecules*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **43** (2010) 065104 (11pp)
- [JDL07] O. Jagutzki, V. Dangendorf, R. Lauckb, A. Czascha, J. Milnes: *A position-*

and time-sensitive photon-counting detector with delayline read-out, Proceedings of SPIE Conference „Optics and Optoelectronics“, 16 - 19. Apr. 2007

- [Jun88] C. Jungen: *Quantum Defect Theory for Molecules. In Fundamental Processes of Atomic Dynamics*, pages 105-129, Springer-Verlag 1 edition (1988).
- [Jun96] C. Jungen: *Molecular Applications of Quantum Defect Theory*, The Institute of Physics, Bristol and Philadelphia, 1996
- [KF88] M. V. Klein, Th. E. Furtak: *Optik*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1988
- [Kni09] A. Knie: *Spektroskopie an H₂-Molekülen zur Charakterisierung des U125/2 10m-NIM Strahlrohres bei BESSY II im Anregungswellenlängenbereich von 75,0 bis 79,2 nm*, Diplomarbeit 2009
- [Lie01] H. Liebel: *Spektroskopische Untersuchungen der Neutraldissoziation des Sauerstoffs nach der Anregung mit monochromatischer Synchrotronstrahlung: Absolute und relative Emissionsquerschnitte im Fluoreszenzbereich von 90 nm bis 136 nm*, Dissertation (2001)
- [MIK07] H. Miyagi, A. Ichimura and N. Kouchi: *Theoretical study on the angular correlation of two Lyman- α photons generated by single-photon absorption of a hydrogen molecule*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **40** (2007), 617–628
- [MKS99] M. Martins, G. Kaindl, N. Schwentner: *Design of the high-resolution BUS XUV-beamline for BESSY II*, J. Elec. Spec. Rel. Phen. **101–103** (1999), 965
- [Mks11] <http://www.mksinst.com/>
- [Nis11] <http://physics.nist.gov/>
- [OMK04] T. Odagiri, M. Murata, M. Kato and N. Kouchi: *($\gamma, 2\gamma$) studies on doubly excited states of molecular hydrogen*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **37** (2004), 3909–3917
- [Pea97] W. B. Peatman: *Gratings, mirrors and slits*, Breach Science Publishers, Amsterdam, 1997
- [Rei10] Ph. Reiß: *Interferenzeffekte lebensdauerbreiterter Zustände der CO 1s⁻¹ π^* -Resonanz beobachtet durch den CO⁺ A ² $\Pi \rightarrow X$ ² Σ^+ Fluoreszenzzerfall*, Diplomarbeit 2010.

- [Ref11] <http://refractiveindex.info/>
- [Rmi11] <http://rmico.com/technical-notes/transmission-curves>
- [Roe11] <http://www.roentdek.com/>
- [SE98a] J. A. Samson, D. L. Ederer *Vacuum ultraviolet spectroscopy I*, Academic Press, London, 1998
- [SE98b] J. A. Samson, D. L. Ederer *Vacuum ultraviolet spectroscopy II*, Academic Press, London, 1998
- [Sea66a] M. Seaton: *Quantum defect theory, I General formulation*, Proceedings of the Physical Society, **88**, 801 (1966)
- [Sea66b] M. Seaton: *Quantum defect theory*, Proceedings of the Physical Society, **88** (1966), 815
- [SEP92] F. Senf, F. Eggenstein, and W. Peatman: *Simple, constant length Rowland circle monochromators for undulator radiation*, Rev. Sci. Instrum. **63** (1992), 1326
- [Sha70] T. E. Sharp: *Potential-energy curves for molecular hydrogen and its ions*, Atomic Data and Nuclear Data Tables, **2** (1970), 119
- [SVT05] O. Siegmund, J. Vallergera and A. Tremsin: *Characterization of microchannel plate quantum efficiency*, Proc. of SPIE Vol. 5898 58980H, (2005)
- [Tak70] S. Takezawa: *Absorption Spectrum of H₂ in the Vacuum-UV Region. I. Rydberg States and Ionization Energies*, J. Chem. Phys. **52** (5) (1970), 2575
- [TON09] T. Tanabe, T. Odagiri, M. Nakano, I. H. Suzuki and N. Kouchi: *Large pressure effect on the angular distribution of two lyman- α photons emitted by an entangled pair of H(2p) atoms in the photodissociation of H₂*, PRL **103** (2009), 173002
- [TON10] T. Tanabe, T. Odagiri, M. Nakano, Y. Kumagai, I. H. Suzuki, M. Kitajima and N. Kouchi: *Effect of entanglement on the decay dynamics of a pair of H(2p) atoms due to spontaneous emission*, Phys. Rev. A **82** (2010), 040101(R)
- [Var11] <http://www.varianinc.com/>

- [Wil92] K. Wille: *Physik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlungsquellen*, Teubner Stuttgart, 1992

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|-----|--|----|
| 1.1 | Energiepotentialkurven für H_2 , H_2^- und H_2^+ [Sha70] | 7 |
| 1.2 | Die Energiepotentialkurven des H_2 und H_2^+ mit den doppelt angeregten Q-Zuständen [BFG06] und entsprechenden Referenzen. Dünne gestrichelte Linie: Q-Zustände mit der Symmetrie $^1\Sigma_u^+$; dünne durchgezogene Linie: Q-Zustände mit der Symmetrie $^1\Pi_u$; dicke Linie: H_2^+ -Zustände. | 11 |
| 1.3 | Das Oberflächen- und Konturdiagramm der Winkelkorrelationsfunktion für die im Raum fixierte Wasserstoffmoleküle als Funktion von θ_n und θ_m nach der Anregung durch die linear polarisierte Strahlung. Die Molekülachse ist senkrecht zum Polarisations- und k-Vektor ausgerichtet (analog der Abbildung in [JDH10]). | 14 |
| 1.4 | Das Oberflächen- und Konturdiagramm der Winkelkorrelationsfunktion für die beliebig im Raum orientierte Wasserstoffmoleküle als Funktion von θ_n und θ_m nach der Anregung durch das linear polarisierte Licht (analog der Abbildung in [JDH10]). | 15 |
| 2.1 | Schematische Darstellung von der Anlage BESSY II [Bes11]. | 17 |
| 2.2 | Axialsymmetrische Strahlungsverteilung im Schwerpunktsystem des Elektrons (analog der Abbildung in [Wil92]). | 19 |
| 2.3 | Scharf nach vorne gerichtete Strahlungsverteilung im Laborsystem (analog der Abbildung in [Wil92]). | 20 |
| 2.4 | Periodische Anordnung von kurzen Ablenk magneten, die ein Undulator oder Wiggler bilden [Rei10]. | 22 |
| 2.5 | Schematische Darstellung des Strahlrohraufbaus U125-2 NIM [Bes11]. | 24 |
| 2.6 | Schematische Darstellung des off-Rowland-Circle-Aufbaus (analog der Abbildung in [SE98b]). | 25 |
| 2.7 | Schematische Darstellung des Strahlrohraufbaus UE112 PGM1 [Bes11]. | 26 |
| 2.8 | Funktionsweise eines Undulators mit rotierbaren Polarisation am Beispiel von UE 56 [Bes11]. | 27 |
| 2.9 | Schematische Darstellung des Strahlrohraufbaus U125-2 SGM [MKS99]. | 29 |

| | | |
|------|--|----|
| 3.1 | Foto der verwendeten Targetzelle. Die Kondensatorplatten wurden angedeutet, vordere Blende ist elektrisch isoliert angebaut. | 31 |
| 3.2 | Skizze der Apparatur für den Nachweis der absoluten Absorptions-, Emissions- und Ionisationsquerschnitten. | 33 |
| 3.3 | Foto der aufgebauten Apparatur. Von links nach rechts: differentielle Druckstufe, Zwischenventil, Aluminiumwürfel mit der Targetzelle und angebauten MKS-Baratron und Regelventil, oberhalb des Aluminiumwürfels: VIS-Photomultiplier, unterhalb des Aluminiumwürfels: VUV-Photomultiplier. | 34 |
| 3.4 | Ein Konzept zum Nachweis der winkelaufgelösten Fluoreszenz in einem Raumwinkelbereich von 2,44 Sr. | 36 |
| 3.5 | a) Verzerrungen in der Projektion, b) lokale Maxima und Minima in der Projektion, c) Projektion eines auf den Fokuspunkt justierten Spiegels. | 37 |
| 3.6 | Komponenten des Aufbaus für den Nachweis der winkelaufgelösten Fluoreszenz. Die konischen Blenden unterdrücken das Streulicht. Die vordere und hintere elektrisch isolierte Blende werden für Justage und Kontrolle der Position der Anregungsstrahlung verwendet. | 38 |
| 3.7 | Foto der aufgebauten Apparatur von links abfotografiert. Von links nach rechts: differentielle Druckstufe, Zwischenventil, Aluminiumwürfel mit inneren Komponenten und Aluminiumring, welcher die Photodiode beinhaltet. | 39 |
| 3.8 | Foto der aufgebauten Apparatur von rechts abfotografiert. Von links nach rechts: Detektor, Targetkammer, Zwischenventil und differentielle Druckstufe. | 40 |
| 3.9 | Ein Delay-Line Detektor mit entsprechenden Komponenten: MCP, Halterringen, Halteplatte und Anode (analog der Abbildung in [Roe11]). | 42 |
| 3.10 | Schematische Darstellung einer wendelförmigen Delay-Line Anode [JDL07]. | 42 |
| 3.11 | Elektronisches Verarbeitungssystem der Messapparatur mit den beiden Detektoren. Jedes Zeit- bzw. Positionssignal wird verstärkt, wobei die Signalhöhe durch die CFD angeglichen wird. Die Zeitsignale werden verzögert in das Messsystem eingegeben, da diese das System erst starten. Das TC840 nimmt die einzelnen Signale auf und speichert diese im internen Speicher, welcher dann vom Messrechner ausgelesen wird. | 45 |
| 4.1 | Schrittmotor, welcher das Gitter im Monochromator verfährt um die benötigte Anregungswellenlänge zu erhalten [Ehr11]. | 48 |

| | | |
|------|--|----|
| 4.2 | Graphische Darstellung der eingestellten gegen die tatsächliche Wellenlänge der Anregungsstrahlung im Bereich zwischen 78,455 nm und 78,475 nm. | 49 |
| 4.3 | Graphische Darstellung der eingestellten gegenüber der tatsächlichen Wellenlänge der Anregungsstrahlung im Bereich zwischen 78,45 nm bis 78,75 nm. | 49 |
| 4.4 | Graphische Darstellung des ringstromnormiertes Signal der Photodiode, welches dem Transmissionssignal proportional ist (durchgezogene Linie) und die Ausgleichsfunktion, die für den Erhalt eines konstanten Untergrund verwendet wurde (rote Rechtecke). | 52 |
| 4.5 | Graphische Darstellung des graphisch normierten Transmissionssignals mit einem konstanten Untergrund. | 52 |
| 4.6 | Graphische Darstellung eines absolut normierten Absorptionsquerschnittes im Anregungswellenlängenbereich zwischen 78,40 nm und 78,75 nm. | 54 |
| 4.7 | Graphische Darstellung der absolut normierten Ionisationsquerschnitte im Anregungswellenlängenbereich zwischen 78,40 nm und 78,75 nm. | 56 |
| 4.8 | Graphische Darstellung eines absolut normierten Dissoziationsquerschnittes im Anregungswellenlängenbereich zwischen 78,40 nm und 78,75 nm. | 57 |
| 4.9 | Graphische Darstellung der Fluoreszenzemission im Anregungswellenlängenbereich zwischen 78,40 nm und 78,75 nm. | 58 |
| 4.10 | Graphische Darstellung einer Differenzbildung zwischen absolut normierten Absorptions-, Ionisations- und Dissoziationsquerschnitten im Anregungswellenlängenbereich zwischen 78,40 nm und 78,75 nm. | 59 |
| 5.1 | a) Energiepotentialkurven der angeregten Niveaus $3p\pi D$, $4p\pi D'$ und $5p\pi D''$. Die farbigen Doppelpfeile (rot, grün, blau und schwarz) zeigen Fluoreszenzübergänge, welche innerhalb des Detektionsbereichs des verwendeten VIS-Photomultipliers liegen [GJR10]. Weitere Erklärungen der Abb. sind im Text gegeben. b) Energiepotentialkurven der Zustände: $2p\pi C$, $3p\pi D$ sowie ionischen Grundzustandes, IP ist die Ionisationsschwelle [GJR10]. | 64 |
| 5.2 | Graphische Darstellung der Fluoreszenz- (schwarz), Dissoziations- (rot) und Ionisationsausbeute (blau) für $Q(1)$ -Übergänge der $3p\pi$ -, $4p\pi$ - und $5p\pi$ -Anregungsniveaus in Abhängigkeit von der Vibrationsquantenzahl. Ausgefüllte Symbole sind die experimentell bestimmten Werte, die leeren Symbole mit der durchgezogenen Linie sind theoretische Werte [GJR10]. | 67 |

| | | |
|-----|--|----|
| 5.3 | Graphische Darstellung der Fluoreszenz- (schwarz), Dissoziations- (rot) und Ionisationsausbeute (blau) für $Q(2)$ -Übergänge der $3p\pi$ -, $4p\pi$ - und $5p\pi$ -Anregungsniveaus in Abhängigkeit von Vibrationsquantenzahl. Ausgefüllte Symbole sind die experimentell bestimmten Werte, die leeren Symbole mit der durchgezogenen Linie sind theoretische Werte [GJR10]. | 68 |
| 5.4 | Graphische Darstellung der Fluoreszenz- (schwarz), Dissoziations- (rot) und Ionisationsausbeute (blau) für $Q(3)$ -Übergänge der $3p\pi$ -, $4p\pi$ - und $5p\pi$ -Anregungsniveaus in Abhängigkeit von Vibrationsquantenzahl. Ausgefüllte Symbole sind die experimentell bestimmten Werte, die leeren Symbole mit der durchgezogenen Linie sind theoretische Werte [GJR10]. | 69 |
| 5.5 | Einstein-Koeffizient der spontanen Emission für $Q(1)$ -Übergänge der $3p\pi$ -, $4p\pi$ - und $5p\pi$ -Anregungsniveaus in Abhängigkeit von der Vibrationsquantenzahl. Ausgefüllte Symbole sind experimentell bestimmte Werte, die leeren Symbole mit der durchgezogenen Linie sind theoretischen Werte [GJR10]. | 72 |
| 5.6 | Einstein-Koeffizient der spontanen Emission für $Q(2)$ -Übergänge der $3p\pi$ -, $4p\pi$ - und $5p\pi$ -Anregungsniveaus in Abhängigkeit von der Vibrationsquantenzahl. Ausgefüllte Symbole sind experimentell bestimmte Werte, die leeren Symbole mit der durchgezogenen Linie sind theoretischen Werte [GJR10]. | 73 |
| 5.7 | Einstein-Koeffizient der spontanen Emission für $Q(3)$ -Übergänge der $3p\pi$ -, $4p\pi$ - und $5p\pi$ -Anregungsniveaus in Abhängigkeit von der Vibrationsquantenzahl. Ausgefüllte Symbole sind experimentell bestimmte Werte, die leeren Symbole mit der durchgezogenen Linie sind theoretischen Werte [GJR10]. | 74 |
| 6.1 | Voller Parabolspiegel und der verwendete Off-Axis-Spiegel. | 77 |
| 6.2 | Schematische Darstellung der Abbildung für einen vollen Parabolspiegel. Der dunkel abgeschattierte Kreisbereich entspricht dem Abdeckungsgebiet des verwendeten Off-Axis-Parabolspiegels. | 78 |
| 6.3 | Querschnitt des Off-Axis-Spiegels und die zusätzlichen Winkel γ_1 und γ_2 | 80 |
| 6.4 | a) Die 2-D Matrix, die die Darstellung der simulierten Werten ermöglicht, b) Falschfarbendarstellung der simulierten Abbildung eines Off-Axis-Parabolspiegels. | 81 |

| | | |
|-----|---|----|
| 6.5 | Polarkoordinatendarstellung der Winkelverteilung der Strahlstärke für drei verschiedene Asymmetrieparameter $\beta_2 = 2, 0, -1$. Die offenen Symbole sind Werte aus der Simulation, die gestrichelten Linien sind theoretisch berechnet. | 82 |
| 6.6 | Abfotografierte Abbildung in Pixeldarstellung. | 83 |
| 6.7 | Polarkoordinatendarstellung der Strahldichte der Messwerte in 5° Auflösung. Offene Kreise sind gemessene Werte, die gestrichelte Linie ist der arithmetische Mittelwert. | 84 |
| 6.8 | Reflektionskoeffizient in Abhängigkeit vom Einfallswinkel θ für die Übergänge: a) Luft-MgF ₂ , b) MgF ₂ -Aluminium, c) Aluminium-MgF ₂ und d) MgF ₂ -Luft. Die unterschiedlichen Farben markieren die Werte für (rot) s-, (blau) p- und (schwarz) unpolarisiertes Licht. | 86 |
| 6.9 | Reflektionskoeffizient in Abhängigkeit vom Einfallswinkel θ für ein Spiegel. Die unterschiedlichen Farben markieren die Werte für (rot) s-, (blau) p- und (schwarz) unpolarisiertes Licht. | 86 |
| 7.1 | Große Abb.: der zeitliche Verlauf der Lyman- α -Emission auf beiden Detektoren (D90 und D270) nach einer Anregung mit 33,5 eV im Bereich von 0-800 nm. Kleine Abb.: im Bereich von 40-80 nm. | 88 |
| 7.2 | Untereinander nicht normierten zeitliche Verläufe der Lyman- α -Emission der angeregten Wasserstoffatome aufgenommen vom Detektor D90 bei unterschiedlichen Anregungsenergien. Linien: Anregung mit horizontal polarisierter Strahlung (s), Linien mit Punkten: Anregung mit vertikal polarisierter Strahlung (p). | 89 |
| 7.3 | Untereinander nicht normierten zeitliche Verläufe der Lyman- α -Emission der angeregten Wasserstoffatome aufgenommen vom Detektor D270 bei unterschiedlichen Anregungsenergien. Linien: Anregung mit horizontal polarisierter Strahlung (s), Linien mit Punkten: Anregung mit vertikal polarisierter Strahlung (p). | 90 |
| 7.4 | Normierte Intensität pro Messung in Abhängigkeit von der Dateinummer entsprechend der oben aufgeführten Formel. Es wurde ein Zeitfenster zwischen 47,90 ns und 53,10 ns ausgewählt. | 94 |
| 7.5 | Vergleich der gemessenen Daten mit den Literaturwerten für Lyman- α -Emissionsquerschnitte aus [GKW04]. | 95 |
| 7.6 | Vergleich der Scan-Messungen zwischen Detektor D270 und Photomultiplier (Kap. 3.1) mit den Literaturwerten für Lyman- α Emissionsquerschnitten aus [GKW04]. | 95 |

| | | |
|------|--|-----|
| 7.7 | a) und b) Aufsummierung über den zeitlichen Verlauf von jeweils einem Detektor, c) 2D-Darstellung Koinzidenz-Lebensdauer bei der Anregungsenergie von 36 eV. Alle Darstellungen erfolgen auf logarithmischer Y- bzw. Z-Achse. | 97 |
| 7.8 | Vergleich der gemessenen Koinzidenzrate mit den Daten aus [AKU88], [OMK04] und Fit-Kurve aus [GS05]. Die Messwerte wurden bei 36 eV angeglichen, Daten [OMK04] wurden auf die gleiche Höhe wie die Fit-Kurve skaliert. | 98 |
| 7.9 | a) Anzahl der gemessenen Koinzidenzen in Abhängigkeit von der Zeit zwischen zwei Photonen bei Anregungsenergie von 33,5 eV, b) Daten aus [OMK04]. | 99 |
| 7.10 | Eine Falschfarben-Darstellung, die der Intensitätsverteilung der gemessenen Photonen bei 36 eV Anregungsenergie wiedergibt, a) Detektor 1 D270, b) Detektor 2 D90. | 100 |
| 7.11 | Eine Falschfarben-Darstellung, die die simulierte Winkelverteilung der Koinzidenz-Photonen-Paare wiedergibt. | 101 |
| 9.1 | Graphische Darstellung der absolut normierten Absorptions- (schwarz), Ionisations- (rot), Dissoziationsquerschnitte (blau) und deren Differenzbildung (grau), sowie molekularer Fluoreszenz (grün) bei Anregungswellenlängen zwischen 79,00 nm und 80,00 nm. | 106 |
| 9.2 | Graphische Darstellung der absolut normierten Absorptions- (schwarz), Ionisations- (rot), Dissoziationsquerschnitte (blau) und deren Differenzbildung (grau), sowie molekularer Fluoreszenz (grün) bei Anregungswellenlängen zwischen 78,00 nm und 79,00 nm. | 107 |
| 9.3 | Graphische Darstellung der absolut normierten Absorptions- (schwarz), Ionisations- (rot), Dissoziationsquerschnitte (blau) und deren Differenzbildung (grau), sowie molekularer Fluoreszenz (grün) bei Anregungswellenlängen zwischen 77,00 nm und 78,00 nm. | 108 |
| 9.4 | Graphische Darstellung der absolut normierten Absorptions- (schwarz), Ionisations- (rot), Dissoziationsquerschnitte (blau) und deren Differenzbildung (grau), sowie molekularer Fluoreszenz (grün) bei Anregungswellenlängen zwischen 76,00 nm und 77,00 nm. | 109 |
| 9.5 | Graphische Darstellung der absolut normierten Absorptions- (schwarz), Ionisations- (rot), Dissoziationsquerschnitte (blau) und deren Differenzbildung (grau), sowie molekularer Fluoreszenz (grün) bei Anregungswellenlängen zwischen 75,00 nm und 76,00 nm. | 110 |

-
- 9.6 Graphische Darstellung der absolut normierten Absorptions- (schwarz), Ionisations- (rot), Dissoziationsquerschnitte (blau) und deren Differenzbildung (grau), sowie molekularer Fluoreszenz (grün) bei Anregungswellenlängen zwischen 74,00 nm und 75,00 nm. 111
- 9.7 Graphische Darstellung der absolut normierten Absorptions- (schwarz), Ionisations- (rot), Dissoziationsquerschnitte (blau) und deren Differenzbildung (grau), sowie molekularer Fluoreszenz (grün) bei Anregungswellenlängen zwischen 73,00 nm und 74,00 nm. 112
- 9.8 Graphische Darstellung der absolut normierten Absorptions- (schwarz), Ionisations- (rot), Dissoziationsquerschnitte (blau) und deren Differenzbildung (grau), sowie molekularer Fluoreszenz (grün) bei Anregungswellenlängen zwischen 72,00 nm und 73,00 nm. 113

Tabellenverzeichnis

| | | |
|-----|---|----|
| 1.1 | Einige wichtige Dissoziation- und Ionisationsschwellen von H ₂ [Sha70] | 8 |
| 1.2 | Doppelt angeregte Zustände Q mit der entsprechenden Bezeichnung im Molekül und den Dissoziationsprodukten aus [AYM86], [GS05] und [GRM06]. | 12 |
| 4.1 | Übersicht über die Zuordnung der Spaltennummer und dem entsprechenden Messsignal in den aufgenommenen Messdaten des EMP/2-Programms. | 47 |
| 4.2 | Berechnungswerte, die für eine Absolutnormierung der Messdaten verwendet werden. | 54 |
| 5.1 | Linienwellenlänge mit dem zugeordneten angeregten Niveau n , der Vibrationsquantenzahl v und Übergang Q im Anregungswellenlängenbereich zwischen 80,40 nm und 75,88 nm | 63 |
| 5.2 | Rotationsniveaus $J = 0 - 5$ mit der thermischen Besetzung und dem Anteil der Gesamtbesetzung für das Wasserstoffmolekül. | 71 |
| 7.1 | Halbwertbreite FWHM und die Abweichung der Apparatefunktion für D90 und D270 bei unterschiedlichen Anregungsenergien. Die Emission ist senkrecht bzw. parallel zur Polarisationsrichtung detektiert worden. | 91 |
| 7.2 | Aus den Messdaten ermittelte Zerfallszeit für Quenching, Anregung der nl -Zustände mit $n \geq 3$ und des 2p-Zustandes. | 92 |

Danksagung

Zum Gelingen dieser Arbeit haben während der letzten drei Jahre viele Menschen beigetragen. So möchte ich an dieser Stelle ein Dank an Alle aussprechen und manche von denen namentlich erwähnen.

Als erstes danke ich Prof. Dr. Arno Ehresmann für die Möglichkeit diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe und unter seiner Anleitung durchführen zu können. Der gesamten „Arbeitsgruppe Ehresmann“ danke ich für das gute Arbeitsklima und zahlreiche Diskussionen. Ein besonderer Dank geht an Andreas Nehls, der in allen technischen Fragen einfach unersetzlich ist und immer wenn er gebraucht wurde da war. Den beiden Mitgliedern der Synchrotron-Abteilung Andre Knie und Philipp Reiß danke ich für zahlreiche und produktive Stunden bei BESSY II und für die Korrektur meiner Arbeit. Dr. Dieter Engel möchte ich für ein immer offenes Ohr und gute Ratschläge danken.

Ein großer Dank geht an Dr. Kari Jänkälä, der in physikalischen Fragen mir weiter geholfen hatte.

Zudem möchte ich einen besonders großen Dank an Prof. Dr. Michele Glass-Maujean für eine erfolgreiche Zusammenarbeit und ganz viel Unterstützung aussprechen.

Ein spezieller Dank geht an die Mitarbeiter der BESSY II Einrichtung, die zur jeder Tageszeit mit Tat und Rat zur Verfügung standen.

Meiner ganzen Familie danke ich für viel moralischen Unterstützung.